

Aus dem Institut für Technologie und Biosystemtechnik

Jürgen Krahl

**Rapsölmethylester in dieselmotorischer Verbrennung :
Emissionen, Umwelteffekte, Optimierungspotenziale**

Manuskript, zu finden in www.fal.de

Published as: Landbauforschung Völkenrode Sonderheft 233

**Braunschweig
Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL)
2002**

Sonderheft 233
Special Issue



Landbauforschung
Völkenrode
FAL Agricultural Research

**Rapsölmethylester in dieselmotorischer
Verbrennung
- Emissionen, Umwelteffekte,
Optimierungspotenziale -**

Jürgen Krahl

Inhaltsverzeichnis

Vorwort

	Seite
0	Zusammenfassung und Perspektiven 3
1	Einleitung 6
2	Zielsetzungen der Untersuchungen 8
3	Motortestverfahren und Grenzwerte 8
4	Umweltrelevanz von Dieselmotoremissionen 13
4.1	Bildung und Wirkung relevanter Abgaskomponenten bei der dieselmotorischen Verbrennung 14
4.1.1	Gasförmige Komponenten 15
4.1.1.1	Gesetzlich limitierte Komponenten 15
4.1.1.2	Gesetzlich nicht limitierte Komponenten 16
4.1.1.3	Ozonbildung und dessen Wirkung 20
4.1.2	Partikeln 23
5	Experimenteller Ausbau des Motorprüfstands 25
5.1	Motoren 27
5.2	Planung und Entwicklung eines Abgasverdünnungssystems 29
5.2.1	Unterschiedliche Verfahren zur Abgasverdünnung 29
5.2.1.1	Normen 30
5.2.1.2	Vollstrom- und Teilstromverdünnung 30
5.2.1.3	Vollstrom- und Teilstromprobenahme 30
5.2.1.4	Isokinetische Teilstromentnahme 32
5.2.2	Anforderungen an das Abgasverdünnungssystem 34
5.2.3	Ausgangsdaten 34
5.2.4	Mess- und Berechnungsverfahren 35
5.2.4.1	Ermittlung des Abgas- und Verdünnungsluft-Massenstroms 36
5.2.4.2	Verbrennungsrechnung 38
5.2.4.3	Ermittlung des Verdünnungsverhältnisses 39
5.2.4.4	Isokinetische Abgasteilstromentnahme 40
5.2.5	Ausführung der Abgasverdünnungsanlage 41
6	Abgasanalysen 43
6.1	Untersuchungen der Emissionen von Kraftstoffmischungen aus DK und RME 43
6.1.1	Versuchsaufbau 44
6.1.2	Mess- und Analyseverfahren 45
6.1.2.1	Kraftstoffverbrauch 46
6.1.2.2	Messung gasförmiger Abgaskomponenten mittels Abgasanalyseanlage 46
6.1.2.3	Messung gasförmiger Abgaskomponenten mittels FTIR-Technik 47
6.1.2.4	Partikelmassen- und Teilchenmassenbestimmungen 50
6.1.2.5	Rußzahlbestimmung 51
6.1.2.6	Aldehyd- und Ketonbestimmung 51
6.1.2.7	Benzolbestimmung 52
6.1.3	Ergebnisse und Diskussion 53
6.1.4	Zusammenfassende Betrachtung der Emissionen von Kraftstoffmischungen aus DK und RME 61
6.2	Bestimmung von Ozonvorläufersubstanzen 61
6.2.1	Bestimmung von Ozonvorläufersubstanzen aus verdünntem Abgas 61
6.2.1.1	Probenahme und Analyse der Aromaten 62
6.2.1.2	Aliphaten 64
6.2.1.3	Ergebnisse und Diskussion der Aldehyd- und Ketonmessungen 69
6.2.1.4	Berechnung der Ozonbildung nach Probenahme aus unverdünntem Abgas 75

	Seite	
6.2.1.5	Zusammenfassende Betrachtung der Messungen von Ozonvorläufersubstanzen aus unverdünntem Abgas	76
6.2.2	Bestimmung von Ozonvorläufersubstanzen aus unverdünntem Abgas	76
6.2.2.1	Versuchsaufbau	76
6.2.2.2	Probenahme und Analyse der Aldehyde und Ketone	78
6.2.2.3	Probenahme und Analyse der Aromaten und Aliphaten	80
6.2.2.4	Ergebnisse und Diskussion	86
6.2.2.5	Zusammenfassende Betrachtung der Messung von Ozonvorläufersubstanzen aus unverdünntem Abgas und Berechnung der Ozonbildung	97
7	Untersuchung der Partikelemissionen	101
7.1	Versuchsaufbau	101
7.2	Mess- und Analyseverfahren	101
7.2.1	Niederdruck-Kaskadenimpaktor nach Berner	101
7.2.2	Scanning Mobility Particle Sizer	103
7.3	Probenahme und Analyse von Partikeln aus unverdünntem Abgas	104
7.3.1	Ergebnisse und Diskussion	106
7.3.1.1	Impaktormessungen	106
7.3.1.2	Untersuchung der Teilchenmasse	114
7.3.2	Zusammenfassende Betrachtung der Partikeluntersuchungen aus unverdünntem Abgas	117
7.4	Probenahme und Analyse von Partikeln aus verdünntem Abgas	118
7.4.1	Ergebnisse und Diskussion	118
7.4.2	Zusammenfassende Betrachtung der Partikeluntersuchungen aus verdünntem Abgas	123
8	Emissionsoptimierung durch motorische Variation	123
8.1	Versuchsaufbau	124
8.2	Mess- und Analyseverfahren	125
8.3	Ergebnisse und Diskussion	126
8.3.1	Partikel- und Stickoxidemissionen	126
8.3.1.1	Partikelemissionen	127
8.3.1.2	Stickoxidemissionen	134
8.3.2	Kohlenmonoxidemissionen	135
8.4	Zusammenfassende Betrachtung der Versuche zur motorischen Optimierung	238
8.5	Vorversuche zur Entwicklung eines Biodieselsensors	238
9	Wirkungsuntersuchungen	140
9.1	Versuchsaufbau	141
9.2	Testverfahren	141
9.3	Ergebnisse und Diskussion	142
9.4	Zusammenfassende Betrachtung der Wirkungsuntersuchungen	147
10	Glossar	147
11	Literatur	149
12	Anhang	155

Vorwort

Die vorliegende Arbeit fasst die biodieselbezogenen Forschungsaktivitäten am Institut für Technologie und Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft in der Zeit von 1994 bis 2000 zusammen. Darüber hinaus werden einige der noch offenen Fragen an die Biodieselforschung und an die allgemeine Kraftstoffforschung aufgezeigt.

Ich danke Herrn Prof. Dr.-Ing. Axel Munack herzlich für die Möglichkeit, selbstständig wissenschaftlich in seinem Hause arbeiten zu dürfen. Dieses betrifft insbesondere die Zeit seit 1997, in der ich nicht mehr im Hauptamt in seinem Institut tätig bin und dennoch die Möglichkeit zur Forschung habe.

Herrn Prof. Dr. mult. Dr. h.c. Mufit Bahadir danke ich besonders für die gute Kooperation, die wir seit nunmehr über zehn Jahren pflegen.

Allerdings hätten die Arbeiten nicht ohne die motivierte Mitwirkung unserer Arbeitsgruppe und vieler weiterer Institutsangehöriger verrichtet werden können. Mein Dank gilt deshalb Herrn Dipl.-Chem. Olaf

Schröder, Herrn Dipl.-Ing. Klaus Prieger, Frau Dipl.-Ing. (FH) Christine Schütt, Herrn Dipl.-Chem. Hans-Edwin Jeberien, Herrn Dipl.-Ing. Karsten Baum, Herrn Dipl.-Ing. (FH) Ulrich Hackbarth, Herrn Dipl.-Phys. Niko Walter, Herrn Dipl.-Chem. Hendrik Stein, Herrn Helmut Seidel, Frau Birgit Herzig, Frau Regine Wörner, Herrn Bernd Franke, Herrn Hans Schönfeld, allen Diplom- und Studienarbeitern unserer Arbeitsgruppe und allen, die unsere Arbeiten unterstützen.

Ein besonderer Dank gilt Frau Bettina Hübner und Frau Karin Tamoschat für die geduldige, sorgfältige Anfertigung der Druckvorlage.

Für die langjährige, sehr gute Zusammenarbeit auf dem Sektor der Wirkungsforschung danke ich Herrn Dr. med. Jürgen Büniger von der Universität Göttingen.

Der größte Dank gilt meiner Frau Katja, die mich stets bei der Durchführung der verschiedenen Projekte förderte.

Coburg, im Juni 2001

Jürgen Krahl

0 Zusammenfassung und Perspektiven

Rapsölmethylester (RME), der in Deutschland auch als Biodiesel bezeichnet wird, ist ein seit langem am Markt eingeführter nachwachsender Rohstoff. Viele Motorenhersteller haben mittlerweile ihre Produkte für diesen Kraftstoff freigegeben. Durch den Anstieg der Mineralölpreise in den vergangenen Jahren wird RME zunehmend nachgefragt, zumal seit dem Spätsommer 1999 an einigen Tankstellen in Deutschland Preisvorteile gegenüber fossilem Dieselmotorkraftstoff (DK) von bis zu 0,25 DM je Liter zu beobachten waren. In den nächsten Jahren ist wegen der ökologischen Steuerreform mit einer zunehmend verbesserten Ausgangslage für den von der Mineralölsteuer befreiten Biokraftstoff zu rechnen.

Diese Entwicklung führte bereits dazu, dass heute auch Landwirte ihre Schlepper mit RME betreiben, obwohl dieses für sie wegen der Gasölbeihilfe (Steuererrückerstattung auf fossilen DK) bislang nicht wirtschaftlich war. Dennoch kann und darf in RME kein umfassendes DK-Substitut gesehen werden, da sich die maximal produzierbare Masse im unteren Prozentbereich des DK-Verbrauchs bewegt. RME wird also auch in absehbarer Zeit ein Nischenprodukt bleiben, das allerdings nach Maßgabe seiner Spezifikationen optimal eingesetzt werden sollte.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dieser Frage aus Sicht der motorischen Nutzung von RME und den daraus resultierenden Abgasen und Umweltwirkungen. Die dargelegten Ergebnisse spiegeln die diesbezüglichen Forschungen des Instituts für Technologie und Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) seit Mitte der 90er Jahre wider.

Als Probanden dienten zwei landwirtschaftliche Schlepper und zwei Versuchsmotoren, die vergleichend mit RME und DK betrieben wurden. Zur Bestimmung der Emissionen wurden neue Messverfahren entwickelt, die es heute ermöglichen, neben den gesetzlich limitierten Komponenten auch eine Vielzahl von Abgaskomponenten zu bestimmen, für die noch keine Grenzwerte vorliegen. Zu großen Teilen sind diese sogenannten nichtlimitierten Emissionen jedoch mit erheblichen gesundheits- und umweltrelevanten Wirkungen verbunden.

Bei der Implementierung einiger neuer Messtechniken an den Motorenprüfständen des Instituts konnte auf handelsübliche Analysegeräte zur Spurenstoffmessung zurückgegriffen werden. Die wissenschaftliche Arbeit bestand oft darin, die Messtechniken an die Gegebenheiten der Abgasanalytik anzupassen. So war es z.B. 1995 noch nicht möglich, ein erprobtes Messsystem für die Routinebestimmung von Ozonvorläufersubstanzen am Markt zu erwerben, da kein Hersteller die Probenahme- und Analysebedingungen an die komplexe Abgasmatrix befriedigend adaptiert hatte.

Im Folgenden werden die Ergebnisse einzelner durchgeführter Teilvorhaben jeweils gesondert vorgestellt:

Zu Beginn der Untersuchungen wurde der Motorenprüfstand des Instituts erweitert, indem ein doppelt isokinetisch ausgelegter Abgasverdünnungstunnel nach Maßgabe der geltenden Normen entworfen und errichtet wurde. Er stellt die Basis für jegliche Partikeluntersuchungen dar, weil dieses spezielle System eine repräsentative Probenahme für große und kleine Dieselmotorkraftstoffpartikeln garantiert. Die isokinetische Partikelprobenahme aus Rohabgas und Verdünnungstunnel war erforderlich, da auf Grund von Vorversuchen nicht davon ausgegangen werden konnte, dass DK- und RME-Partikeln in einer ähnlichen Größenverteilung im Abgas vorliegen. Eine in der Durchführung erheblich einfachere, nicht isokinetische Probenahme barg somit die Gefahr von systematischen Missweisungen bei der Partikelanalyse in sich und konnte somit nicht gewählt werden.

Der erste Schwerpunkt der analytisch durchgeführten Arbeiten galt der auch in jüngster Zeit wieder erhobenen Frage, ob RME als Mischkraftstoff zu DK oder als Reinkraftstoff verwendet werden soll. Zur Messung der limitierten Komponenten Kohlenwasserstoffe (HC), Kohlenmonoxid (CO), Stickoxide (NO_x) und Partikelmasse (PM) dienten konventionelle Analysatoren bzw. der zuvor errichtete Abgasverdünnungstunnel. Für die Benzolbestimmung wurde ein GC-Verfahren optimiert. Des Weiteren kam auch die FTIR-Analyse mit Langweggaszelle zum Einsatz, indem das Messsystem an die spezifischen Gegebenheiten am Motorenprüfstand angepasst wurde. Der besondere Vorteil der FTIR-Technik liegt in ihrer quasi kontinuierlichen Messmöglichkeit, so dass motorische Lastwechsel besser und vor allem einfacher analytisch zu erfassen sind als mit konventioneller Technik.

Zur Kalibrierung des FTIR-Spektrometers wurde eigens eine rechnergestützte Gasmischstation für die beliebige Mischung von sechs Gasen und Wasserdampf entwickelt.

Im Ergebnis der Versuchsreihen mit abgestuften Kraftstoffmischungen wurde an einem Farymann-Versuchsmotor gezeigt, dass eine Beimischung von RME zu DK die Emissionen weitgehend linear mit dem Mischungsverhältnis ändert. Ein überproportionaler Effekt war nicht festzustellen. Somit ist keine Mischung besonders zu empfehlen oder abzulehnen.

Neben den erwarteten Tendenzen wurde reproduzierbar eine gesteigerte Benzolemission im RME-Betrieb gefunden, obwohl im RME im Gegensatz zum DK kein Benzol vorliegt. Dieses Resultat wird auch von anderen Autoren bestätigt, ohne dass eine Erklärung dafür gegeben wird.

Ein Lösungsansatz könnte in der Kraftstoffzusammensetzung liegen: eine aktuelle US-amerikanische Studie berichtet über die Untersuchung der simulierten dieselmotorischen Vorverbrennung und be-

schreibt am Beispiel von Pflanzenölestern einen Zusammenhang zwischen dem Grad der Ungesättigtheit des Kraftstoffs und der gemessenen Benzolemission. Somit besteht für die RME-bedingte Benzolbildung ein Erklärungsansatz im Fettsäurespektrum. In diesem Fall könnte eine pflanzenzüchterische Feinabstimmung die Emissionen von RME weiter optimieren. Dafür notwendige systematische Untersuchungen mit definierten Fettsäuremethylestern sind in der FAL für die nächsten Jahre projektiert. Sollte das Ergebnis positiv ausfallen, könnten Pflanzenzüchtern verbindliche Empfehlungen gegeben werden.

Bei den Messreihen fiel auch auf, dass der am Motor eingesetzte Oxidationskatalysator bei einer Reihe von Schadstoffen ein vom Kraftstoff abhängiges Konversionsverhalten zeigte. Es deutete sich erstmals an, dass neben der Kraftstoffformulierung auch die Abgasnachbehandlung auf RME optimiert werden sollte. Ein entsprechendes Verbundforschungsvorhaben begann am 01.07.2000.

In Nebenergebnis der Untersuchungen mit Mischkraftstoffen konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass eine vergleichende Messung der Partikelmassen nicht zwingend aus einem Abgasverdünnungssystem erfolgen muss. Für orientierende Tests erwies sich die Filtration von gekühltem Abgas als ausreichend, um Tendenzen zwischen RME und DK herauszustellen. Somit ist für Grundsatzuntersuchungen der Einsatz eines aufwendigen Abgasverdünnungssystems nicht immer erforderlich.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeiten lag in der vergleichenden Bestimmung von Ozonvorläufersubstanzen im Abgas von RME und DK. Dabei wurde sowohl ein GC-Verfahren zur Probenahme aus unverdünntem Abgas als auch ein GC/MS-Verfahren mit kryofokussierender Anreicherung für verdünntes Abgas entwickelt. Die Implementierung der GC/MS-Technik am Motorenprüfstand gestaltete sich sehr aufwendig, da zwei Geräte unterschiedlicher Hersteller zur Probenanreicherung und zur Analyse auf einander abgestimmt werden mussten. Ein funktionsfähiges einheitliches System war zu Beginn der Arbeiten am Markt nicht erhältlich.

Im Ergebnis der Messreihen, die an zwei Schlepfern erfolgten, wurde eine um ca. 10 bis 30 Prozent erhöhte Emission an Ozonvorläufersubstanzen im RME-Abgas gefunden. Somit zeigt sich am Beispiel dieser Probanden ein Nachteil des alternativen Kraftstoffs, der sich insbesondere im Sommer in Ballungsgebieten nachteilig auswirken kann. Dem gegenüber steht jedoch die erheblich verminderte Rußemission von RME versus DK.

Im einzelnen erwiesen sich Aldehyde und Ethen als hauptsächlich für die Ozonbildung verantwortlich. Sollte sich die durch RME bisher gefundene erhöhte Benzolemission durch eine Kraftstoffoptimierung vermindern lassen, könnte dies gleichzeitig mit einer Absenkung der Alkenemission verbunden sein. Somit

kann angenommen werden, dass zukünftig eine systematische Kraftstoffforschung merklich dazu beiträgt, die Sommersmogförderung durch RME-Abgase zu vermindern.

Dieselmotoremissionen sind wegen der Rußpartikeln in der wissenschaftlichen und öffentlichen Diskussion. Daher waren Untersuchungen der Partikelemissionen ein weiterer wichtiger Forschungsschwerpunkt. Im Vordergrund standen die Analysen der Partikelmassen- und Partikelanzahlverteilungen über der Partikelgröße. Daneben wurden der Anteil der organisch löslichen Partikelfraktion untersucht und Rußpartikeln optisch erfasst. Für die Messungen der Partikelverteilungen wurden ein Kaskaden-Impaktor und ein Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) eingesetzt. Für den Betrieb des SMSP-Systems musste zunächst eine Vorverdünnung des bereits im Abgasverdünnungstunnel verdünnten Abgases entwickelt werden, da sonst keine verlässlichen Daten erzeugbar gewesen wären.

Im Ergebnis aller geprüften Motoren kann zu jetzigen Zeitpunkt keine klare Tendenz bei der Partikelanzahl- und der Partikelmassenverteilung formuliert werden. Es deutet sich vielmehr an, dass die Bedingungen der Probenahme und motorspezifische Charakteristika einen größeren Einfluss auf das Ergebnis haben als die Kraftstoffe selber. Auf diesem Gebiet besteht sowohl für DK als auch für RME noch dringender Forschungsbedarf. Im Rahmen eines laufenden Vorhabens des Instituts für Technologie und Biosystemtechnik werden die Partikelstrukturen am Beispiel eines modernen Nutzfahrzeugmotors intensiv untersucht.

Im Zuge ergänzender rasterelektronischer Untersuchungen wurden für RME- und DK-Partikeln Unterschiede in ihren Geometrien und Oberflächenbeschaffenheiten gefunden. Daraus auf Wirkungen zu schließen kann nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit sein.

Messungen der organisch löslichen Anteile von einzelnen Impaktorstufen bestätigten, dass die auf Partikelfiltern gefundene erhöhte Partikelmasse beim RME-Betrieb aus organisch löslichem Material wie unverbranntem Kraftstoff besteht.

Ein weiteres Forschungsgebiet war die motorische Optimierung auf den Kraftstoff RME. Dabei wurden am Motor vorgenommene Änderungen simultan abgasanalytisch überwacht.

Für Dieselmotoren ist die Gegenläufigkeit von NO_x - und Partikelemissionen verfahrensbedingt charakteristisch. Da der RME-Betrieb aber generell mit weniger Rußemissionen verbunden ist als der DK-Betrieb, deutete sich hier ein Optimierungspotenzial an. Dabei war und ist ausschließlich eine softwareseitig realisierbare Anpassung von Interesse. Der geringe RME-Anteil am Markt lässt die Entwicklung eines speziellen RME-Motors mit spezifischen baulichen

Besonderheiten heute aus ökonomischen Gründen als abwegig erscheinen.

Für die Untersuchungen stand ein MWM-Versuchsmotor zur Verfügung, der mit einem speziellen System zur druckerhöhten Einspritzung ausgerüstet war.

Erwartungsgemäß bewirkte eine Erhöhung des Einspritzdrucks einen positiven Effekt auf die Abgasqualität, der besonders bei den Partikelemissionen zum Ausdruck kam. Trotz einer Verstellung der Einspritzung nach spät konnten diese bei RME deutlich vermindert werden. Allerdings wurde dabei gleichzeitig eine inakzeptable Kraftstoffverbrauchserhöhung von 4 bis 7 % gefunden.

Die Versuche verdeutlichen die prinzipielle Möglichkeit, einen Motor kennfeldgesteuert auf RME zu optimieren. Die dazu notwendigen Folgeuntersuchungen an modernen Motoren haben auf Grund der ersten Untersuchungen im Rahmen eines laufenden Verbundforschungsvorhabens begonnen.

Allgemein eröffnet sich das Feld der Motoroptimierung auf den Kraftstoff, das sinnvollerweise um die Anpassung des Kraftstoffs an den Motor und die Abstimmung der Abgasnachbehandlung auf den Kraftstoff ergänzt werden muss (s.o.).

Grundvoraussetzung für die wechselseitige Optimierung von Kraftstoff, Motor und Abgasnachbehandlung ist die Verfügbarkeit eines Kraftstoffsensors, der DK/RME-Gemische unterscheiden kann.

Hier erwies sich die Anwendung der physikalisch-chemischen Messung der Permittivität als zielführend. Es ist wahrscheinlich, dass dieses Messprinzip durch seine Einfachheit den meisten anderen im Fahrzeug anwendbaren Methoden zur Kraftstofferkennung überlegen ist. Jedoch bedarf es noch der Feinabstimmung. Diesbezügliche Untersuchungen sind bereits in Kooperation mit einem großen deutschen Motorenbauer angelaufen, so dass die begonnene motorische Optimierung auf RME auch in der Praxis in größerem Maßstab umsetzbar sein könnte.

In Zusammenarbeit mit der Universität Göttingen werden seit den frühen 90er Jahren die mutagenen und zytotoxischen Wirkungen der organisch löslichen Partikelextrakte von RME und DK vergleichend bestimmt. Im Ergebnis zeichnet sich ein klarer Vorteil bei der erbgutverändernden Potenz von RME-Partikulat ab. Dagegen wirken beide Abgase etwa vergleichbar bezüglich der Haut- und Schleimhautreizung.

Ein orientierender Vergleich von Rapsölmethylester mit Sojaölmethylester (SME) und DK zeigte ein interessantes Nebenergebnis: obwohl sich beide Pflanzenölester kaum in ihren limitierten Emissionen unterschieden, zeigten sie erhebliche Unterschiede bei der Emission polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe und bei der Mutagenität der Partikelmassen.

Neben der unterschiedlichen Herkunft und der dadurch bedingten andersartigen chemischen Zusammensetzung der Pflanzenölester fiel ein Qualitätsunterschied zu Ungunsten des SME auf.

Somit ist festzustellen, dass von den gesetzlich limitierten Komponenten nicht automatisch auf die Wirkungen eines Kraftstoffs geschlossen werden kann. Wiederum zeichnet sich also die Notwendigkeit einer systematischen Kraftstoffforschung ab. Dieser Bedarf wird dadurch unterstrichen, dass bei einer Messreihe an SME bei gleichzeitiger Verwendung eines Oxidationskatalysators eine signifikant höhere Mutagenität gefunden wurde als ohne Katalysator. Bei DK wurde das mutagene Potenzial in einigen Fällen durch den Oxidationskatalysator kaum vermindert. Es ist zukünftig zu klären, ob ein Oxidationskatalysator durch seine massenbezogene Schadstoffminderung nachhaltig zur Verminderung einer Gesundheitsgefährdung beiträgt, oder ob er bei speziellen Kraftstoffen unter noch nicht spezifizierbaren Bedingungen auch erheblich zu einer Oxidation von PAK zu z.B. Nitro-PAK führen kann.

Zusammenfassend zeigten sich im Ergebnis aller Untersuchungen Vor- und Nachteile von RME gegenüber DK. Mit Blick auf die aktuelle Diskussion um den Dieselruß erscheinen die Vorteile stärker ausgeprägt als die Nachteile. Darüber hinaus eröffnet sich die Perspektive, die motorische Verbrennung von RME zu optimieren.

Unabhängig von der Betrachtung der Kraftstoffe DK und RME wurde durch den Einsatz einer umfassenden Abgasanalytik an den Motorenprüfständen deutlich, dass durch das aktive Zusammenspiel der Disziplinen Chemie und Maschinenbau Kraftstoffe, Motoren und Abgasnachbehandlungssysteme effektiv aufeinander optimierbar sind.

In diesem Zusammenhang zeichnet sich ab, dass die Verfügbarkeit eines RME-Sensors ein weites Feld der Abstimmungsmöglichkeiten von modernen Dieselmotoren auf RME bzw. auf RME/DK-Gemische eröffnet. Die Notwendigkeit der Kraftstofferkennung betrifft vermutlich jeden neuen Energieträger, der im Wechselbetrieb mit herkömmlichen Kraftstoffen verwendet wird.

Vor dem Hintergrund der intensiven universitären Forschung an Verbrennungskraftmaschinen und dem gänzlichen Fehlen von gleichfalls unabhängigen Institutionen, die die motorische Verbrennung kraftstoffseitig untersuchen, tritt die Chance hervor, hier seitens der Chemie eine wichtige Lücke zu schließen. Dabei können die vorliegend vorgestellten Ergebnisse am Beispiel RME nur exemplarisch dazu beitragen, die Möglichkeiten einer systematischen Kraftstoffforschung an fossilen und regenerativen Energieträgern aufzuzeigen.

1 Einleitung

Bedingt durch die Energiekrise Anfang der 70er Jahre, das in den letzten Jahren gestiegene ökologische Bewusstsein, die Verteuerung der fossilen Energieträger und die abnehmenden Gewinne vieler landwirtschaftlicher Betriebe sind die nachwachsenden Energieträger zunehmend in das Blickfeld des öffentlichen Interesses gerückt. Daher untersucht die Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft in Braunschweig (FAL) bereits seit etwa 20 Jahren Rapsöl auf seine Verwendungsmöglichkeit als Kraftstoff für Dieselmotoren.

Schon sehr früh zeigte sich, dass reines oder auch raffiniertes Rapsöl nicht langfristig in konventionellen direkt einspritzenden Dieselmotoren eingesetzt werden kann, da bereits nach kurzer Betriebszeit schwere Motorschäden die Folge sind (Vellguth, 1982).

Die Idee, Pflanzenöle dieselmotorisch zu verbrennen, ist jedoch nicht neu. Rudolph Diesel berichtete bereits zu Anfang des 20sten Jahrhunderts darüber, wie gut seine Motoren für den Betrieb mit pflanzlichen und tierischen Ölen geeignet seien. Daher erwog die französische Regierung zur Jahrhundertwende den Einsatz von pflanzenölbetriebenen Dieselmotoren in ihren afrikanischen Kolonien, weil dort eine Selbstversorgung mit Pflanzenöl möglich schien (Diesel, 1912). Das Problem der Verkokung von Dieselmotoren durch Pflanzenöle wurde schon von Walten (1938) beobachtet. Er differenzierte Verschleiß- und Verkokungsunterschiede von Pflanzenölen mit unterschiedlichen Jodzahlen und schlug alternativ den Motorbetrieb mit reinen Fettsäuren vor.

Um das Pflanzenöl als Kraftstoff in modernen Motoren nutzen zu können, gibt es heute prinzipiell zwei Alternativen: Entweder wird der Motor an den Kraftstoff angepasst oder der Kraftstoff muss derart verändert werden, dass seine Verwendung möglich wird.

Bei letzterem hat sich die Umesterung von Rapsöl mit Methanol zu Rapsölmethylester (RME) bewährt, mit dem seit 1982 problemlos ein Fendt-Schlepper in der Versuchsstation der FAL betrieben wird. Rapsölmethylester wird in Deutschland gemeinhin als Biodiesel bezeichnet.

Im Gegensatz zur erwiesenen Eignung von RME als angepasstem Kraftstoff müssen moderne modifizierte Motoren erst noch in Dauerversuchen ihre Pflanzenöлтаuglichkeit unter Beweis stellen.

RME wurde in zahlreichen wissenschaftlichen Untersuchungen geprüft (Vellguth, 1982, 1985 und 1987; Peterson et al., 1983; Wörgetter et al., 1991; Neumann, 2000). Viele Hersteller – allen voran die Marken des Volkswagenkonzerns – geben heute Fahrzeuge für den RME-Betrieb frei. Nachdem mit RME ein pflanzenölbasierter Kraftstoff gefunden war, der mit geringen technischen Anpassungen von meistens Schlauch- und Dichtungsmaterialien in Se-

rienfahrzeugen einsetzbar ist, entwickelte sich in Deutschland ein Tankstellennetz mit inzwischen mehr als 800 RME-Zapfsäulen. Im Frühjahr 2000 wurden allein in Süddeutschland 200 neue Biodieseltankstellen projektiert (Nickel, 2000). Um an Tankstellen eine einheitliche Qualität anbieten zu können, ist Pflanzenölmethylester in Deutschland dem Normentwurf E DIN 51606 (Gelbdruck) unterworfen. Tabelle A1.1 des Anhangs zeigt demgemäß die Anforderungen und Prüfverfahren für Methylester aus Pflanzenölen.

Parallel zum Ausbau des Vertriebsnetzes steigen die Produktionskapazitäten stark an. In Deutschland wird im Jahr 2000 eine Produktion von mehr als 446 kt RME erwartet (Bockey, 2000). Für die 15 Staaten der Europäischen Union wird eine Jahreskapazität von über 1,2 Mt angenommen (Fischer, 1999).

Technische Kriterien sind jedoch für eine allgemeine Markteinführung von Biodiesel allein nicht ausreichend. Neben ökonomischen Überlegungen müssen aufgrund des in den letzten Jahren sehr stark weiterentwickelten Umweltbewusstseins vor allem ökologische Anforderungen erfüllt werden. So dürfen die Umweltbelastungen durch den Ersatz von RME insgesamt keinesfalls erhöht, sondern sollten möglichst gesenkt werden.

Von vorrangiger Bedeutung sind Abgase aus der motorischen Verbrennung, denen die Menschen lokal ausgesetzt sind. Während Vorteile für RME bei Kohlendioxid (CO₂) und schwefelhaltigen Emissionen offensichtlich und unbestritten sind, kann dieses nicht automatisch für alle anderen Schadstoffgruppen angenommen werden.

Bereits Mitte der 80er Jahre wurden im Institut für Biosystemtechnik der FAL erstmals vergleichende Abgasuntersuchungen mit Dieselmotorkraftstoff (DK) und RME durchgeführt (Vellguth, 1987), die bis heute fortgesetzt werden. Auch in anderen Institutionen wird dieser Themenkreis intensiv bearbeitet, so dass eine Vielzahl von Publikationen vorliegt. Dabei wurden unterschiedlichste Motoren mit und ohne Abgasnachbehandlung nach diversen Testverfahren geprüft. Zudem wurden sowohl bei RME als auch bei DK Kraftstofflose mit stark variierenden Qualitäten eingesetzt. Es ist somit leicht ersichtlich, dass die ermittelten relativen Emissionsunterschiede zwischen DK und RME einer starken Streubreite unterliegen.

Bei den publizierten vergleichenden Emissionsmessungen von DK und RME finden sich wesentlich mehr Angaben über die relativen Änderungen der gesetzlich limitierten Abgaskomponenten Kohlenwasserstoffe (HC), Kohlenmonoxid (CO), Stickoxide (NO_x) und Partikelmasse (PM) als über nichtlimitierte Komponenten, wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Aldehyde, Aromaten, etc. Eine detaillierte, nach Kraftstoff, Motorkonzept und Testzyklus differenzierte Zusammenstellung publizierter Emissionsänderungen wurde von Krahl et al. (1994 und 1996) angefertigt und fortgeschrieben. Die

Abbildungen 1.1 und 1.2 zeigen die aus vielen verschiedenen Untersuchungen resultierenden Tendenzen in komprimierter Form, ohne dass Bezug auf die Anzahl der zu Grunde liegenden Messwerte oder deren

Genauigkeit genommen wird. Weitere Informationen dazu sind der Originalliteratur oder den oben genannten Studien zu entnehmen.

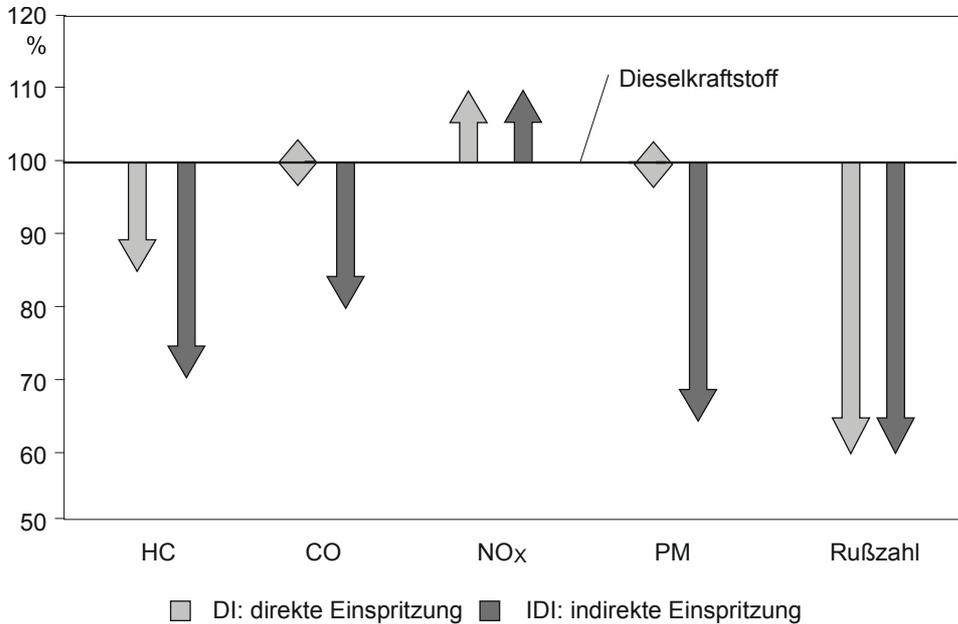


Abbildung 1.1: Relative Emissionswerte der limitierten Komponenten und der Rußzahl bei Motorbetrieb mit DK und RME (DK = 100 %)

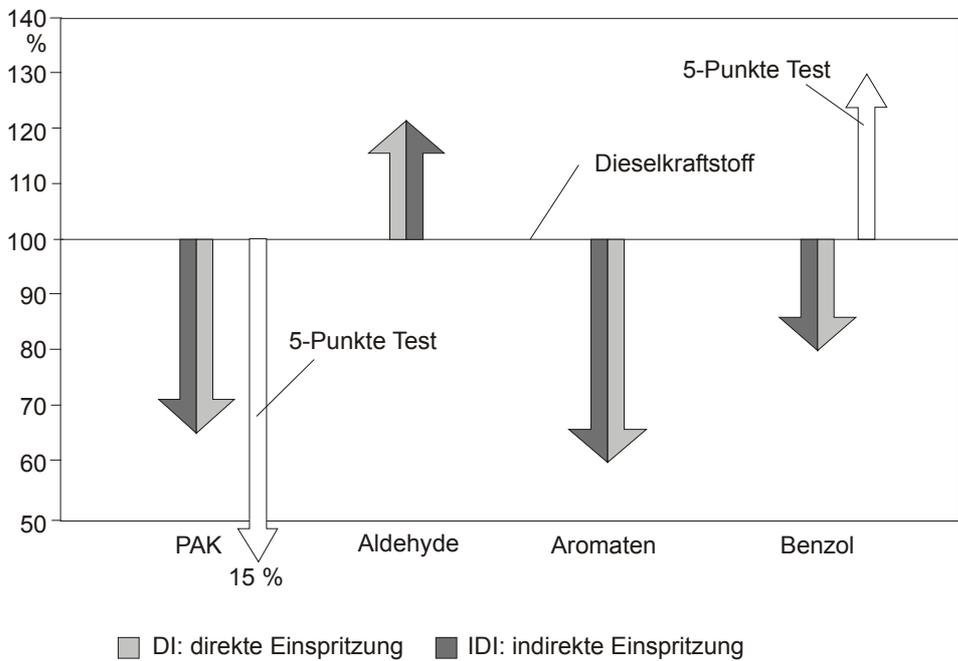


Abbildung 1.2: Relative Emissionswerte der nichtlimitierten Komponenten bei Motorbetrieb mit DK und RME (DK = 100 %)

Nach Auswertung der verfügbaren Daten ist für RME im Vergleich zu DK eine Verminderung von Kohlenwasserstoff-, Ruß- und PAK-Emissionen fest-

stellbar, der jedoch eine Erhöhung des NO_x- und Aldehydausstoßes gegenübersteht (Abbildung 1.1). Im einzelnen zeigt sich, dass bei den Kohlenwasserstoff-,

Kohlenmonoxid- und Partikelemissionen das zugrundeliegende Motorkonzept einen erheblichen Einfluss auf die Emissionsänderungen hat. Für die nicht limitierten Komponenten PAK und Benzol wurde im landwirtschaftlichen 5-Punkte-Test im Gegensatz zu anderen Testzyklen eine drastische Reduktion bzw. ein auffälliger Anstieg beobachtet (Abbildung 1.2).

Neben Literaturrecherchen und eigenen Arbeiten erwiesen sich für die Abschätzung der Emissionsänderungen durch RME Expertengespräche als sehr nützlich.

1998 fand in der FAL eine vom Institut für Biosystemtechnik und der Fachhochschule Coburg ausgerichtete Fachtagung mit dem Titel "Biodiesel – Optimierungspotenziale und Umwelteffekte" statt, an der mehr als 100 Experten aus Europa und den USA teilnahmen. Die zum Thema gehaltenen Vorträge sind im Sonderheft 191 der Landbauforschung Völkerode publiziert. Sie spiegeln große Teile des weltweiten Kenntnisstandes von 1998 der Biodieselforschung wider.

2 Zielsetzung der Untersuchungen

Ziel aller vorliegend vorgestellten Untersuchungen war es, zur Verbreiterung der Datenbasis für die Bewertung des weitgehend landwirtschaftlichen Produktes Rapsölmethylester beizutragen. Dabei wurden ausschließlich die Emissionen bei der motorischen Verbrennung und die damit verbundenen Wirkungen betrachtet. Während weder landwirtschaftliche noch verfahrenstechnische Aspekte der Produktion berücksichtigt wurden, waren hingegen orientierende technische Versuche zur Feinabstimmung von Motoren auf RME Gegenstand der Untersuchungen.

Um die Emissionsmessungen auszuführen, mussten zunächst technische Voraussetzungen für eine repräsentative Probenahme geschaffen werden. Gleichzeitig waren neue analytische Methoden zur Abgasanalyse zu entwickeln. Mit den technischen und analytischen Verfahren wurden landwirtschaftlich genutzte Motoren und Versuchsmotoren untersucht. Ein Teilziel der Arbeiten war es darüber hinaus, die Probenahme- und Analyseverfahren so zu gestalten, dass die Probenahmeeinrichtungen transportabel ausgelegt wurden und die Analyseverfahren nach einem Transport der Proben noch zu repräsentativen Ergebnissen führten.

Insgesamt wurde angestrebt, die Wechselwirkungen zwischen RME, der motorischen Verbrennung und den Emissionen und Umweltwirkungen im Vergleich zur Dieselmotorkraftstoffnutzung detaillierter zu un-

tersuchen und Vor- und Nachteile sowie Optimierungspotenziale des alternativen Energieträgers herauszustellen.

3 Motortestverfahren und Grenzwerte

Die Bestimmung der Abgaszusammensetzung ist seit langem von Interesse, weil die Nebenprodukte der Kraftstoffverbrennung Rückschlüsse auf motorrelevante Kenngrößen wie Wirkungsgrad, Gemischverteilung oder Materialbelastung zulassen. Neben der Ermittlung der technisch interessierenden Daten wurde bereits zum Ende der 40er Jahre im US-Bundesstaat Kalifornien damit begonnen, Motoremissionen auf ihre Umweltwirkungen zu untersuchen. Verbrennungsmotoren wurden dabei als wesentliche Quellen der Luftverunreinigung identifiziert, so dass in Kalifornien erstmalig Vorschriften zur Begrenzung der Schadstoffemissionen aus Kraftfahrzeugmotoren in Kraft traten (Hauschulz et al., 1983). Heute sind in großen Teilen der Welt Abgaskomponenten limitiert.

Um Motoren auf ihre Emissionen vergleichbar zu untersuchen, mussten einheitliche Testverfahren entwickelt werden. Pkw werden mit instationären Fahrzyklen auf dem Rollenprüfstand untersucht. Die hauptsächlich verwendeten Testzyklen sind zur Zeit der amerikanischen FTP-75-Test (Federal Test Procedure), der eine typische Stadtfahrt in Los Angeles (City und Highway) simuliert (Code of Federal Regulations) und der seit dem 1.1.1993 um einen Anteil mit höherer Geschwindigkeit ergänzte europäische ECE-15-Test (ECE = Economic Commission for Europe), der auf die Verkehrsverhältnisse in Europa abgestimmt ist und als MVEG-A-Test (MVEG = Motor Vehicle Emissions Group) bezeichnet wird. Abbildung 3.1 zeigt die Pkw-Fahrzyklen im Detail. Da viele Vergleichsmessungen von DK mit RME noch im ECE-15-Test durchgeführt wurden, ist dieser veraltete Test der Vollständigkeit halber auch angegeben.

Die Ergebnisse aus diesen Testverfahren sind nicht direkt miteinander vergleichbar, da die Fahrzyklen den Motor jeweils unterschiedlich belasten. So werden gesetzlich limitierte Emissionsgrenzwerte immer auf den eingesetzten Test bezogen (Schäfer, 1991). Einen exemplarischen Vergleich von Ergebnissen des FTP-75- und des ECE-15-Tests zeigt Tabelle 3.1. Ein Fahrzeug wurde mit Rapsöl und Dieselmotorkraftstoff betrieben und jeweils beiden Fahrzyklen unterzogen, wobei die Emissionswerte der Rapsölverbrennung auf den jeweiligen Wert bei DK (100 %) bezogen sind (Menrad et al., 1989).

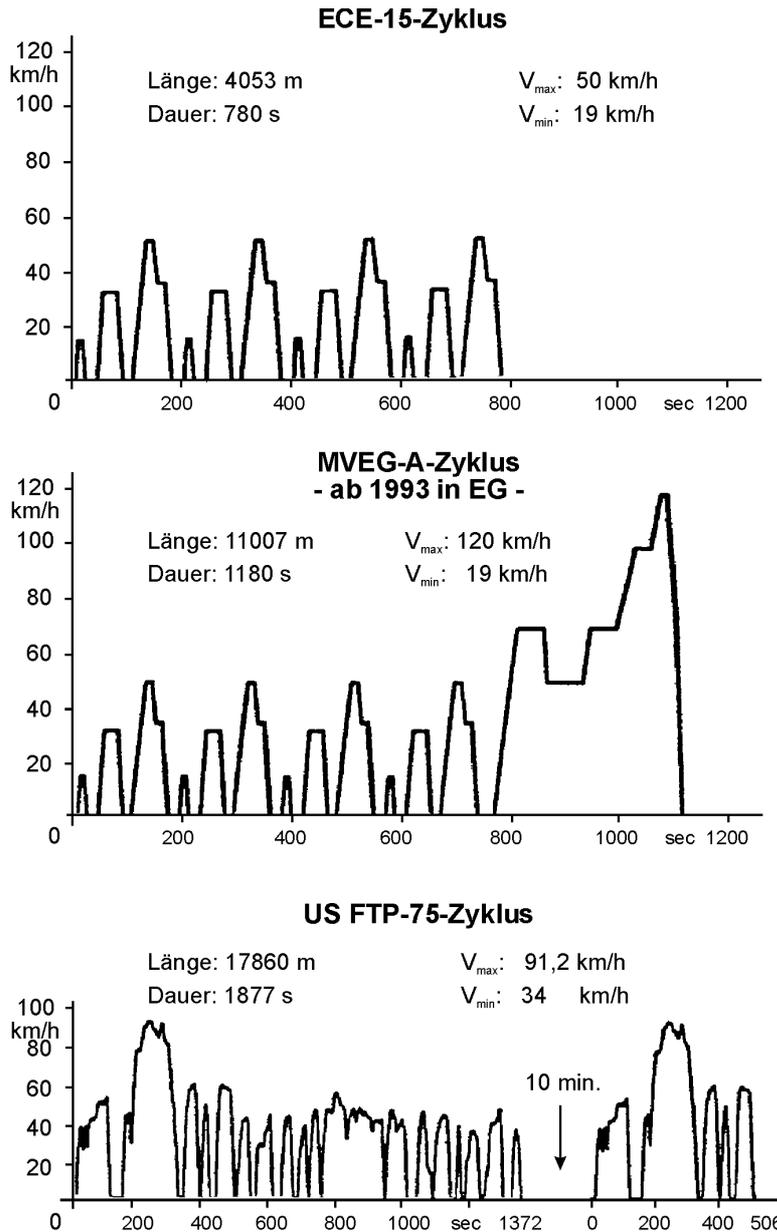


Abbildung 3.1: US- und EG-Pkw-Testzyklen

Die erheblichen Unterschiede der Einzelwerte heben den Einfluss des Motortestverfahrens auf die Ergebnisse klar hervor. Es ist daher erforderlich, bei der Angabe ermittelter Emissionswerte und ihrem Vergleich mit Grenzwerten den verwendeten Testzyklus anzugeben.

Für Lkw existieren weltweit ebenfalls unterschiedliche Testverfahren. In der EU werden Lkw, die die Schadstoffstufen gemäß EURO II und geringer erfüllen, nach dem aus 13 Punkten bestehenden stationären Prüfzyklus ECE R49 auf ihre Emissionen untersucht

(Amtsblatt der EG, 1980). Dieser Test beschreibt die Motorbeanspruchung im Stadtbetrieb und berücksichtigt die europäische Fahrweise und Auslegung der Fahrzeuge (Fränkle und Stein, 1988). Abbildung 3.2 zeigt links die Betriebspunkte dieses Tests im Motorkennfeld und die Anteile ihrer Wichtungen. Der Leerlaufpunkt wird während der Testprozedur dreimal eingestellt und geht jeweils zu $8 \frac{1}{3}$ % in die Auswertung ein. In den USA werden Lkw seit dem Modelljahr 1985 einem instationären Prüfzyklus, dem USA-Transient-Test unterzogen (Fränkle und Stein, 1988).

Tabelle 3.1: Gemessene prozentuale Änderungen der Emissionswerte bei Rapsölbetrieb relativ zu DK für den FTP-75- und den ECE-15-Test für einen exemplarischen Probanden

	FTP-75	ECE-15
HC	230	162
CO	185	214
NO _x	97	94
Partikeln	267	320
CO ₂	107	112
Benzo(a)pyren (BaP)	141	169
Pyren	260	302
Fluoranthen	212	308
Σ PAK	189	271
Formaldehyd	286	289
Acetaldehyd	402	293
Acrolein	825	575
Σ Aldehyde	382	336

Das letztgenannte Prüfverfahren wird im Rahmen des vorliegenden Berichtes nicht detailliert beschrieben.

Für die Prüfnorm EURO III ist ab dem Jahr 2000 ein neuer stationärer 13-Stufen-ESC-Test (European Stationary Cycle) Vorschrift. Abbildung 3.2 zeigt

rechts die Betriebspunkte und ihre Wichtungsanteile, die den realen Lkw-Fahrbetrieb besser abbilden sollen (Zilmans, 1998). Neu bei diesem stationären Test ist auch, dass bei der Zertifizierung bis zu drei zusätzliche Betriebspunkte aus dem ESC-Testkennfeld gewählt werden können.

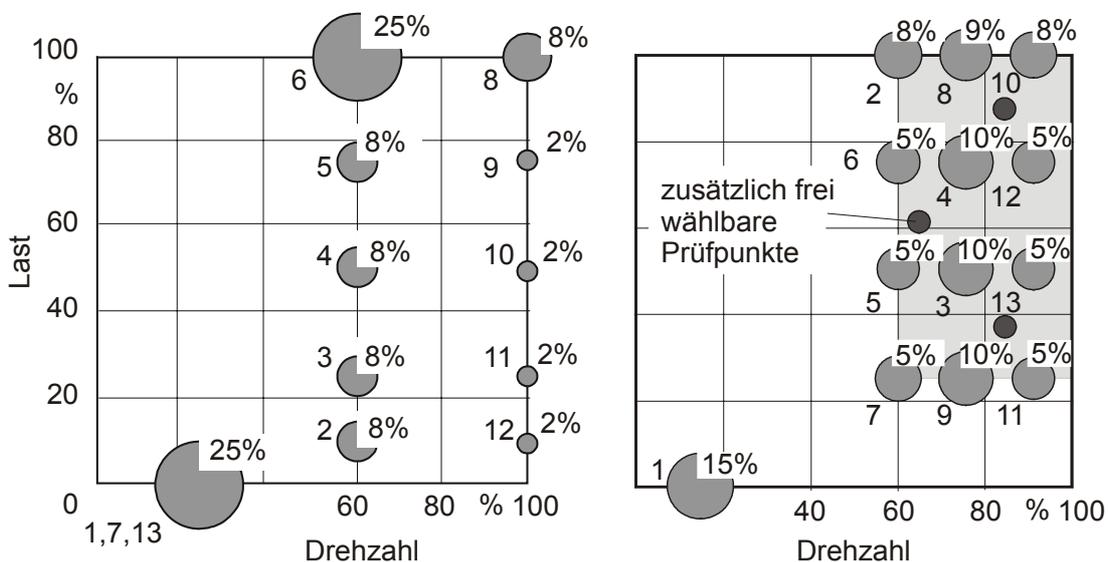


Abbildung 3.2: Betriebspunkte des ECE R 49- (links) und des ESC-Tests (rechts) sowie Nummerierung der Betriebspunkte und Angabe ihrer Zeitanteile

Neben dem ESC-Test müssen die Motoren im Lastaufschalttest ELR (European Load Response) opacimetrisch auf ihren Rußausstoß getestet werden. Ist eine aktive Abgasnachbehandlung vorgesehen (Continuously Regenerating Trap oder Selective Catalytic Reduction) müssen die Motoren zusätzlich

dem ETC-Test (European Transient Cycle) unterzogen werden. Dieser Test ist zusätzlich für die Prüfnorm EURO IV vorgeschrieben (Dieselnet, 2000a). Tabelle 3.2 zeigt die Entwicklung der Grenzwerte für Nutzfahrzeuge mit einem Zylindervolumen von mehr als 0,7 Litern nach Ankwitsch et al. (1999).

Tabelle 3.2: Entwicklung der Grenzwerte für Zertifizierung von Dieselnutzfahrzeugen mit einem Zylindervolumen von mehr als 0,7 Litern

Stufe	Jahr	Partikel		NO _x	HC		CO		Rauch
		[g/kWh]		[g/kWh]	[g/kWh]		[g/kWh]		[m ⁻¹]
		ESC	ETC		ESC	ETC	ESC	ETC	ELR
EURO III	2000	0,10	0,16	5,0	0,66	0,78	2,1	5,4	0,8
EURO IV	2005	0,02	0,03	3,5	0,46	0,55	1,5	4,0	0,5
EURO V	2008	0,02	0,03	2,0	0,25		1,5		0,15

Lkw- und Pkw-Testzyklen sind zur Beurteilung des Emissionsverhaltens von Ackerschleppern nicht geeignet, da der simulierte Stadt- und Autobahntrieb nicht dem Einsatz landwirtschaftlich genutzter Fahrzeuge entspricht.

Ein von der Firma KHD Köln im Jahre 1981 durchgeführter Feldversuch zur Bestimmung der durchschnittlichen Auslastung von Schlepper-Motoren (Welschhof, 1981) zeigte, dass in 2/3 der Einsatzzeit weniger als 50 % des maximalen Motordrehmomentes benötigt wurden. Von Vellguth (1987) wurde vorgeschlagen, die Ergebnisse dieses Flottenversuchs als Grundlage für Abgasuntersuchungen zu verwenden, wobei der reale Betrieb von Schlepper-Motoren

am Prüfstand nach Maßgabe der fünf typischen Motorauslastungen simuliert wird. In Abbildung 3.3 ist die Lage der fünf Betriebspunkte, die mit den Buchstaben A bis E bezeichnet werden, im Motorkennfeld eines Schleppers dargestellt. In Tabelle 3.3 sind die entsprechenden Daten sowie die den einzelnen Betriebspunkten zugeordneten typisierten Arbeiten aufgeführt. Die relativen Werte beziehen sich auf die Nennleistung bzw. auf das maximale Drehmoment bei Nenndrehzahl. Die Zeitanteile sind so gewählt, dass die Betriebspunkte mit einem relativen Drehmoment unter 50 % (B,C,D,E) einen Anteil von 69 % am gesamten Test besitzen.

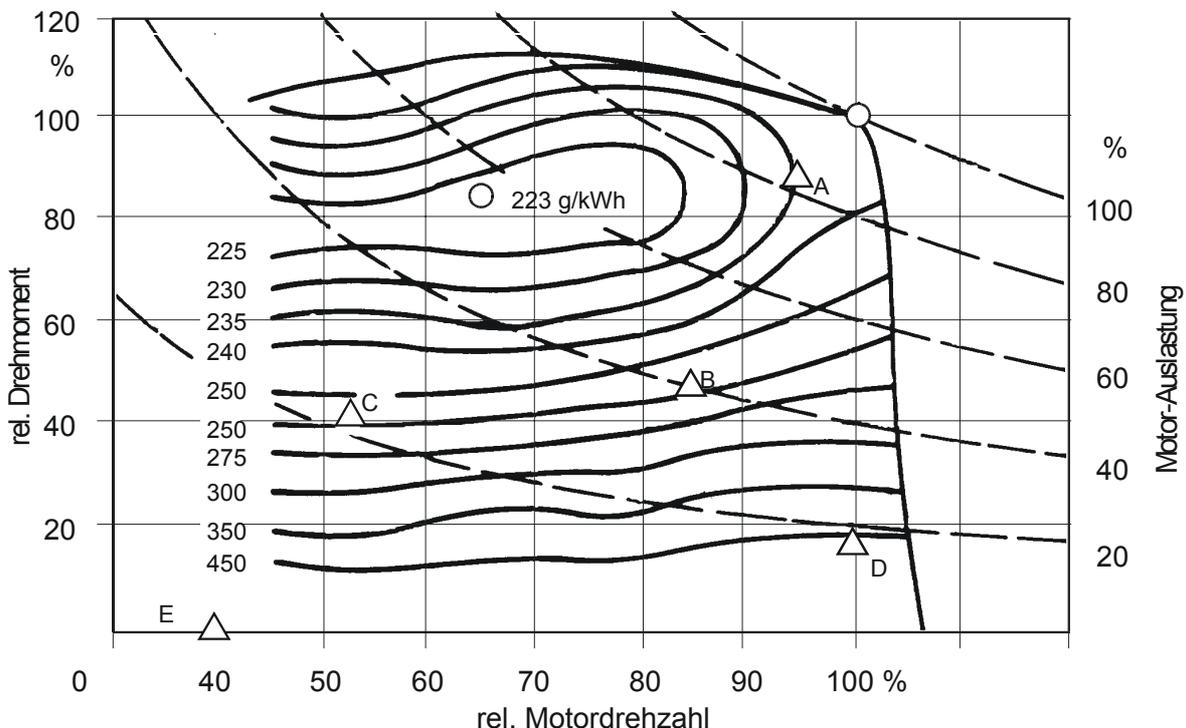


Abbildung 3.3: Betriebspunkte A bis E des 5-Punkte-Tests im Kennfeld eines Schlepper-Motors (Welschhof, 1981)

Tabelle 3.3: Relative Daten der Betriebspunkte A bis E des 5-Punkte-Tests sowie deren Zuordnungen zu verschiedenen Arbeiten (Welschhof, 1981)

Laststufe	Motorauslastung* %	rel. Drehmoment* %	rel. Drehzahl* %	Zeitanteil %	Art der Arbeiten
A	84	88	95	31	Pflügen und schwere Arbeiten
B	41	48	85	18	normale Zapfwellenarbeiten, Transporte im Feld und auf Feldwegen
C	21	40	53	19	Pflegearbeiten ohne Zapfwelle, langsame Arbeiten, teilweise mit Kriechgängen
D	15	15	100	20	Straßentransporte, Rangieren
E	0	0	40	12	Leerlaufanteile aus allen Arbeiten
Alle Arbeiten	Im Mittel: 41	Im Mittel: 47	Im Mittel: 79	Summe: 100	

* bezogen auf Nennwerte bei Nenndrehzahl

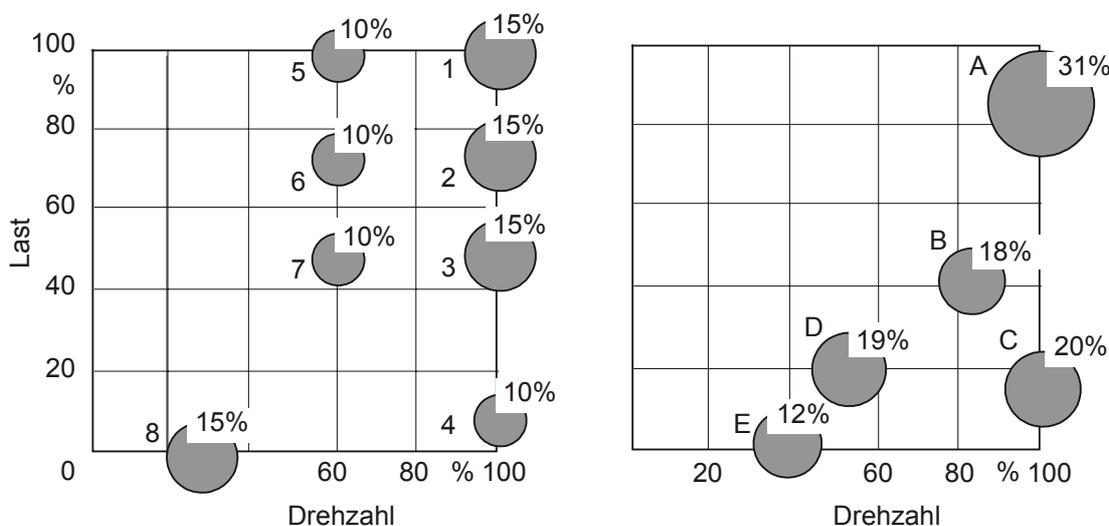


Abbildung 3.4: Betriebspunkte des ISO 8178 C1 8-Stufen-Tests (links) und des 5-Punkte-Tests (rechts) sowie Bezeichnung der Betriebspunkte und Angabe ihrer Zeitanteile

In der Europäischen Union waren landwirtschaftliche Schlepper und Arbeitsmaschinen lange von Abgasgrenzwertgebungen ausgenommen. Mit der Direktive 97/68/EEC des Europäischen Parlaments trat 1997 eine zweistufige Reglementierung in Kraft, die sogenannten off-road-Dieselmotoren Grenzwerte zuordnet. Die Direktive muss jedoch noch in nationales Recht umgesetzt werden (Dieselnet, 2000b). Tabelle 3.4 zeigt die EU-Richtlinien für off-road-Dieselmotoren. Es ist zu erwarten, dass für landwirtschaftliche

Traktoren die gleichen Werte gelten werden. Die Grenzwerte von Stufe 1 sollen ohne Abgasnachbehandlung erreicht werden. Als Testzyklus ist der ISO 8178 C1 8-Stufen-Test vorgeschrieben, der auf der Grundlage des alten 13-Stufen-Tests ECE R49 entwickelt wurde. Wie in Abbildung 3.4 gezeigt, werden bei diesem Test neben dem Leerlauf nur zwei weitere Motordrehzahlen berücksichtigt. Darüber hinaus vergleicht die Abbildung 3.4 den 8-Stufen- mit dem 5-Punkte-Test.

Der Vergleich der Grenzwerte mit denen für Lkw (s. Tabelle 3.2) zeigt insbesondere bei NO_x und PM, dass an landwirtschaftliche Traktoren erheblich mil-

dere Anforderungen gestellt werden als an Lkw. Die Grenzwerte der Stufe 1 liegen über denen von EURO I aus dem Jahr 1992.

Tabelle 3.4: EU-Direktive für die Grenzwerte von off-road-Dieselmotoren

Leistung	Datum	CO [g/kWh]	HC [g/kWh]	NO _x [g/kWh]	PM [g/kWh]
Stufe I					
130 - 506 kW	1999.01	5,0	1,3	9,2	0,54
75 - 130 kW	1999.01	5,0	1,3	9,2	0,70
37 - 75 kW	1999.04	6,5	1,3	9,2	0,85
Stufe II					
130 - 560 kW	2002.01	3,5	1,0	6,0	0,2
75 - 130 kW	2003.01	5,0	1,0	6,0	0,3
37 - 75 kW	2004.01	5,0	1,3	7,0	0,4
18 - 37 kW	2001.01	5,5	1,5	8,0	0,8

4 Umweltrelevanz von Dieselmotoremissionen

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

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

Als Dieselmotoremission (DME) gilt gemäß den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) nur der nach einem speziellen Analyseverfahren filtrierbare elementare Kohlenstoff des Partikelanteils (Bundesarbeitsblatt, 1996). Bei der coulometrischen Analyse kann dann zwischen dem elementaren Kohlenstoff und dem organisch löslichen Kohlenstoff unterschieden werden (Mayer et al., 1998). Die Verwendung des Begriffs Dieselmotoremissionen ist jedoch häufig weiter gefasst, weil er im allgemeinen die Gesamtheit der aus Gas- und Partikelphase bestehenden Emissionen bezeichnet. Der TRK-Wert (Technische Richtkonzentration) für DME liegt derzeit bei $0,1 \text{ mg/m}^3$.

Die erbgutverändernden Eigenschaften (Mutagenität und Kanzerogenität) von DME sind seit langem bekannt. Obwohl ein sicherer Nachweis der krebsauslösenden Wirkung beim Menschen noch nicht geführt war, wurden 1987 in Deutschland DME aufgrund eindeutiger Untersuchungen in vitro und an Tieren (Heinrich et al., 1986; Ishinishi et al., 1986; Mauderly

et al., 1987) als krebserregender Arbeitsstoff in die Gruppe III A2 der MAK-Liste eingestuft. Die International Agency for Research on Cancer (IARC, 1989), die Weltgesundheitsorganisation WHO (1996) und ebenso US-amerikanische Behörden stufen DME nach zusätzlichen Auswertungen epidemiologischer Studien als wahrscheinlich für den Menschen krebserregend ein (NIOSH, 1988; EPA 1998). Die kanzerogene Wirkung geht dabei von der Partikelphase mit den daran anhaftenden mutagenen Substanzen aus. Dabei sind vor allem polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe von Bedeutung (Scheepers und Bos, 1992; Health Effects Institute, 1995). Aber auch andere Gesundheitsgefahren, die vor allem den Atemtrakt und das Herz-Kreislaufsystem betreffen, wurden beobachtet (Health Effects Institute, 1995).

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

Nold und Bochmann (1999) berichten in ihrem Fazit zu einer Auswertung von 51 epidemiologischen Studien von einem Hinweis auf den Zusammenhang zwischen DME und Lungenkrebs. Sie weisen jedoch

darauf hin, dass sie diese Vermutung nicht statistisch absichern können, da u. a. noch zu wenig DME-Expositionsmessungen für einzelne Branchen vorliegen und häufig Mischexpositionen zu berücksichtigen sind. Darüber hinaus verweisen sie auf die Streubreite der Zusammensetzung von DME.

In Umweltstudien wurde beobachtet, dass kurzzeitige Anstiege der Partikelkonzentrationen in der Luft zum Anstieg von Krankenhauseinweisungen und Todesfällen bei Patienten mit Atemwegs- und Herz-Kreislaufkrankungen führten (Dockery and Pope, 1994; Samet et al., 1995; Katsouyanni et al., 1997). Langzeitstudien zeigten, dass in Ballungsgebieten mit hoher Partikelbelastung der Luft mehr chronische Atemwegs- und Herz-Kreislaufkrankungen auftraten als in ländlichen Regionen (Dockery et al., 1993; Pope et al., 1995). Eine 1999 publizierte Untersuchung ergab Assoziationen eines Lungenkrebsrisikos mit Partikeln aber auch mit Ozon und Schwefeldioxid (Abbey et al., 1999). Insgesamt ergibt sich aus den vorliegenden Daten, dass Partikelemissionen mit negativen Auswirkungen auf die Gesundheit vor allem von empfindlichen Personen (Kindern, alten und kranken Menschen) verbunden sein können. Eine Abschätzung des globalen Gesundheitsrisikos bei gleichbleibend steigender partikulärer Luftverschmutzung ergab für die Jahre 2000 bis 2020 weltweit 8.000.000 zusätzliche Todesfälle (Working Group on Public Health and Fossil-Fuel Combustion, 1997). In neuen Studien wird auch zunehmend die Partikelgrößenverteilung der Emissionen berücksichtigt, da es Hinweise gibt, dass feine ($< 2,5\mu\text{m}$) und ultrafeine ($< 0,1\ \mu\text{m}$) Partikel stärker mit Gesundheitsrisiken verbunden sein könnten, als die bisher meistens herangezogenen Partikelgrößen ($< 10\ \mu\text{m}$) (Seaton et al., 1995; Peters et al., 1997).

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

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

Anstelle von aufwendigen Tierversuchen kann auch die erbgutverändernde Wirkung von DME in Salmonellentests untersucht werden, wenn DME aus verschiedenen Quellen miteinander verglichen werden sollen.

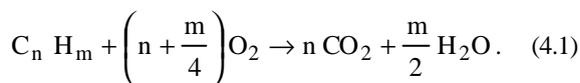
Die Untersuchung von Bakterienmutationen hat als wissenschaftliche Methode einen festen Platz in der Abschätzung genotoxischer und kanzerogener Wirkungen von Arbeitsstoffen und chemischen Belastungen der Umwelt. 80 bis 90 % aller Kanzerogene erweisen sich auch als mutagen (Maron und Ames, 1983).

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

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

4.1 *Bildung und Wirkung relevanter Abgaskomponenten bei der dieselmotorischen Verbrennung*

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



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

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

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



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

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

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

4.1.1 Gasförmige Komponenten

4.1.1.1 Gesetzlich limitierte Komponenten

Kohlenmonoxid (CO)

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

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

Kohlenwasserstoffe (HC)

Kohlenwasserstoffemissionen können toxikologisch wenig relevant sein (z. B. Alkane oder Alkene) oder aber kanzerogen wirken wie z. B. PAK oder Benzol (letztere werden in Kapitel 4.1.1.2 gesondert betrachtet).

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

Ethen (C₂H₄) ist der kurzketteste Vertreter der Alkene. Zum größten Teil wird Ethen zur Herstellung von Polyethylen verwendet. In Reinfluchtgebieten liegt es in einer Konzentration von 0,1-0,3 ppb (Eifel) vor. In Ballungsgebieten kann dieser Wert stark ansteigen (1,3-119 ppb, z. B. in Bombay). Auf natürliche Weise wird Ethen in Pflanzen und Pilzen gebildet. Ethen fördert die Reifung von Früchten und wird in größeren Mengen zur Steuerung des Reifezeitpunktes von Bananen eingesetzt. In Überdosis wirkt es jedoch phytotoxisch.

Ethen ist ein Narkosegas. Es wird im Säugetiermetabolismus zu dem kanzerogenen Ethylenoxid oxidiert, wobei es bei einer Exposition im Bereich von

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

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

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

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

Stickoxide (NO_x)

Stickoxide bestehen aus Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2), die gemeinsam als NO_x bezeichnet werden. In Verbrennungsabgasen dominiert NO mit einem Anteil von etwa 90 %.

Für die Stickoxide gilt ein MAK-Wert von jeweils 9 mg/m^3 (MAK-Liste, 1997).

Stickstoffmonoxid (NO)

Charakteristisch für NO ist sein großes Bestreben, mit Sauerstoff - und besonders schnell mit Ozon - zu NO_2 zu reagieren. Dadurch wirkt NO "ozonzehrend". Reines NO besitzt keine Lungenreizwirkung, bildet -

aber sofern keine Umwandlung zu NO_2 stattfindet - nach Resorption über den Atemtrakt Methämoglobin. NO ist ein endogener Modulator des Blutgefäßtonus und deshalb physiologisch-metabolisch eine gut untersuchte Substanz (Lenz et al., 1993).

Stickstoffdioxid (NO_2)

Stickstoffdioxid ist ein Gas mit stechendem Geruch und rot-brauner Farbe. Es wirkt bereits bei geringen Konzentrationen als Lungenreizgas und ist schleimhautreizend.

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

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

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

4.1.1.2 Gesetzlich nicht limitierte Komponenten

ALDEHYDE UND KETONE

Aldehyde und Ketone entstehen aufgrund der unvollständigen Verbrennung von Kraftstoff im Motor. Eine vollständige Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu Kohlendioxid und Wasser wird bei der Entstehung von Aldehyden und Ketonen vorzeitig abgebrochen. Somit bleiben Verbindungen zurück, die nur teilweise

oxidiert sind. Der bei Ottokraftstoffen beobachtete eindeutige Zusammenhang zwischen dem Aromatengehalt des Kraftstoffs und der Carbonylmission ist bei DK nicht nachweisbar. So liegen derzeit trotz umfangreicher Untersuchungen noch keine gesicherten Erkenntnisse über die Aldehydbildung in DME vor (Prescher et al., 1997).

Aldehyde und Ketone haben zum großen Teil einen stechenden, schleimhautreizenden Geruch. Der bekannteste Vertreter dieser Klasse ist das Formaldehyd, dessen negative Wirkung auf die menschliche Gesundheit als erwiesen gilt (Informationsschrift Umweltpolitik, 1992). Form- und Acetaldehyd zählen neben 1,3 Butadien, Benzol und polyzyklischem organischem Material gemäß dem US-Clean Air Act zu den relevantesten luftgetragenen toxischen Komponenten (Gorse et al., 1991). 1998 wurden diese sogenannten "airtoxics" um DME erweitert.

Acrolein, das sich bei einigen Motoren im RME-Betrieb als charakteristisch erwiesen hat (Wurst et al., 1990; Krahl, 1993; Schäfer et al., 1998), gilt ebenfalls als potentiell Kanzerogen (Office of Health and Environmental Assessment, 1990).

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

Charakterisierung von Formaldehyd

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

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

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

Akute und chronische Toxizität von Formaldehyd

Die Wahrnehmungsschwelle des stechenden Geruchs von Formaldehyd liegt je nach Proband im Bereich von 0,06 bis 0,22 mg/m³. Bekannte Effekte durch Formaldehydeinwirkungen sind Schleimhautreizungen am Auge und im Bereich der oberen Atemwege. Die Wirkungsschwelle für Reizungen am Auge liegt bei 0,06 und die der Atemwege bei 0,12 mg/m³.

Asthmatiker und auch gesunde Menschen können auf Formaldehyd mit Atemwegsbeschwerden reagieren. Dabei handelt es sich dann um Konzentrationen, die ohnehin zu Reizerscheinungen der Augen führen. Aufgrund seines sensibilisierenden Effekts kann eine subakute Exposition am Arbeitsplatz sowie im privaten Innenraumbereich zu asthmaartigen Anfällen führen, die bei wiederholter Exposition erneut auftreten können. Bei längerfristiger Exposition gegenüber Formaldehyd in der Innenraumluft kann es zur Beeinträchtigung des Gedächtnisses, der Konzentrationsfähigkeit und des Schlafverhaltens kommen (Marquard und Schäfer, 1994).

Kanzerogenität von Formaldehyd

Die bei Arbeitern festgestellte Häufung von Tumoren im Bereich von Nase und Nasenrachenraum wird auf den direkten inhalativen Kontakt mit Formaldehyd zurückgeführt. Diese Häufung zeigte eine direkte Abhängigkeit von der Exposition. Der Verdacht, dass Formaldehyd auch Leukämie und Tumore des zentralen Nervensystems auslöst, hat sich nicht bestätigt. Im Gegensatz zum Tier, für das die Kanzerogenität als ausreichend gesichert eingestuft wird, ist die Kanzerogenität des Formaldehyds beim Menschen nicht eindeutig belegt.

Die Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft gibt die umfangreiche, jährlich aktualisierte MAK- und BAT-Werte-Liste heraus, in der auch die krebserregende Wirkung von Aldehyden beurteilt wird. In dieser Liste sind im Abschnitt III A1 die für den Menschen krebserregenden Stoffe und in III A2 die im Tierversuch eindeutig karzinogenen Substanzen aufgeführt. Aldehyde oder Ketone finden sich in beiden Abschnitten nicht. Lediglich im Abschnitt III B, der die unter dem Verdacht Krebs auszulösen stehenden Substanzen aufführt, sind Formaldehyd, Acetaldehyd, 2-Propenal und 2-Butenal enthalten. Auch die International Agency for Research on Cancer (IARC) hat bislang keine in Dieselmotoremissionen auftretenden Aldehyde oder Ketone als für den Menschen krebserregend eingestuft. Von einer gesicherten krebsauslösenden Wirkung beim Menschen kann bei den Aldehyden und Ketonen im Dieselmotorabgas also keinesfalls die Rede sein (Bünger, 2000a).

Ozonbildung durch Carbonyle

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

Wesentlich ist darüber hinaus, dass Aldehyde und Ketone in Gegenwart von NO_x über ein großes Poten-

zial zur Bildung von Fotooxidantien verfügen (Carter und Bufalini, 1991; Carter, 2000).

Zytotoxizität von Carbynylen

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

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

AROMATEN UND BENZOL

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

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

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

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

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

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

Bei chronischer Benzolexposition kann es nach genügend hohen Dosen zum Ausfall aller Knochenmarksfunktionen kommen. Noch nicht hinreichend geklärt ist, inwieweit die Schädigung der Knochen-

marksfunktion Voraussetzung für die Entstehung einer Hämoblastose ist. Gesichert ist aber, dass die Einwirkung von Benzol insbesondere das Risiko erhöht, an einer myeloischen Leukämie zu erkranken. Nach heutigem Kenntnisstand kann Benzol jedoch auch zu allen lymphatischen Hämoblastose-Formen führen.

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

Ein Zusammenhang zwischen berufsbedingter Benzolexposition und dem Auftreten von Leukämien wurde bereits seit 1928 anhand von Falldarstellungen vermutet. Durch zahlreiche, seit Mitte der 70er Jahre durchgeführte epidemiologische Untersuchungen ist diese Vermutung mehrfach qualitativ bestätigt worden. Von den wenigen, für eine quantitative Analyse der leukämogenen Wirkung des Benzols hinreichend geeigneten Studien kommt der retrospektiven Follow-up-Studie an Gummiarbeitern eine besondere Bedeutung zu. Die Schätzungen auf der Grundlage dieser Studien ergaben für die Expositionshöhe von 1 ppm ein noch signifikant erhöhtes berufliches Krebsrisiko (Bünger, 2000a).

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

POLYZYKLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE (PAK)

PAK sind typische Nebenprodukte der unvollständigen Verbrennung von organischem Material wie Kraftstoff, Holz, Tabak oder Müll. Die inhomogene Gemischaufbereitung des Dieselmotors führt somit zur gleichzeitigen Partikel- und PAK-Bildung.

Die mehrere hundert Verbindungen enthaltende Substanzklasse der PAK ist aufgrund ihrer kanzerogenen bzw. mutagenen Eigenschaften zu einer ernstzunehmenden Gefahr für Mensch und Umwelt geworden. Für die Bundesrepublik Deutschland werden die jährlichen Emissionen auf 500 bis 1000 t geschätzt. Davon entfallen allein 20 t auf das stark krebserzeugende Benzo(a)pyren (Informationsschrift Umweltpolitik, 1992). Da PAK Produkte unvollstän-

diger Verbrennung sind, gelangt der größte Teil gemeinsam mit Rußpartikeln über den Luftpfad in die Umwelt und wird vom Menschen inhalativ aufgenommen (Pelz et al., 1984; Kloster, 1992).

Die PAK-Bildung wird vereinfacht über eine radikalische Reaktion von Ethinmolekülen angenommen (Homann, 1983; Klingenberg et al., 1988). Eine Zusammenfassung dessen gibt Krahl (1993).

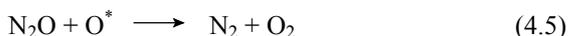
Die einzelnen PAK besitzen in Abhängigkeit von ihrer Struktur sehr unterschiedliche tumorinduzierende Wirkungen. Während sich Benzo(e)pyren als nicht kanzerogen erwiesen hat, gehört das strukturisomere Benzo(a)pyren zu den im Tierexperiment am meisten krebserregenden Stoffen (Huber et al., 1987). Verschiedene PAK können sich in ihren Wirkungen gegenseitig sowohl hemmen als auch fördern, und somit ist es unmöglich, das kanzerogene Potenzial eines PAK-Gemisches auf Grund der bekannten Einzelwirkungen abzuschätzen (Heinrich, 1991; Kaschani und Brauns, 1991). In der PAK-Diskussion ist jedoch auch festzustellen, dass nicht der PAK selbst, sondern erst sein reaktives Stoffwechselprodukt, das PAK-diol-epoxid, ultimativ kanzerogen wirkt (Grover, 1986).

LACHGAS (N₂O)

Die Hintergrundkonzentration unbelasteter Luft beträgt für Lachgas etwa 300 ppb und ist in den vergangenen Jahren stetig angestiegen. In Deutschland entstammen knapp 50 % der anthropogen verursachten jährlichen Gesamtemissionen in Höhe von 220 kt aus industriellen Produktionsprozessen, während die Landwirtschaft mit ca. 35 % (75 kt) an den Emissionen beteiligt ist (Umweltbundesamt, 1994). Der Anteil von anthropogenem Lachgas aus dem Verkehrsbereich wird als gering eingeschätzt, obwohl gerade mit Blick auf Oxidationskatalysatoren nur wenige Angaben über Lachgas in DME bekannt sind.

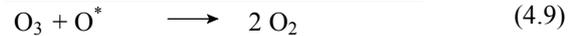
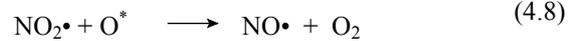
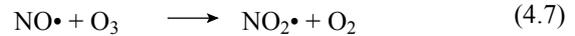
Lachgas verhält sich gegenüber Lebewesen weitgehend inert. In der Medizin fand dieses Gas, das für die meisten Menschen einen angenehmen Geruch besitzt, als Narkosegas Anwendung. Aufgrund seiner langen Verweildauer von etwa 130 Jahren in der Atmosphäre und seinem Absorptionsvermögen gilt Lachgas als klimarelevantes Gas.

Lachgas baut sich nur in der Stratosphäre ab und trägt dort zum Abbau der vor UV-Strahlung schützenden Ozonschicht bei. Es wird entweder direkt fotolytisch abgebaut oder durch ein fotolytisch angeregtes Sauerstoffatom gespalten. Die Fotolyse verläuft über eine der drei folgenden Reaktionen (Hulpke, 1995):



Während die Abbaureaktionen (4.4) und (4.5), über die zusammen etwa 90 % des Lachgasabbaus er-

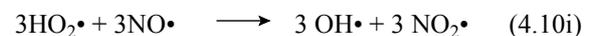
folgt, zu unbedenklichen Reaktionsprodukten führen, entstehen bei der Abbaureaktion (4.6) Stickstoffmonoxidradikale, die einen Reaktionszyklus ermöglichen (4.7 bis 4.9), in dem Ozon abgebaut wird (Fabi-an, 1992):



METHAN (CH₄)

Im Spurenbereich besitzt Methan keine Toxizität für Mensch und Tier. Es ist aber ein Treibhausgas. Anthropogenes Methan entsteht hauptsächlich bei dem Nassreisanbau, der Brandrodung, der Abfall- und Abwasserbehandlung, der Erdgasgewinnung und der landwirtschaftlichen Tierhaltung (Deutscher Bundestag, 1988 und 1994). Nur ein geringer Teil der anthropogenen Methanfreisetzung wird dem Verkehrssektor zugeschrieben.

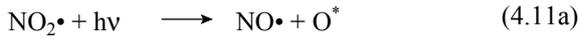
Der Abbau von Methan findet überwiegend in der Troposphäre und nur in geringerem Umfang (10 bis 15 %) in der Stratosphäre statt. Der Abbauweg in der Troposphäre beginnt mit Abstraktion eines Wasserstoffatoms durch ein Hydroxylradikal (4.10a). Der weitere Abbau erfolgt über eine Reihe von Reaktionen unter Beteiligung von Stickoxiden.



Als Bruttoreaktion ergibt sich:



Abhängig von der Konzentration des Stickstoffmonoxids kann in Folge des Methanabbaus Ozon gebildet oder auch zerstört werden. Die Grenzkonzentration, bei der Ozon gebildet bzw. abgebaut wird, liegt bei etwa 10 ppt (Hulpke, 1995; Schoedder, 1990). Die Bildung von bodennahem Ozon, das den Menschen und die Vegetation schädigt, verläuft bei hoher Stickstoffdioxidkonzentration über das Stickstoffdioxidradikal:



Sind in der Luft nur geringe Stickstoffmonoxidkonzentrationen ($c_{\text{NO}} < 10$ ppt) vorhanden, trägt der Abbau des Methans gleichzeitig zum Abbau von Ozon bei (Schoedder, 1990). Diese Stickstoffmonoxidkonzentrationen finden sich vor allem in der Stratosphäre, in der dadurch die vor UV-Strahlung schützende Ozonschicht abgebaut wird.

4.1.1.3 Ozonbildung und dessen Wirkung

Ozon ist ein bläuliches Gas von stechendem Geruch, dessen Geruchsschwelle bei 0,02 ppm liegt. Die Lebensdauer von Ozon in der Troposphäre ist kurz. Ozon ist kein Bestandteil von Dieselmotoremissionen. Es bildet sich jedoch fotochemisch aus Reaktionen von NO_x mit zumeist organischen Verbindungen. Mit einem Anteil von 90 % stellt es die Hauptkomponente des sogenannten fotochemischen Smogs dar (Moussiopoulos et al., 1989).

Ozon entsteht auch auf natürliche Weise in der Stratosphäre aus Sauerstoff unter dem Einfluss von UV-Strahlung. Dort beträgt die Ozonkonzentration bis zu ca. 10 ppm, wohingegen in der oberen Troposphäre bis zu 1 ppm und in Reinluftgebieten der unteren Troposphäre tagesabhängig zwischen 0,002 ppm (nachts) und 0,1 ppm (nachmittags im Sommer) gemessen wurden.

In waldreichen Reinluftgebieten werden teilweise höhere Ozonkonzentrationen gefunden als über unbewaldetem Gebiet, weil Kohlenwasserstoffe aus der Waldluft (z. B. Terpene) an der Ozonbildung teilnehmen können. Auch durch den Transport von Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen aus Ballungsgebieten in Reinluftgebiete werden dort aufgrund der intensiveren Sonneneinstrahlung infolge geringerer Aerosolbelastung häufig höhere Ozonkonzentrationen festgestellt als an der Quelle der Luftverunreinigungen selbst.

Anthropogen entsteht Ozon in der Nähe von UV-Quellen (Schweißgeräte, Solarien, Fotokopierer, etc.) und unter Sonnenlichteinwirkung durch Verbrennungsabgase.

Das komplexe fotochemische Reaktionssystem der Ozonbildung ist in Abbildung 4.1 zusammengefasst und wird im folgenden kurz beschrieben.

Ozon entsteht bei der Reaktion von Sauerstoffmolekülen mit Sauerstoffatomen im Triplett-Zustand (Abbildung 4.1 rechts oben):



Der Basisbuchstabe gibt Auskunft über die Gesamt-Bahndrehimpulsquantenzahl. Der Exponent be-

zeichnet die Spinmultiplizität der Elektronen des Sauerstoffatoms.

Die für diese Reaktion notwendigen reaktiven Sauerstoffatome werden im Grundzustand durch die Fotolyse stabiler Moleküle aus dem Fotosmog gebildet. Sie entstehen entweder aus der Umkehrreaktion der Ozonbildung unter Lichteinwirkung:



oder bei der NO_2 -Fotolyse (Abbildung 4.1 rechts oben):



Obwohl die Ozonkonzentration auch durch Deposition oder Reaktionen mit anderen Molekülen gesenkt werden kann, gilt die Oxidation von NO zu NO_2 als der effizienteste Ozonabbaupfad (Abbildung 4.1 links oben):



Sind keine anderen Reaktionspartner zugegen, ist ein Gleichgewicht von Ozonbildung (Gln. (4.12) und (4.14)) und Ozonabbau (Gln. (4.13) und (4.15)) erreichbar. Bei einer real erreichbaren Ozonkonzentration von 100 ppb erfordert die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion eine NO_x -Konzentration in der unrealistisch überhöhten Größenordnung von 1000 ppb. Daraus folgt, dass überschüssiges Ozon gebildet wird, indem das Gleichgewicht der Gleichungen (4.12) bis (4.15) durch weitere Reaktionen in Richtung Ozonbildung verschoben wird.

Ein Ozonüberschuss entsteht dann, wenn das bei der Fotolyse von NO_2 gebildete Ozon nicht notwendigerweise bei der NO-Oxidation gleich wieder verbraucht wird. Dies ist durch eine zusätzliche NO-Oxidation durch Peroxi- und Hydroperoxiradikale ($\text{ROO}\cdot$ und $\text{HOO}\cdot$) möglich (Abbildung 4.1 Mitte):



Gebildet werden die Peroxiradikale unter anderem bei der Fotolyse von Aldehyden (Abbildung 4.1 links unten):



Durch Reaktion von Sauerstoff mit den gebildeten Alkyl- und Formylradikalen entstehen dann die Peroxi- und Hydroperoxiradikale für die zusätzliche NO-Oxidation (Gln. 4.16 und 4.17):



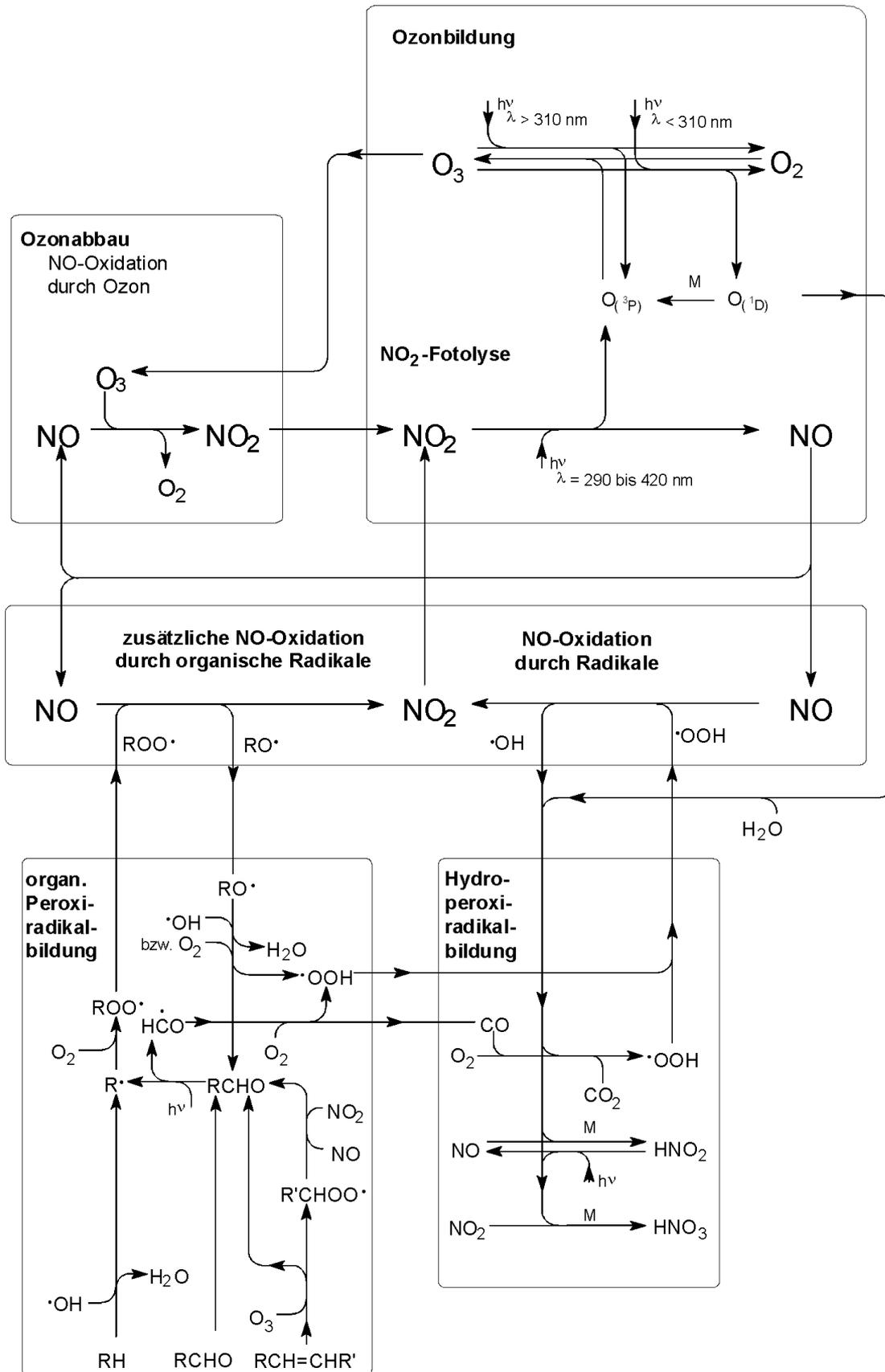
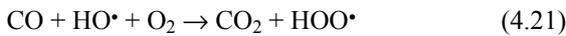
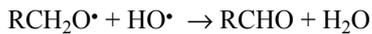


Abbildung 4.1: Fotochemisches Reaktionssystem der Ozonbildung

Das in Gleichung (4.20) gebildete Kohlenmonoxid kann mit Hydroxylradikalen und Sauerstoff unter Bildung von Kohlendioxid zu einem weiteren Hydroperoxiradikal reagieren:



Das aus der NO-Oxidation resultierende RO-Radikal (Gl. 4.16, Abbildung 4.1 Mitte links) kann durch O₂ oder ein •OH-Radikal oxidiert werden, so dass wieder ein Aldehyd mit einer um eine Kohlenstoffeinheit reduzierten Kettenlänge entsteht:

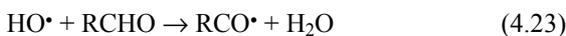


Damit kann sowohl mit dem neuen Aldehyd als auch mit dem Hydroperoxiradikal der Kreislauf der zusätzlichen NO-Oxidation neu beginnen (Abbildung 4.1 unten).

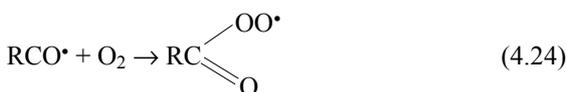
Dieser Kreislauf muss nicht zwingend durch Aldehyde initiiert werden. Wie die Aldehyde reichern auch die meisten anderen im Abgas vertretenen Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von ausreichend NO₂ durch komplexe Kettenreaktionen Ozon in der Atmosphäre an (Moussiopoulos et al., 1989). Für Alkane und Alkene ist der Initialschritt in Abbildung 4.1 mit aufgeführt (unten links). Der Initialschritt für Alkane ist jedoch langsamer als der Initialschritt für Alkene und Aldehyde, und deswegen ist das Ozonbildungspotenzial geringer (vgl. Tabelle 4.1).

Des Weiteren sind in Abbildung 4.1 (unten rechts) noch zwei Reaktionen aufgeführt, die eine Deposition des NO bzw. NO₂ bewirken und somit den NO/NO₂-Kreislauf unterbrechen. Durch die Bildung von Salpetersäure und Salpetriger Säure, die als Bestandteile des sauren Regen gelten, wird aber neben der nur tagsüber ablaufenden Ozonbildung auch der tags sowie nachts ablaufende Ozonabbau unterbrochen.

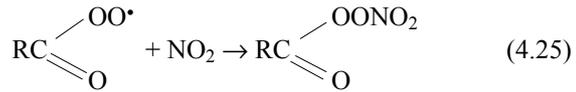
Auch die Hydroxylradikale haben umweltrelevante Wirkungen. Sie reagieren unter anderem mit Aldehyden zu Acyl-Radikalen:



Mit Sauerstoff reagieren diese weiter zu Peroxyacylradikalen



die mit NO₂ zu den als phytotoxisch bekannten und vermutlich mutagenen Peroxyacylnitrat (PAN) reagieren können (Kirschmer, 1989; Smith et al., 1989):



Neben den aufgeführten Reaktionsmöglichkeiten existiert noch eine Vielzahl anderer Mechanismen (Sattler und Jaeschke, 1990), die an dieser Stelle nicht detaillierter beschrieben werden.

Tabelle 4.1: MIR-Werte einiger im Abgas vorkommender Substanzen (Carter, 1998)

Substanz-klasse	Substanz	MIR-Wert [gOzon/gKomponente]
	Kohlenmonoxid	0,07
Alkane	Methan	0,01
	Ethan	0,35
	Propan	0,64
	n-Pentan	1,74
Alkene	Ethen	9,97
	Propen	12,44
	1-Buten	10,80
	1,3-Butadien	13,09
	trans-2-Buten	14,52
	iso-Buten	10,80
	cis-2-Buten	13,80
	trans-2-Penten	10,63
	cis-2-Penten	10,63
	1-Penten	8,16
	Isopren	11,47
1-Hexen	6,30	
Alkine	Ethin	1,23
Aromaten	Benzol	1,00
	Toluol	4,19
	Ethylbenzol	2,97
	m-Xylen	11,06
	o-Xylen	7,83
	1,3,5-Trimethylbenzol	11,10
1,2,4-Trimethylbenzol	7,49	
Aldehyde	Formaldehyd	9,12
	Acetaldehyd	7,27
	Aceton	0,48
	Acrolein	8,09
	Propionaldehyd	8,30
	Butanon	1,32
	Isobutyraldehyd	6,22
	Benzaldehyd	-0,50
Hexanal	5,08	

BERECHNUNG DER OZONBILDUNG NACH CARTER

Messungen und Rechnungen haben gezeigt, dass bestimmte Verbindungen, wie alkylierte Aromaten, ungesättigte Aliphaten und Aldehyde besonders viel Ozon bilden, während z. B. gesättigte Aliphaten ein relativ geringes Ozonbildungspotenzial aufweisen (Kröll et al., 1993). Um eine Abschätzung der troposphärischen Ozonbildung vorzunehmen, wurde ursprünglich für Ottomotoren das Konzept der Maximalen Inkrementellen Reaktivität (MIR) entwickelt, nach dem Abgaskomponenten - in Gegenwart von ausreichend NO_x - spezifische Ozonbildungspotenziale zugeschrieben werden (Carter und Atkinson, 1987; Carter, 2000).

Von ca. 150 gasförmigen organischen Verbindungen im Abgas sind die Ozonbildungspotenziale im besonderen von Carter und Mitarbeitern (Universität Kalifornien) zu Beginn der 90er Jahre aus Modellrechnungen ermittelt und teilweise experimentell verifiziert worden. Jeder dieser Verbindungen wurde ein maximaler Ozonbildungsfaktor MIR zugeschrieben. Entsprechende Listen der MIR-Werte wurden in den letzten Jahren mehrfach aktualisiert und dienen in der Literatur als Grundlage zur Berechnung von Ozonbildungspotenzialen (Carter, 1998). Einen Auszug aus dieser Liste, die über 500 Substanzen beinhaltet, zeigt Tabelle 4.1. Die aktuellste Liste vom Mai 2000 findet sich bei Carter (2000). Die Änderungen der relativen Ozonvorläufersubstanzen liegen gegenüber der Liste von 1998 im Bereich von minus 2 bis minus 9 %.

Die MIR-Werte drücken aus, wieviel Masse Ozon pro Masse der jeweiligen Komponente bei Gegenwart von ausreichend NO_x gebildet werden kann. Nach der einfachen Formel

$$m_{\text{Ozon}} = m_{\text{VOC}} \cdot \text{MIR} \quad (4.26)$$

kann die maximal gebildete Ozonmasse abgeschätzt werden.

TOXIZITÄT VON OZON

Die Giftigkeit von Ozon ist sehr groß und die Dosis-Wirkungs-Kurve steil. Es besteht die außergewöhnliche Situation, dass ein großer Teil der Weltbevölkerung häufig Ozonkonzentrationen ausgesetzt ist, die den MAK-Wert von derzeit 0,1 ppm eindeutig überschreiten und messbare (reversible) Beeinträchtigungen der Lungenfunktion verursachen. Durch die natürlich vorhandene Grundbelastung von Ozon ist der Spielraum für eine akzeptable zusätzliche, anthropogen verursachte Ozonemission gering.

Mechanismen der Ozontoxizität

Bei verstärkter Atemtätigkeit (schwere körperliche Arbeit, Sport) erfolgt eine erhöhte Extraktion von Ozon aus der Atemluft (ca. 90 % des inhalierten Ozons werden extrahiert). Das Verhalten von Ozon im Organismus und sein Metabolismus sind weitge-

hend unbekannt. Es ist zu erwarten, dass Ozon aufgrund seiner Reaktivität bereits in den Lungenbläschen umgewandelt wird. Sollte Ozon dennoch in die Lungenblutbahn gelangen, ist eine rasche Metabolisierung durch das antioxidative System des Blutes wahrscheinlich. Chronische Ozonexposition bewirkt eine abnormale Vermehrung der Lungenbläschen und führt zu einer erhöhten Anfälligkeit gegenüber Infektionen der Lunge.

Akute Vergiftung

Akute Vergiftungen mit hohen Ozonkonzentrationen kommen kaum vor. Konzentrationen zwischen 1 und 5 ppm schädigen innerhalb kurzer Zeit die Augenbindehaut und die Schleimhäute des oberen Atemtraktes. Folgen davon sind heftiger Tränenfluss, Abnahme der Sehschärfe sowie Störungen der Lungenfunktion. Bei Schutzwasserschweißern wurden nach einstündiger Belastung mit Ozonkonzentrationen über 0,25 ppm Reizungen des Atemtraktes und Engegefühl in der Brust beschrieben.

Chronische Vergiftung

Nach chronischer Inhalation höherer Ozonkonzentrationen (0,25 bis 0,5 ppm) wurden Reizungen der Bronchien, vermehrter Luftgehalt in den Lungen und gutartige Wucherungen des Lungengewebes beobachtet. Unterhalb von 0,1 ppm Ozon sind Veränderungen der Lungenfunktion im allgemeinen nicht mehr nachweisbar.

Kanzerogene Wirkungen von Ozon konnten bisher nicht nachgewiesen werden. Ozon kann jedoch Chromosomenbrüche verursachen und steht im Verdacht ein schwaches bakterielles Mutagen zu sein.

In besonders belasteten Berufsgruppen wie bei Schutzwasserschweißern wurden bösartige Neubildungen nicht gehäuft beobachtet. Auch epidemiologische Studien an besonders belasteten Bevölkerungsgruppen ergaben bisher keine Hinweise auf eine erhöhte Krebsrate. Allerdings ist hier der Beobachtungszeitraum möglicherweise noch zu kurz, um abschließende Aussagen treffen zu können (Marquardt und Schäfer, 1994).

4.1.2 Partikeln

Eine allgemeine Definition für Dieselpartikeln existiert nicht. Entsprechend der Definition der Bundesumweltbehörde der USA (EPA) sollen im folgenden unter Partikeln alle Stoffe verstanden werden, die bei Temperaturen unter 51,7 °C (entsprechend 125 °F) im verdünnten Abgas in fester oder flüssiger Form vorhanden sind und auf einem Filter abgeschieden werden können (Code of Federal Regulations). Durch die Begrenzung der Abgasprobentemperatur soll sichergestellt werden, dass alle höhersiedenden, eventuell gesundheitlich bedenklichen organischen

Verbindungen an die Rußpartikeln adsorbiert sind und bei der Analyse erfasst werden. Die Temperaturabsenkung der Abgasprobe soll dabei durch Vermischung mit Luft in einem Abgasverdünnungssystem erreicht werden. Auf diese Weise wird der Austritt der Abgase in die Umgebung simuliert.

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

Die Partikelbildung wird durch die Rußbildung im Brennraum eingeleitet. Ruß entsteht, wenn Kraftstoff in eine Umgebung hoher Temperatur bei geringem Sauerstoffangebot gelangt. Die Reaktionen, die zur Ruß- bzw. Partikelbildung führen, sind quantitativ nur unvollständig geklärt. Als wahrscheinlichste Hypothese gilt die Acetylen-Theorie (Klingenberg et al., 1992). Hiernach stehen am Anfang der Rußbildung Crack- und Dehydrierungsreaktionen, die zur Zersetzung der langkettigen Kraftstoffmoleküle in kurzkettige, ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie das Acetylen führen. Durch Anlagerungsprozesse entstehen aus dem Acetylen unter weiterer Wasserstoffabspaltung zyklische und polyzyklische Kohlenwasserstoffe. Weitere Additions- und Dehydrierungsreaktionen führen zu einem Anwachsen des Kohlenstoffanteils in den Molekülen, bis schließlich erste Teilchen mit Durchmessern größer 0,001 µm entstanden sind, aus denen durch Koagulation Partikeln mit Durchmessern von 0,01 bis 0,08 µm gebildet werden. Die Gestalt, in der die Partikeln den Brennraum verlassen, ist sehr vielfältig. Sowohl kleine Primärpartikeln als auch größere, aus Primärpartikeln zusammengesetzte Agglomerate in Form von teilweise räumlich sehr verzweigten Ketten und sphärischen Zusammenballungen wurden beobachtet (Lipkea und Johnson, 1978; Amann und Siegla, 1982; Jing et al., 1996).

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

Bei der Partikelbildung im Brennraum ist die praktisch gleichzeitig mit der Rußbildung einsetzende

Rußoxidation von großer Bedeutung. Die Geschwindigkeiten der die Rußbildung einleitenden Crackreaktionen sowie der Oxidationsreaktionen sind stark von Druck, Temperatur und vom Luftverhältnis abhängig. Bei hohen Temperaturen und geringem Sauerstoffangebot (kleine Luftverhältnisse) ist die Geschwindigkeit der Crackreaktionen größer als die der Oxidationsreaktionen: Somit wird mehr Ruß gebildet als oxidiert. Bei hohen Temperaturen und großen Luftverhältnissen ist hingegen die Oxidationsgeschwindigkeit größer, so dass eine nachträgliche Rußverbrennung möglich ist (Meurer, 1966; Hühn, 1970; Houben und Lepperhoff, 1990).

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

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

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

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

Im Abgasstrang kann sich durch Adsorption gleichzeitig emittierter organischer Substanzen und

durch weitere Agglomerationsprozesse die Zusammensetzung und Größenverteilung der Partikeln weiter verändern. Nach dem Verlassen der Abgasleitung wird durch Abkühlung und Vermischung der Abgasphase mit Umgebungsluft vor allem die Adsorption kondensierter Kohlenwasserstoffe begünstigt.

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

Hildemann et al. (1991) haben bereits die Partikelmassenverteilung eines Nutzfahrzeugdieselmotors mit einem Electrical Aerosol Analyser (EAA) der Firma TSI untersucht. Die Arbeitsweise dieses Gerätes wird von Hinds (1982) eingehender beschrieben. Der Motor wurde in einem selbstdefinierten Testzyklus betrieben, in dem Fahrgeschwindigkeiten von 40 und 65 km/h simuliert wurden. Der Maximalwert der Massenverteilung befand sich bei beiden Fahrgeschwindigkeiten bei Partikeldurchmessern von 0,2 μm . Bei der Fahrgeschwindigkeit von 40 km/h und damit geringerer Motorbelastung wuchs der Anteil von Partikeln mit einem Durchmesser um 1 μm .

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

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

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

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

ein Anstieg des Medians auf Werte von 0,140 bis 0,155 μm beobachtet werden konnte.

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

Eine wichtige Mitteilung machen zu dieser Fragestellung sowohl Lüders et al. (1998), Carlus et al. (1999), Shi und Harrison (1999) als auch Maricq et al. (1999). Alle Autorengruppen weisen auf einen Zusammenhang zwischen Probenahmebedingungen und den daraus gewonnenen Ergebnissen der Partikelgrößenverteilung nach. Somit wird deutlich, dass vor einer vergleichenden Diskussion der größenbasierten Partikelemissionen von verschiedenen Kraftstoffen oder Motorkonzepten die Frage nach der repräsentativen Probenahme geklärt werden muss.

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

5 Experimenteller Ausbau des Motorenprüfstands

Zur Durchführung der Versuche wurden die Motorenprüfstände des Instituts für Biosystemtechnik in den Jahren 1994 bis 1999 sowohl hinsichtlich der Probenahmemöglichkeiten als auch der physikalischen und chemischen Abgasuntersuchung erheblich erweitert. Abbildung 5.1 zeigt schematisch die am Beispiel des Schlepperprüfstands heute verfügbaren, erprobten Analysetechniken.

Die durchgeführten Untersuchungen waren weitgehend drittmittelfinanziert. Dabei erforderte keine Aufgabenstellung den gleichzeitigen Einsatz aller verfügbaren Probenahme- und Analysegeräte. Vielmehr waren zielgerichtete Untersuchungen durchzuführen, die oft mit dafür notwendigen Prüfstandserweiterungen verbunden waren. Somit erklärt sich, dass die in den folgenden Kapiteln detailliert vorgestellten Einzelvorhaben nicht immer die Gesamtkapazität des Prüfstandes nutzten.

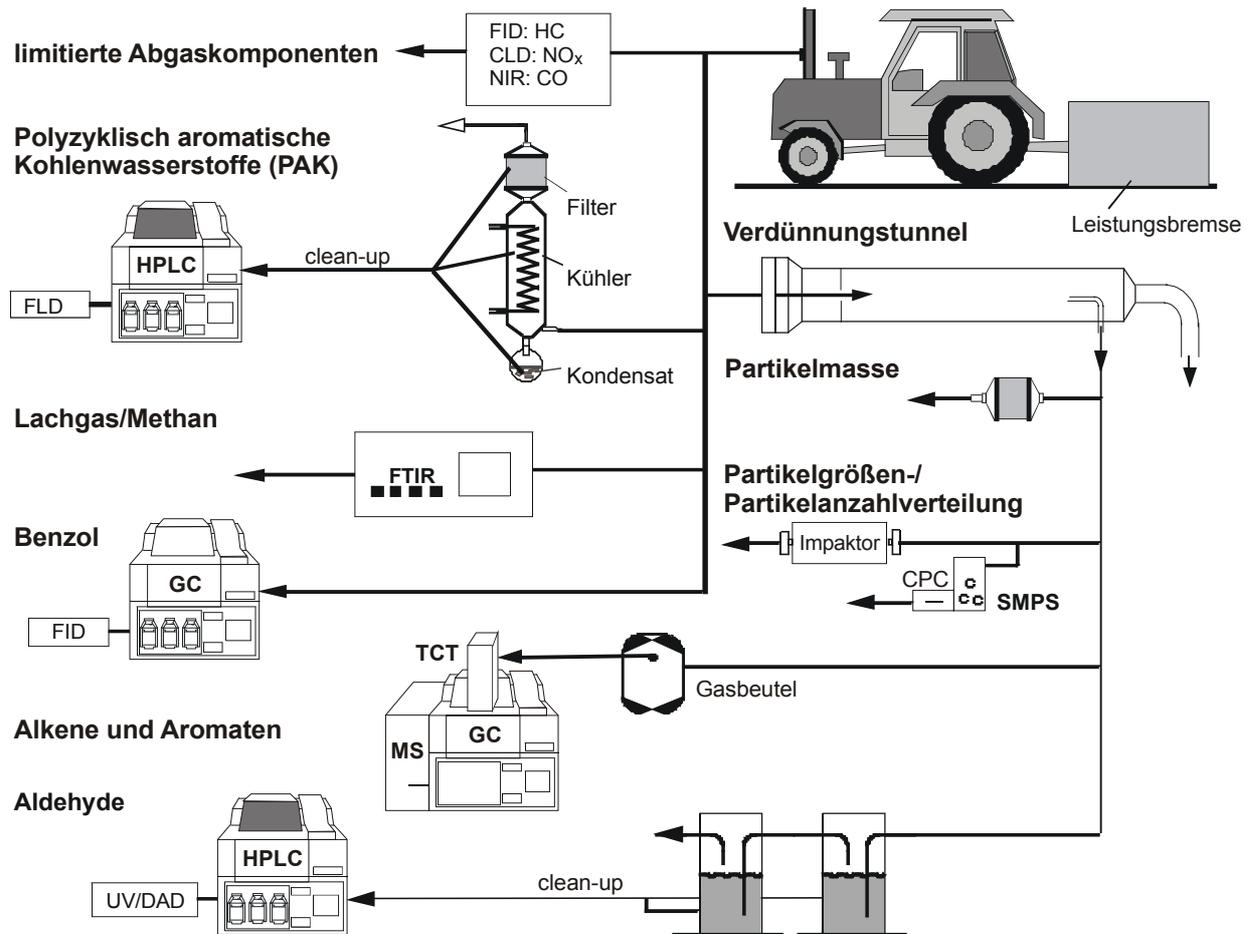


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der chemischen Analytik am Motorenprüfstand

Zur Untersuchung von kleinen Einzylinder-Motoren mit einer Leistung von bis zu 5 kW steht ein eigens konstruierter Prüfstand zur Verfügung. Abbildung 5.2 zeigt schematisch seinen Aufbau. Der Motor treibt durch einen Zahnriemen einen Wechselstromgenerator an, über dessen abgegebene elektrische Leistung die Motorleistung gemessen wird. Durch die Regelung der Belastung über einen ohmschen Widerstand am Generator können beliebige Lastmomente eingestellt werden.

Im Laufe des Betriebszeitraums wurde die Generator/Widerstands-Einheit gegen eine Wirbelstrombremse ausgetauscht. Der übrige Aufbau blieb erhalten.

Traktoren können wegen des großen Schlupfes der Räder nur eingeschränkt auf Rollenprüfständen getestet werden. Da sie allerdings für den Antrieb von Anbaugeräten mit einem Zapfwellenausgang versehen sind, eröffnet sich eine leicht zugängliche Möglichkeit der Leistungsabnahme, indem sie über eine Zapfwellenbremse belastet werden.

Für die Untersuchungen wurde die Zapfwellenbremse des Instituts für Betriebstechnik der FAL genutzt. Bei der Bremse handelt es sich um eine sogenannte Gleichstrompendelmaschine. Diese besteht aus einem Elektrogenerator, dessen Gehäuse (Stator) pendelnd gelagert ist und sich über einen Hebelarm auf einer Kraftmessdose abstützt. Die Drehmomentübertragung erfolgt über die zwischen Rotor und Stator wirksamen Magnetfelder. Mit der bekannten Länge des Hebelarms ist es möglich, das übertragene Drehmoment direkt zu messen. Die Motorleistung ergibt sich dann mit der gemessenen Motordrehzahl aus:

$$P = M_{Mot} \frac{\pi \cdot U}{30} \quad (5.1)$$

P: Leistung [W]
M_{mot}: Drehmoment des Motors [Nm]
U: Drehzahl [min⁻¹]

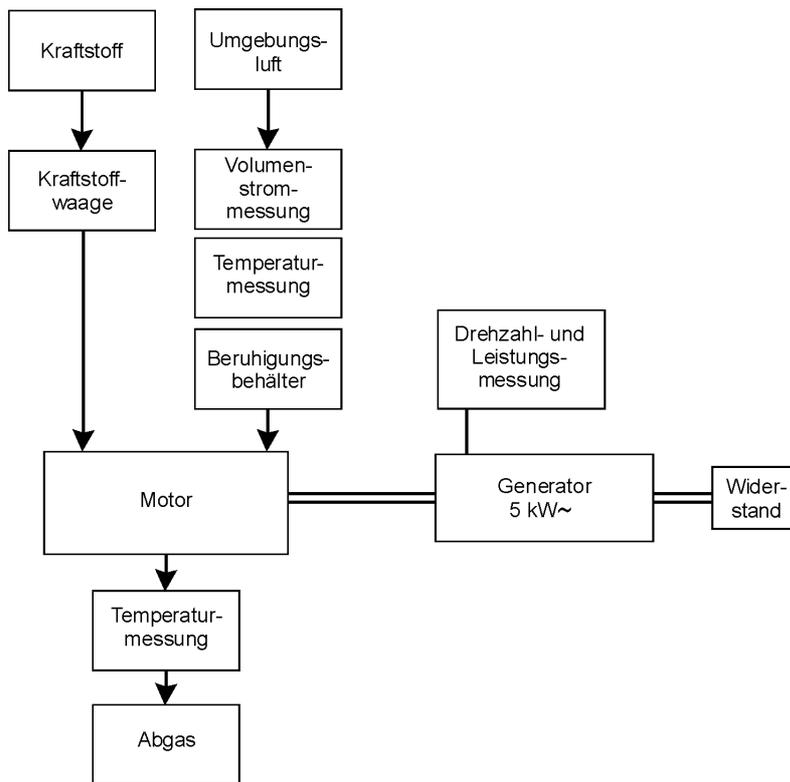


Abbildung 5.2: Prüfstand für Einzylinder-Motoren

5.1 Motoren

Im Rahmen der vorgestellten Vorhaben kamen unterschiedliche Motoren zum Einsatz. Es ist dabei darauf hinzuweisen, dass es sich bei den Probanden nicht um Vertreter neuester und zukünftiger Motorgenerationen bezüglich der Abgasnormen EURO IV und EURO V handelte. Vielmehr wurden ältere Standardmotoren untersucht, wie sie z. B. in vielen landwirtschaftlichen Schleppern noch heute vorkommen. Alle verwendeten Motoren zeigten bei den limitierten Komponenten für DK und RME die gemäß Abbildung 1.1 zu erwartenden relativen Änderungen. Es wird davon ausgegangen, dass modernere Motoren gleiche relative Emissionsänderungen zeigen, die jedoch durch Optimierungsarbeiten an Motoren und Abgasnachbehandlungssystemen auf einer niedrigeren Gesamtemission basieren (Krahl et al., 1996a). Diese Annahme trifft allerdings nicht mehr zwingend für Motoren der Generation EURO IV zu. Hier kann sich die Substitution von DK durch RME erheblich auf die Abgaszusammensetzung zu Ungunsten von RME auswirken (Dorenkamp, 1999). Die in Kapitel 7 vorgestellten motorischen Optimierungsarbeiten zur Emissionsverminderung bei RME zeigen jedoch schon am Beispiel eines Motors älterer Bauart die einspritzseitigen Optimierungspotenziale bei der Verwendung von RME.

Die vom Motor abgegebene mechanische Nutzleistung wird in elektrische Leistung umgewandelt und über eine Thyristoranlage ins Netz gespeist. Mit dieser Bremse können Motorleistungen bis 140 kW im Dauerbetrieb abgebremst werden. Die motorischen Eingangs- und Ausgangsmessungen entsprechen den in Abbildung 5.2 gezeigten.

Da die Motorenprüfstände nicht konditioniert werden konnten, sind jahreszeitlich bedingte Emissionsschwankungen durch unterschiedliche Ansauglufttemperaturen nicht auszuschließen. Somit haben alle Ergebnisse den Charakter des relativen Vergleichs, sofern sie im gleichen Zeitraum ermittelt wurden. Zur Zertifizierung sind sie jedoch untauglich.

Im Einzelnen wurden im Verlauf aller Untersuchungen zwei kleinere Versuchsmotoren sowie zwei Schleppermotoren eingesetzt, die für einige Testreihen auch mit Oxidationskatalysatoren ausgerüstet wurden. An einem der kleineren Probanden wurden vorzugsweise analytische Methoden entwickelt, bei denen eine leicht ausführbare Motorüberwachung von großer Bedeutung ist. Alle verwendeten Motoren werden im Folgenden detailliert vorgestellt.

Fendt-Schlepper

Das Institut für Biosystemtechnik verfügt über zwei Fendt-Schlepper vom Typ 306 LSA. Die Schlepper sind jeweils mit einem direkteinspritzenden, wassergekühlten MWM-Dieselmotor der Baureihe D 226.4.2 ausgerüstet, dessen technische Daten Tabelle 5.1 zeigt.

Beide Schlepper sind nahezu identisch. Sie werden im Folgenden als Fendt-Schlepper (I) und Fendt-Schlepper (II) bezeichnet. Bevor Fendt-Schlepper (II) mit Dieselmotorkraftstoff oder RME betrieben wurde, war er als motorisch umgerüstetes Testfahrzeug mit Ethanol im Einsatz. Bei den durchgeführten Versuchen unterschieden sich beide Probanden dadurch, dass Fendt-Schlepper (II) mit neuen Vierloch-Einspritzdüsen ausgerüstet war.

Tabelle 5.1: Technische Daten des MWM-Motors D 226.4.2

Zylinderzahl		4
Hub	[mm]	120
Bohrung	[mm]	105
Hubvolumen	[cm ³]	4154
Nenndrehzahl	[min ⁻¹]	2200
Leistung bei Nenndrehzahl	[kW]	52
Max. Drehmoment	[Nm]	266
Verdichtungsverhältnis		1:16
Einspritzpumpe		Reiheneinspritzpumpe Bosch PES 4A 80 D 320/3 RS1 301
Einspritzdüse		351 DLLB 150 S 821
Anzahl der Düsenlöcher		4
Düsenöffnungsdruck	[bar]	180

Farymann-Versuchsmotor

Tabelle 5.2: Technische Daten des Farymann-Versuchsmotors 18D

Zylinderzahl		1
Hub	[mm]	55
Bohrung	[mm]	82
Hubvolumen	[cm ³]	290
Nenndrehzahl	[min ⁻¹]	3000
Leistung bei Nenndrehzahl	[kW]	4,2
Verdichtungsverhältnis		1:20
Einspritzpumpe		Einzeleinspritzpumpe Bosch PFE 1Q 65/29
Einspritzdüse		Bosch DLLA 150 P11
Anzahl der Düsenlöcher		4
Düsenlochdurchmesser	[mm]	0,22
Düsenöffnungsdruck	[bar]	200

Als Versuchsträger diente ein Motor vom Typ Farymann 18 D. Es ist ein kleiner, luftgekühlter Einzylinder-Viertakt-Dieselmotor mit direkter Einspritzung, dessen Daten in Tabelle 5.2 aufgeführt sind. Die Einspritzdüse mit vier Düsenbohrungen ist im Zylinderkopf zentral über dem Brennraum angeordnet.

Frühere Untersuchungen hatten gezeigt, dass dieser Versuchsmotor die relativen Emissions- und Verbrauchsänderungen von direkteinspritzenden Dieselmotoren in Abhängigkeit vom verwendeten Kraftstoff hinreichend repräsentativ abbildet (Krahl, 1993). Dies gilt jedoch nicht mehr für Motoren modernster Bauart.

MWM-Versuchsmotor

Als Versuchsmotor wurde ein Dieselmotor der Motorenwerke Mannheim (MWM) vom Typ D 302-2 verwendet. Der Motor wurde für den Einsatz in der Land- und Baumaschinenindustrie konstruiert. Es handelt sich hier um einen luftgekühlten, selbstansaugenden zweizylindrigen Viertakt-Dieselmotor mit direkter Einspritzung, dessen motorische Daten in Tabelle 5.3 angegeben sind.

Da im Gegensatz zu allen anderen Probanden an diesem MWM-Versuchsmotor technische Änderungen vorgenommen worden sind, werden die technischen Daten des unveränderten Motors etwas detaillierter vorgestellt als bei den Fendt-Schleppern oder dem Farymann-Versuchsmotor.

Tabelle 5.3: Technische Daten des MWM-Versuchsmotors D 302-2

Zylinderzahl		2
Hub	[mm]	105
Bohrung	[mm]	95
Hubvolumen	[cm ³]	1488
Verdichtungsverhältnis		1 : 17,5
Verdichtungsdruck, neuwertig	[bar]	30 (bei kaltem Motor)
Verdichtungsdruck, Verschleißgrenze	[bar]	22 (bei kaltem Motor)
Art der Kühlung		Luftkühlung
Kühlluftmenge	[m ³ /h]	1300
Leerlaufdrehzahl	[min ⁻¹]	650 ... 700
Nenn-drehzahl	[min ⁻¹]	2100
Maximale Drehzahl	[min ⁻¹]	3000
Nennleistung	[kW]	17
Maximales Drehmoment	[Nm]	77 (bei 1750 min ⁻¹)
Zünddruck	[bar]	85
Düsenöffnungsdruck	[bar]	180
Schmierölverbrauch	[cm ³ /h]	20 ... 40
Maximale Öltemperatur	[°C]	110
Maximale Abgastemperatur	[°C]	550

5.2 Planung und Entwicklung eines Abgasverdünnungssystems

Um zu einer verlässlichen Partikelprobenahme zu gelangen, war es notwendig, ein Abgasverdünnungssystem zu entwerfen und zu errichten. Da sich im Ergebnis früherer präliminärer Untersuchungen zur Partikelgrößenverteilung unterschiedliche Verteilungen für DK und RME andeuteten (Krahl, 1993), wurden bei der Auslegung des Partikelprobenahmesystems nicht nur die Anforderungen der Normen berücksichtigt. Zusätzlich lag ein Schwerpunkt darauf, im gesamten System die Partikelgrößenverteilung aufrecht zu erhalten und weitgehend zu verhindern, dass größere Partikeln im System mechanisch abgeschieden werden. Im Folgenden werden die wesentlichen Maßgaben, Vorüberlegungen und Ausführungen der Arbeiten vorgestellt. Eine detailliertere Dokumentation findet sich bei Krahl et al. (1998).

5.2.1 Unterschiedliche Verfahren zur Abgasverdünnung

Zur Bestimmung der Partikelemissionen hat sich auch in Europa das von der US-Umweltbehörde Environmental Protection Agency (EPA) entwickelte Abgasverdünnungsverfahren durchgesetzt (Code of Federal Regulations). Durch dieses Verfahren sollen die realen Mischungsverhältnisse des Abgases mit der Umgebungsluft simuliert werden. Dazu wird der gesamte Abgasstrom bzw. ein definierter Teil davon in einem Rohr - dem sogenannten Verdünnungstunnel - mit eingblasener Umgebungsluft vermischt und dadurch abgekühlt.

Aus dem verdünnten Abgas können Proben zur Bestimmung fester und gasförmiger Abgaskomponenten entnommen werden. Auf diese Weise ist es möglich, die Partikelemission zu bestimmen und Nachreaktionen verschiedener Abgaskomponenten, insbe-

sondere der Kohlenwasserstoffe und Aldehyde, bei Vermischung mit der Umgebungsluft festzustellen. Zur Bestimmung der Partikelemission wird am Tunnelende aus dem verdünnten Abgas ein definierter Teilstrom entnommen und durch einen Filter geleitet. Die Temperatur des verdünnten Abgases darf 51,7°C, entsprechend 125 F, nicht überschreiten. Durch die Begrenzung der Temperatur soll sichergestellt werden, dass alle gesundheitlich relevanten PAK an die Partikeln adsorbiert sind. Gemäß der Definition der EPA gelten alle flüssigen oder festen Abgasbestandteile, die auf dem Filter abgeschieden werden, als Partikeln. Die Masse der abgeschiedenen Partikeln wird durch eine Differenzwägung des Filters bestimmt. Neben der Massenbestimmung können die auf dem Filter abgeschiedenen Partikelproben auch für Wirkungsuntersuchungen (s. Kapitel 9) verwendet werden, die Aussagen über das Gefährdungspotenzial der Partikelemissionen ermöglichen.

5.2.1.1 Normen

Die Vorschläge der EPA sind in verschiedene Normen und Richtlinien eingegangen. In der für die Konstruktion eines Abgasverdünnungstunnels maßgeblichen Norm der International Organization for Standardization ISO 8178 sind die genauen Vorschriften zur Bestimmung der Partikelemissionen mittels eines Verdünnungstunnels festgelegt (ISO 8178, 1992). Dort werden mögliche Bauarten dargestellt sowie Konstruktionsgrößen und zu verwendende Messverfahren vorgeschrieben. Der Entwurf zur Europäischen Norm DIN EN 28178 des Deutschen Instituts für Normung ist die deutsche Übersetzung der ISO 8178 (DIN EN 28178, 1993). Dieser Normentwurf dient in der vorliegenden Arbeit als Grundlage für die Konstruktion des Abgasverdünnungstunnels.

Ferner sind die Vorgaben der EPA in die Europäische Regelung ECE-R 49 (ECE-R 49, 1992) und die Richtlinie des Rates der Europäischen Union 88/77/EWG (88/77/EWG, 1992) eingegangen, die beide die Abgasemissionen von Dieselfahrzeugen behandeln. Bezüglich der vorgegebenen Konstruktionsgrößen besteht zwischen allen genannten Normen Übereinstimmung. In der ECE-R 49 und der 88/77/EWG wird jedoch nur jeweils eine Bauart eines sogenannten Vollstrom- und eines Teilstromsystems beschrieben. Die ISO 8178 und die DIN EN 28178 zeigen hingegen eine Vielzahl möglicher Konstruktionen. In jüngerer Zeit wächst zunehmend die Kritik

an dieser kostenintensiven Art der Partikelmessung, weil sie ohne die Nachschaltung weiterer Messgeräte keinen Aufschluss über die Partikelgrößen- und die Partikelanzahlverteilung eines Abgases gibt (Mangelsdorf et al., 1999).

5.2.1.2 Vollstrom- und Teilstromverdünnung

Bei den Bauarten von Abgasverdünnungstunneln wird zwischen Vollstrom- und Teilstrom-Verdünnungssystemen unterschieden.

Bei der Vollstromverdünnung (Abbildung 5.3) wird der gesamte Abgasstrom in den Tunnel geführt, mit Umgebungsluft vermischt und abgekühlt. Um in jedem Betriebszustand des Motors die Temperatur des verdünnten Abgases unter $51,7\text{ °C}$ zu halten, muss ein entsprechend großer Verdünnungsluftvolumenstrom eingeblasen werden. Dies führt zu relativ großen Abmessungen und damit zu hohen Kosten des Verdünnungstunnels.

Mit der Entnahme eines definierten Teilstroms aus dem Abgasstrom lässt sich ein kleinerer Verdünnungstunnel realisieren, da sich auch der benötigte Verdünnungsluftvolumenstrom entsprechend reduziert. Auf diese Weise ist es möglich, transportable und kostengünstigere Verdünnungstunnel zu bauen. Abbildung 5.4 zeigt das Schema eines Teilstrom-Verdünnungstunnels.

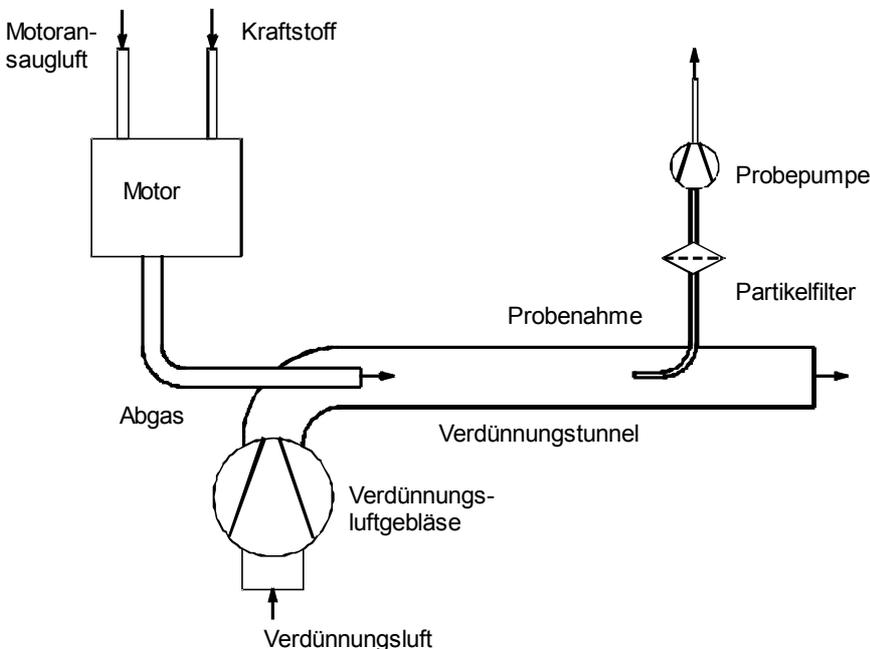


Abbildung 5.3: Schema eines Vollstrom-Verdünnungstunnels mit Teilstromprobenahme

5.2.1.3 Vollstrom- und Teilstromprobenahme

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal der Bauarten von Abgasverdünnungstunneln ist die Art der Probenahme aus dem verdünnten Abgas am Tunnelende. Es gibt Tunnel mit Vollstromprobenahme und Tunnel mit Teilstromprobenahme.

Bei der in Abbildung 5.5 gezeigten Vollstromprobenahme wird das gesamte verdünnte Abgas durch den Partikelfilter gesogen. Mit zunehmend verdünntem Abgasstrom am Tunnelende steigt die erforderliche Größe des Filters und des Sauggebläses hinter dem Filter an.

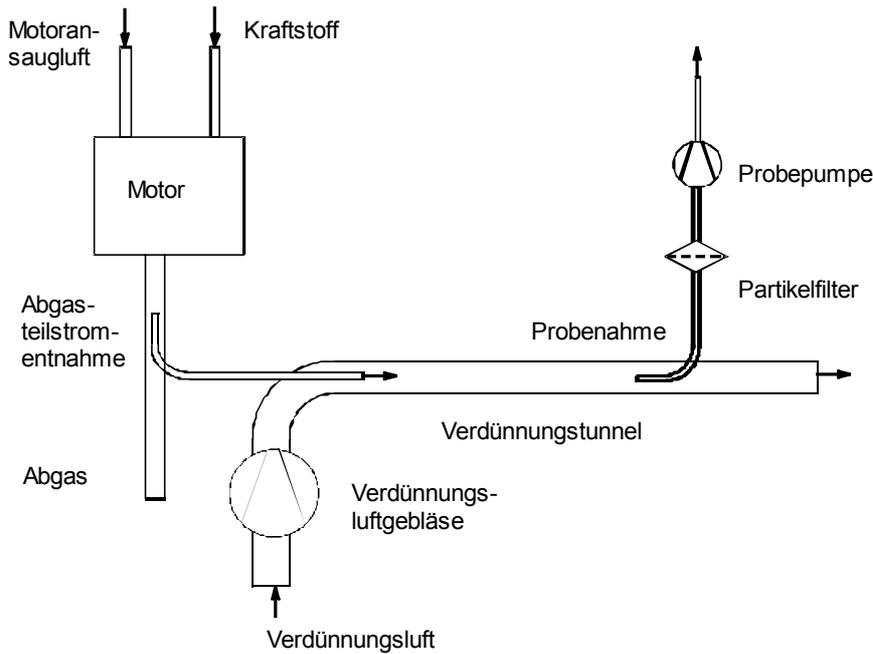


Abbildung 5.4: Schema eines Teilstrom-Verdünnungstunnels mit Teilstromprobenahme

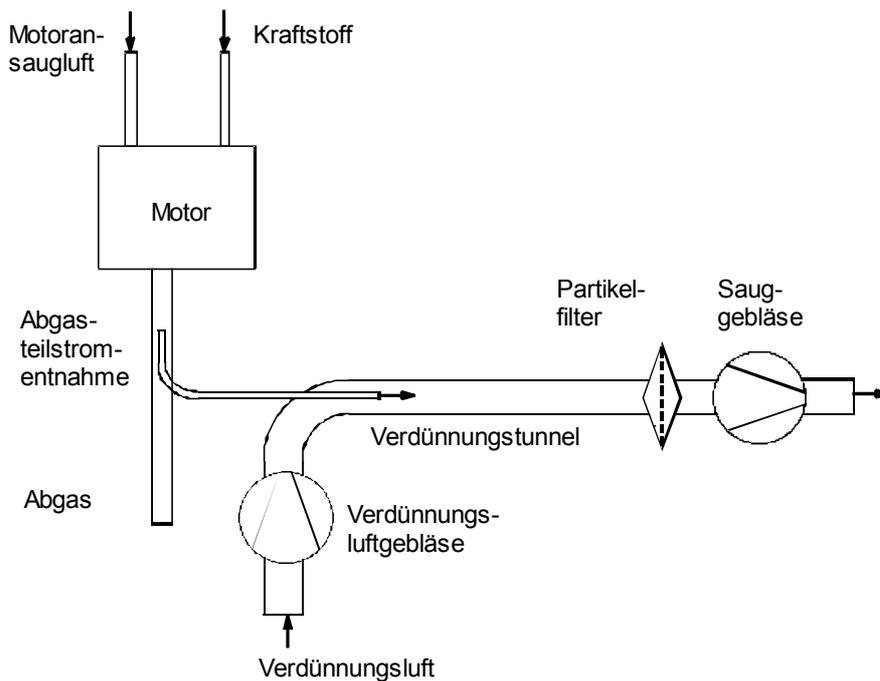


Abbildung 5.5: Schema eines Teilstrom-Verdünnungstunnels mit Vollstromprobenahme

Da deren Abmessungen in der Praxis begrenzt sind, lässt sich diese Bauart nur in Verbindung mit einer Teilstromverdünnung realisieren, bei der ein sehr geringer Anteil des unverdünnten Abgasstroms entnommen wird. Dieser geringe Abgasteilstrom ergibt mit dem entsprechend geringen Verdünnungsluftstrom einen hinreichend kleinen verdünnten Abgasstrom am Tunnelende. Ein Verdünnungstunnel dieser Bauart ist zum Beispiel die Partikelmessanlage der Firma Nova (NOVA, 1992).

Bei der in den Abbildungen 5.3 und 5.4 bereits dargestellten Teilstromprobenahme wird am Ende des Tunnels mittels einer Sonde ein Teilstrom des verdünnten Abgases als Probestrom entnommen. Da ein geringer Anteil des verdünnten Abgasstroms für die Durchführung der Messungen ausreicht, lassen sich entsprechend kleine Probenahmeverrichtungen realisieren.

Durch die Abgasteilstromentnahme und die Teilstromprobenahme reduziert sich die Anlagengröße soweit, dass der gesamte Versuchsstand in einem fahrbaren Messschrank untergebracht werden kann. Daher ist diese Bauart von Verdünnungstunneln die gebräuchlichste. Beispiele sind der Mini-Tunnel der TU Berlin (Gnuschke, 1989) oder der AVL-Mini-Verdünnungstunnel 474 (AVL, 1990).

Der Nachteil dieser Anordnung ist der Aufwand zur Realisierung einer Probenahme, die im Hinblick auf den Partikelgehalt repräsentativ ist. Im folgenden Kapitel wird gezeigt, dass eine nicht repräsentativ durchgeführte Teilstromentnahme eine zusätzliche Fehlerquelle bei der Bestimmung der Partikelemission darstellt.

5.2.1.4 Isokinetische Teilstromentnahme

Bei einem Teilstrom-Verdünnungstunnel mit Teilstromprobenahme muss an zwei Stellen ein Teilstrom mittels einer Sonde aus einem Hauptstrom entnommen werden. Dies ist zum einen die Abgasteilstromentnahme aus dem unverdünnten Abgas und zum anderen die Probenahme aus dem verdünnten Abgas am Tunnelende.

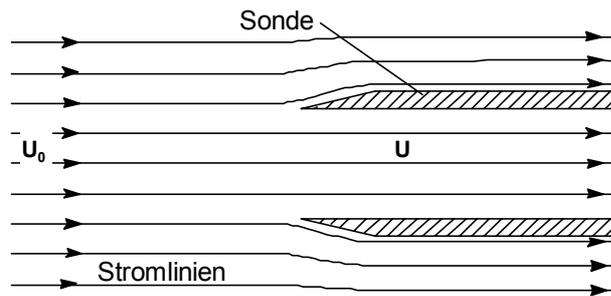
Zur Bestimmung der Partikelemission ist bei einer Teilstromentnahme nicht nur von Bedeutung, dass ein

definierter Teilstrom entnommen wird, sondern auch, dass die Teilstromentnahme hinsichtlich des Partikelgehaltes repräsentativ ist. Eine entscheidende Rolle spielt dabei die Größe der Partikel im Gasstrom.

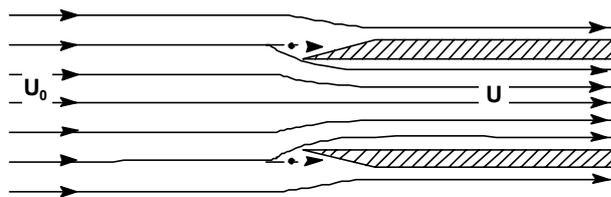
Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, dass 80 bis 90 Massenprozent der Partikel im Dieselmotorenabgas Durchmesser von weniger als $1\ \mu\text{m}$ besitzen (Lipkea und Johnson, 1978; Israel et al., 1982; Hildemann et al., 1991; Lepperhoff et al., 1994; Eggenberger et al., 1994; Jing et al., 1996; Mangelsdorf, 1999).

Bei der Entnahme eines Teilstroms muss nach isokinetischer und nichtisokinetischer Entnahme unterschieden werden. Als isokinetische Entnahme wird die geschwindigkeitsgleiche Entnahme eines Teilstroms aus einem Hauptstrom bezeichnet. Die Geschwindigkeit, mit der der Teilstrom vor, im und nach dem Bereich der Entnahme strömt, ist dabei genauso groß wie die Geschwindigkeit des Hauptstroms.

isokinetische Entnahme ($U=U_0$)



überisokinetische Entnahme ($U>U_0$)



unterisokinetische Entnahme ($U<U_0$)

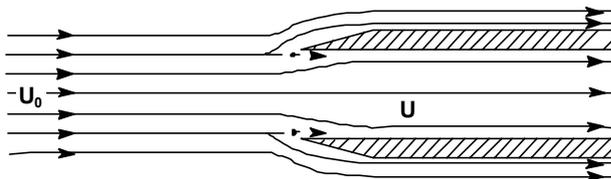


Abbildung 5.6: Strömungsverhältnisse an einer coaxialen Teilstrom-Entnahmesonde (nach Hinds, 1982)

Die Verhältnisse an einer coaxialen Entnahmesonde zeigt Abbildung 5.6. Bei isokinetischer Entnahme werden die Stromlinien nicht gekrümmt. Das heißt, dass die in der Hauptströmung enthaltenen Partikeln nicht abgelenkt werden und somit dem Weg der Stromlinien folgen.

Bei überisokinetischer Entnahme (zu starke Absaugung des Teilstroms) krümmen sich die Stromlinien vor der Sonde nach innen. Größere Partikeln ($> 3\ \mu\text{m}$), die aufgrund ihrer Massenträgheit den Stromlinien nicht mehr folgen können, verlassen den Gasstrom, der in die Entnahmesonde mündet. Umgekehrt gelangen zusätzlich sehr kleine Partikeln ($< 1\ \mu\text{m}$) in die Sonde, da diese der Bewegung des Gases nahezu schlupffrei folgen können. Im Größenspektrum der Partikeln bei überisokinetischer Beprobung sind demnach Partikeln mit kleinen Durchmessern überrepräsentiert.

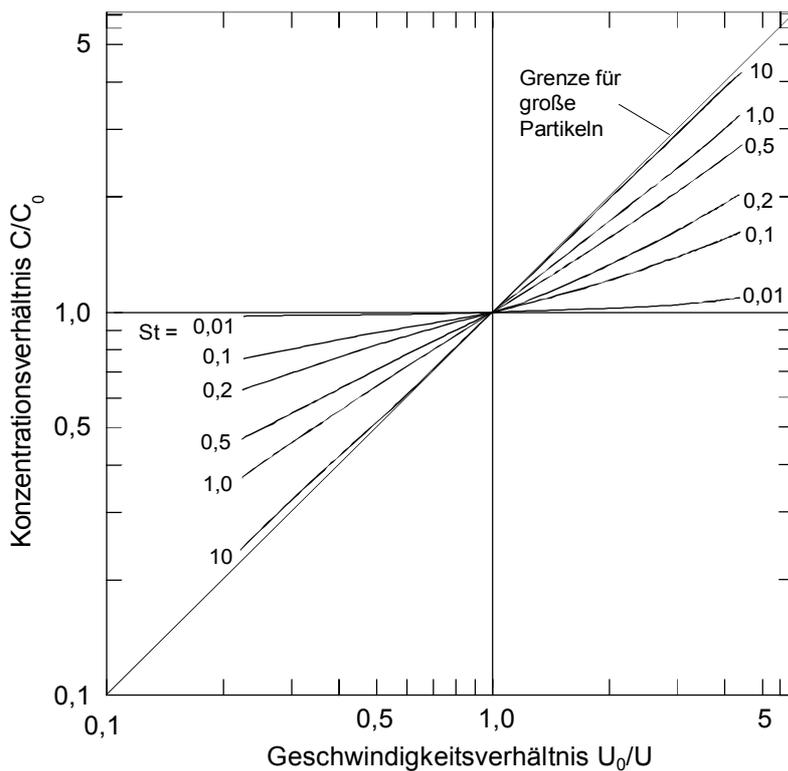


Abbildung 5.7: Einfluss von Strömungsgeschwindigkeit und Partikelgröße auf die Partikelkonzentration im Probestrom (nach Hinds, 1982)

Eine repräsentative Teilstromentnahme, bei der der Partikelgehalt im Teilstrom dem Partikelgehalt im Hauptstrom entspricht, ist also nur bei isokinetischer Entnahme gegeben. Wie bereits oben erläutert, ist die Repräsentativität der Probenahme von den Geschwindigkeitsunterschieden zwischen Teil- und Hauptstrom und der Partikelgröße abhängig. In Abbildung 5.7 ist das Verhältnis C/C_0 der Partikelkonzentration im Teilstrom zur Partikelkonzentration im Hauptstrom über dem Geschwindigkeitsverhältnis U_0/U des Hauptstroms zum Teilstrom für verschiedene Stokeszahlen aufgetragen.

Die Stokeszahl St als Parameter der Geradenschar ist eine dimensionslose Kennzahl zur Charakterisierung des Bewegungsverhaltens einer Partikel auf einer gekrümmten Bahn. Für die Stokeszahl einer sphärischen Partikel, die sich mit der Geschwindigkeit U um einen Kreiszyylinder mit dem Durchmesser D_S bewegt, gilt:

$$St = \frac{\rho_P d_P^2 c_c U}{18 \eta_G D_S} \quad (5.2)$$

- ρ_P : Partikeldichte [kg/m³]
- U : Strömungsgeschwindigkeit [m/s]
- d_P : Partikeldurchmesser [m]
- c_c : Schlupfkorrekturfaktor [-]
- η_G : Dynamische Viskosität des Gases [g/ms]
- D_S : Durchmesser eines Kreiszyinders [m]

Bei unterisokinetischer Entnahme (zu schwache Absaugung des Teilstroms) erfolgt ein Aufstau der Strömung vor der Sonde, die Stromlinien sind aufgeweitet. In diesem Fall treffen große Partikeln in die Entnahmesonde, kleine Partikeln folgen hingegen der Strömungsumlenkung nach außen und werden nicht gesammelt, so dass das Größenspektrum der Aerosolprobe zu größeren Durchmessern verschoben ist (Lipkea und Johnson, 1978).

Kleine Stokeszahlen bedeuten, dass die Partikeln der Stromlinien folgen. Mit größer werdender Stokeszahl widersetzen sich die Partikeln zunehmend einer aufgezwungenen Änderung der Strömungsrichtung. Eine etwas ausführlichere Beschreibung der Grundlagen für die Partikelprobenahme geben Prieger et al. (1996).

Für die Verhältnisse an den Teilstrom-Entnahmestellen, wie sie sich bei dem im Rahmen des Projektes entwickelten Abgasverdünnungstunnel ergaben, wurden die Stokeszahlen berechnet. Für einen Partikeldurchmesser von 1 μm liegt die Stokeszahl im ungünstigsten Fall (d. h. bei dem maximal zu erwartenden Abgasmassenstrom) bei 0,0157 für die Abgasteilstromentnahme und bei 0,0056 für die Teilstromprobenahme. Aus Abbildung 5.7 geht hervor, dass bei diesen Stokeszahlen auch für nicht isokinetische Verhältnisse eine repräsentative Probe entnommen wird (das Konzentrationsverhältnis C/C_0 ist hier annähernd gleich eins, unabhängig vom Geschwindigkeitsverhältnis). Da der überwiegende Teil der Partikeln im DK-Abgas Durchmesser von weniger als 1 μm besitzt, ist im DK-Betrieb bei einer Abweichung von der Isokinetik nicht mit einer Verfälschung der Messwerte zu rechnen. Das Abgasverdünnungssystem sollte jedoch auch an RME-betriebenen Motoren eingesetzt werden, bei denen größere Partikeln nicht ausgeschlossen werden konnten (Krahl et al., 1993). Bei einem angenommenen Partikeldurchmesser von

10 µm ergeben sich Stokeszahlen von 1,57 bzw. 0,56. Für einen Partikeldurchmesser von 25 µm betragen die Stokeszahlen bereits 9,81 bzw. 3,53. Wie aus Abbildung 5.7 hervorgeht, ist bei diesen Stokeszahlen mit einer erheblichen Abweichung des Partikelgehalts im Probenstrom von dem des Hauptstroms zu rechnen.

Da die Abgasverdünnungsanlage sowohl für DK- als auch für RME-Abgas eingesetzt werden sollte, wurde aufgrund der ungeklärten Partikelgrößenverteilung eine isokinetische Teilstromentnahme aus unverdünntem und verdünntem Abgas vorgesehen.

Bei vielen bereits ausgeführten Verdünnungstunneln gemäß EPA dient die Einstellung einer isokinetischen Teilstromentnahme in erster Linie jedoch nicht der repräsentativen Entnahme, sondern dem Rückschluss vom Abgasteilmassenstrom auf den Abgasgesamtmassenstrom. Dieser Zusammenhang wird in den folgenden Kapiteln näher beschrieben.

5.2.2 Anforderungen an das Abgasverdünnungssystem

Der Abgasverdünnungstunnel sollte sowohl am Farymann-Versuchsmotor (0,29 l Hubvolumen) als auch am Fendt-Schlepper (4,1 l Hubvolumen) eingesetzt werden können (s. Kapitel 5.1). Beide Motoren sind hinsichtlich ihrer Abgasmassenströme sehr unterschiedlich: Der Abgasmassenstrom des Fendt-Schleppers ist um den Faktor 10 größer als der des Farymann-Versuchsmotors. Weiterhin soll die Abgasteilstromentnahme und die Entnahme der Probe aus dem verdünnten Abgas isokinetisch erfolgen.

Um den Partikelverlust möglichst klein zu halten, mussten Bögen, schroffe Querschnittsänderungen und Einbauten auf dem Weg der Partikel vermieden werden. Diese Forderungen sind bereits in der Norm DIN EN 28178 enthalten.

Der zu konstruierende Abgasverdünnungstunnel war so auszulegen, dass sowohl der 5-Punkte-Test als auch der 8-Stufen-Test (s. Kapitel 3) als Motortestverfahren angewendet werden können. Von Bedeutung sind dabei der maximale zu erwartende Abgasmassenstrom und dessen Temperatur. Diese Werte hängen vom Betriebspunkt des Motors ab.

Die sich im einzelnen ergebenden Anforderungen sind nachfolgend noch einmal aufgelistet:

- Abgasverdünnungstunnel nach EPA mit Verdünnung und Abkühlung des Abgases durch Umgebungsluft
- Einhaltung der Vorschriften der Norm DIN EN 28178
- Teilstromverdünnung für beide Versuchsmotoren mit einem Verdünnungstunnel
- Teilstromprobenahme aus dem Tunnel
- isokinetische Abgasteilstromentnahme und isokinetische Probenahme
- Minimierung des Partikelverlusts

- Vermeidung von Wasserdampfkondensation im Tunnel
- hohe Messgenauigkeit
- vielfältige Anschlussmöglichkeiten zur Probenahme aus dem verdünnten und unverdünnten Abgas
- geringe Abmessungen der Versuchsanlage, so dass diese am beengten Prüfstand für Einzylinder-Motoren eingesetzt werden kann
- leichte Transportierbarkeit der Versuchsanlage und Anpassung an die verschiedenen Prüfstände bzw. Motoren
- einfache Wartung und Reinigung der Anlage durch leichte Demontierbarkeit aller Bauteile
- weitgehende Möglichkeiten zur nachträglichen Modifikation der Anlagenkonstruktion, um eine eventuell notwendige Funktionsoptimierung einfach durchführen zu können
- Auslegung dahingehend, dass die Abgasmassenströme und Abgastemperaturen, wie sie bei den vorhandenen Versuchsmotoren in den Betriebspunkten des 5-Punkte-Tests und des 8-Stufen-Test auftreten, von der Anlage "verarbeitet" werden können
- Möglichkeit der Anpassung an größere Motoren
- Steuerung und Regelung der Anlage von Hand
- Unterstützung des Anlagenbedieners und Auswertung der Ergebnisse durch ein Computerprogramm.

5.2.3 Ausgangsdaten

Zur Auslegung eines Verdünnungstunnels werden die Abgasmassenströme und Abgastemperaturen der beiden Versuchsmotoren benötigt. Ferner sind Angaben über den Wasserdampf- und den CO₂-Anteil im unverdünnten Abgas erforderlich. Für die Auslegungsrechnung ist es ausreichend, wenn für die genannten Daten der jeweils zu erwartende Größt- und Kleinstwert bekannt sind. Diese Daten sind in Tabelle 5.4 aufgeführt.

Die zur Bestimmung dieser Daten verwendete Messtechnik, die auch beim Betrieb des Abgasverdünnungstunnels zum Einsatz kommt, ist in Kapitel 5.2.4 beschrieben.

Im oberen Teil der Tabelle 5.4 sind die Daten für die beiden extremen Motorbetriebspunkte des 5-Punkte-Tests zusammengestellt. Das sind der Leerlaufbetriebspunkt E und der Betriebspunkt A (hohe Teillast). Die weiteren Punkte des 5-Punkte-Tests B, C und D liegen hinsichtlich der Ausgangsdaten zwischen den Werten der Punkte A und E, so dass sie für die Auslegungsrechnung nicht berücksichtigt werden müssen.

Um eine größere Sicherheit bei der Auslegung zu erreichen, wurde die Bandbreite der Ausgangsdaten erweitert. Dazu wurden die gemessenen Ausgangsda-

ten rechnerisch vergrößert bzw. verkleinert. Welche Größen sich entscheidend auswirken, zeigte sich erst im Verlauf der konstruktiven Auslegung des Abgasverdünnungstunnels, die in Kapitel 5.2.5 beschrieben wird. Dementsprechend wurden die Werte verschieden stark variiert, um ihrem Einfluss gerecht zu werden. So wurde z.B. der einflussreiche Wert der

Abgastemperatur des Farymann-Versuchsmotors um 30 % erhöht, wohingegen der eher unbedeutende maximale Wasserdampfanteil im Abgas nur geringfügig verändert wurde. Die so berechneten Motorbetriebswerte werden als möglicher Minimalwert "Min" und möglicher Maximalwert "Max" bezeichnet und sind im unteren Teil der Tabelle 5.4 dargestellt.

Tabelle 5.4: Ausgangsdaten für die Auslegungsrechnung

	Abgasmassenstrom \dot{m}_{AG} [g/s]	Abgastemp. t_{AG} [°C]	CO ₂ -Anteil y_{CO_2} [%]	Wasseranteil y_{H_2O} [%]
Fendt A	80	422	9,5	9,5
Fendt E	34	90	1,4	1,4
Farymann A	6,7	248	9,3	9,3
Farymann E	3,1	60	2,5	2,5
Fendt Max	88	470	9,8	9,8
Fendt Min	31	72	1,2	1,2
Farymann Max	7,4	320	9,5	9,5
Farymann Min	2,8	50	2,0	2,0

Angewendet werden können das Verfahren mit Differenzdrucksonde, das Differenzmassenstrom-Verfahren oder das Leitgasverfahren (CO₂-Verfahren).

Die Wahl fiel auf das Leitgasverfahren, das die Abnahme des CO₂-Anteils des Abgases bei der Verdünnung mit Umgebungsluft ausnutzt.

Der CO₂-Anteil des Messgases wird verfahrensbedingt im trockenen Gas, d.h. nach Abscheidung des Wasserdampfanteils bestimmt. Für die Berechnung des Verdünnungsverhältnisses aus den jeweiligen CO₂-Anteilen wird jedoch der CO₂-Anteil im feuchten Gas benötigt. Die Umrechnung trocken - feucht erfolgt über die Verbrennungsrechnung. Diese wird in ihren Einzelschritten von Krahl et al. (1997) vorgestellt.

Partikelemission

Bei den Messungen mit einem Abgasverdünnungstunnel wird unter anderem der Partikelmassenstrom ermittelt, der beim Betrieb eines Motors in einem bestimmten Lastpunkt emittiert wird. Da diese Größe - bedingt durch das Prinzip des Abgasverdünnungstunnels - nicht direkt gemessen werden kann, muss eine Umrechnung erfolgen.

Zur Herleitung der Gleichung, mit der die Berechnung des Partikelmassenstroms erfolgt, wird der Weg vom Partikelfilter zurück zum unverdünnten Abgasstrom betrachtet.

5.2.4 Mess- und Berechnungsverfahren

Das Messverfahren zur Ermittlung des Verdünnungsverhältnisses ist bestimmend für die konstruktive Auslegung der Anlage. Daher wurde die Entscheidung über das zu wählende Verfahren an den Beginn aller weiteren Überlegungen gestellt. Nach Maßgabe der einschlägigen Fachliteratur kann das Verdünnungsverhältnis über den Differenzdruck, den Differenzmassenstrom oder die Messung der Konzentration eines Leitgases bestimmt werden (Röthele, 1982; Gnuschke, 1989).

Der Massenanteil der Partikeln in der Probe wird durch die Bestimmung der Massendifferenz des Filters vor und nach der Messung und durch die Bestimmung der Probemasse, die während der Messung durch den Filter geströmt ist, ermittelt. Da die Partikelmasse wesentlich kleiner als die Probemasse ist, kann der Probemassenstrom auch hinter dem Filter bestimmt werden, ohne dass dadurch das Messergebnis nennenswert verfälscht wird. Der Massenanteil der Partikeln in der Probe $x_{part,PR}$ ist das Verhältnis der $m_{part,Filter}$ Masse der Partikeln, die auf dem Filter abgeschrieben wurde, zur gesamten Probemasse m_{PR} , die während der Messung durch den Filter geströmt ist:

$$x_{part,PR} = \frac{m_{part,Filter}}{m_{PR}} \quad (5.3)$$

Der Massenanteil der Partikeln am Tunnelende ist das Verhältnis des Partikelmassenstroms am Tunnelende $\dot{m}_{part,TE}$ zum Gesamtmassenstrom \dot{m}_{TE} am Tunnelende. Der Massenanteil der Partikeln am Tunnelende ist unter der Voraussetzung, dass die Probenahme repräsentativ hinsichtlich der Partikelbeladung (isokinetisch) erfolgt, gleich dem Massenanteil der Partikeln in der Probe:

$$x_{part,TE} = \frac{\dot{m}_{part,TE}}{\dot{m}_{TE}} = x_{part,PR} \quad (5.4)$$

Das Verdünnungsverhältnis q ist das Verhältnis des Gesamtmassenstroms am Tunnelende zum Abgasteilmassenstrom. Bestimmt wird es durch das beschriebene CO_2 -Verfahren:

$$q = \frac{\dot{m}_{TE}}{\dot{m}_{AG-T}} \quad (5.5)$$

Der Massenanteil der Partikeln im Abgasteilstrom ist das Verhältnis des Partikelmassenstroms im Abgasteilstrom zum gesamten Abgasteilmassenstrom:

$$x_{part,AG-T} = \frac{\dot{m}_{part,AG-T}}{\dot{m}_{AG-T}} \quad (5.6)$$

Nach der Berechnungsvorschrift der EPA ergibt sich unter Verwendung der Gleichungen (5.4) bis (5.6) der Massenanteil der Partikeln im Abgasteilstrom aus dem Produkt des Massenanteils der Partikeln am Tunnelende und des Verdünnungsverhältnisses:

$$x_{part,AG-T} = q \cdot x_{part,TE} \quad (5.7)$$

Der Massenanteil der Partikeln im Abgasgesamtstrom ist das Verhältnis des Partikelmassenstroms zum Abgasgesamtmassenstrom. Letzterer wird mit den im nachfolgenden Kapitel 5.2.4.3 beschriebenen Messverfahren ermittelt. Unter der Voraussetzung, dass die Abgasteilstromentnahme repräsentativ hinsichtlich der Partikelbelastung erfolgt (isokinetisch), ist der Massenanteil der Partikeln im Abgasgesamtstrom gleich dem Massenanteil der Partikeln im Abgasteilstrom:

$$x_{part,AG} = \frac{\dot{m}_{part,AG}}{\dot{m}_{AG}} = x_{part,AG-T} \quad (5.8)$$

Der Partikelmassenstrom aus dem Abgas eines Motors bei einem bestimmten Lastpunkt ergibt sich dann aus den Gleichungen (5.3) bis (5.8) zu:

$$\dot{m}_{part,AG} = q \cdot \frac{m_{part,Filter}}{m_{PR}} \cdot \dot{m}_{AG} \quad (5.9)$$

Wenn die Partikelemission auf die vom Motor abgegebene Arbeit P_{mot} bezogen wird, muss der momentane Partikelmassenstrom nach Gleichung (5.9) durch die bei der Messung eingestellte Motorleistung dividiert werden. Für die spezifische Partikelemission E_{part} gilt also:

$$E_{part} = \frac{\dot{m}_{part,AG}}{P_{mot}} \quad (5.10)$$

5.2.4.1 Ermittlung des Abgas- und Verdünnungsluft-Massenstroms

Da der Abgasmassenstrom aufgrund der Teilchenbelastung des Abgases und der hohen Abgastemperaturen nicht direkt gemessen werden kann, erfolgt seine Bestimmung über die Massenbilanz am Motor durch die Messung des Kraftstoffmassenstroms und des Ansaugluftmassenstroms.

Der Kraftstoffmassenstrom wird gravimetrisch am Motorenprüfstand bestimmt. Dieses Gerät befindet sich zwischen dem Kraftstoffvorratsbehälter und dem Motor.

Der Ansaugluftmassenstrom und der Verdünnungsluftmassenstrom werden durch Bestimmung von Volumenstrom und Dichte der Ansaug- bzw. Verdünnungsluft ermittelt. Die Vorgehensweise wird nachfolgenden detailliert beschrieben.

Volumenstrommessung

Die Anforderungen an die Volumenstrommessung sind geringer Druckverlust, hohe Messgenauigkeit, einfache Durchführung der Messung und nach Möglichkeit die Verwendung vorhandener Geräte.

Volumenstrommessung am Schlepper-Prüfstand:

Für die Messung des relativ großen Ansaugluftvolumenstroms von Schlepper-Motoren wurde eine Messvorrichtung gefertigt, die aus einem Messrohr und einem nachfolgenden Beruhigungsbehälter besteht, Abbildung 5.8.

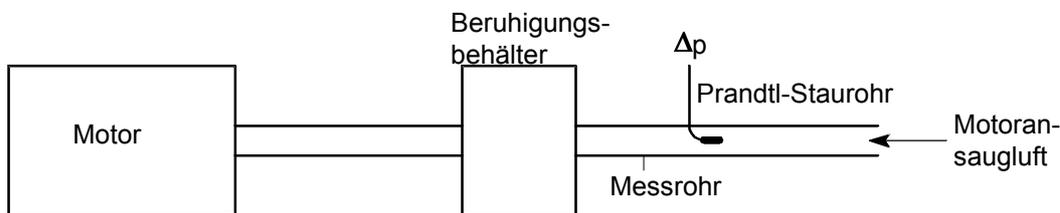


Abbildung 5.8: Volumenstrommessung am Schlepper-Prüfstand

Der Beruhigungsbehälter dient zur Verringerung der bei Kolbenmotoren unvermeidlichen Pulsation in der Ansaugluftstrecke. Im Messrohr wird in der Rohrachse ein Prandtl-Staurohr angeordnet. Mit diesem

wird der dynamische Druck der Strömung abgenommen. Ein Aufnehmer, der mit dem Differenzdruck beaufschlagt wird, wandelt diesen in eine proportionale Ausgangsspannung um, die anschließend zur Anzeige

gebracht wird. Aus dem Wert des dynamischen Drucks lässt sich der Volumenstrom im Messrohr berechnen.

Der dynamische Druck ist gleich der Differenz zwischen dem Gesamtdruck der Strömung, der mit der vorderen Bohrung des Prandtl-Staurohrs aufgenommen wird, und dem statischen Druck, der mit den seitlichen Bohrungen aufgenommen wird:

$$\Delta p = p_{ges} - p_{stat} = \frac{\rho}{2} \cdot v^2 \quad (5.11)$$

Für den Volumenstrom im Messrohr gilt mit dem Messrohrinnendurchmesser D und der mittleren Strömungsgeschwindigkeit:

$$\dot{V} = \pi \cdot \frac{D_i^2}{4} \cdot v_m \quad (5.12)$$

Wie in Abbildung 5.9 schematisch dargestellt, liegt über dem Rohrquerschnitt ein symmetrisches Geschwindigkeitsprofil vor. Das Prandtl-Staurohr befindet sich in der Mittelachse des Messrohrs, hier ist die Geschwindigkeit am größten.

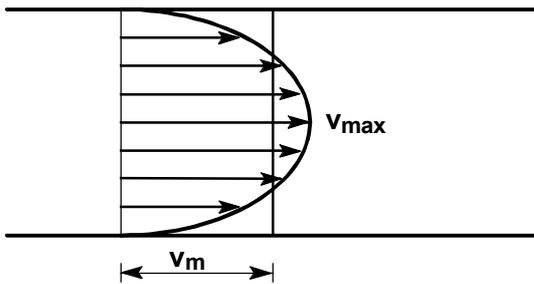


Abbildung 5.9: Geschwindigkeitsprofil der Rohrströmung

Der Zusammenhang zwischen der gemessenen maximalen Geschwindigkeit in der Rohrachse und der gesuchten mittleren Geschwindigkeit wird durch den noch zu bestimmenden Faktor α hergestellt.

$$v_{max} = \alpha \cdot v_m \quad (5.13)$$

Aus den Gleichungen (5.11) bis (5.13) ergibt sich der Volumenstrom zu:

$$\dot{V} = \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta p}{\rho} \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\pi \cdot D_i^2}{4}} \quad (5.14)$$

Zur Bestimmung des Faktors α muss der Verlauf des Geschwindigkeitsprofils bzw. die mittlere Geschwindigkeit ermittelt werden.

Nach Prandtl und v. Karman (Zierep, 1990) kann dieses Profil einer hier vorliegenden turbulenten Strömung durch das sogenannte 1/7-Potenzgesetz beschrieben werden. Es lautet mit a als dem Abstand von der Rohrwand und b als dem Exponenten des Strömungsprofils:

$$v = v_{max} \cdot \left(\frac{2 \cdot a}{D_i} \right)^b \quad (5.15)$$

Durch Integration über dem Geschwindigkeitsprofil bis zur Rohrmitte kann der Faktor α in Abhängigkeit des Exponenten b berechnet werden:

$$\alpha = b + 1 \quad (5.16)$$

Der Exponent b hängt von der sogenannten Reynoldszahl und der Oberflächenrauigkeit der Rohrwand ab. Die Reynoldszahl ist eine geschwindigkeitsproportionale, dimensionslose Kennziffer zur Beschreibung einer Strömung. Eine genaue theoretische Vorhersage des Exponenten b und damit des Faktors α ist nicht möglich. Für eine mittlere Reynoldszahl von 10^5 beträgt nach Zierep (1990) der Exponent b etwa $1/7$; daher der Name "1/7-Potenzgesetz". Mit wachsender Reynoldszahl wird der Exponent b kleiner (Zierep, 1990).

Damit reduziert sich das Problem bei der Bestimmung des Faktors α auf die Bestimmung des Exponenten b . Dazu wurde durch Verschieben des Prandtl-Staurohrs (senkrecht zur Rohrlängsachse, Abbildung 5.9) das Geschwindigkeitsprofil im Messrohr aufgenommen und graphisch dargestellt. Durch Variation des Wertes für den Exponenten b wurden die aufgenommenen Punkte des Strömungsprofils durch eine Funktion in Gestalt von Gleichung (5.15) angenähert. Die größte Unsicherheit bei dieser Vorgehensweise lag dabei im Bereich nahe an der Rohrwand, wo Strömungseinflüsse am Staurohr die Messung verfälschen.

Im Betrieb des Motors im Leerlauf mit einem entsprechend kleinen Ansaugluftvolumenstrom wurde der Exponent $b_{\text{Leerlauf}} = 1/10$ ermittelt. Im Betrieb des Motors mit Nenndrehzahl und einem entsprechend großen Volumenstrom wurde $b_{\text{Nenn}} = 1/9$ ermittelt. Für den größeren Volumenstrom, d.h. bei einer höheren Reynoldszahl wurde also ein größerer Exponent bestimmt, obwohl gemäß Zierep (1990) ein kleinerer Exponent zu erwarten war. Dies zeigt die relativ große Ungenauigkeit bei der Ermittlung des Strömungsprofils bzw. des Faktors α .

Die Ansaugluftmessungen, die nur zur Aufnahme der Ausgangswerte für die Konstruktion dienen, erforderten keine hohe Messgenauigkeit. Deshalb war es dort zulässig, für den ganzen Bereich zwischen dem Leerlauf-Ansaugluftvolumenstrom und dem Ansaugluftvolumenstrom bei Nenndrehzahl einen Exponenten $b = 1/9,5$ zu wählen. Damit ergibt sich ein Faktor $\alpha = 1,105$.

Um die Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Faktors α zu umgehen, wird die oben beschriebene Messvorrichtung mit einem Drehkolbengaszähler kalibriert, der zur Messung des Verdünnungsluftvolumenstroms beschafft wurde.

Bestimmung der Luftdichte

Zur Umrechnung des Ansaugluft- und Verdünnungsluftvolumenstroms in einen Massenstrom muss die Dichte der angesaugten Luft bekannt sein. Die Luftdichte wird rechnerisch aus den gemessenen Werten von Temperatur, Druck und Feuchtigkeit ermittelt.

Die Bestimmung der Temperatur und der Feuchtigkeit erfolgte durch ein Handpsychrometer. Der Druck, der gleich dem Umgebungsdruck ist, wurde mit einem Barometer gemessen.

Zur Berechnung der Luftdichte wird ideales Gasverhalten vorausgesetzt. Die Dichte der feuchten Luft $\rho_{L,f}$ ist der Kehrwert des entsprechenden spezifischen Volumens. Mit der noch unbekanntem Molmasse der feuchten Luft ergibt sich aus der Zustandsgleichung idealer Gase:

$$\rho_{L,f} = \frac{p_{ges}}{R \cdot T} \cdot M_{L,f} \quad (5.17)$$

Zur Bestimmung der Molmasse der feuchten Luft muss die Zusammensetzung der feuchten Luft bekannt sein. Dazu wird zuerst der Volumenanteil des Wasserdampfs aus der gemessenen Luftfeuchtigkeit berechnet.

Die Luftfeuchtigkeit ϕ ist definiert als das Verhältnis des Wasserdampfpartialdrucks zum Sättigungspartialdruck des Wasserdampfes:

$$\phi = \frac{p_{H_2O}}{p_{s,H_2O}} \quad (5.18)$$

Der Wasserdampfpartialdruck im Verhältnis zum Gesamtdruck entspricht der Wasserdampfstoffmenge im Verhältnis zur Gesamtstoffmenge. Bei idealen Gasen ist dieses Verhältnis gleich dem Volumenanteil. Der Index *restgem* dient als Kennzeichnung für das trockene Gasgemisch ohne den Wasserdampfanteil:

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{ges}} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{restgem}} = y_{H_2O} \quad (5.19)$$

Der Sättigungspartialdruck des Wasserdampfes lässt sich aus folgender Näherung berechnen (Wust, 1986, G 3.1 - 14):

$$\frac{p_{s,H_2O}(t)}{mbar} = e^{\left[(n10) \cdot \left(k_1 - \frac{k_2}{\theta} - k_3 \cdot \theta + k_4 \cdot \theta^2 \right) \right]} \quad (5.20)$$

mit

$$\theta = 1 + \frac{t}{^{\circ}C \cdot 273,15} \quad (5.21)$$

und den Koeffizienten $k_1 = 12,82778$, $k_2 = 10,11408$, $k_3 = 2,357778$ und $k_4 = 0,4300278$.

Damit kann der Volumenanteil des Wasserdampfes in der feuchten Luft mit den Gleichungen (5.19) bis

(5.21) aus den Messwerten Druck, Temperatur und Feuchtigkeit berechnet werden.

Die weiteren Bestandteile der feuchten Luft können über die bekannte Zusammensetzung der trockenen Luft bestimmt werden. Der Volumenanteil des Sauerstoffs in trockener Luft beträgt 20,948 Vol. % und der des Luftstickstoffs 79,052 Vol. % (Wust, 1986). Der Ausdruck Luftstickstoff bezeichnet dabei den Anteil des reinen Stickstoffs erweitert um den Anteil der Edel- und Spurengase, die in der Luft enthalten sind.

Beim Hinzufügen eines Wasserdampfanteils zur trockenen Luft verringern sich die Volumenanteile der Bestandteile der trockenen Luft um den Faktor $(1 - y_{H_2O})$:

$$y_{O_2,f} = 0,20948 \cdot (1 - y_{H_2O}) \quad (5.22)$$

$$y_{N_2,f} = 0,79052 \cdot (1 - y_{H_2O}) \quad (5.23)$$

Mit der nun bekannten Zusammensetzung der feuchten Luft kann ihre Molmasse bestimmt werden. Sie ergibt sich aus den Molmassen ihrer Bestandteile gewichtet mit dem jeweiligen Volumenanteil. Die Molmasse des Sauerstoffs M_{O_2} beträgt 32,000 kg/kmol, die des Luftstickstoffs M_{N_2} 28,160 kg/kmol und die des Wasserdampfes M_{H_2O} 18,016 kg/kmol:

$$M_{L,f} = y_{O_2} \cdot M_{O_2} + y_{N_2} \cdot M_{N_2} + y_{H_2O} \cdot M_{H_2O} \quad (5.24)$$

Damit kann die Dichte der feuchten Luft nach Gleichung (5.17) berechnet werden.

5.2.4.2 Verbrennungsrechnung

Durch die Verbrennungsrechnung sollen die Volumenanteile des Kohlendioxids und des Wasserdampfes im Motorenabgas ermittelt werden. Diese Werte werden für die Umrechnung des CO₂-Anteils in der Probe vom trockenen in den feuchten Zustand, für die Bestimmung des Taupunkts der Wasserdampfkondensation im Tunnel sowie zur Vorausberechnung des zu erwartenden CO₂-Anteils im verdünnten Abgas benötigt.

Zunächst werden die an der Verbrennung beteiligten Stoffe aus der Kraftstoff- und Ansaugluftzusammensetzung bestimmt.

Als Kraftstoff können prinzipiell Dieseldieselkraftstoff, Rapsölmethylester sowie Gemische aus beiden Kraftstoffen eingesetzt werden. Bei Gemischen wird die Kraftstoffzusammensetzung in Massenanteilen (0 bis 100 %) Dieseldieselkraftstoff bzw. RME angegeben:

$$x_{DK} = \frac{m_{DK}}{m_{DK} + m_{RME}} \quad (5.25)$$

$$x_{RME} = \frac{m_{RME}}{m_{DK} + m_{RME}} \quad (5.26)$$

Mit der mittleren Zusammensetzung von Diesellochstoff (86,36 Gew. % Kohlenstoff, 13,44 Gew. % Wasserstoff) und von Rapsölmethylester (79,96 Gew. % Kohlenstoff, 12,77 Gew. % Wasserstoff, 7,27 Gew. % Sauerstoff) (s. Tabelle 6.1) ergeben sich folgende an der Verbrennung beteiligten Kraftstoffmassenströme, wobei der Index KS Kraftstoff bedeutet:

$$\dot{m}_{C,KS} = (0,8636 \cdot x_{DK} + 0,7996 \cdot x_{RME}) \cdot \dot{m}_{KS} \quad (5.27)$$

$$\dot{m}_{H_2,KS} = (0,1344 \cdot x_{DK} + 0,1277 \cdot x_{RME}) \cdot \dot{m}_{KS} \quad (5.28)$$

$$\dot{m}_{O_2,KS} = 0,0727 \cdot x_{RME} \cdot \dot{m}_{KS} \quad (5.29)$$

Die zugehörigen Stoffmengenströme ergeben sich aus der Division der Massenströme durch die jeweilige Molmasse. Die Molekülmassen betragen für die verschiedenen Stoffe in kg/kmol: Kohlenstoff 12,010; Wasserstoff 2,016; Sauerstoff 32,000:

$$\dot{n}_j = \frac{\dot{m}_j}{M_j} \quad (5.30)$$

Zur Bestimmung der Stoffmengenströme der Bestandteile der Motoransaugluft werden gemäß Kapitel 5.2.4.3 der ermittelte Massenstrom, die Zusammensetzung und die Molmasse der feuchten Motoransaugluft verwendet.

Der Gesamtstoffmengenstrom der Ansaugluft wird mit Gleichung (5.30) berechnet. Die Stoffmengenströme der einzelnen Komponenten Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf ergeben sich aus den Volumenanteilen nach den Gleichungen (5.19), (5.22) und (5.23).

Damit sind die Stoffmengenströme aller an der Verbrennung beteiligten Stoffe bekannt. Aus der chemischen Umsetzung während der Verbrennung ergibt sich, dass pro Mol Kohlenstoff ein Mol Sauerstoff verbraucht wird und ein Mol Kohlendioxid entsteht. Pro Mol Wasserstoff wird ein halbes Mol Sauerstoffmoleküle verbraucht und ein Mol Wasserdampf entsteht. Dabei wird vorausgesetzt, dass eine vollständige Verbrennung stattfindet. Es ergeben sich folgende Stoffmengenströme im Abgas; der Index MASL bedeutet Motoransaugluft:

$$\dot{n}_{CO_2,AG} = \dot{n}_{C,KS} \quad (5.31)$$

$$\dot{n}_{H_2O,AG} = \dot{n}_{H_2,KS} \quad (5.32)$$

$$\dot{n}_{O_2,AG} = \dot{n}_{O_2,KS} + \dot{n}_{O_2,MASL} - \dot{n}_{C,KS} - 0,5 \cdot \dot{n}_{H_2,KS} \quad (5.33)$$

$$\dot{n}_{N_2,AG} = \dot{n}_{N_2,MASL} \quad (5.34)$$

Der gesamte Abgasstoffmengenstrom \dot{n}_{AG} ist die Summe der Komponenten. Die Volumenanteile y_{CO_2} und y_{H_2O} der interessierenden Größen Kohlendioxid und Wasserdampf ergeben sich nach:

$$y_{CO_2,AG} = \frac{\dot{n}_{CO_2,AG}}{\dot{n}_{AG}} \quad (5.35)$$

$$y_{H_2O,AG} = \frac{\dot{n}_{H_2O,AG}}{\dot{n}_{AG}} \quad (5.36)$$

5.2.4.3 Ermittlung des Verdünnungsverhältnisses

Das Verdünnungsverhältnis wurde bereits in Kapitel 5.2.4 definiert (Gleichung (5.5)). Das Verdünnungsverhältnis wird allein durch Messung der CO_2 -Anteile im unverdünnten Abgas, im verdünnten Abgas und in der Verdünnungsluft bestimmt. Zur Herleitung der Berechnungsgleichung müssen die Massenstrombilanzen für die Gesamtmassenströme und die CO_2 -Massenströme am Eintritt des Abgasteilstroms in den Tunnel aufgestellt werden.

Allgemein gilt für einen CO_2 -Massenstrom, der Bestandteil eines Gesamtmassenstroms ist:

$$\dot{m}_{CO_2,j} = x_{CO_2,j} \cdot \dot{m}_{ges,j} \quad (5.37)$$

Die Massenstrombilanzen am Eintritt des Abgasteilmassenstroms in den Tunnel lauten:

$$\dot{m}_{AG-T} + \dot{m}_{VL} = \dot{m}_{TE} \quad (5.38)$$

$$\dot{m}_{CO_2,AG-T} + \dot{m}_{CO_2,VL} = \dot{m}_{CO_2,TE} \quad (5.39)$$

Damit lässt sich Gleichung (5.5) wie folgt ausdrücken:

$$q = \frac{\dot{m}_{TE}}{\dot{m}_{AG-T}} = \frac{\dot{m}_{AG-T} + \dot{m}_{VL}}{\dot{m}_{AG-T}} \quad (5.40)$$

Unter Verwendung der linken Seite von Gleichung (5.40), von Gleichung (5.37) und von Gleichung (5.39) ergibt sich:

$$q = \frac{x_{CO_2,TE} \cdot \dot{m}_{TE}}{x_{CO_2,TE} \cdot \dot{m}_{AG-T}} \quad (5.41)$$

$$q = \frac{\dot{m}_{CO_2,TE}}{x_{CO_2,TE} \cdot \dot{m}_{AG-T}} \quad (5.42)$$

$$q = \frac{\dot{m}_{CO_2,AG-T} + \dot{m}_{CO_2,VL}}{x_{CO_2,TE} \cdot \dot{m}_{AG-T}} \quad (5.43)$$

Umformen dieser Gleichung und Hinzufügen des Ausdrucks $+\frac{x_{CO_2,VL}}{x_{CO_2,TE}} - \frac{x_{CO_2,VL}}{x_{CO_2,TE}}$, der identisch gleich null ist, liefert mit den Gleichungen (5.37) und (5.39):

$$q = \frac{x_{CO_2,AG-T} \cdot \dot{m}_{AG-T}}{x_{CO_2,TE} \cdot \dot{m}_{AG-T}} + \frac{x_{CO_2,VL} \cdot \dot{m}_{VL}}{x_{CO_2,TE} \cdot \dot{m}_{AG-T}} + \frac{x_{CO_2,VL} \cdot \dot{m}_{AG-T}}{x_{CO_2,TE} \cdot \dot{m}_{AG-T}} - \frac{x_{CO_2,VL}}{x_{CO_2,TE}} \quad (5.44)$$

Umformen und Verwendung der rechten Seite von Gleichung (5.40) ergibt den gewünschten Ausdruck für das Verdünnungsverhältnis in Abhängigkeit von den CO₂-Massenanteilen:

$$q = \frac{x_{CO_2,AG-T} - x_{CO_2,VL}}{x_{CO_2,TE} - x_{CO_2,VL}} \quad (5.45)$$

Da mit den CO₂-Messgeräten der Volumenanteil und nicht der Massenanteil bestimmt wird, muss eine Umrechnung erfolgen. Dazu müssen die Molmassen der jeweiligen Gesamtströme bekannt sein.

Unter Verwendung der Gleichungen (5.30) und (5.37) ergibt sich aus Gleichung (5.45):

$$q = \frac{\frac{\dot{n}_{CO_2,AG-T} \cdot M_{CO_2}}{\dot{n}_{AG-T} \cdot M_{AG}} - \frac{\dot{n}_{CO_2,VL} \cdot M_{CO_2}}{\dot{n}_{VL} \cdot M_{VL}}}{\frac{\dot{n}_{CO_2,TE} \cdot M_{CO_2}}{\dot{n}_{TE} \cdot M_{TE}} - \frac{\dot{n}_{CO_2,VL} \cdot M_{CO_2}}{\dot{n}_{VL} \cdot M_{VL}}} \quad (5.45b)$$

Die Zusammensetzung des unverdünnten Abgases lässt sich mit der Verbrennungsrechnung bestimmen. Mit den bekannten Molmassen der einzelnen Anteile wird dann die Molmasse des unverdünnten Abgases berechnet. Diese Berechnung wurde für verschiedene Betriebspunkte der Motoren mit den aufgenommenen Ausgangsdaten durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Molmasse des unverdünnten Abgases vernachlässigbar gering von der Molmasse der Luft abweicht. Dies liegt daran, dass der "schwere" CO₂-Anteil im Abgas durch den "leichten" Wasserdampfanteil kompensiert wird. Die Molmasse des verdünnten Abgases weicht aufgrund der Verdünnung des Abgases mit Luft noch geringer von der Molmasse der Luft ab. Deshalb ist es zulässig, für das unverdünnte Abgas, das verdünnte Abgas und die Verdünnungsluft eine gleich große Molmasse, nämlich die von Luft, anzusetzen.

Aus Gleichung (5.45 b) können dann die Molmassen herausgekürzt werden. Unter Zuhilfenahme von Gleichung (5.35) liefert Gleichung (5.45 b):

$$q = \frac{y_{CO_2,AG-T,f} - y_{CO_2,VL,f}}{y_{CO_2,TE,f} - y_{CO_2,VL,f}} \quad (5.46)$$

Damit ist die Berechnungsformel zur Bestimmung des Verdünnungsverhältnisses aus den gemessenen Volumenanteilen des CO₂ im unverdünnten Abgas, im verdünnten Abgas und in der Verdünnungsluft bereitgestellt.

5.2.4.4 Isokinetische Abgasteilstromentnahme

Zur Regelung der isokinetischen Abgasteilstromentnahme muss das momentane Teilungsverhältnis messtechnisch erfasst werden. Dies erfolgt unter Ausnutzung des Verfahrens zur Bestimmung des Verdünnungsverhältnisses. Die folgende Herleitung zeigt, wie mit den gemessenen Werten für die CO₂-Volumenanteile im unverdünnten Abgas, im verdünnten Abgas und in der Verdünnungsluft sowie den Werten für die Massenströme des unverdünnten Abgases und der Verdünnungsluft das Teilungsverhältnis ermittelt werden kann.

Das Geschwindigkeitsprofil über dem Rohrquerschnitt, das im Zusammenhang mit den Volumstrommessungen beschrieben wurde, muss auch bei der isokinetischen Abgasteilstromentnahme berücksichtigt werden. Diesem Aspekt wurde bisher - auch in der Literatur und in den Normen - kaum Beachtung geschenkt. Bei einem Geschwindigkeitsprofil, das mit dem Exponenten $b = 1/9,5$ angenähert werden kann, liegt in der Mitte der Rohrströmung eine Geschwindigkeit vor, die um den Faktor $\alpha = 1,105$ größer ist als die mittlere Geschwindigkeit. Von dieser mittleren Geschwindigkeit wird aber in den Normen bei der Herleitung der isokinetischen Entnahmebedingung ausgegangen, obwohl bei koaxialer Entnahme die Sonde im Bereich der höchsten Geschwindigkeit liegt.

Die Bedingung für die isokinetische Entnahme muss also um den Faktor α erweitert werden. Eine genaue theoretische Vorhersage des Geschwindigkeitsprofils und damit des Faktors α ist nicht möglich. Einen Anhaltspunkt hat die Profilaufnahme bei der Ansaugluft-Volumenstrommessung in Kapitel 5.2.4.3 ergeben. Die dort vorliegenden Strömungsgeschwindigkeiten liegen in der selben Größenordnung wie die bei der Abgasteilstromentnahme und der Probeentnahme erwarteten Geschwindigkeiten. Die Probenahme durch die Sonde am Ende des Tunnels soll ebenso wie die Abgasteilstromentnahme isokinetisch erfolgen. Die Randbedingungen der Probenahme wie koaxiale Entnahmesonde, Durchmesser Verhältnis und Strömungsgeschwindigkeit entsprechen den Verhältnissen bei der Abgasteilstromentnahme. Deshalb können die getroffenen Annahmen bezüglich des Korrekturfaktors α für das Geschwindigkeitsprofil übertragen werden.

Auch zur Berechnung der Probenahme musste der Massenstrom am Tunnelende ermittelt werden. Zusammenfassend kann der entwickelte Abgasteilstromverdünnungstunnel also als ein doppelt isokinetisches System aufgefasst werden. Der detaillierte Rechenweg dazu findet sich bei Krahl et al. (1998).

5.2.5 Ausführung der Abgasverdünnungsanlage

Abbildung 5.10 zeigt schematisch den Aufbau der Abgasverdünnungsanlage. Technische Zeichnungen und detaillierte Begründung, warum die Anlage mit speziellen Bauteilen ausgerüstet wurde, finden sich bei Krahl et al. (1998).

Die Baugröße des Tunnels und des benötigten Verdünnungsluftstroms hängen hauptsächlich von der Größe und der Temperatur des Abgasteilstroms ab, der in den Tunnel geleitet wird. Ein kleiner Abgasteil-

strom geringer Temperatur benötigt weniger Verdünnungsluft, um auf die erforderliche Temperatur von weniger als $51,7^{\circ}\text{C}$ abgekühlt zu werden. Mit sinkendem Verdünnungsluftstrom nimmt die gesamte Baugröße der Versuchsanlage ab, da ein kleineres Gebläse erforderlich ist und geringere Abmessungen bei der Tunnelrohrstrecke ausreichend sind. Kleine Hauptabmessungen, die kostengünstiger sind, lassen sich demnach realisieren, indem der Abgasteilstrom so klein wie möglich gehalten wird.

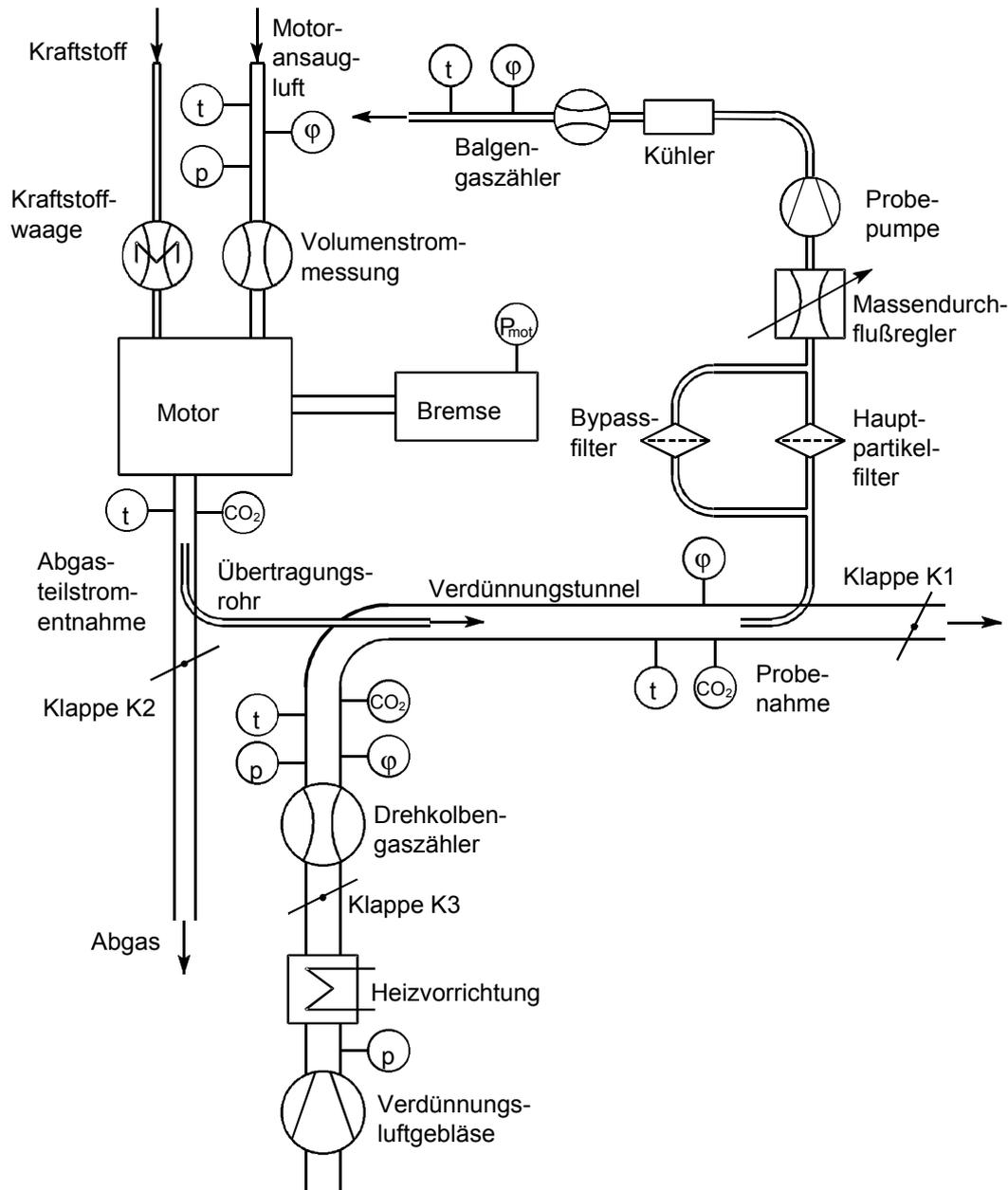


Abbildung 5.10: Schema der Abgasverdünnungsanlage

Nach unten ist die Baugröße jedoch durch die Vorgaben der Norm DIN EN 28178 begrenzt. Zum

einen kann bei der Abgasteilstromentnahme das Teilungsverhältnis nicht beliebig reduziert werden, und

zum anderen ist ein Mindestdurchmesser für den Tunnel vorgeschrieben. Da motorseitig der Abgasmassenstrom und die Abgastemperatur vorgegeben waren, beschränkte sich die Festlegung der konstruktiven Größen weitgehend auf die Suche nach einer Kombination von Abgasrohr, Abgasteilstrom-Entnahme, Tunnel und Probenahme, die bei Einhaltung der Norm DIN EN 28178 den Bau eines möglichst kleinen und kostengünstigen Abgasverdünnungssystems bot.

Im Einzelnen stellt die Norm DIN EN 28178 bei isokinetischer Entnahme folgende Forderungen an das Abgasrohr und die Teilstromentnahme:

- Gasgeschwindigkeit im Bereich der Teilstromentnahme mindestens 10 m/s, im Leerlauf darf dieser Wert unterschritten werden,
- Verhältnis von Wandstärke zu Durchmesser des Abgasrohres möglichst kleiner als 0,015 zur Verringerung thermischer Trägheit; das Abgasrohr darf bis auf 0,5 m an den Motor heran isoliert sein,
- Vermeidung von Bögen im Abgasrohr,
- Beschränkung flexibler Teile im Abgasrohr auf ein Längen- zu Durchmesser Verhältnis von 12 oder weniger,
- koaxiale Entnahmesonde mit einem Mindestinnendurchmesser von 12 mm
- (bei nichtisokinetischer Entnahme sind mindestens 4 mm vorgeschrieben),
- Verhältnis von Rohrdurchmesser zu Entnahmesondendurchmesser gleich 4,
- freie Rohrlänge vor der Entnahmesonde 6 mal Abgasrohrdurchmesser,
- freie Rohrlänge nach der Entnahmesonde 3 mal Abgasrohrdurchmesser,
- Durchmesser des Übertragungsrohres von der Entnahmesonde zum Tunnel mindestens 12 mm und maximal 25 mm,
- Länge des Übertragungsrohres maximal 5 m,
- Verwendung nahtloser Rohre aus rostfreiem Stahl.

Da mit dem zu konstruierenden Abgasverdünnungstunnel unterschiedlich große Motoren untersucht werden sollten, musste über den Weg einer angepassten Abgasteilstromentnahme für die verschiedenen Motoren der Abgasteilstrom in beiden Fällen auf ungefähr die gleiche Größe eingestellt werden.

Die Forderung einer Mindestgeschwindigkeit im Abgasrohr legt den Maximaldurchmesser des Abgasrohres fest. Zur Berechnung der Abgasgeschwindigkeit im Rohr muss die Dichte des Abgases bekannt sein. Sie wird aus der Normdichte der Luft ρ_0 und der absoluten Abgastemperatur bestimmt. Die Abweichung des Drucks im Abgasrohr vom Normdruck wird vernachlässigt. Für die Abgasdichte gilt dann:

$$\rho_{AG} = \rho_0 \cdot \frac{T_0}{T_{AG}} \quad (5.47)$$

Die Abgasgeschwindigkeit kann dann aus folgender Gleichung berechnet werden:

$$v_{AG} = \frac{4 \cdot \dot{m}_{AG}}{\pi \cdot D_{AGi}^2 \cdot \rho_{AG}} \quad (5.48)$$

Zeichnung 2 und Zeichnung 5 bei Krahl et al. (1998) sowie die Abbildung 5.11 zeigen die ausgeführte Abgasteilstromentnahme am Schlepper-Prüfstand. Es wird ein Abgasrohrinnendurchmesser von 57,3 mm gewählt. Mit dieser Abmessung liegt auch für den Betriebspunkt "Min" (s. Kapitel 5.2.3) die Abgasgeschwindigkeit noch knapp über 10 m/s, obwohl dies streng genommen nicht erforderlich ist. Es ist jedoch vorteilhaft, wenn dieser Wert auch im Leerlauf erreicht wird, da bei Geschwindigkeiten unter 10 m/s die isokinetische Entnahme nicht mehr sicher gewährleistet werden kann (Gnuschke, 1989).



Abbildung 5.11: Abgasverdünnungstunnel am Schlepper-Prüfstand (ohne Isolierung und Messgeräte)

Mit dem Durchmesser des Abgasrohres wird auch der Maximaldurchmesser der Entnahmesonde festgelegt (Verhältnis > 4). Durch die Vorgabe, einen möglichst kleinen Tunnel zu erhalten, wird für den Entnahmesondendurchmesser der minimal zulässige Wert gewählt. Dieser liegt bei einem Innendurchmesser von 12 mm. Geringfügig abweichend von der Vorgabe der Norm DIN EN 28178 wird ein Außendurchmesser von 12 mm bei einem Innendurchmesser von 10 mm gewählt (DIN 2462 - 12,0 x 1,0). Diese Abweichung erscheint aber zulässig, zumal bei nichtisokinetischer Entnahme sogar ein Innendurchmesser von nur 4 mm noch erlaubt ist. Da keine Differenzdrucksonde verwendet wird, die aufgrund der notwendigen Druckbohrungen und -leitungen eine größere Wandstärke hat, kann die geringst mögliche Wandstärke bei diesen Durchmessern von 1 mm gewählt werden. Diese Sonde beeinflusst die Strömungsver-

hältnisse im Bereich der Entnahme nur so geringfügig wie nötig.

Mit dieser Kombination von Abgasrohr und Entnahmesonde für den Fendt-Schlepper ist der Bereich der Abgasteilmassenströme aller Betriebszustände festgelegt.

Der Versuch, eine geeignete Kombination für den Farymann-Versuchsmotor zu finden, mit der die Abgasteilmassenströme in dem selben Bereich liegen, scheiterte unter Berücksichtigung der Maßgaben der Norm DIN EN 28178 am zu kleinen Hubraum des Versuchsmotors.

Deshalb wurde für den Farymann-Versuchsmotor eine nicht normgerechte Abgasteilstromentnahme entworfen, die aber durchaus den Sinn der Norm DIN EN 28178 erfüllt. Die Teilung des Abgasstroms erfolgte durch ein mittiges, dünnes Trennblech im Abgasrohr. Durch die mittige Trennung wird ein Teilungsverhältnis von 0,5 erreicht. Bei dieser Anordnung muss nur durch eine hinreichend lange Einlaufstrecke sichergestellt werden, dass sich ein rotations-symmetrisches Strömungsprofil im Abgasrohr ausgebildet hat. Dann wird durch die mittige Teilung auch die in Kapitel 5.2.4.6 beschriebene Unsicherheit durch die nicht genau bekannte Überhöhung der Strömungsgeschwindigkeit in der Rohrmitte, wie sie bei koaxialer Entnahme von Bedeutung ist, umgangen. Für die Rechnung wird daher der Faktor α bei der Abgasteilstromentnahme des Farymann-Versuchsmotors gleich eins gesetzt.

Die Abgasgeschwindigkeit beim Farymann-Versuchsmotor liegt bei dem gewählten Rohrdurchmesser im Leerlaufbetriebspunkt E des 5-Punkte-Tests bei genau 10 m/s. Im Betriebspunkt "Min" wird dieser Wert mit 8,8 m/s geringfügig unterschritten.

Mit den entworfenen Abgasteilstromentnahmevorrichtungen ergeben sich für den Fendt-Schlepper ein Bereich der Abgasteilmassenströme für die Betriebszustände "Min" bis "Max" von 0,94 g/s bis 2,43 g/s und für den Farymann-Versuchsmotor von 1,40 g/s bis 3,35 g/s. In Hinblick auf das Verdünnungsverhältnis, welches erforderlich ist, um die Tunnelendtemperatur unter 51,7 °C zu halten, werden die etwas höheren Werte für den Farymann durch dessen niedrigere Abgastemperaturen ausgeglichen. Abbildung 5.12 zeigt den Verdünnungstunnel am Einzylindermotorprüfstand.

Mit dem Abschluss der Arbeiten stand ein portables Abgasverdünnungssystem bereit, das sowohl für die Messungen am Faryman-Versuchsmotor als auch an den Fendt-Schleppern erfolgreich eingesetzt wurde.



Abbildung 5.12: Verdünnungstunnel am Farymann-Versuchsmotor mit isolierter Abgasleitung

6 Abgasanalysen

Die im Folgenden beschriebenen Abgasuntersuchungen wurden in den Jahren 1995 bis 1999 durchgeführt. Für den Betrieb der Motoren wurden sowohl für DK als auch für RME unterschiedliche Kraftstofflose verwendet.

Die durchgeführten Versuche sind somit jeweils vorrangig als direkte Vergleiche zwischen einer Charge DK und einer Charge RME anzusehen.

Da für die in diesem Kapitel beschriebenen Versuche sowohl DK als auch RME in Markenqualität verwendet wurden, kann beim Emissionsvergleich bezüglich der Kraftstoffe von tendenziell verallgemeinerbaren Ergebnissen ausgegangen werden. Jedoch können neben schwankenden Kraftstoffqualitäten auch die eingesetzten Motoren den relativen Vergleich der beiden Kraftstoffe beeinflussen. Somit erheben die erzielten Ergebnisse nicht den Anspruch, DK und RME emissionsseitig quantitativ zu beurteilen. Sie tragen aber dazu bei, die Datenbasis für die Bewertung von RME zu verbreitern.

6.1 Untersuchungen der Emissionen von Kraftstoffmischungen aus DK und RME

Für den Einsatz von RME kommen mehrere Strategien in Frage: zum einen können Fahrzeugflotten kontrolliert mit reinem RME betrieben werden. Zum anderen kann RME je nach Verfügbarkeit getankt werden. Dieses führt zwangsläufig im Tank zu Kraftstoffmischungen aus DK und RME. Darüber hinaus kann RME wie z. B. in Frankreich schon im Tanklager dem Dieseldieselkraftstoff beigemischt werden, so dass von einem konstanten Mischungsverhältnis auszugehen ist.

Während die Schadstoffemissionen der reinen Kraftstoffe vielfach untersucht wurden (s. Kapitel 1), liegen für RME-DK-Gemische diesbezüglich deutlich weniger Daten vor.

Schumacher et al. (1993) berichten, dass sich bei einem Test mit fortschreitend 10 %ig abgestuften Gemischen aus Sojaölmethylester (SME) und Dieselkraftstoff die Emissionen der limitierten Abgaskomponenten linear über dem Mischungsverhältnis veränderten.

Des weiteren berichten Schumacher et al. (1995), dass die gasförmigen limitierten Schadstoffe beim Betrieb von Stadtbussen mit einem Gemisch aus SME und DK (20/80) um 10 % abnehmen. Die emittierte Partikelmasse blieb bei diesem Test jedoch gleich.

Über nichtlimitierte Abgaskomponenten bei Betrieb mit Kraftstoffmischungen waren zu Beginn der Arbeiten keine Quellen bekannt. Später berichteten Graboski und McCormick (1998) in einem Übersichtsartikel über den Einfluss von Fettsäuremethylester-DK-Gemischen und stellen in einer Literaturlauswertung eine weitgehend lineare Emissionsänderung der limitierten Komponenten mit dem Mischungsverhältnis fest. Für nichtlimitierte Emissionen ergibt ihre Literaturübersicht lediglich die Aussage, dass keine Linearität mit dem Mischungsverhältnis festgestellt werden kann, weil zu wenig und zudem sehr unterschiedliche Daten vorliegen.

Ziel der im Folgenden vorgestellten eigenen Untersuchungen war es, die Emissionen eines direkteinspritzenden Dieselmotors zu bestimmen, der mit Mischungen aus RME und Dieselkraftstoff betrieben wurde. Im einzelnen waren die gasförmigen limitierten Abgaskomponenten sowie die Rußzahl und der Kraftstoffverbrauch in 10 %ig abgestuften RME-DK-Mischungen zu messen. Für Partikel, Aldehyde, Ketone, Methan, Lachgas und Benzol wurde eine 20 %ige Abstufung der Mischungen gewählt.

Tabelle 6.1: Kraftstoffkennwerte nach Analyse der Deutschen Shell AG, 1996

	Dieselmkraftstoff	RME
Dichte bei 15 °C [kg/m ³]	831,8	870
Viskosität bei 15 °C [mm ² /s]	3,0	10,8
Cetanzahl	53,4	53,7
Heizwert [MJ/kg]	42,76	38,85
Schwefelgehalt [%]	0,02	0,039 / 0,01*
Kohlenstoffgehalt [%]	86,36	79,96
Wasserstoffgehalt [%]	13,44	12,77
Sauerstoffgehalt [%]	--	7,27

* Messwert des Instituts für Produktions- und Ökotoxikologie der FAL

6.1.1 Versuchsaufbau

Alle Untersuchungen wurden am Farymann-Versuchsmotor im 5-Punkte-Test jeweils mit und ohne Oxidationskatalysator durchgeführt. Der Motor wurde am Prüfstand für Einzylinder-Motoren im 5-Punkte-Test belastet. Im Laufe der Untersuchungen musste der Wechselstromgenerator aufgrund eines Defektes ersetzt werden. An seiner Stelle kam bei den Messungen von Benzol, der Partikelmasse sowie von Lachgas und Methan im Katalysatorbetrieb eine Wirbelstrombremse der Firma Weka zum Einsatz.

Für die Untersuchungen wurde RME von der Ölmühle Leer und schwefelarmer Dieselkraftstoff in Markenqualität von der Shell AG bezogen. Das Ergebnis der Kraftstoffanalysen, die von der Deutschen Shell AG Hamburg durchgeführt wurden, zeigt Tabelle 6.1. Es fällt auf, dass der verwendete RME nach dieser Analyse nahezu den doppelten Schwefelgehalt wie der Dieselmkraftstoff enthielt und dass der Sauerstoffgehalt von RME mit 7,27 % vergleichsweise gering ist. Daher wurde eine weitere Schwefelgehaltsanalyse im Institut für Produktions- und Ökotoxikologie der FAL durchgeführt. Diese ergab einen Schwefelgehalt von 0,01 %. Nach Informationen der Ölmühle Leer treten bei Sauerstoff- und Schwefelanalysen leicht Missweisungen auf, wenn das die Analyse ausführende Labor nicht mit RME-spezifischen Besonderheiten vertraut ist. Es liegt nahe, dass die Werte für den Schwefelgehalt zu hoch und für den Sauerstoffgehalt zu niedrig liegen (Fischer, 1999). Im Rahmen der Untersuchungen war es nicht möglich, weitere Kraftstoffanalysen zu veranlassen.

Die Siedeverläufe beider Kraftstoffe sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Die Unterschiede im Siedeverhalten sind deutlich zu erkennen. 75 % der im Dieselmkraftstoff enthaltenen Kohlenwasserstoffverbindungen sieden bei Temperaturen unter 300 °C, wohingegen nur ca. 20 % der RME-Komponenten bei Temperaturen unter 300 °C verdampfen.

Tabelle 6.2 zeigt die Betriebsdaten des Farymann-Versuchsmotors im 5-Punkte-Test.

Tabelle 6.2: Betriebsdaten des Farymann-Versuchsmotors unter Versuchsbedingungen im 5-Punkte-Test

	A	B	C	D	E
Drehzahl [U/min]	2840	2550	1750	3000	1050
Drehmoment [Nm]	10,13	5,5	4,1	1,7	0
eff. Mitteldruck [bar]	4,4	2,4	1,8	0,7	0
eff. Leistung [W]	3024	1476	755	540	0
Kraftstoffverbrauch DK [kg/h]	0,85	0,51	0,28	0,48	0,11
Kraftstoffverbrauch RME [kg/h]	0,94	0,54	0,33	0,54	0,13
Abgastemperatur (Probenahmestelle) [°C]	248	180	120	170	60

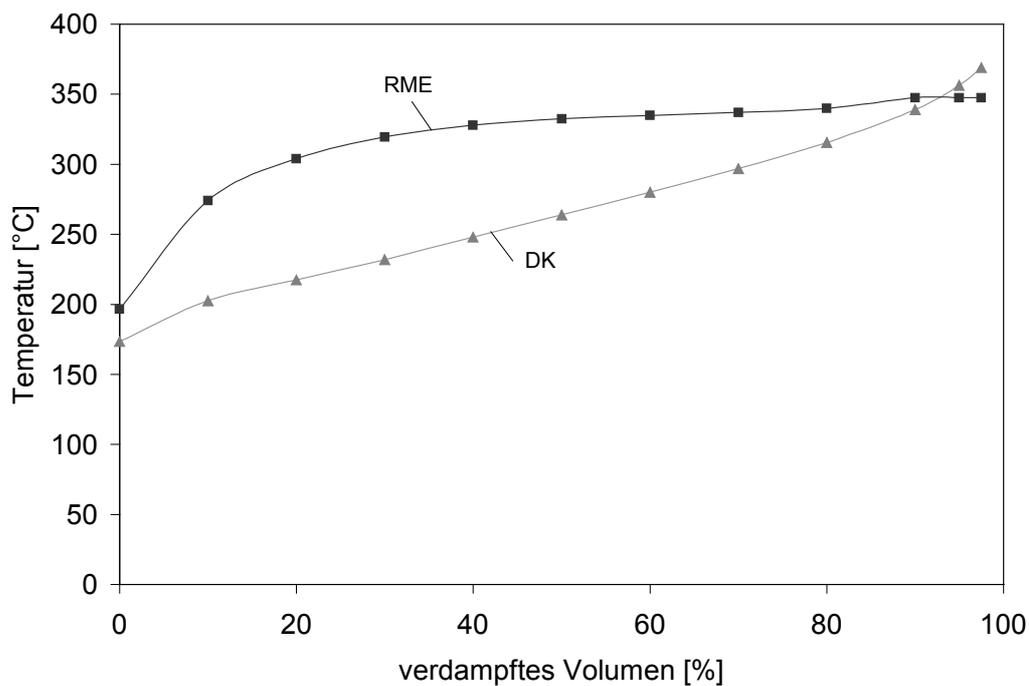


Abbildung 6.1: Siedeverläufe der verwendeten Kraftstoffe nach Analyse der Deutschen Shell AG (1996)

6.1.2 Mess- und Analyseverfahren

Bei den in diesem Kapitel beschriebenen Verfahren wurde teilweise auf erprobte Techniken zurückgegriffen. Dieses betrifft die Kraftstoffverbrauchsmessung und die Bestimmung der gasförmigen limitierten Komponenten der Teilchenmasse, der Rußzahl und der Carbonyle.

Neu entwickelt wurde der Einsatz der FTIR-Technik zur Bestimmung von N_2O , CH_4 , CO_2 , H_2O , NO und NO_2 , die Partikelmassenbestimmung mittels Verdünnungstunnel (s. Kapitel 5.2) und die Benzolanalysen. Obwohl die analytischen Techniken prinzipiell bekannt sind, mussten sie an die Verhältnisse von Dieselmotoremissionen angepasst werden.

6.1.2.1 Kraftstoffverbrauch

Der Kraftstoffverbrauch wurde volumetrisch ermittelt. Als Treibstofftank diente eine Plexiglassäule, an der sich ein Millimetermaßband zur Messung des Kraftstoffpegels befand. Erst nachdem die Öltemperatur und der Öldruck des Motors für einen Betriebspunkt einen konstanten Wert annahmen, wurde mit der Messung begonnen. Aus der Füllstandshöhendifferenz und Betriebszeit errechnet sich der Kraftstoffverbrauch des Motors in L/h wie folgt:

$$V_K = \pi \frac{d^2}{4} \frac{(h_1 - h_2)}{(t_2 - t_1)} \quad (6.1)$$

- d : Durchmesser des Kraftstofftanks
 $h_{1,2}$: Füllhöhe zu Beginn und Ende der Messung
 $t_{1,2}$: Zeit zu Beginn und Ende der Messung
 V_K : Kraftstoffverbrauch

Bei einem Teil der Versuche wurde eine Kraftstoffwaage der Firma AVL installiert und so wurden die zuvor erzielten Ergebnisse überprüft. Im Ergebnis zeigte sich eine zufriedenstellende Korrelation beider Messverfahren.

6.1.2.2 Messung gasförmiger Abgaskomponenten mittels Abgasanalysenanlage

Die limitierten gasförmigen Abgaskomponenten Kohlenwasserstoffe, Stickoxide und Kohlenmonoxid sowie Sauerstoff wurden mittels einer Abgasanalysenanlage bestimmt, die aus handelsüblichen Gasanalysatoren besteht. Dazu wurde ein Teilstrom des Abgases direkt in die Gasanalysatoren geleitet. Im Schema des Messstandes (Abbildung 6.2) ist dargestellt, dass der Anschluss der Analysenanlage an den Motor durch zwei getrennte Schlauchleitungen (a und b) erfolgt, durch welche jeweils ein Teilstrom des Abgases entnommen wird. Die aus thermisch belastbarem Material (Viton) bestehenden Leitungen sind wärmeisoliert und führen das Abgas auf kurzem Wege zu zwei beheizten Filtern. Hier werden alle festen Partikel wie Ruß, Staub, Rost und Verbrennungsrückstände abgeschieden.

Hinter den Filtern führen zwei Schlauchleitungen, von denen eine beheizt ist, zu den Analysegeräten. In der unbeheizten Leitung wird der Probegasstrom in einem Kühler entfeuchtet, damit die Analysegeräte nicht durch Kondenswasser beeinträchtigt werden.

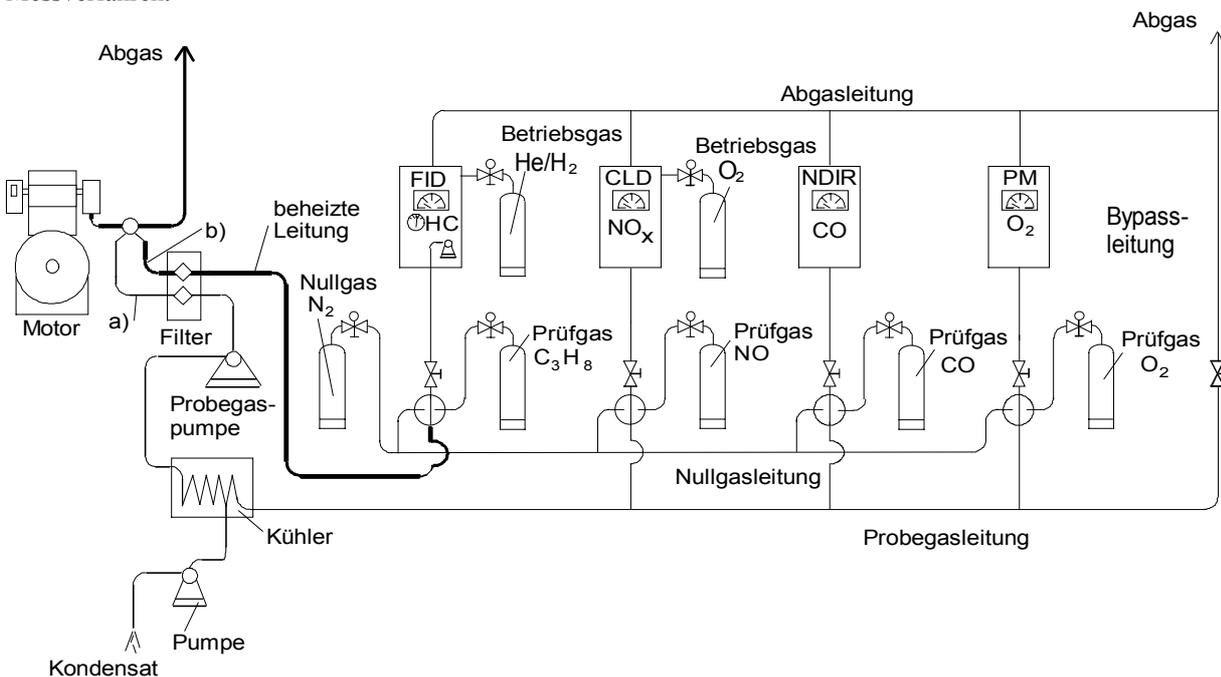


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der Bestimmung gasförmiger Abgaskomponenten am Motorenprüfstand

Kohlenwasserstoffe (HC)

Die mittels eines Thermostaten konstant auf 190 °C beheizte Leitung führt das heiße Abgas zum HC-Messgerät. Mit der Beheizung des Gasweges soll eine vorzeitige Kondensation höhersiedender Kohlenwasserstoffe vermieden werden. Als Messgerät wird der Gasanalysator Fidas 2T der Firma Hartmann und Braun eingesetzt. Es arbeitet mit einem Flammenioni-

sations-Detektor (FID), wobei das Probegas in einer Helium-Wasserstoff-Flamme ionisiert wird, die in einem elektrischen Feld brennt. Durch Messung der Feldänderung wird der Kohlenwasserstoffgehalt ermittelt. Die Kalibrierung erfolgte mit Propan (C_3H_8 , 293 ppm) als Einpunktkalibrierung.

Kohlenmonoxid (CO)

Das Messgerät für CO arbeitet mit nicht dispersem Infrarotlicht (NDIR-Verfahren). Es handelt sich dabei um den Gasanalysator Ultramat 4 (Fa. Siemens). Der 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 3,05 % CO in Stickstoff.

Stickoxide (NO, NO₂)

Die Stickoxide wurden mit einem Chemilumineszenzdetektor (CLD) der Firma Beckmann analysiert. Grundlage des CLD ist die Tatsache, dass bei der Oxidation von NO zu NO₂ etwa 10 % der NO₂-Moleküle in einen elektronisch angeregten Zustand gelangen, aus dem sie sofort in den nicht angeregten Zustand zurückkehren, wobei Photonen ausgesendet werden (Lumineszenz). Diese werden bestimmt und sind ein Maß für den NO-Gehalt. Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an NO_x (NO + NO₂ = NO_x) wird die Probe zunächst durch einen Konverter geleitet, in dem NO₂ zu NO reduziert wird. NO₂ wird als Differenz aus der Messung von NO_x und NO errechnet. Der CLD benötigt O₂ als Betriebsgas, aus dem im Gerät Ozon (O₃) für die Oxidation von NO zu NO₂ erzeugt wird. Die Kalibrierung erfolgte mit Prüfgasen von 976 ppm NO in Stickstoff.

6.1.2.3 Messung gasförmiger Abgaskomponenten mittels FTIR-Technik

Ergänzend zur Verwendung konventioneller Messgeräte (s. Kapitel 6.1.2.2) wurde die Fourier-Transformations-Infrarot (FTIR)-Spektroskopie zur Abgasanalyse eingesetzt. Mit dieser Technik gelingt es, eine Vielzahl von Molekülen gleichzeitig zu bestimmen. Ebenfalls ist es prinzipiell möglich, die emissionsseitigen Folgen von schnellen motorischen Lastwechseln zeitaufgelöst zu erfassen. Zur Auswertung von FTIR-Spektren wurde ein spezielles Rechenverfahren entwickelt und validiert, das im Folgenden nur prinzipiell beschreibend vorgestellt wird. Eine ausführliche Darstellung der vorgenommenen, umfangreichen Arbeiten zur Optimierung der Mess- und Auswertetechniken findet sich bei Krahl et al. (1996b).

Messprinzip

In einem FTIR-Spektrometer wird von einer IR-Lichtquelle polychromatische IR-Strahlung in ein Michelson-Interferometer gegeben, das aus einem Strahlteiler, einem festen und einem beweglichen Spiegel besteht. An dem Strahlteiler interferiert die gespiegelte Strahlung je nach Wellenlänge und Auslenkung des beweglichen Spiegels. Die Intensität der resultierenden Strahlung wird in Abhängigkeit der Auslenkung des beweglichen Spiegels als Interferogramm detektiert, nachdem sie durch eine Probe geleitet wurde. Mittels einer Fouriertransformation wird das Interferogramm in ein Intensitätsspektrum umgewandelt. Abbildung 6.3 zeigt schematisch den Aufbau eines FTIR-Spektrometers.

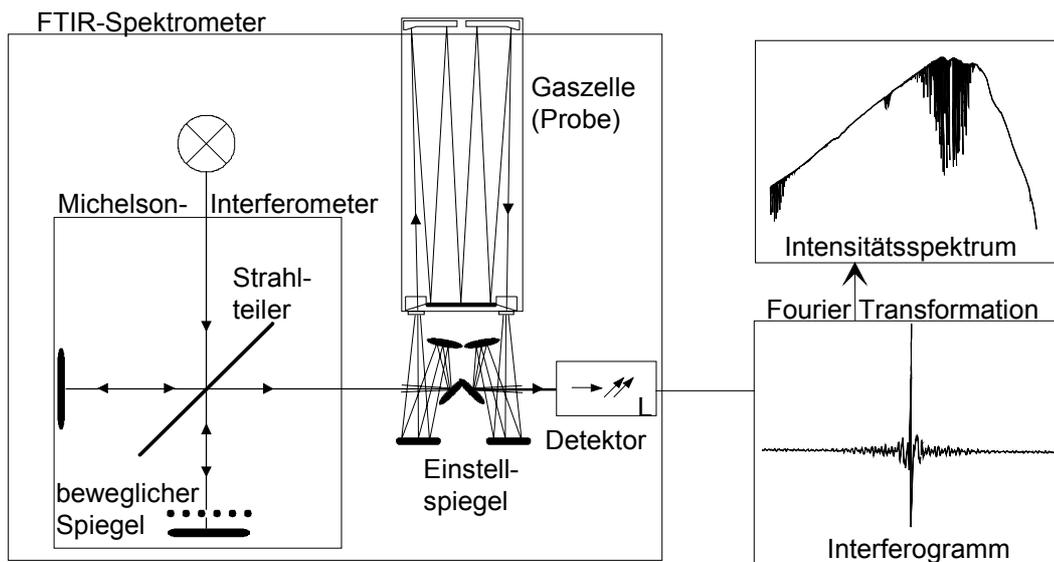


Abbildung 6.3: Schematischer Aufbau eines FTIR-Spektrometers

Messgerät

Als Messinstrument wurde ein Gerät der Firma Nicolet, Typ Magna IR 550 mit einem DTGS-Detektor eingesetzt. Die für den Betrieb unerlässliche Geräteinnenraumtrocknung erfolgte mittels eines Kompressors und eines sich selbst regenerierenden Adsorptionstrockners (Fa. Zander). Als Probenzelle wurde eine Langweggaszelle mit einem Volumen von 1,6 Litern verwendet. In ihr wird der IR-Strahl mehrmals gespiegelt, so dass eine Gesamtweglänge von 8 Metern durch die Probenluft erreicht wird. Bei der gewählten spektralen Auflösung von $0,25 \text{ cm}^{-1}$ kann die Feinstruktur der Spektren gut aufgelöst werden. Die Aufzeichnung der Spektren und deren Auswertung erfolgte mittels PC.

Auswertung

Aus dem Intensitätsspektrum wird mit Hilfe eines Hintergrundspektrums, das ohne absorbierende Komponenten in reinem Stickstoff aufgenommen wurde, ein Extinktionsspektrum erstellt. Abbildung 6.4 zeigt ein solches Extinktionsspektrum einer Abgasprobe. Sehr gut sind die charakteristischen, feinen Linienstrukturen der Gase zu erkennen. (CO : $2050\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$; CO_2 : ab 2220 cm^{-1} ; H_2O : bis 2070 cm^{-1} ; überlagert sind Banden von CO_2 : um 2050 cm^{-1} , NO : bis 1950 cm^{-1} und N_2O : um 2220 cm^{-1} .)

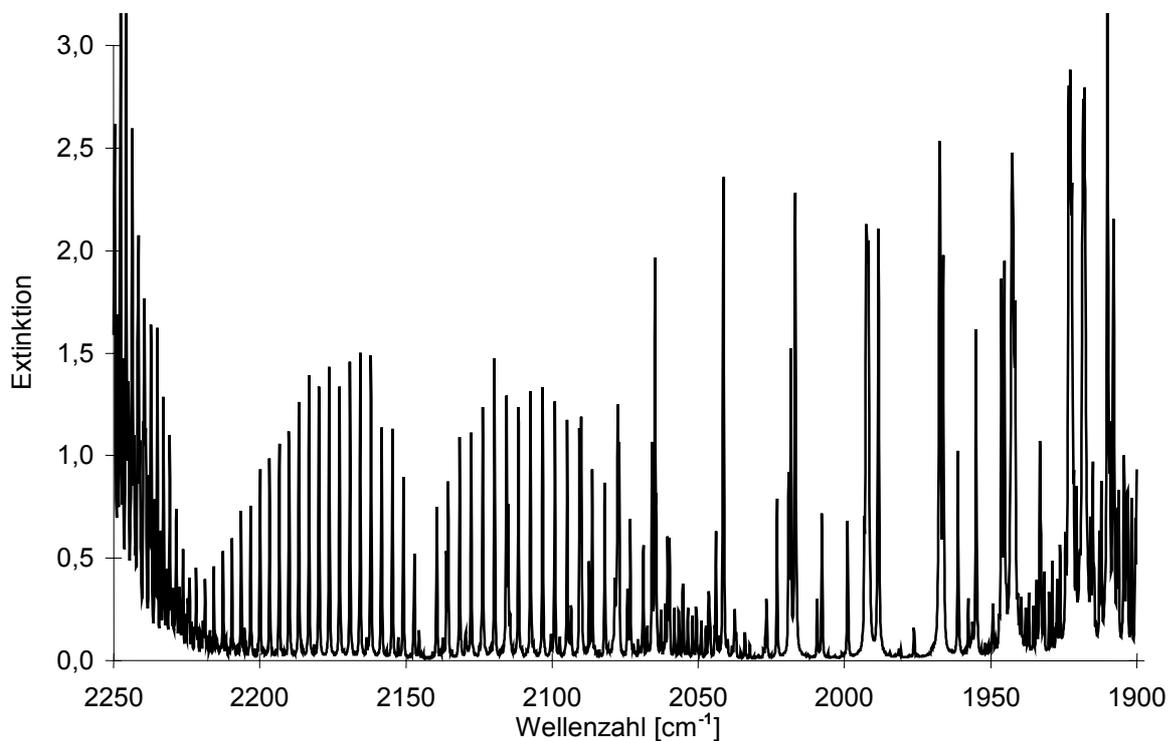


Abbildung 6.4: Extinktionsspektrum von Motorenabgas

Für die Extinktion bei einer Wellenlänge λ gilt das Lambert-Beersche-Gesetz:

$$E_{\lambda} = \log \frac{I_{0,\lambda}}{I_{\lambda}} = \varepsilon_{\lambda} c d \quad (6.2)$$

hier mit E_{λ} : Extinktion [-]
 I_{λ} : Intensität des Probenspektrums [-]
 $I_{0,\lambda}$: Intensität des Hintergrundspektrums [-]
 ε_{λ} : Extinktionskoeffizient [$\text{L mol}^{-1} \text{ m}^{-1}$]
 c : Konzentration des Probengases [mol/L]
 d : Länge des Lichtweges durch die Probe [m]
 λ : Wellenlänge [m]

Demnach ist die Extinktion proportional zur Konzentration des Gases.

Mit einer speziell entwickelten Auswertesoftware können an einzelne Banden des Extinktionsspektrums Referenzbanden angepasst und so die Konzentrationen der jeweiligen Komponenten bestimmt werden (Abbildung 6.5).

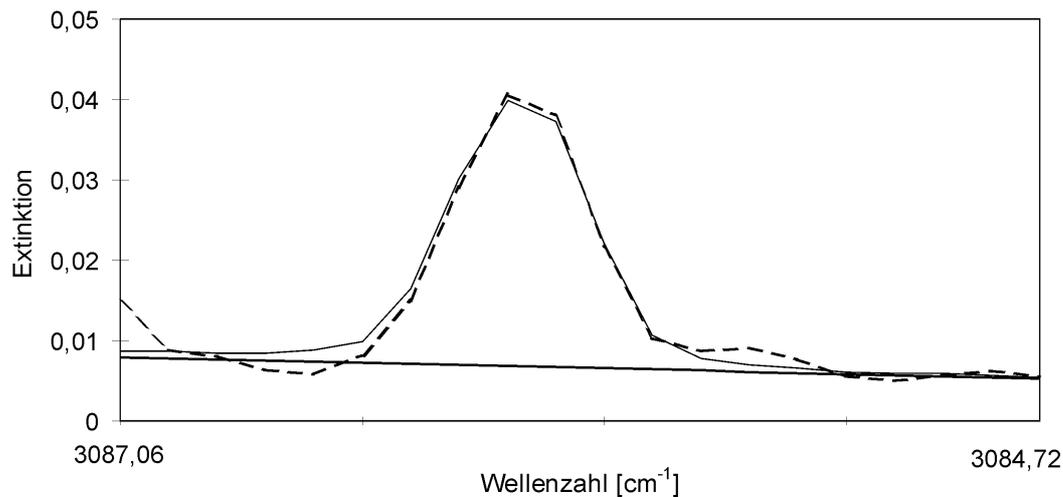


Abbildung 6.5: Angepasste Kalibrierbande (—), angepasste Basislinie (---) und reale Absorptionsbande (---)

Durch eine automatische Auswahl der am besten angepassten Banden werden störende Extinktionsbanden anderer Komponenten erkannt. Sie können somit die Auswertung nicht behindern.

Da sich in einigen Bereichen des Spektrums die gemessene Extinktion additiv aus Extinktionen von Einzelkomponenten zusammensetzt, kann die Be-

stimmung von überlagerten Verbindungen dadurch erfolgen, dass bei bekannter Konzentration der überlagernden Komponente diese vom Originalspektrum subtrahiert wird. So ist es möglich, auch überlagerte Komponenten mit geringer Extinktion aus Summenspektren genau zu bestimmen (Abbildung 6.6).

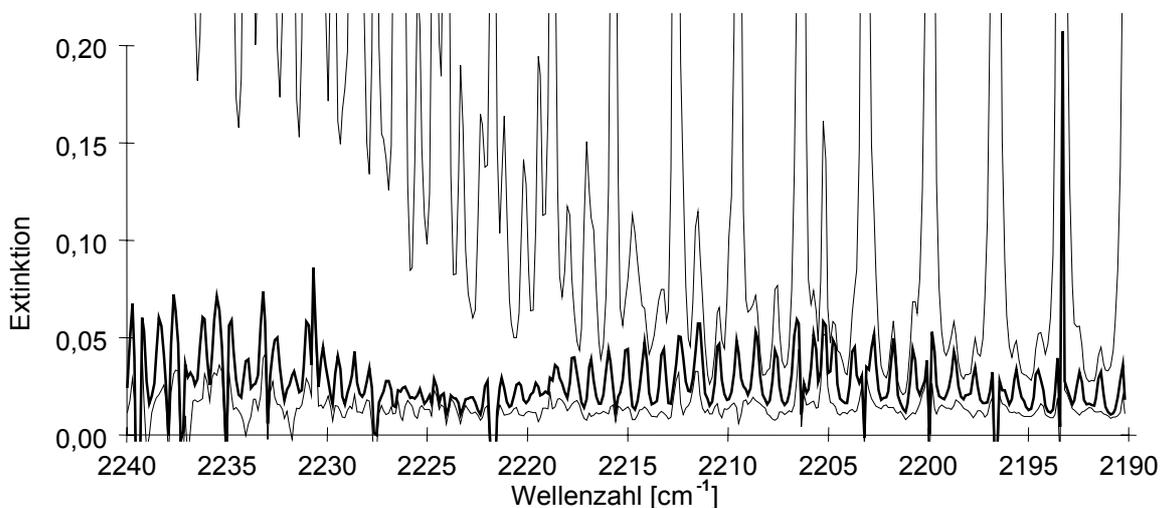


Abbildung 6.6: Lachgasbanden mit (dünn) und ohne (fett) Überlagerung durch Wasserdampf und Kohlendioxid; die Lachgasbanden sind nach Auswertung und Subtraktion der überlagernden Banden gut zu erkennen und auszuwerten; unten ist die Nulllinie nach Subtraktion der Lachgasbanden zu sehen.

Probenahme

Die Probenahme erfolgte kontinuierlich aus dem Abgasstrom über eine beheizte Teflonleitung mit einem Volumenstrom von 2 L/min. Das Abgas wurde durch ein teflonbeschichtetes Glasfaserfilter von Partikeln gereinigt. Alle Leitungen und Filter sowie die Gaszelle wurden auf über 40 °C beheizt, so dass die Wasserkondensation aus dem Abgas verhindert wurde.

Die Ermittlung der Konzentration erfolgte aus sechs Spektren mit einer Aufnahmedauer von je ca. einer Minute. Damit war sichergestellt, dass die Zelle vollständig mit Abgas gespült wurde. Waren die ermittelten Werte konstant, wurden noch zwei weitere Spektren mit einer Aufnahmedauer von je sieben Minuten und damit mit geringerem Rauschen aufgenommen.

Kalibrierung

Zur Erkennung und Beseitigung von störenden Quereinflüssen musste bei der Kalibrierung gewährleistet sein, dass die Zielgase in beliebigen unterschiedlichen Konzentrationen nebeneinander vorliegen konnten. Diese Maßgabe erforderte die Konstruktion einer Rechner gesteuerten Gasmischstation. Diese besteht aus mehreren Massendurchflussreglern und

Gas	Konzentrationsbereich	Kalibrierpunkte
Lachgas	0,2 - 29,7 ppm	19
Kohlendioxid	0,8 - 12,5 %	15
Wasserdampf	4,2 - 37,5 mg/L	29
Methan	2,0 - 100 ppm	22
Kohlenmonoxid	0,1 - 3,0 %	7
Stickstoffmonoxid	50 - 900 ppm	13
Stickstoffdioxid	0,5 - 10 ppm	5

Tabelle 6.3: Konzentrationsbereiche bei der Kalibrierung für die Messungen am Motorenprüfstand

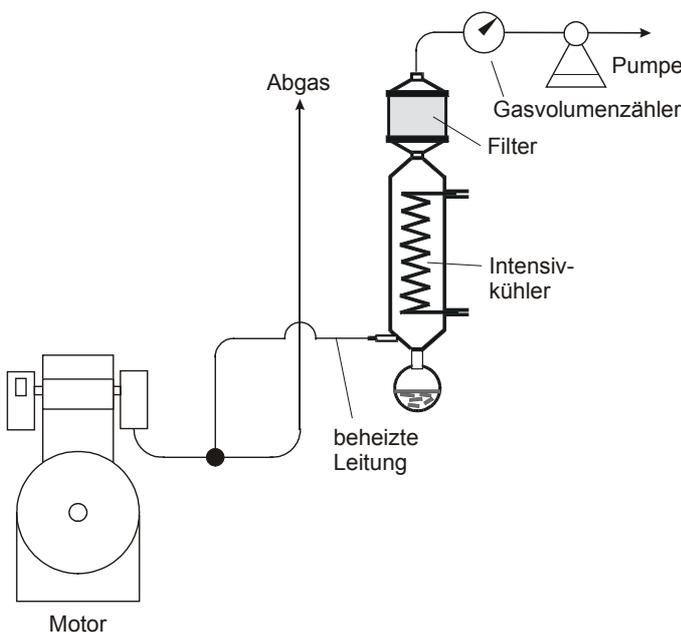


Abbildung 6.7: Schematische Darstellung der Teilchenprobenahme

Der Abgasteilstrom wurde hinter der Entnahmestelle durch eine auf 190 °C beheizte Leitung in zwei miteinander verbundene Intensivkühler (Kühlmedium 0 °C) geleitet und vor der Filtration auf ca. 35 °C abgekühlt.

Die Regelung der Pumpe erfolgt durch einen Bypass. Um isokinetische Absaugbedingungen zu erhal-

kann bis zu fünf Gase oder Gasgemische bzw. Wasserdampf mischen und dabei bis zum zweihundertfachen verdünnen. Eine genaue Beschreibung der Gasmischstation findet sich bei Krahl et al. (1996b). Für die Messungen am Motorenprüfstand wurden die in Tabelle 6.3 aufgeführten Konzentrationsbereiche zur Kalibrierung benutzt.

6.1.2.4 Partikelmassen- und Teilchenmassenbestimmungen

Zur Partikelprobenahme wurden sowohl die vorschriftsgemäße Verdünnungstunnelmethode nach EPA (s. Kapitel 5.2) als auch die Beprobung eines Teilstroms aus dem unverdünnten Abgas durchgeführt, um aus dem Ergebnisvergleich abzuschätzen, ob und wie weit die Ergebnisse zweier im Aufwand vollkommen unterschiedlicher Methoden differieren.

Es ist definitionsgemäß (Code of Federal Regulations) nicht zulässig, das bei der Methode des unverdünnten Teilstroms erhaltene Partikulat als Partikelmasse zu bezeichnen. Zur Unterscheidung der beiden eingesetzten Methoden werden diese Ergebnisse im Folgenden als Teilchenmasse bezeichnet.

Bei diesem Verfahren wurde aus dem unverdünnten Abgas isokinetisch ein Teilstrom entnommen, durch einen Intensivkühler geleitet und anschließend filtrierte. Die auf dem Filter abgeschiedene Teilchenmasse wurde durch Differenzwägung ermittelt (Abbildung 6.7).

Im Einzelnen besitzt die eigens angefertigte Entnahmesonde einen großen Biegeradius und ist an dem geraden, strömungsparallelen Einlass mit einem scharfen Rand versehen, um Teilchenverluste zu vermeiden. Vor und hinter der Entnahmesonde sind im Abgasrohr 400 mm lange gerade Ein- und Auslaufstrecken gegeben, die bei einem Rohrdurchmesser von 56 mm somit den Anforderungen an eine Entnahmestelle (drei- bis fünffacher Rohrdurchmesser) entsprechen (Herrmann, 1976).

ten, müssen die Strömungsgeschwindigkeiten im Entnahmerohr und in der isokinetischen Sonde gleich sein.

$$v_{Abg} = \frac{\dot{m}_{AG} \cdot 4}{\rho_{AG} \cdot \pi \cdot D_{AG}^2} = v_{iso} \quad (6.3)$$

Der Innendurchmesser des Abgasrohres (D_{AG}) beträgt 38 mm und der isokinetischen Sonde (D_{iso}) 8 mm. Die Werte für Abgasmassenstrom (\dot{m}_{AG}) und die Abgasdichte (ρ_{AG}) sind für den Farymann-Versuchsmotor von Prieger und Krahl (1996) ermittelt worden. Für die Probenahme gilt:

$$\dot{V}_{iso} = \frac{\pi D_{iso}^2}{4} v_{iso} \quad (6.4)$$

Für die Filterbelegung wurde ein Probevolumen von 60 Liter gewählt und je Betriebspunkt mindestens eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Die teflonbeschichteten Glasfaserfilter (Pall T60A20, \varnothing : 70 mm) wurden vor und nach der Messung bei 20 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Klimakammer konditioniert. Die Wägung und die Konditionierung entsprechen den Bestimmungen zur Filterwägung an Abgasverdünnungssystemen (Hauschulz, 1983).

6.1.2.5 Rußzahlbestimmung

Die Bestimmung der Rußzahl (RZ) erfolgte nach einem von Bosch entwickelten Verfahren mittels eines Bosch-Dieselauchtesters. Dabei werden 330 mL unverdünntes Abgas durch einen Filter gesaugt. Mittels einer speziellen Lichtquelle wird der belegte Filter beschienen, und mit einer Fozelle ist die Refle-

xion des Lichtes und damit die durch den Ruß bedingte Absorption bestimmbar.

Es wurden für jeden Messpunkt pro Kraftstoffgemisch mindestens drei Filter belegt. Aus den Ergebnissen wurde der Mittelwert gebildet.

6.1.2.6 Aldehyd- und Ketonbestimmung

Die zu untersuchenden Aldehyde und Ketone liegen gasförmig im Abgasstrom vor. Zur Probenahme wurde ein Teilstrom des Abgases durch eine auf 190 °C beheizte Leitung durch zwei hintereinander geschaltete Gaswaschflaschen geleitet. Abbildung 6.8 zeigt den schematischen Aufbau der Probenahme.

Im Gegensatz zur vergleichsweise aufwendigen Probenahme aus Zweiphasenströmungen muss bei den gasförmigen Carbonylen nicht auf die Einhaltung isokinetischer Bedingungen geachtet werden. Zur Vermeidung von Rußablagerungen in den Waschflaschen wurde eine Sonde senkrecht in den unverdünnten Abgasstrom eingeführt. Mit dem gewählten Aufbau war es möglich, Abgasproben nach der im Institut für Biosystemtechnik seit langem etablierten DNPH (2,4-Dinitrophenylhydrazin)-Methode zu analysieren (Krahl, 1993).

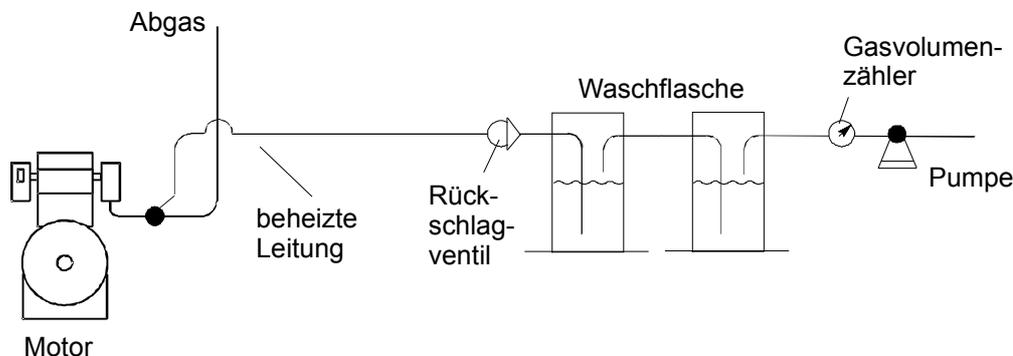


Abbildung 6.8: Schematische Darstellung der Aldehyd- und Keton-Probenahme

Zur Herstellung der Absorptionslösung wurde zunächst das einzusetzende DNPH in Methanol und Acetonitril umkr installiert und somit gereinigt. Eine Lösung von täglich frisch angesetzten 120 mg DNPH in 80 ml Acetonitril wird auf zwei Gaswaschflaschen zu gleichen Volumina verteilt. Um die Absorptionslösungen zu aktivieren, wurden 0,5 mL 1-normale Salzsäure kurz vor der Messung zugesetzt. Vor und nach der Probenahme müssen die aktivierten Flaschen luftdicht verschlossen werden, da sonst Carbonylverbindungen aus der Umgebungsluft (Aceton etc.) mit den Lösungen reagieren und das Ergebnis verfälschen können.

Die Geschwindigkeit der Abgasentnahme ist bei der Quantifizierung der Aldehyde und Ketone von geringem Einfluss. Durchgeführte Messungen zeigten, dass bei unterschiedlich großen Absauggeschwindigkeiten zwar die Verteilung der Aldehyde und Ketone auf die beiden Gaswaschflaschen variiert, ihre Gesamtmasse aber konstant bleibt. Einen erheblichen Einfluss auf das Analysenergebnis hatte bei früheren Messungen an einem Farymann-Versuchsmotor des Typs K54 die Installation eines Rückschlagventils vor dem Eingang der Waschflaschenkombination. Damit wurde verhindert, dass durch den ungleichförmigen Betrieb des Einzylindermotors der Abgasstrom in den

Waschflaschen pulsiert, und so die Reproduzierbarkeit der Analyse gefährdet wird (Krahl, 1993).

Auswahl der Aldehyde und Ketone

Tabelle 6.4 zeigt die Auflistung der ausgewählten Aldehyde und Ketone.

Tabelle 6.4: Bei den Untersuchungen berücksichtigte Aldehyde und Ketone

Bezeichnung	Molgewicht [g/mol]	Siedepunkt [°C]	Strukturformel
Formaldehyd	30,03	-19	H-CHO
Acetaldehyd	44,05	21	CH ₃ -CHO
Aceton	58,08	56	CH ₃ -CO-CH ₃
Acrolein	56,06	52	CH ₂ =CH-CHO
Propionaldehyd	58,08	49	CH ₃ -CH ₂ -CHO
Crotonaldehyd	70,07	104	CH ₃ -CH=CH-CHO
Butanon	72,11	79	CH ₃ -CO-CH ₂ -CH ₃
Isobutyraldehyd	72,11	63	CH ₃ -CH(CH ₃)-CHO
Benzaldehyd	106,12	180	C ₆ H ₅ -CHO
Hexanaldehyd	100,16	129	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CHO

Aldehyd- und Ketonanalytik

Nach der Probenahme war keine weitere Probenreinigung erforderlich. In die mit Abgas beladenen Gaswaschflaschen wurde jeweils das nicht als Verbrennungsprodukt vorkommende DNPH-Derivat des Cyclohexanons als interner Standard gegeben. Zur Analyse wurde eine HPLC-Anlage des Typs HP 1090 mit UV-Diodenarraydetektor eingesetzt.

Für jeden Betriebspunkt wurde mindestens eine Dreifachbestimmung vorgenommen.

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

stationäre Phase: LiChrospher RP18 (5µm), Merck

Innendurchmesser: 4,6 mm
Länge: 250 mm

mobile Phase: A) Wasser und 15 % Tetrahydrofuran (THF)

B) Acetonitril

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

Flussrate: 1,0 mL/min

Säulentemperatur: 25 °C

Injektionsvolumen: 10 µL

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

Kalibrierung des HPLC

Zur Kalibrierung wurden die Peakflächen aus jeweils zwei Messungen von sieben abgestuften Standardkonzentrationen der zu ermittelnden 2,4-Dinitrophenylhydrazon verwendet. Während die Konzentrationen der 2,4-Dinitrophenylhydrazon variierten, wurde die Konzentration des internen Standards stets konstant gehalten. Die chromatographischen Bedingungen glichen denen, die auch bei der Analyse der Realproben Anwendung fanden. Der Responsefaktor wird nach folgender Rechenvorschrift berechnet:

$$f_i = \frac{\sum_n \frac{m_{i,n} F_{ISn}}{F_{i,n} m_{ISn}}}{N} \quad (6.5)$$

$m_{i,n}$: Masse der i-ten zu bestimmenden Komponente der n-ten Standardlösung

$F_{i,n}$: Fläche der i-ten zu bestimmenden Komponente der n-ten Standardlösung

$m_{IS,n}$: Masse des internen Standards der n-ten Standardlösung

$F_{IS,n}$: Fläche des internen Standards der n-ten Standardlösung

f_i : Responsefaktor der i-ten Komponente

N: Anzahl der Messungen von Standardlösungen

Die Masse eines Carbonyls in einer Realprobe berechnet sich damit nach Gleichung (6.6):

$$m_i = f_i \frac{F_i}{F_{IS}} m_{IS} \quad (6.6)$$

m_i : Masse der i-ten zu bestimmenden Komponente

F_i : Fläche der i-ten zu bestimmenden Komponente

m_{IS} : Masse des internen Standards

F_{IS} : Fläche des internen Standards

f_i : Responsefaktor der i-ten Komponente

6.1.2.7 Benzolbestimmung

Die Benzolkonzentration wurde mittels Gaschromatographie bestimmt.

Die Probenahme erfolgte über eine senkrechte Sonde im Abgas (s. Kapitel 6.1.2.6). Das Abgas wurde mittels eines Teflonmembranfilters (\varnothing : 25 mm; Porengröße 0,2 μm) von Rußpartikeln gereinigt und anschließend mittels einer gasdichten Glasspritze in die auf 90 °C beheizte 2 mL Probenschleife des Gaschromatographen eingespritzt. Der Luftdruck in der Probenschleife entspricht dem Außenluftdruck und wurde bei der Auswertung der Messungen mit berücksichtigt. Als Analysengerät wurde ein Gaschromatograph Typ Star 3600 CX der Firma Varian verwendet, der mit einer zusätzlichen Säulenschaltung versehen ist. Zur chromatographischen Abtrennung von Benzol aus der Probenmatrix wurde eine DB-1-Säule verwendet, der aufgrund des vorhandenen Aufbaus eine Leersäule nachgeschaltet war. Die Detektion erfolgte mittels Flammenionisationsdetektor.

Die folgende Auflistung zeigt die eingesetzten Chromatographiebedingungen.

Trennsäule (DB-1): DB-1 (J&W Scientific);
Länge: 30 m
Innendurchmesser: 0,32 mm
Filmstärke: 5 μm
Trägergas: Helium 5.0; Lineargeschwindigkeit: 21,5 cm/s
Flussrate: 1,6 mL/min
Septumspülfluss: 2 mL/min
Detektion: Flammenionisationsdetektor;
Wasserstoff 5.0;
Flussrate: 30 mL/min
synthetische Luft;
Flussrate: 315 mL/min

Tabelle 6.5: Konzentrationen der Kalibrierung

Konzentration [ppm]	Anzahl der Messungen	Peakhöhe [counts]	rel. Standardabweichung [$\pm\%$]
10,4	5	5344	1,3
1,99	3	1019	0,3
1,00	5	509	2,0
0,50	3	255	0,6
0,25	5	127	0,8

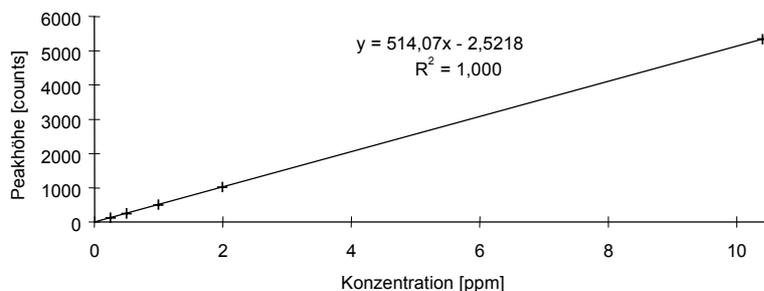


Abbildung 6.9: Peakhöhen in Abhängigkeit von der Benzolkonzentration

Make-Up Gas: Stickstoff 5.0;
Flussrate: 22 mL/min

Probenaufgabe: Split 1:15
Einspritzvolumen: 2 ml Gasprobenschleife
Injektortemperatur: 90 °C
Detektortemperatur: 180 °C

Temperaturprogramm:	Heizrate [°C/min]	Temperatur [°C]	Haltezeit [min]
	-	35	4
	20	60	-
	5	70	-
	7	90	17
	12	200	30

Kalibrierung

Zur Überprüfung des Ansprechverhaltens des FID wurden Prüfgase verschiedener Konzentrationen untersucht. Dazu wurde ein Prüfgas aus Stickstoff mit 10,4 ppm Benzolgehalt mittels der Gasmischstation verdünnt. Sowohl das unverdünnte Prüfgas als auch die Verdünnungen wurden mehrmals unter den beschriebenen Chromatographiebedingungen im Gaschromatographen analysiert (Tabelle 6.5). Aus den resultierenden Detektorsignalen wurde über die Peakhöhen ermittelt, dass der FID ein lineares Ansprechverhalten aufwies (Abbildung 6.9).

Da das Detektorsignal linear mit der Konzentration anstieg, wurde für die Konzentrationsbestimmung eine externe Kalibrierung mit unverdünntem Prüfgas gewählt. Diese Kalibrierung erfolgte zu Beginn jedes Messtages.

Für jeden Betriebspunkt wurde mindestens eine Dreifachbestimmung vorgenommen.

6.1.3 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse nach dem 5-Punkte-Test gewichtet dargestellt. Die Ergebnisse aus den einzelnen Betriebspunkten finden sich im Anhang 6.1.

Kraftstoffverbrauch

Mit einem zunehmenden Anteil von RME im Kraftstoff wird ein angenähert linearer Anstieg des volumetrischen Verbrauches festgestellt (Abbildung 6.10). Dieser entspricht bei reinem RME gegenüber DK einem Mehrverbrauch von 10 % ohne Katalysator und 8 % mit Katalysator. Bezogen auf die Heizwerte beider Kraftstoffe (s. Tabelle 6.1) ist der energetische Verbrauch im Rahmen der Messgenauigkeit in etwa gleich.

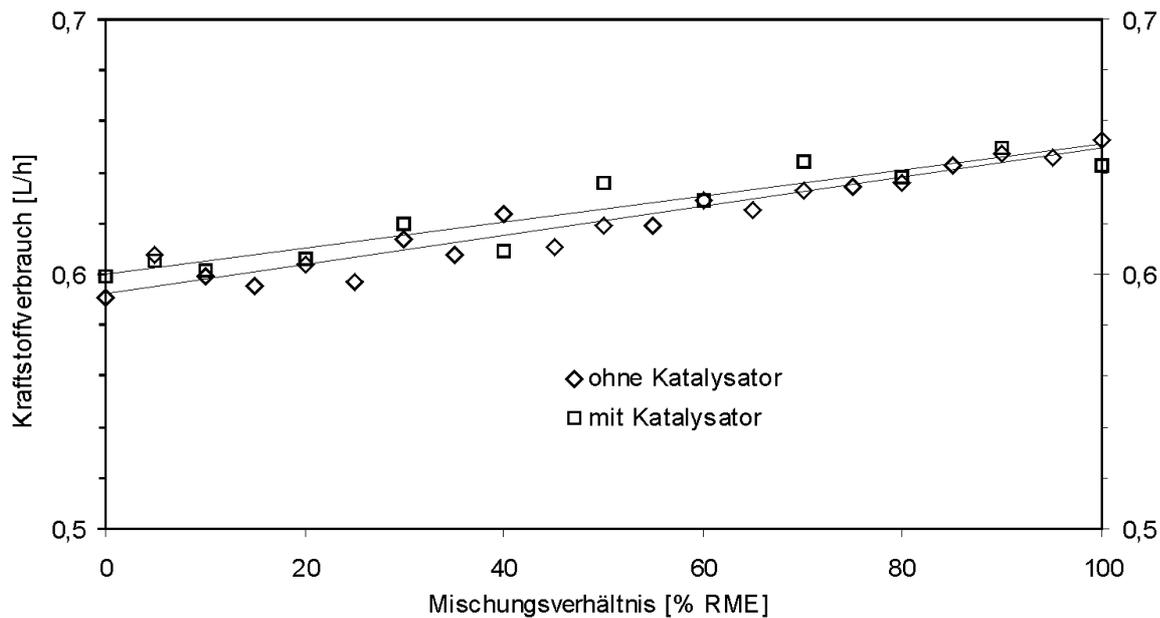


Abbildung 6.10: Kraftstoffverbrauch mit und ohne Katalysator und lineare Regressionsgeraden; Farymann-Versuchsmotor, 5-Punkte-Test

Für die einzelnen Betriebspunkte ist der Kraftstoffverbrauch bei unterschiedlichen Kraftstoffmischungen in Anhang 6.1.1 aufgetragen. Der volumetrische Anstieg mit steigendem RME-Gehalt ist in jedem Betriebspunkt zu erkennen.

Kohlenwasserstoffemissionen

In Abbildung 6.11 ist deutlich zu sehen, dass die HC-Werte mit steigendem Anteil von RME im Kraftstoff stark abnehmen. Beim reinem RME-Betrieb ohne Katalysator entspricht die Abnahme etwa 60 %, mit Katalysator etwa der Hälfte gegenüber dem reinen DK-Betrieb. Die Abnahme der HC-Emissionen verläuft über dem Mischungsverhältnis angenähert linear.

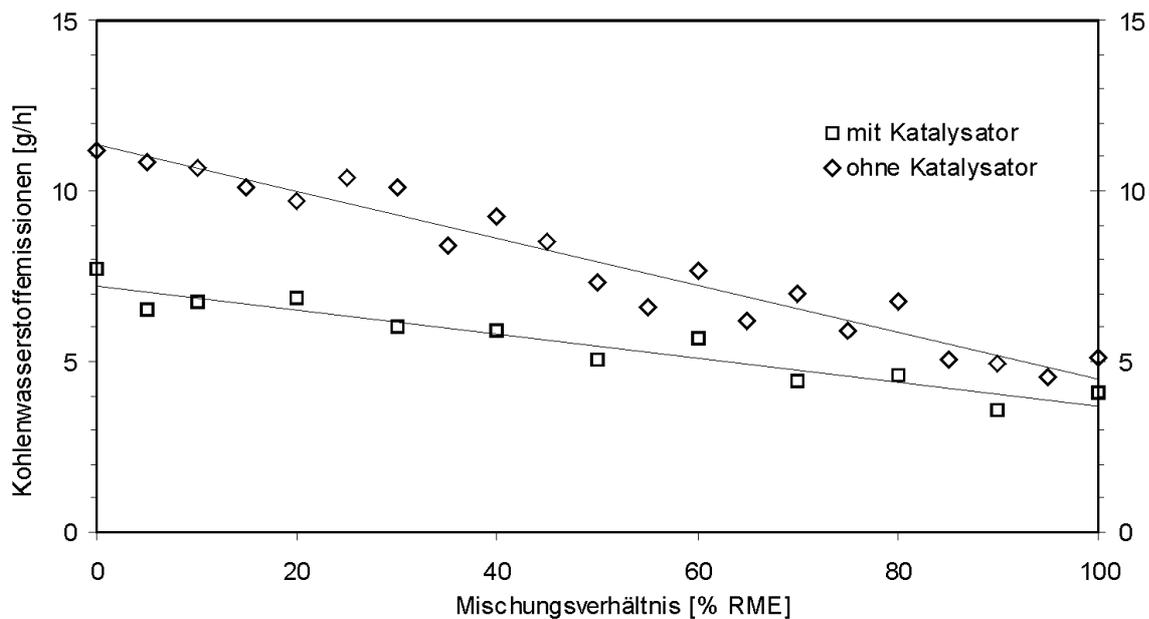


Abbildung 6.11: Kohlenwasserstoffemissionen mit und ohne Katalysator und lineare Regressionsgeraden; Farymann-Versuchsmotor, 5-Punkte-Test

Der verwendete Katalysator reduziert die HC-Emissionen im Betrieb mit reinem Dieselkraftstoff um ca. ein Drittel. Seine Wirksamkeit nimmt jedoch mit steigendem RME-Gehalt des Kraftstoffes ab. Bei reinem RME ist die Konversionsrate des Katalysators wesentlich geringer.

Für die Oxidation der Kohlenwasserstoffe darf der Katalysator einen bestimmten Temperaturbereich nicht verlassen. Da der hier eingesetzte Katalysator nur durch das Abgas beheizt wurde, bleibt er bei den Betriebspunkten C und E mit einer geringen Abgastemperatur von 120 und 60 °C unwirksam (Abbildung A6.1.2).

Dass der Katalysator im Betriebspunkt A und auch im Gesamtbild des 5-Punkte-Tests mit zunehmendem RME-Gehalt seine Wirksamkeit verliert, demonstriert deutlich die Notwendigkeit der Feinabstimmung von Motor, Kraftstoff und Katalysator.

Stickoxidemissionen

Die NO_x-Emissionen ändern sich mit steigendem RME-Gehalt im Kraftstoff nur schwach. Sie liegen mit einer Zunahme von etwa 5 % gegenüber DK im Bereich der Messgenauigkeit. Dabei zeigt der Katalysator erwartungsgemäß kaum einen Einfluss. Durch ihn ergibt sich nach linearer Regression rechnerisch eine sehr schwache Verminderung (Abbildung 6.12).

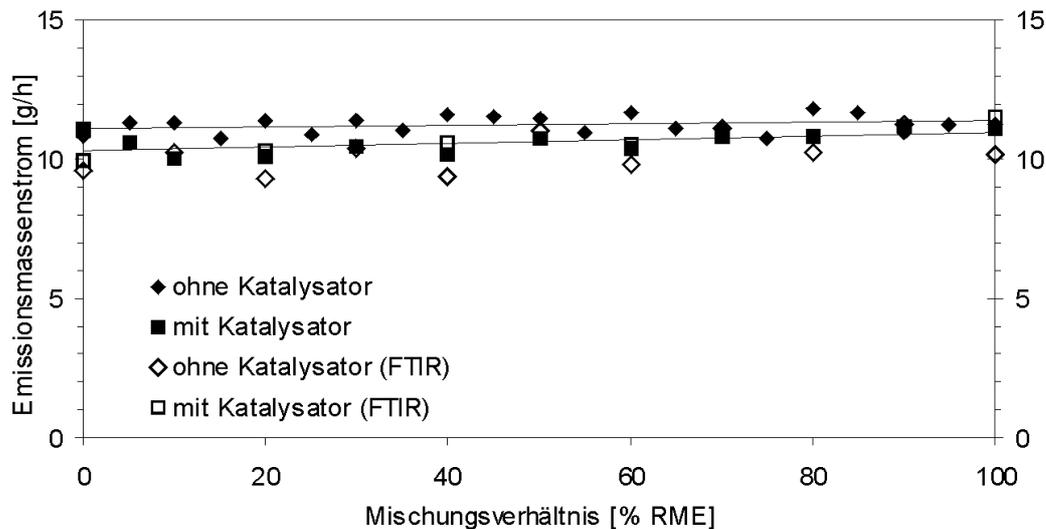


Abbildung 6.12: Stickoxidemissionen mit und ohne Katalysator und lineare Regressionsgeraden für die Messungen mit CLD; Farymann-Versuchsmotor, 5-Punkte-Test

Im Betriebspunkt A entstehen aufgrund der hohen Verbrennungstemperatur die größten Stickoxidemissionen. Hier ist auch ihr Anstieg mit steigendem RME-Gehalt des Kraftstoffes am ausgeprägtesten zu erkennen. Demgegenüber fallen die Stickoxidemissionen mit steigendem RME-Gehalt in den Betriebspunkten E und C leicht ab (Abbildung A6.1.3).

Kohlenmonoxidemissionen

Beim Betrieb des Motors ohne Katalysator steigen die CO-Emissionen angenähert linear mit zunehmendem RME-Gehalt. Der Katalysator verringert die CO-Emissionen bei reinem Dieselkraftstoff etwas schwächer als bei reinem RME (Abbildung 6.13). Bemerkenswert ist, dass mit Katalysator die CO-Werte mit zunehmendem RME-Anteil sinken, während sie

ohne Katalysator ansteigen. Folglich erhöht sich der Konvertierungsgrad mit zunehmendem RME-Gehalt. Diese Tendenz ist gegenläufig zur Oxidation der Kohlenwasserstoffe (Abbildung A6.1.2). Die differenzierte Betrachtung der einzelnen Lastpunkte zeigt ferner eine starke Abhängigkeit der CO-Konvertierung vom Lastpunkt und damit von der Abgastemperatur (Abbildung A6.1.4). Dieses Verhalten ist stärker ausgeprägt als bei der HC-Konvertierung. Es ist aufgrund der verfügbaren Daten nicht möglich, eine fundierte Erklärung für die unterschiedlichen Konvertierungsverhalten bei CO- und HC-Emissionen zu geben. Jedoch tritt die Notwendigkeit der Abstimmung von Katalysatoren und Kraftstoffen deutlich zu Tage.

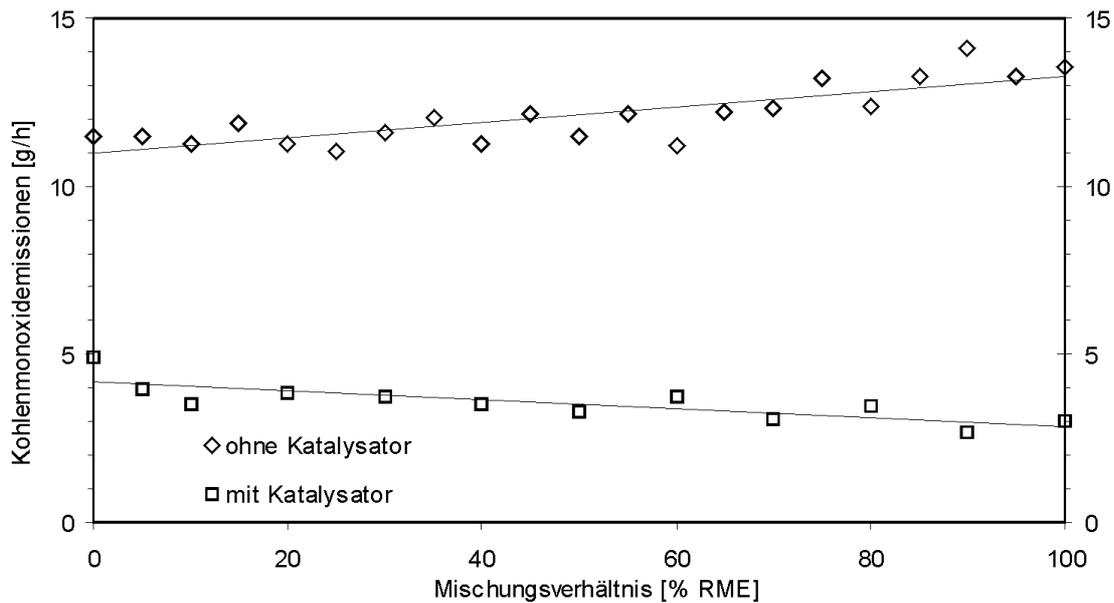


Abbildung 6.13: Kohlenmonoxidemissionen mit und ohne Katalysator und lineare Regressionsgeraden; Farymann-Versuchsmotor, 5-Punkte-Test

Partikel- und Teilchenemissionen

Die Partikelemissionen nehmen sowohl ohne als auch mit Katalysator mit steigendem RME-Gehalt um mehr als das Doppelte zu (Abbildung 6.14). Dieser Anstieg ist jedoch nicht linear. Besonders stark fällt er zwischen 40 % und 60 % RME aus. Diese Nichtlinearität ist vor allem auf den Betriebspunkt C zurückzuführen; alle anderen Betriebspunkte zeigen hingegen eine lineare Änderung über dem Mischungsverhältnis (Abbildung A6.1.5).

Beachtenswert ist der Verlauf im Betriebspunkt A mit Katalysator. Während in allen anderen Betriebs-

punkten ein Anstieg mit zunehmenden RME-Gehalt erfolgt, verringert sich hier die Partikelemission. Dies könnte auf eine veränderte Zusammensetzung der organischen Partikelphase im RME-Betrieb hindeuten, da angenommen werden kann, dass der Katalysator bei den hohen Temperaturen des Betriebspunktes A besonders effizient arbeitet. Dieser Vermutung steht jedoch die mit steigendem RME-Gehalt abnehmende HC-Konvertierungsrate des verwendeten Katalysators gegenüber (Abbildung 6.11).

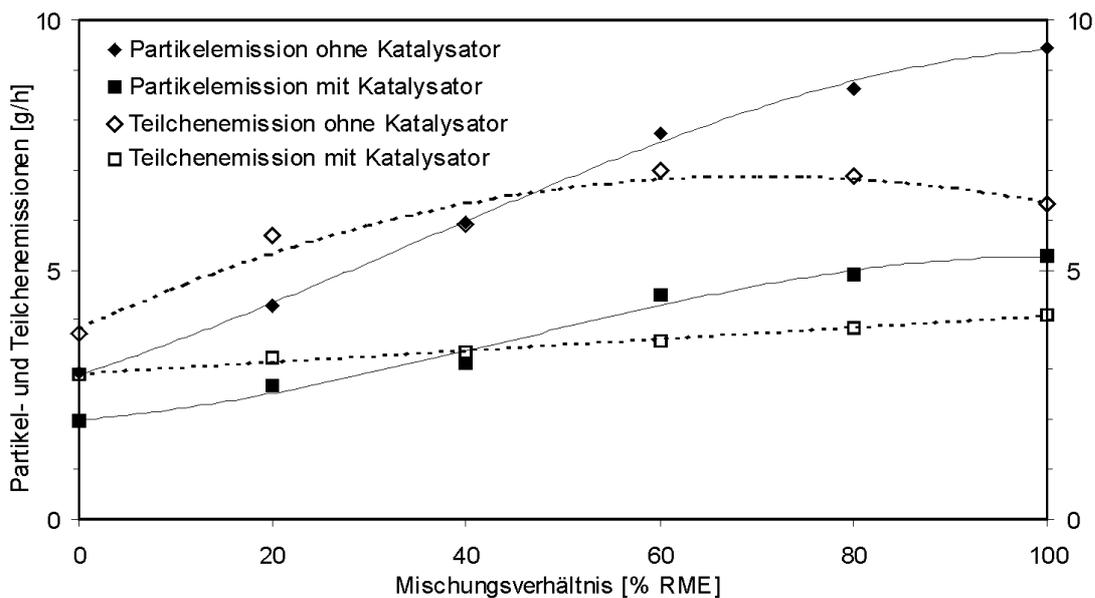


Abbildung 6.14: Partikel- und Teilchenemissionen mit und ohne Katalysator; Farymann-Versuchsmotor, 5-Punkte-Test

Da besonders die Dieselrußpartikel ein wesentliches Luftqualitätskriterium darstellen, muss im Rahmen zukünftiger Vorhaben die chemische Zusammensetzung der organisch löslichen Partikelphase und eine dementsprechend angepasste Katalysatorauslegung untersucht werden.

Die Teilchenemission liegt bei reinem Dieseldieselkraftstoff über der Partikelemission. Jedoch fällt ihr Anstieg mit zunehmendem RME-Anteil geringer aus als der der Partikelmasse. Bei mehr als etwa 50 % RME-Anteil ist mit und ohne Katalysator eine gegenüber der Partikelmasse verminderte Emission festzustellen. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass der organisch lösliche Anteil bei der Teilchenprobenahme in den Intensivkühlern auskondensiert und somit nicht auf den Filtern niedergeschlagen wird. Für diese Annahme spricht auch, dass der Unterschied von Partikel- und Teilchenmasse ohne Katalysator wesentlich erheblicher ist als mit Katalysator.

Auf der Basis dieser ersten vergleichenden Versuche zwischen beiden verwendeten Probenahmetechniken zeigt sich, dass insbesondere bei Verwendung eines Oxidationskatalysators die apparativ erheblich weniger aufwendige Teilchenprobenahme für orientierende Messungen geeignet zu sein scheint. Es ist aber deutlich darauf hinzuweisen, dass vor einer Ver-

allgemeinerung dieser Aussage eine Vielzahl weiterer systematischer Untersuchungen zwingend notwendig ist.

Rußzahl

Die Rußzahl sinkt mit ansteigendem RME-Gehalt des Kraftstoffs. Dies ist sowohl bei Betrieb des Motors ohne als auch mit Katalysator festzustellen. Ohne Katalysator verringert sich die Rußzahl von Dieseldieselkraftstoff zu RME stärker als mit Katalysator (Abbildung 6.15). Es ist bemerkenswert, dass die Schwärzung der Filter bei Betrieb mit Katalysator zunimmt. Diese Schwärzungszunahme, die bei DK wesentlich stärker als bei RME zum Ausdruck kommt, kann darauf zurückgeführt werden, dass ein Rußkern ohne angelagerte Stoffe (z. B. unverbrannter Kraftstoff) weniger Licht reflektiert als ein Rußpartikel, das von Kohlenwasserstoffen umhüllt ist. Die Betrachtung der einzelnen Betriebspunkte (Abbildung A6.1.5) verdeutlicht jedoch auch große Messwertunterschiede. Somit darf der im Lastpunkt D mit zunehmendem RME-Gehalt festgestellte Anstieg der Regressionsgeraden für die Messungen ohne Oxidationskatalysator nicht überinterpretiert werden.

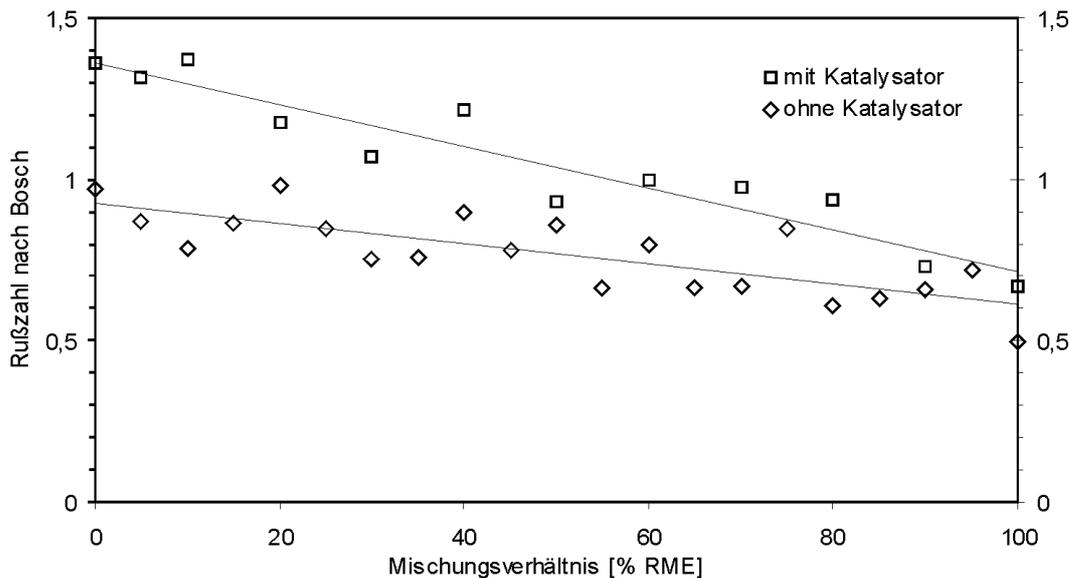


Abbildung 6.15: Rußzahl mit und ohne Katalysator und lineare Regressionsgeraden; Farymann-Versuchsmotor, 5-Punkte-Test

Der Vergleich der Rußzahl mit den Partikelemissionen (Abbildung 6.14) zeigt, dass die Partikelemissionen mit höheren RME-Gehalt im Kraftstoff zunehmen, die Rußzahlen aber abnehmen. Das gilt für den Betrieb des Motors sowohl mit als auch ohne Katalysator. Dies deutet auf eine Zunahme der organisch löslichen Partikelfraktion hin. Jedoch konnte dieser Aspekt im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen nicht zusätzlich quantifiziert werden.

Aldehyd- und Ketonemissionen

Die gemessenen Aldehydemissionen bestehen hauptsächlich aus Formaldehyd (etwa 60 bis 70 %) und Acetaldehyd (15 bis 25 %). Andere Aldehyde, wie z. B. Acrolein sind dagegen bei diesem Motor nur in geringem Umfang nachzuweisen.

Beim Betrieb des Motors ohne Katalysator ergibt sich ein uneinheitliches Bild. Insgesamt kann kein eindeutiger Trend festgestellt werden (Abbildung

6.16). Der Katalysator zeigt eine deutliche Minderung bei reinen Kraftstoffen. Bei Kraftstoffgemischen fällt die Reduktion geringer aus und deutet darüber hinaus für den eingesetzten Katalysator leichte Nachteile für Kraftstoffgemische an.

Bei der Betrachtung der einzelnen Betriebspunkte (Abbildung A6.1.7) sind teilweise deutlichere Trends festzustellen. Nur bei Betriebspunkt D ist ein Anstieg der Emissionen mit steigendem RME-Gehalt des

Kraftstoffes zu verzeichnen, bei allen anderen Betriebspunkten nehmen die Emissionen tendenziell ab. Da im Betriebspunkt D (19 % Zeitanteil) jedoch die Emissionen am höchsten sind, zeigt das gewichtete Ergebnis keine Abnahme der Aldehydemissionen.

Die Messungen mit Katalysator zeigen in den einzelnen Betriebspunkten den gleichen abnehmenden Trend. Jedoch liegen die Emissionen der Kraftstoffgemische über denen der reinen Kraftstoffe.

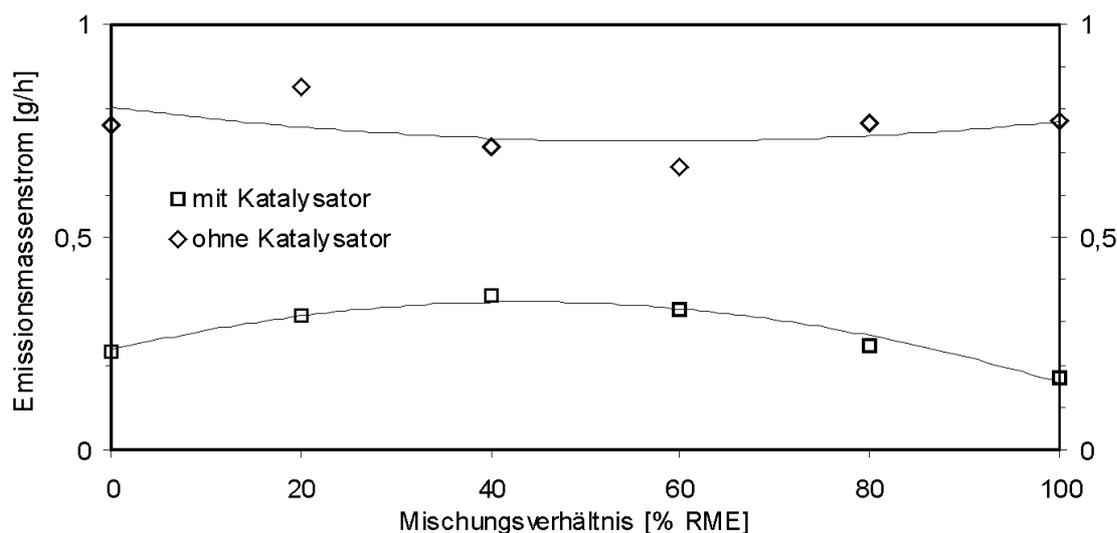


Abbildung 6.16: Aldehyd- und Ketonemissionen mit und ohne Katalysator; Farymann-Versuchsmotor, 5-Punkte-Test

Die Ergebnisse mit und ohne Katalysator stehen für den Vergleich von DK und RME im Widerspruch zu dem im Allgemeinen zu beobachtenden Anstieg der Carbonylemissionen bei RME um etwa 20 % versus DK (s. Kapitel 1). Da in vorangegangenen Untersuchungen ein nahezu baugleicher Farymann-Versuchsmotor des Typs K 54 im 5-Punkte-Test durch RME ein Carbonylzuwachs in Höhe von 27 % versus DK festgestellt wurde (Krahl, 1993), stellt sich die Frage, ob die leichten motorischen Weiterentwicklungen am Versuchsmotor, ein unterschiedlicher Motorverschleiß oder veränderte Kraftstoffqualitäten für die offensichtlichen Unterschiede verantwortlich waren. Es ist ferner festzustellen, dass bei den vorliegenden vorgestellten Untersuchungen der Carbonylmassenstrom um mehr als 50 % gegenüber den Werten von 1993 zurückgegangen war. Ein tendenziell ähnliches Verhalten zeigt der Vergleich der Kohlenmonoxidemissionen, wohingegen die Kohlenwasserstoffemissionen bei den Versuchsreihen mit dem Farymann K 54 und dem Farymann D 18 im Massenstrom vergleichbar sind. Bei den Stickoxiden ist hingegen beim neueren Farymann D 18 gegenüber dem Modell K 54 ein Anstieg um ca. 100 % zu verzeichnen. Schon der Vergleich dieser Versuchsreihen zeigte die

Komplexität einer Ursache-Wirkungs-Betrachtung, die nicht vertieft werden konnte.

Lachgasemissionen

Die Lachgasemissionen bleiben über dem Mischungsverhältnis nahezu konstant (Abbildung 6.17). Es ist eine leichte, annähernd lineare Zunahme mit steigendem RME-Gehalt im Kraftstoff zu erkennen, die mit der Zunahme der Stickoxide korreliert.

Der Katalysator wirkt bei der Lachgasemission besonders negativ. Im 5-Punkte-Test führt er zu einer Verdoppelung der Emissionen. Die Erhöhung der Emissionen ist vor allem auf Betriebspunkt B und nur zum geringeren Teil auf Betriebspunkt D zurückzuführen (Abbildung A6.1.8). Bei den Betriebspunkten mit geringer Abgastemperatur C und E zeigt der Katalysator einen relativ geringen Einfluss. Auffällig ist jedoch, dass der Katalysator auch bei relativ hoher Temperatur im Betriebspunkt A ebenfalls kaum wirkt. Eine Erklärung wäre, dass Lachgas nur in einem bestimmten Temperaturfenster gebildet wird. Da diese Fragestellung jedoch nicht originärer Gegenstand des den Untersuchungen zu Grunde liegenden Forschungsvorhabens war, standen keine Mittel bereit, um ihr weiter nachzugehen.

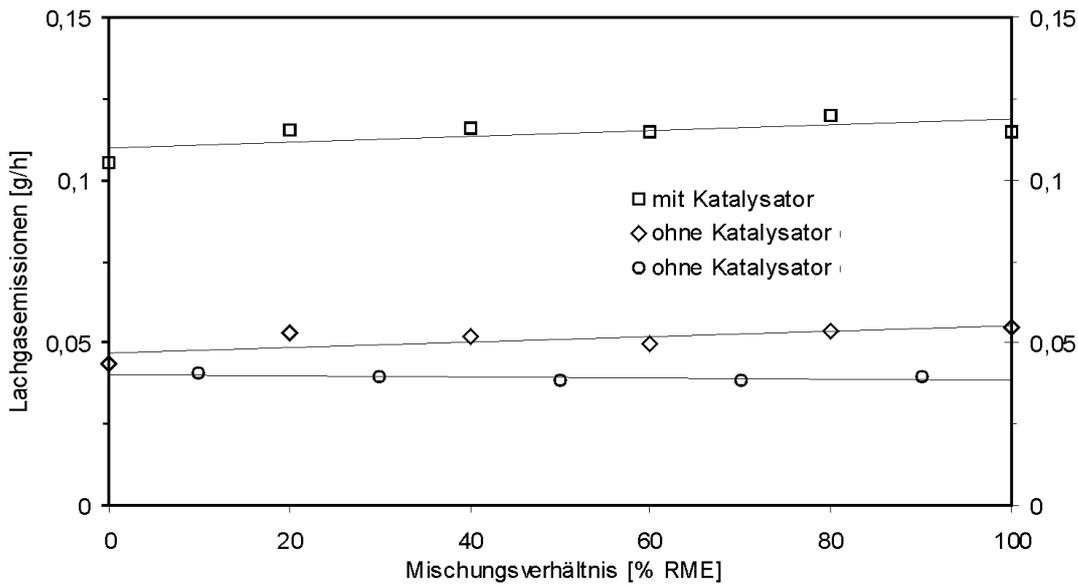


Abbildung 6.17: Lachgasemissionen mit und ohne Katalysator und lineare Regressionsgeraden; Farymann-Versuchsmotor, 5-Punkte-Test

Die Emissionen beim Betrieb ohne Katalysator weichen voneinander ab. Die Messungen der 20 %-Schritte fand in Sommer statt (warm, hohe Luftfeuchte). Dagegen wurden die Messungen mit 10 %, 30 %, 50 %, 70 % und 90 % RME im Winter durchgeführt (Außentemperaturen unter 0°C, geringe Luftfeuchte). Diese klimatischen Bedingungen haben offensichtlich einen deutlichen Einfluss auf die Lachgasemissionen der Betriebspunkte A, C und E.

Der Einfluss von Lufttemperatur und -feuchte auf die Emissionen nichtlimitierter Schadstoffe muss im Rahmen zukünftiger Messungen quantifiziert werden, um die Ergebnisse auf eine abgesichertere Basis

stellen zu können.

Methanemissionen

Die Methanemissionen verringern sich ohne Katalysator geringfügig und annähernd linear mit steigendem RME-Gehalt. Mit Katalysator wendet sich der Trend. Die Methanemissionen nehmen mit steigendem RME-Gehalt des Kraftstoffes leicht zu.

Der Katalysator hat jedoch auf die Methanemissionen nur einen geringen Einfluss. Beim Betrieb mit DK findet eine Reduktion von etwa 8% statt; beim RME-Betrieb ist dagegen die Reduktion kaum mehr festzustellen (Abbildung 6.18).

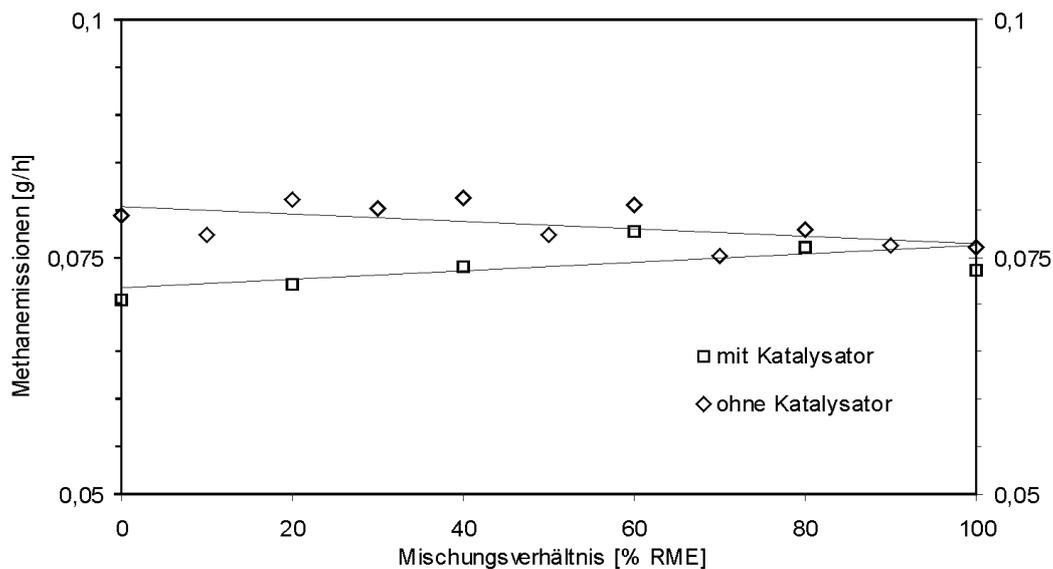


Abbildung 6.18: Methanemissionen mit und ohne Katalysator und lineare Regressionsgeraden; Farymann-Versuchsmotor, 5-Punkte-Test

Benzolemissionen

Es zeigt sich, dass die Benzolemissionen ohne Katalysator mit zunehmendem RME-Gehalt über dem gesamten Mischungsbereich annähernd linear um etwa 30 % ansteigen. Ein Anstieg in vergleichbarer Höhe ist auch mit Katalysator zu beobachten (Abbildung 6.19). Der Katalysator bewirkt unabhängig vom eingesetzten Kraftstoffgemisch eine Verringerung der Benzolemissionen um etwa ein Drittel. Diese Verringerung geht jedoch nur auf die Betriebspunkte A und B zurück (Abbildung A6.1.10). In den Betriebspunkten C und E ist kein Einfluss des Katalysators zu erkennen. In Betriebspunkt D ist eine Emis-

sionsminderung bei höheren RME-Anteilen im Kraftstoff zu verzeichnen.

Ein Anstieg der Benzolemissionen beim RME-Betrieb ist auffällig. Die Beobachtung wurde von Wurst et al. (1991) bereits am Beispiel eines Schlepptomors dokumentiert und deckt sich mit Messungen an neueren Motoren (Schäfer et al., 1998). Auf der Basis der verfügbaren Daten ist es nicht möglich, die Erhöhung der Benzolemission durch RME zu erklären. Prinzipiell gibt es dazu die Möglichkeiten, motorseitige oder kraftstoffseitige Gründe anzunehmen.

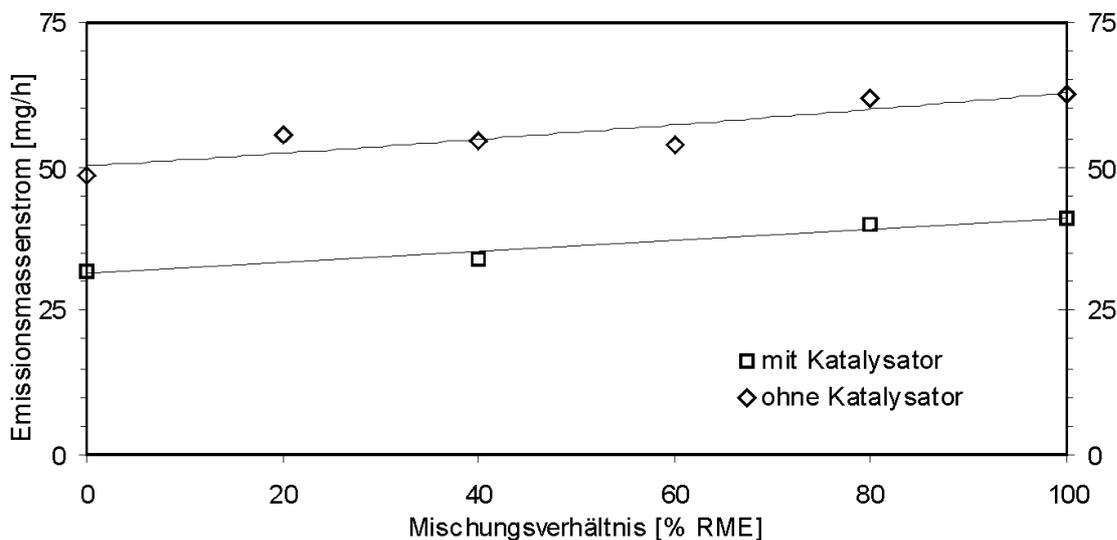


Abbildung 6.19: Benzolemissionen mit und ohne Katalysator und lineare Regressionsgeraden; Farymann-Versuchsmotor, 5-Punkte-Test

Im Ergebnis der Untersuchungen von Hellmann et al. (1999) wurde für RME ein gegenüber DK früherer Brennbeginn im Motor und ein höherer Zylinderdruck gefunden. Verbrennungsverlaufmessungen von Fiedler (1998) bestätigen das Ergebnis. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Kraftstoffverbrennung im Farymann-Versuchsmotor ein ähnliches Verhalten für RME gegenüber DK zeigt. Der frühere Brennbeginn von RME erklärt die gefundenen höheren NO_x - und die niedrigeren HC- und Rußemissionen. Der ohne Katalysator festgestellte leichte Anstieg der CO-Emissionen kann darauf zurückzuführen sein, dass RME durch seinen ca. 11 %igen Sauerstoffgehalt einen massebezogenen stöchiometrisch geringeren Verbrennungsluftbedarf als DK hat. Somit verläuft die motorische RME-Umsetzung magerer, bei höherer Luft-Kraftstoff-Verhältniszahl (λ). Nach Schäfer und Basshysen (1993) zeigt die CO-Emission eines Dieselmotors einen angenähert parabolischen Verlauf über der Luft-Kraftstoff-Verhältniszahl mit dem Minimum bei $\lambda \approx 2$. Da am Farymann-Versuchsmotor kei-

ne λ -Werte gemessen werden konnten, bleibt der theoretische Erklärungsversuch des CO-Anstiegs ohne experimentelle Überprüfung.

Für viele Abgaskomponenten lassen sich – wie vorangehend ausgeführt – Emissionsänderungen in ihren Tendenzen durch theoretische Überlegungen begründen. Für Benzol gelingt dieses mit den angeführten Argumenten nicht. Vielmehr wäre zu erwarten, dass die Benzolemissionen analog zum HC- und Rußausstoß mit steigendem RME-Kraftstoffgehalt abnimmt, wie es auch bei PAK beobachtet wird (s. Kapitel 1).

Ein diesbezüglich interessanter Aspekt wurde von Knothe et al. (1998) veröffentlicht. Sie fanden bei Untersuchungen der ersten Phase der Verbrennung von C-18-Fettsäuren und deren Methyl- und Ethylestern eine leichte Abhängigkeit der Benzolbildung vom Grad der Ungesättigtheit. Jedoch wurden neben Benzol deutlich mehr alkylierte Aromaten gefunden. Diese an einer Apparatur zur Simulierung des dieselmotorischen Verbrennungsbeginns gewonnenen Ergeb-

nisse müssen durch systematische Messreihen mit verschiedenen Estern an realen Motoren auf eine breitere Basis gestellt werden. Peterson et al. (1999) berichten am Beispiel eines Kleintransporters über die Abhängigkeit der NO_x-Emissionen von der Iodzahl des Biodiesels. Eine Korrelation der PM-, HC- und CO-Emissionen mit dem Grad der Ungesättigtheit wird von ihnen nicht gefunden. Nicht limitierte Emissionen wurden von ihnen nicht ermittelt. Durch die Ergebnisse von Knothe et al. (1998) und Peterson et al. (1999) deutet sich an, dass bei RME auch kraftstoffseitige Gründe für die Emissionsänderungen versus DK verantwortlich sein könnten und dass durch eine Kraftstoffoptimierung die Emissionen weiter zu reduzieren sein könnten.

6.1.4 Zusammenfassende Betrachtung der Emissionen von Kraftstoffmischungen aus DK und RME

Die Untersuchungen wurden am Farymann-Versuchsmotor mit und ohne Oxidationskatalysator im 5-Punkte-Test durchgeführt. Dabei wurden DK/RME-Mischkraftstoffe in Schritten von 10- bzw. 20-prozentiger Abstufung getestet. Es wurden sowohl etablierte Messverfahren eingesetzt als auch neue an die Fragestellung der Abgasanalytik angepasst.

Im Ergebnis ist für die meisten Komponenten eine lineare Entwicklung der Emissionen festzustellen, die sich an den 100 %-Werten für DK und RME orientiert. Nichtlineares Verhalten zeigen die Partikel- und Aldehydemissionen. Bei den Partikelemissionen ist dieses auf einen Betriebspunkt zurückzuführen. Somit kann mit Ausnahme der Carbonylemissionen davon ausgegangen werden, dass durch Kraftstoffmischungen emissionsseitig weder überproportionale Vor- noch Nachteile erzielt werden. Die gelegentlich diskutierte ein- bis fünfprozentige Beimischung von RME zu DK beeinflusst die Emissionen demnach im Verhältnis des RME-Anteils.

Im Nebenergebnis wurde teilweise eine starke Abhängigkeit des Katalysatorwirkungsgrades von der Kraftstoffzusammensetzung deutlich. Dieses zeigt die Notwendigkeit der Feinabstimmung von Motor, Kraftstoff und Abgasnachbehandlung. Somit sind vergleichende Emissionsmessungen an Motoren ohne Oxidationskatalysator nicht linear auf Aggregate mit katalytischer Abgasbehandlung übertragbar.

Zusätzlich zu den systematischen Versuchsreihen mit Kraftstoffgemischen konnte gezeigt werden, dass insbesondere für Partikeln mit geringem organischen Anteil orientierende Messungen der Teilchenmasse durch Filtration eines gekühlten Abgasteilstroms in etwa mit der wesentlich aufwendigeren Bestimmung der Partikelmasse korrelieren. Des Weiteren wurde ein Anstieg der Benzolemissionen mit steigendem RME-Gehalt des Kraftstoffs gefunden, obwohl in RME im Gegensatz zu DK kein Benzol vorliegt. Zukünftige

Versuche mit Pflanzenölmethylestern, die sich drastisch u. a. in der Iodzahl unterscheiden, aber jeweils die Vornorm E DIN 51606 (s. Anhang 1.1) erfüllen, könnten dazu beitragen, dieses Ergebnis besser zu verstehen und somit eine Optimierung des Kraftstoffs vorzunehmen.

6.2 Bestimmung von Ozonvorläufersubstanzen

Wie bereits in Kapitel 4 beschrieben, wird Ozon hauptsächlich durch Reaktionen von Stickoxiden mit Kohlenwasserstoffen, Aldehyden oder Kohlenmonoxid gebildet. Im Ergebnis vieler Abgasuntersuchungen zeichnen sich im Allgemeinen für RME versus DK erhöhte NO_x- und Aldehydemissionen ab, denen niedrigere HC-Werte gegenüberstehen. Die Abschätzung einer möglichen Sommersmog beeinflussenden Wirkung von RME war somit nur nach einer differenzierten Kohlenwasserstoffanalyse möglich.

Dafür musste zunächst eine geeignete Analytik entwickelt werden. Im Einzelnen wurden zwei unterschiedliche Wege eingeschlagen: Zum einen erfolgten Messungen aus unverdünntem Rohabgas. Auf Grund der dort herrschenden relativ hohen Konzentrationen konnten so in einer vergleichsweise kurzen Zeitspanne mittels Gaschromatographie erste Resultate erzielt werden, die dem Projektpartner des Verbundforschungsvorhabens, dem Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Aerosolforschung Hannover umgehend mitgeteilt wurden. Dort ist nach Maßgabe der Ergebnisse in Smogkammerversuchen die Ozonbildung von RME mit der von DK verglichen worden (Palm und Krüger, 1998a und 1998b).

Ergänzend musste ein Analyseverfahren geschaffen werden, das auch aus verdünntem und katalytisch gereinigtem Abgas in der Lage war, reproduzierbare Ergebnisse zu liefern. Für diesen Zweck war am Markt 1996 kein verlässlich arbeitendes Messsystem unterhalb von 200 TDM erhältlich. Im Ergebnis einer umfangreichen Markterkundung fiel die Wahl auf ein GC/MS-System, das zur Substanzanreicherung mit einer Kryofokussiereinrichtung versehen werden musste.

Beide Verfahren werden im Folgenden auch mit Blick auf die jeweils erzielten Ergebnisse separat vorgestellt.

6.2.1 Bestimmung von Ozonvorläufersubstanzen aus unverdünntem Abgas

Für die Untersuchungen wurde der Fendt-Schlepper (I) im 5-Punkte-Test mit den bereits in Kapitel 6.1 beschriebenen Kraftstoffen betrieben. Für die Bestimmung der Aldehydemissionen wurde das in Kapitel 6.1.2.6 dargestellte Verfahren eingesetzt. Tabelle 6.6 zeigt die Betriebsdaten des Fendt-Schleppers (I) im 5-Punkte-Test.

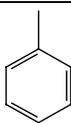
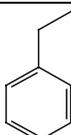
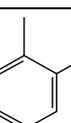
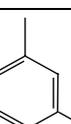
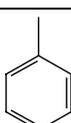
Tabelle 6.6: Betriebsdaten des Fendt-Schleppers (I) im 5-Punkte-Test

	A	B	C	D	E
Drehzahl [U/min]	2090	1870	1166	2200	880
Drehmoment [Nm]	179	97	81	31	0
eff. Mitteldruck [bar]	5,4	2,9	2,5	0,9	0
eff. Leistung [kW]	39,2	19,0	9,9	7,1	0
Kraftstoffverbrauch DK [kg/h]	10,45	5,76	3,10	4,50	0,79
Kraftstoffverbrauch RME [kg/h]	11,89	6,54	3,66	5,30	0,98
Abgastemperatur (Probenahmestelle) [°C]	422	280	170	220	90

6.2.1.1 Probenahme und Analyse der Aromaten

Aus der Vielzahl der im Abgas auftretenden Aromaten wurde eine sinnvolle Auswahl an repräsentativen Komponenten getroffen. Die Wahl fiel auf die Komponenten Benzol, Toluol, Ethylbenzol, ortho-, meta- und para-Xylol. Dabei ist festzustellen, dass Benzol die stärkste kanzerogene Wirkung hat, aber Alkyларomaten dem gegenüber in erheblicherem Maße an der troposphärischen Fotooxidanzbildung mitwirken (s. Kapitel 4.1.1.3).

Tabelle 6.7: Physikalische, chemische und kanzerogene Eigenschaften der untersuchten Komponenten

Bezeichnung	Strukturformel	Molgewicht [g/mol]	Siedepunkt [°C]	Erkenntnis über Kanzerogenität
Benzol		78,12	80 - 81	+++ 1,2)
Toluol		92,14	110 - 111	++
Ethylbenzol		106,17	136 - 137	+
ortho-Xylol		106,17	143 - 144	++
meta-Xylol		106,17	137 - 138	++
para-Xylol		106,17	137 - 138	++

Grad der Erkenntnis über Kanzerogenität: +++ ausreichende Hinweise
 ++ begrenzte Hinweise
 + unzulängliche Hinweise

- 1) In der Gefahrstoffverordnung als krebserzeugender Gefahrstoff ausgewiesen (MAK-Werte-Liste).
- 2) Als krebserzeugend in der TA Luft ausgewiesen.

Tabelle 6.7 zeigt die ausgewählten Monoaromaten und wichtige physikalische, chemische und kanzerogene Eigenschaften der untersuchten Komponenten. Die Bewertung des kanzerogenen Potenzials erfolgte nach Marquardt und Schäfer (1994).

Über die Abgasmesstechnik von Benzol und dessen Alkylaromaten aus DME gibt es nur wenige Regeln und Vorschriften. Viele Messtechniken auf diesem Gebiet sind noch in der Entwicklung und Erprobung. Die Hauptprobleme liegen in der Vielzahl der in Frage kommenden Komponenten, in der komplexen Abgasprobenmatrix sowie in den zum Teil niedrigen Konzentrationen von Einzelsubstanzen. Für viele Untersuchungen muss eine Anreicherungstechnik auf einem Sorptionsmaterial zur Probenahme eingesetzt werden. Die Verfahren zur Probenahme und Analyse

aus unverdünntem Abgas werden in den folgenden Kapiteln detailliert dargestellt.

6.1.1 Probenahme der Aromaten

Die Entnahme eines repräsentativen Teilstroms zur Aromatenbestimmung erfolgte im Abströmquerschnitt mittels einer in das Abgasrohr eingeführten Entnahmesonde (s. Kapitel 6.1.2.6).

Bei der Probenahme wurde ein Abgasteilstrom durch in Serie geschaltete Adsorptionsröhrchen mit jeweils graphitisiertem Kohlenstoff (Komgröße 20/40 mesh, Typ Orbo-100, Fa. Supelco) geleitet. In Abbildung 6.20 ist der Aufbau zur Probenahme und Analyse schematisch dargestellt. Sie zeigt schematisch die Schritte von der Beprobung am Motorenprüfstand bis zur chromatographischen Analyse.

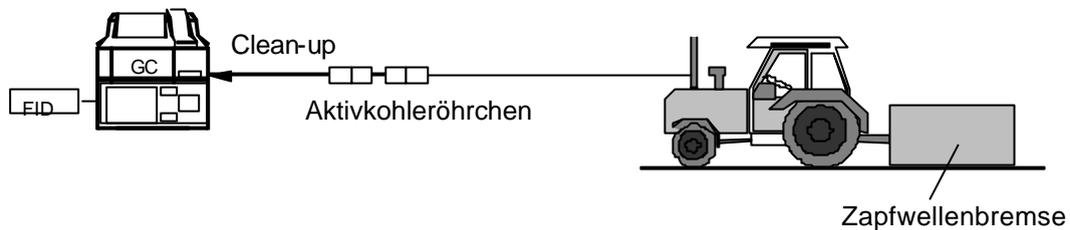


Abbildung 6.20: Probenahme und Analyse von Aromaten aus unverdünntem Abgas

Abbildung 6.21 zeigt den prinzipiellen Aufbau des benutzten Adsorptionsröhrchens.



(Abmessungen: Außendurchmesser 7 mm, Länge 110 mm, spezifische Oberfläche 100 m²/g)

- 1 Glaswolle
- 2 Adsorbens 350 mg (Sammelphase)
- 3 Adsorbens 175 mg (Kontrollzone)

Abbildung 6.21: Aufbau eines Adsorptionsröhrchens

Im Einzelnen wurde bei der Beprobung dem Abgasstrom ein repräsentativer Teilstrom aus einer vorgespülten, auf 190 °C beheizten Probenahmeleitung entnommen und durch mit Eis ummantelte Adsorptionsröhrchen geleitet. Ein Volumenstrommesser, ein Gasmengenzähler und eine durch einen Bypass regelbare Förderpumpe vervollständigten den Versuchsaufbau. Abbildung 6.22 zeigt die Probenahmeinrichtung.

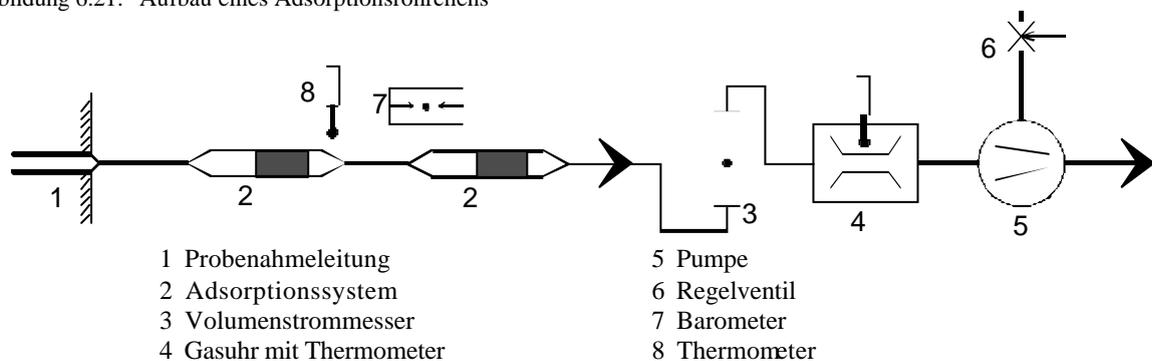


Abbildung 6.22: Aufbau der Probenahmevorrichtung zur Aromatenbestimmung

Ohne Kühlung der Beprobungseinheit traten bei Vorversuchen eindeutige Benzolminderbefunde auf. Die beiden Probenahmeröhrchen wurden grundsätzlich getrennt aufgearbeitet. Mit dem optimierten Verfahren war die Hauptmenge der im Abgas enthaltenen BTEX-Komponenten im ersten Adsorptionsröhrchen zu finden. Nach Maßgabe der VDI-Richtlinie 2457 Blatt 1 darf in der letzten Sorptionsschicht bzw. im letzten Adsorptionsröhrchen nicht mehr als 10 % der Gesamtmenge zu finden sein. Um dieses zu gewährleisten, wurde ein Absaugvolumenstrom von 300 ml/min gewählt. Untersuchungen haben gezeigt, dass bei unterschiedlich großen Sauggeschwindigkeiten zwar die Verteilung der BTEX-Komponenten auf die beiden Probenahmeröhrchen variiert, die Aromatengesamtmassen mit Ausnahme der von Benzol jedoch konstant bleiben. Als besonders relevante Parameter für die reproduzierbare Probenahme erweisen sich somit besonders für Benzol die Absauggeschwindigkeit von 300 ml/min und die Kühlung der Adsorptionsröhrchen bei der Probenahme.

Für alle Messungen der BTEX-Komponenten wurde ein Abgasvolumen von 15 Litern gesammelt. Die Aufarbeitung der Proben erfolgte unmittelbar nach der Probenahme, da sich bei längeren Lagerzeiten der Röhrchen ein schwach ausgeprägter Substanzverlust andeutete.

Analytik der Aromaten

Die Aufbereitung der Proben erfolgte ausschließlich über die Soxhletextraktion. In Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3482 Blatt 4 wurde Schwefelkohlenstoff als Extraktionsmittel eingesetzt. Zur Probenaufarbeitung eines Adsorptionsröhrchens wurden die Sammelpphase und die Kontrollzone des Adsorbens zunächst quantitativ in eine Glasfaserhülse überführt. In einem 100 ml Rundkolben wurden anschließend 40 ml Schwefelkohlenstoff als Extraktionsmaterial und der interne Standard Isopropylbenzol vorgelegt, bevor das Adsorptionsmaterial in einer Soxhletapparatur extrahiert wurde. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass eine vierstündige Extraktion ausreichend ist. Das Eluat der Extraktion wurde ggf. mit Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer bei 35 °C unter vermindertem Druck auf 1 bis 2 ml eingengt. Nach einer anschließenden Spritzenfiltration (PTFE, 0,2 µm) stand es zur chromatographischen Analyse bereit.

Für die chemische Analyse wurde ein Gaschromatograph (Varian 3700) mit FID-Detektion und Autosampler verwendet, der für den Betrieb von Kapillarsäulen geeignet und dessen Ofentemperatur einstufig programmierbar ist.

Die Quantifizierung der BTEX-Komponenten erfolgte über den internen Standard Isopropylbenzol, der eine sehr gute chromatographische Abtrennung von der komplexen Matrix zeigte. Die Identifizierung der Aromaten erfolgt über die Retentionszeiten der

Reinsubstanzen bzw. durch Addition von Reinsubstanzen. Eine detailliertere Beschreibung des Analyseverfahrens findet sich bei Krahl et al. (1998).

Die folgende Auflistung zeigt die eingesetzten Chromatographiebedingungen.

Trennsäule:	DB-WAX, Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0,32 mm, Film: 0,5 µm von J&W
Trärgas:	Helium, 1 mL/min
Make-Up Gas:	Stickstoff, 11 mL/min (zusammen mit Trärgas)
Detektion:	Flammenionisationsdetektor (FID); Wasserstoff, 30 ml/min; synthetische Luft, 300 mL/min
Probenaufgabe:	Split 1:10
Einspritzvolumen:	1 µL
Injektortemperatur:	140°C
Detektortemperatur:	200°C
Temperaturprogramm:	Start mit 40°C für 22 min, Gradient auf 200°C mit 6°C/min, Halten 30 min

6.2.1.2 Aliphaten

Aus der Vielzahl der im Abgas vorkommenden Aliphaten wurden zunächst diejenigen ausgewählt, die von Wurst et al. (1990) im Abgas von RME und DK erstmals bestimmt wurden. Als zweites Auswahlkriterium galt ein hohes Ozonbildungspotenzial. Dazu gehören unverzweigte Monoalkene und Alkine bis zu einer Kettenlänge von sechs Kohlenstoffatomen (Carter, 2000). Zusätzlich wurde noch 1,3-Butadien aufgrund seines hohen Ozonbildungspotenzials mit in die Auswahl aufgenommen.

Tabelle 6.8: Komponenten des Prüfgases (Grundgas: Stickstoff 5.0)

Komponente des Prüfgases	Konzentration [ppm]
Ethen	50,7
Propen	50,9
1-Buten	49,8
1-Penten	53,5
1-Hexen	46,9
1,3-Butadien	48,1
Ethin	49,4
Propin	50,1
1-Butin	50,6
1-Pentin	41,1
1-Hexin	46,7

Ohne Tabelle 6.8 zeigt die Auflistung der ausgewählten Komponenten und die Zusammensetzung des auf diese Auswahl definiert hergestellten Prüfgas (Fa. Linde).

Probenahme der Aliphaten

Die Probenahme der Alkene und Alkine wurde gemäß des in Abbildung 6.23 schematisch dargestellten Aufbaus vorgenommen:

GC-Analytik für Aliphaten

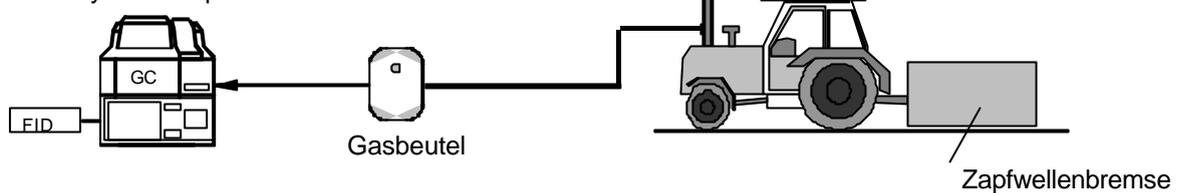


Abbildung 6.23: Aufbau der Probenahme für Alkene und Alkine aus unverdünntem Abgas

Die Befüllung der Probenahmebeutel erfolgte über einen beheizten Teflonschlauch (190 °C, 2 cm Innendurchmesser), der an den Auspuff des Versuchsmotors mit Hilfe einer geeigneten Sonde angeschlossen war. Eine isokinetische Probenahme wie bei Partikeln ist für gasförmige Verbindungen nicht notwendig. Bei der Abgasentnahme mit unterschiedlich geformten Entnahmesonden konnten keine Unterschiede festgestellt werden. Der Abgasdruck war ausreichend, um die 100 Liter fassenden Probenahmebeutel je nach Betriebspunkt innerhalb von 5 bis 45 Minuten zu füllen. Um mögliche Wandverluste zu minimieren, wurden die Beutel stets mit 100 Litern befüllt.

Um sicherzustellen, dass die Aliphaten nicht im Probenbeutel adsorbieren oder reagieren, wurde Prüfgas in verschiedene Beutel gefüllt und in zeitlichen Abständen auf die Konzentration überprüft.

Abbildung 6.24 zeigt den Verlauf der Konzentration von Prüfgas am Beispiel von Teco-Beuteln (Fa. Tesseraux) anhand von vier Komponenten. Die Abnahme der Konzentration ist mit 0,2 bis 0,7 % pro Tag sehr gering. In anderen Beuteln aus Teflon oder Tefzel veränderte sich die Konzentration des Prüfgas ebenfalls kaum, allerdings waren Beutel aus diesen Materialien bedeutend teurer als die verwendeten Teco-Beutel.

Es wurde ebenfalls überprüft, ob sich die Konzentration der Aliphaten in einer Realgasprobe veränderte. Dabei war festzustellen, dass sich nur 1,3-Butadien im Laufe der Zeit abbaut (Abbildung 6.25). Die restlichen untersuchten Komponenten blieben in ihren Konzentrationen konstant.

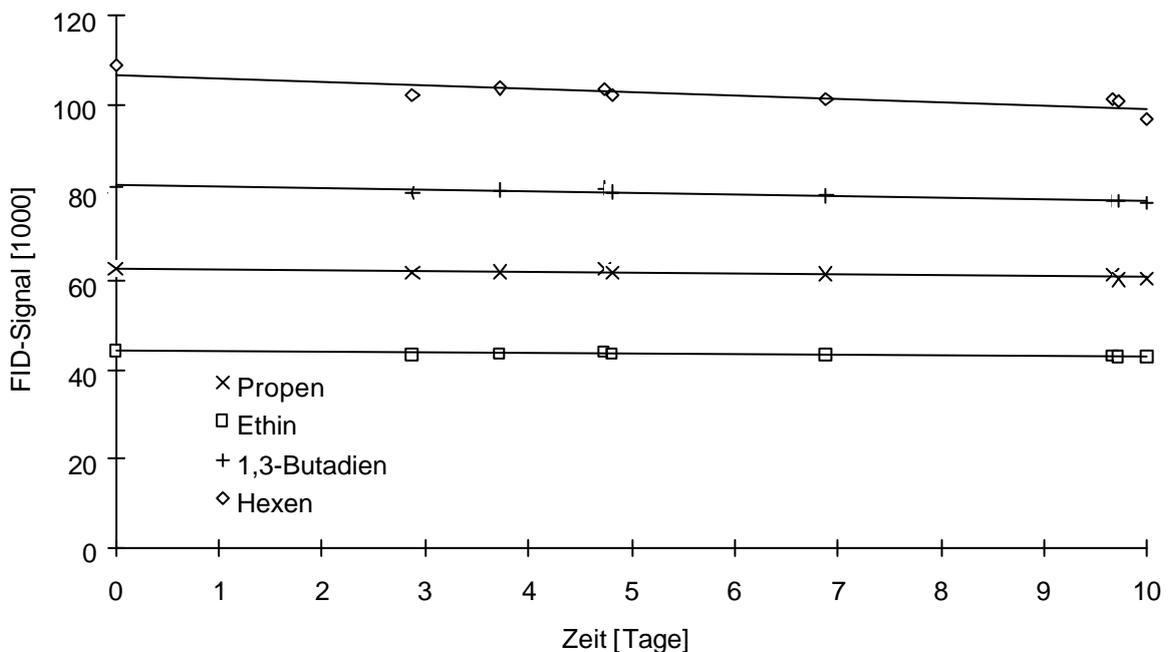


Abbildung 6.24: Konzentrationsverlauf ausgewählter Komponenten bei der Aufbewahrung von Prüfgas im Teco-Probenahmebeutel

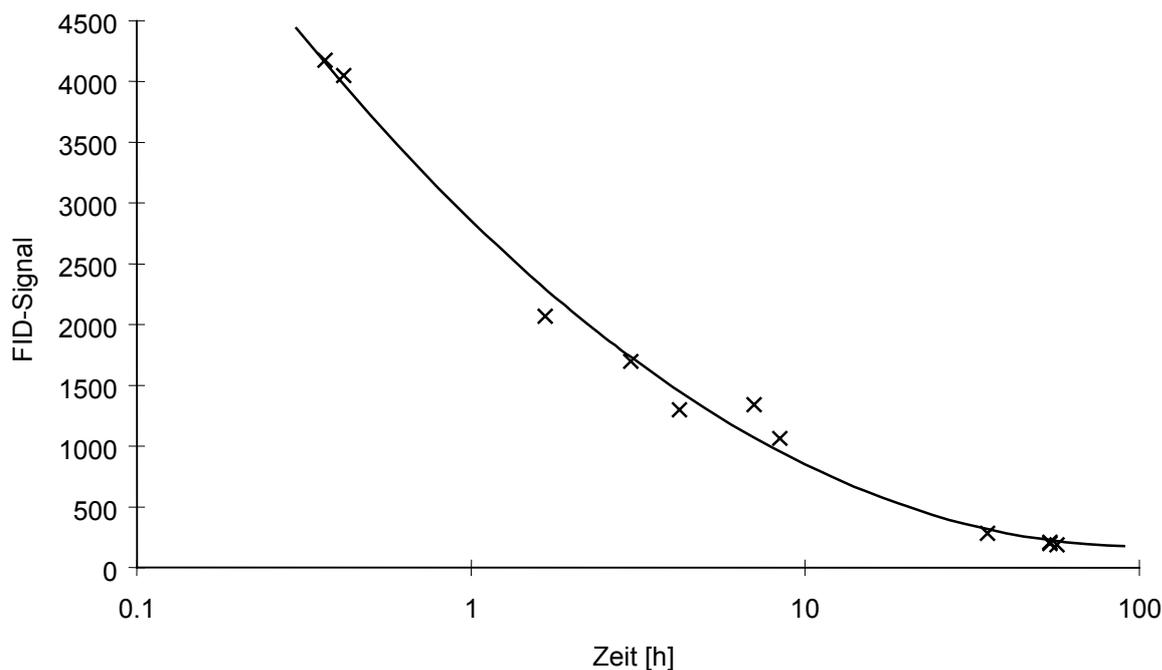


Abbildung 6.25: Konzentrationsverlauf von 1,3-Butadien bei der Aufbewahrung von Abgas in Teco-Probenahmebeutel (Doppelbestimmung des Abbaus mit zwei Probenahmebeutel)

Um zu überprüfen, ob der Wasseranteil im realen Abgas die Ursache für den 1,3-Butadienabbau sein könnte, wurde ein Probenahmebeutel zunächst zu ca. 50 % mit Prüfgas gefüllt. Danach wurden bei 22,2 °C 3,1g (\approx 4,2 Vol. % wie in typischem Dieselabgas) Wasser mit hohem Druck in den Beutel gesprüht. Analysen ergaben konstante Werte für alle Komponenten. Also scheidet das Wasser als alleiniger Grund für den 1,3-Butadienabbau im realen Abgas aus. Weitere Untersuchungen zu dieser Fragestellung wurden unterlassen. In Folge des erwiesenen 1,3-Butadienabbaus wurden die Zeiten zwischen Probenahme und Analyse weitgehend konstant gehalten.

Aufbau des Gaschromatographen

Da für die Analyse von aliphatischen Ozonvorläuferstoffen aus Motorabgasen kaum Geräte für Serienuntersuchungen am Markt erhältlich waren, wird der entwickelte analytische Prozess im Folgenden detaillierter dargestellt.

Zur Detektion der Alkene und Alkine aus verdünntem Abgas wurde ein Gaschromatograph des Typs Star 3600 CX der Firma Varian mit zwei Flammenionisationsdetektoren (FID) verwendet. In diesem wurde zusätzlich ein pneumatisches Sechswegventil VICI A60 (Valco Instruments) mit einer Proben-schleife und ein Vierwegventil VICI A90 (Valco In-

struments) zur Säulenschaltung eingebaut. Der Trägergasfluss wird mit einer elektronischen Druckkontrolle- und Anzeigeeinheit EPC 1000 von Alltech geregelt (electronic pressure control, EPC).

Um eine gute Trennung der leichtflüchtigen Aliphaten zu erreichen, wurde eine $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ -PLOT-Säule eingesetzt. Da diese Säule sehr feuchtigkeitsempfindlich ist, musste der Wasseranteil des Abgases vorher abgetrennt werden. Dies gelang durch eine vorgeschaltete DB-1-Säule. Aus dieser Vorsäule eluieren die betrachteten Aliphaten zuerst, wohingegen der Retentionsindex von Wasser deutlich höher liegt. Sobald die Aliphaten aus der DB-1 Säule in die nachgeschaltete PLOT-Säule übergegangen sind, werden die restlichen Substanzen, vor allem Wasser, durch eine Ventilschaltung auf eine Leersäule gelenkt. Die Leersäule bietet den gleichen Strömungswiderstand wie die parallel liegende PLOT-Säule. Dies ist notwendig, damit beim Schaltvorgang keine großen Strömungsänderungen stattfinden, weil sonst Peakverformungen und undefinierte Störsignale aufgrund von Druckstößen auftreten. Abbildung 6.26 zeigt die gewählte Säulenschaltung.

Im Folgenden werden die eingesetzten Kapillarsäulen sowie die chromatographischen Bedingungen beschrieben.

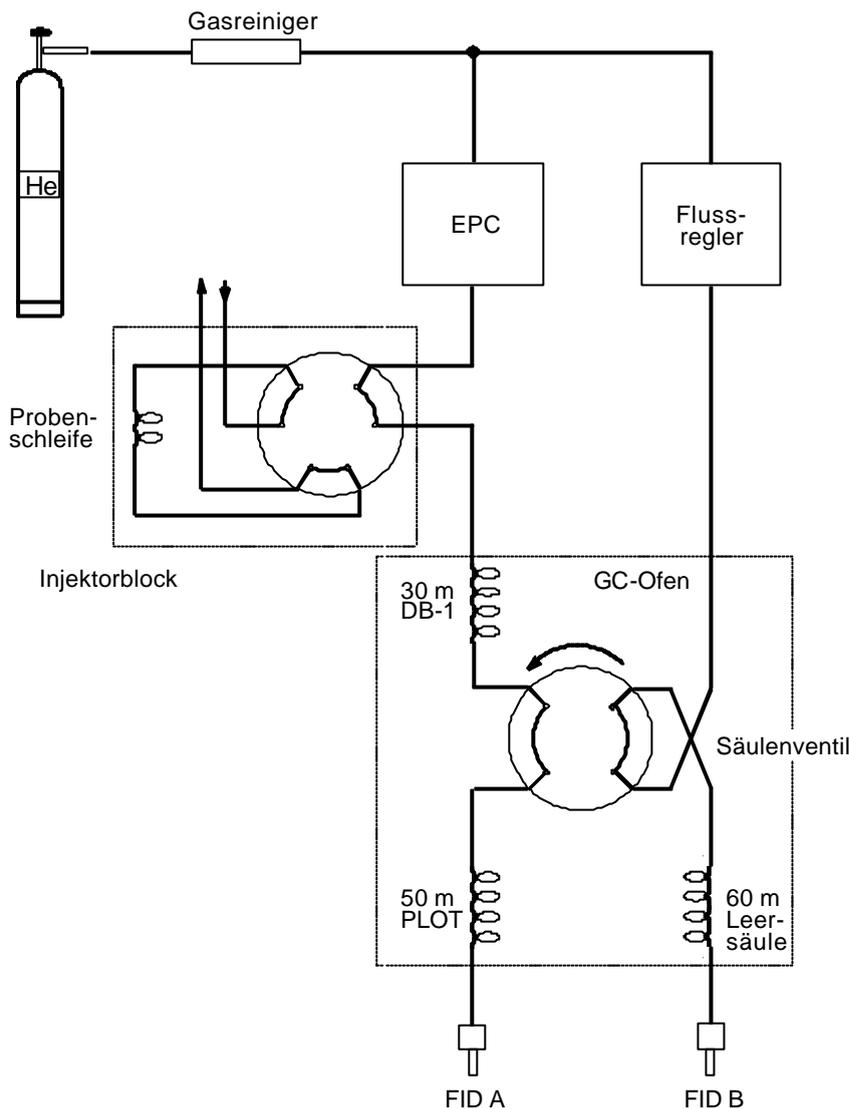


Abbildung 6.26: Säulenschaltung im Gaschromatographen

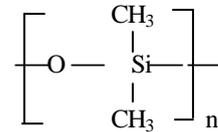
Haupttrennsäule

Zur Haupttrennung wurde die Säule des Typs CP- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ PLOT-Säule von Chrompack mit 50 m Länge, 0,32 mm Innendurchmesser und 5 μm Beschichtungsstärke aus Al_2O_3 eingesetzt.

Diese PLOT-Säulen (PLOT = porous layer open tubular) wurden speziell für die Analyse von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen entwickelt. Zur chromatographischen Trennung wird hier die Adsorptionsfähigkeit von porösen kleinen Aluminiumoxidpartikeln genutzt. Die hohe Selektivität dieser PLOT-Säulen ermöglicht die Analyse jedes C_1 - bis C_5 -Kohlenwasserstoffs im ppm-Bereich in einem Hauptstrom dieser Kohlenwasserstoffe. Durch die Desaktivierung der Aluminiumoxid-PLOT-Säulen mit sehr kleinen Salzkristallen wurde die Temperaturstabilität reproduzierbar auf 200°C erhöht. Vom verwendeten Salz ist auch die Selektivität abhängig: Die Desaktivierung

Vorsäule

Es wurde eine DB-1 von J&W Scientific mit 30 m Länge, 0,32 mm Innendurchmesser und 5 μm Filmdicke aus Poly(dimethylsiloxan) verwendet.



Die Trennung basiert fast ausschließlich auf den Siedepunkten der Komponenten. Da der Temperaturbereich der Säule sehr groß ist, eignet sie sich für eine Vielzahl von Applikationen. Dank der intensiven Quervernetzung ist sie gegen Wasser sowie gegen organische Säuren und Basen beständig. Auch größere Mengen organischer Lösungsmittel schaden ihr nicht. Empfindlich ist sie nur gegen starke anorganische Säuren oder Basen.

Die Säule bietet gute Reproduzierbarkeiten für Retentionszeiten und Selektivität sowie hohe Trenneffizienz bei theoretischen Bodenzahlen von 1500 Trennstufen pro Meter und einem Asymmetriefaktor von 1,1.

der stark aktiven Aluminiumoxidoberflächen mit KCl -Salz führt zu relativ unpolaren Oberflächen, mit Na_2SO_4 dagegen zu polaren. Wasser und Kohlendioxid werden allerdings absorbiert und können die Selektivität stark verändern. Nach teilweiser Desaktivierung mit basischen Verbindungen kehrt die Aktivität nach Konditionierung bei höheren Temperaturen wieder zurück. Da Sauerstoff der Säule nicht schadet, bietet sie eine lange Lebensdauer bei hoher Trenneffizienz und Auflösung (bis zu 2500 theoretische Böden pro Meter) und einer für Spurenanalytik günstigen hohen Kapazität.

Injektionsverfahren

Mit einer 50 ml Glasspritze wurde über einen Drei-Wege-Hahn das Probegas bei der hier angewandten indirekten Probenahme einem Gasbeutel entnommen. Zuvor wurden Hahn, Anschlussleitungen

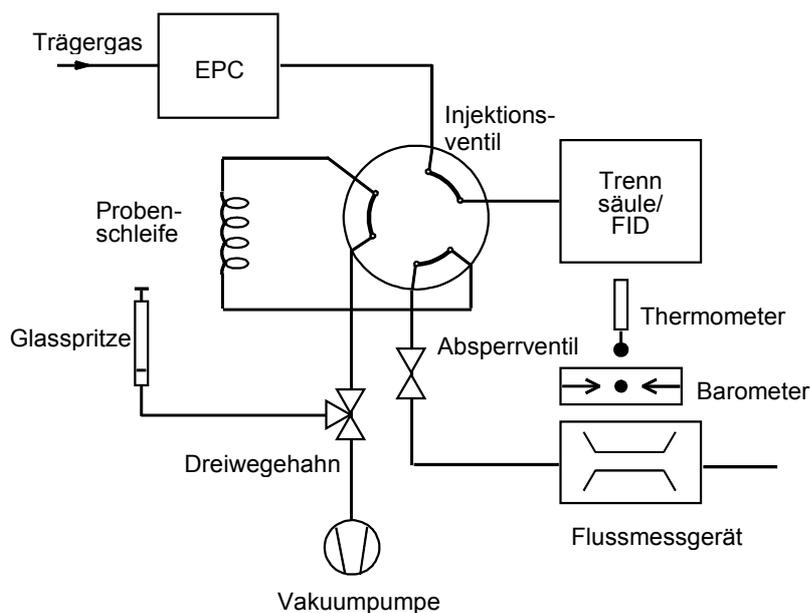


Abbildung 6.27:

Aufbau des Injektionssystems

und Spritze zur vollständigen Reinigung mehrmals mit einer ölfreien Membranpumpe (KNF-Neuberger Typ 735.3 AN18, Endvakuum 2 mbar) evakuiert und mit Probengas befüllt. Zwischen Probenbeutel und Spritze befand sich ein PTFE-Membranfilter (0,2 μm , 25 mm Durchmesser, Edelstahl-Filterhalter), der eine Verschmutzung der Säule durch Partikeln verhinderte. Das zuletzt in der Spritze befindliche Probengas wurde in ihr eingeschlossen und der Drei-Wege-Hahn mit der Probenschleife verbunden. Die Probenschleife wurde evakuiert und das Probengas danach eingelassen. Nach Öffnung des Endventils drückte der Spritzenkolben durch sein Gewicht das Probengas mit konstanter Geschwindigkeit von etwa 12 mL/min durch die Probenschleife. Nachdem ca. 40 mL die Probenschleife gespült haben, wurde noch während des Spülvorganges die Probenschleife in den Trägergasstrom eingeschleift und die Analyse gestartet. Die 2 ml Probenschleife war auf 90 °C temperiert und der Atmosphärendruck mit einem Barometer (BA 90, Thies Klima, Genauigkeit 0,1 mbar) gemessen. Damit war die Probenmenge bestimmt. Der zusätzliche Kolbendruck war konstant und kleiner als 10 mbar und konnte somit vernachlässigt werden.

Der prinzipielle Aufbau des Injektionssystems ist in Abbildung 6.27 gezeigt.

Die folgende Auflistung zeigt die eingesetzten Chromatographiebedingungen.

Vorsäule (DB-1): DB-1 (J&W), Länge: 30 m,
Innendurchmesser: 0,32 mm,
Filmstärke: 5 μm

Hauptsäule (PLOT): CP-Al₂O₃/KCl (Chrompack),
Länge: 50 m, Innendurchmesser:
0,32 mm, Belegungsstärke:
5 μm ,

Trägergas: Helium 5.0, 1,4 mL/min
Vordruck
(FID A): 2,2 bar (EPC)
(FID B): 1,9 bar
Lineargeschwindigkeit
(FID A): 21,3 cm/s
(FID B): 21,9 cm/s

Septumspülfluss: 2 mL/min

Detektion: zwei Flammenionisations-
detektoren (FID);
Wasserstoff 5.0,
(FID A): 28 mL/min
(FID B): 30 mL/min

synthetische Luft,
je 315 mL/min

Make-Up Gas: Stickstoff 5.0, (FID A):
24 mL/min
(FID B):
22 mL/min

Probenaufgabe: Split 1:13

Einspritzvolumen: 2 ml Gasprobenschleife

Injektortemperatur: 90°C

Detektortemperatur: 180°C

Temperaturprogramm:

Zeit [min]	Heizrate [°C/min]	Temperatur [°C]	Haltezeit [min]
0	-	32	4
3,9	20	60	-
5,4	5	70	-
7,4	10	110	-
11,4	-	110	1,5
12,9	10	200	-
21,9	-	200	17,1
39	-	200	-

Thermische Stabilisierungszeit: 1,0 min

Ventil-Schaltprogramm:

Zeit [min]	Injektionsventil (Probenschleife)	Säulenumschaltventil
0,00	-2	-3
0,01	-2	+3
0,05	+2	+3
14,99	+2	-3
15,02	-2	-3

Identifizierung der Komponenten

Die Identifizierung der Komponenten des Prüfgesetzes erfolgte mit Einzelstandards einiger Komponenten (Penten, Hexen, Ethin, Hexin) und durch den Vergleich mit weiteren Alkanen (Methan, Propan, Butan, Hexan).

Aus deren Retentionszeiten wurde mit Hilfe von Elutionsreihenfolgen aus Applikationsbeispielen von Säulenherstellern auf die Abfolge der restlichen Komponenten der homologen Reihen geschlossen. Dabei wurde berücksichtigt, dass die Alkine eine längere Retentionszeit als die Alkene der gleichen C-Zahl besitzen. Verifiziert wurde diese Elutionsfolge durch das Ansprechverhalten des FID und später durch Messungen mit GC/MS auf einer bezüglich des Retentionsverhaltens der Aliphaten ähnlichen Säule. Eine detailliertere Beschreibung des analytischen Prozesses geben Krahl et al. (1998).

6.2.1.3 Ergebnisse und Diskussion der Aldehyd- und Ketonmessungen

ALDEHYD- UND KETONMESSUNGEN

Zur Bestimmung der Aldehyd- und Ketonemissionen wurden bei DK- und RME-Betrieb des Motors dem Abgasstrom in jedem Betriebspunkt drei Proben mit einem Volumen von jeweils 30 Litern entnommen und analysiert. Die Ergebnisse der fünf einzelnen Betriebspunkte werden nach dem landwirtschaftlichen 5-Punkte-Test gewichtet. Die Abbildungen 6.28 und 6.29 zeigen die absoluten Emissionsmassenströme der Aldehyde und Ketone.

Abbildung 6.28 lässt erkennen, dass die Aldehydemissionen bei Betrieb des untersuchten Probanden mit RME gegenüber DK um 45 % zunehmen. Frühere Messungen mit diesem Schlepper zeigten bei insgesamt niedrigeren Carbonylemissionen einen Anstieg um ca. 10 % (Krahl, 1993). Es ist nicht eindeutig zuzuordnen, ob diese Änderungen auf motorischen Verschleiß oder auf andere Einflüsse zurückzuführen sind. Die Emissionen von Formaldehyd und Acetaldehyd tragen bei beiden Kraftstoffen zu mehr als 75 % zum gesamten Emissionsmassenstrom bei. Bei der Betrachtung der einzelnen Verbindungen ergibt sich ein nahezu einheitliches Bild. In Abbildung 6.29 sind die restlichen Carbonyle aufgetragen, die in wesentlich geringeren Mengen im Abgasstrom vorliegen. Bei Betrieb mit Dieselmotorkraftstoff treten besonders Aceton, Propionaldehyd und Isobutyraldehyd mit erhöhten Werten auf.

Umgekehrt werden beim RME-Betrieb Acrolein, Propionaldehyd und Isobutyraldehyd verstärkt emittiert.

In den Arbeiten von Krahl (1993) und Schäfer et al. (1998) wurden speziell für Acrolein - besonders bei Betrieb mit RME - sehr hohe Konzentrationen gefunden, die denen von Acetaldehyd ungefähr entsprechen bzw. diese übertrafen. Diese großen Acroleinkonzentrationen konnten bei den neueren Messungen nicht festgestellt werden. Ein möglicher Grund dafür könnte in einer verbesserten Kraftstoffqualität des RME zu finden sein. In Ermangelung an Rückstellproben aus den Jahren 1990 bis 1992 war eine Prüfung dieser Vermutung nicht mehr möglich.

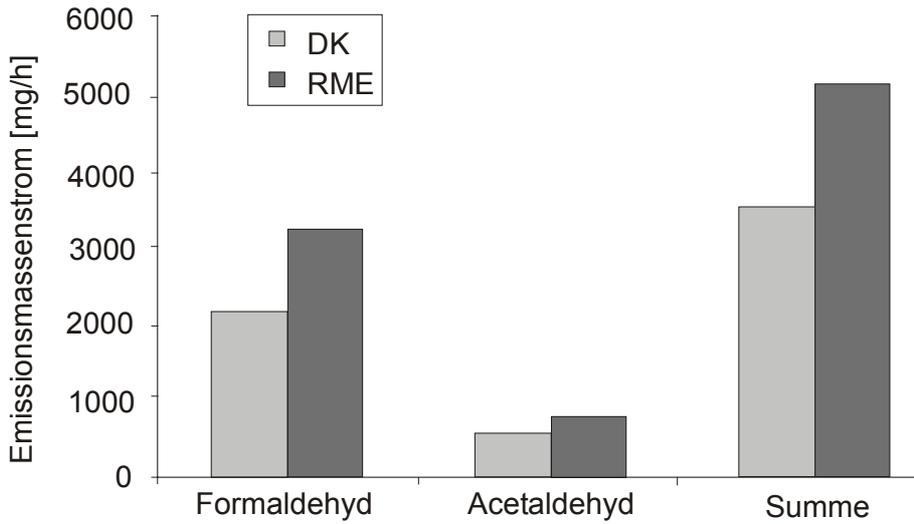


Abbildung 6.28: Emissionsmassenströme von Formaldehyd, Acetaldehyd und die Summe aller bestimmten Aldehyde und Ketone aus unverdünntem Abgas; Fendt-Schlepper (I), 5-Punkte-Test

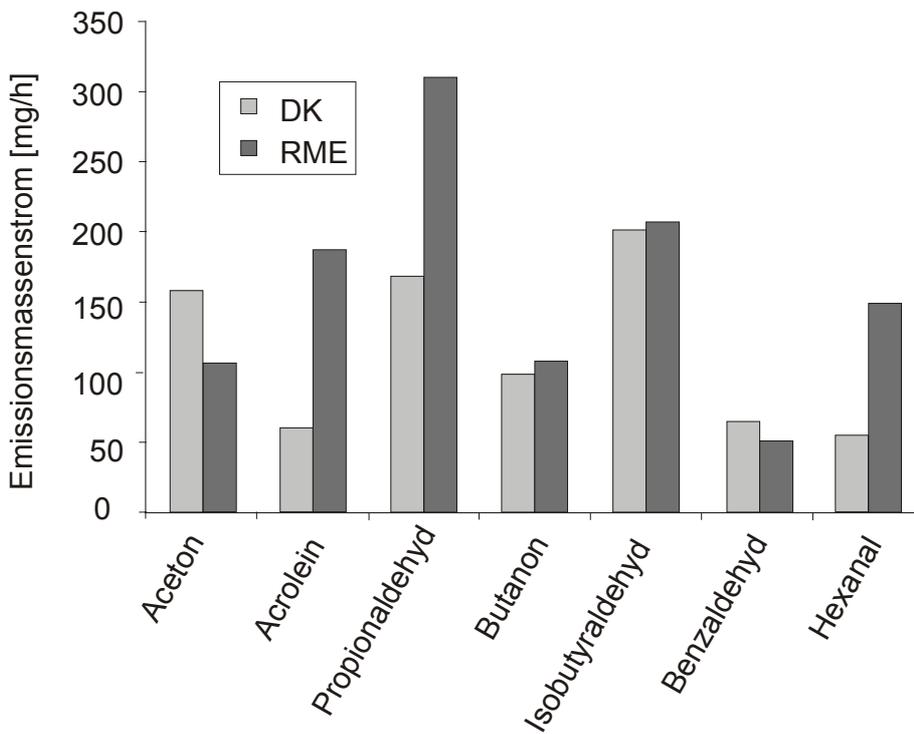


Abbildung 6.29: Emissionsmassenströme der restlichen, geringer vertretenen Aldehyde und Ketone; Fendt-Schlepper (I), 5-Punkte-Test

AROMATENMESSUNGEN

Zur Bestimmung der Aromaten-Emissionen wurden dem unverdünnten Abgasteilstrom in jedem Betriebspunkt drei Abgasproben mit einem Volumen von jeweils 15 Litern entnommen und analysiert. Kraftstoffverbrauch, Barometerstand am Messort und die Temperatur im Gasmengenzähler vervollständigten die Messungen.

Abbildung 6.30 zeigt die nach dem 5-Punkte-Test gewichteten Emissionsmassenströme der untersuchten

Aromaten beim Betrieb von Dieselmotoren und RME im Vergleich.

Die vorliegenden ersten Ergebnisse zeigen, dass bei Betrieb mit RME die Emissionen der alkylierten Aromaten um ca. 30 bis 85% abgesenkt sind. Im Gegensatz dazu ist ein Anstieg der Benzolemission um 30 % gegenüber Dieselmotoren festzustellen. Insgesamt ergibt sich durch RME eine Minderung der Aromatenemission um ca. 50 %.

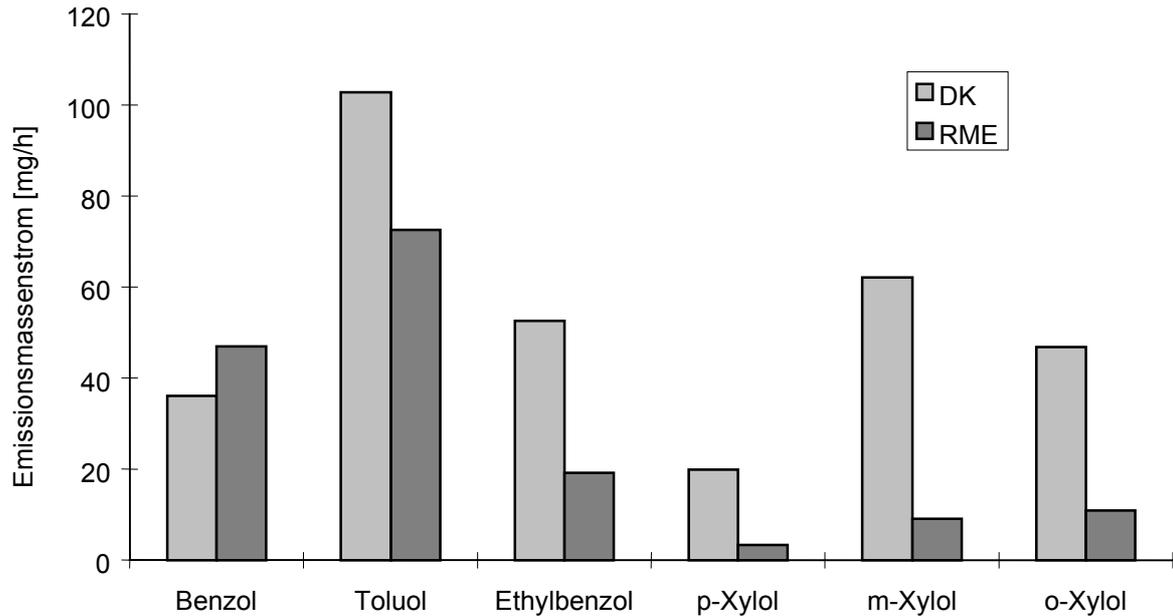


Abbildung 6.30: Emissionsmassenströme der Aromaten aus unverdünntem Abgas; Fendt-Schlepper (I), 5-Punkt-Test

Eine differenzierte Betrachtung der betriebspunkt-abhängigen Aromatenemission (Abbildung 6.31) zeigt bei dem untersuchten Probanden keine eindeutige Tendenz. Es deutet sich lediglich an, dass bei den Alkyliaromaten die Vorteile von RME im Teillastbetrieb deutlicher zum Ausdruck kommen. Zusätzlich ist festzustellen, dass RME insbesondere bei den Xylenen, die gegenüber den übrigen Aromaten deutlich höhere MIR-Werte aufweisen, große Vorteile hat. Mit Blick auf das Ozonbildungspotenzial der Abgase ist der Benzolanstieg bei RME irrelevant.

Die hier vorgestellten präliminären Untersuchungen der Aromaten dienen dazu, erste Erkenntnisse über die im unverdünnten Abgas vorliegenden aromatischen Ozonvorläufersubstanzen zu erhalten, da Aromatenemissionen bisher kaum beim Motorbetrieb mit RME untersucht wurden. Die aus anderen Untersuchungen verfügbaren Ergebnisse können nicht unmittelbar miteinander verglichen werden, da beispiels-

weise zu wenig Daten über die motorkonzeptionelle Differenzierung (direkte oder indirekte Kraftstoffeinspritzung) vorliegen. Darüber hinaus beeinflusst auch der verwendete Testzyklus die Ergebnisse beim Vergleich von Rapsölmethylester und Dieselmotoren. Krahl et al. (1994 und 1996) berichten aus verschiedenen Untersuchungen in komprimierter Form. Nach Auswertung verfügbarer Einzeldaten ist für RME im Vergleich zu DK eine Reduktion der Aromatenemissionen um ca. 60 % feststellbar. Gleichzeitig vermindert sich der Benzolausstoß um ca. 30 % bei Lkw- und Pkw-Tests (Schön et al., 1992; Richter et al., 1991). Für den 5-Punkte-Test berichten Wurst et al. (1990) über einen starken Anstieg von Benzol um ca. 35 % bei einer insgesamt erniedrigten Aromatenemission. Dieses Ergebnis stimmt mit den vorliegend dokumentierten Tendenzen gut überein. Schäfer et al. (1998) berichten am Beispiel eines Lkw-Motors ebenfalls über einen Benzolanstieg.

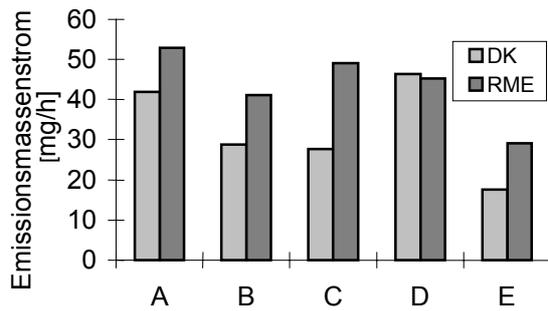
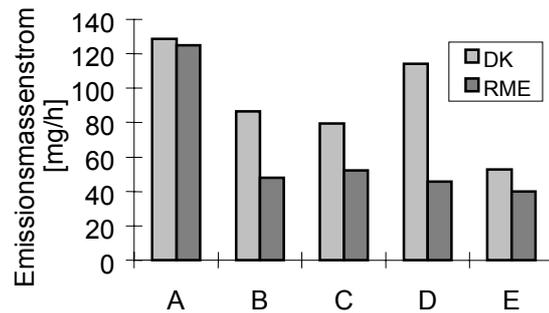
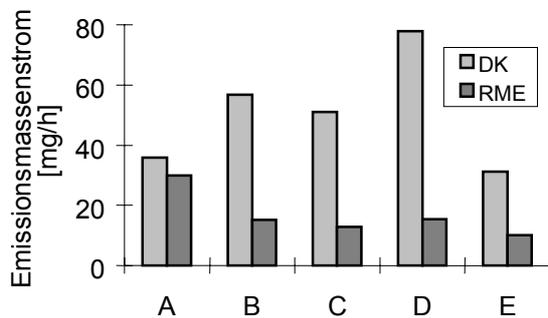
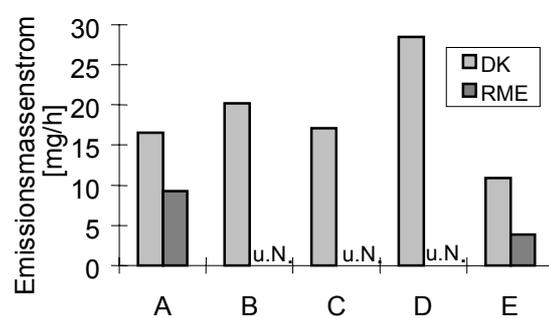
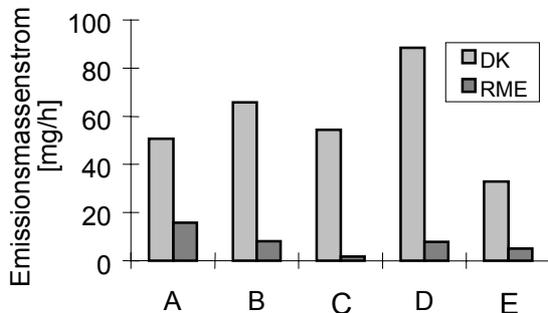
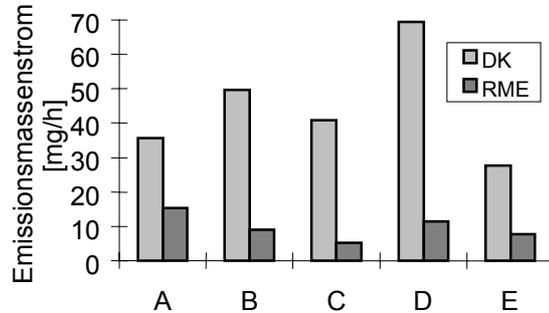
Benzol**Toluol****Ethylbenzol****p-Xylol****m-Xylol****o-Xylol**

Abbildung 6.31: Emissionsmassenströme der Aromaten bei verschiedenen Betriebspunkten; Fendt-Schlepper (I), 5-Stufen-Test (u. N.: unterhalb der Nachweisgrenze)

Einsatzmöglichkeit des Verfahrens

Festzustellen ist, dass das entwickelte Verfahren bei der Beprobung aus unverdünntem Abgas eingesetzt werden kann. Tests mit verdünntem Abgas zeigten allerdings, dass erhebliche Defizite gerade bei der Anreicherung durch Kondenswasserbildung im Adsorptionsröhrchen bei längerer Sammelzeit zu Tage treten, die die Kapazität des Adsorptionsmittels drastisch minderten. Eine potenzielle Fehlerquelle bei der Aromatenanalyse ist somit das Anreicherungsverfahren.

Sollen Xylole im RME-Betrieb erfassbar sein, kann die Probenahme auch nicht nach der in Kapitel 6.1.2.7 beschriebenen Methode mittels Gasspritze erfolgen. Somit ist das entwickelte Verfahren zur Probenahme aus unverdünntem Abgas nur dann tauglich, wenn die Anreicherungsphase präzise überwacht wird. Für Routineuntersuchungen ist es weniger geeignet. Ein weiterer Nachteil dieser Methode sind die für die Anreicherung und die Extraktion hohen personellen und materiellen Aufwendungen. Einen alternativen Weg stellt die Aromatenanalyse aus verdünntem

Abgas unter Zuhilfenahme der GC/MS-Technik dar (s. Kapitel 6.2.2).

ALIPHATENMESSUNG

In jedem Betriebspunkt wurden zur Bestimmung der Aliphatenemissionen aus unverdünntem DK- und RME-Abgas jeweils zwei Gasproben nach dem vorstehend angegebenen Probennahmeverfahren entnommen und analytisch untersucht.

Tabelle 6.9: Emissionsmassenströme der Aliphaten und deren relative Änderung bei RME (DK = 100 %) aus unverdünntem Abgas; Fendt-Schlepper (I), 5-Punkte-Test

Komponente	DK [g/h]	RME [g/h]	Änderung in % versus DK
Ethen	2,37	3,55	49
Propen	1,05	0,98	-7
1-Buten	0,30	0,38	26
1-Penten	0,22	0,27	21
1-Hexen	0,18	0,30	71
1,3-Butadien	0,19	0,41	112
Ethin	0,30	0,44	46
Propin	0,04	0,04	5
1-Butin	u. N.	u. N.	--
1-Pentin	u. N.	u. N.	--
1-Hexin	u. N.	u. N.	--
Gesamt	4,65	6,37	137

u. N.: unterhalb der Nachweisgrenze

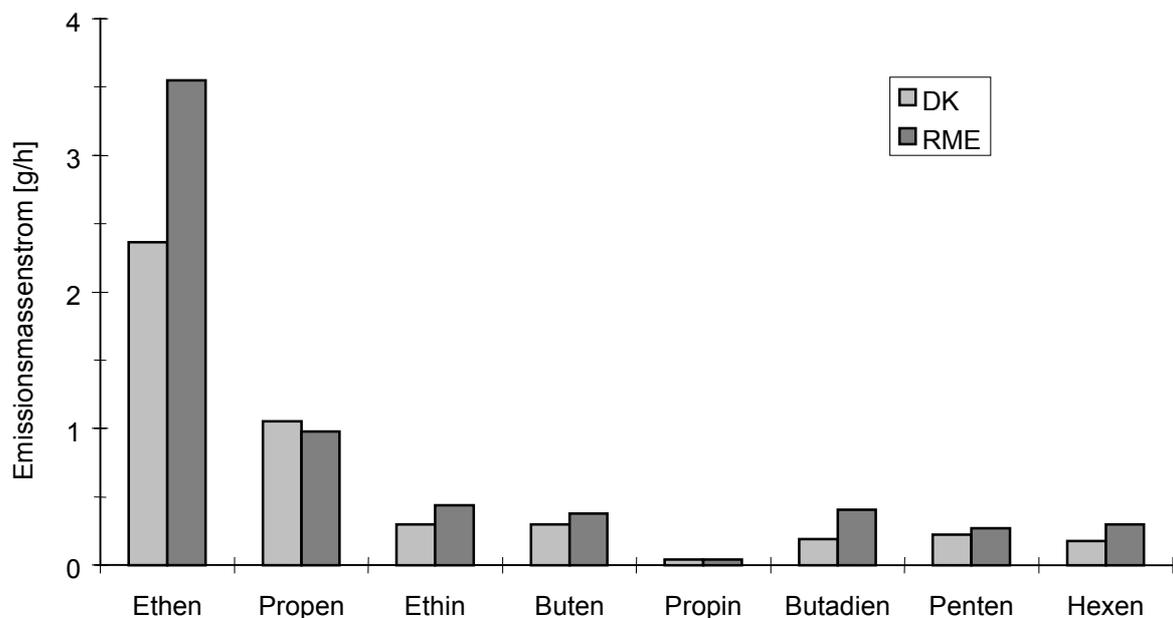


Abbildung 6.32: Emissionsmassenströme der Aliphaten aus unverdünntem Abgas; Fendt-Schlepper (I), 5-Punkte-Test

Tabelle 6.9 stellt die nach dem 5-Punkte-Test gewichteten Emissionsmassenströme der Aliphaten beim Motorbetrieb mit DK und RME sowie den prozentualen Unterschied von RME zu DK dar.

Im RME-Betrieb liegt der Anteil an aliphatischen Ozonvorläuferverbindungen um ca. 37 % höher als bei DK. Eine Ausnahme bei den untersuchten Komponenten stellt Propen dar. Ferner wird ersichtlich, dass 1-Butin, 1-Pentin und 1-Hexin nicht nachgewiesen werden konnten.

In Abbildung 6.32 sind die gewichteten Emissionsmassenströme gezeigt. Es wird deutlich, dass Ethen zu über 50 % zum Gesamtmassenstrom der untersuchten Aliphaten beiträgt. Die Konzentrationen der Alkine Butin, Pentin und Hexin im Abgas liegen unterhalb der Nachweisgrenze und sind daher nicht quantifizierbar.

Die Alkine sind im Gegensatz zu den Alkenen nur im geringeren Maße vertreten. Da ihr Ozonbildungspotenzial ebenfalls gering ist, tragen sie nur mit einem kleinen Prozentsatz zur Ozonbildung bei.

In Abbildung 6.33 sind die Emissionsmassenströme nach Betriebspunkten differenziert. Am deutlichsten fällt der Anstieg der Emissionen aller Aliphaten bei RME im Betriebspunkt C auf. Andere Regelmäßigkeiten sind nicht zu erkennen.

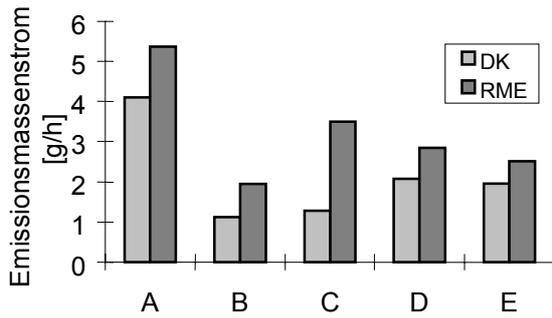
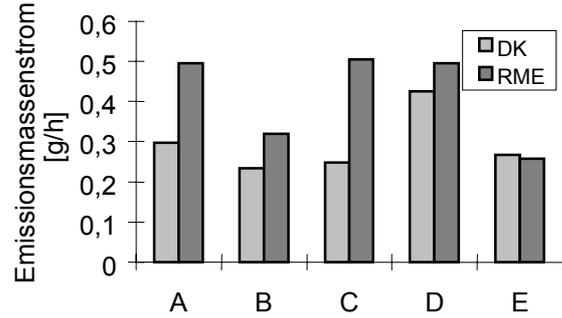
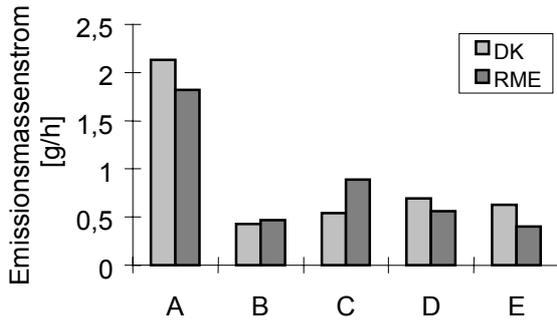
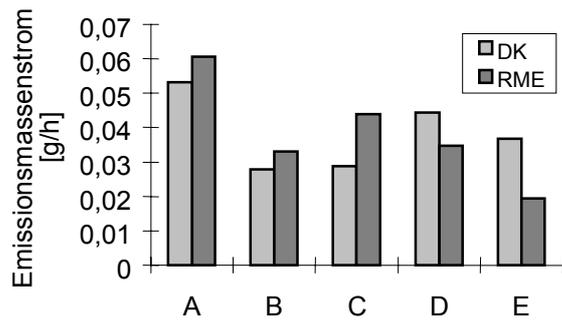
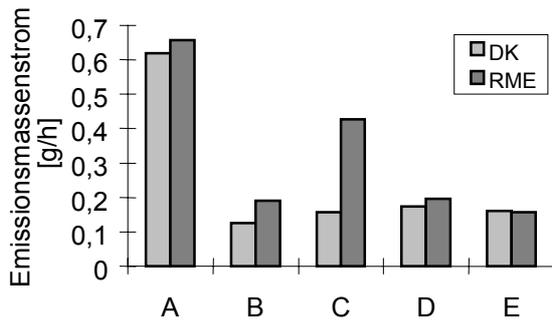
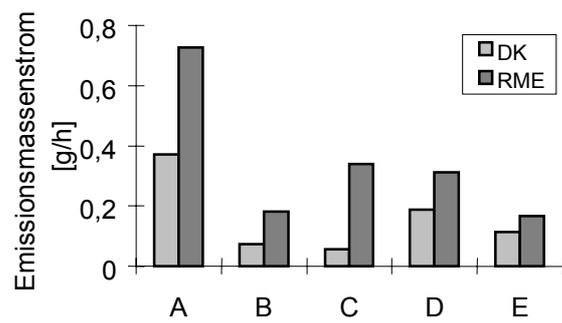
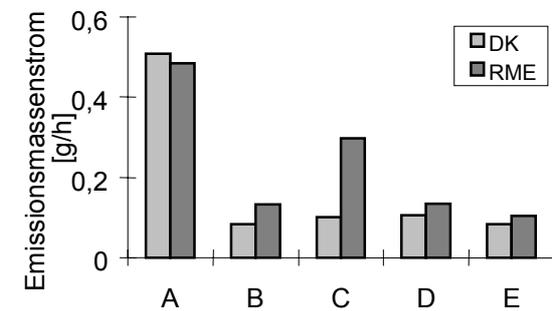
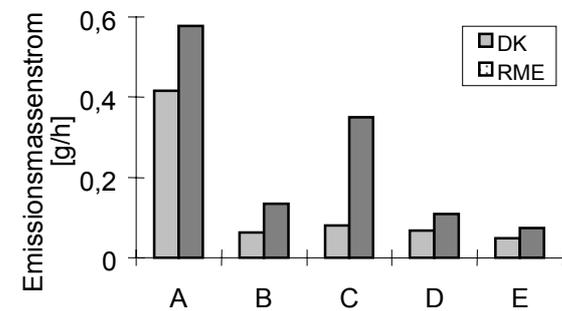
Ethen**Ethin****Propen****Propin****1-Buten****1,3-Butadien****1-Penten****1-Hexen**

Abbildung 6.33: Emissionsmassenströme der Aliphaten bei verschiedenen Betriebspunkten; Fendt-Schlepper (I), 5-Punkte-Test

Diese ersten Ergebnisse mit unverdünntem Dieselmotorabgas weisen im vergleichenden Betrieb von RME mit Dieselkraftstoff im Allgemeinen einen höheren Anteil an aliphatischen Ozonvorläuferverbindungen im RME-Betrieb aus.

Einsatzmöglichkeit des Verfahrens

Die entwickelte Abgasmessmethode mit Gasbeutelprobenahme aus unverdünntem Abgas stellt eine gute Möglichkeit zur differenzierten Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Abgas eines konventionellen Dieselmotors ohne Katalysator dar. Die gaschromatographische Analyse kann ohne Aufarbeitung der Proben direkt aus den Gasbeuteln erfolgen, wenn die störenden Partikeln des Rußes zuvor über Teflonmembranfilter (mit 0,2 µm Porenweite) abgetrennt werden. Pulsierende Schwankungen im Abgasstrom werden durch das integrierend wirkende Sammelverfahren ausgemittelt. Die aliphatischen

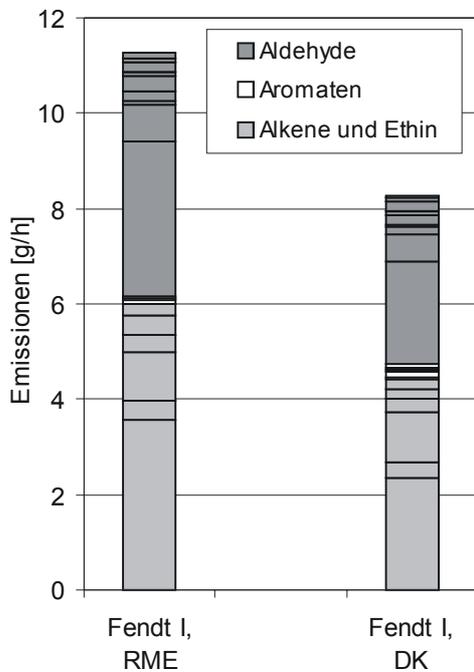


Abbildung 6.34: Summierte Emissionsmassenströme ozonbildender Verbindungen; Fendt-Schlepper (I), 5-Punkte Test

Für die Berechnung der Ozonbildung wurden für beide Kraftstoffe die Massen der gemessenen ozonbildenden Substanzen nach dem Konzept der Maximalen Inkrementellen Reaktivität mit den MIR-Werten multipliziert und summiert (Gleichung 4.26). Abbildung 6.34 zeigt, dass im RME-Antrieb etwa 35 % mehr Ozonbildner emittiert werden als bei DK. Die Differenzierung der in den abgebildeten Säulen dargestellten Substanzklassen erfolgt von unten nach oben mit steigender Molekülmasse. Eine detaillierte Darstellung ist in den Abbildungen 6.51, 6.54 und 6.57 gege-

Ozonvorläufersubstanzen sind bis auf 1,3-Butadien, dessen Halbwertszeit im verwendeten Probenahmebeutel ca. zwei Stunden beträgt, über Tage stabil.

Die Genauigkeit dieses Verfahrens ist ausreichend, um die aliphatischen Ozonbildner im unverdünnten Abgas von RME und Dieselkraftstoff zu mehr als 90 % zu quantifizieren.

Bei der Probenahme aus verdünntem Abgas von modernen Dieselmotoren mit Oxidationskatalysatoren kann die Konzentration der zu bestimmenden Aliphaten bis zu 30fach geringer sein, so dass das beschriebene GC-System in diesem Fall nicht für alle Komponenten ein befriedigendes Ergebnis liefert, da die Schadstoffkonzentrationen zum Teil unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen.

6.2.1.4 Berechnung der Ozonbildung nach Probenahme aus unverdünntem Abgas

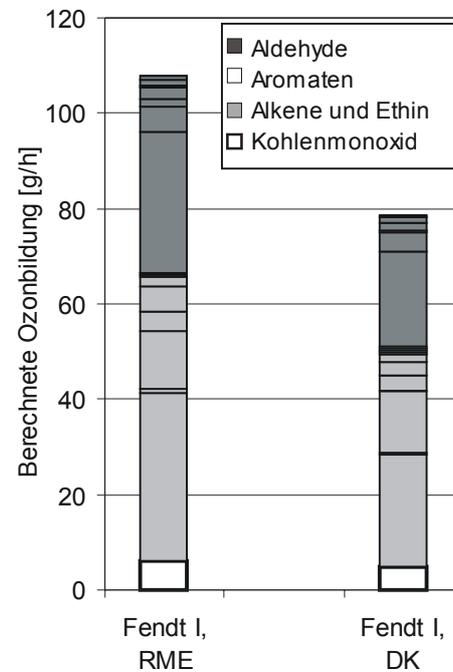


Abbildung 6.35: Berechnete Ozonbildungsraten; Fendt-Schlepper (I), 5-Punkte-Test

ben. Es wird deutlich, dass Formaldehyd und Ethen die jeweils größten Anteile an der Ozonbildung haben.

Kohlenmonoxid besitzt ein nur geringes Ozonbildungspotenzial (s. Tabelle 4.1). Da es aber in vergleichsweise hohem Maße emittiert wird, ist seine Ozonbildung beim Vergleich beider Kraftstoffe (Abbildung 6.35) berücksichtigt. Im Ergebnis führt die um ca. 35 % erhöhte Emission von Ozonbildnern im RME-Betrieb zu einer nach dem MIR-Konzept berechneten Ozonerhöhung im gleichen Ausmaß.

6.2.1.5 Zusammenfassende Betrachtung der Messungen von Ozonvorläufersubstanzen aus unverdünntem Abgas

Die Analysen wurden vornehmlich dazu durchgeführt, um dem Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Aerosolforschung Hannover in kurzer Zeit eine Orientierungshilfe für erste Messungen zur Verfügung zu stellen (Palm und Krüger, 1998a und 1998b). Dabei erfolgte die Probenahme aus unverdünntem Abgas, weil für diesen Fall höhere Konzentrationen der Zielsubstanzen vorliegen und somit bei der Analyse auf aufwendige Anreicherungstechniken verzichtet werden konnte. Bei der Aldehydanalyse kam ein bewährtes Verfahren zum Einsatz. Für die Bestimmung von ozonbildenden Aromaten wurde ein GC-Verfahren mit adsorptivem Sammelverfahren entwickelt, bei dem Kondensation im Adsorptionsröhrchen zu starken Minderbefunden führen kann. Die Quantifizierung der aliphatischen Ozonvorläufersubstanzen gelang durch Optimierungsarbeiten an einem Gaschromatographen mit Säulenschaltung. Die Probenahme erfolgte aus einem Sammelbeutel.

Im Ergebnis ist festzustellen, dass beim Fendt-Schlepper (I) die aliphatischen Verbindungen sowie die Aldehyde bei beiden Kraftstoffen den größten Einfluss auf die Fotooxidanzienbildung haben. Die aromatischen Ozonvorläufersubstanzen sind dagegen nur von marginaler Bedeutung. Insgesamt ergibt sich auf Grund theoretischer Abschätzungen nach dem MIR-Konzept für den Fendt-Schlepper (I) im RME-Betrieb ein um ca. 35 % gegenüber DK erhöhtes Ozonbildungspotenzial.

Die Verfahren zur Aromaten- und Aliphatenbestimmung eignen sich jedoch nicht für die Probenahme aus einem Verdünnungstunnel oder zur Analyse des Abgases moderner Motoren mit Abgasnachbehandlungssystemen. Zu diesem Zweck musste ein spezielles Verfahren entwickelt werden, das nachfolgend vorgestellt wird.

6.2.2 Bestimmung von Ozonvorläufersubstanzen aus verdünntem Abgas

Die Untersuchungen aus verdünntem Abgas konnten hinsichtlich der Aromaten und Aliphaten nicht mehr mit den in Kapitel 6.2.1 beschriebenen Verfahren erfolgen. Die Aldehydbestimmungen waren dagegen unkritisch, weil die Probenahme ohnehin durch ein Anreicherungsverfahren erfolgte.

Eine 1996 durchgeführte umfangreiche Marktanalyse ergab, dass viele Anbieter von Messsystemen für Ozonvorläufersubstanzen aus verdünnten Abgasen diese Fragestellung bearbeiteten, aber dass seinerzeit kein Hersteller ein funktionstüchtiges System zu Testzwecken vorführen wollte. Das einzige 1996 am Markt erhältliche Chromatographiesystem für leicht

flüchtige Kohlenwasserstoffe galt nach Aussagen der einschlägigen Labore aus der industriellen Abgasanalytik als stark fehlerbehaftet, so dass es für die zu bearbeitende Fragestellung nicht in Betracht zu ziehen war. Die Wahl fiel auf einen Gaschromatographen mit Massenspektrometer des Anbieters Shimadzu, der mit einer TCT (Thermal Desorption Cold Trap) Kryofokussierungseinheit der Firma Chrompack versehen war. Das gesamte System erwies sich allerdings zunächst über einen vielmonatigen Zeitraum als nicht arbeitsfähig. Es wurde im Zuge umfangreicher Detailänderungen mit intensiver Unterstützung des Hauses Shimadzu an die Aufgabenstellung angepasst. In diesem Kapitel wird das GC/MS-System in einer verkürzten Übersicht vorgestellt. Eine ausführliche Beschreibung geben Krahl et al. (1998 und 2000).

Mit dem Beginn der Arbeiten war die Weitergabe der Emissionsdaten an das Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Aerosolforschung Hannover geplant. Da aus dortigen institutsinternen Gründen kein Folgeantrag zur Auswertung der Emissionsdaten aus verdünntem Abgas gestellt wurde, konnten bis zum Zeitpunkt der Berichtsabfassung keine ergänzenden Smogkammerversuche mit den erzielten Ergebnissen durchgeführt werden.

6.2.2.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau zur Bestimmung der limitierten Komponenten sowie von Aldehyden, Alkenen und Aromaten ist schematisch in Abbildung 5.1 gezeigt. Als Probanden dienten die Fendt-Schlepper des Typs Farmer 306 LSA. Sie wurden jeweils mit DK und RME im 8- und 13-Stufen-Test sowie im 5-Punkte-Test auf ihre Emissionen untersucht. Der Fendt-Schlepper (I) wurde darüber hinaus mit einem und für RME geeigneten Oxidationskatalysator ausgerüstet und mit RME in allen Testzyklen der Abgasanalyse unterzogen. Bei diesem Probanden wurden in ausgewählten Betriebspunkten Kraftstoffmischungen aus DK und RME eingesetzt, um den in der Realität häufig auftretenden Fall des Mischbetriebes ansatzweise zu berücksichtigen.

Für die Messungen wurden schwefelarmer Dieseldieselkraftstoff bzw. RME handelsüblicher Qualität verwendet. Das Ergebnis der Kraftstoffanalyse, die von der Deutschen Shell AG Hamburg durchgeführt wurde, zeigt Tabelle 6.10. Der Rapsölmethylester wurde vor Beginn der Untersuchungen von der Oelmühle Leer analysiert, nach Beendigung der Messungen wurde eine weitere Analyse von ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH durchgeführt, da die Oelmühle Leer nicht alle Parameter der E DIN 51606 (s. Anhang 1.1) analysiert hatte.

Tabelle 6.10: Kraftstoffkennwerte [Deutsche Shell AG, 1996; Oelmühle Leer, 1998; ASG, 1999]

		DK	RME (Leer)	RME (ASG)
Dichte bei 15 °C	[kg/m ³]	842,3	883,3	885
Viskosität bei 40 °C	[mm ² /s]	3,21	4,53	4,62
Flammpunkt	[°C]			154
CFPP	[°C]	-26	-22	-19
Schwefelgehalt	[%]	0,0220	0,0003	0,0001
Koksrückstand n. Conradsen	[%]			0,06
Cetanzahl	[-]	53,0		58
Asche	[%]			0,003
Wassergehalt	[mg/kg]		390	874
Gesamtverschmutzung	[mg/kg]			20
Korrosionswirkung a. Kupfer	[Kor.-grad]			1
Oxidationsstabilität	[h]			0,4
Neutralisationszahl	[mg KOH/g]			0,35
Methanolgehalt	[%]			0,001
Freies Glycerin	[%]			<0,001
Monoglyceride	[%]			0,09
Diglyceride	[%]			<0,01
Triglyceride	[%]			<0,01
Gesamtglyceride	[%]			0,02
Iodzahl	[g _{Iod} /100g]			118
Phosphorgehalt	[mg/kg]			5
Alkaligehalt	[mg/kg]			<1
Heizwert	[MJ/kg]	42,76	38,85	
Kohlenstoffgehalt	[%]	86,36	79,96	
Wasserstoffgehalt	[%]	13,44	12,77	
Sauerstoffgehalt	[%]	--	7,27	

Den Siedeverlauf beider Kraftstoffe zeigt Abbildung 6.36. Die Unterschiede im Siedeverhalten sind deutlich zu erkennen. 70 % der im Dieseldieselkraftstoff enthaltenen Kohlenwasserstoffverbindungen sieden bei Temperaturen unter 300 °C, wohingegen nur ca. 20 % der RME-Komponenten unterhalb dieser Temperatur verdampfen.

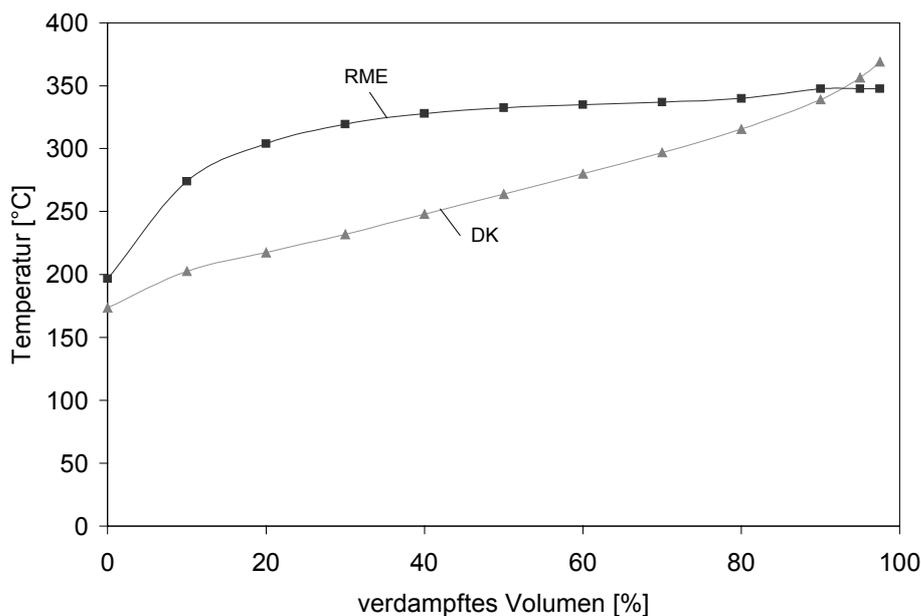


Abbildung 6.36: Siedeverläufe der verwendeten Kraftstoffe [Deutsche Shell AG, 1996]

6.2.2.2 Probenahme und Analyse der Aldehyde und Ketone

Die Probenahme erfolgte aus verdünnten Abgasen unter den in Kapitel 6.1.2.6 beschriebenen analytischen Bedingungen. Im Gegensatz zu früheren Messungen fiel auf, dass bei den nun durchgeführten Analysen ein unerwartetes zusätzliches chromatographisches Signal in nicht unerheblichem Umfang auftrat (Abbildung 6.37). Da weder aus der Literatur noch aus eigenen Erfahrungen und Untersuchungen mit weiteren 2,4-Dinitrophenylhydrazonen eine Identifizierung des unbekannten Signals gelang, wurde zunächst ein UV-Absorptionsspektrum des Peaks aufgenommen und mit denen der anderen auftretenden Sig-

nale verglichen. Abbildung 6.38 zeigt, dass es sich bei der unbekannten Substanz mit hoher Wahrscheinlichkeit um ein DNPH-Derivat handelt. Das Spektrum ist mit dem anderer 2,4-Dinitrophenylhydrazone gut vergleichbar. Dagegen ist der im Chromatogramm (Abbildung 6.37) vor dem Formaldehyd-DNPH-Signal auftretende Peak auf Grund seines deutlich unterschiedlichen Spektrums eindeutig keinem 2,4-Dinitrophenylhydrazon zuzuordnen. Bei dem neuen Peak tritt jedoch keine Verschiebung des Peakmaximums gegenüber reinem DNPH um etwa 10 bis 20 nm auf, wie sie bei 2,4-Dinitrophenylhydrazonen zu beobachten ist. Dieses deutet darauf hin, dass geänderte Bindungsverhältnisse zwischen Carbonyl und DNPH vorliegen könnten.

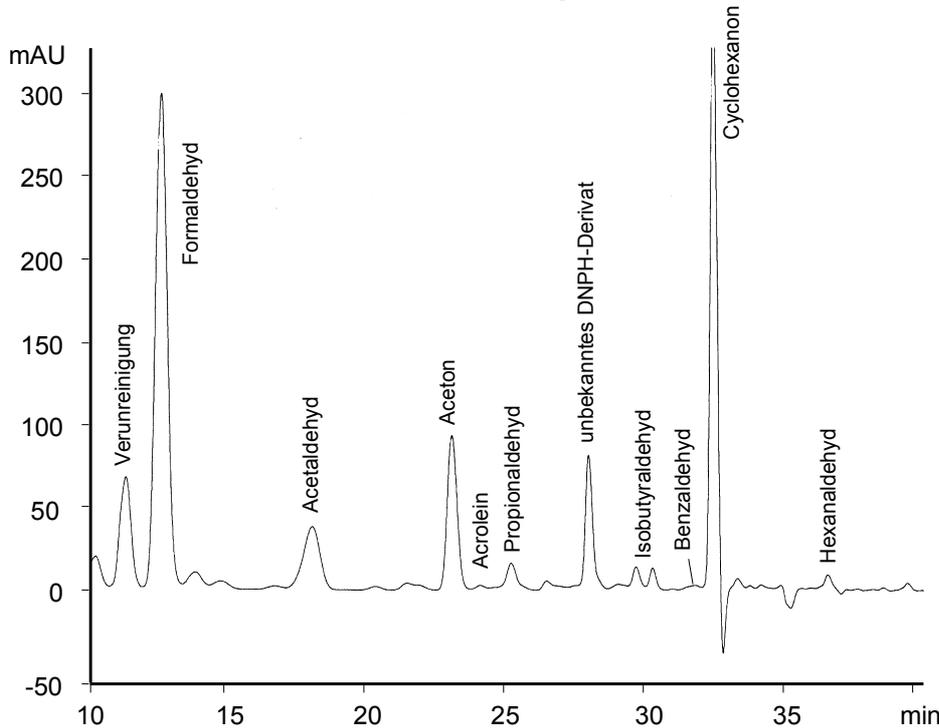


Abbildung 6.37: Chromatogramm der Carbonylbestimmung

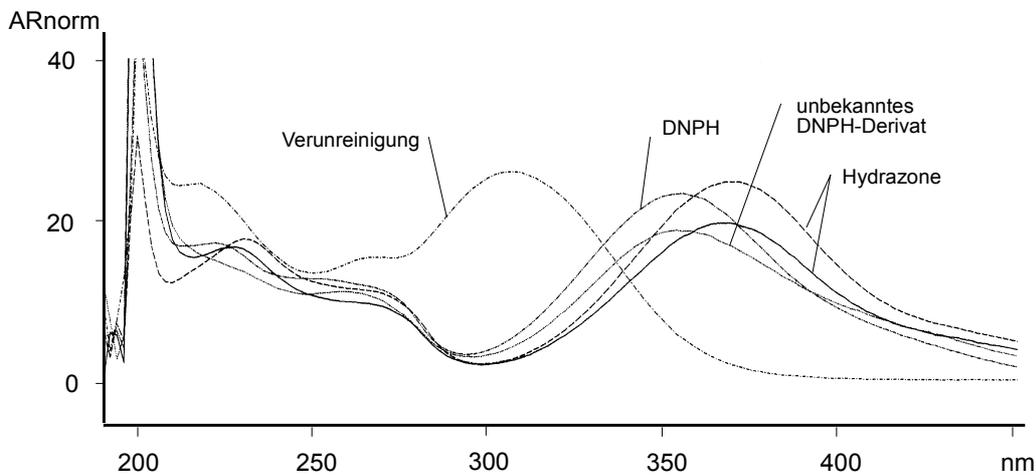


Abbildung 6.38: Absorptionsspektrum des unbekannten Aldehyds, zweier bekannter Hydrazone sowie von DNPH und einer Verunreinigung

Laborversuche zur Derivatisierung von Acrolein mit DNPH zeigten, dass Acrolein ein zweites Derivat bildet, dessen UV-Spektrum und Retentionszeit mit denen des unbekanntes Peaks übereinstimmen. Er wird im folgenden mit "Acrolein (II)" bezeichnet. Eine Herstellung dieses zweiten Derivates als Reinstanz gelang allerdings nicht. Ebenfalls schlug eine Strukturbestimmung mittels Massenspektrometrie fehl.

Um die Einflussgrößen zu bestimmen, wurde jeweils eine konstante Menge einer Acroleinlösung in

unterschiedlich hoch konzentrierte DNPH-Lösungen gegeben.

Es konnte gezeigt werden, dass das Verhältnis zwischen dem Acrolein (I)-Peak und dem Acrolein (II)-Peak hauptsächlich von der vorgelegten DNPH-Konzentration abhängig ist. In dem selben Maße, wie die Peakfläche des einen Derivates zunimmt, nimmt die des anderen ab (Abbildung 6.39). Daneben haben auch der Wassergehalt der DNPH-Vorlage und der pH-Wert einen geringen Einfluss.

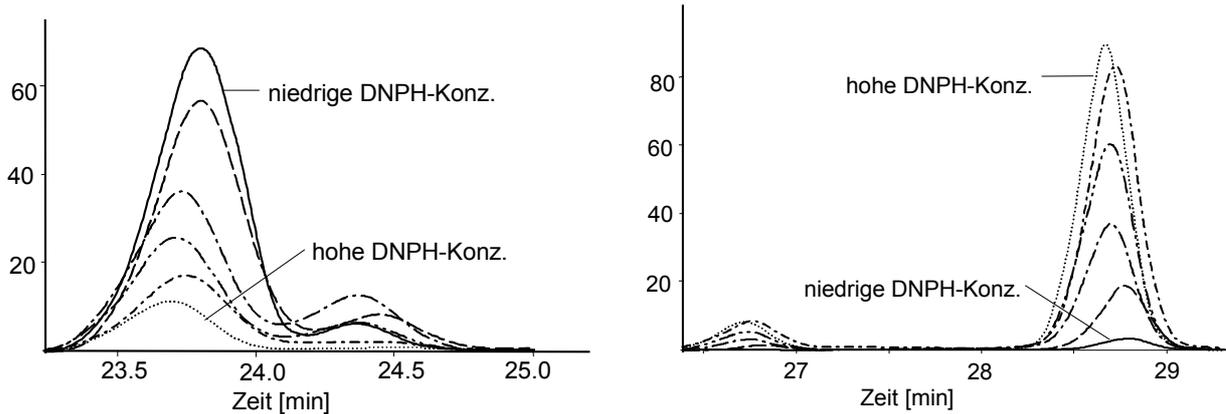


Abbildung 6.39: Chromatogrammausschnitte bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen

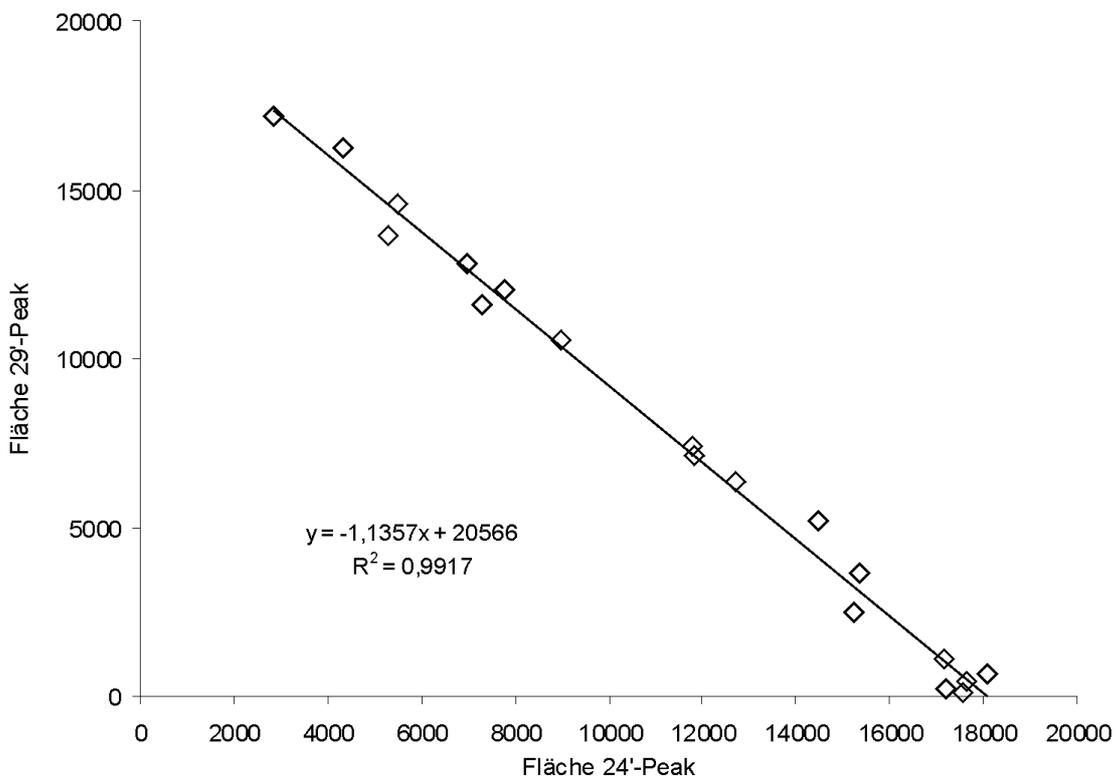


Abbildung 6.40: Verhältnis der Peakflächen des Acrolein-2,4-Dinitrophenylhydrazons zum vermuteten DNPH-Derivat des Acroleins bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen

Abbildung 6.40 zeigt das Ergebnis einer ausführlichen Untersuchung zum Verhältnis der Signale, die als Acrolein-2,4-Dinitrophenylhydrazon bzw. als vermutetes Acrolein-2,4-Dinitrophenylhydrazon identifiziert wurden. Dabei wurden verschiedene Acroleinkonzentrationen berücksichtigt, die bei der Auftragung auf eine Konzentration nach

$$F_{norm,Peak_x} = F_{Peak_x} \cdot \frac{c_{norm}}{c_{ist}} \quad (6.7)$$

$F_{norm,Peak_x}$: Normierte Fläche von Peak x
 F_{Peak_x} : gemessene Fläche von Peak x
 c_{norm} : Normkonzentration
 c_{ist} : eingesetzte Konzentration bei Peak x

normiert wurden.

Es ergibt sich bei gleicher Konzentration ein Flächenverhältnis von Acrolein (I) zu Acrolein (II) von 1/1,136. Über dieses Verhältnis wurde die Gesamtacroleinmission quantitativ bestimmt.

6.2.2.3 Probenahme und Analyse der Aromaten und Aliphaten

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

Zur Probenanreicherung wurden die Analyte in einem gekühlten und mit Adsorptionsmaterial gefüllten Adsorptionsröhrchen angereichert und danach durch Thermodesorption auf die Säule gebracht.

Die eingesetzte modifizierte Kryoanreicherungseinheit CP-4020 TCT unterscheidet sich von der Standardausführung hauptsächlich dadurch, dass die im Sorptionsröhrchen gesammelte Probe nicht direkt auf die analytische Säule desorbiert, sondern mittels einer mit flüssigem Stickstoff tiefgekühlten Kryofokussierungszwischenstufe nochmals fokussiert wird. Dadurch können Sorptionsröhrchen mit größerem Volumen gewählt werden. Dies hat zur Folge, dass die Anreicherungskapazität um den Faktor 10 bis 15 (bei gleichzeitiger Verbesserung der Auflösung durch kürzere Probenaufnahme im zweiten Desorptionsschritt) gesteigert wird.

Darüber hinaus wurde das TCT-System gegenüber dem Originalzustand durch den Ersatz aller Leitungen und Verbindungen durch Edelstahlkomponenten und die Befüllung der Kryofokussierungskapillare mit Glasperlen verändert. Eine detailliertere Beschreibung dazu geben Krahl et al. (1998 und 2000).

Als GC/MS-System wurde das Modell Shimadzu GC 17A in Verbindung mit dem Shimadzu Quadrupol-MS Typ MS-QP 5000 eingesetzt. Als Trennsäule wurde eine GasPro GSC PLOT-Säule (Länge: 60 m, Innendurchmesser: 0,32 mm) verwendet. Die Detektion erfolgte im Single Ion Mode (SIM). Dabei wurden bei gleichzeitig erhöhter spezifischer Empfindlichkeit nur einzelne ausgewählte Ionenmassen detektiert (Tabelle 6.11).

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

Fluss: He 30,0 mL/min
 Splitfluss: 27,7
 Säulenfluss: 2,3

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

Interfacetemperatur: 260 °C
 Ionisationsspannung: 1,7 kV
 Micro Scan Width: 0,15

Zur Orientierung dienen der Plan des prinzipiellen Aufbaus des TCT-GC/MS-Systems (Abbildung 6.41), eine Übersicht über die zeitliche Abfolge der ausgelösten "Events" der zugehörigen GC-Probenahmemethode (Tabellen 6.12 und 6.13) sowie der Phasen der von ihr gestarteten TCT-Methode (Abbildung 6.42).

Tabelle 6.11: Detektierte Ionenmassen vom Massenspektrometer des GC/MS-Systems

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

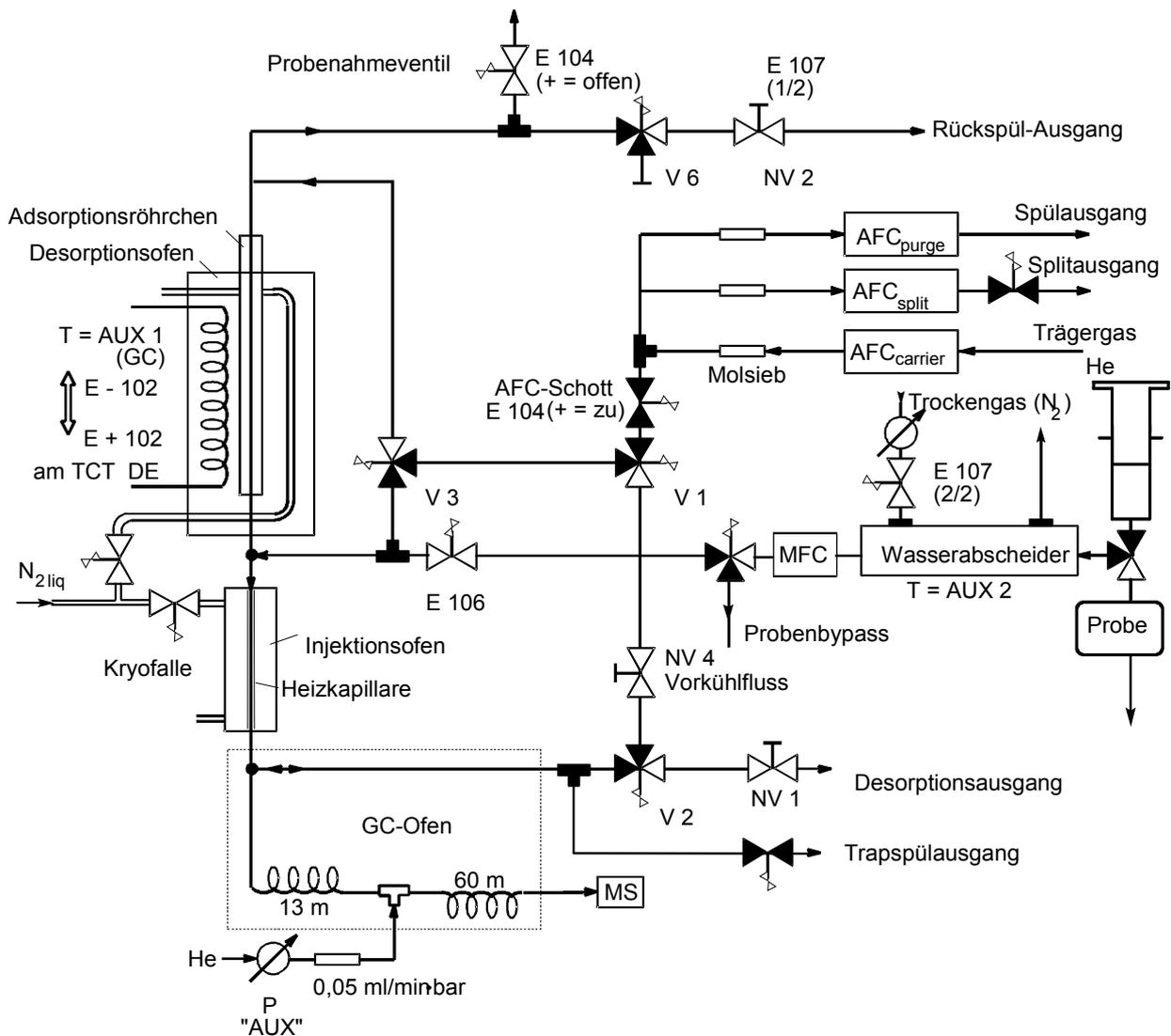


Abbildung 6.41: Schematischer Aufbau des TCT-GC/MS-Systems

Tabelle 6.12: Übersicht der GC-Steuerbefehle

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

Tabelle 6.13: Zusätzliche Heizzonen des GC

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

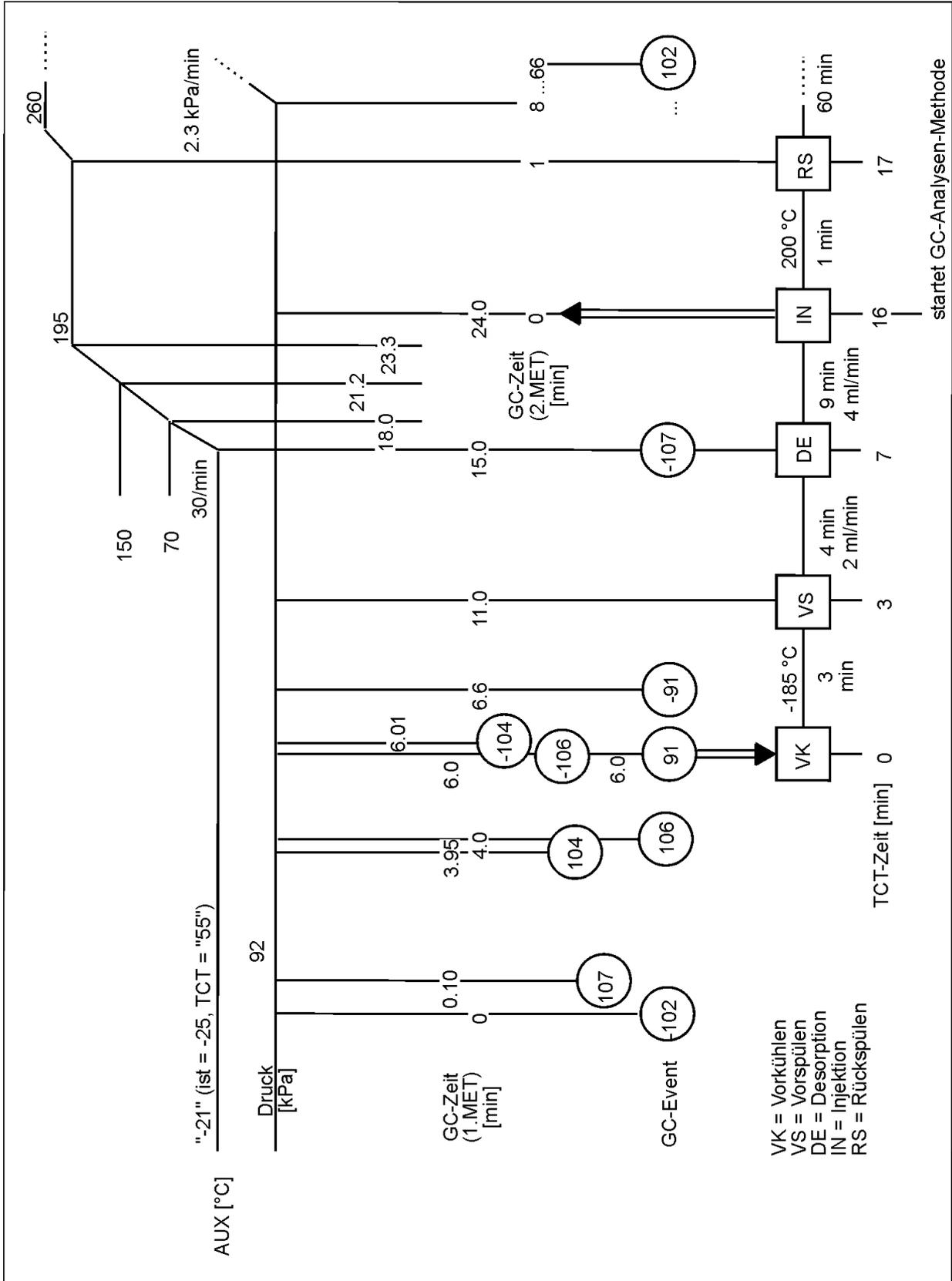


Abbildung 6.42: Abfolge der GC-Events und TCT-Phasen

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

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

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

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

Im Folgenden sind die einzelnen Analysenschritte des GC/MS-Systems im Detail aufgelistet:

Zur Übersicht dienen die Abbildung 6.40 (Abfolge der GC-Events und TCT-Phasen) und die Übersichten der GC-Steuerbefehle sowie der zusätzlichen GC-Heizzonen (Tabellen 6.12 und 6.13).

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

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

thoden des TCT und des GC/MS-Systems werden den Geräten vom Steuerungsrechner übermittelt. Der GC kühlt über seine Heizzone AUX1 das Adsorbentmaterial mittels Flüssigstickstoffregelung auf die gewünschte Probenahmetemperatur ab. Beide Systeme zeigen den "Ready-Status". Die Probenahmemethode des GC wird gestartet.

2. Probenaufgabe

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

3. Kältefalle vorkühlen (VK)

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

4. Vorspülen (VS)

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

5. Desorption (DE)

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

6. Injektion (IN) und Analysenstart

Die Desorption ist beendet, und die zu analysierende Probe liegt konzentriert und gereinigt in

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

7. Rückspülen (RS)

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

Kalibrierung

Eine Auflistung der Komponenten im verwendeten Prüfgas ist der Tabelle 6.14 zu entnehmen. Weil diese Mischungszusammenstellung des Prüfgases nicht speziell für die hier beschriebenen Versuche hergestellt wird, sind außer den hier interessierenden Ozonvorläufersubstanzen Alkene, Ethin und Aromaten auch einige Alkane darin enthalten, die mit Blick auf die troposphärische Fotooxidantienbildung nur von geringer Bedeutung sind.

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

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

Zur Kalibrierung wurde das Prüfgas mit leichtem Überdruck ohne Glasspritze aufgegeben. Vorangegangene Versuche zeigten, dass eine Aufgabe des Prüfgases über die Glasspritze zu gleichen Ergebnissen führt.

Tabelle 6.14: Prüfgas, NPL (National Physical Laboratories, Teddington, Großbritannien) Zylinder Nr. 4089C. Konzentrationen in ppb (Parts per Billion by Mole Fraction), Rest Stickstoff. Genauigkeit $\pm 5\%$ (bei 95 % Konfidenz), für Ethin, Isopren, 1,3-Butadien $\pm 10\%$.

Komponente	M [g/mol]	[ppb]
Ethan	30,070	21,0
Ethen	28,054	14,6
Ethin	26,038	22
Propan	44,097	16,2
Propen	42,081	25,5
iso-Butan	58,124	13,2
n-Butan	58,124	6,09
1-Buten	56,108	22,3
1,3-Butadien	54,092	17
trans-2-Buten	56,108	10,8
2-Methylbutan	56,108	48,7
cis-2-Buten	56,108	19,2
n-Pentan	72,151	17,1
trans-2-Penten	70,135	46,3
cis-2-Penten	70,135	25,3
Isopren	70,135	40
2-Methylpentan	86,178	9,95
3-Methylpentan	86,178	24,4
n-Hexan	86,178	19,8
n-Heptan	100,206	32,0
Benzol	78,115	13,0
Toluol	92,142	30,6
Ethylbenzol	106,169	21,7
m-Xylol	106,169	16,7
o-Xylol	106,169	7,49
1,3,5-Trimethylbenzol	120,196	3,3
1,2,4-Trimethylbenzol	120,196	5,4

Das Aufgabevolumen des Prüfgases bei der Kalibrierung wurde variiert, indem bei konstanter Aufgabzeit unterschiedliche Massenströme am MFC eingestellt wurden. Die Kalibrierkurven, bei denen die Fläche der Peaks über dem Aufgabevolumen aufgetragen sind, befinden sich im Anhang A.6.2 (Abbildungen A.6.2.1 bis A.6.2.17). Je nach Komponente wurde ein linearer oder ein quadratischer Zusammenhang oder eine Kombination aus beiden zugrunde gelegt. Mit der Gleichung (6.8) für lineare Kalibriergraden, bzw. Gleichung (6.9) für quadratische Kalibrierkurven ergibt sich die Konzentration des Stoffes im Probengas.

$$c = \frac{\text{Fläche} - b}{m} \cdot c_{PG} \cdot \tilde{V}_{mol} \cdot \frac{M}{V_{\text{Aufgabe}}} \quad (6.8)$$

- c: Konzentration [mg/m³]
 b: y-Achsenabschnitt [Fläche]
 m: Steigung [Fläche/mL]
 c_{PG}: Prüfgaskonzentration [mol/mol]
 \tilde{V}_{mol} : molares Volumen [mol/m³]
 M: molare Masse [mg/mol]
 V_{Aufgabe}: Aufgabevolumen [ml]

$$c = \frac{-p + \sqrt{p^2 + 4a(\text{Fläche} - q)}}{2a} \cdot c_{PG} \cdot \tilde{V}_{mol} \cdot \frac{M}{V_{\text{Aufgabe}}} \quad (6.9)$$

- c: Konzentration [mg/m³]
 a: Koeffizient des quadratischen Terms
 p: Koeffizient des linearen Terms
 q: y-Achsenabschnitt [Fläche]
 c_{PG}: Prüfgaskonzentration [mol/mol]
 \tilde{V}_{mol} : molares Volumen [mol/m³]
 M: molare Masse [mg/mol]
 V_{Aufgabe}: Aufgabevolumen [ml]

Die Kalibrierkurven zeigen mit 0,67 bis 0,99 nur ein geringes Bestimmtheitsmaß. Hierbei ist aber zu bedenken, dass Prüfgas und Probe zum Teil nur sehr geringe Konzentrationen (<10 ppb) aufweisen.

Der Kalibrierbereich wurde so gewählt, dass die Kalibrierpunkte den Bereich abdecken, in dem auch die Messpunkte der Realmessungen liegen. Bei Ethen,

Ethin und Propen waren die Konzentrationen der Realproben jedoch zum Teil so hoch, dass mit dem niedriger konzentrierten Prüfgas der Kalibrierbereich nicht mehr in diesen Konzentrationsbereich gelegt werden konnte. In diesem Fall wurde über den Kalibrierbereich hinaus eine lineare Kalibriergerade extrapoliert.

6.2.2.4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus den Messungen der limitierten Komponenten, der Aldehyde und Ketone sowie der Alkene und Aromaten vorgestellt. Zusätzlich wurde dann das Ozonbildungspotenzial nach Carter berechnet (s. Kapitel 4.1.1.3).

Die Messergebnisse der einzelnen Betriebspunkte des 13-Stufen-Tests (und damit auch des 8-Stufen-Tests) sowie des 5-Punkte-Tests sind im Anhang (Abbildungen A6.2.18 bis A6.2.51) graphisch aufgetragen.

LIMITIERTE KOMPONENTEN

Von den limitierten Komponenten trägt nur das Kohlenmonoxid zur Ozonbildung bei, wenn Stickoxide im ausreichenden Maße vorhanden sind.

Im Allgemeinen wurden bei den limitierten Verbindungen die schon bekannten Trends des Vergleichs von Biodiesel mit DK bestätigt (s. Kapitel 1).

Stickoxide

Die Stickoxide sind beim Gebrauch von Biodiesel in allen Testzyklen leicht erhöht. Beim Einsatz des Katalysators sind für Biodiesel die Stickoxidemissionen jedoch leicht gegenüber DK verringert (Abbildung 6.43).

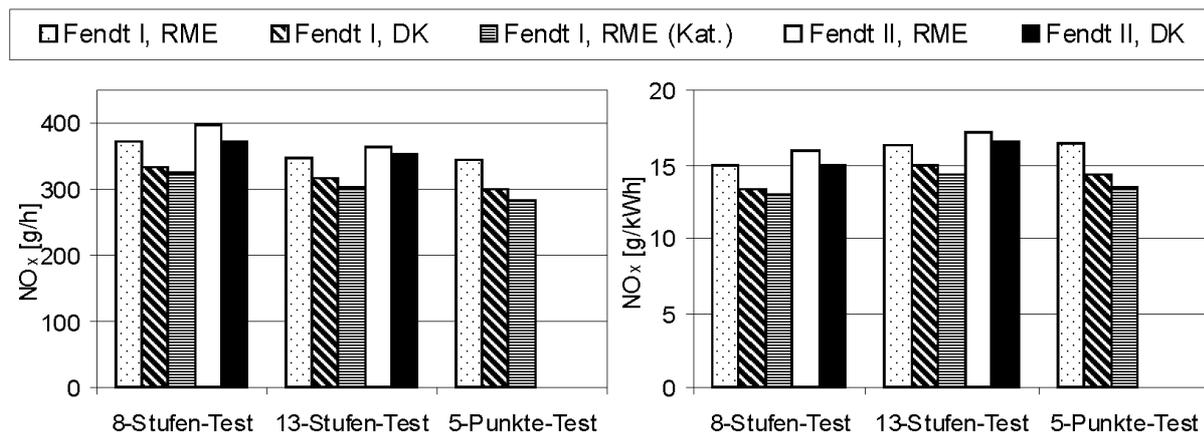


Abbildung 6.43: Stickoxidemissionen im 8- und 13-Stufen-Test sowie im 5-Punkte-Test; absolute bzw. spezifische Emissionsmassenströme

Der Vergleich zwischen Fendt-Schlepper (I) und Fendt-Schlepper (II) zeigt, dass bei Fendt-Schlepper (II) mit neuen Einspritzdüsen die Stickoxide höher

liegen als bei Fendt-Schlepper (I). Dieses Ergebnis wurde bereits von Krahl (1993) beim Vergleich der Probanden gefunden. Da aber Fendt-Schlepper (II)

insbesondere im DK-Betrieb gegenüber Fendt-Schlepper (I) weniger Partikelemissionen aufweist (Abbildung 6.44) muss die erhöhte NO_x -Emission nicht zwingend auf die Einspritzdüsen zurückzuführen sein. Es ist ebenfalls möglich, dass sich Fendt-Schlepper (II) gegenüber dem fast baugleichen anderen Probanden durch eine leichte Variation des Einspritzzeitpunkts unterscheidet. Die Emissionen sind nach der Wichtung des 8-Stufen-Tests am höchsten. Dies liegt darin begründet, dass dieser Test mit einer mittleren Leistung von

24,88 kW deutlich über den mittleren Leistungen des 13-Stufen-Tests (21,22 kW) und des 5-Punkte-Tests (18,87 kW) liegt.

Partikelmasse und Schwärzungszahl

Die Partikelemission ist bei den untersuchten Motoren im RME-Betrieb erhöht. Je nach Proband und Testzyklus liegt der Zuwachs im Bereich von 60 % und 115 %. Der Katalysator verringert die Emissionen deutlich. Sie gehen auf unter 50 % gegenüber DK zurück (Abbildung 6.44).

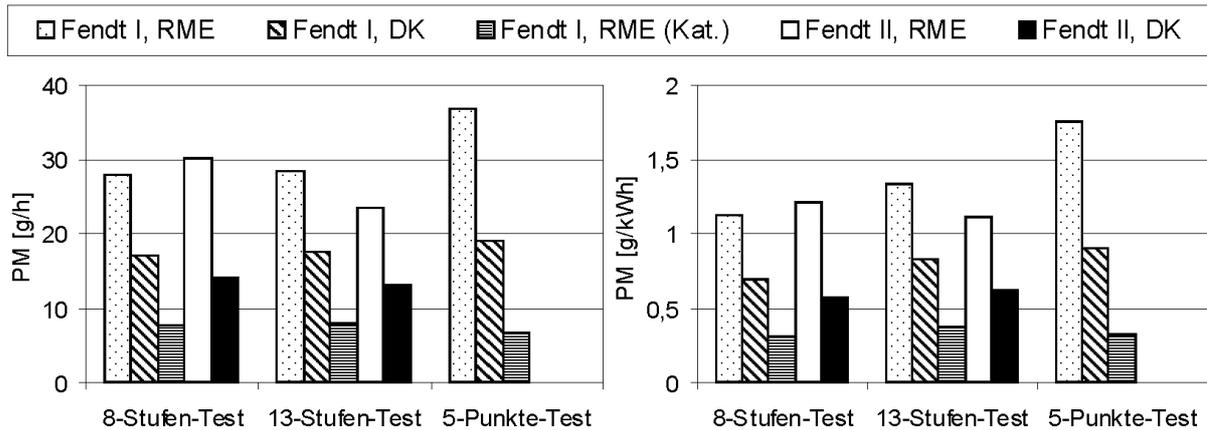


Abbildung 6.44: Partikelemissionen im 8- und 13-Stufen-Test sowie im 5-Punkte-Test; absolute bzw. spezifische Emissionsmassenströme

Im Gegensatz zur Erhöhung der Gesamtpartikelmasse durch RME ist der organisch unlösliche Anteil beim Gebrauch von RME deutlich geringer als bei DK (Abbildung 6.45). Der Katalysator reduziert die Partikelmasse um ca. 70 %. Der organisch unlösliche Anteil wird um ca. 30 % vermindert. Auffällig ist, dass Fendt-Schlepper (II) ohne Katalysator gegenüber Fendt-Schlepper (I) mit Katalysator einen erheblichen

Unterschied bei der organisch unlöslichen Fraktion aufweist. Die Emission an organisch unlöslicher Partikelmasse wird bei DK halbiert und bei RME sogar auf ein Viertel reduziert. Dieser auffällige Unterschied stützt die oben formulierte Annahme, dass sich beide Probanden im Einspritzzeitpunkt unterscheiden. Eine präzise Untersuchung der motorischen Brennverläufe konnte nicht vorgenommen werden.

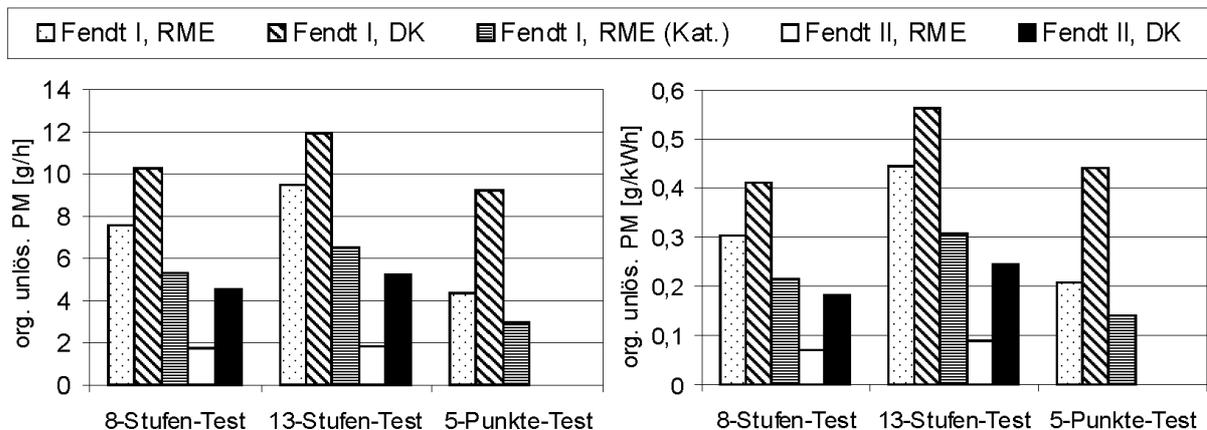


Abbildung 6.45: Emissionen von organisch unlöslicher Partikelmasse im 8- und 13-Stufen-Test sowie im 5-Punkte-Test; absolute bzw. spezifische Emissionsmassenströme

Entsprechend dem organisch unlöslichen Anteil ist auch die Schwärzungszahl nach Bosch bei RME geringer. Der Katalysator erniedrigt die Schwärzungszahl

noch weiter. Auch hier ist der Effekt der unterschiedlichen Probanden deutlich zu sehen (Abbildung 6.46).

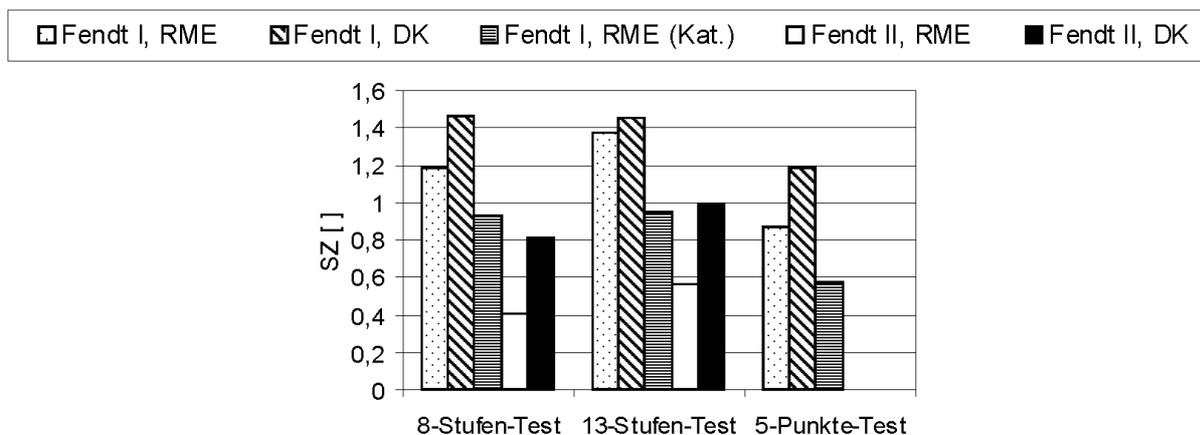


Abbildung 6.46: Schwärzungszahl nach Bosch im 8- und 13-Stufen-Test sowie im 5-Punkte-Test

Kohlenwasserstoffe

Die Kohlenwasserstoffemissionen liegen bei RME etwas niedriger als bei DK. Das Ausmaß der Absenkung ist je nach Testzyklus unterschiedlich und zum

Teil sogar unterhalb der Abweichung, die durch die unterschiedlichen Testzyklen bedingt ist (Abbildung 6.47). Der Katalysator verringert die Kohlenwasserstoffemissionen deutlich um bis zu 85 %.

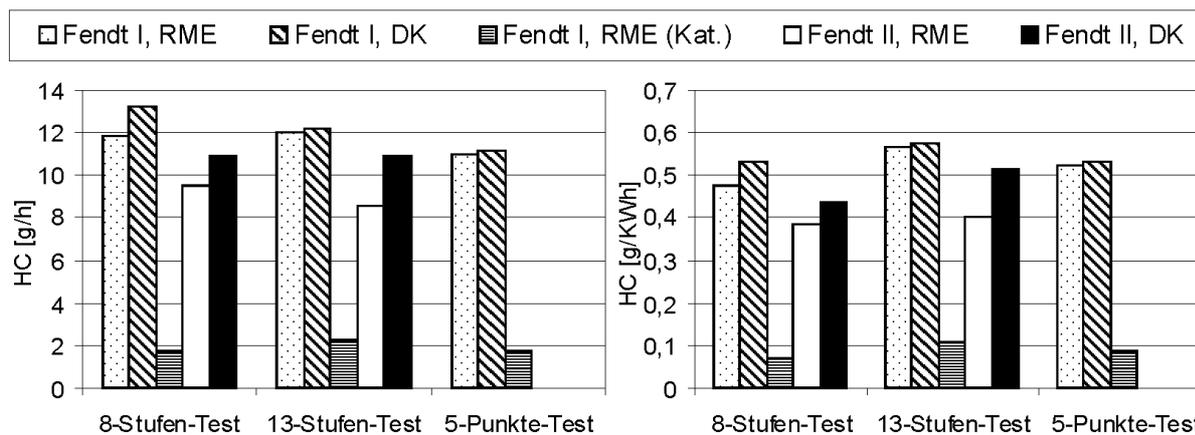


Abbildung 6.47: Kohlenwasserstoffemissionen im 8- und 13-Stufen-Test sowie im 5-Punkte-Test; absolute bzw. spezifische Emissionsmassenströme

Kohlenmonoxid

Bei Fendt-Schlepper (I) sind die Kohlenmonoxidemissionen von RME gegenüber DK etwas höher, bei Fendt-Schlepper (II) sind sie etwas geringer. Der Unterschied zwischen den Kraftstoffen ist geringer als der Unterschied zwischen den Testzyklen oder den Probanden. Der Katalysator verringert die Kohlenmonoxidemissionen je nach Testzyklus auf 12 % bis 23 % (Abbildung 6.48).

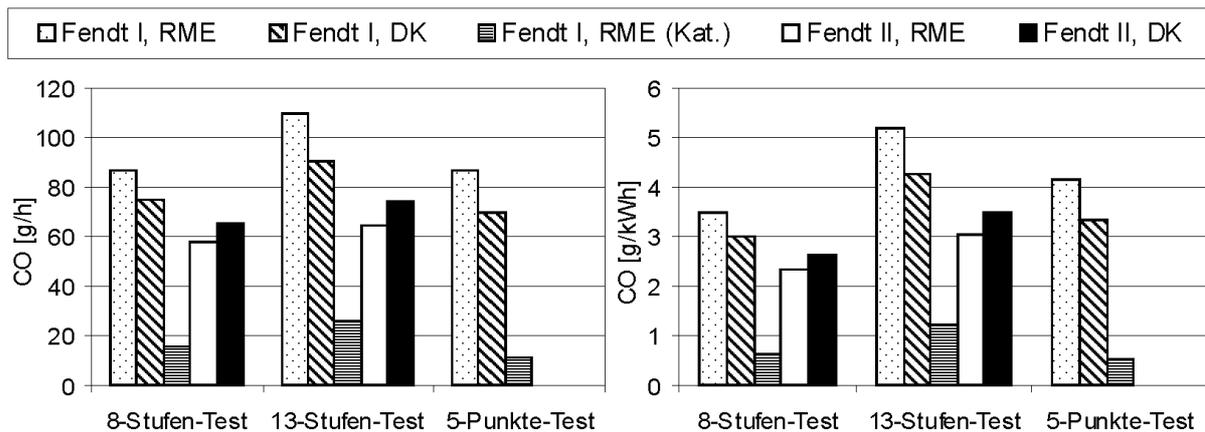


Abbildung 6.48: Kohlenmonoxidemissionen im 8- und 13-Stufen-Test sowie im 5-Punkte-Test; absolute bzw. spezifische Emissionsmassenströme

ALDEHYDE UND KETONE

Bei den Aldehyd- und Ketonemissionen zeigen die Probanden ein unterschiedliches Verhalten. Fendt-Schlepper (I) emittiert in allen Testzyklen deutlich mehr Carbonyle als Fendt-Schlepper (II), der im Rahmen der Messgenauigkeit für beide Kraftstoffe gleiche Emissionen aufweist. Abbildung 6.49 bringt bei Fendt-Schlepper (I) auch eine starke Abhängigkeit der relativen Änderung der Emissionen bei RME-Betrieb gegenüber DK zum Ausdruck: Während der 5-Punkte-

te-Test zu einer um ca. 25 % höheren Carbonylemission führt, werden im 8-Stufen-Test Zuwächse um ca. 45 % und im 13-Stufen-Test um 60 % ermittelt. Auch dieses Beispiel verdeutlicht die Notwendigkeit, bei Emissionsmessungen und -prognosen einen Test zu wählen, der die Realität möglichst genau abbildet.

Da für die nichtlimitierten Emissionen derzeit keine Grenzwerte in der Diskussion stehen, werden die Messwerte nicht mehr ergänzend als spezifische Emissionsmassenströme angegeben.

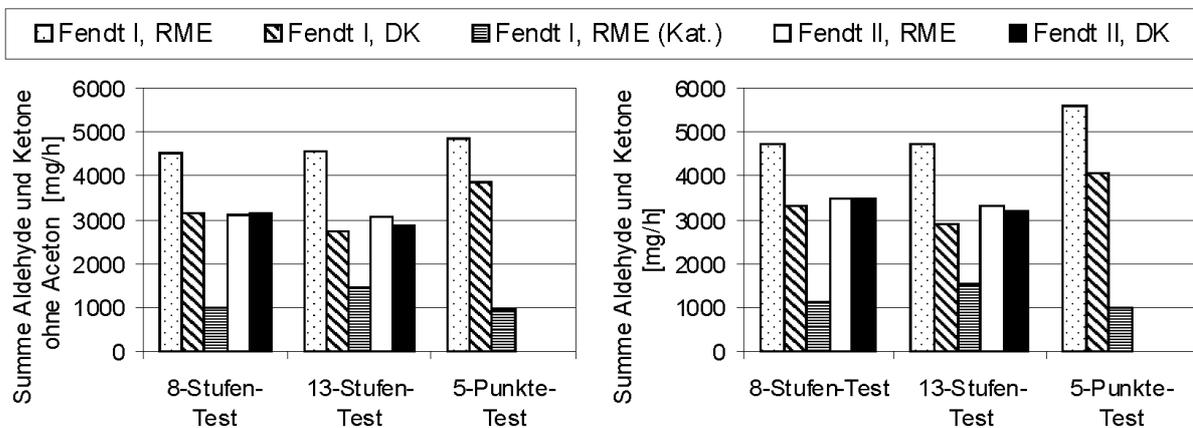


Abbildung 6.49: Summierte Emissionsmassenströme von Aldehyden und Ketonen im 8- und 13-Stufen-Test sowie im 5-Punkte-Test

Während bei den Aldehyden und Butanon eine Kontamination der Verdünnungsluft mit diesen Substanzen als sehr gering angenommen werden kann und somit keine Auswirkung auf das Ergebnis hat, stieg die Konzentration von Aceton zeitweise deutlich an. Dies ist durch den Gebrauch des Acetons als Lösemittel durch andere Arbeitsgruppen in der Nähe des Motorenprüfstandes bedingt und macht sich in deutlich überhöhten Acetonwerten bemerkbar. Der Trend des Gesamtergebnisses wird jedoch durch diesen Um-

stand nur marginal beeinflusst (Abbildung 6.49).

Abbildung 6.50 zeigt die differenzierten Emissionsmassenströme für Einzelverbindungen. Mit Ausnahme von Isobutyraldehyd und Benzaldehyd folgen alle Carbonyle dem Trend der Gesamtemission. Bei Fendt-Schlepper (II) sind die Unterschiede bei den Einzelkomponenten geringer als bei Fendt-Schlepper (I). Ersterer zeigt bei Acetaldehyd und Butanon sogar eine Trendumkehr.

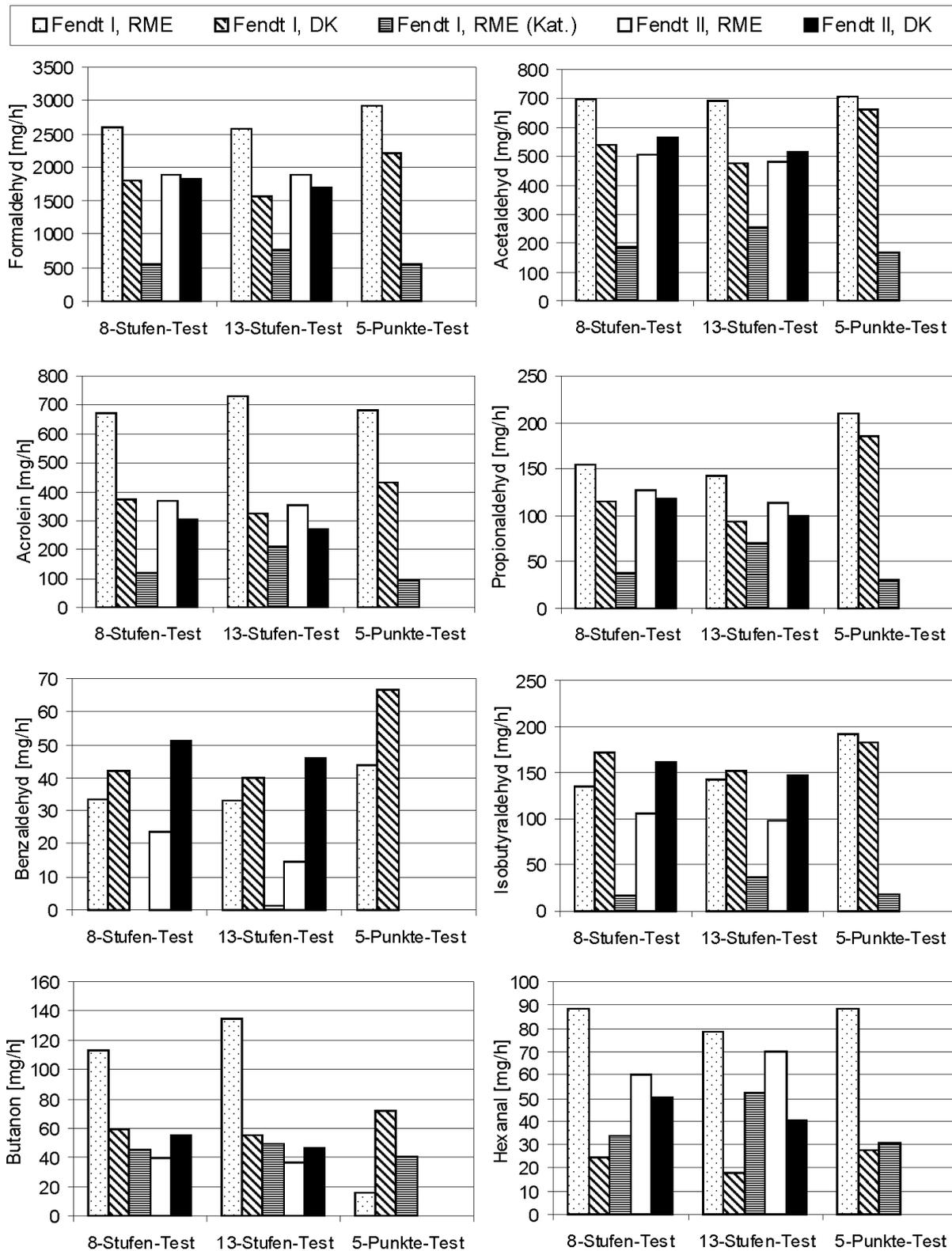


Abbildung 6.50: Emissionmassenströme einzelner Aldehyde und Ketone im 8- und 13-Stufen-Test sowie im 5-Punkte-Test

Abbildung 6.51 zeigt für den 13-Stufen-Test exemplarisch die prozentuale Zusammensetzung der Carbonylmissionen. Mehr als 50 % der Emissionen werden durch Formaldehyd erbracht. Einen weiteren großen Anteil nimmt Acetaldehyd ein (ca. 15 % bis 20 %). Die Acroleinmissionen liegen bei Fendt-Schlepper (I) ebenfalls in dieser Größenordnung. Bei Fendt-Schlepper (II) ist der Anteil der Acroleinmissionen etwas niedriger, dafür fällt der Acetonan-

teil höher aus. Die restlichen fünf bestimmten Carbonyle haben zusammen einen Anteil von weniger als 15 %. Bei Einsatz von DK ist der prozentuale Anteil von Benzaldehyd und Isobutyraldehyd an den Emissionen höher als bei RME. Dagegen kommt im Vergleich zu DK-Abgas Hexanal prozentual häufiger im RME-Abgas vor. Durch den Katalysator werden die kurzkettigen Aldehyde etwas stärker verringert als die höheren Homologen.

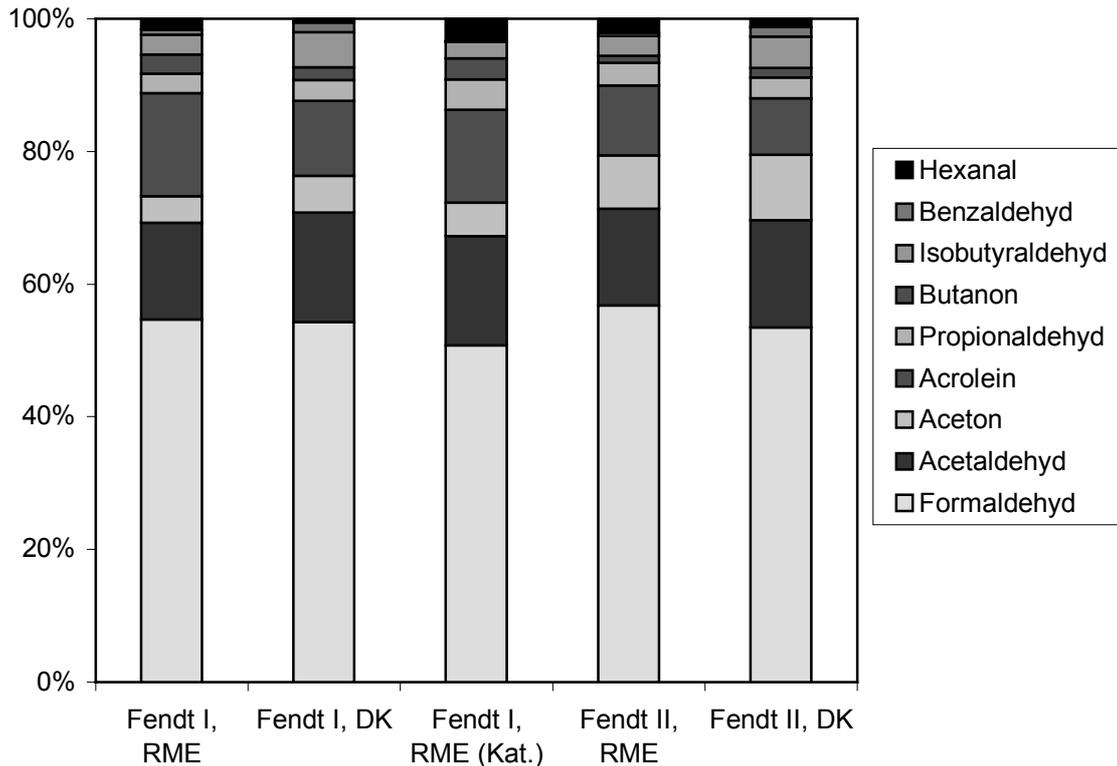


Abbildung 6.51: Prozentuale Zusammensetzung der Aldehyd- und Ketonmissionen im 13-Stufen-Test

ALIPHATEN UND AROMATEN

Die Bestimmung der Aliphaten und Aromaten erfolgte ohne Derivatisierung direkt aus dem verdünnten Abgas. Im Laufe der Untersuchungen wurde festgestellt, dass in der Verdünnungsluft ebenfalls die betrachteten Verbindungen vorkommen. Mit zunehmendem Projektfortschritt ergab sich, dass die zunächst sporadisch gemessenen Hintergrundkonzentrationen für einige Komponenten so hohe Werte annehmen konnten, dass sie bei der Analyse nicht unbeachtet bleiben durften. Die von da an regelmäßig bestimmten Hintergrundkonzentrationen fanden nach Gleichung (6.10) Eingang in das Analysenergebnis.

$$c_{\text{Abgas}} = VDV \cdot c_{\text{gemessen}} - (VDV - 1) \cdot c_{\text{Verdünnungsluft}} \quad (6.10)$$

VDV: Verdünnungsverhältnis
c: Stoffkonzentration

Bei Messreihen, bei denen der teilweise erhebliche Einfluss der Hintergrundkonzentration in der Verdünnungsluft noch nicht hinreichend bekannt war, wurde nachträglich eine Hintergrundkonzentration angenommen, die sich aus dem Mittel aller gemessenen Hintergrundkonzentrationen errechnete. Da diese Hintergrundkonzentration nicht ganz konstant war, konnten sich gerade bei den Katalysatormessungen mit Gleichung 6.10 negative Emissionsmengen ergeben. Die Emissionen der betreffenden Substanzen wurden zur weiteren Betrachtung auf null gesetzt.

Alkene und Ethin

Die summierten Emissionsmassenströme von Alkenen und Ethin sind in Abbildung 6.52 gezeigt. Tendenziell ist im RME-Betrieb eine gegenüber DK er-

höhte Emission zu beobachten. Dieser Trend ist bei Fendt-Schlepper (II) etwas stärker ausgeprägt als bei Fendt-Schlepper (I).

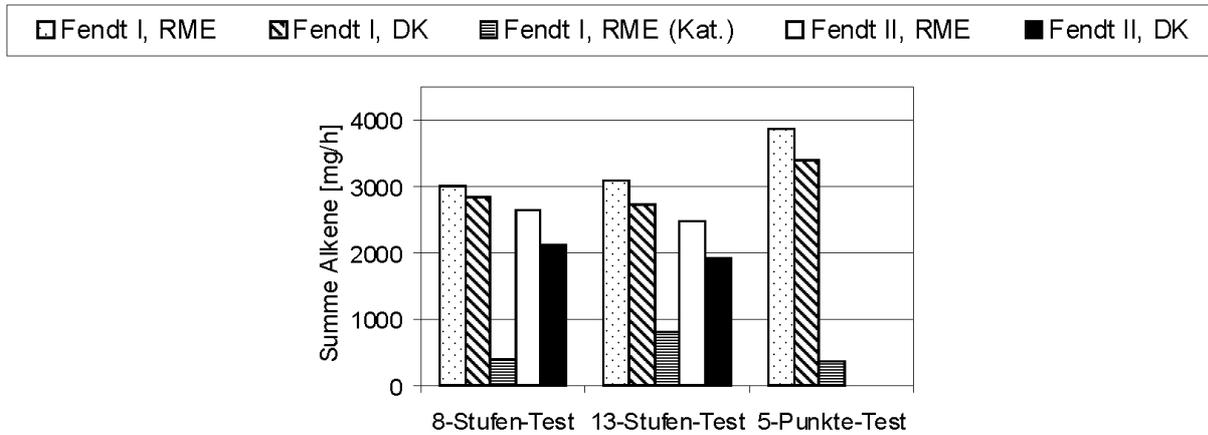


Abbildung 6.52: Gesamtemissionsmassenstrom von Alkenen und Ethin im 8- und 13-Stufen-Test sowie im 5-Punkte-Test

Die Gesamtemissionen sind für Fendt-Schlepper (II) analog zu den HC-Emissionen (s. Abbildung 6.47) geringfügig gegenüber Fendt-Schlepper (I) abgesenkt. Jedoch wird deutlich, dass von leicht verminderten oder gleichen HC-Emissionen nicht auf einen niedrigeren Ausstoß von aliphatischen Ozonvorfürerstoffen geschlossen werden kann. Zudem tragen nach diesen Messungen Alkene und Ethin nur zu etwa einem Drittel zur HC-Emission bei.

Die Abbildungen 6.53a und 6.53b differenzieren die Messergebnisse nach Einzelsubstanzen. Es wird deutlich, dass Ethen die Gesamtemission dominiert.

Hier ergeben sich für RME höhere Emissionswerte als für DK. Allerdings zeigt die Propenenmission auf niedrigerem Niveau ein genau gegenläufiges Verhalten. Deutliche Nachteile für RME zeigen die Messwerte von 1,3-Butadien. Jedoch ist auch hier auf die niedrigen absoluten Emissionshöhen zu achten. Abbildung A.6.2.46 zeigt zudem, dass 1,3-Butadien hauptsächlich im Leerlaufbetrieb des Fendt-Schleppers (I) emittiert wurde. Die auffällig hohen trans-2-Penten- und Isoprenemissionen bei DK im 5-Punkte-Test sind dagegen hauptsächlich auf den Vollastbetriebspunkt zurückzuführen (Abbildungen A6.2.49 und A6.2.51).

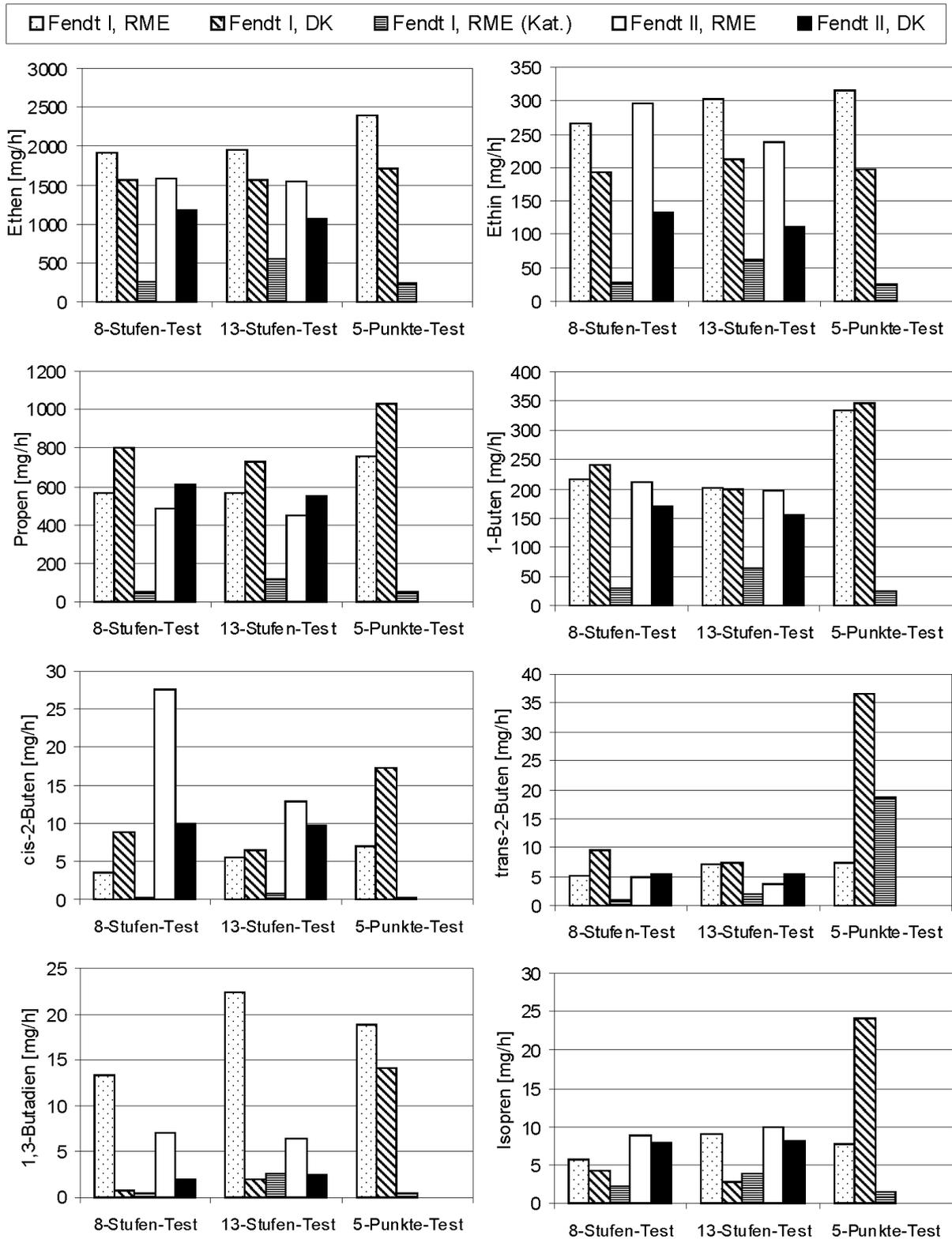


Abbildung 6.53a: Emissionsmassenströme einzelner Alkene und Ethin im 8- und 13-Stufen-Test sowie im 5-Punkte-Test

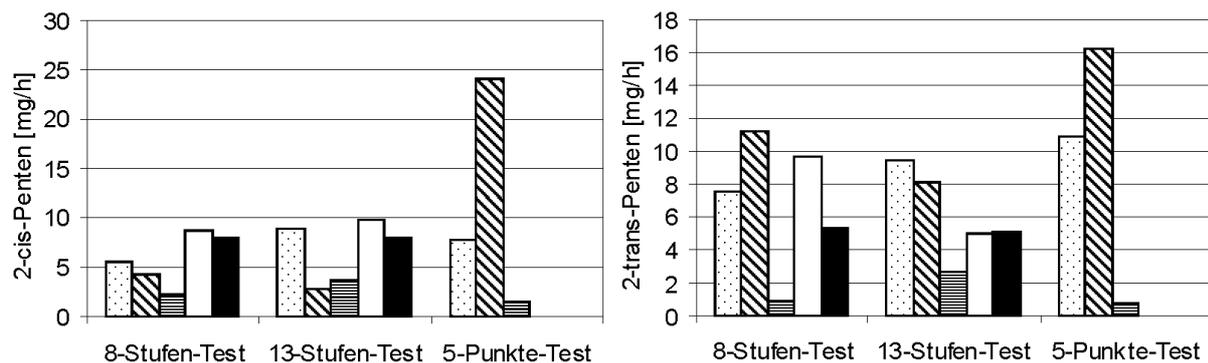


Abbildung 6.53b: Emissionsmassenströme einzelner Alkene im 8- und 13-Stufen-Test sowie im 5-Punkte-Test

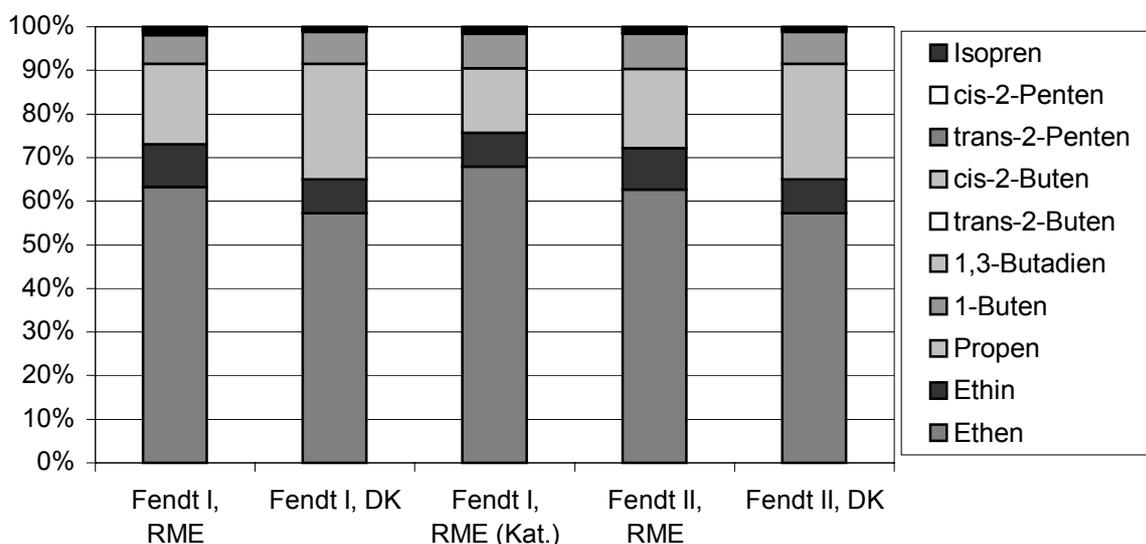


Abbildung 6.54: Prozentuale Zusammensetzung der Alken- und Ethenmissionen im 13-Stufen-Test

Die prozentuale Zusammensetzung der Alken- und Ethenmissionen ist für verschiedene Szenarien in Abbildung 6.54 dargestellt. Die Emissionen bestehen zu 95 % aus den vier Komponenten Ethen, Ethin, Propen und 1-Buten. Davon stellt Ethen mit ca. 55 % bis 65 % den Hauptbestandteil dar. Sowohl prozentual als auch absolut sind Ethen und Ethin im RME-Abgas im Vergleich zum DK-Abgas vermehrt anzutreffen. Dagegen kommt Propen als zweithäufigstes Alken häufiger im DK-Abgas vor. 1-Buten kommt mit 5 % bis 10 % gleichermaßen in beiden Abgasen vor.

In der Summe gleicht das verringerte Auftreten von Propen die vermehrte Emission von Ethen und Ethin bei weitem nicht aus. Somit liegen die Alken- und Alkinmissionen von RME 5 % bis 20 % über denen von DK.

Der Katalysator verringert die Emissionen um 74 % bis 91 %, wobei die Konversionsrate bei Testzyklen mit einem größeren Leerlaufanteil erwartungsgemäß geringer ist.

Aromaten

Wie Abbildung 6.55 zeigt, ergibt sich für die Aromatenemission ein vergleichsweise ausgesprochen uneinheitliches Bild. Während bei Fendt-Schlepper (I) im 5-Punkte-Test und bei Fendt-Schlepper (II) im 8- und 13-Stufen-Test die Aromatenmissionen im RME-Betrieb höher sind, finden sich bei Fendt-Schlepper (I) im 8- und 13-Stufen-Test niedrigere Werte.

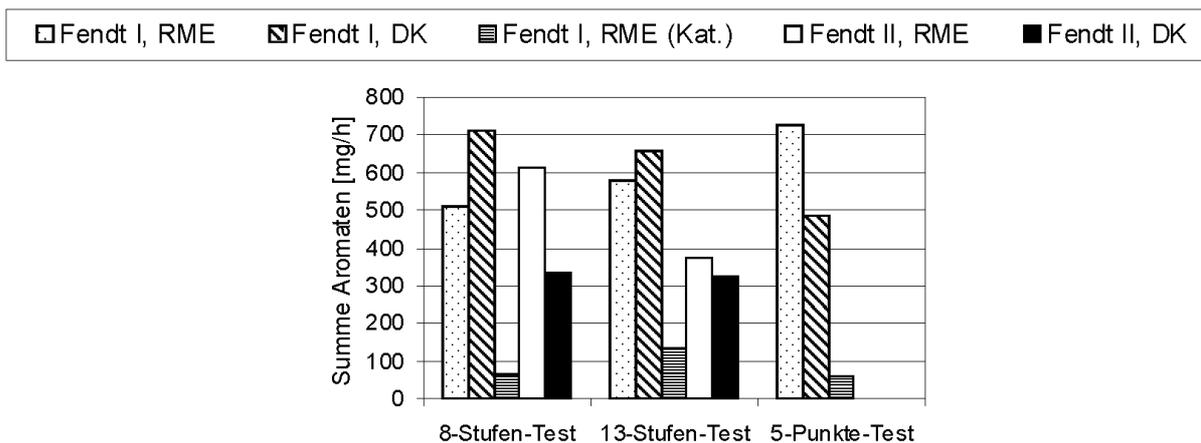


Abbildung 6.55: Summierte Emissionsmassenströme der Aromaten im 8- und 13-Stufen-Test sowie im 5-Punkte-Test

Der in Abbildung 6.56 dargestellte differenzierte Emissionsvergleich zeigt, dass Benzol im RME-Abgas in größeren Mengen vorkommt als im DK-Abgas. Für Fendt-Schlepper (I) dreht sich dieser Trend im 8- und 13-Stufen-Test für alle Aromaten außer Benzol um. Im 5-Punkte-Test steigen mit Ausnahme der Trimethylbenzole alle Aromaten im RME-Betrieb an. Fendt-Schlepper (II) zeigt im RME-Betrieb im 8-Stufen-Test durchweg Nachteile für den biogenen Kraftstoff, aber im 13-Stufen-Test sind nur Benzol und Toluol häufiger im RME-Abgas vorhanden.

Festzustellen ist, dass Benzol die Hauptkomponente der Aromatenemission ist. Am Beispiel des 13-Stufen-Tests (Abbildung 6.57) wird ersichtlich, dass es einen etwa 50 %igen Anteil der Aromatenemission

im RME-Verbrennungsabgas hat, wohingegen es in DK-Emissionen nur zu ca. einem Drittel zum Aromatenausstoß beiträgt. Von nennenswerter Bedeutung sind neben Benzol noch Toluol, Ethylbenzol und die Xylole. Die Trimethylaromaten, die über ein hohes Ozonbildungspotential verfügen (s. Kapitel 4.1.3.3), sind nur in sehr geringem Maße in DME nachweisbar.

Eine erhöhte Benzolemission wurde somit am Farymann-Versuchsmotor (s. Kapitel 6.1.3), am Fendt-Schlepper (I) aus unverdünntem Abgas (s. Kapitel 6.2.1.3) und durch die hier vorgestellten Messungen gefunden. Mit Blick auf die Ergebnisse von Wurst et al. (1990) und Schäfer et al. (1998) ist nun davon auszugehen, dass dieses Problem bei DI-Motoren, die in stationären Tests geprüft werden, real besteht.

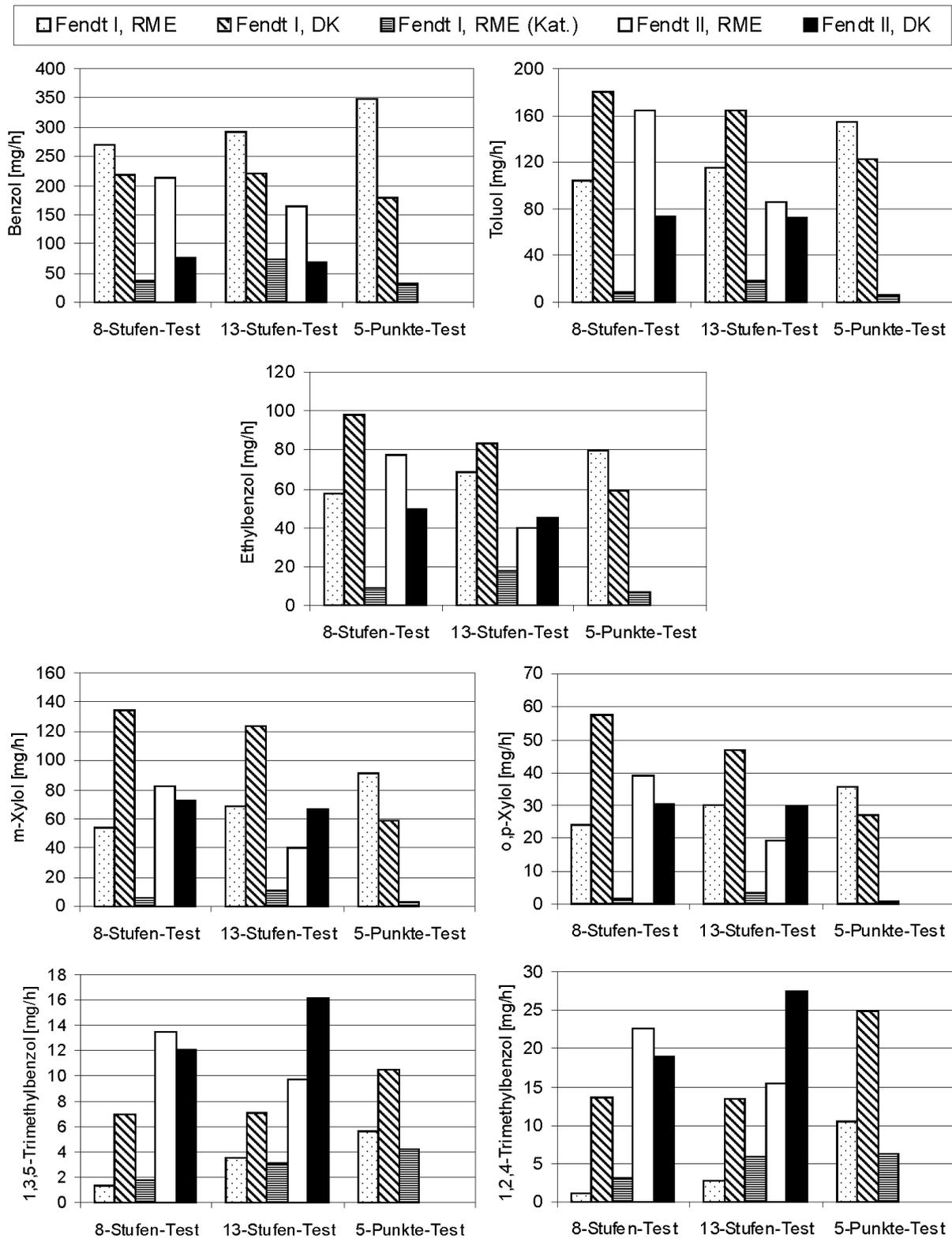


Abbildung 6.56: Emissionsmassenströme einzelner Aromaten im 8- und 13-Stufen-Test sowie im 5-Punkte-Test

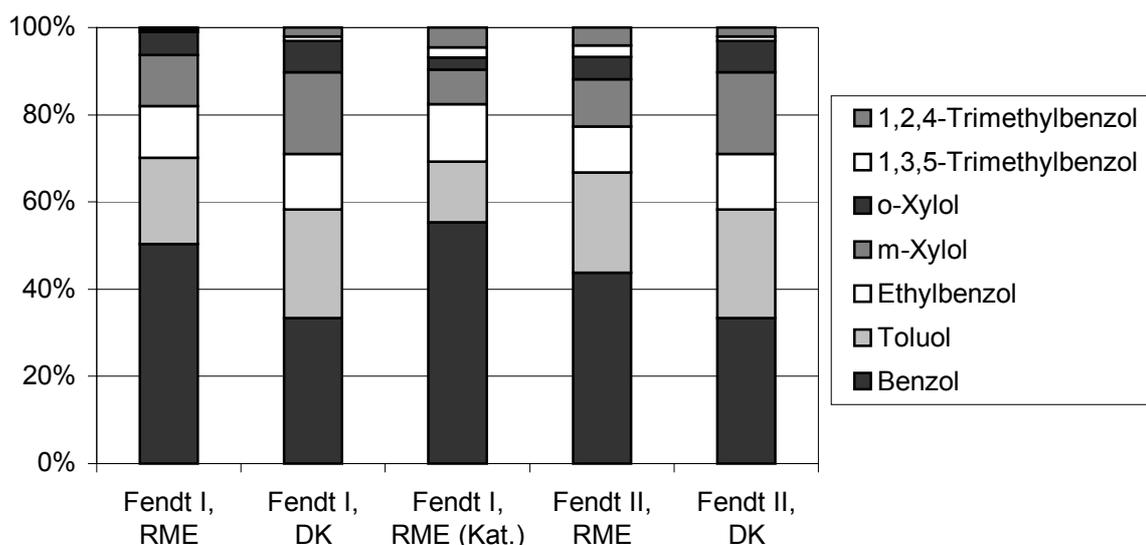


Abbildung 6.57: Prozentuale Zusammensetzung der Aromatenemissionen im 13-Stufen-Test

Der Vergleich der Gesamtkohlenwasserstoffemissionen (s. Abbildung 6.47) mit der Summe aus den leicht flüchtigen Aldehyd- und Ketonemissionen, den Alken- und Alkinemissionen und der Aromatenemission zeigt, dass die Summe der einzeln gemessenen Komponenten nicht den HC-Gesamtwert ergibt. Dabei ist noch nicht berücksichtigt, dass Formaldehyd nicht mittels FID-Detektor erfassbar ist (Hartung, 1992).

Eine Ausnahme stellen die Messwerte am Fendt-Schlepper (I) mit Katalysator dar. Hier ergibt die Summe aller Einzelmesswerte etwas mehr als 100 % des HC-Wertes. Die übrigen Werte liegen für den 8- und 13-Stufen-Test im Bereich von ca. 50 bis 75 %. Im 5-Punkte-Test werden dagegen ca. 70 bis 85 % bei der Summierung der Einzelkomponenten gefunden.

Es bleibt somit festzustellen, dass mittels FID in der Regel leicht höhere Werte gemessen werden als die Summe der wesentlichen leicht flüchtigen Aliphaten, Aromaten und Aldehyde mit nennenswertem Ozonbildungspotenzial ergibt. Unter der Annahme, dass auch die Methanemissionen keinen erheblichen Anteil an den HC-Emissionen haben (s. Abbildungen 6.11 und 6.18), muss von anderen Kohlenwasserstoffen ausgegangen werden. Dafür kommt möglicherweise das im Versuchsprogramm nicht berücksichtigte Ethan in Frage, das Bach et al. (1998) in hohem Maße in DME nachgewiesen haben. Allerdings berichten diese Autoren über sehr geringe Ethenemissionen. Des weiteren könnten langkettigere Kraftstoffmoleküle oder deren Reste, die sich gerade noch nicht an Partikeln oder Bauteilen anlagern konnten, für die Bilanzlücke verantwortlich sein.

6.2.2.5 Zusammenfassende Betrachtung der Messung von Ozonvorläufersubstanzen aus verdünntem Abgas und Berechnung der Ozonbildung

Bei der Bestimmung von Ozonvorläufersubstanzen aus verdünntem Abgas bestand die größte Schwierigkeit in der Inbetriebnahme des TCT-GC/MS-Systems und seiner Anpassung an die komplexe Abgasmatrix. Nachdem jedoch die Geräteeinheit diesbezüglich optimiert war, konnte im Routinebetrieb gemessen werden. Der besondere Vorteil des entwickelten Verfahrens liegt zum einen darin, dass gegenüber dem Messverfahren aus unverdünntem Abgas wesentlich geringere Abgaskonzentrationen untersucht werden konnten. Zum anderen ist das Verfahren weniger personalaufwendig als die in Kapitel 6.2.1 beschriebene Methode.

In den Abbildungen 6.58 und 6.59 sind die summierten Emissionsmassenströme bei verschiedenen Testzyklen und Kraftstoffen aufgetragen. Die Differenzierungen innerhalb der Substanzklassen erfolgt nach Maßgabe der Abbildungen 6.51, 6.54 und 6.57. Es zeigt sich eine Abhängigkeit der Emissionen vom Testzyklus, vom Motor und von den Kraftstoffen, ohne dass einer dieser Parameter eindeutig dominierend auf die Emission der Ozonvorläufersubstanzen wirkt. Für Fendt-Schlepper (I) und Fendt-Schlepper (II) ist unabhängig vom Testzyklus ein durch RME um 11 % bis 33 % erhöhter Ausstoß an Ozonvorläufersubstanzen zu verzeichnen, obwohl die Probanden bei Einzelkomponenten ein erheblich unterschiedliches Emissionsverhalten zeigen. Es ist dabei festzustellen, dass Fendt-Schlepper (I) im RME-Betrieb gegenüber dem DK-Betrieb tendenziell mehr Ozonvorläufersubstanzen emittiert als Fendt-Schlepper (II).

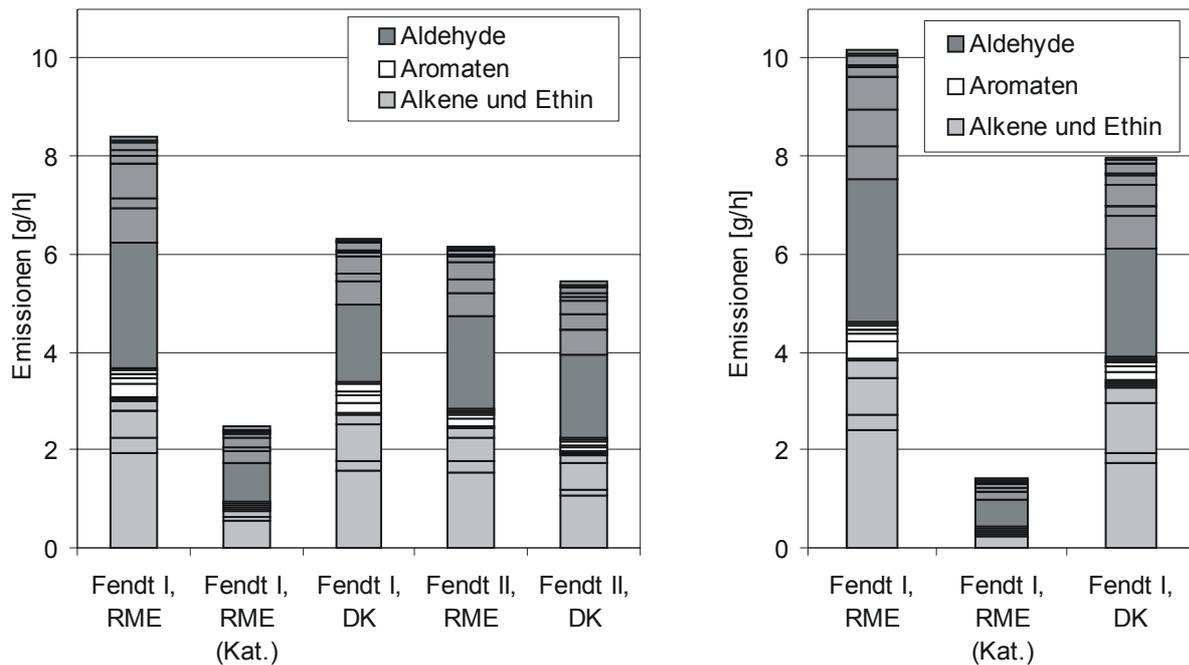


Abbildung 6.58: Emissionsmassenströme der Ozonvorläufersubstanzen im 13-Stufen-Test (links) und im 5-Punkte-Test (rechts)

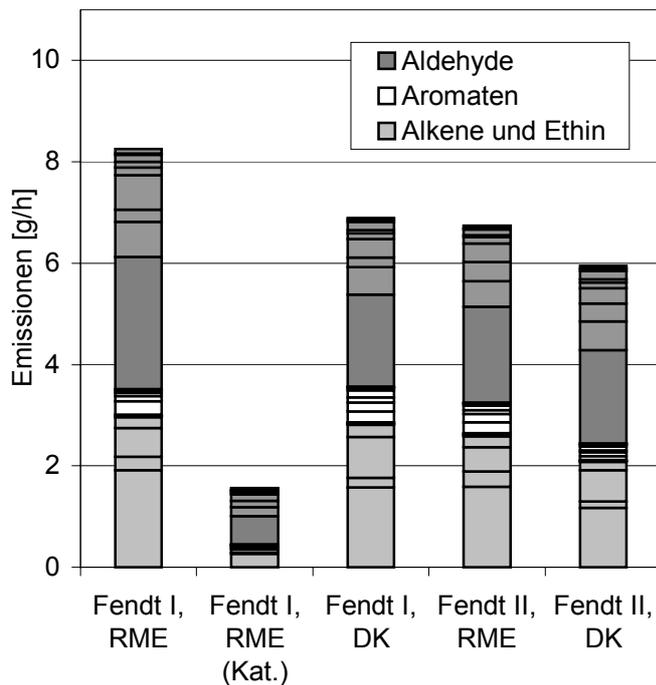


Abbildung 6.59: Emissionsmassenströme der Ozonvorläufersubstanzen im 8-Stufen-Test

Mit einem Anteil von mehr als 50 % sind die Carbonyle die größte Gruppe der Ozonvorläufersubstanzen. Daneben sind die Alkene mit bis zu 40 % die zweitgrößte Substanzgruppe. Die Aromaten tragen

kaum zu den Emissionen an Ozonvorläufersubstanzen bei.

Durch die quantitative Analyse von Ozonvorläufersubstanzen kann nach dem MIR-Konzept eine Abschätzung des Ozonbildungspotenzials von RME ge-

genüber Dieselmotoren erfolgen. Dabei wird für beide Kraftstoffe von einer gleichen NO_x -Hintergrundkonzentration ausgegangen (Palm und Krüger, 1998). Es wird aber ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die berechneten Ozonbildungswerte nicht den Anspruch der Gleichwertigkeit zu Smogkammerversuchen erheben können. Darüber hinaus bleiben neben den kraftstoffspezifischen NO_x -Unterschieden auch die durch Motoren und Testzyklen bedingten Varianzen unberücksichtigt.

Das Ozonbildungspotenzial wird aus den Emissionsmassenströmen der gemessenen Ozonvorläufer-substanzen nach Gleichung (4.26) errechnet. Am Beispiel der Emissionen des Fendt-Schleppers (I) mit RME im 13-Stufen-Test ist das Verhältnis der Anteile einzelner Substanzgruppen zur Gesamtemission aller berücksichtigten Komponenten außer Kohlenmonoxid und die daraus berechnete Ozonbildung aufgezeigt

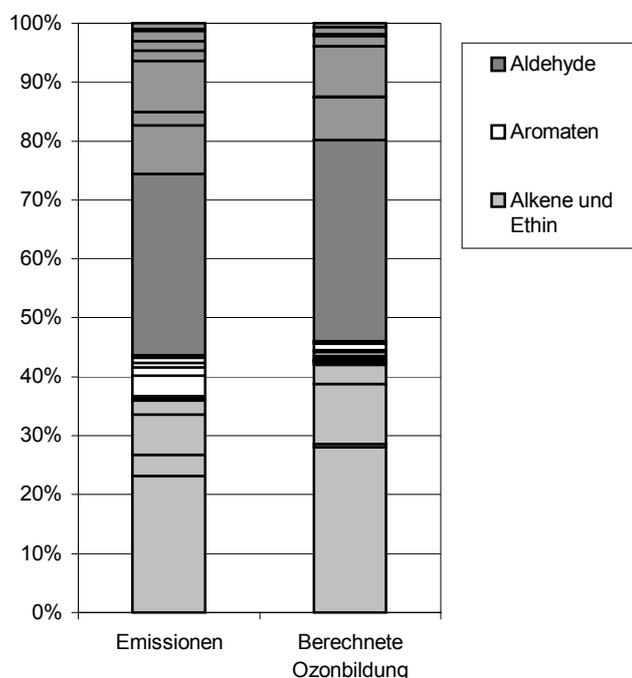


Abbildung 6.60: Prozentuale Anteile einzelner Substanzgruppen an der Gesamtemission sowie prozentuale Anteile einzelner Substanzgruppen an der berechneten Ozonbildung am Beispiel von Fendt-Schlepper (I) (RME) im 13-Stufen-Test

Da sich die Zusammensetzung der Emissionen der geprüften Motoren nicht signifikant unterscheidet, ergibt sich beim Vergleich der berechneten Ozonbildungspotenziale von RME- und DK-Emissionen für alle Motoren und Testzyklen der gleiche Trend. Die berechneten Ozonbildungspotenziale beim RME-Einsatz liegen je nach Schlepper und Test um 8 % bis 29 % höher als beim Einsatz von Dieselmotoren (Abbildungen 6.61 und 6.62). Dabei zeigt Fendt-Schlepper (II) deutlich geringere relative Unterschiede

(Abbildung 6.60). Kohlenmonoxid hat einen Anteil von ca. 90 % am Gesamtemissionsmassenstrom aller gemessenen Ozonvorläufer-substanzen, trägt aber weniger als 10 % zur berechneten Ozonbildung bei. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde es deshalb nicht mit in Abbildung 6.58 aufgenommen. In einzelnen ist bei der berechneten Ozonbildung der Anteil der Carbonyle kleiner als ihr Anteil an den Emissionen. Dafür wird der Anteil der Alkene am berechneten Ozonbildungspotenzial deutlich größer. Hier sind besonders die Substanzen Ethen und Propen als ausschlaggebend hervorzuheben. Der Anteil von Ethen an der Ozonbildung ist gegenüber dem relativen Emissionsmassenstrom verschwindend gering. Die Aromaten, die ohnehin nur einen kleinen Anteil an den Emissionen haben, wirken sich kaum auf die berechnete Ozonbildung aus.

de als Fendt-Schlepper (I). Eine vom Rechenzentrum der FAL unterstützte statistische Fehleranalyse ergibt nach Auswertung aller Messdaten für beide Schlepper bei einem Vertrauensintervall von 95 % im 13-Stufen-Test einen signifikanten Unterschied bei der für DK und RME berechneten Ozonbildung. Im 8-Stufen-Test ist die Signifikanz nur bei Annahme eines Vertrauensintervalls von 90 % gegeben. Die ausführliche Darlegung der Fehlerrechnung findet sich bei Krahl et al. (2000).

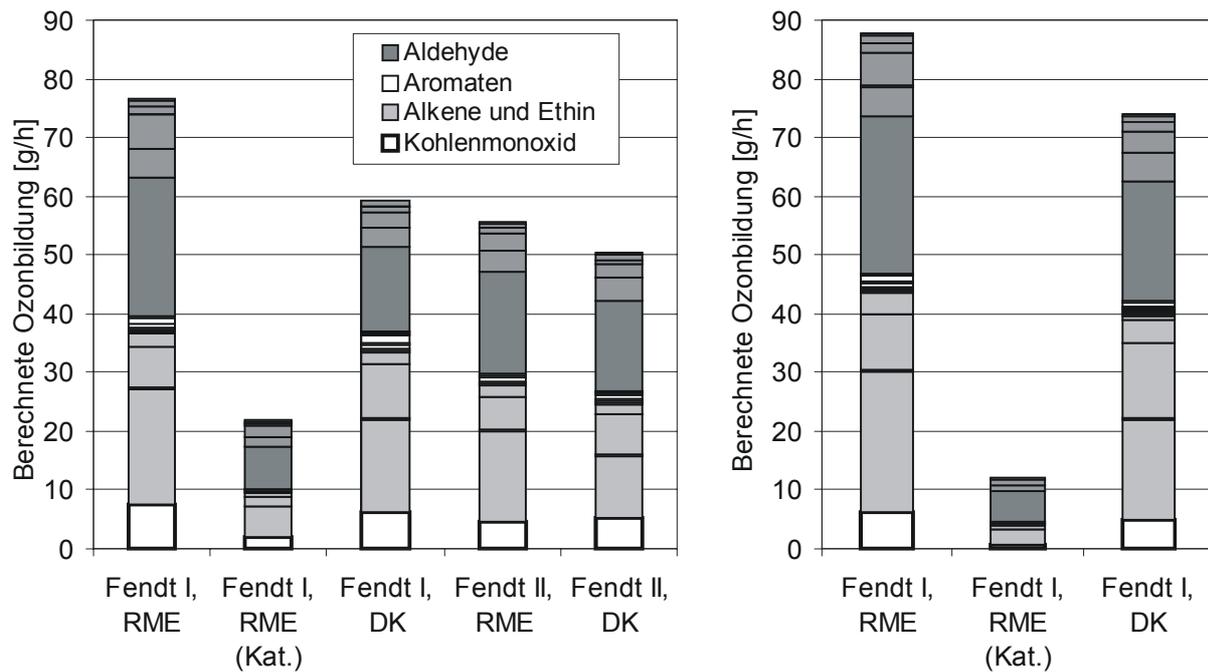


Abbildung 6.61: Berechnetes Ozonbildungspotenzial im 13-Stufen-Test (links) und im 5-Punkte-Test (rechts)

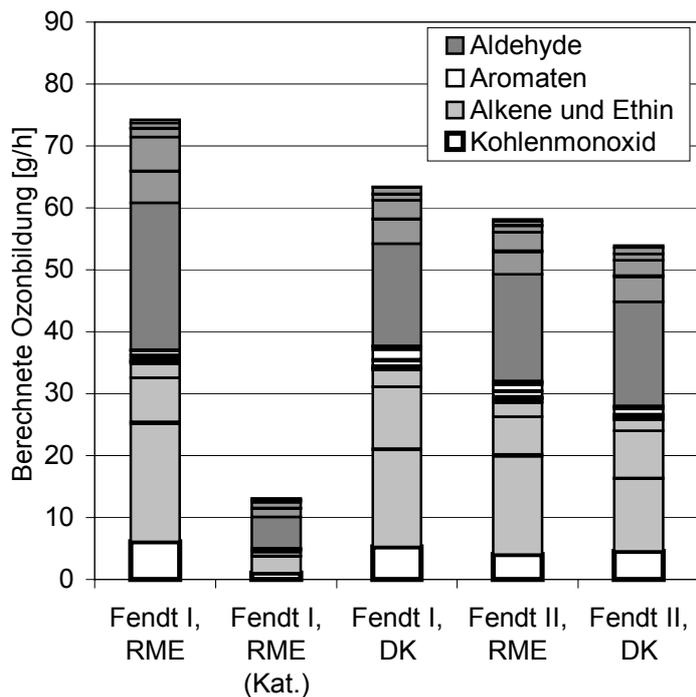


Abbildung 6.62: Berechnetes Ozonbildungspotenzial im 8-Stufen-Test

Der Oxidationskatalysator entfaltet im 5-Punkte-Test die größte relative Konversion. Er erweist sich somit besonders gut für den landwirtschaftlichen Betrieb. Analog zu dieser Betrachtungsweise kann auch argumentiert werden, dass Fendt-Schlepper (I) ein besonders ungünstiges Emissionsverhalten bei land-

wirtschaftlicher Betriebsweise aufweist.

An dieser Stelle sollen keine technischen Bewertungen vorgenommen werden. Es zeichnet sich jedoch ab, dass Kraftstoff, Motor und Abgasnachbehandlung noch Optimierungspotenziale in sich bergen.

7 Untersuchung der Partikelemissionen

Für die Wirkung von Dieselmotoren sind die Partikeln von besonderer Bedeutung (s. Kapitel 4). Ihre physikalischen Eigenschaften wie Größe, Gestalt und Oberflächenstruktur scheinen die biologische Wirkung mindestens ebenso zu bestimmen wie ihre chemische Zusammensetzung (Mangelsdorf et al., 1999). Die Größe der Partikeln bestimmt deren Inhalierbarkeit und Verweildauer in den verschiedenen Bereichen des Atemtraktes. Je kleiner die Partikeln sind, desto langsamer sedimentieren sie nach dem Verlassen der Abgasleitung und sind somit potentiell länger zur Inhalation verfügbar. An Dieselmotoren, die mit fossilem Dieseldieselkraftstoff betrieben wurden, sind in letzter Zeit zahlreiche Untersuchungen zur Partikelgrößenverteilung durchgeführt worden (s. Kapitel 4). Über die Größe und Struktur der Partikeln im Abgas von Motoren, die mit RME betrieben werden, ist hingegen wenig bekannt. Schon vor Beginn des vorliegend beschriebenen Berichtszeitraums von 1996 bis 1999 existierten erste Hinweise darauf, dass sich die Partikelgrößenverteilung im RME-Betrieb von der Partikelgrößenverteilung beim Betrieb mit Dieseldieselkraftstoff unterscheidet: Von Krahl et al. (1993) wurden vergleichende Untersuchungen zur Partikelemission am Fendt-Schlepper (II) im RME- und DK-Betrieb durchgeführt. Ein Vergleich der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Partikelfiltern, die mit DK- bzw. RME-Abgas belegt waren, zeigte, dass beim RME-Betrieb weniger Partikeln von jedoch größerem Durchmesser emittiert wurden. Diese Ergebnisse sind jedoch nicht durch Wiederholungsmessungen abgesichert. Da sich Unterschiede abzeichneten, sollte durch zusätzliche orientierende Messungen geklärt werden, ob die Verwendung von RME zu einer gegenüber DK unterschiedlichen Partikelphase führt. Zu diesem Zweck wurden vier voneinander verschiedene Messansätze gewählt: die Bestimmung der

Partikelmassenverteilung mittels eines Niederdruckkaskadenimpaktors nach Berner, die Ermittlung der Partikelanzahlverteilung per Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung von mit Abgas belegten Glasfaserfiltern oder Impaktorstufen sowie die Bestimmung des organisch löslichen Partikelanteils.

7.1 Versuchsaufbau

Die Versuche wurden sowohl mit dem Farymann-Versuchsmotor am Kleinmotorenprüfstand als auch mit den Fendt-Schleppern am Zapfwellenprüfstand durchgeführt (s. Abbildung 5.1). In Ergänzung zum gezeigten Messaufbau wurde der Impaktor auch mit unverdünntem Abgas belegt (s. Abbildung 7.4). Für die Untersuchungen am Versuchsmotor wurden – wenn nicht ausdrücklich andere Angaben gemacht sind – die in Kapitel 6.1.1 charakterisierten Kraftstoffe eingesetzt. Die Fendt-Schlepper wurden mit den in Kapitel 6.2.1 beschriebenen Kraftstoffen betrieben. Ein weiterer Unterschied zwischen den Testreihen am Versuchsmotor und an den Schleppern besteht darin, dass beim Versuchsmotor im Gegensatz zu den Traktoren die Probenahme aus unverdünntem Abgas erfolgte. Somit sind die mit festen und flüssigen Abgasbestandteilen belegten Glasfaserfilter nicht im eigentlichen Sinn mit Partikeln sondern mit Teilchen belegt (s. Kapitel 6.1.2.4).

7.2 Mess- und Analyseverfahren

7.2.1 Niederdruck-Kaskadenimpaktor nach Berner

Für die Untersuchungen wurde ein 10-stufiger Niederdruckkaskadenimpaktor nach Berner Typ LPI 25/0, 015/2 von der Firma GIV (1990) eingesetzt.

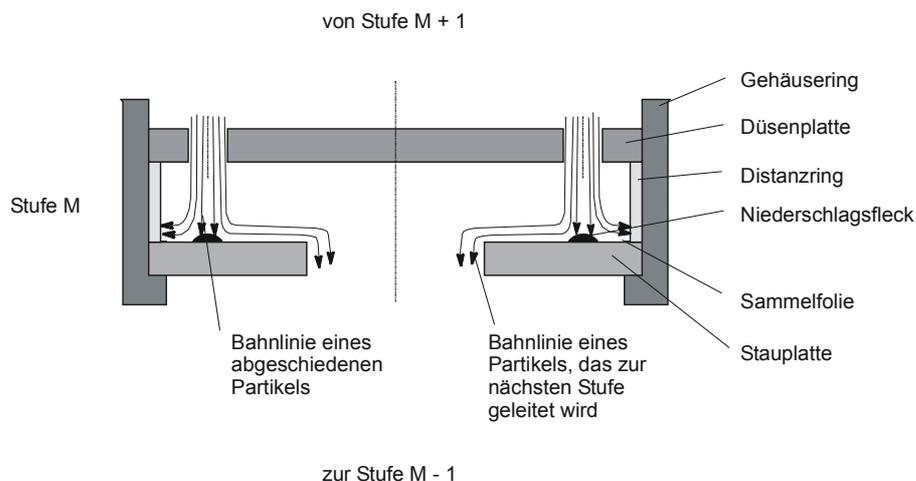


Abbildung 7.1: Aufbau einer Impaktorstufe

Jede Stufe besteht aus einer Düsenplatte und einer Stauplatte, die innerhalb des Gehäuseringes durch einen Distanzring in einem bestimmten Abstand zueinander angeordnet sind. Das Aerosol wird in den Düsenbohrungen beschleunigt und auf die Stauplatte geleitet, auf der sich die Sammelfolie befindet. An der Stauplatte wird die Strömung um 90° umgelenkt und zur folgenden Stufe geführt. Zur gröbenselektiven Abscheidung der Partikeln wird deren Eigenschaft genutzt, sich einer plötzlichen Strömungsumlenkung zu widersetzen. Partikeln ab einer bestimmten Größe können den gekrümmten Stromlinien nicht mehr folgen und werden auf der Sammelfolie niedergeschlagen. In Impaktoren werden Partikeln entsprechend ihres aerodynamischen Durchmessers klassifiziert.

Jede Impaktorstufe ist so ausgelegt, dass diejenigen Partikeln abgeschieden werden, die größer oder gleich dem sogenannten aerodynamischen Trenndurchmesser der Stufe sind. Der Trenndurchmesser wird durch den Durchmesser der Düsenbohrungen, den Abstand von Düsenplatte und Stauplatte sowie durch die Druckverhältnisse in der Stufe bestimmt. Die gravimetrische Bestimmung der in den einzelnen Stufen auf der Sammelfolie abgelagerten Partikelmasse liefert direkt die Massenverteilung der Partikeln. Die Massenverteilung gibt an, wie sich die Partikelmasse auf die verschiedenen, durch die Trenndurchmesser der Impaktorstufen gegebenen Durchmesserbereiche verteilt. Detailliertere Informationen zur Impaktorthorie geben Prieger und Krahl (1996).

Tabelle 7.1: Daten des Niederdruck-Kaskadenimpaktors vom Typ LPI 25/0,015/2

Impaktorstufe	Trenndurchmesser [µm]	Durchmesserbereich der abgetrennten Partikeln [µm]	mittlerer aerodynamischer Durchmesser der Partikeln [µm]	Durchmesser der Düsen in der Düsenplatte [mm]	Anzahl der Düsen in der Düsenplatte
10	8,0	8,0-16,0	11,3	4,10	12
9	4,0	4,0-8,0	5,7	2,10	24
8	2,0	2,0-4,0	2,8	1,10	44
7	1,0	1,0-2,0	1,4	0,71	46
6	0,5	0,5-1,0	0,71	0,60	25
5	0,25	0,25-0,5	0,25	0,50	18
4	0,125	0,125-0,25	0,18	0,40	25
3	0,06	0,06-0,125	0,087	0,25	125
2	0,03	0,03-0,06	0,042	0,30	125
1	0,015	0,015-0,03	0,021	0,30	250

In Tabelle 7.1 sind die Daten der einzelnen Stufen des verwendeten Impaktors aufgeführt: Ausgehend von der Impaktorstufe 10, die zuerst durchströmt wird, verringert sich der Trenndurchmesser der Stufen. Auf diese Weise werden aus dem Aerosol von Stufe zu Stufe immer kleinere Partikeln abgetrennt. Bedingt durch die Hintereinanderschaltung werden in einer einzelnen Stufe überwiegend Partikeln abgeschieden, die größer oder gleich dem Trenndurchmesser dieser Stufe, die jedoch kleiner als der Trenndurchmesser der vorhergehenden Stufe sind. Hieraus ergeben sich die in der dritten Spalte der Tabelle 7.1 angegebenen Durchmesserbereiche.

Bei der Beladung wird ein Abgasteilstrom von einer Vakuumpumpe durch den Impaktor gesaugt, wobei der Volumenstrom durch eine kritische Düse am Impaktorausgang konstant gehalten wird. Die Probenahme erfolgt über eine radial in das Abgasrohr eingeführte Sonde. Bei der Absaugung wird die Strömung

in der Nähe der Sonde um 90° umgelenkt. Auf eine Absaugung parallel zur Abgasströmung über eine hakenförmige Sonde wurde verzichtet, um die Beladung des Impaktors mit großen, gesundheitlich weniger relevanten Partikeln (aerodynamischer Durchmesser > 5µm) gering zu halten. Wie bereits erwähnt, besitzt der weitaus größte Teil der Dieselpartikeln Durchmesser von weniger als 1 µm. In einer Zweiphasenströmung folgen Partikeln dieser Größe schlupffrei der Strömung und werden unter den gewählten Bedingungen nicht separiert (Hinds, 1982). Von daher war eine Verfälschung der im Abgas vorhandenen submikronen Größenverteilung durch die gewählte Probenahme nicht zu erwarten. Missweisungen können aber durch die Kondensation von im Abgas zunächst gasförmig vorliegendem unverbranntem Kraftstoff erfolgen (Lipkea und Johnson, 1978; GIV, 1990).

Zur Sammlung der Partikel im Impaktor wurden Aluminiumscheiben mit einer Dicke von 30 μm verwendet. Prinzipiell sind auch Niederschlagsfolien aus anderen Materialien wie z.B. Papier oder Glasfaser verwendbar, sofern sie eine geringe Dicke aufweisen und nicht kompressibel sind. Im Hinblick auf die vorgesehene spätere Extraktion und eventuelle Ausheizung der Sammelfolien musste jedoch ein temperatur- und feuchtebeständiges Material gewählt werden. Aluminiumfolien, die auch vom Hersteller des Impaktors empfohlen werden, erfüllen diese Anforderungen (GIV, 1990).

Vor der Belegung wurde zunächst das Leergewicht der zuvor über 24 Stunden bei 20 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit konditionierten Sammelfolien bestimmt. Nach der Belegung im Impaktor wurden die Folien erneut 24 Stunden konditioniert und

anschließend gewogen. Die Gewichts-differenz der Folien vor und nach Belegung lieferte die Partikelmasse, die in der jeweiligen Impaktorstufe abgelagert wurde.

7.2.2 Scanning Mobility Particle Sizer

Im Gegensatz zum Impaktor bestimmt ein Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) die Partikelgrößenverteilung quasi online über die Messung der Partikelanzahl. Dadurch entfallen aufwendige Wägungen wie beim Impaktor. Prinzipiell besteht das SMPS-System aus einem Differential Mobility Analyzer (DMA) genannten Klassierer und einem Kondensationspartikelzähler (Condensation Particle Counter, CPC). Die Abbildungen 7.2 und 7.3 zeigen den schematischen Aufbau des Systems.

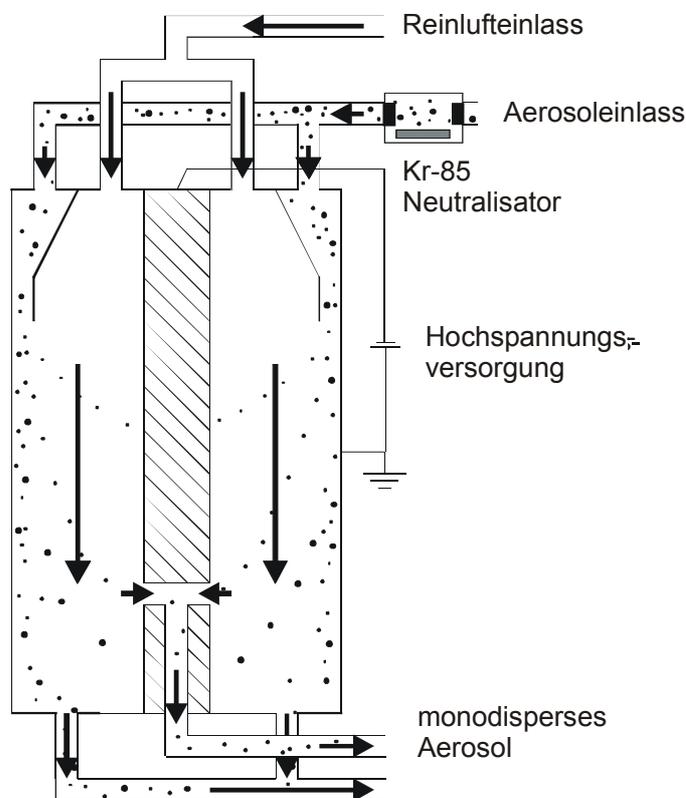


Abbildung 7.2: Vereinfachte Darstellung des Differential Mobility Analyzers (DMA)

Vereinfacht dargestellt wird das Abgas zunächst durch einen Vorimpaktor von denjenigen Partikeln gereinigt, die größer als 1 μm sind und somit oberhalb der Messgrenze des SMPS liegen. Die verbleibenden Partikeln werden zunächst in einen Aerosolneutralisator geleitet, wo sie ihr Ladungsgleichgewicht mit einer bipolaren Ladungsverteilung erreichen. Danach strömen sie in den DMA, der im wesentlichen aus einem polierten Edelstahlrohr und einer von partikelfreier Luft laminar umströmten Zentralelektrode besteht. Die Partikeln werden positiv aufgeladen, folgen

eine Zeit lang der Strömung und werden dann von der negativen Zentralelektrode angezogen, so dass sie die partikelfreie Lufthülle durchdringen und schließlich abgeschieden werden. Größenklassen können dadurch unterschieden werden, dass sie unterschiedliche Wege zur Elektrode zurücklegen. Durch Variation der Spannung können somit Partikelgrößenfraktionen klassifiziert werden, die definiert dem CPC zuführbar sind. Im CPC werden die Partikeln nach dem Prinzip eines Nassabscheiders zunächst vergrößert und anschließend durch eine Streulichtmessung gezählt.

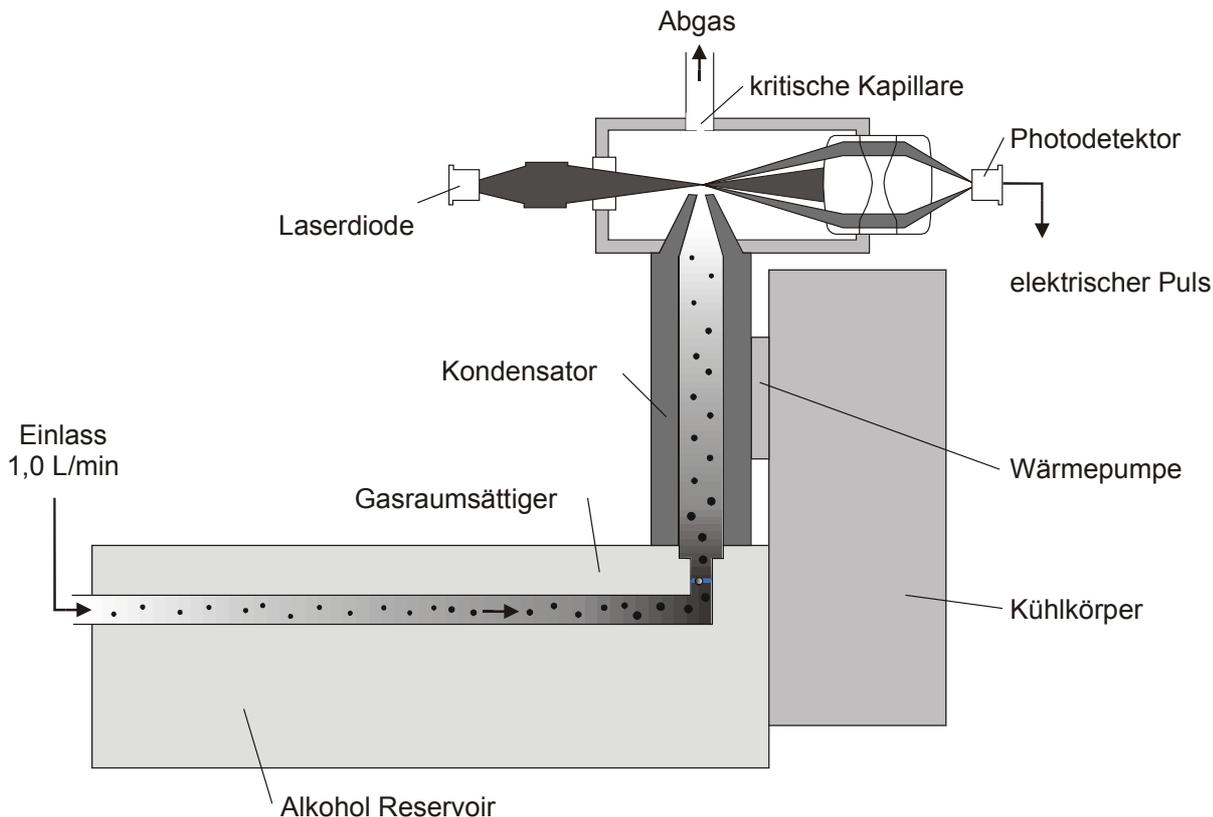


Abb. 7.3: Vereinfachte Darstellung des Condensation Particle Counters (CPC)

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

Tabelle 7.2: Daten des SMPS-Systems

rum SMPS-Geräte nicht für die Erfassung von Anzahlverteilungen bei schnellen motorischen Lastwechseln geeignet sind. Für diese Anwendung müsste jeder der ca. 150 Größenbereiche einzeln analysiert werden. Tabelle 7.2 zeigt die Leistungsmerkmale des verwendeten SMPS-Systems.

Aus den Leistungsmerkmalen ist die obere Partikelkonzentration ersichtlich, bei der verlässliche Messwerte erreichbar sind. Insbesondere für Motoren älterer Bauart mit vergleichsweise hohen Partikelemissionen besteht hier das Problem, dass das Abgas von der Analyse drastisch verdünnt werden muss. Ein quantitativer Zusammenhang zwischen einem teilweise extremen Verdünnungsverhältnis und der Partikel-

Bei der Messung werden Klassifizierung und Zählung elektronisch synchronisiert. Das eingesetzte SMPS-System des Herstellers TSI ist in der Lage, in 30 bis 60 Sekunden ca. 150 Größenbereiche zu klassifizieren und jeweils die Partikelanzahl zu bestimmen. Durch das beschriebene Messprinzip erklärt sich auch, wa-

anzahlverteilung über verschiedene Größenklassen ist nicht bekannt. Eine übermäßige Agglomeration von Partikeln ist jedoch nicht zu erwarten.

7.3 Probenahme und Analyse von Partikeln aus unverdünntem Abgas

Die Untersuchungen wurden am Farymann-Versuchsmotor durchgeführt (s. Kapitel 5.1). Abbildung 7.4 zeigt schematisch die Probenahme am Prüfstand. Neben dem Impaktor ist auch die Probenahmeverrichtung für die Teilchenentnahme skizziert, die in Kapitel 6.1.2.4 detailliert beschrieben ist.

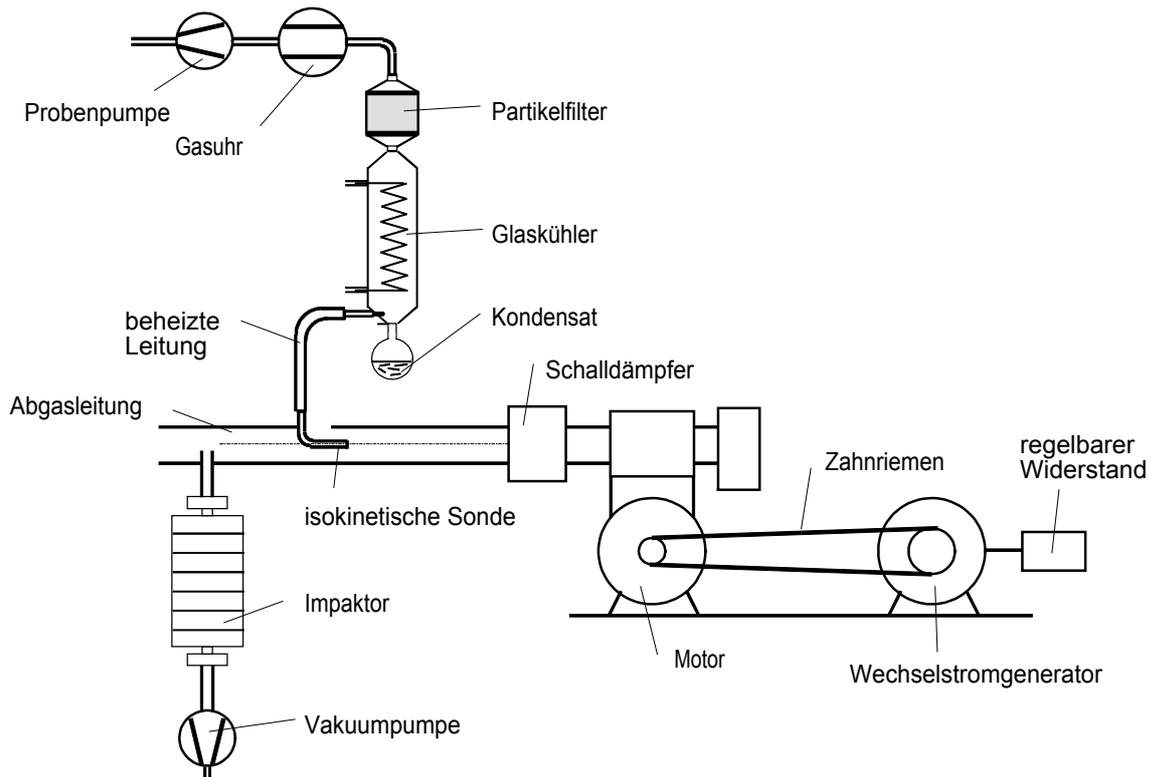


Abbildung 7.4: Motorprüfstand mit Probenahmevorrichtung

Für die Untersuchungen wurde der Farymann-Versuchsmotor im 5-Punkte-Test betrieben (s. Kapi-

tel 3). Tabelle 7.3 zeigt die Betriebsdaten des Versuchsträgers im Betrieb mit beiden Kraftstoffen.

Tabelle 7.3: Betriebsdaten des Farymann-Versuchsmotors unter Versuchsbedingungen im 5-Stufen-Test

	A	B	C	D	E
Drehzahl [min ⁻¹]	2840	2550	1750	3000	1050
Drehmoment [Nm]	10,13	5,5	4,1	1,7	0
eff. Mitteldruck [bar]	4,4	2,4	1,8	0,7	0
eff. Leistung [W]	3024	1476	755	540	0
Kraftstoffverbrauch DK [kg/h]	0,85	0,51	0,28	0,48	0,11
Kraftstoffverbrauch RME [kg/h]	0,94	0,54	0,33	0,54	0,13
Abgastemperatur (Probenahmestelle) [°C]	280	180	120	170	80

Verwendete Kraftstoffe

Es wurde Dieselkraftstoff bzw. RME handelsüblicher Qualität verwendet. Das Ergebnis der Kraftstoff-

analyse, die dankenswerterweise von der Deutschen Shell AG Hamburg durchgeführt wurde, zeigt Tabelle 7.4.

Tabelle 7.4: Kraftstoffkennwerte [Deutsche Shell AG, 1996]

	Diesekraftstoff	RME
Dichte bei 15 °C [kg/m ³]	831,6	870
Cetanzahl	55,0	53,7
Schwefelgehalt [Massen-%]	0,068	0,039
Heizwert [MJ/kg]	42,72	38,85

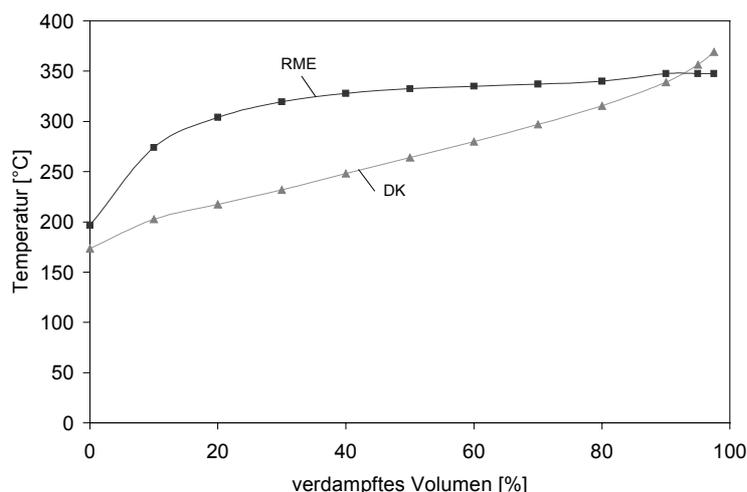


Abbildung 7.5: Siedeverläufe der verwendeten Kraftstoffe [Deutsche Shell AG, 1996]

Untersuchungen der organisch löslichen Partikelphase

Ergänzend zu den gravimetrischen Partikelanalysen wurden sowohl bei den Impaktormessungen als auch bei den Bestimmungen der Teilchenemissionen Untersuchungen über den Anteil der organisch löslichen Partikelfractionen durchgeführt.

Zur Bestimmung der organisch löslichen und somit auch der organisch unlöslichen Partikelfraction (im wesentlichen Ruß und ggf. Sulfate) wurden belegte Impaktorsammelfolien und Glasfaserfilter zwischen 3 und 6 Stunden mit Dichlormethan in einem Soxhlet-Apparat extrahiert. Der organisch lösliche Partikelanteil ergibt sich aus der Differenz der Folien- bzw. Filtermassen vor und nach der Extraktion. Es ist bei der Soxhlet-Extraktion der Sammelfolien jedoch zu bedenken, dass verfahrensbedingt auch Rußteilchen von den glatten Impaktorfolien abgelöst werden können. Somit ist ein Messfehler durch Partikelverluste nicht auszuschließen. Ein Abwaschen der Rußpartikeln von den verwendeten Glasfaserfiltern erscheint jedoch aufgrund der dreidimensionalen Struktur der teflonbeschichteten Glasfaserfilter weniger wahrscheinlich.

Zur qualitativen optischen Bestimmung der auf den Impaktorfolien sowie auf den Glasfaserfiltern abgelagerten Partikeln wurden mittels eines Rasterelekt-

Für den hohen Schwefelgehalt bei RME wird die Analysetechnik als verantwortlich angesehen (s. Erklärung zu Tabelle 6.1). Es wird nicht davon ausgegangen, dass der eingesetzte RME einen derart hohen Schwefelgehalt hatte.

Der Siedeverlauf beider Kraftstoffe ist in Abbildung 7.5 dargestellt. Die Unterschiede im Siedeverhalten sind deutlich zu erkennen. Ca. 70 % der im Diesekraftstoff enthaltenen Kohlenwasserstoffverbindungen verdampfen bei Temperaturen unter 300 °C, wohingegen nur etwa 20 % der RME-Komponenten bei Temperaturen unter 300 °C sieden.

ronenmikroskops (REM) Aufnahmen von Filtern und Folien bei verschiedenen Vergrößerungen angefertigt. Hierzu wurden aus dem belegten Medium kleine Proben abgetrennt und auf einen Probenträger geklebt. Anschließend wurden die Proben im Vakuum mit Gold bedampft und untersucht.

7.3.1 Ergebnisse und Diskussion

7.3.1.1 Impaktormessungen

Vorversuche zur Beladungsdauer

Um eine Überladung der Sammelfolien zu vermeiden, wurde in Vorversuchen durch Variation der Belegungszeit die maximale Beladungsdauer ermittelt. Aus ersten Messungen war bekannt, dass in den Impaktorstufen 3, 4, 5 und 6 die abgelagerte Partikelmasse am größten ist. Daher wurde die Gesamtmasse der in diesen vier Stufen gefundenen Partikeln bei Beladungszeiten von 1, 5, und 10 Minuten bestimmt. Ausgehend von der im RME-Betrieb bei einer Beladungsdauer von einer Minute gefundenen Partikelmasse von 5,38 mg hätten bei vollständiger Ablagerung nach 5 Minuten Beladungsdauer die fünffache Partikelmasse von 27 mg und bei 10 Minuten Bela-

dungsdauer über 50 mg gefunden werden müssen. Tatsächlich wurden nach 5 Minuten nur 23,15 mg und nach 10 Minuten nur 40,4 mg abgelagert. Im DK-Betrieb wurden nach einer Minute 2,97 mg abgelagert, entsprechend hätten nach 5 Minuten ca. 15 mg und nach 10 Minuten ca. 30 mg gefunden werden müssen. Auch hier wurden mit 13,55 mg und 27,55 mg weniger Partikeln abgelagert. Aufgrund der ermittelten Sammelzeitabhängigkeit wurde eine maximale Beladungsdauer von 5 Minuten gewählt. Bei dieser Beladungsdauer wird somit eine geringfügige Überladung der Impaktorstufen 3, 4, 5 und 6 in Kauf genommen. Eine weitere Reduzierung der Beladungsdauer hätte jedoch dazu führen können, dass die in den übrigen Impaktorstufen gefundene Partikelmasse unter der Nachweisgrenze liegt.

Partikelmassenverteilung im 5-Stufen-Test vor und nach der Extraktion

In einer ersten Messreihe wurde die Partikelmassenverteilung im 5-Stufen-Test ermittelt. Je Betriebspunkt wurden die Messungen einmal wiederholt. Nach der gravimetrischen Bestimmung der Partikelmasse wurde jede Folie zur Ermittlung der organisch löslichen Partikelfraktion drei Stunden in einer speziell angefertigten Soxhlet-Apparatur mit 75 mm Innendurchmesser mit Dichlormethan extrahiert und erneut gewogen. Vorversuche hatten gezeigt, dass der nach der Extraktion auf den Folien verbleibende organisch unlösliche Partikelanteil sehr gering war. Um auch nach der Extraktion eine genügend große, gravimetrisch bestimmbare Partikelmasse zu erhalten, wurde für den Impaktor die maximale Beladungsdauer von 5 Minuten gewählt.

Abbildung 7.6 zeigt für DK und RME die Massenverteilungen der Partikeln in den fünf Betriebspunkten vor bzw. nach der Extraktion. Hinsichtlich der Größenverteilung sind zunächst keine signifikanten Unterschiede in Abhängigkeit von Betriebspunkt und Kraftstoff erkennbar. Im DK-Betrieb verteilt sich die Partikelmasse bei Betriebspunkt A auf die Durchmesser von 0,125 μm bis 1,0 μm (Impaktorstufen 4, 5 und 6). In den übrigen Betriebspunkten B bis E wird eine nennenswerte Partikelmasse nur in den Stufen 4 und 5 (0,125 μm bis 0,5 μm) abgelagert.

Im RME-Betrieb ist die Partikelmasse deutlich größer, wie auch bei der Belegung der Glasfaserfilter festgestellt werden konnte (s. Kapitel 7.3.1.2). Im Betriebspunkt A verteilt sie sich auf die Durchmesser von 0,125 μm bis 1,0 μm (Stufe 4, 5 und 6). In den Teillastbetriebspunkten verschiebt sich das Größenspektrum zu kleineren Partikeldurchmessern (0,06 μm bis 0,5 μm). Wie die Extraktion zeigte, ist die große Partikelmasse im RME-Betrieb auf organisch lösliche Substanzen zurückzuführen. Der organisch unlösliche Anteil ist in allen Betriebspunkten sehr gering. Es ist allerdings möglich, dass bei der Extraktion Rußteilchen von der glatten Aluminiumfolie abgewaschen wurden, so dass der ermittelte organisch unlösliche Anteil wahrscheinlich etwas zu gering ist. Im DK-Betrieb ist im Betriebspunkt A der organisch unlösliche Partikelanteil deutlich größer als im RME-Betrieb. Es wird mehr Ruß emittiert. Auch dies konnte bei der Untersuchung der Glasfaserfilter festgestellt werden (s. Kapitel 7.3.1.2).

Die Abbildungen 7.7 und 7.8 zeigen die nach dem 5-Stufen-Test gewichteten Massenverteilungen der Partikeln im DK- bzw RME-Abgas vor bzw. nach der Extraktion. Das Gesamtbild der Größenverteilung ändert sich durch die Gewichtung nicht. Vor der Extraktion (Abbildung 7.7) verteilt sich die Partikelmasse überwiegend auf die Durchmesser von 0,125 μm bis 1,0 μm (Impaktorstufen 4, 5, 6). In diesem Durchmesserbereich ist die Partikelmasse bei RME in allen Betriebspunkten größer als bei DK.

Nach der Extraktion (Abbildung 7.8) haben sich die Verhältnisse geändert. Der Maßstab der Ordinate dieses Diagrammes ist gegenüber Abbildung 7.7 um den Faktor 10 größer gewählt. Die prinzipielle Form der Größenverteilung der unlöslichen Partikelfraktion ist im Vergleich zur Größenverteilung vor der Extraktion praktisch nicht verändert. Im Durchmesserbereich von 0,125 μm bis 1,0 μm ist im DK-Betrieb der unlösliche Partikelanteil größer als im RME-Betrieb. Bei RME wurde durch die Extraktion die anfangs wesentlich größere Partikelgesamtmasse unter das Niveau von DK reduziert.

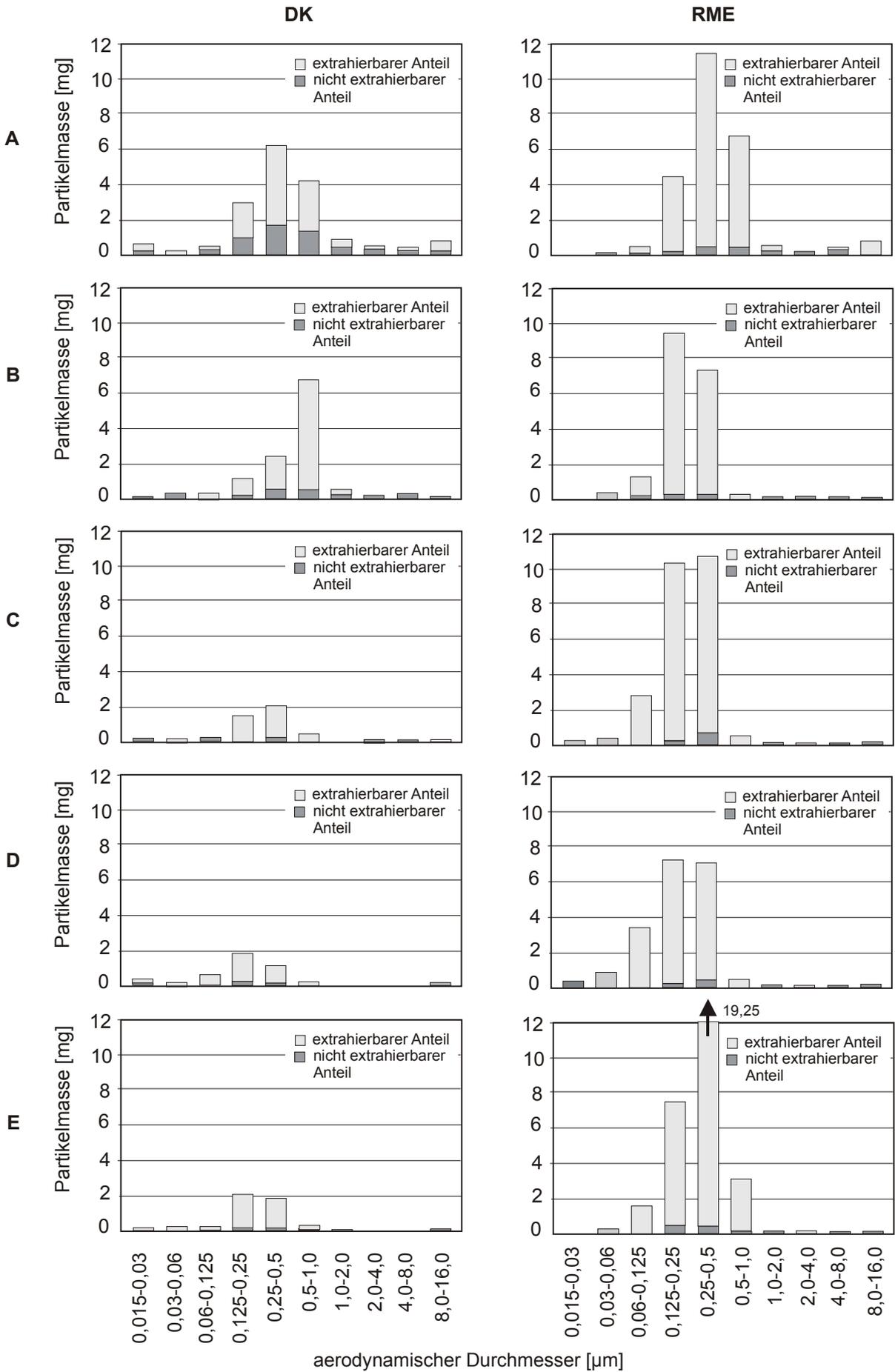


Abbildung 7.6: Massenverteilung der Partikeln im Abgas des Farymann-Versuchsmotors in Abhängigkeit vom Betriebspunkt

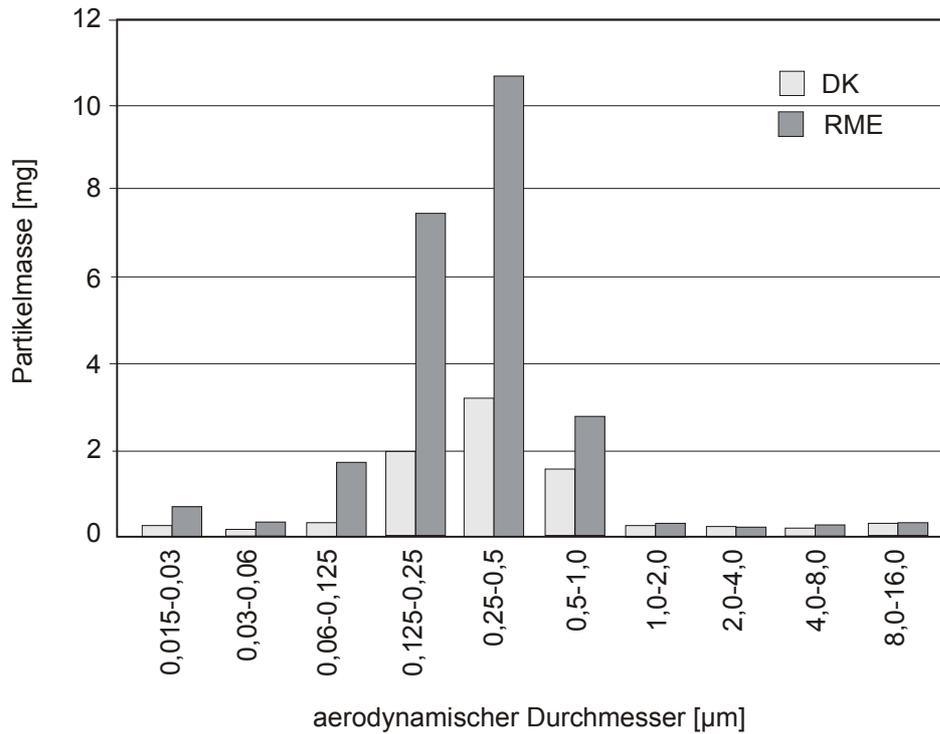


Abbildung 7.7: Massenverteilung der Partikeln im 5-Punkte-Test vor der Extraktion; Farymann-Versuchsmotor

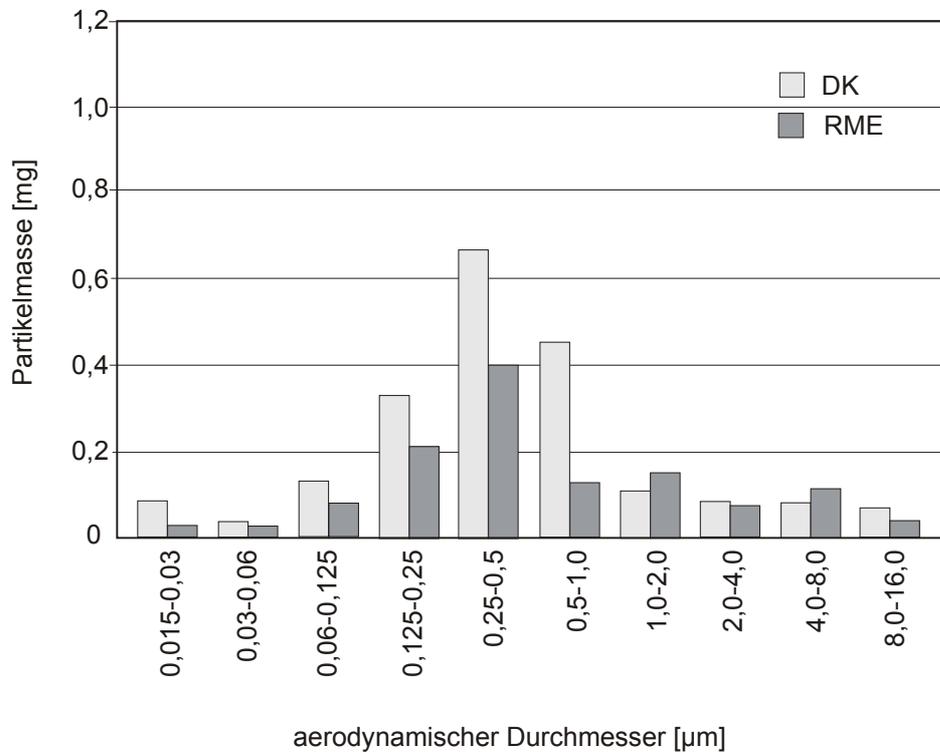


Abbildung 7.8: Massenverteilung der Partikeln im 5-Punkte-Test nach der Extraktion; Farymann-Versuchsmotor

Untersuchung der Impaktorsammelfolien mit dem Rasterelektronenmikroskop

Bei einer Beladungsdauer von 5 Minuten erfolgt eine starke Aufhäufung der Partikeln auf der Sammelfolie, die die optische Auswertbarkeit erschwert. Daher wurde in einer zweiten Impaktor-Messreihe, deren Sammelfolien einer Untersuchung mit dem REM unterzogen werden sollten, die Beladungsdauer auf eine Minute reduziert. Es wurden wieder alle Betriebspunkte des 5-Stufen-Tests untersucht, wobei die Messungen zweimal wiederholt wurden. Die hierbei ermittelten Massenverteilungen entsprechen qualitativ den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Verteilungen und sind in Abbildung A7.1 des Anhangs dargestellt.

Bei Betriebspunkt A wurden von den zehn Sammelfolien einer Impaktormessung REM-Aufnahmen bei 30-, 50-, 200-, 500-, 1000-, 3000-, und 7000-facher Vergrößerung angefertigt. Abbildung A7.2 und A7.3 des Anhangs zeigen diese Aufnahmen im Überblick. Der Betriebspunkt A wurde ausgewählt, weil hier der Rußanteil am größten ist.

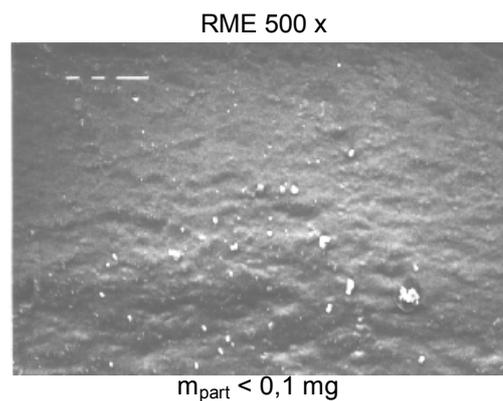
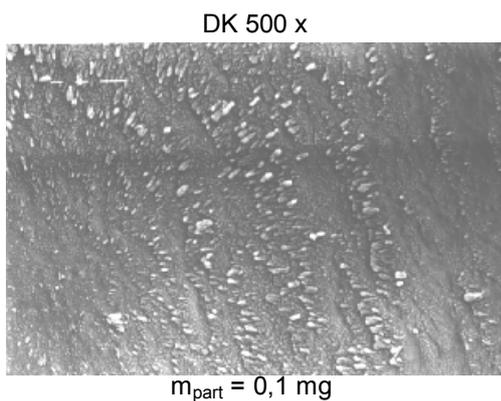


Abbildung 7.9: REM-Aufnahmen von Partikelniederschlägen der zweiten Impaktorstufe, Betriebspunkt A; Farymann-Versuchsmotor

In Abbildung 7.10 sind die Aufnahmen der Niederschläge der dritten Stufe (Trenndurchmesser 0,06 μm) bei 200-facher und 3000-facher Vergrößerung dargestellt (siehe auch Abbildung A7.2). Die Partikelmasse beträgt hier im DK-Betrieb 0,2 mg und im RME-Betrieb 0,4 mg.

Der Niederschlagsfleck der Partikeln bei Betrieb mit Dieselkraftstoff besitzt die Struktur eines Kraters, die durch das "Zusammenbacken" der auf der Folie auftreffenden Partikeln zustande kommt. Die 3000-fache Vergrößerung zeigt, dass der Niederschlagsfleck aus sehr kleinen sphärischen Partikeln aufgebaut ist. Eine Aussage über die wirkliche Gestalt der Partikeln vor dem Auftreffen auf der Sammelfolie ist anhand der Aufnahmen nicht möglich.

Die Folien der 3., 4. und 5. Impaktorstufe der ersten Wiederholungsmessung bei Betriebspunkt A wurden extrahiert, um die Veränderung der Partikeln durch die Extraktion beobachten zu können.

Mit dem REM können nur einzelne Niederschlagsflecken untersucht werden. Es werden im Folgenden exemplarisch die Aufnahmen solcher Folien vorgestellt, bei denen einerseits die Unterschiede zwischen RME und DK deutlich werden und die andererseits weitgehend repräsentativ für alle Niederschläge auf der betrachteten Folie sind.

Abbildung 7.9 zeigt REM-Aufnahmen von Partikelniederschlägen auf Sammelfolien der zweiten Impaktorstufe (Trenndurchmesser 0,03 μm) in Betriebspunkt A bei 500-facher Vergrößerung. Die gesamte Partikelmasse auf der mit Dieselabgas belegten Folie beträgt 0,1 mg; bei der mit RME-Abgas belegten Folie beträgt die Partikelmasse weniger als 0,1 mg. Trotz der geringen Massendifferenz beider Folien sind bei DK relativ viele Partikeln zu erkennen, während bei der mit RME-Abgas belegten Folie nur einige wenige, etwas größere Partikeln beobachtet werden können.

Der Niederschlag im RME-Betrieb zeigt dagegen im Zentrum eine glatte, kompakte Struktur, während am Rand Partikeln erkennbar sind.

Abbildung 7.11 zeigt für Betriebspunkt A Niederschlagsflecken auf der dritten Stufe nach der Extraktion bei 200-facher Vergrößerung. Bei Dieselkraftstoff hat sich die Gestalt der Niederschläge nur geringfügig verändert. Der überwiegende Teil der abgelagerten Partikeln befindet sich auch nach der Extraktion noch auf der Folie. Bei RME hingegen löst sich durch die Extraktion die gesamte Partikelmasse. Somit handelt es sich bei der vor der Extraktion beobachteten plattenförmigen Masse (Abbildung 7.10) wahrscheinlich um organisch lösliche Substanzen.

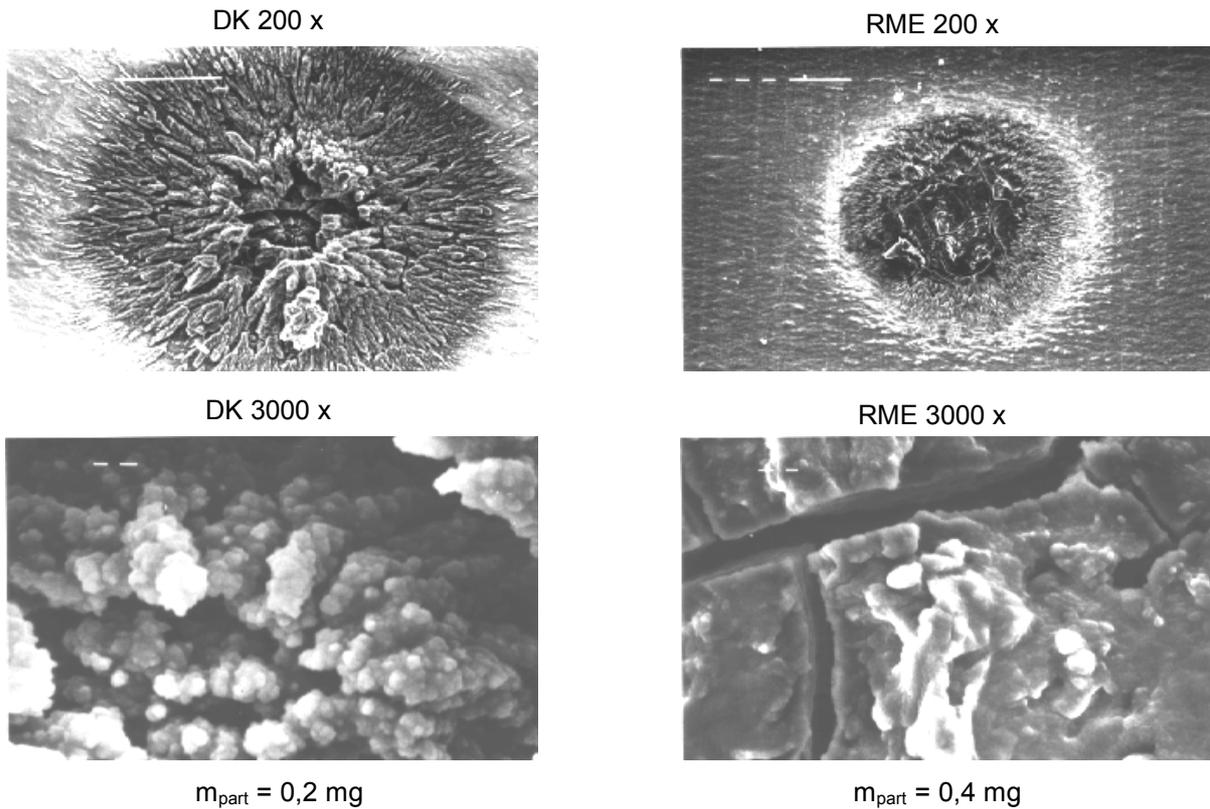


Abbildung 7.10: REM-Aufnahmen einzelner Niederschlagsflecken auf den Impaktorfolien der dritten Stufe, Betriebspunkt A; Farymann-Versuchsmotor

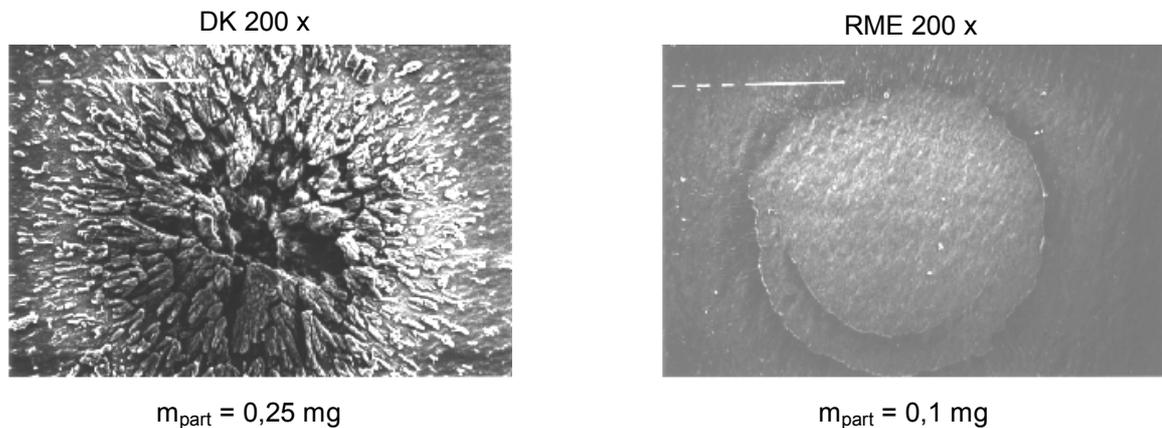


Abbildung 7.11: REM-Aufnahmen einzelner Niederschlagsflecken der dritten Stufe nach der Extraktion, Betriebspunkt A; Farymann-Versuchsmotor

Anhand der vorgestellten Aufnahmen wird deutlich, dass die Extraktion von Impaktorfolien nur bedingt richtige Aussagen über den organisch löslichen und unlöslichen Partikelanteil im RME-Betrieb liefert: Aufgrund der gleichzeitig hohen Emissionen von unvollständig verbranntem Kraftstoff sind die Parti-

keln auf den Sammelfolien in organisch lösliche Substanz eingebettet, wie die rechten Aufnahmen in Abbildung 7.11 zeigen. Bei der Extraktion werden die Partikeln teilweise zusammen mit den löslichen Substanzen von der Folie abgetragen, so dass bei der gravimetrischen Bestimmung vermutlich ein zu geringer

Anteil organisch unlöslicher Substanzen festgestellt wird.

Bei der REM-Untersuchung der in Betriebspunkt A belegten Glasfaserfilter wurde im DK-Betrieb gegenüber RME eine wesentlich größere Anzahl kleiner Partikeln beobachtet (s. Kapitel 7.3.1.2). Auffällig ist, dass dieser Unterschied in der Partikelgrößenverteilung zwischen RME und DK durch die gravimetrische Auswertung der Impaktormessungen praktisch nicht wiedergegeben wird (s. Abbildungen 7.7 und 7.8).

Die REM-Aufnahmen vermitteln einen optischen Eindruck von der Anzahl bzw. der Anzahlverteilung der Partikeln, während mit dem Impaktor die Massenverteilung bestimmt wird. Wie das folgende Beispiel zeigt, weicht die Anzahlverteilung deutlich von der Massenverteilung ab: Gegeben sei ein Aerosol, das 50 Partikeln mit einem Durchmesser von 1 µm und 50 Partikeln mit einem Durchmesser von 10 µm enthält. Die Anzahl der Partikeln wird je zur Hälfte von beiden Partikelgrößen repräsentiert, während die Masse zu 99,9% von den Partikeln mit 10 µm Durchmesser Masse vertreten wird. Dies ist darin begründet, dass - gleiche Partikeldichte vorausgesetzt - eine Partikel von 10 µm Durchmesser die 1000-fache Masse einer Partikel von 1 µm Durchmesser besitzt. Vor diesem Hintergrund könnte die Diskrepanz zwischen der beobachteten Partikelanzahl und der Partikelmasse erklärt werden. Hiermit war zudem begründet, warum Impaktormessungen allein nicht genügend Aussagekraft besitzen, um die Fragestellung nach Feinstpartikelemissionen zu beantworten. SMPS-Messungen sind demnach unumgänglich geworden, um eine Basis für die Diskussion von Gesundheitswirkungen der beiden Kraftstoffe zu schaffen.

Messungen bei beheiztem Impaktor

Im unbeheizten, auf Raumtemperatur erwärmten Impaktor kondensiert das aus der Verbrennung stammende Wasser. Es ist möglich, dass sehr kleine Partikeln von größeren Wassertröpfchen absorbiert werden und so zusammen mit diesen (fälschlicher Weise) in Stufen größerer Trenndurchmesser abgeschieden werden.

Neben kondensiertem Wasser lagert sich im Impaktor unverbrannter, tropfenförmiger Kraftstoff ab. Besonders im RME-Betrieb ist der Anteil unverbrannten Kraftstoffs groß. Da RME überwiegend bei Temperaturen über 300 °C siedet (s. Abbildungen 7.5) und die höchste, im 5-Stufen Test im RME-Betrieb auftretende Abgastemperatur nur bei ca. 280 °C liegt (s. Tabelle 7.3) ist es wahrscheinlich, dass dieser Kraftstoff bereits in der Abgasleitung in Gestalt feiner Tröpfchen vorliegt und auf diese Weise kleine Partikeln an sich bindet. Diese Partikeln werden dann zusammen mit den Kraftstofftröpfchen im Impaktor zu

früh abgeschieden.

Zur Verringerung solcher Fehler wurden im Anschluss der bereits vorgestellten Messungen weitere orientierende Messungen zur Untersuchung der Partikelgrößenverteilung bei beheiztem Impaktor durchgeführt. Der Impaktor wurde hierzu in einem Umluftofen vor der Beladung auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt. Im Rahmen präliminärer Experimente konnte zunächst nur der Betriebspunkt A bei einer Beladungsdauer von 5 Minuten untersucht werden, wobei die Messungen einmal wiederholt wurden.

Die Abbildungen 7.12 und 7.13 zeigen die ermittelte Massenverteilung für RME beziehungsweise Dieseldieselkraftstoff bei beheiztem und kaltem Impaktor im Vergleich. Durch das Beheizen wurde das Auskondensieren von Wasser im Impaktor während der Probenahme verhindert. Bei beiden Kraftstoffen wurde im beheizten Impaktor wesentlich weniger Partikelmasse gefunden als im unbeheizten. Während jedoch die Partikelgrößenverteilung von RME durch die Beheizung praktisch unverändert blieb, wurden im DK-Betrieb bei beheiztem Impaktor in den Impaktorstufen kleiner Trenndurchmesser (0,015 µm bis 0,125 µm) wesentlich mehr Partikeln abgelagert.

Von daher hätte der RME-Betrieb wegen der geringeren Emissionen sehr kleiner Partikeln Vorteile gegenüber dem Motorbetrieb mit fossilem Dieseldieselkraftstoff. Aufgrund der im RME-Betrieb erhöhten Emission von unverbranntem Kraftstoff muss - wie zu Beginn dieses Kapitels erläutert wurde - die für RME ermittelte Größenverteilung allerdings kritisch betrachtet werden:

Im Ergebnis dieser Untersuchung wird deutlich, dass die Probenahmetechnik den Messwert maßgeblich beeinflusst - insbesondere, wenn die Probe direkt dem unverdünnten Abgas entnommen wird. Es zeigt sich jedoch auch, dass die Beheizung des Impaktors durchaus sinnvoll ist und herausstellt, dass bei hoher Last (Betriebspunkt A) im RME-Betrieb gegenüber dem Betrieb mit DK der Anteil sehr kleiner Partikeln vermutlich deutlich geringer ist.

Da sich die Abhängigkeit des Ergebnisses von der Probenahmetemperatur des Impaktors abzeichnete und die Notwendigkeit des Einsatzes eines SMPS-Gerätes offensichtlich wurde, konnten aus unverdünntem Abgas auf Grund der hohen Partikeldichte keine weiteren Messungen stattfinden. Die Probenahme hatte somit aus verdünntem Abgas zu erfolgen. Daher wurde auf weitere, jeweils sehr arbeitsaufwendige Untersuchungen zur Probenahme aus unverdünntem Abgas mit beheiztem Impaktor verzichtet. Die in diesem Kapitel beschriebenen Versuche haben neben dem orientierenden Charakter der Ergebnisse auch dazu geführt, die Untersuchungstechniken weiter zu optimieren.

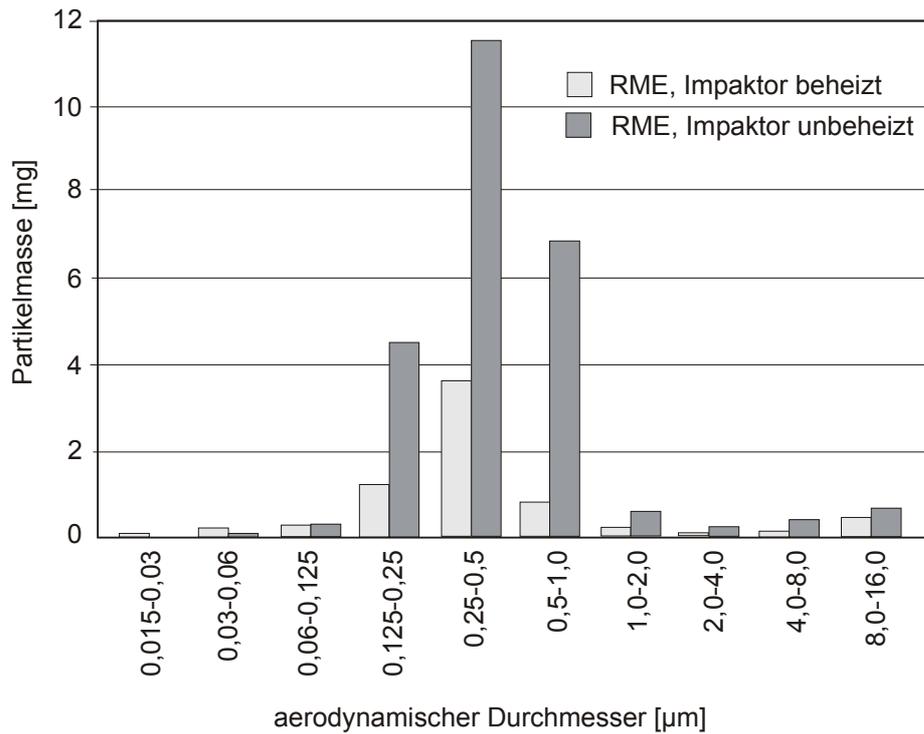


Abbildung 7.12: Massenverteilung der Partikeln im RME-Abgas bei beheiztem und unbeheiztem Impaktor im Betriebspunkt A, Beladungsdauer 5 Minuten; Farymann-Versuchsmotor

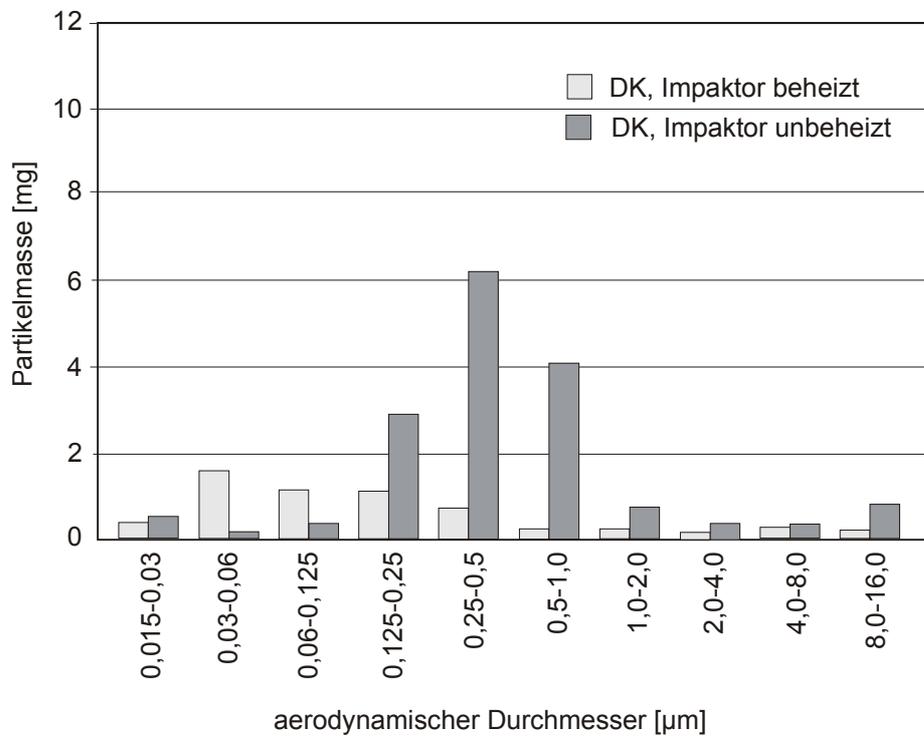


Abbildung 7.13: Massenverteilung der Partikeln im DK-Abgas bei beheiztem und unbeheiztem Impaktor im Betriebspunkt A, Beladungsdauer 5 Minuten; Farymann-Versuchsmotor

7.3.1.2 Untersuchung der Teilchenmasse

Im 5-Stufen-Test wurden im DK- und RME-Betrieb in jedem Betriebspunkt nacheinander jeweils drei Glasfaserfilter mit 60 Litern Abgas belegt. Nach der gravimetrischen Bestimmung der Partikelmasse wurden die Filter zur Ermittlung des organisch löslichen Anteils 6 Stunden mit Dichlormethan extrahiert.

Abbildung 7.14 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchungen. Dargestellt ist die absolute Partikelmasse auf den Filtern in Abhängigkeit vom Betriebspunkt. Im Vergleich zu Dieseldieselkraftstoff ist die Partikelmasse bei RME-Betrieb vor der Extraktion deutlich größer. Nach der Extraktion ist die Partikelmasse im RME-Betrieb in den Betriebspunkten B bis E auf das Niveau von DK reduziert. In Betriebspunkt A ist der unlösliche Partikelanteil bei RME geringer als im DK-Betrieb. Eine eindeutige Abhängigkeit der absoluten, aus 60 Litern Abgas ermittelten Partikelmasse vom Betriebspunkt ist zunächst nicht zu erkennen. In Betriebspunkt E (Leerlauf) ist die ermittelte Partikelmasse im DK-Betrieb höher und im RME-Betrieb annähernd genauso hoch wie in Betriebspunkt A. Dies ist bemerkenswert, da die im Leerlauf pro Arbeitstakt eingespritzte Kraftstoffmasse nur 1/3 der Kraftstoffmasse des Betriebspunktes A beträgt. Um diesen Zusammenhang deutlicher darzustellen, wurde die in den verschiedenen Betriebspunkten zur Erzeugung von 60 Litern Abgas erforderliche Kraftstoffmasse aus dem Kraftstoffverbrauch näherungsweise berechnet und anschließend die in den fünf Betriebspunkten auf den Filtern gefundene Partikelmasse auf diese Kraftstoffmasse bezogen.

Abbildung 7.15 zeigt hierzu die je Kilogramm Kraftstoff erzeugte Partikelmasse in Abhängigkeit vom Betriebspunkt. Sowohl im DK- als auch im

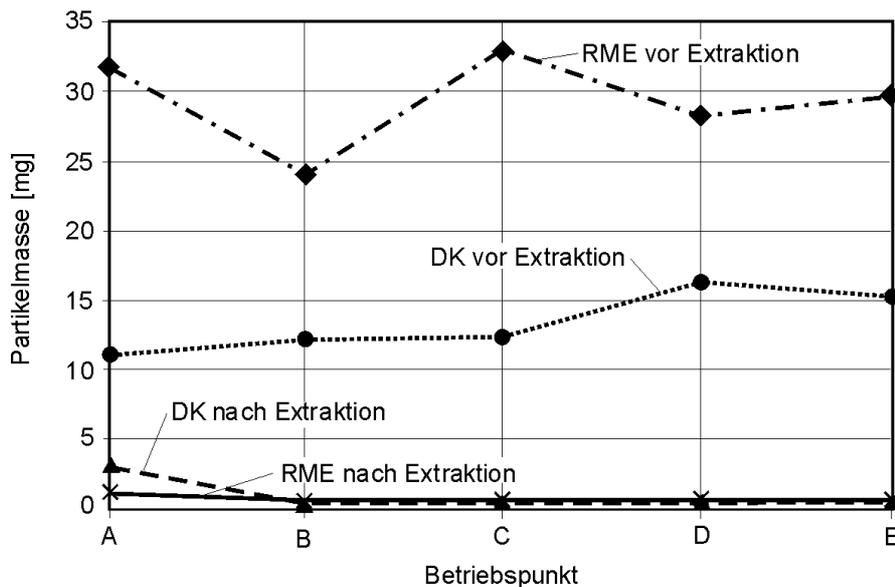


Abbildung 7.14: Aus 60 L Abgas ermittelte Partikelmasse für jeden Betriebspunkt des 5-Punkte-Tests vor und nach der Extraktion; Farymann-Versuchsmotor

RME-Betrieb ist ein Anstieg der relativen Partikelmasse mit abnehmender Last zu erkennen. Für beide Kraftstoffe ist die Kraftstoffumsetzung im Leerlauf am ungünstigsten. Hier werden besonders viele Partikeln emittiert, die hauptsächlich aus organisch löslichen Komponenten wie z.B. unverbranntem Kraftstoff bestehen.

Für den Anstieg der Emissionen von organisch löslichen Komponenten mit abnehmender Last können folgende Ursachen angegeben werden:

Mit abnehmender Last und Drehzahl sinken die Brennraumtemperaturen, und die Ladungsturbulenz verringert sich, so dass die Bedingungen für eine rasche Verdampfung des eingespritzten Kraftstoffs ungünstig sind. Zusätzlich ist bei geringer Last die Öffnungsdauer der Einspritzdüse - wegen der geringen einzuspritzenden Kraftstoffmasse - kurz. Die Zeitanteile der Düsenöffnungs- und Düsenschließvorgänge, die eine unzureichende Zerstäubung des Kraftstoffs mit sich bringen, sind bezogen auf die gesamte Öffnungsdauer dementsprechend groß. Die insgesamt höheren Emissionen im RME-Betrieb sind vermutlich unter anderem darauf zurückzuführen, dass RME überwiegend aus Komponenten besteht, die erst bei Temperaturen zwischen 300°C und 350 °C siedend, während die Siedelinie von DK einen kontinuierlichen Anstieg vom Siedebeginn bei 190°C bis zum Siedende bei 350 °C aufweist (s. Abbildung 7.5). Neben dem Siedeverhalten ist bei RME vermutlich auch die höhere Viskosität relevant. Die größere Zähigkeit könnte unter Umständen dazu führen, dass bei der RME-Einspritzung im Vergleich zum DK-Betrieb größere Tropfen gebildet werden, die unter den Brennraumbedingungen bei geringer Last nicht mehr vollständig verdampft und verbrannt werden können.

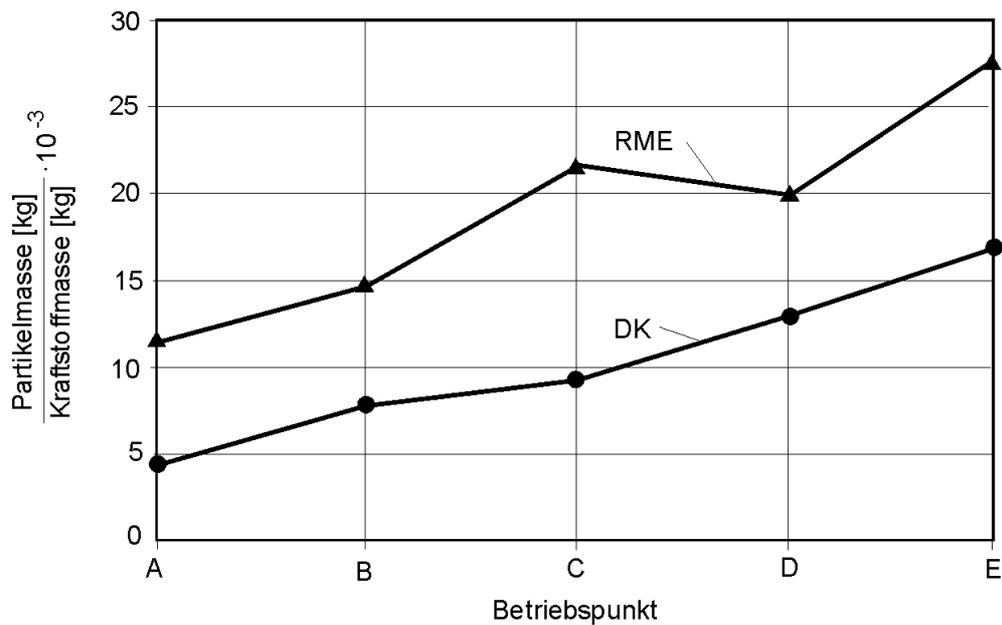


Abbildung 7.15: Pro Kilogramm Kraftstoff erzeugte Partikelmasse in Abhängigkeit vom Betriebspunkt; Farymann-Versuchsmotor

Untersuchung belegter Glasfaserfilter mit dem Elektronenmikroskop

Zur Untersuchung von Glasfaserfiltern mit dem REM wurde in einer zweiten Messreihe die Belegung der Filter von 60 Liter auf 30 Liter Abgas reduziert, um eine Beeinträchtigung der optischen Auswertbarkeit durch zu hohe Beladung zu vermeiden. Es wurden wieder alle Betriebspunkte im 5-Punkte-Test untersucht. Für DK und RME wurden die Messungen je Betriebspunkt einmal wiederholt. REM-Aufnahmen wurden von den Filtern aller Betriebspunkte bei 1000-, 2000-, und 5000-facher Vergrößerung angefertigt. Die Filter des Betriebspunktes A wurden anschließend extrahiert und erneut mit dem REM untersucht.

In Abbildung 7.16 sind links die Aufnahmen der mit Dieselabgas im Betriebspunkt A belegten Filter bei 1000-facher (oben) und 5000-facher (unten) Vergrößerung angeordnet; rechts befinden sich, bei gleicher Vergrößerung, die mit RME-Abgas belegten Filter.

Auf den mit DK-Abgas belegten Filtern können viele sehr kleine Partikeln beobachtet werden. Bei 5000-facher Vergrößerung wird deutlich, dass es sich bei den großen Partikeln um Agglomerate handelt. Auf dem RME-Filter ist die Anzahl der Partikeln deutlich geringer. Wie die 5000-fache Vergrößerung zeigt, haben die Partikeln eine kugelförmige Gestalt und sind teilweise durch fadenartige Gebilde miteinander verbunden.

In den Betriebspunkten B bis E waren auf den Filtern im DK- Betrieb nur sehr wenige Partikeln erkennbar. Bei den mit RME-Abgas belegten Filtern konnte dies ebenfalls beobachtet werden, obwohl hier die gravimetrisch bestimmte Partikelmasse in allen Betriebspunkten deutlich höher war. An dieser Stelle sollen exemplarisch nur die Filter des Betriebspunktes B, Abbildung 7.17, vorgestellt werden. Die Filteraufnahmen der übrigen Betriebspunkte befinden sich im Anhang (Abbildungen A7.4 bis A7.5).

Die Partikelmasse des RME-Filters im Betriebspunkt B beträgt 5,6 mg im Gegensatz zu 1,6 mg auf dem entsprechenden DK-Filter. Eine mögliche Erklärung für die bei RME auftretende Diskrepanz zwischen der gravimetrisch bestimmten Partikelmasse und den Beobachtungen unter dem REM ist der geringe Druck (ca. 1Pa), der bei der Probenaufbreitung und im Probenraum des REM herrscht. Das Vakuum bewirkt ein Ausdampfen der leicht siedenden organischen Substanzen, so dass unter dem REM nur die Rußkerne und höhersiedende Stoffe beobachtet werden können (Krahl et al., 1993).

Die Oberfläche der DK-Partikeln zeigt eine zerklüftete Struktur, während die Partikeln des RME-Abgases eine glattere Oberfläche aufweisen. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die RME-Partikeln von einer Hülle hochsiedender organischer Verbindungen umgeben sind.

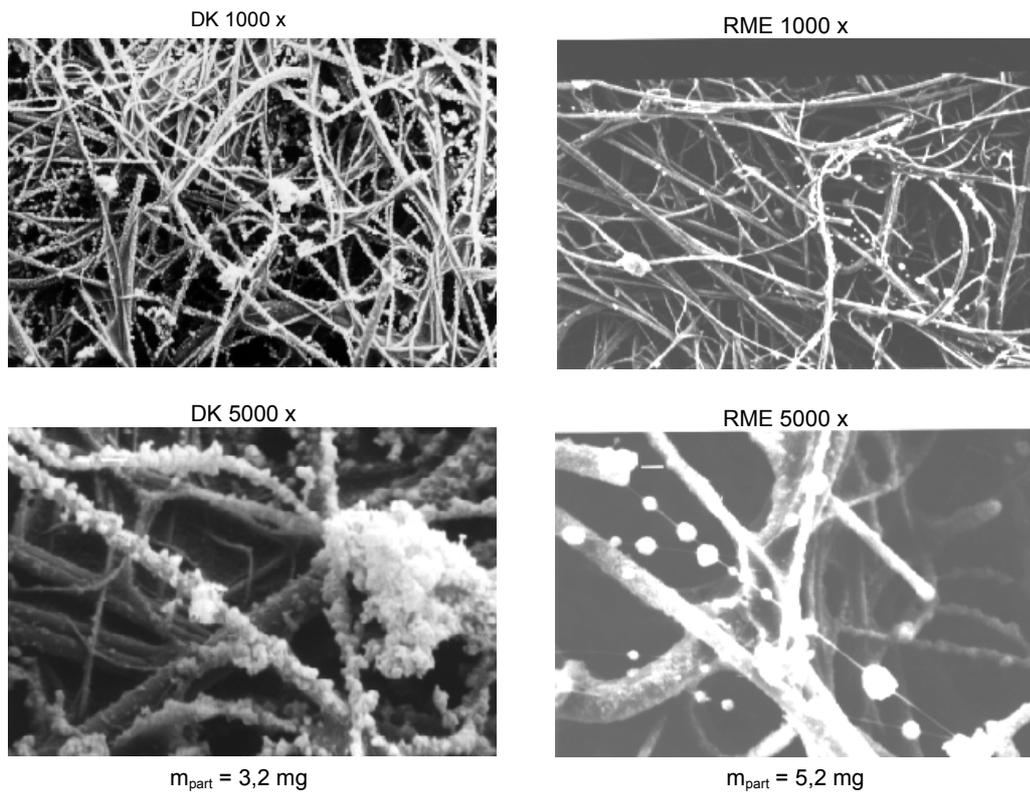


Abbildung 7.16: REM-Aufnahmen von Glasfaserfiltern, Betriebspunkt A; Farymann-Versuchsmotor

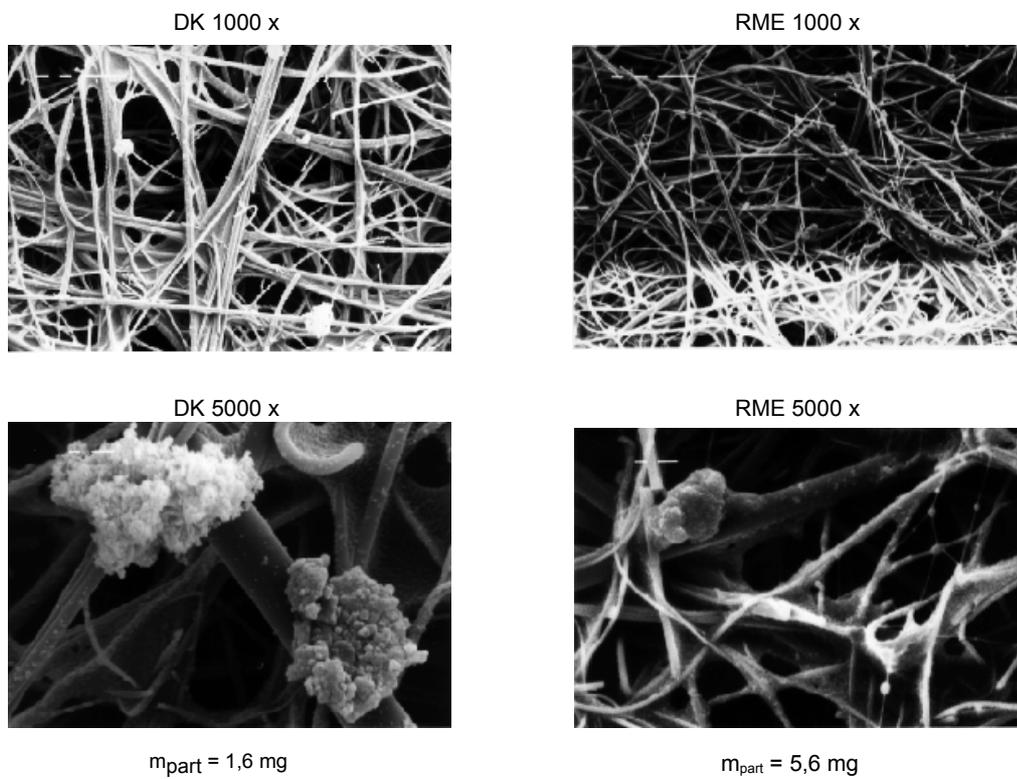


Abbildung 7.17: REM-Aufnahmen von Glasfaserfiltern, Betriebspunkt B; Farymann-Versuchsmotor

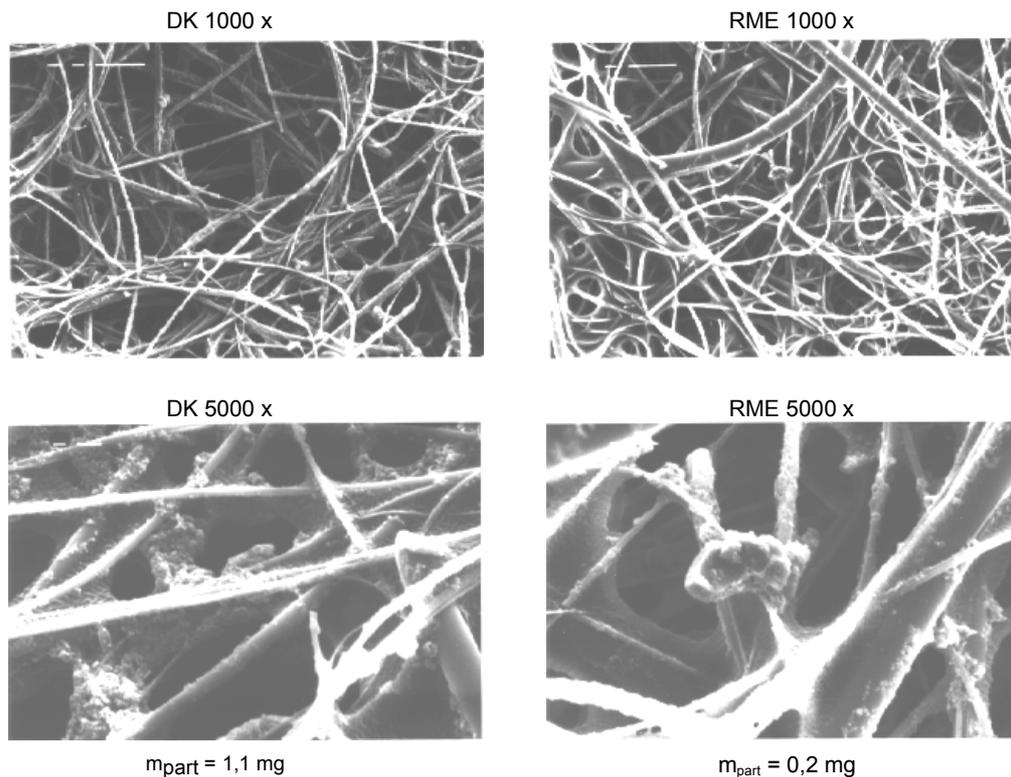


Abbildung 7.18: REM-Aufnahmen von Glasfaserfiltern nach der Extraktion, Betriebspunkt A; Farymann-Versuchsmotor

Abbildung 7.18 zeigt die in Abbildung 7.16 dargestellten Filter nach der Extraktion. Bei DK treten die Partikeln nicht mehr so deutlich hervor wie vor der Extraktion. Die Aufnahmen nach der Extraktion sind jedoch nur bedingt aussagefähig. Es ist denkbar, dass ein Teil der Partikeln bei der Extraktion vom Filter abgelöst oder in das Innere des Filters transportiert wurde und somit visuell nicht mehr zugänglich ist.

Während für die Partikelanzahl- und die Partikelmassenverteilungen Messverfahren und Bewertungstheorien bestehen, kann die Partikelwirkungsforschung hinsichtlich möglicher Oberflächeneffekte noch vergleichsweise wenige Abhängigkeiten nachweisen. Die Notwendigkeit der Untersuchung der Oberflächen von Dieselrußpartikeln ist jedoch erkannt und auch von Mangelsdorf et al. (1999) gefordert.

Der im vorliegenden Abschnitt gezeigte Vergleich von DK- und RME-Partikeloberflächen und -strukturen zeigt teilweise deutliche Unterschiede zwischen beiden Kraftstoffen. Ergänzend fand Tschöke (1998) am Abgasstrangende eines Pkw-DI-Motors einen höheren Partikelagglomerationsgrad für RME-Rußpartikeln.

Zum jetzigen Zeitpunkt ist nicht auszuschließen, dass RME ungeachtet der Partikelanzahl- und Partikelmassenverteilung eine gegenüber DK andere Partikelstruktur haben kann. Damit können für beide Kraftstoffe unterschiedliche Wirkungen verbunden sein. Da heute die Partikelverteilungen noch nicht

hinreichend untersucht sind, sollten diese um Oberflächen- und Strukturuntersuchungen ergänzt werden, damit eine belastbarere Grundlage zur physikalischen Wirkungsabschätzung von RME-Partikeln geschaffen wird.

7.3.2 Zusammenfassende Betrachtung der Partikeluntersuchungen aus unverdünntem Abgas

Zur Vereinfachung des Sprachgebrauchs wird der Begriff Partikelmasse synonym mit dem Ausdruck Teilchenmasse verwendet (s. Kapitel 6.1.2.4). Als Proband diente der Farymann-Versuchsmotor, der im 5-Punkte-Test betrieben wurde.

Zur Massebestimmung wurde Abgaspartikulat auf teflonbeschichteten Glasfaserfiltern gesammelt. Durch Extraktion mit Dichlormethan erfolgte eine Trennung in organisch lösliche und unlösliche Partikelfractionen. Im RME-Betrieb ist die Partikelgesamtmasse in allen Betriebspunkten größer. Dies ist auf den großen Anteil der löslichen Partikelfraktion zurückzuführen. Der unlösliche Partikelanteil ist bei hoher Last im RME-Betrieb deutlich geringer als im Betrieb mit Dieseldieselkraftstoff.

Die Partikelmassenverteilung wurde mit einem Niederdruck-Kaskadenimpaktor bestimmt. Eine Abhängigkeit der Verteilung von Betriebspunkt und Kraftstoff konnte für den hier untersuchten Motor nicht festgestellt werden. Dies steht im Widerspruch

zu REM-Aufnahmen belegter Glasfaserfilter. Hier konnten bei Betriebspunkt A im DK-Betrieb wesentlich mehr kleine Partikeln als im RME-Betrieb beobachtet werden. Messungen bei beheiztem Impaktor führten zu einer deutlichen Veränderung des Messergebnisses für die Massenverteilung im Dieselloftstoffbetrieb: Während sich die Partikelmassen von RME gegenüber den Messungen bei unbeheiztem Impaktor nicht verändert haben, wurde im Dieselloftstoffbetrieb eine deutlich größere Partikelmasse im Bereich sehr kleiner Durchmesser gefunden. Eine durch Messungen abgesicherte Begründung für dieses Verhalten kann nicht gegeben werden. Es ist möglich, dass das Auskondensieren von Wasser und unverbranntem Kraftstoff im Impaktor hierfür verantwortlich ist.

Hinsichtlich der Partikelmassenverteilung kann aufgrund der vorliegenden Messergebnisse für RME zumindest kein Nachteil gegenüber Dieselloftstoff erkannt werden. Es deutet sich an, dass im Dieselloftstoffbetrieb bei hoher Last (Betriebspunkt A) das Partikelmassenspektrum zu kleineren Partikeln verschoben ist. Um zu abgesicherten Aussagen hierüber zu gelangen, sind weitere Untersuchungen zur Partikelverteilung vor allem im submikronen Bereich erforderlich. Um Referenzmessungen zu erhalten, muss zusätzlich die Partikelanzahlverteilung mit z. B. einem SMPS-System bestimmt werden. Da ein solches System aber niedrige Partikelkonzentrationen im Abgas voraussetzt, wurden die systematischen Untersuchungen aus unverdünntem Abgas eingestellt.

Neben den Partikelverteilungen zeigen DK und RME Unterschiede in der Rußstruktur. Mit Blick auf eine fundierte Partikelwirkungsabschätzung besteht diesbezüglich weiterer Forschungsbedarf.

7.4 Probenahme und Analyse von Partikeln aus verdünntem Abgas

Im Rahmen erster Untersuchungen wurde das SMPS-Gerät an den Abgasverdünnungstunnel angeschlossen. Als Proband diente Fendt-Schlepper (I), der im RME-Betrieb mit einem speziellen Oxidationskatalysator nur für RME ausgestattet war (s. Kapitel 6.2.2.1). Da die Partikeldichte auch in verdünntem Abgas noch oberhalb des Messbereichs des Gerätes lag, wurde zwischen Verdünnungstunnel und SMPS-Analysator eine zusätzliche Verdünnungseinheit geschaltet. Parallel zu den Untersuchungen der

Partikelanzahlverteilung wurde die Partikelmassenverteilung mittels beheiztem Niederdruckkaskadenimpaktor nach Berner (s. Kapitel 7.2.1) ermittelt. Die Bestimmung des organisch unlöslichen Anteils erfolgte durch Ausheizen der Impaktorscheiben bei 200 °C (Ein ausführlicher Vergleich von Ausheizung und Extraktion ist in Kapitel 8.2 gegeben). Bei den Untersuchungen wurden die in Tabelle 6.9 charakterisierten Kraftstoffe eingesetzt.

7.4.1 Ergebnisse und Diskussion

Partikelanzahlverteilung

Abbildung 7.19 zeigt die aus Einzelmessungen gewichtet errechneten Ergebnisse für DK, RME und RME mit Oxidationskatalysator im 13-Stufen-Test. Erwartungsgemäß werden im RME-Betrieb deutlich mehr Partikeln emittiert als bei DK. Der Oxidationskatalysator vermindert drastisch die Partikelzahl und senkt sie auf das Niveau von DK. Dies lässt darauf schließen, dass es sich bei den detektierten Partikeln hauptsächlich um unverbrannten Kraftstoff gehandelt haben muss. Allerdings ist das Maximum von RME mit und ohne Oxidationskatalysator gegenüber DK leicht zu kleineren Durchmessern verschoben, während im DK-Betrieb mehr Partikeln mit größerem Durchmesser emittiert werden. In Ermangelung eines auch für DK tauglichen Katalysators bleibt die Untersuchung von katalytisch gereinigtem DK-Abgas zukünftigen Forschungen vorbehalten. Dieses ist von Interesse, weil der verwendete Oxidationskatalysator in einigen Teillast-Betriebspunkten erheblichen Einfluss auf die Partikelanzahlverteilung im RME-Betrieb hatte.

Die Betrachtung einzelner Betriebspunkte verdeutlicht darüber hinaus exemplarisch die starke Abhängigkeit der Partikelanzahlverteilung von Last und Drehzahl (Abbildungen 7.20 bis 7.22).

Abbildung 7.20 zeigt die Messwerte im Betriebspunkt 5 des 13-Stufen-Tests. Das Maximum für DK ergibt sich aus einer gestreckten Kurve bei etwa 60 nm. Für RME liegt es bei 23 nm, wobei im Bereich des DK-Maximums eine Schulter auftritt. Der Oxidationskatalysator führt zu einer Anpassung der RME-Partikelanzahlverteilung an die von DK auf niedrigerem Niveau. Es liegt daher der Schluss nahe, dass die im Betriebspunkt 5 mit RME beobachteten sehr kleinen Partikeln nicht aus Ruß, sondern aus unverbranntem Kraftstoff bestehen.

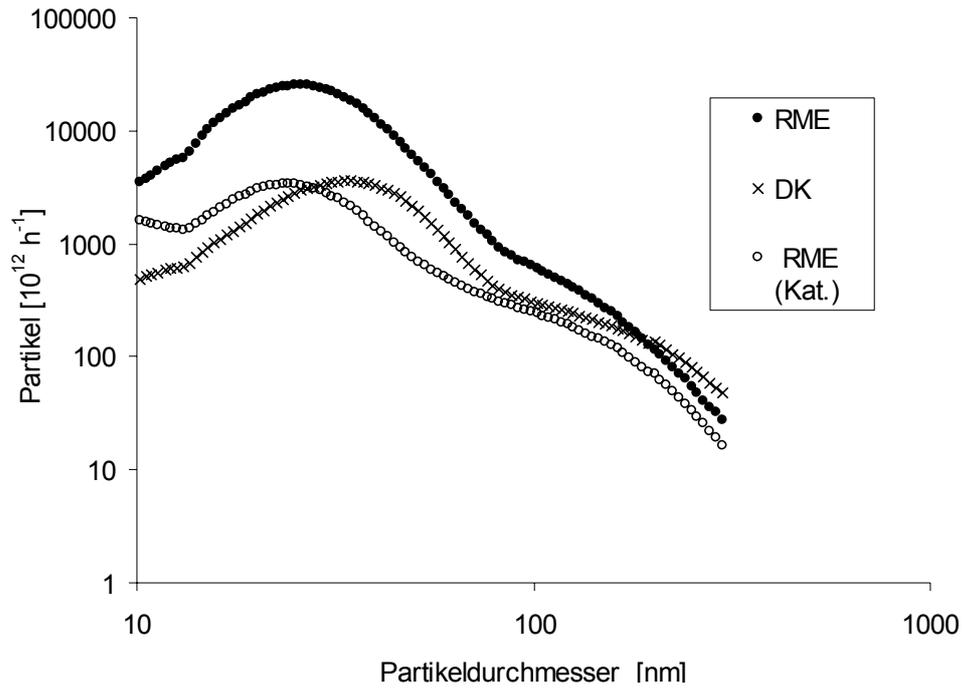


Abbildung 7.19: Partikelanzahlverteilung für DK, RME und RME mit Oxidationskatalysator im 13-Stufen-Test; Fendt-Schlepper (I)

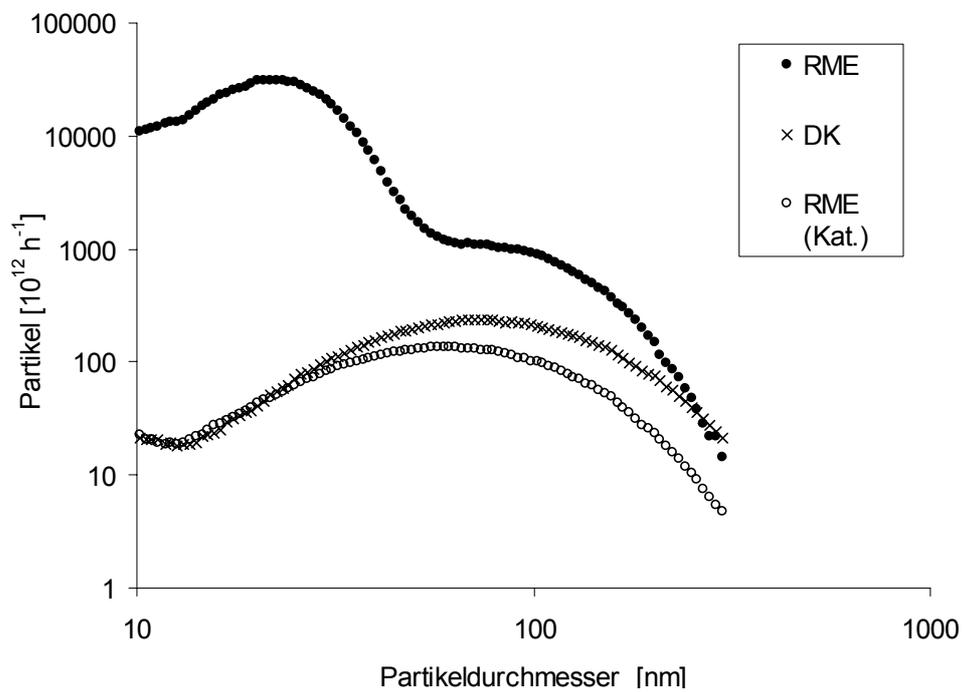


Abbildung 7.20: Partikelanzahlverteilung für DK, RME und RME mit Oxidationskatalysator im Betriebspunkt 5 des 13-Stufen-Tests; Fendt-Schlepper (I)

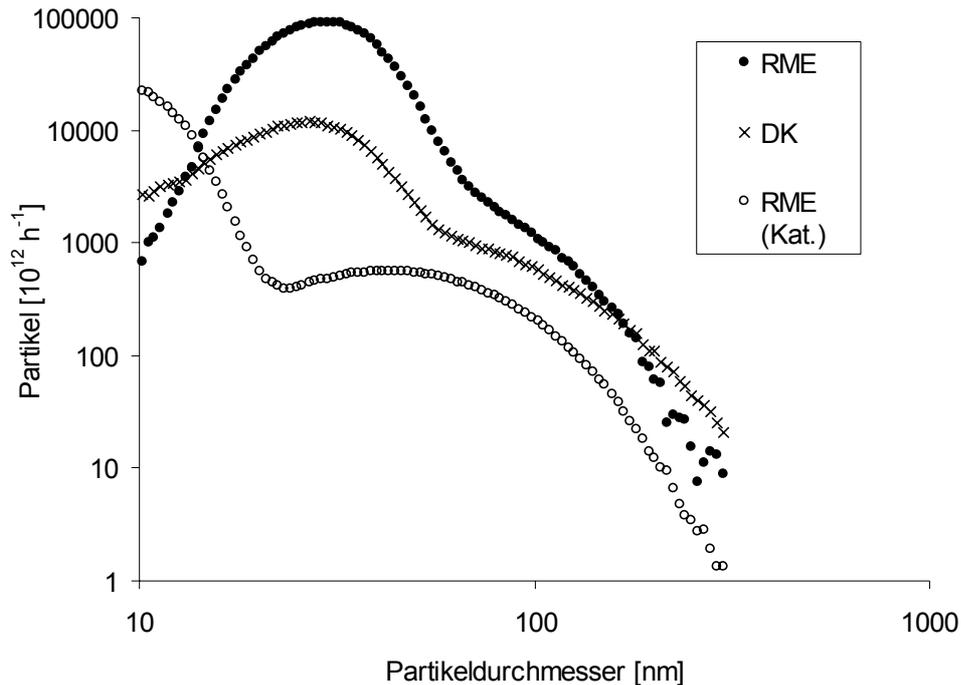


Abbildung 7.21: Partikelanzahlverteilung für DK, RME und RME mit Oxidationskatalysator im Betriebspunkt 11 des 13-Stufen-Tests; Fendt-Schlepper (I)

Abbildung 7.21 zeigt die im Betriebspunkt 11 erzielten Ergebnisse. Die Betriebspunkte 11 und 5 unterscheiden sich dadurch, dass Betriebspunkt 5 bei hoher Last und mittlerer Drehzahl und Betriebspunkt 11 bei niedriger Last und Nenndrehzahl erreicht wird (s. Abbildung 3.2). Auch die Partikelanzahlverteilungen unterscheiden sich erheblich. Im Betriebspunkt 11 haben DK und RME je ein Maximum bei 27 nm und je eine Schulter bei 80 nm, wobei RME etwa 10-fach soviel Partikeln aufweist wie DK. Der Oxidationskatalysator vermindert die Zahl derjenigen Partikeln, die größer als 15 nm sind. Unterhalb dieser Grenze wird die Partikelzahl gegenüber RME ohne Katalysator erhöht. Eine Erklärung hierfür ist derzeit ohne weitreichende Zusatzuntersuchungen nicht möglich.

Im Volllastpunkt unterscheiden sich die Ergebnisse der drei Versuchsansätze kaum (Abbildung 7.22). Bei RME ist das Maximum (90 nm) geringfügig gegenüber DK (105 nm) verschoben. Im Bereich kleinster Partikeln führt der Oxidationskatalysator zu einem erheblichen Partikelanstieg gegenüber RME ohne Katalysator und insbesondere gegenüber DK - allerdings auf einem absolut betrachtet niedrigen Niveau. Wie auch bereits bei der Beschreibung der Verhältnisse im Betriebspunkt 11 (s. Abbildung 7.21) erwähnt, kann derzeit keine abgesicherte Erklärung für die Vermehrung der kleinsten Partikeln durch den Katalysator gegeben werden.

Prinzipiell kommen mehrere Hypothesen in Betracht: Der Katalysator könnte einige nicht oxidierte Kraftstoffropfen mechanisch durch ihren Aufprall auf

den Monolithen zum Zerplatzen gebracht haben. Mangelsdorf et al. (1999) berichten jedoch, dass bei Messungen an zwei mit DK betriebenen Pkw und einem Lkw die Oxidationskatalysatoren keinen signifikanten Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung und -oberfläche hatten.

Als weitere Erklärungsmöglichkeit für die Zunahme feinsten Partikeln durch den Katalysatorbetrieb kann angenommen werden, dass ursprünglich größere Partikeln durch den oxidativen Verlust der organisch löslichen Phase verkleinert wurden. Da der verwendete Oxidationskatalysator nicht für den DK-Betrieb geeignet war, konnte diese Annahme nicht am fossilen Kraftstoff mit seiner vergleichsweise geringeren organischen Fraktion überprüft werden.

Aus diesen präliminaren Untersuchungen lassen sich momentan weder Vor- noch Nachteile für RME ableiten. Bevor jedoch die Partikelanzahlverteilung systematisch für verschiedene DK und RME untersucht werden kann, müssen mögliche Einflüsse der Bedingungen im Verdünnungstunnel wie z. B. Temperatur oder Verdünnungsverhältnis und der Probenahme (z. B. Nachverdünnungseffekte) bekannt sein (s. Kapitel 4.1.2). Diese Thematik wird u. a. in einem laufenden Forschungsvorhaben des Instituts für Technologie und Biosystemtechnik an einem modernen Nutzfahrzeugmotor untersucht. Dabei wird auch die Partikeloberfläche von DK- und RME-Rußen vor und nach der Abgasbehandlung Gegenstand der Forschung sein. Der entsprechende Abschlussbericht wird 2001 erstellt.

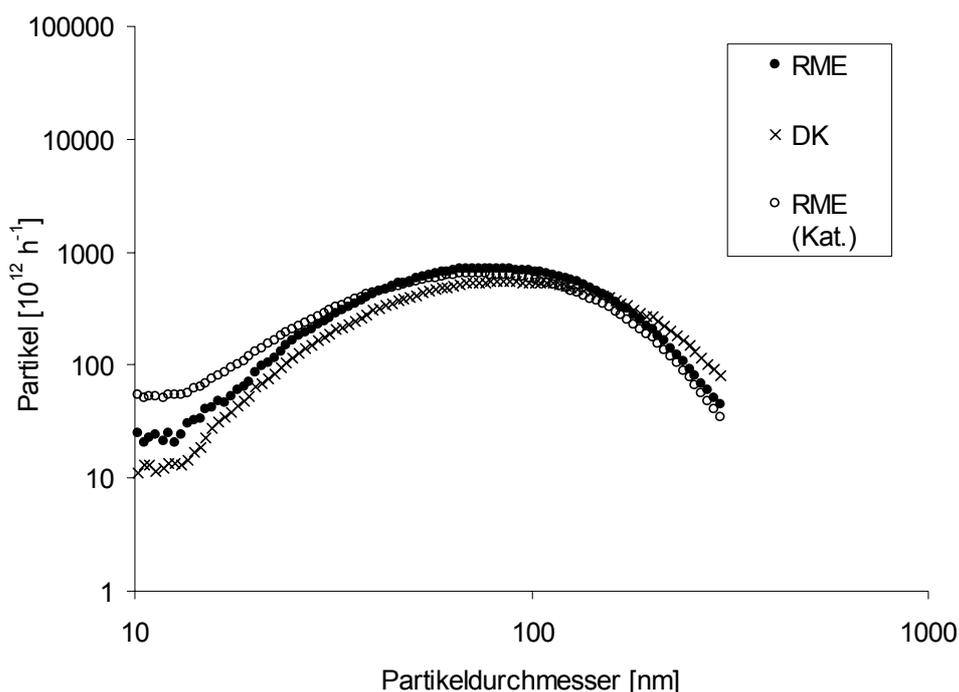


Abbildung 7.22: Partikelanzahlverteilung für DK, RME und RME mit Oxidationskatalysator im Betriebspunkt 8 (Volllast) des 13-Stufen-Tests; Fendt-Schlepper (I)

Partikelmassenverteilung

Das gewichtete Ergebnis der Partikelmassenverteilung ist für den 13-Stufen-Test in den Abbildungen 7.23 und 7.24 dargestellt. Bei allen Versuchsansätzen liegt das Maximum der Partikelmassenverteilung im Bereich von 60 bis 125 nm bei einem mittleren aerodynamischen Durchmesser von 87 nm. Ohne Oxidationskatalysator liegt bei RME die gesamte Partikelmasse in nahezu allen Stufen über der von DK. Die Lage des Maximums ändert sich bei Betrachtung der organisch unlöslichen Partikelfraktion nicht. Hier zeigt sich wie bei der Probenahme aus unverdünntem Abgas am Farymann-Versuchsmotor (s. Abbildungen 7.7 und 7.8) für DK in nahezu allen Stufen eine höhere Emission. Eine schwach auffällige Ausnahme stellt der Durchmesserbereich von 8 bis 16 μm dar, in dem auf niedrigem Niveau mehr große Partikel aus der motorischen RME-Verbrennung gefunden wurden. Diese marginal ausgeprägte Tendenz wird erwähnt,

weil sie mit ersten Untersuchungen von Krahl et al. (1993) an einem Fendt-Schlepper korreliert, bei der belegte Filterscheiben rasterelektronenmikroskopisch ausgewertet wurden. Um zu klären, ob bei RME ein zweites Maximum in der Partikelmassenverteilung auftritt, sind zukünftig Untersuchungen mit einer für die isokinetische Probenahme ausgelegten Sonde notwendig (s. Kapitel 5.2.1.4). Erwartungsgemäß deuten die Versuche am Farymann-Versuchsmotor mit Probenahme per Hakensonde aus unverdünntem Abgas nicht auf ein zweites Maximum hin (s. Abbildungen 7.7 und 7.8). Darüber hinaus fällt auf, dass der eingesetzte Oxidationskatalysator dem Anschein nach in der Lage ist, neben dem organisch löslichen auch den organisch unlöslichen Anteil zu oxidieren, wenn davon ausgegangen wird, dass durch das Ausheizen der organisch lösliche Anteil fast quantitativ entfernt wird (s. Abbildung 8.2).

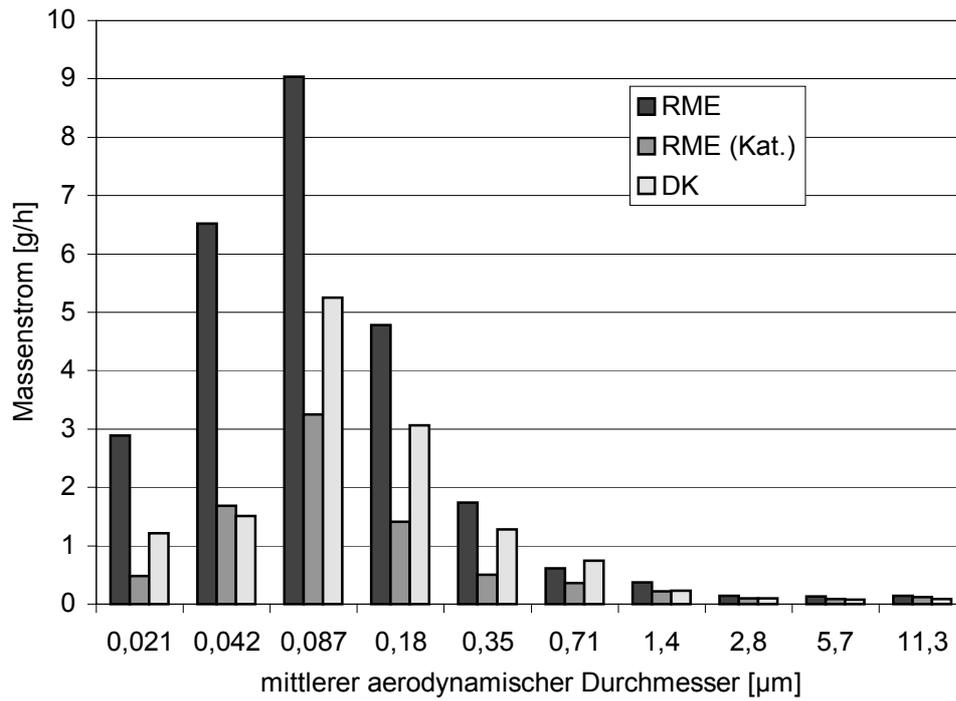


Abbildung 7.23: Massenverteilung der Partikeln im 13-Stufen-Test vor dem Ausheizen des organisch löslichen Anteils; Fendt-Schlepper (I)

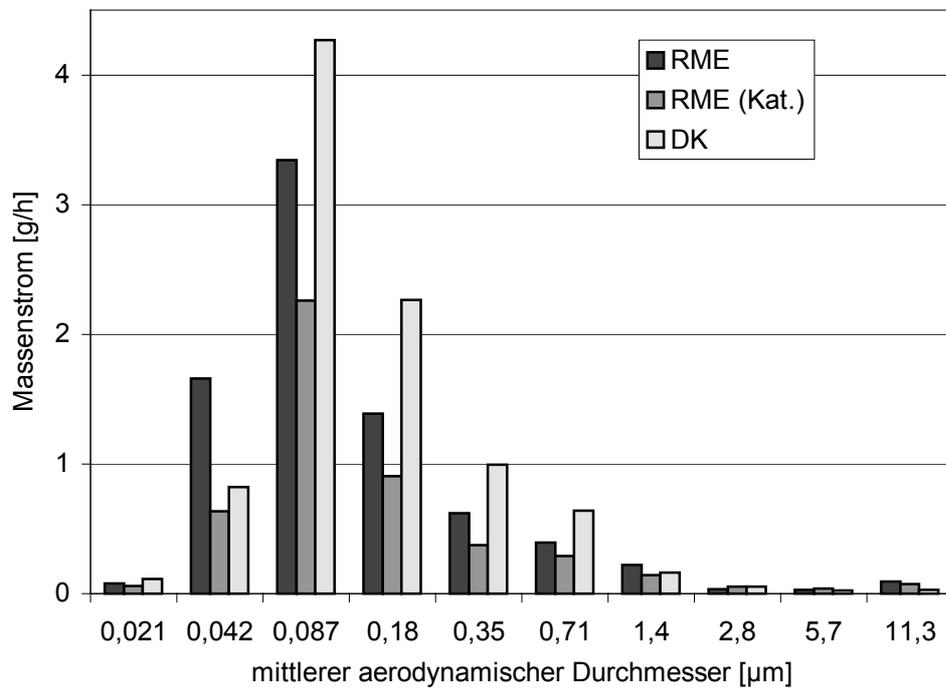


Abbildung 7.24: Massenverteilung der Partikeln im 13-Stufen-Test nach dem Ausheizen des organisch löslichen Anteils; Fendt-Schlepper (I)

7.4.2 Zusammenfassende Betrachtung der Partikeluntersuchungen aus verdünntem Abgas

Erste Untersuchungen mit einem SMPS-System zeigen im Ergebnis des 13-Stufen-Tests am Beispiel des Fendt-Schleppers (I) für RME eine höhere Anzahl von Feinstpartikeln als für DK. Ein speziell für RME tauglicher Oxidationskatalysator vermindert die Partikelanzahl bei RME erwartungsgemäß. In einigen Betriebspunkten wird die Anzahl feinsten Partikeln durch den Katalysator jedoch auch erhöht, ohne dass dieses fundiert erklärbar ist. Als Hypothesen kommen die mechanische Zerkleinerung von unverbranntem Kraftstoff am Monolithen oder das Abbrennen großer Partikeln zu kleinen Rußkernen in Betracht.

Für alle hier vorgelegten Ergebnisse der Partikelanzahlverteilungen ist herauszustellen, dass die Randbedingungen der Probenahme noch untersucht werden müssen, bevor von den Ergebnissen auf Wirkungen geschlossen werden darf. Da bei der Generierung der Messwerte für DK und RME jeweils konstante Bedingungen herrschten, dürfen für einige Lastpunkte kraftstoffspezifische Unterschiede angenommen werden. Diese betreffen nach heutigem Kenntnisstand nur die gezählten Partikeln, von denen ohne Folgeuntersuchungen nicht angenommen werden kann, dass sie ausschließlich aus Kohlenstoff bestehen.

Die Probenahme aus verdünntem hat gegenüber derjenigen aus unverdünntem Abgas keinen erheblichen Einfluss. Der Proband zeigte für beide Kraftstoffe gleiche Maxima. Die emittierten Massen sind im RME-Betrieb höher als bei DK. Der organisch unlösliche Anteil ist bei DK jedoch höher als bei RME.

8 Emissionsoptimierung durch motorische Variation

Die gewonnenen Erkenntnisse über die durch RME hervorgerufenen Emissionsänderungen eröffnen ein weites Feld für die motorische Optimierung. Diese Meinung formulieren auch Syassen (1998) und Tschöke (1998). Um Motor und Kraftstoff wechselseitig zu optimieren, gibt es zwei prinzipiell verschiedene Wege: Der Motor kann bauseitig für RME optimiert werden. Zielführend sind beispielsweise spezielle Kolben- oder Brennraumgeometrien oder Änderungen der Kompression (Hellmann et al., 1999). Konstruktive Maßnahmen sind jedoch mit dem Nachteil behaftet, dass im Grunde Spezialmotoren am Markt sein müssten. Da dieses aus wirtschaftlichen Gründen wenig wahrscheinlich ist und diese Motoren auch im DK-Betrieb die neuesten Abgasgrenzwerte erfüllen müssten, um wettbewerbsfähig zu sein, liegt der zweite prinzipielle Weg näher: Die softwareseitige Optimierung von Motoren auf RME unter Berücksichtigung der physikalischen und chemischen Kraftstoffigenschaften einerseits und der Abgaswerte an-

dererseits. Da moderne Dieselmotoren kennfeldgesteuert sind, eröffnet sich die Möglichkeit, die Kraftstoffeinspritzung zu modulieren, ohne dass bauseitige Eingriffe nötig sind. Mit Blick auf die zunehmend restriktiver werdende Abgasgesetzgebung und die dadurch erforderliche Abstimmung von Kraftstoff, Einspritzsystem und Motor ist eine beliebige Austauschbarkeit von DK und RME nicht mehr gegeben (Dorenkamp, 1999). Da Kraftfahrzeuge, die nicht zu kontrollierten Fahrzeugflotten gehören, am Markt aber nur konkurrenzfähig angeboten werden können, wenn sie für den Wechselbetrieb tauglich sind, ist die softwareseitige Optimierung erst dann sinnvoll, wenn eine Kraftstofferkennung im Fahrzeug möglich ist.

Im vorliegenden Kapitel wird sowohl über erste Versuche zur motorischen Optimierung als auch über präliminare Arbeiten zur Entwicklung eines RME-Sensors berichtet. Der Berichtszeitraum erstreckt sich auf die Jahre 1997 bis 2000. Syassen et al. (1998) berichten detailliert über Einzelheiten zu den in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen am MWM-Versuchsmotor. Die Versuche zum Biodieselsensor begannen 1999.

Bei der Versuchsplanung der hier vorgestellten Untersuchungen wurde berücksichtigt, dass Dieselmotoren mit zunehmender Spätverstellung des Einspritzzeitpunkts sinkende NO_x -Emissionen aufweisen, denen aber ein deutlicher Anstieg der Partikel- und Rußemissionen sowie Verbrauchsnachteile gegenüberstehen (Hiemesch et al., 1990; Lausch et al., 1993; Strobel und Dürnholz, 1996; Binder, 1997; May, 1997).

Für RME ist dieser Zusammenhang besonders interessant, weil RME deutlich geringere Rußemissionen aufweist als DK. Somit konnte gegenüber DK von einer größeren Variationsbreite ausgegangen werden, da auf Grund der niedrigeren Rußemissionen innerhalb der Abgasvorschriften ein größerer Spielraum für die NO_x -Emissionsminderung zu erwarten war. Versuche von Sams und Tieber (1995) zeigten, dass die NO_x -Emissionen im RME-Betrieb beim stationären Motorbetrieb eines Stadtlinienbusses mit Serieneinstellung der Einspritzpumpe um 15 % gegenüber DK steigen und dass sich bei Spätverstellung des Förderbeginns der Einspritzpumpe deutliche NO_x -Vorteile für RME bei einer Zunahme der Partikel-emissionen ergeben. Diese ist hauptsächlich durch die Anlagerung von organisch löslichem Material (unverbranntem Kraftstoff) an die Partikeln verursacht (s. Kapitel 7.3.1.2). Die bei modernen Motoren zum Stand der Technik gehörenden Oxidationskatalysatoren eröffnen die Möglichkeit, insbesondere die organischen Partikelanlagerungen zu konvertieren.

Neben der Variation des Einspritzzeitpunktes wurde bei der Versuchsplanung berücksichtigt, dass moderne Motoren hohe Einspritzdrücke erreichen, durch die Emissionsminderungen möglich sind. Dazu berichten Strobel und Dürnholz (1996) über den NO_x -

Partikel-Zielkonflikt bei Einsatz eines Pumpe-Düse-Systems mit Einspritzdrücken bis 2000 bar an einem hochaufladenden Nfz-DI-Dieselmotor. Bei den Versuchen wurde der Einspritzdruck konstant gehalten. Die Einspritzrate wurde jedoch reduziert, womit sich die Einspritzdauer verlängerte. Dies führte bezogen auf die Gesamteinspritzmenge zu einem um 2,5 °KW in Richtung spät verlagerten Einspritzschwerpunkt. Durch die Anwendung dieser reduzierten Einspritzrate auf hohem Einspritzdruckniveau wurden bei sehr niedrigen NO_x-Emissionen auch die Partikelemission und der Kraftstoffverbrauch positiv beeinflusst. Durch die beschriebenen Maßnahmen erreichte der Nfz-Motor knapp die Emissionsgrenzwerte von Euro III.

Erste Versuche der Fiedler Motoren Consulting GmbH Kiel (FMC) von Fiedler (1997) mit RME bei erhöhtem Einspritzdruck und variierendem Einspritzzeitpunkt deuteten für RME günstige NO_x-Abgaswerte bei gegenüber der Serie verspäteter Einspritzung und erhöhtem Einspritzdruck an. Da es der Firma FMC nicht möglich war, eine umfassende Abgasanalyse vorzunehmen, aber über den MWM-Versuchsmotor der Firma FMC der Einspritzzeitpunkt und der Einspritzdruck mit einfachen Mitteln variiert werden konnte, bot sich dieser Versuchsträger für erste systematische Testreihen an. Es war 1997 nicht möglich, von der Industrie einen modernen Motor mit hohem Einspritzdruck und der Möglichkeit der Verstellung des Einspritzzeitpunktes und des Einspritzdruckes zu erhalten. Für die grundsätzlichen Untersuchungen war dieses auch nicht zwingend notwendig. Ein im Herbst 1999 begonnenes Verbundvorhaben der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL), der Universitäten Magdeburg und Göttingen, der Fachhochschule Coburg und dem Ingenieurbüro Dr.-Ing. E. h. Syassen baut auf den im vorliegenden Kapitel vorgestellten Ergebnissen auf. Versuchsträger ist hier ein moderner KHD-Nutzfahrzeugmotor. Der Abschlussbericht wird 2001 vorliegen.

8.1 Versuchsaufbau

Die vorliegend vorgestellten Untersuchungen wurden am MWM-Versuchsmotor durchgeführt (s. Kapitel 5.1). Der Proband wurde in einem Messcontainer der Firma FMC an die Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft geliefert.

Die Motorleistung wurde über eine Wasserwirbelbremse der Firma Schenck (Darmstadt) abgenommen, die die Energie durch Wasser in Reibwärme umwandelt, bevor sie mit dem Wasser abgeführt wurde. Die stufenlose Regelung des Drehmoments erfolgte mittels eines Ventils, das den Wasserdurchfluss durch den Rotor variierte. Dieses Ventil wurde über einen elektrischen Stellmotor betätigt. Die Berechnung der Leistung erfolgt nach:

$$P_e = M_d \omega \quad (8.1)$$

$$M_d = mgr \quad (8.2)$$

$$\omega = \frac{2\pi U}{60} \quad (8.3)$$

$$P_e = \frac{M_d \pi n}{30} \quad (8.4)$$

g:	Erdbeschleunigung	[m/s ²]
ω:	Kreisfrequenz	[s ⁻¹]
M _d :	Drehmoment	[Nm]
m:	Anzeigenwert der Bremse	[kg]
r:	Hebelarmlänge	[m]
U:	Drehzahl	[min ⁻¹]
P _e :	effektive Leistung	[W]

Durch die Wahl der Hebelarmlänge von 0,974 m vereinfacht sich die Gl. (8.4) zur Berechnung der effektiven Leistung zu einer Zahlenwertgleichung:

$$P_e [kW] = \frac{m [kg] U [1/min]}{1000 [s^3/m^2 min]} \quad (8.5)$$

Gegenüber dem Serienzustand wurde der Motor in zwei Punkten verändert: Er wurde mit einem speziellen Oxidationskatalysator der Firma Oberland Mangold ausgerüstet, der nur für RME eingesetzt werden durfte (Kahlert, 1997). Zum anderen wurde der Motor von der Firma FMC zusätzlich mit einer Hochdruckeinspritzpumpe Typ HVD versehen, die den Serieneinspritzdruck (bei Volllast ca. 380 bar) deutlich erhöhte. Abbildung 8.1 zeigt das HVD-Einspritzsystem in schematischer Darstellung. Die Einspritzpumpe besitzt Pumpenelemente der Firma Bosch. Der Durchmesser des Pumpenkolbens beträgt 10 mm. Der Kraftstoff wird über einen Vorfilter mittels einer Hochdruck-Kraftstoffförderpumpe zu dem Saugraum der HVD-Einspritzpumpe gefördert. Der Vordruck ist für jede Drehzahl und Laststufe mittels einer Drossel auf einen konstanten Wert von bis zu 600 bar einstellbar. Der Saugraum wird mit diesem hohen Druck beaufschlagt, so dass das gesamte Druckniveau des Einspritzvorgangs um diesen Betrag erhöht wird. Der Federraum des Düsenhalters wird ebenfalls entsprechend beaufschlagt, da sonst auch zwischen den einzelnen Einspritzungen die Düsennadel öffnen würde. Mit der in Abbildung 8.1 gezeigten Anordnung lassen sich nach Herstellerangabe Einspritzdrücke von über 1000 bar erzeugen.

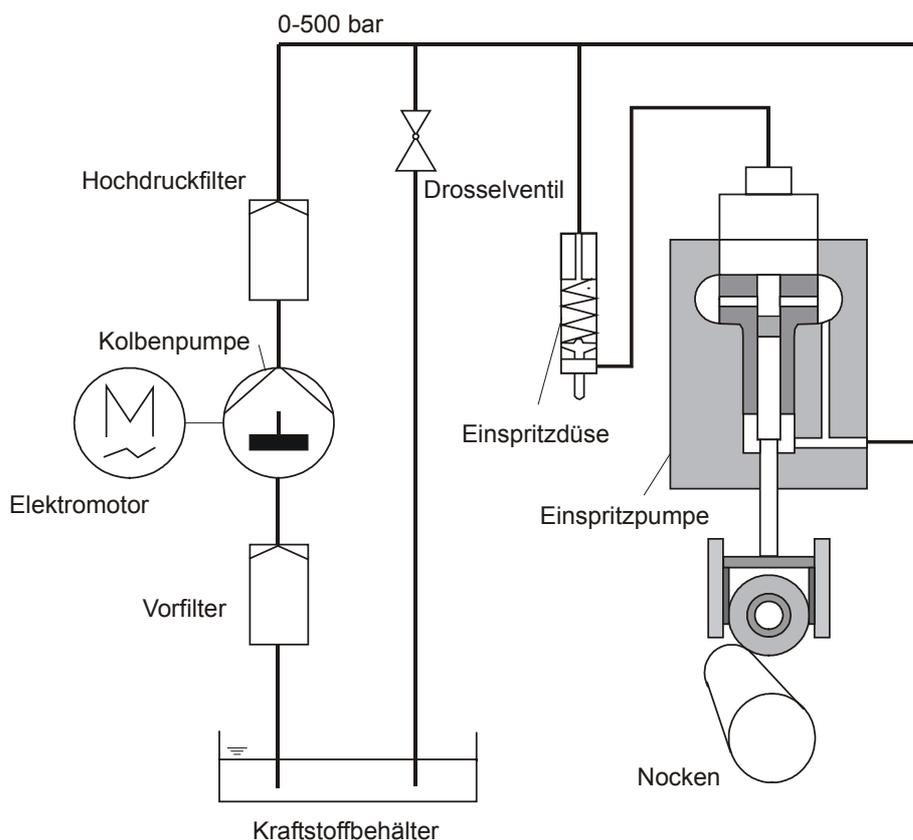


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung des Hochvordruck-Einspritzsystems

Aufgrund des dargestellten Zusammenhangs zwischen der NO_x - und der PM-Emission (NO_x/PM -trade off) wurde die Serieneinstellung des Versuchsmotors mit einem Brennbeginn von $6,5^\circ$ Kurbelwinkel (KW) vor dem oberen Totpunkt (o. T.) für RME auf den Zündzeitpunkt von 4° KW nach o. T. verstellt. Diese Werte wurden für beide Kraftstoffe in Voruntersuchungen ermittelt und als Kraftstoff spezifisch geeignet angesehen (Fiedler, 1997). Im Folgenden wird daher für RME der gegenüber dem frühen Brennbeginn von $6,5^\circ$ KW vor o. T. nach 4° KW nach o. T. verschobene Zündzeitpunkt als optimiert bezeichnet.

Das Messprogramm diente in erster Linie dazu, Potenziale der Motoroptimierung aufzuzeigen. Daher konnte auf einen vollständigen Motortestzyklus verzichtet werden. Somit wurden aus dem 13-Stufen-Test die Betriebspunkte 3, 6, 8 und 11 ausgewählt, die gewissermaßen als Eckpunkte des Kennfeldes angesehen werden können (s. Abbildung 3.3). Als Kraftstoffe wurden DK und RME in Markenqualität bezogen. Die Kennwerte der hauptsächlich verwendeten Chargen sind in Tabelle 6.9 gezeigt.

8.2 Mess- und Analyseverfahren

Die Messung der limitierten Komponenten erfolgte gemäß den in Kapitel 6.1 gegebenen Beschreibungen. Die Bestimmungen zur Partikelmassenverteilung

wurden aus verdünntem Abgas mittels eines auf 50°C vorgeheizten Impaktors vorgenommen (s. Kap. 7.2.1). Der Impaktor wurde je nach Betriebspunkt zwischen 15 und 30 Minuten belegt.

Da die Bestimmung des organisch löslichen Partikelmasseanteils durch Extraktion sehr Lösemittel aufwendig ist und zudem Laborkapazitäten bindet, wurde nach einem Schnellverfahren gesucht. Die Wahl fiel auf die Ausheizung bei 220°C über 24 Stunden im Trockenschrank. Der nach diesem Verfahren als organisch löslich angegebene Anteil ergibt sich aus der Differenzwägung nach jeweiliger Konditionierung der Filter vor und nach dem Ausheizen.

Diese Methode führt zu Ergebnissen, die mit Ergebnissen der etablierten Methode der 6-stündigen Soxhletextraktion mit Dichlormethan vergleichbar sind. Beide Methoden wurden miteinander verglichen, indem am Farymann-Versuchsmotor in ausgewählten Betriebspunkten mehrere Filter belegt wurden, von denen einige extrahiert und die übrigen ausgeheizt wurden. Bei dieser Vorgehensweise bleiben Belegungsfehler sowie Schwankungen des Motorbetriebs unberücksichtigt. Es zeigt sich, dass beide Methoden innerhalb des Wägefehlers ($0,1\text{ mg}$) akzeptable Ergebnisse liefern (Abbildung 8.2). Das Ausheizen ist somit sowohl bei DK als auch bei RME dazu geeignet, in Serienuntersuchungen eingesetzt zu werden, um orientierende Aussagen über die Zusammensetzung der Partikelmasse ableiten zu können.

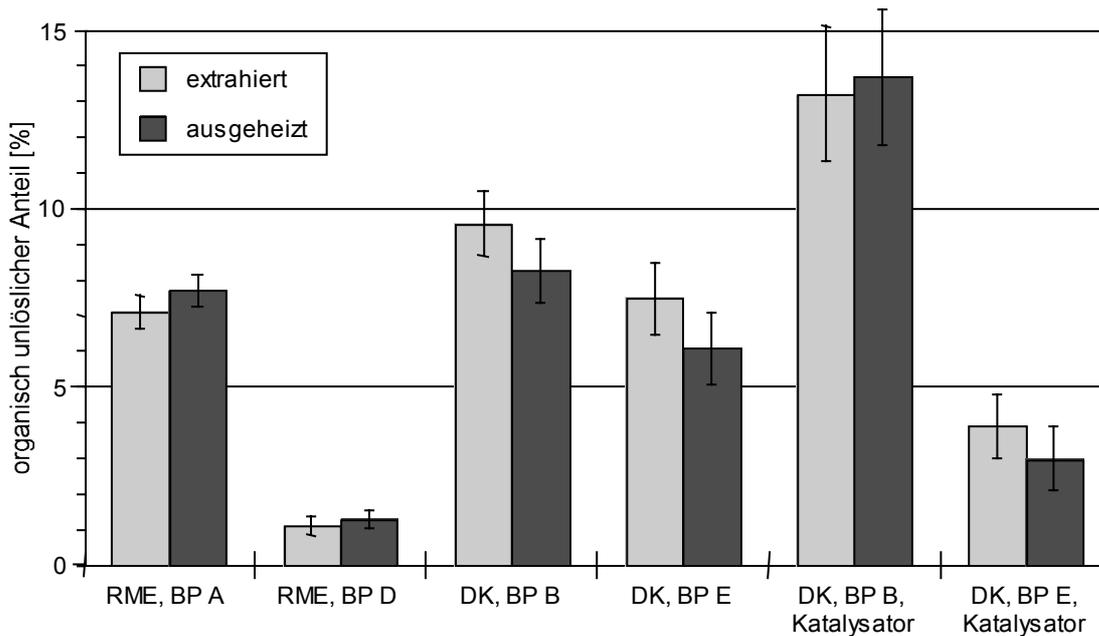


Abbildung 8.2: Organisch unlöslicher Anteil nach der Extraktion sowie nach der Ausheizung für die einzelnen Partikelmassen der unterschiedlichen Betriebspunkte des 5-Punkte-Tests für RME und Dieselkraftstoff. Die Belegung der Filter erfolgte für Dieselkraftstoff aus unverdünntem, für RME aus verdünntem Abgas; Farymann-Versuchsmotor

8.3 Ergebnisse und Diskussion

Bei der Durchführung der Messungen wurde deutlich, dass das HVD-System technisch noch nicht ausgereift war. Es kam daher oft zu Unterbrechungen der Messreihen. Die Störanfälligkeit des HVD-Systems führte aber leider auch dazu, dass RME mit Oxidationskatalysator im Projektrahmen mit Ausnahme des Betriebspunktes 8 bei 500 bar Vordruck nicht mehr bei der für RME gefundenen optimalen Einstellung der Einspritzung bei 4° Kurbelwinkel (KW) nach dem oberen Totpunkt (o. T.) getestet werden konnte.

Nach der Reparatur der HVD-Anlage waren insbesondere bei den Partikelemissionen deutliche Unterschiede vor und nach dem Defekt zu sehen. Während der Suche nach der Ursache wurden neben dem HVD-System auch Komponenten des Motors überarbeitet bzw. erneuert. Die Einzelheiten dazu finden sich bei Syassen et al. (1998).

Im Folgenden werden die Messwerte, die vor dem Defekt des HVD-Systems im Sommer ermittelt wurden, als Sommermessungen bezeichnet. Messungen die nach der Reparatur von HVD-System und Überarbeitung des Motors im Winter vorgenommen wurden, werden als Wintermessungen bezeichnet. Da der Messcontainer der Firma FMC auf dem Freigelände der FAL abgestellt wurde, konnte allerdings nicht abschließend geklärt werden, ob die Schwankungen auf motorische Gegebenheiten oder auf die jahreszeitlich bedingte unterschiedliche Temperatur und Feuchte der Ansaugluft zurückzuführen war. Letzteres wird

aber vermutet. Alle durchgeführten Messungen wurden mindestens zweifach wiederholt, so dass Mittelwerte mit Fehlerbreiten angegeben sind.

Abweichend von der Einteilung in Sommer- und Wintermessungen liegen für die Analysen mit gemeinsamem Einsatz von HVD-System und Oxidationskatalysator für Betriebspunkt 11 Daten nur nach der Reparatur des HVD-Systems und für Betriebspunkt 8 Messwerte nach der Reparatur des HVD-Systems und der Überarbeitung des Motors vor. Die Betriebspunkte, die aus zeitlichen Gründen nicht vermessen werden konnten, sind in den Abbildungen mit n. e. (nicht ermittelt) angegeben.

8.3.1 Partikel- und Stickoxidemissionen

Bei den Untersuchungen waren die Ergebnisse zu den Partikel- und Stickoxidemissionen wegen des sogenannten Dieseldilemmas (PM/NO_x-trade off) am wissenschaftlich interessantesten (s. Kapitel 4). Von diesen Messungen wurden – insbesondere für RME – relevante Aussagen über Kraftstoff spezifische Optimierungspotenziale erwartet. Die übrigen Emissionswerte waren von untergeordneter Bedeutung, da diese Komponenten katalytisch oxidativ entfernt werden können.

8.3.1.1 Partikelemissionen

Einfluss des HVD-Einspritzsystems

Abbildung 8.3 zeigt die spezifischen Partikelemissionen im Betriebspunkt 8 (Vollast) für den Originalzustand sowie für das HVD-System mit unterschiedlichen Vordrücken in Abhängigkeit von Kraftstoff und Abgasnachbehandlung. Neben den Partikelemissionen ist auch der organisch unlösliche Partikelanteil gezeigt.

Die angegebenen Fehlerbreiten sind die Standardabweichungen aus jeweils mindestens drei Einzelmessungen.

Im Originalzustand sind die spezifischen Partikelmassenströme im DK- und RME-Betrieb vergleichbar. Der organisch lösliche Partikelanteil beträgt bei RME ca. 30 % und liegt erwartungsgemäß über dem des DK-Partikulats (vgl. Kapitel 7.3 und 7.4).

Durch das HVD-Einspritzsystem und den verzögerten Brennbeginn werden für Dieselkraftstoff und

RME jeweils deutliche Absenkungen der Partikelemission erreicht. Die Partikelemission ist um so geringer, je höher der Einspritzdruck ist. Die Verwendung des HVD-Systems mit 500 bar Vordruck und spätem Einspritzbeginn hat auf die Partikelemissionen beider Kraftstoffe eine ähnliche Wirkung. Gegenüber den Emissionen bei Verwendung der Original-Einspritzpumpe reduziert das HVD-System bei einem Vordruck von 500 bar mit RME die Partikelemissionen um mindestens 90 %. Mit Dieselkraftstoff wird bei gleichen Einstellungen eine Reduktion um ca. 75 % erreicht. Auf die organisch unlöslichen Partikelfractionen wirkt sich die Druckerhöhung in ähnlicher Weise aus. Darüber hinaus ist festzustellen, dass bei Spätverstellung relativ zu DK die Partikelemissionen deutlich zu Gunsten von RME verschoben sind. Während im Serienzustand die Partikelemissionen beider Kraftstoffe in etwa in der gleichen Größenordnung liegen, bewirkt die Spätverstellung einen Unterschied von 40 bis 50 %.

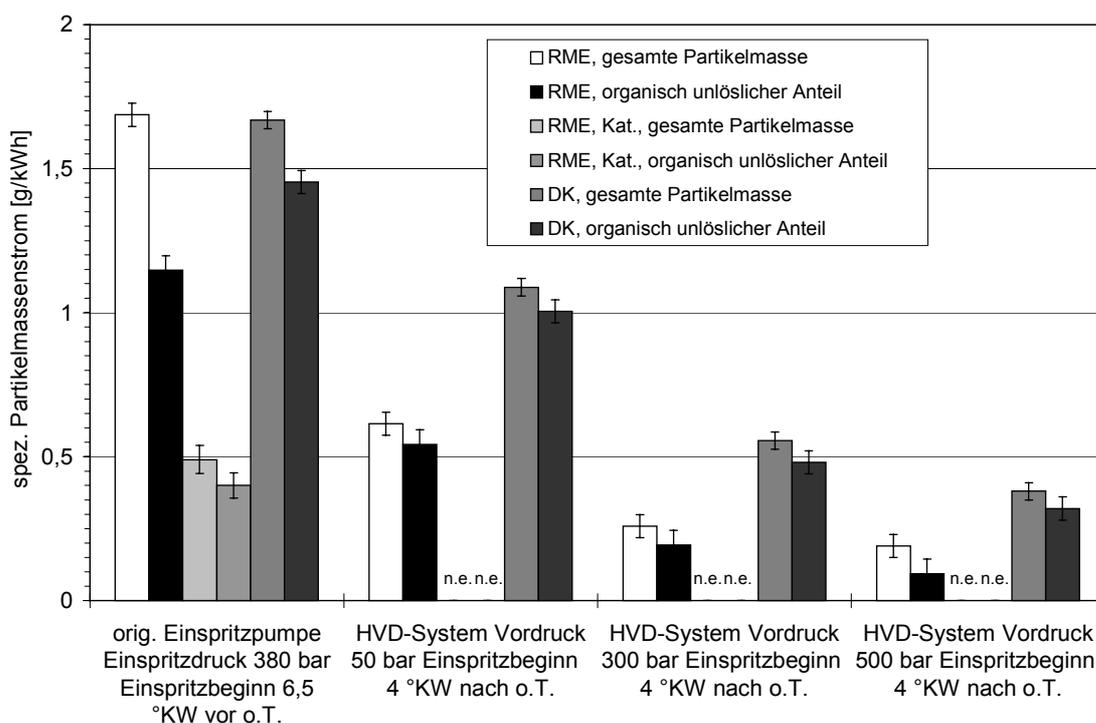


Abbildung 8.3: Spezifische Partikelmassenströme im Betriebspunkt 8 in Abhängigkeit des Vordruckes mit der dazugehörigen Fehlerbreite; MWM-Versuchsmotor

Abbildung 8.4 zeigt den Partikelmassenstrom in allen ausgewählten Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests. Die Messungen wurden mit RME und Dieselkraftstoff, mit Original-Einspritzpumpe und HVD-Einspritzsystem sowie mit und ohne Oxidationskatalysator durchgeführt.

Im RME-Betrieb reduzieren sich die Emissionen durch die Verwendung des HVD-Einspritzsystems gegenüber der Original-Einspritzpumpe um 60 % in Be-

triebspunkt 11, um 85 % in den Betriebspunkten 3 und 6 und um 90 % im Betriebspunkt 8. Bei der Verwendung von Dieselkraftstoff liegt die Reduktion durch das HVD-System gegenüber der Original-Einspritzpumpe mit 50 % im Betriebspunkt 11 und 75 % in den Betriebspunkten 6 und 8 etwas unterhalb der des RME-Betriebs. In Betriebspunkt 3 wurde mit HVD-Anlage und Dieselkraftstoff die Partikelemission nicht ermittelt.

Der Oxidationskatalysator reduziert bei der Verwendung der Original-Einspritzpumpe die Partikelemissionen um ca. 60 % in den vorgestellten Betriebspunkten. Die Partikelemissionen wurden nur in den Betriebspunkten 8 und 11 unter Verwendung von HVD-Einspritzpumpe und Oxidationskatalysator bestimmt. Dabei erreicht der Oxidationskatalysator im Betriebspunkt 11 einen Konvertierungsgrad von ca.

75 % und in Betriebspunkt 8 einen Konvertierungsgrad von mindestens 20 %.

Diese Ergebnisse zeigen für alle Betriebspunkte sowohl für RME als auch für DK eine partikelmasse-reduzierende Wirkung des HVD-Systems. Erwartungsgemäß trägt auch der Oxidationskatalysator zur Partikelminderung bei.

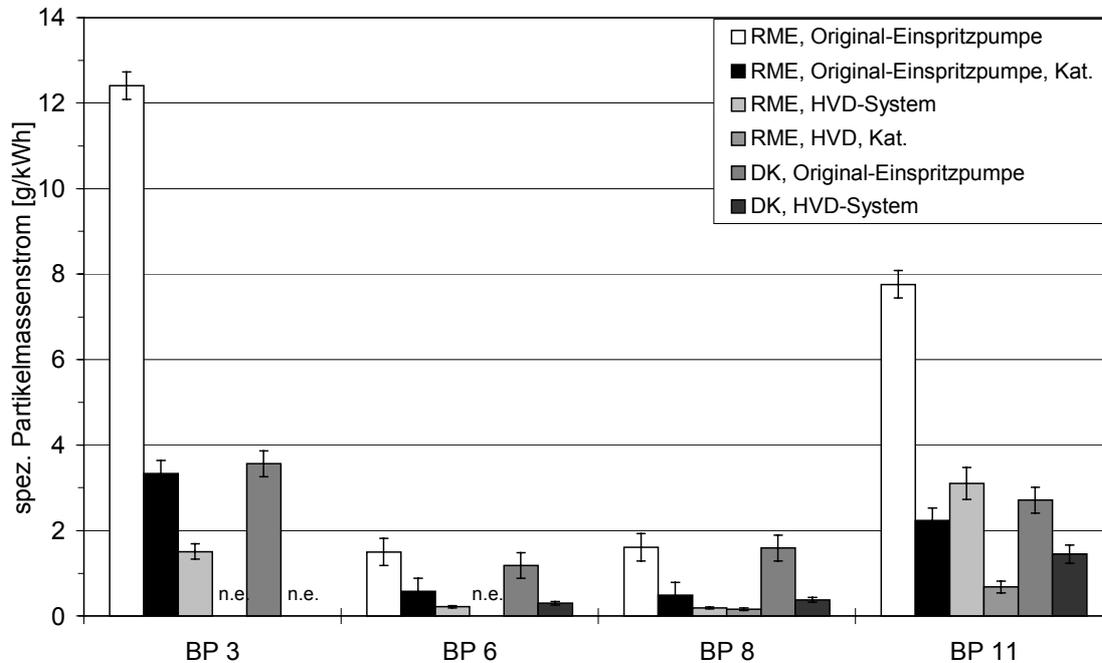


Abbildung 8.4: Spezifische Partikelmassenströme in ausgewählten Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests unter Verwendung der Original-Einspritzpumpe (Einspritzdruck 380 bar, Brennbeginn 6,5 °KW vor o. T.) und des HVD-Systems (500 bar Vordruck, Brennbeginn 4 °KW nach o. T.) mit der dazugehörigen Fehlerbreite; MWM-Versuchsmotor

Nach einem Defekt der HVD-Anlage im Spätsommer ergaben sich bei den darauf folgenden Untersuchungen der Partikelemissionen abweichende Ergebnisse. In Abbildung 8.5 wird dieser Sachverhalt dargestellt. Die Messergebnisse für die spezifischen Partikelmassenströme im RME-Betrieb sind von 0,19 g/kWh auf 0,43 g/kWh angestiegen, welches einem Anstieg auf ca. 250 % entspricht. Durch die Ausheizung der Filter konnte festgestellt werden, dass die Zunahme des organisch löslichen Anteils der Partikel erheblich war. Der spezifische Massenstrom der organisch unlöslichen RME-Partikelfraktion blieb da-

gegen in derselben Größenordnung und lag weiterhin bei 0,1 g/kWh.

Im Abschlussbericht des Vorhabens ist darüber hinaus niedergelegt, dass die Unterschiede zwischen Sommer- und Wintermessungen besonders bei Betriebspunkten mit hoher Last (Betriebspunkte 6 und 8) zu Tage traten. Im Schwachlastbereich war der jahreszeitliche Unterschied weniger auffällig (Syassen et al., 1998). Ohne ergänzende Untersuchungen kann dazu jedoch keine wissenschaftlich belastbare Aussage formuliert werden.

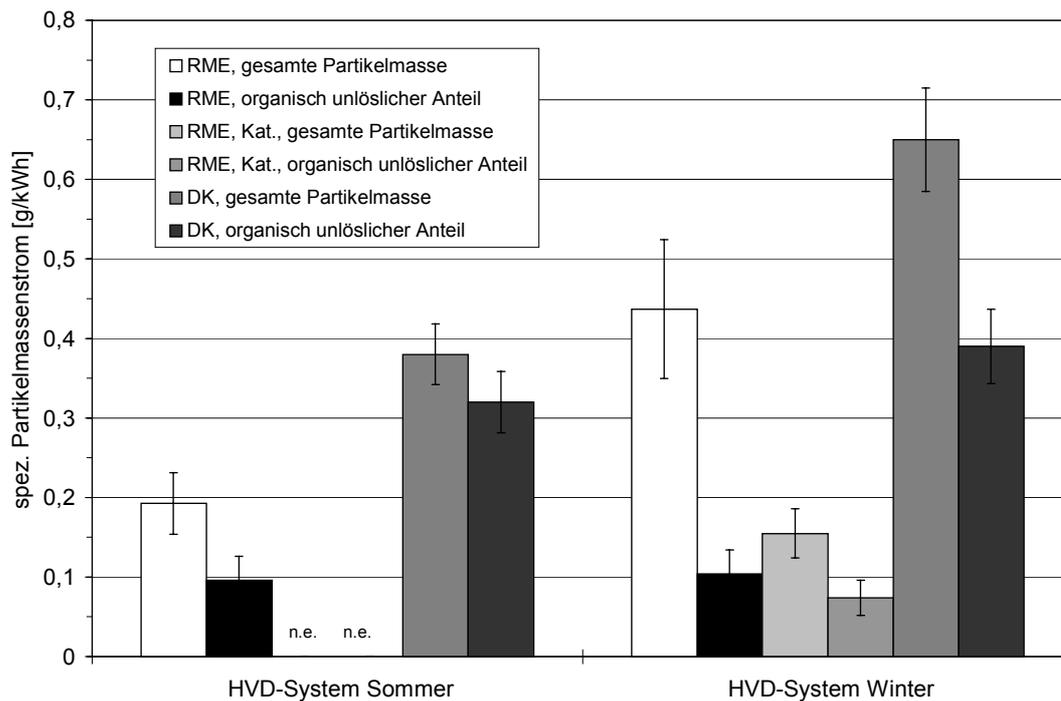


Abbildung 8.5: Vergleich der spezifischen Partikelmassenströme mit dem HVD-System (500 bar Vordruck, Brennbeginn 4 °KW nach o. T.) vom Sommer und vom Winter im Betriebspunkt 8 mit der dazugehörigen Fehlerbreite; MWM-Versuchsmotor

Betriebspunktabhängiger Konvertierungsgrad des Oxidationskatalysators

Abbildung 8.6 zeigt für DK und RME unter motorischen Originalbedingungen die spezifischen Partikelmassenströme in den ausgewählten Betriebspunkten. Besonders auffällig ist die hohe Partikelemission bei RME im Teillastbetrieb (Betriebspunkte 3 und 11). Der organisch unlösliche Anteil dieser Partikeln liegt jedoch unterhalb denen der Vollastbetriebspunkte. Dieses ist vermutlich auf den hohen Siedebeginn von RME zurückzuführen. Erst bei hoher motorischer Last sind die Temperaturen ausreichend hoch für eine vollständigere Verbrennung von RME.

Der Emissionsmassenstrom der organisch unlöslichen Partikelfraktion ist mit Ausnahme von Betriebspunkt 3 bei RME kleiner als bei DK. Allerdings ist für beide Kraftstoffe im Teillastbetrieb kaum eine organisch unlösliche Partikelemission feststellbar.

Der Oxidationskatalysator wird gemäß der Herstellerangabe nur bei der Verwendung von RME eingesetzt. In den Teillastbetriebspunkten 3 und 11 reicht

die Temperatur des Abgases vermutlich nicht aus, um den Oxidationskatalysator optimal zu nutzen. Daher sind die dort erzielten Konversionsraten der organisch löslichen Partikelfraktion niedriger. Allerdings ist in allen geprüften Betriebspunkten eine Absenkung der Partikelemissionen von mindestens 60 % gegenüber dem Betrieb ohne Oxidationskatalysator festzustellen. Ein interessantes Detail ist die temperaturabhängige Konversion durch den Oxidationskatalysator. In den Betriebspunkten mit geringerer motorischer Last und Abgastemperatur gelingt dem Oxidationskatalysator nicht die vollständige Konversion des organisch löslichen Partikelanteils. Dies erfolgt erst in den Betriebspunkten 6 und 8. Aber auch zwischen diesen ist ein erheblicher Unterschied feststellbar. Bei höchster Last (Betriebspunkt 8) konvertiert der Katalysator neben dem organisch löslichen Anteil auch Ruß. Dieses verdeutlicht anschaulich die Notwendigkeit der Abstimmung von Kraftstoff, Einspritzung und Abgasnachbehandlung.

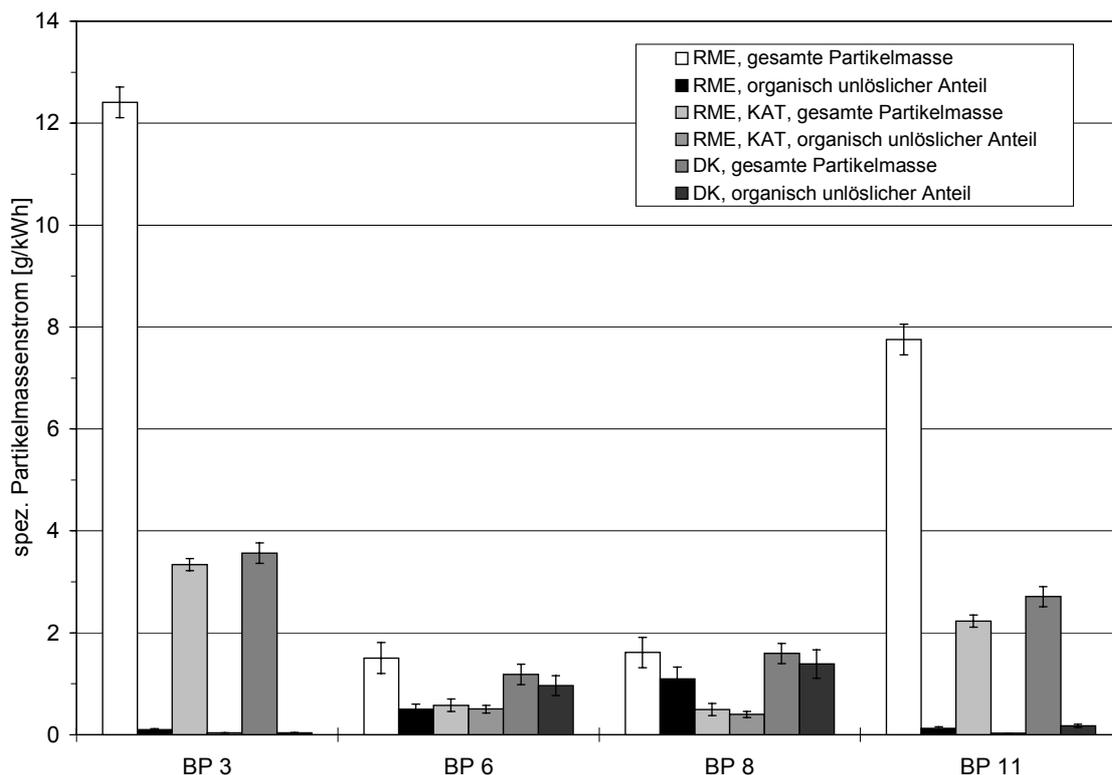


Abbildung 8.6: Spezifische Partikelmassenströme bei ausgewählten Betriebspunkten unter Verwendung der Original-Einspritzpumpe (Einspritzdruck 380 bar, Brennbeginn 6,5 °KW vor o. T.) mit der dazugehörigen Fehlerbreite; MWM-Versuchsmotor

Schwärzungszahl

Die Schwärzungszahl nach Bosch ist für die ausgewählten Betriebspunkte in Abbildung 8.7 dargestellt. Bei der Messung der Schwärzungszahl treten hohe Standardabweichungen auf, so dass geringere Unterschiede nur als Tendenzen betrachtet werden dürfen.

In den Betriebspunkten 6 und 8 wird der meiste Ruß emittiert. Die Schwärzung der Filter ist dementsprechend stark. Mit der Original-Einspritzpumpe und RME ist gegenüber DK eine geringere Schwärzung festzustellen. Die Abnahme beträgt im Betriebspunkt 6 ca. 10 % und im Betriebspunkt 8 ca. 30 %.

Der Einsatz des HVD-Systems bei 500 bar Vordruck mindert die Schwärzung gegenüber der Original-Einspritzpumpe besonders deutlich im Vollastbe-

reich (85 % im Betriebspunkt 6 bzw. 45 % im Betriebspunkt 8). Gegenüber der Wirkung des HVD-Systems ist die des Oxidationskatalysators geringer. Mit Original-Einspritzpumpe nimmt die Schwärzung durch den Oxidationskatalysator bei Vollast im Betriebspunkt 6 um 20 % und im Betriebspunkt 8 um 10 % ab. Diese Tendenzen entsprechen den Trends der Partikelmassenströme. Die Zahlenwerte verdeutlichen jedoch, dass eine Berechnung der Partikelmasse aus der Schwärzungszahl misslingt.

In den Teillastbetriebspunkten 3 und 11 ist bei allen Modifikationen des Motors nur eine sehr geringe Schwärzung vorhanden, so dass sich Messfehler stark auf das Messergebnis auswirken. Trotzdem sind die Tendenzen, die sich bei den Betriebspunkten 6 und 8 ergeben, auch hier zu erkennen.

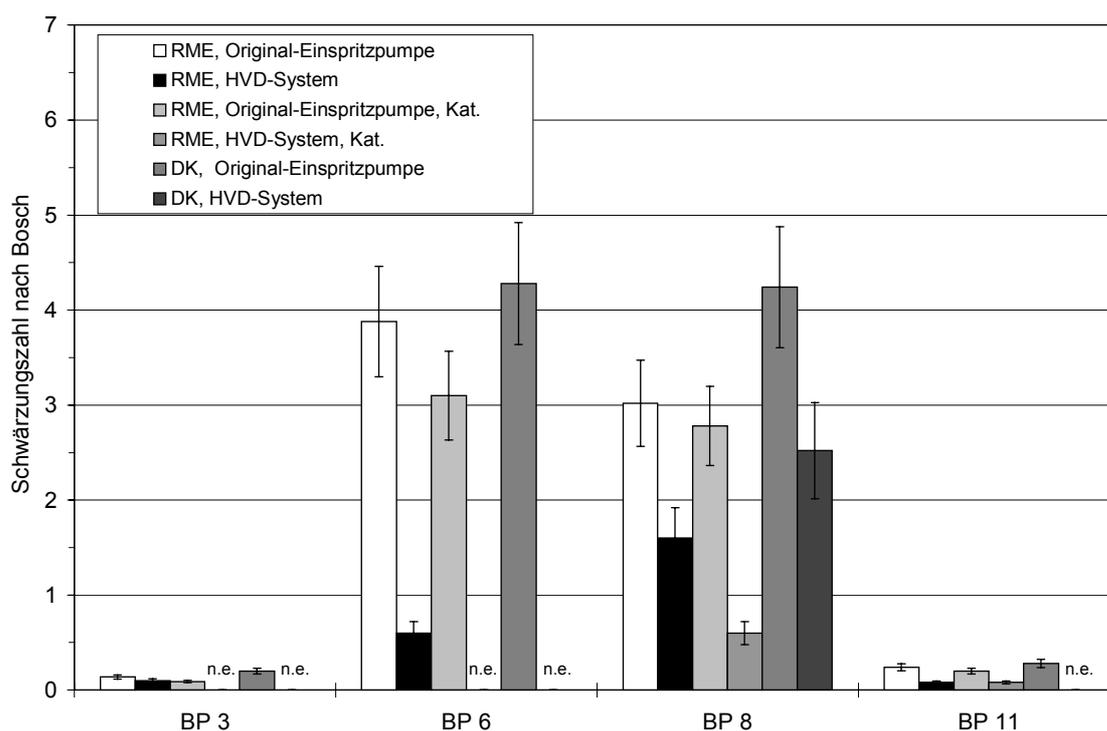


Abbildung 8.7: Schwärzungszahlen nach Bosch in ausgewählten Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests unter Verwendung der Original-Einspritzpumpe (Einspritzdruck 380 bar, Brennbeginn 6,5 °KW vor o. T.) und des HVD-Systems (500 bar Vordruck, Brennbeginn 4 °KW nach o. T.) mit der dazugehörigen Fehlerbreite; MWM-Versuchsmotor

Partikelmassenverteilung

In den Abbildungen 8.8 bis 8.11 sind die mittels Niederdruckkaskaden-Impaktor (s. Kapitel 7.2.1) ermittelten Partikelmassenverteilungen für RME und DK bei Verwendung der Original-Einspritzpumpe dargestellt. Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus jeweils fünf Messungen. Wenn bei einer Impaktorstufe keine Gewichtszunahme ermittelt werden konnte, obwohl eine Schwärzung der Impaktorfolien auftrat, wurde eine Belegung von 0,1 mg angenommen. Es zeigt sich, dass bei dem MWM-Versuchsmotor das Partikelgrößenspektrum in den Betriebspunkten 6 und 8 bei Verwendung von RME gegenüber DK zu größeren Partikeln verschoben ist. So liegt bei RME das Maximum der Größenverteilung bei einem mittleren aerodynamischen Durchmesser von 180 nm gegenüber 87 nm beim Einsatz von DK (Abbildungen 8.8 und 8.9). In den Teillastbetriebspunkten 3 und 11 ist sowohl bei RME als auch bei DK das Größenspektrum zu kleineren Partikeln verschoben (Abbildungen 8.10 und 8.11). Es ist aber für DK immer noch eine

Verschiebung der Partikelmassenverteilung zu kleineren Partikeln festzustellen. Die Maxima des mittleren aerodynamischen Durchmessers verschieben sich von 42 nm (Betriebspunkt 11) bzw. 87 nm (Betriebspunkt 3) für RME zu der kleinsten Impaktorstufe mit einem mittleren aerodynamischen Durchmesser von 21 nm für DK. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Maximum der abgeschiedenen Partikelmassen bei RME gegenüber DK zu größeren mittleren aerodynamischen Durchmessern verschoben ist.

Mit Blick auf die aktuelle Diskussion der Partikelmassenverteilung lassen sich für den MWM-Versuchsmotor leichte Vorteile im RME-Betrieb feststellen. Verglichen mit den zuvor erzielten Ergebnissen am Farymann-Versuchsmotor (s. Kapitel 7.3.1.1) und am Fendt-Schlepper (I) (s. Kapitel 7.4.1) wird jedoch deutlich, dass Verallgemeinerungen zu Gunsten eines Kraftstoffs zum jetzigen Zeitpunkt unzulässig sind. Vielmehr deutet sich an, dass das Verteilungsspektrum motorcharakteristisch sein könnte. Somit besteht hier weiterer Forschungsbedarf.

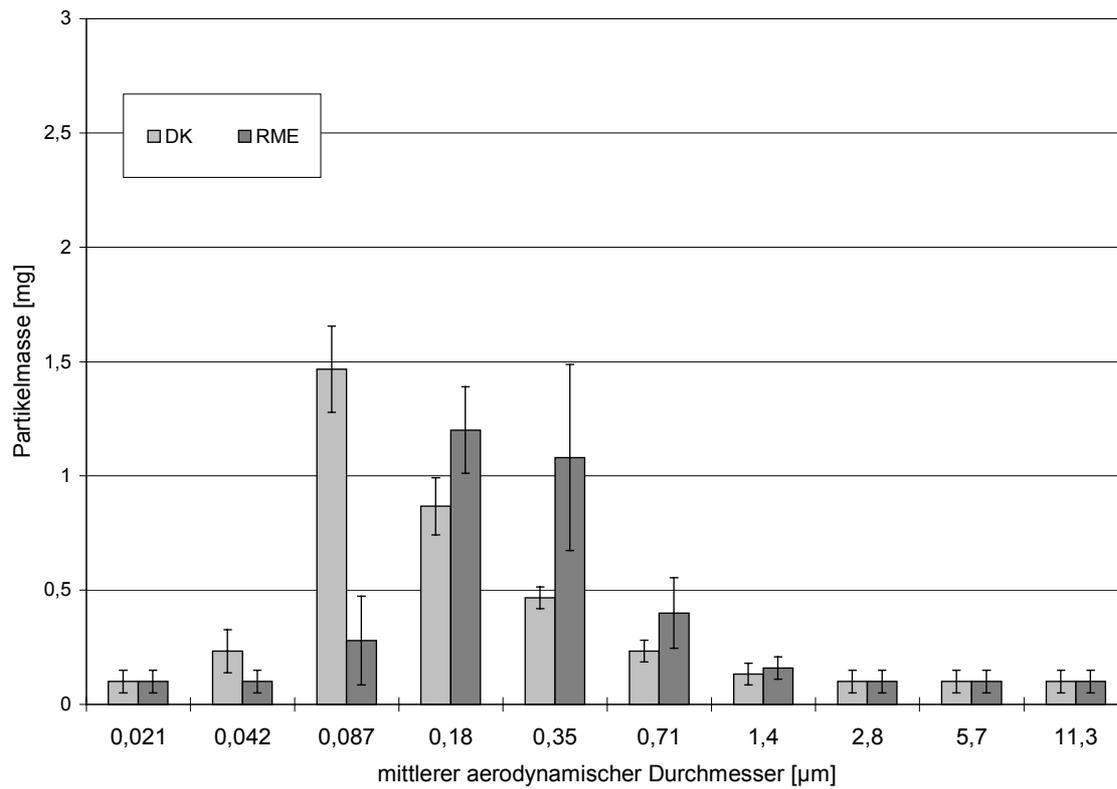


Abbildung 8.8: Partikelmassenverteilung aus dem Abgas des Betriebspunktes 6 bei Original-Einspritzpumpe mit der dazugehörigen Fehlerbreite; MWM-Versuchsmotor

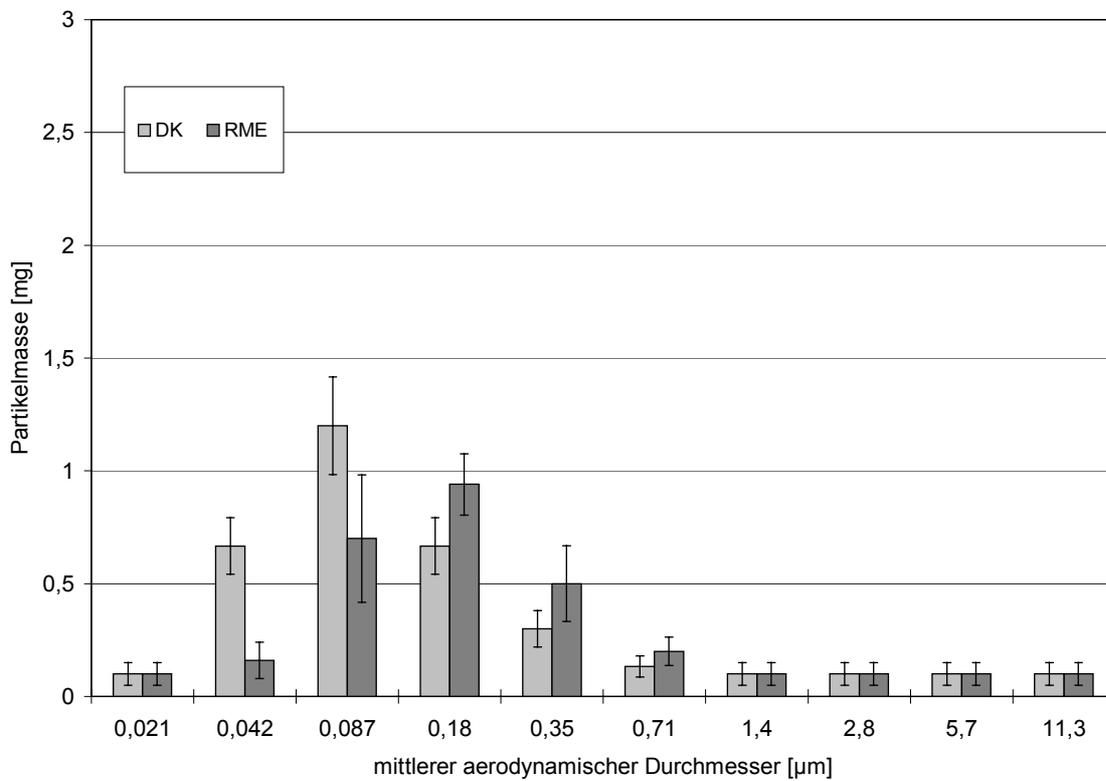


Abbildung 8.9: Partikelmassenverteilung aus dem Abgas des Betriebspunktes 8 bei Original-Einspritzpumpe mit der dazugehörigen Fehlerbreite; MWM-Versuchsmotor

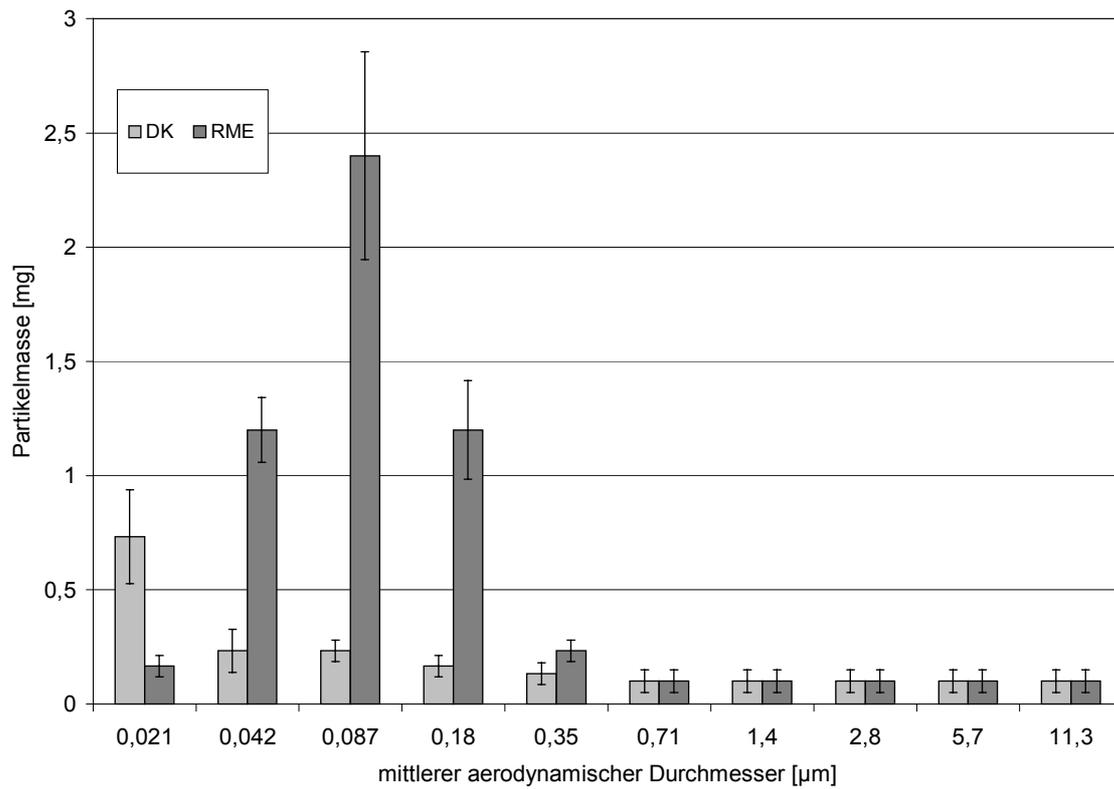


Abbildung 8.10: Partikelmassenverteilung aus dem Abgas des Betriebspunktes 3 bei Original-Einspritzpumpe mit der dazugehörigen Fehlerbreite; MWM-Versuchsmotor

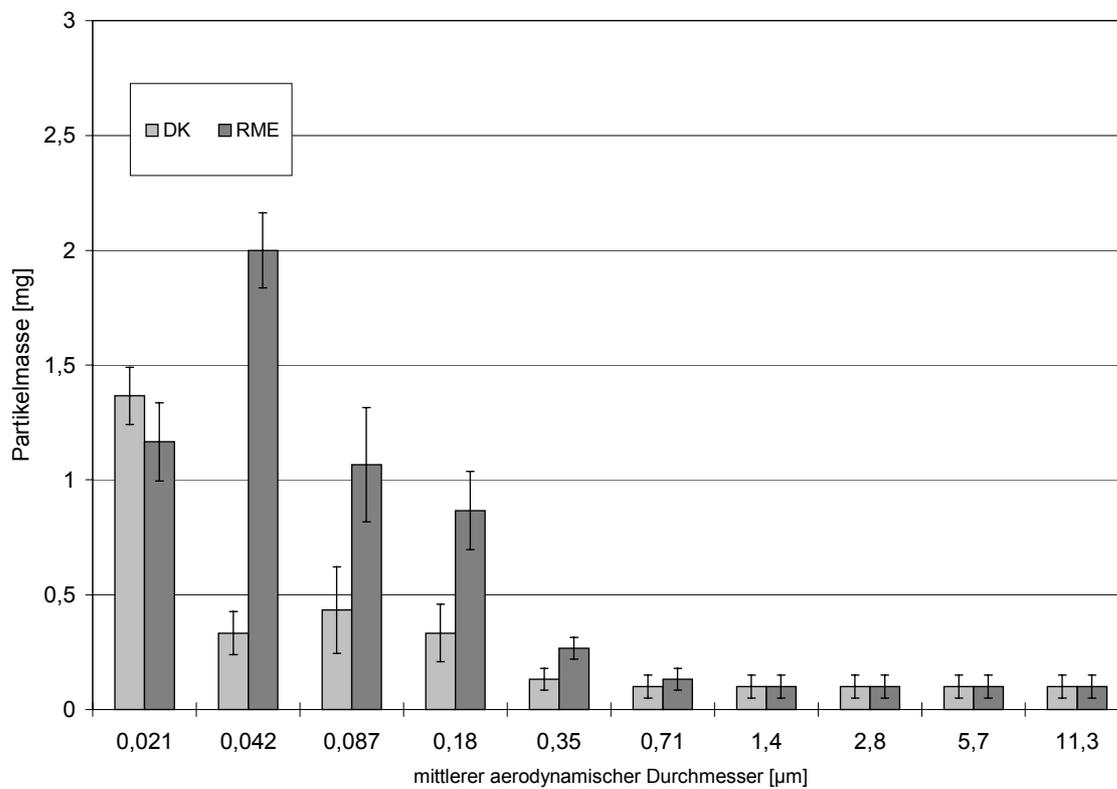


Abbildung 8.11: Partikelmassenverteilung aus dem Abgas des Betriebspunktes 11 bei Original-Einspritzpumpe mit der dazugehörigen Fehlerbreite; MWM-Versuchsmotor

8.3.1.2 Stickoxidemissionen

Abbildung 8.12 zeigt die Massenströme der Stickoxidemissionen für verschiedene Szenarien. Durch das HVD-Einspritzsystem bei 500 bar Vordruck und spätem Einspritzbeginn wird für beide Kraftstoffe eine Verringerung der NO_x -Emissionen erreicht. Sie liegt für RME zwischen 35 % (Betriebspunkte 6 und 8) und 45 % (Betriebspunkte 3 und 11) und für DK zwischen 15 % (Betriebspunkt 6) und 50 % (Betriebspunkt 11).

Diese Minderung deutet an, dass der Grenzwert der EURO III Norm mit 5 g/kWh im 13-Stufen-Test mit dem geprüften Motor auch mit HVD-System nicht zu erreichen ist. Eine weitere Veränderung des Brennbeginns in Richtung spät könnte die NO_x -Emissionen nur zu dem Preis höherer Partikelmassenströme und eines Anstiegs des Kraftstoffverbrauches senken.

In den Betriebspunkten 3, 6 und 8 nehmen mit der Original-Einspritzpumpe die Stickoxidemissionen durch den Oxidationskatalysator um ca. 10 % ab. Im Betriebspunkt 11 ist dagegen mit Oxidationskatalysa-

tor ein Anstieg von etwa 10 % festzustellen. Im Betriebspunkt 8 bewirken HVD-System und Oxidationskatalysator eine Abnahme von 10 %, wohingegen im Betriebspunkt 11 keine Änderung eintritt. Zu beachten ist hier die Fehlerbreite der Messwerte. Der Einfluss des Oxidationskatalysators liegt zum Teil innerhalb der Standardabweichung der Messwerte.

In Abbildung 8.13 werden Sommer- und Wintermessungen verglichen. Im Gegensatz zu den Partikelmessungen (s. Kapitel 8.3.1.1) wird kein Einfluss der Jahreszeit offensichtlich.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich die Hochdruckeinspritzung NO_x -mindernd auswirkt. Dieses betrifft RME und DK im gleichen Maße. Der Vorteil der Hochdruckeinspritzung kommt aber bei RME insbesondere bei den Partikelemissionen zum Ausdruck. Dort werden Emissionsniveaus erreicht, die eine systematischere Variation von Einspritzzeitpunkt und Einspritzdruck nahe legen, um durch motorische Maßnahmen die Verbrennung von RME emissionsseitig zu optimieren.

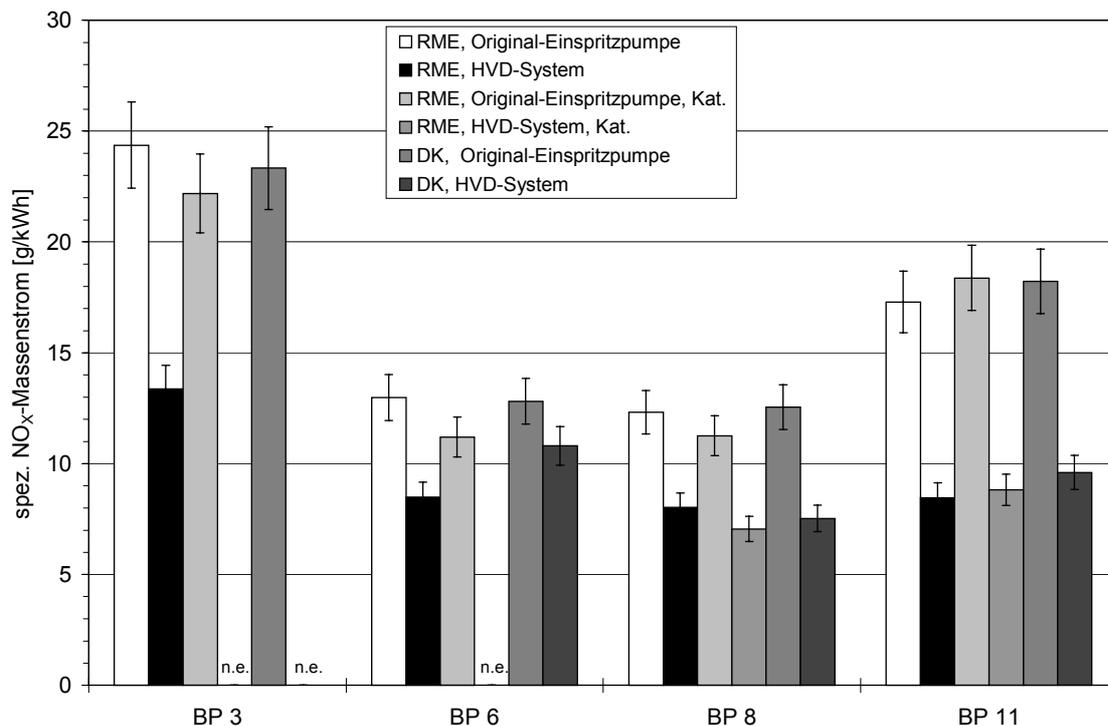


Abbildung 8.12: Spezifische NO_x -Massenströme in ausgewählten Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests unter Verwendung der Original-Einspritzpumpe (Einspritzdruck 380 bar, Brennbeginn 6,5 °KW vor o. T.) und des HVD-Systems (500 bar Vordruck, Brennbeginn 4 °KW nach o. T.) mit der dazugehörigen Fehlerbreite; MWM-Versuchsmotor

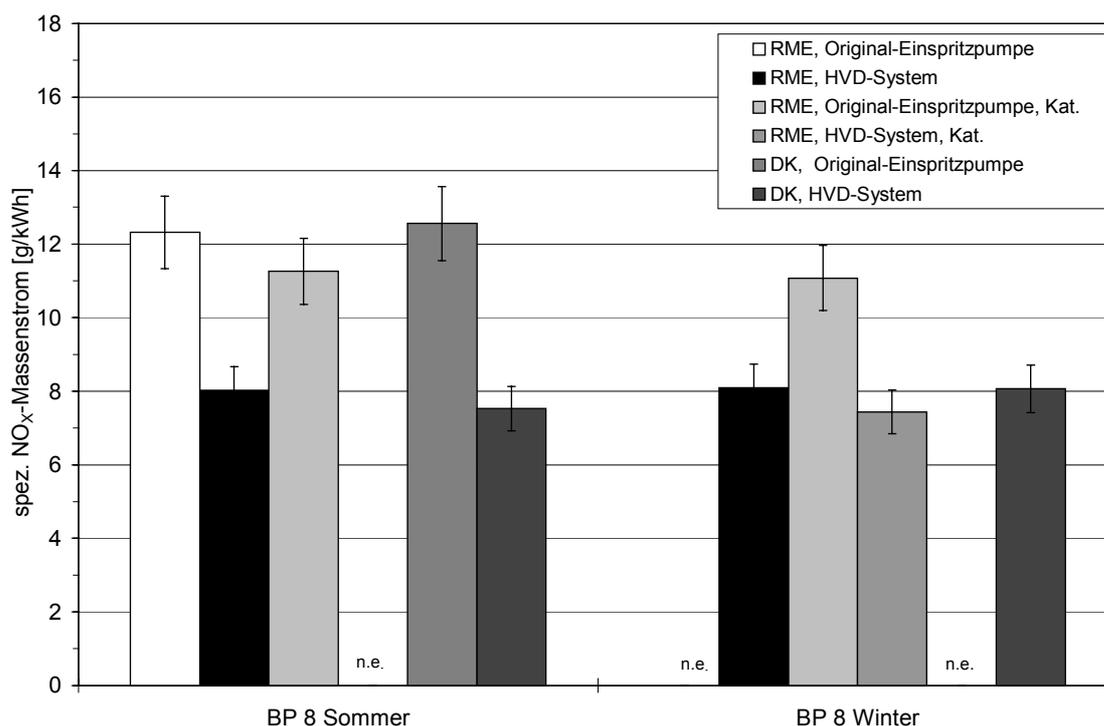


Abbildung 8.13: Vergleich der NO_x-Massenströme vom Sommer und vom Winter im Betriebspunkt 8 unter Verwendung der Original-Einspritzpumpe (Einspritzdruck 380 bar, Brennbeginn 6,5 °KW vor o. T.) und des HVD-Systems (500 bar Vordruck, Brennbeginn 4 °KW nach o. T.) mit der dazugehörigen Fehlerbreite; MWM-Versuchsmotor

8.3.2 Kohlenmonoxidemissionen

Abbildung 8.14 zeigt die spezifischen Kohlenmonoxidmassenströme für verschiedene Szenarien. Mit RME bewirkt das HVD-Einspritzsystem gegenüber der Original-Einspritzpumpe ohne Oxidationskatalysator in den Betriebspunkten 3 und 6 eine Absenkung der CO-Emissionen um ca. 45 %. In den Betriebspunkten 8 und 11 wird dagegen mehr CO emittiert.

Bei DK steigen die CO-Emissionen in den Betriebspunkten 6 und 8 mit HVD-Einspritzsystem an. Im Betriebspunkt 6 nehmen die Emissionen um ca. 20 % und im Betriebspunkt 8 um ca. 40 % zu. Dagegen werden sie im Teillastbetriebspunkt 11 um ca. 30 % gesenkt.

Im Originalzustand vermindert der Oxidationskatalysator die CO-Emissionen im Betriebspunkt 3 um ca. 55 %, im Betriebspunkt 11 um ca. 75 %, im Betriebspunkt 8 um ca. 80 % und im Betriebspunkt 6 um

90 %. Damit ist die ermittelte Konversion geringer als die vom Katalysatorhersteller angegebene von 99 % (Kahlert, 1997). In den Teillastbetriebspunkten 3 und 11 sind dafür sehr wahrscheinlich die niedrigeren Abgastemperaturen der Grund.

Mit HVD-System und Oxidationskatalysator sind bei RME die CO-Emissionen in den Betriebspunkten 8 und 11 günstiger. Im Betriebspunkt 8 wird eine Konversion von über 90 % und in dem Betriebspunkt 11 eine Konversion von 99 % erreicht.

Der Grenzwert der EURO III Norm (≤ 2 g/kWh) wird mit Oxidationskatalysator und RME für beide Einspritzsysteme in den Betriebspunkten 6 und 8 erreicht. Das HVD-System mit Oxidationskatalysator und RME führt in den Betriebspunkten 8 und 11 sogar zu einer deutlichen Unterschreitung. Die Betriebspunkte 3 und 6 wurden nicht mit HVD-System und Oxidationskatalysator geprüft.

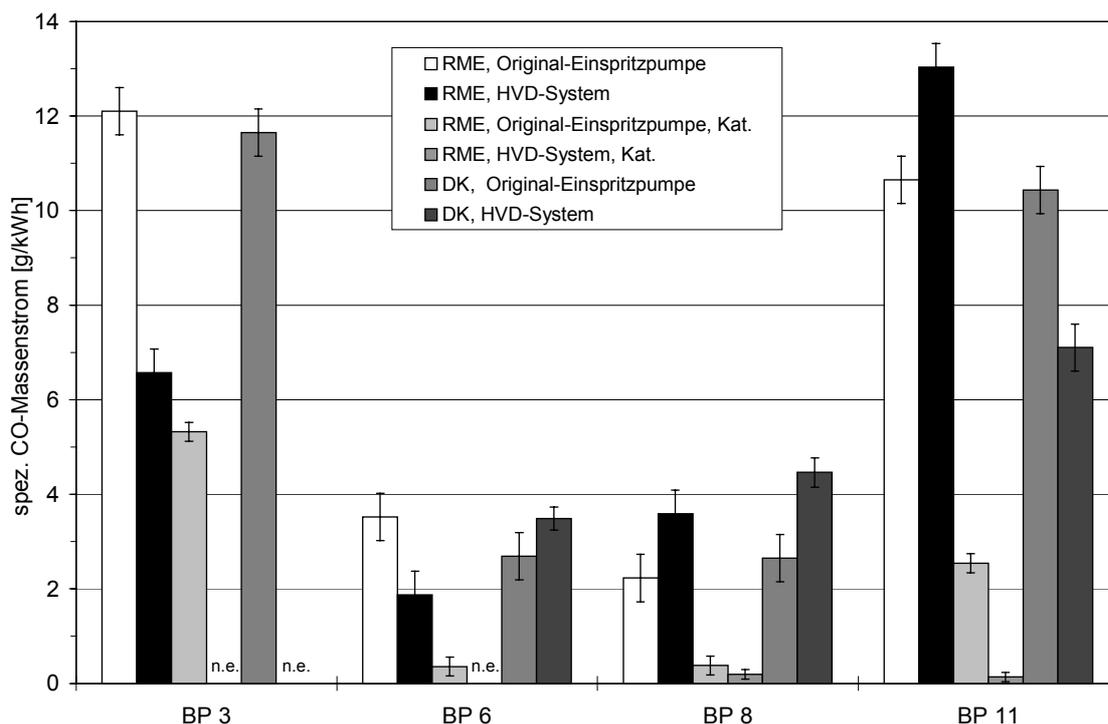


Abbildung 8.14: Spezifische CO-Massenströme in ausgewählten Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests unter Verwendung der Original-Einspritzpumpe (Einspritzdruck 380 bar, Brennbeginn 6,5 °KW vor o. T.) und des HVD-Systems (500 bar Vordruck, Brennbeginn 4 °KW nach o. T.) mit der dazugehörigen Fehlerbreite; MWM-Versuchsmotor

Kohlenwasserstoffemissionen

Abbildung 8.15 zeigt die HC-Emissionen für verschiedene Versuchsansätze. Im RME-Betrieb der Original-Einspritzpumpe werden gegenüber DK in den Betriebspunkten 3 und 6 die HC-Emissionen um mehr als 30 % und in den Betriebspunkten 8 und 11 um mehr als 40 % gesenkt. Dies steht im Gegensatz zu den bei RME-Betrieb z. T. erhöhten Emissionen der organisch löslichen Partikelfraktion. Möglicherweise ist diese Diskrepanz durch das unterschiedliche Siedeverhalten der Kraftstoffe begründet (s. Kapitel 8.1), denn bei einer unvollständigen Verbrennung werden auch viele der niedriger siedenden Bestandteile des Dieselmotors im FID detektiert. Die RME-Komponenten siedeln hingegen zu mehr als 90 % oberhalb von 300 °C und können teilweise in den lediglich auf 190 °C beheizten Probenahmeleitungen und Filtern des FID kondensieren. Sie erreichen somit nicht den FID.

Im Vergleich zu der Original-Einspritzpumpe ergeben sich für das HVD-System im RME-Betrieb HC-

Absenkungen von ca. 70 % in den Betriebspunkten 3 und 6, von ca. 40 % im Betriebspunkt 11 und von ca. 25 % im Betriebspunkt 8 (Abbildung 8.15). Für DK werden unter gleichen Bedingungen Minderungen von mehr als 50 % in den Betriebspunkten 6 und 8 und von ca. 25 % im Betriebspunkt 11 festgestellt. Im Originalzustand bewirkt der Oxidationskatalysator bei RME in den Betriebspunkten 3, 8 und 11 eine Reduktion von ca. 50 %. Im Betriebspunkt 6 werden sogar 83 % erzielt. Mit HVD-System beträgt die Konversion im Betriebspunkt 8 83 % und im Betriebspunkt 11 75 %. Der gemessene Konversionsgrad des Oxidationskatalysators entspricht damit nicht ganz den Angaben des Katalysatorherstellers von 90 % (Kahlert, 1997).

Mit der HVD-Anlage ohne Oxidationskatalysator werden die Grenzwerte von EURO III (< 0,6 g/kWh) erfüllt. Die Original-Einspritzpumpe mit Oxidationskatalysator überschreitet den Wert der EURO III Norm nur im Betriebspunkt 3, in den Betriebspunkten 6, 8 und 11 werden die Grenzwerte unterschritten.

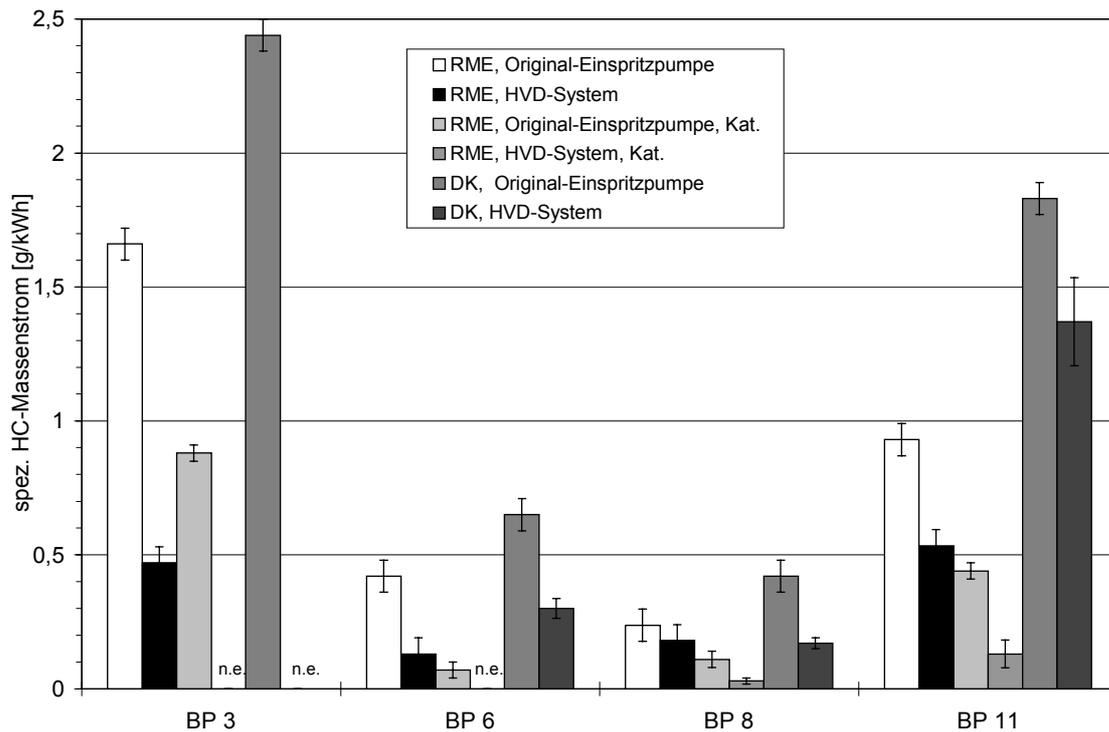


Abbildung 8.15: Spezifische HC-Massenströme in ausgewählten Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests unter Verwendung der Original-Einspritzpumpe (Einspritzdruck 380 bar, Brennbeginn 6,5 °KW vor o. T.) und des HVD-Systems (500 bar Vordruck, Brennbeginn 4 °KW nach o. T.) mit der dazugehörigen Fehlerbreite; MWM-Versuchsmotor

Aldehyd- und Ketonemissionen

Die Carbonyle wurden mit der Original-Einspritzpumpe mit und ohne Oxidationskatalysator in allen vier Betriebspunkten bestimmt. Mit der HVD-Anlage konnten auf Grund technischer Defekte lediglich die Betriebspunkte 8 und 11 im RME-Betrieb untersucht werden. DK-Messungen mit HVD-System waren nicht möglich. Abbildung 8.16 zeigt das Ergebnis.

Im Originalzustand führt RME zu einer Erhöhung der Aldehydemission. Sie liegt in den Betriebspunkten hoher Last um 30 % und erreicht im Teillastbereich 160 %. Mit Oxidationskatalysator ergibt sich bei hoher Last und damit bei hoher Temperatur eine

Konversion von ca. 95 %. In den Teillastbetriebspunkten werden 55 – 70 % erreicht. Die Betriebspunkte 8 und 11 wurden auch mit HVD-Anlage und Oxidationskatalysator vermessen. Dabei zeigte sich im Volllastpunkt kein Einfluss des HVD-Systems. Im Teillastpunkt 11 wirkt sich das HVD-System positiv auf das Ergebnis aus. Es kann angenommen werden, dass im Volllastbetrieb die hohen Arbeitstemperaturen sowohl zu einer geringeren Carbonylemission führen als auch den guten Katalysatorwirkungsgrad bedingen. Der Vorteil des HVD-Systems liegt wie bei den übrigen Abgaskomponenten in einer Emissionsabsenkung.

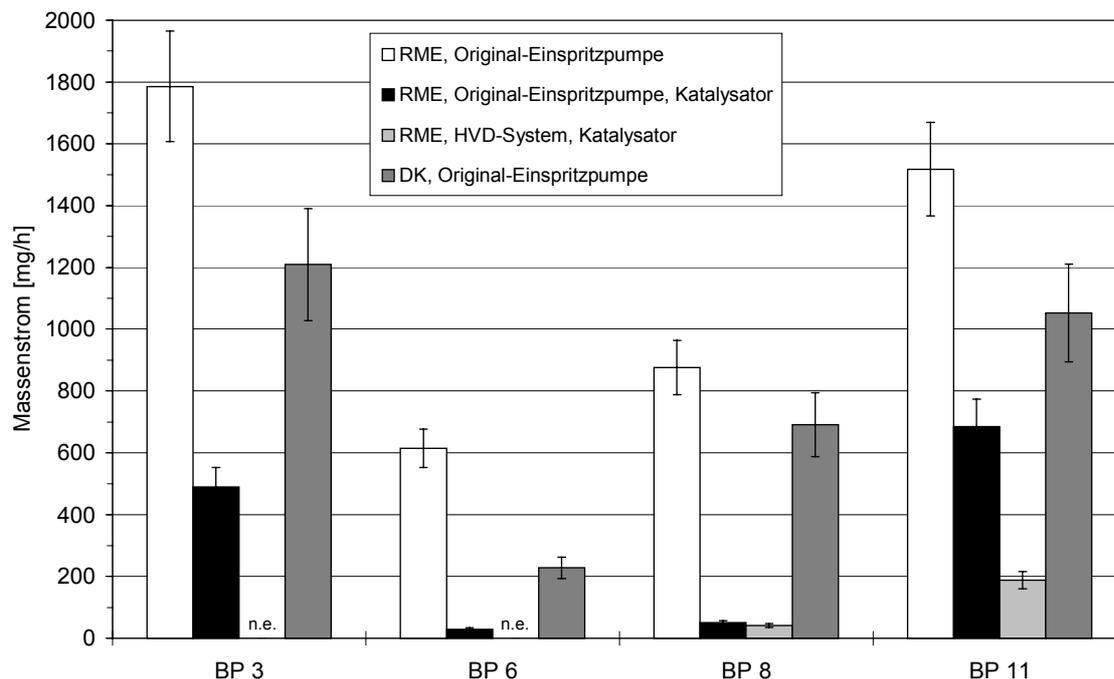


Abbildung 8.16: Aldehyd- und Ketonemissionen in ausgewählten Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests unter Verwendung der Original-Einspritzpumpe (Einspritzdruck 380 bar, Brennbeginn 6,5 °KW vor o. T.) und des HVD-Systems (500 bar Vordruck, Brennbeginn 4 °KW nach o. T.) mit der dazugehörigen Fehlerbreite; MWM-Versuchsmotor

8.4 Zusammenfassende Betrachtung der Versuche zur motorischen Optimierung

Erwartungsgemäß hatte die Erhöhung des Einspritzdrucks einen positiven Effekt auf die Abgasemissionen. Trotz Spätstellung der Einspritzung um 10,5 °KW bewirkte das HVD-System insbesondere bei den Partikelemissionen eine erhebliche Minderung, die im RME-Betrieb stärker ausgeprägt war als bei DK. Dies ist auch auf den geringeren Rußanteil des RME-Abgases zurückzuführen. Ergänzende Stichversuche ergaben, dass der untersuchte Motor im Originalzustand im RME-Betrieb tendenziell mehr größere Partikel emittiert als mit DK. Hier liegen jedoch keine Messungen mit dem HVD-System vor.

Bei den Stickoxidemissionen konnten erhebliche Senkungen durch die Hochvordruckeinspritzung festgestellt werden. Allerdings zeigten sich hier für beide Kraftstoffe vergleichbare Tendenzen. Während die HC- und Carbonylemissionen bei DK und RME durch Hochvordruckeinspritzung durchgehend abgesenkt wurden, führte sie in einigen Betriebspunkten sowohl bei DK als auch bei RME zu erhöhten CO-Emissionen. Darüber hinaus hatte die Spätstellung verfahrensbedingt einen um 4 bis 7 % gesteigerten Kraftstoffverbrauch zur Folge, der in dieser Höhe als unakzeptabel einzustufen ist (Syassen et al., 1998).

Zusammenfassend verdeutlichen die Ergebnisse, dass RME und DK bei Hochdruckeinspritzung und Spätstellung insbesondere bei den Partikelemissionen Unterschiede zu Gunsten von RME aufweisen. Der durch die Spätstellung hervorgerufene Kraftstoffmehrerverbrauch könnte auf Kosten einer NO_x-Erhöhung durch weitere motorische Maßnahmen wie z. B. eine Modifizierung des Einspritzverlaufes kompensiert werden. Somit zeichnet sich eine schwierige, aber prinzipiell erfolgversprechende Optimierungsmöglichkeit von Motoren auf RME ab. Derzeit wird in einem Folgeverbundvorhaben (s. o.) mit einem modernen Motor daran gearbeitet. Mit Ergebnissen ist 2001 zu rechnen. Grundlegende Voraussetzung für die softwareseitige Motoroptimierung ist die automatische Kraftstofferkennung. Erste Versuche dazu geben Anlass zur Erwartung, dass diese im Fahrzeugtank erfolgen kann (s. Kapitel 8.5).

8.5 Vorversuche zur Entwicklung eines Biodieselsensors

Wie bereits dargelegt, ist die Verfügbarkeit eines Biodieselsensors für die Motoroptimierung von wesentlicher Bedeutung. Optische Systeme scheiden prinzipiell aus, da in der Praxis mit Tankverunreinigungen zu rechnen ist, die den Lichtweg trüben. So-

mit wurde nach einem nicht optisch arbeitenden Verfahren gesucht, das insbesondere die Estergruppe im Biodiesel erfasst. Dieses gelang schließlich mit der Messung des Realteils der Dielektrizitätskonstanten.

In ersten orientierenden Versuchen wurden erstmals Permittivitätsmesssonden zur Kraftstofferkennung verwandt, die üblicherweise bei Feuchteuntersuchungen in Böden eingesetzt werden. Es konnten verschiedene Mischungen aus DK und RME voneinander unterschieden werden. Eine detaillierte Beschreibung des Messprinzips findet sich bei Gardener et al. (1998) und bei Hilhorst (1998). Abbildung 8.17 zeigt das bei 15 °C ermittelte Ergebnis dreier Sonden, die auf 10, 20 bzw. 30 MHz Arbeitsfrequenz eingestellt waren.

Es zeigt sich, dass die Sensoren mit 10 und 20 MHz zu Ausgleichsgeraden mit vergleichbaren Steigungen aber unterschiedlichen Ordinatenwerten führen. Die bei 30 MHz arbeitende Messsonde führt zu einer vergleichsweise geringeren Steigung.

Für die Untersuchungen wurden DK und RME in Markenqualität verwandt (s. Tabelle 6.9). Im Rahmen weiterer Vorversuche wurde die Temperaturabhängigkeit der Sensorsignale im Bereich von ca. -5 bis +70 °C festgestellt. Zur Ermittlung eines möglichen Einflusses durch gelöstes Wasser wurden beide Kraftstoffe vor der Mischung sowohl über Natriumsulfat getrocknet als auch für den Gegenversuch mit Wasser gesättigt. Bei den betrachteten Frequenzen trat keine Abhängigkeit der Messwerte vom Wassergehalt auf.

Untersuchungen der Volkswagen AG mit einer Permittivitätssonde, deren Frequenz nicht bekannt ist, ergaben einen signifikanten Wasser- und Aromateneinfluss auf das Messsignal (Engeler, 1999). Präliminäre Versuche bei 10, 20 und 30 MHz mit DK gemäß Tabelle 6.9 (hier als FAL-DK bezeichnet) zeigten bei 20 und 40 % Benzolanteil (Abbildung 8.18) auch gegenüber dem reinen Kraftstoff (s. Abbildung 8.17) keine nennenswerte Messwertänderung. Jedoch fallen beim Vergleich von FAL-DK mit Dieselkraftstoffqualitäten, die die Volkswagen AG zu Testzwecken zur Verfügung stellte, erhebliche Unterschiede innerhalb der Dieselkraftstoffe auf, die mit höheren Frequenzen zunehmend schwächer ausgeprägt sind.

Ergänzende Versuche mit den drei Messsonden bei Benzin/Alkohol-Gemischen führten ebenfalls zu erfolgversprechenden Ergebnissen, so dass die Entwicklung eines Kraftstoffsensors auf Basis der Permittivitätsmessung für Sauerstoff haltige Mischungen zielführend zu sein scheint.

Zusammenfassend zeigen die ersten Ergebnisse die prinzipielle Möglichkeit auf, DK/RME-Gemische voneinander zu unterscheiden. Ein im Jahr 2000 begonnenes Fördervorhaben soll die optimalen Betriebsparameter eines Sensors ermitteln, damit moderne hochdruckeinspritzende Motoren auch mit Biodiesel kennfeldgesteuert emissions- und verbrauchs-optimiert betrieben werden können.

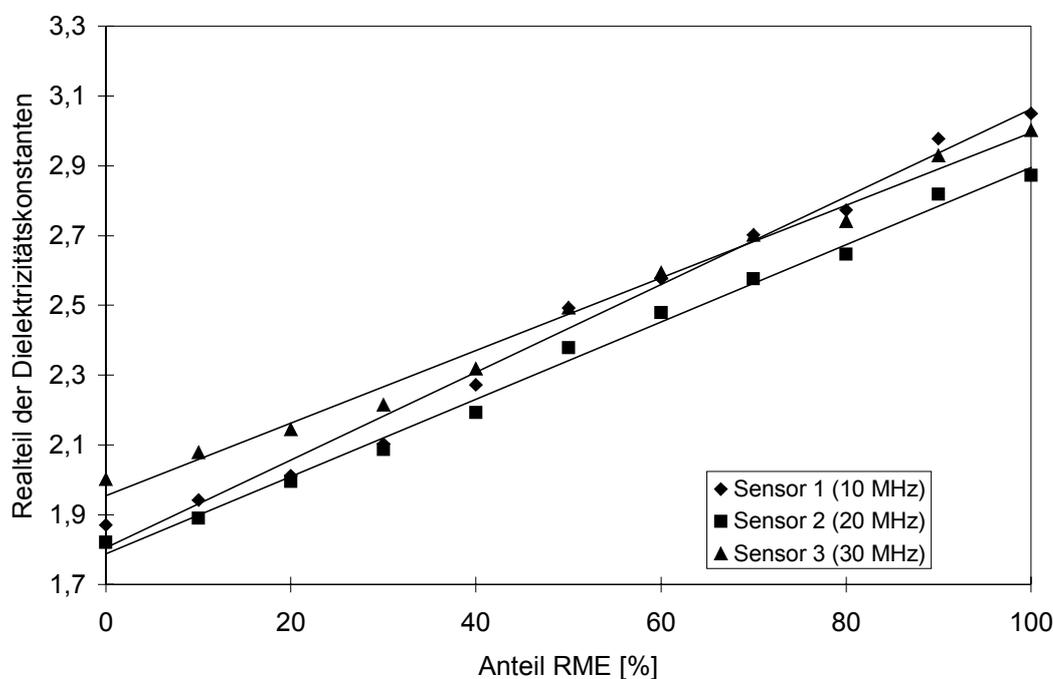


Abb. 8.17: Realteile der Dielektrizitätszahl von verschiedenen Mischungsverhältnissen von DK und RME bei drei Messfrequenzen

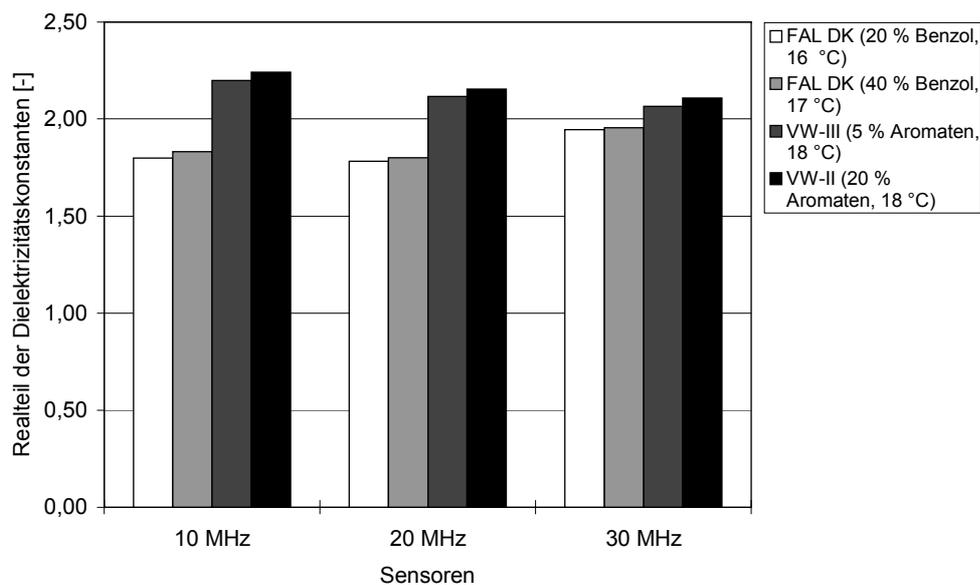


Abbildung 8.18: Realteile der Dielektrizitätszahl von unterschiedlichen DK-Losen bei drei Messfrequenzen

9 Wirkungsuntersuchungen

Die Diskussion um Dieselmotoremissionen (s. Kapitel 4) erfordert für eine gesundheitsbezogene Bewertung von RME neben der Emissionsmessung auch toxikologische Untersuchungen. Epidemiologische Studien können naturgemäß bei Nischenprodukten nicht durchgeführt werden. Eine neuere Studie über Atembeschwerden bei Personen, die anstelle von DK-Emissionen RME-Abgasen ausgesetzt waren, ergab keine statistisch signifikanten Unterschiede (Hasford et al., 1998).

Erste Untersuchungen der Mutagenität von Abgaspartikulaten zeigten schon 1993 erhebliche Vorteile zu Gunsten von RME (Krahl, 1993; Stalder et al., 1993). Diese und weitere Wirkungsuntersuchungen erfolgten durch das Zentrum für Umwelt- und Arbeitsmedizin der Universität Göttingen. Sie sind ein wichtiger Aspekt beim Vergleich gesundheitlicher Wirkungen von DK und RME. Über die durchgeführte Versuchsreihe wurde in zahlreichen Publikationen berichtet (z. B. Stalder et al., 1994 und 1995; Krahl et al., 1996, Bünger et al., 1997; Bünger et al., 1998a und 1998b; Bünger et al., 2000b).

Im Folgenden sind die Ergebnisse komprimiert dargestellt, die mit den beschriebenen Traktoren und Versuchsmotoren erzielt wurden. Auf eine detaillierte Beschreibung und die Diskussion der verwendeten Testverfahren wird an dieser Stelle verzichtet. Dies erfolgt in Bünger (2000b).

Da der Ruß- und PAK-Gehalt von RME-Abgasen deutlich niedriger als der von DK-Emissionen ist (Krahl et al., 1996c), liegt die Annahme nahe, dass auch das Krebsrisiko durch Abgase aus RME-betrie-

benen Dieselmotoren niedriger sein müsste. Allerdings enthalten Verbrennungsabgase eine Vielzahl verschiedener toxischer Bestandteile, die noch nicht annähernd alle näher untersucht wurden. In der Gruppe der PAK-stämmigen Verbindungen sind bislang weit über 150 Einzelsubstanzen identifiziert, von denen ein großer Teil erbgutverändernde (mutagene bzw. kanzerogene) Wirkungen zeigt. Da ein chemisch-analytischer Nachweis aller Substanzen in Abgasen technisch und finanziell sehr aufwendig ist und noch keine Aussage über deren toxische Potenz ermöglicht, wurde seit langem ein Labortestverfahren zur Erfassung erbgutverändernder Wirkungen von Mutagenen und Mutagene enthaltenden Substanzgemischen, wie z. B. Verbrennungsrückständen, gesucht.

1975 veröffentlichten Ames und Mitarbeiter die Versuchsanleitung für ein in-vitro-Testsystem, das durch Rückmutationen von genetisch manipulierten *Salmonella-typhimurium*-Stämmen mutagene Eigenschaften eines weiten Spektrums von Substanzen aufdeckt. Die Untersuchung von Bakterienmutationen hat inzwischen einen festen Platz als wissenschaftliche Methode zur Abschätzung genotoxischer und kanzerogener Wirkungen von Arbeitsstoffen und chemischen Belastungen der Umwelt. 80 bis 90 % aller Kanzerogene erweisen sich auch als mutagen (Maron und Ames, 1983).

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

al., 1984). Für RME-Emissionen fehlen bislang entsprechend abgesicherte Daten.

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

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

9.1 Versuchsaufbau

Die Versuche wurden an den Farymann- und MWM-Versuchsmotoren sowie am Fendt-Schlepper (I) vorgenommen. Für die Tests wurden weitgehend die in den Tabellen 6.1 (Fendt-Schlepper (I)) und 6.2 (Farymann- und MWM-Versuchsmotor) charakterisierten Kraftstoffe verwendet. Am Farymann-Versuchsmotor wurde darüber hinaus ein Soyaölmethylester (SME) eingesetzt, der von der Universität Missouri, USA, bereitgestellt wurde, und bereits dem Augenschein nach von schlechterer Qualität als die eingesetzte RME-Charge war. Tabelle 9.1 zeigt die ermittelten Kennwerte des SME, die insbesondere durch das hohe Rückstandsvolumen und den hohen Wassergehalt von der Vornorm für Pflanzenölmethylester abweichen (s. Anhang Tabelle 1.1).

Tabelle 9.1: Kennwerte des verwendeten Soyaölmethylesters

		SME 1
Dichte	[g/cm ³]	0,8882
Viskosität (40 °C)	[mm ² /s]	4,371
freies Glycerin	[%]	0,003
Gesamtglycerin	[%]	0,042
freie Fettsäuren	[%]	0,468
Seife	[ppm]	5
Wasser	[ppm]	1470
Rückstand	[Vol. %]	9
Siedeanalyse [°C]		
Siedebeginn		118
5 %		319
10 %		327
20 %		329
30 %		332
50 %		334
65 %		336
70 %		337
80 %		337
85 %		337
90 %		337
Sieende		338

Am Fendt-Schlepper (I) erfolgte die Probenahme aus unverdünntem Abgas (s. Kapitel 6.1.2.4). Bei allen anderen Versuchen wurden die Partikulate aus dem Verdünnungstunnel gewonnen.

9.2 Testverfahren

Für den Vergleich der Kraftstoffe wurden Filter jeweils unter gleichen motorischen Bedingungen belegt. Sie wurden anschließend bei –10 bis –20 °C in Petrischalen gelagert und gekühlt in das Zentrum für Umwelt- und Arbeitsmedizin der Universität Göttingen gebracht.

Dort wurden sie bis zur Extraktion bei –20 °C gelagert. Sie erfolgte im Soxhlet-Apparat mit 200 ml Dichlormethan, da mit diesem Lösungsmittel die größte mutagene Aktivität gewonnen werden kann (Siak, et al., 1981). Die Extraktionsdauer betrug 12 h. Extrakte wurden im Rotationsverdampfer eingedunstet und in einem für Bakterien nicht toxischen Lösungsmittel Dimethylsulfoxid (DMSO) aufgenommen. Verschiedene Konzentrationen dieses Gesamtextraktes wurden hergestellt und auf ihre mutagene Wirkung überprüft.

AMES-Test

Der Ames-Test ist die weltweit am häufigsten verwendete Methode zur Mutagenitätstestung von Substanzen in der Toxikologie und Umweltforschung. Der Test wurde nach dem überarbeiteten Protokoll von Maron und Ames (1983) mit den Stämmen TA98 und TA100 durchgeführt. Beim Fendt-Schlepper (I) wurden zusätzlich die Stämme TA97 und TA102 eingesetzt. Alle Stämme wurden freundlicherweise von Herrn Prof. Ames zur Verfügung gestellt.

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

Als Positivkontrollen dienten die Mutagene Methylmethansulfonat (MMS) und 2-Aminofluoren (2-AF) (Fa. Aldrich). Alle Proben wurden parallel sowohl ohne metabolisierendes System als auch mit vierprozentigem S9-Zusatz an 6 verschiedenen Konzentrationen der Extrakte getestet. Die doppelt angelegten Testreihen wurden mindestens dreimal wiederholt. Nach den Kriterien von Ames wurde eine Verdoppelung der Mutationen gegenüber den Kontrollen (Spontanmutationsraten für TA98 = 20 bis 35 pro Platte und für TA100 120 bis 148 pro Platte) bei gleichzeitiger dosisabhängiger Zunahme der Mutationen als positives Ergebnis gewertet.

Zytotoxizitätstest

Am MWM-Versuchsmotor wurden zusätzliche, orientierende Untersuchungen zur Zelltoxizität vorgenommen. Die Zytotoxizitätsbestimmung erfolgte an der etablierten Mausfibroblastenzelllinie L929. Diese wächst als adhärenzte Monolayerkultur und unterliegt einer Kontaktinhibition. Die Teilungsrate beträgt 1:20. Die Zellen wurden in 260-ml-Zellkulturflaschen (Fa. NUNC) unter den oben genannten Wachstumsbedingungen angezüchtet. Bevor sie nach dem Auftauen (Lagerung bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) im Test Verwendung fanden, durchliefen sie 8 bis 10 Zellzyklen. Die Vitalität der eingesetzten Zellen wurde mit Trypanblaufärbungen überprüft und betrug $> 95\%$. Die Zellverdopplungszeit lag bei 16 bis 20 Stunden.

Die Zellvitalitätsraten wurden mittels des Neutralrottestes (NR-Test) nach Borenfreund und Puerner (1988) bestimmt. Die fotometrisch bei 540 nm gemessene Extinktion des von den vitalen Zellen resorbierten Farbstoffes ist ein direktes Maß für die intakte Zellfunktion. Jede Versuchsreihe bestand aus 16 Parallelmessungen und wurde dreimal wiederholt.

Die Extinktion durch unspezifische Färbung der letal geschädigten Zellen in den Negativkontrollen betrug 5% bis 10% der Positivkontrollen.

Die Auswertung erfolgte als prozentuale Zellüberlebensrate, wobei die Positivkontrolle (PK) als 100% gesetzt wurde. Als Negativkontrolle (NK) diente die für alle eingesetzten Zellen letale Konzentration der

Extrakte. Diese wurde von den Messwerten (MW) und der Positivkontrolle subtrahiert, so dass sich folgende Berechnungsformel ergab:

$$\frac{MW - NK}{PK - NK} \times 100 = \text{Zellvitalität (in \%)} \quad (9.1)$$

Für alle Testkonzentrationen wurden aus den Einzelwerten die arithmetischen Mittelwerte und Standardabweichungen berechnet.

9.3 Ergebnisse und Diskussion

Fendt-Schlepper (I)

Die Untersuchungen erfolgten im 5-Punkte-Test. Die für den Ames-Test aufbereiteten Partikelextrakte wurden in abgestuften Konzentrationen auf die Zahl ihrer Mutanten getestet. Abbildung 9.1 zeigt die Ergebnisse von Teststamm TA100 für DK und RME in allen Betriebspunkten. Die Spontanmutation ohne Extraktzugabe lag bei 125 je Test. Der Teststamm TA98 führte zu einem vergleichbaren Ergebnis, das für DK insgesamt eine höhere Anzahl von Mutationen aufwies als für RME. Die zusätzlich getesteten Stämme TA97 und TA102 zeigten hingegen für keinen Kraftstoff einen eindeutig mutagenen Effekt und fanden daher bei weiteren Testreihen keine Verwendung mehr.

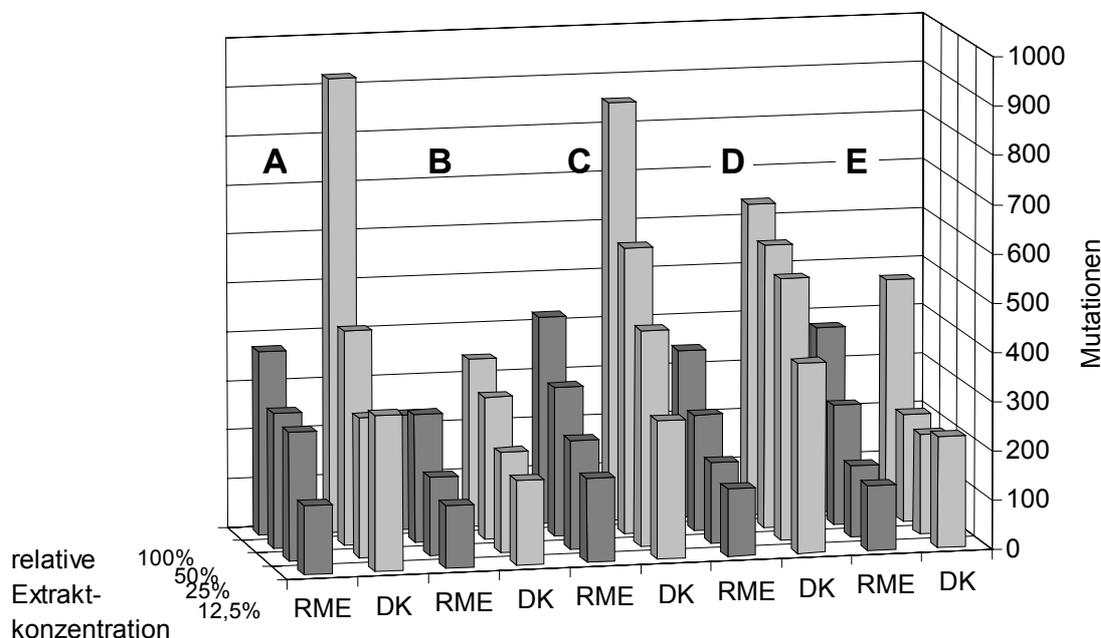


Abbildung 9.1: Anzahl der Mutationen von DK- und RME-Partikelfilterextrakten für die einzelnen Betriebspunkte des 5-Punkte-Tests in abgestuften Konzentrationen beim Teststamm TA100; Fendt-Schlepper (I)

MWM-Versuchsmotor

Die Wirkungsuntersuchungen erfolgten parallel zur Erprobung des HVD-Systems (s. Kapitel 8).

Dabei wurden zunächst fünf Punkte des 13-Stufen-Tests mit der Original einspritzpumpe ohne Katalysator getestet. Die Belegung der Filter, die Ausbeuten der Extraktionen und die zugehörigen Ergebnisse im AMES-Test gibt Tabelle 9.2 wieder.

Bis auf eine Ausnahme (TA100 im BP 11) wurden durch die DK-Extrakte bei den beiden Teststämmen 2- bis 6-fach mehr Mutationen ausgelöst als durch die RME-Extrakte. Dies bestätigte Ergebnisse aus ande-

ren eigenen Untersuchungen (Bünger et al., 1997; Bünger et al., 1998b).

Nach dem Einbau des HVD-Systems wurden deutlich niedrigere Partikelmassen auf den Filtern abgetrennt, wobei der Rückgang bei RME-Betrieb am ausgeprägtesten war (Tabelle 9.3). Die Extraktionsergebnisse zeigen, dass dies überwiegend auf einen Rückgang der löslichen Fraktion des Partikulats zurückzuführen war. Durch Einsatz des Katalysators konnten die Partikelmassen nochmals etwa halbiert werden.

Tabelle 9.2: Ergebnisse der Soxhlet-Extraktionen und der relative Anstieg der Mutationen im AMES-Test bei Probenahmen in Originalmotoreinstellung (Einspritzdruck 380 bar, Brennbeginn 6,5 °KW vor o. T.) ohne Katalysator; MWM-Versuchsmotor

Kraftstoff Betr.-Punkt	Abgaspartikulat		Lösliche Fraktion		Anstieg der Mutationen	
	DK [mg]	RME [mg]	DK [mg] (%)	RME [mg] (%)	DK [%]	RME [%]
BP 8	9,5	7,3	4,8 (50,5)	3,2 (43,8)	TA 98 750 TA100 600	TA 98 350 TA100 400
BP 11	4,8	18,8	4,6 (95,8)	18,6 (98,9)	TA 98 700 TA100 200	TA 98 250 TA100 250
BP 6	7,3	9,5	3,7 (50,7)	6,1 (64,2)	TA 98 800 TA100 600	TA 98 500 TA100 250
BP 3	5,0	23,5	4,8 (96,0)	23,2 (98,7)	TA 98 600 TA100 250	TA 98 100 TA100 100
BP 1/7/13	8,1	24,4	6,8 (84,0)	24,1 (98,8)	TA 98 500 TA100 200	TA 98 100 TA100 100

Tabelle 9.3: Ergebnisse der Soxhlet-Extraktionen und der relative Anstieg der Mutationen im AMES-Test bei Probenahmen mit HVD-System bei unterschiedlichen Vordrücken mit und ohne Katalysator. Anstiege unter 100% sind nicht sicher positiv; MWM-Versuchsmotor

Kraftstoff Betr.-Punkt	Abgaspartikulat		Lösliche Fraktion		Anstieg der Mutationen	
	DK [mg]	RME [mg]	DK [mg] (%)	RME [mg] (%)	DK [%]	RME [%]
ohne Katalysator						
VL (300 bar)	6,7	2,2	1,0 (14,9)	1,0 (45,5)	TA 98 350 TA100 n.e.	TA 98 250 TA100 n.e.
VL (500 bar)	4,8	1,8	0,6 (12,5)	0,5 (27,8)	TA 98 500 TA100 700	TA 98 250 TA100 400
BP 8 (500 bar)	3,7	2,0	1,3 (35,1)	1,5 (75,0)	TA 98 250 TA100 250	TA 98 150 TA100 150
mit Katalysator						
BP 8 (500 bar)	n.e.	1,0	n.e.	0,5 (50,0)		TA 98 50 TA100 n.e.
BP 8 (500 bar)	n.e.	1,4	n.e.	0,8 (57,1)		TA 98 60 TA100 30

Die Zahl der Mutationen im RME-Betrieb sank bei Vollast nach Einbau des HVD-Systems. Mit Katalysator fanden sich nur noch geringe Anstiege der Spontanmutationen, die nicht sicher signifikant waren. Im DK-Betrieb mit HVD-System sanken die Mutationen ebenfalls.

Leider konnten aus technischen Gründen nicht alle Betriebspunkte untersucht werden (s. Kapitel 8), so dass die oben getroffenen Aussagen nur für Betriebspunkt 8 gelten.

Die mit HVD-System durchgeführten Untersuchungen auf mutagene und toxische Effekte konnten in der Regel nicht wiederholt werden, da sich auf den Filtern nicht genügend Partikulat befand und häufig nur weniger als 1 mg lösliche Fraktion extrahiert werden konnte. Dieses an sich positive Ergebnis lieferte für die Mutagenitätstests nur so wenig Material, dass jeweils lediglich ein Test statt der vorgesehenen drei durchgeführt werden konnte.

Es ergeben sich jedoch deutliche Anhaltspunkte, dass die Mutagenität des Abgaspartikulats bei RME-Betrieb deutlich niedriger ist als bei DK-Betrieb. Der

Gehalt an Mutagenen wird durch den Einsatz des HVD-Systems vermutlich bei beiden Kraftstoffen weiter gesenkt. Der zusätzliche Einsatz des auf RME-optimierten Katalysators reduziert das mutagene Potenzial nochmals erheblich.

Die ergänzenden Untersuchungen zur Toxizität der Extrakte (Tabelle 9.4) zeigen eine vergleichbare zytotoxische Wirkung bei DK- und RME-Betrieb. Lediglich im Betriebspunkt 6 war für DK im Vergleich zu RME eine ca. 7-fach höhere DK-Extrakt-dosis nötig, um 50 % der Zellen zu schädigen. Dies spricht in diesem Betriebspunkt für einen niedrigeren Gehalt an toxischen Abgaskomponenten im Extrakt des DK-Partikulates.

Toxizitätsmessungen unter Einsatz des HVD-Systems konnten nicht erfolgen, da sich wie oben ausgeführt so geringe Mengen Partikulat auf den Filtern befanden, dass die Extrakte nur für den AMES-Test ausreichten. Eine erneute Beprobung konnte auf Grund der zahlreichen Wartungs- und Umbauarbeiten am MWM-Versuchsmotor (s. Kapitel 8) nicht mehr erfolgen.

Tabelle 9.4: Zytotoxizität der DK- und RME-Extrakte bei Betrieb mit Original-Einspritzpumpe und ohne Katalysator (TD_{50} = toxische Dosis, die 50% der Zellen schädigt); MWM-Versuchsmotor

Kraftstoff Betr.-Punkt	Abgaspartikulat		Extraktion		Toxizität	
	DK [mg]	RME [mg]	DK [mg] (%)	RME [mg] (%)	DK Abgasvolumen für TD_{50} in [L]	RME Abgasvolumen für TD_{50} in [L]
BP 8	9,5	7,3	4,8 (50,5)	3,2 (43,8)	3	6
BP 11	4,8	18,8	4,6 (95,8)	18,6 (98,9)	12	9
BP 6	7,3	9,5	3,7 (50,7)	6,1 (64,2)	22	3
BP 3	5,0	23,5	4,8 (96,0)	23,2 (98,7)	12	9
BP 1/7/13	8,1	24,4	6,8 (84,0)	24,1 (98,8)	3	6

Farymann-Versuchsmotor

Am Farymann-Versuchsmotor wurden eine Vielzahl von Untersuchungen zur Mutagenitätsbestimmung von DK- und RME-Partikulaten durchgeführt. Sie führten immer zu einem erheblichen Vorteil von RME gegenüber DK, wie zuletzt Schröder et al. (1999) und Krahl et al. (1999) berichten.

In einer ergänzenden Versuchsreihe wurden DK, RME und SME untersucht. Neben den limitierten Komponenten wurde die Partikelmasse aus den drei Kraftstoffen in der Universität Göttingen auf ihre

PAK-Gehalte untersucht. Die dafür nötige Analysetechnik ist jedoch auch im Institut für Technologie und Biosystemtechnik der FAL etabliert (Krahl, 1993).

Abbildung 9.2 zeigt die Ergebnisse der limitierten Komponenten. Erwartungsgemäß wird bei DK der größte Rußausstoß gefunden. Der Anstieg der Partikelmasse bei den Pflanzenölestern ist vermutlich auf unverbrannten Kraftstoff zurückzuführen. Bei den Stickoxidemissionen ergeben sich leichte Vorteile für SME.

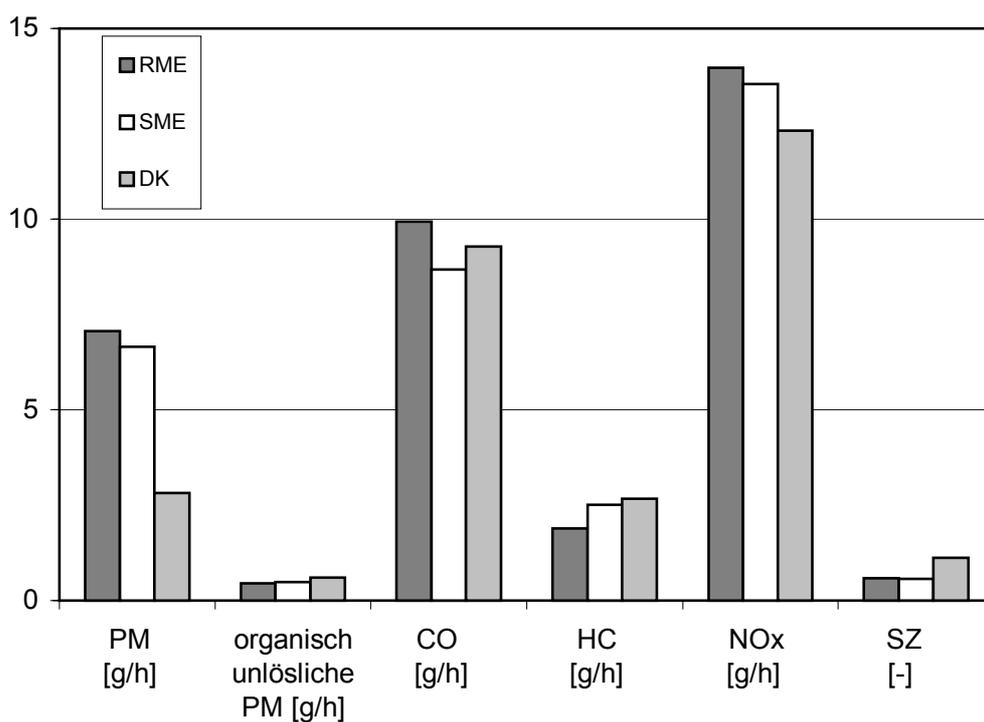


Abbildung 9.2: Limitierte Komponenten und Schwärzungszahl aus der Verbrennung von DK, RME und SME im 5-Punkte-Test; Farymann-Versuchsmotor

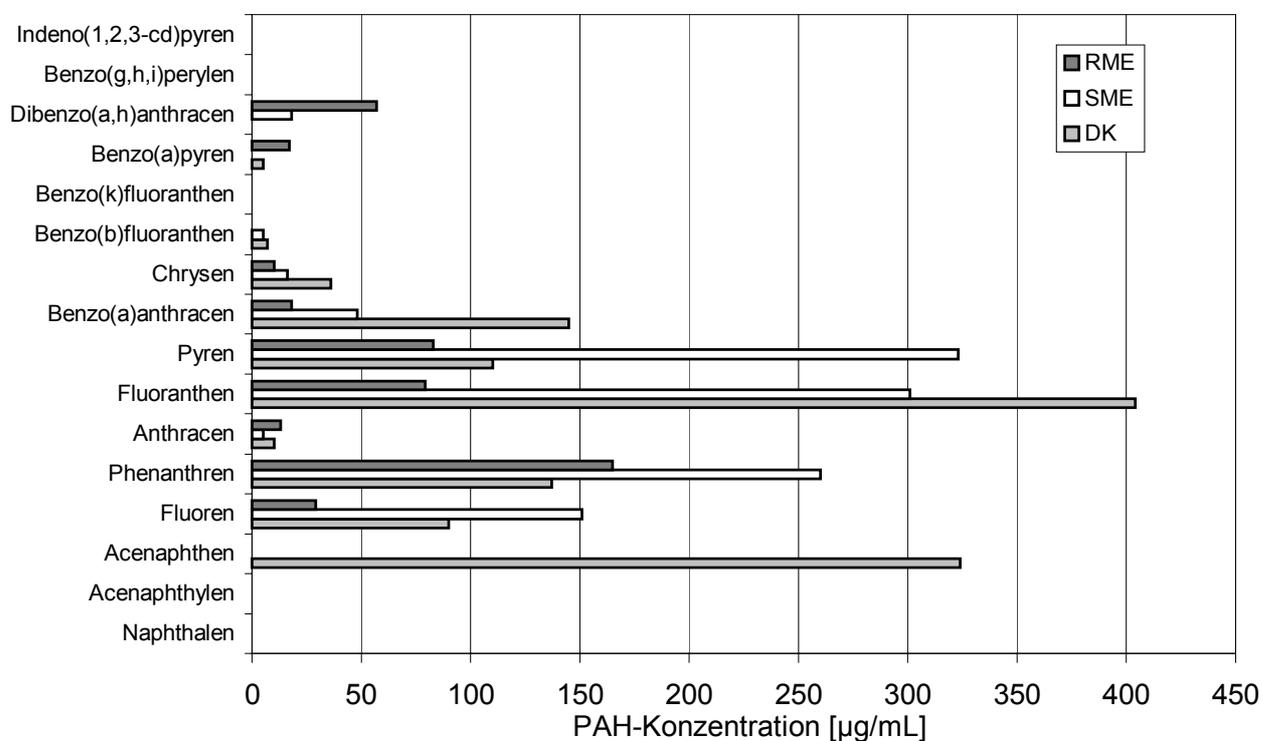


Abbildung 9.3: PAK-Gehalte der Partikelextrakte von DK, RME und SME im Volllastpunkt; Farymann-Versuchsmotor

Die PAK-Analysen von Partikulaten im Volllastpunkt (Abbildung 9.3) verdeutlichen, dass Methylester mit vergleichbaren Emissionen der limitierten Komponenten starke Unterschiede bei den nicht limitierten Emissionen zeigen können. Im Einzelnen wurden jeweils in einem mL Partikulatextrakt bei DK 12,68 µg, bei SME 11,27 µg und bei RME nur 4,71 µg PAK gefunden. Pyren und Phenanthren wurden in SME-Extrakten sogar weit häufiger als in DK-Extrakten nachgewiesen.

In Abbildung 9.4 sind die Ergebnisse des AMES-Tests in abgestuften Extraktkonzentrationen mit den Stämmen TA98 und TA100 für DK, RME und SME im Volllastpunkt bei Motorbetrieb mit und ohne Oxidationskatalysator gezeigt. Es wird deutlich, dass DK-Extrakte ohne Katalysator stets die meisten Mutationen auslösen. Auffällig ist, dass SME-Extrakte mutagener sind als die von RME-Partikulat. Warum beim Teststamm TA100 bei SME mit Katalysator die zweithöchste Mutantenzahl erreicht wird, bedarf weiterer Untersuchungen. Ebenfalls ist nicht leicht erklärbar, warum der Katalysator im DK-Betrieb beim Teststamm TA98 kaum Wirkungen zeigt, während er beim Teststamm TA100 einen deutlichen positiven Einfluss aufweist. Einen diesbezüglich sehr interessanten Hinweis gibt Sharp (2000). Im Ergebnis der Untersuchungen an zwei Dieselmotoren im Betrieb mit DK, RME und einer RME/DK-Mischung (20/80)

fand er, dass PAK durch einen Oxidationskatalysator zwar vermindert werden, aber Nitro-PAK auf bis zu 540 % des Wertes ohne Katalysator ansteigen. Eine Erklärung wird von Sharp nicht gegeben. Möglicherweise oxidierte der eingesetzte Katalysator PAK nicht zu CO₂ und Wasser, sondern zu Nitro-PAK. Zukünftige Untersuchungen zur Wechselwirkung von Kraftstoffen und Katalysatoren könnten mit Blick auf PAK- und Nitro-PAK-Emissionen in Verbindung mit Wirkungsuntersuchungen an mehreren Stämmen die Frage klären, ob und in welchem Maße die Abgasnachbehandlung wirkungsorientiert optimierbar ist.

Mit Blick auf die PAK-Analysen (Abbildung 9.3) kann festgestellt werden, dass RME und SME insbesondere dann bezüglich der Wirkungen ihrer Partikel-extrakte nicht vergleichbar sind, wenn sie sich in der Qualität der Kraftstoffe unterscheiden (s. Kapitel 9.1). Die Notwendigkeit einer Kraftstoffforschung unter Einbezug der Wirkungsuntersuchungen wird hier besonders deutlich, denn die mutagene Wirkung ist im vorliegenden Fall weder aus den limitierten Komponenten noch aus der bei beiden Methylestern deutlich gegenüber DK verminderten Rußemission ableitbar. Allerdings korreliert auch der PAK-Gesamtgehalt der Extrakte nicht mit der Mutantenzahl. Jedoch fehlt die vermutlich wichtige Information über den Nitro-PAK-Gehalt der Extrakte. Diese kann für die getesteten Kraftstoffe leider nicht mehr generiert werden.

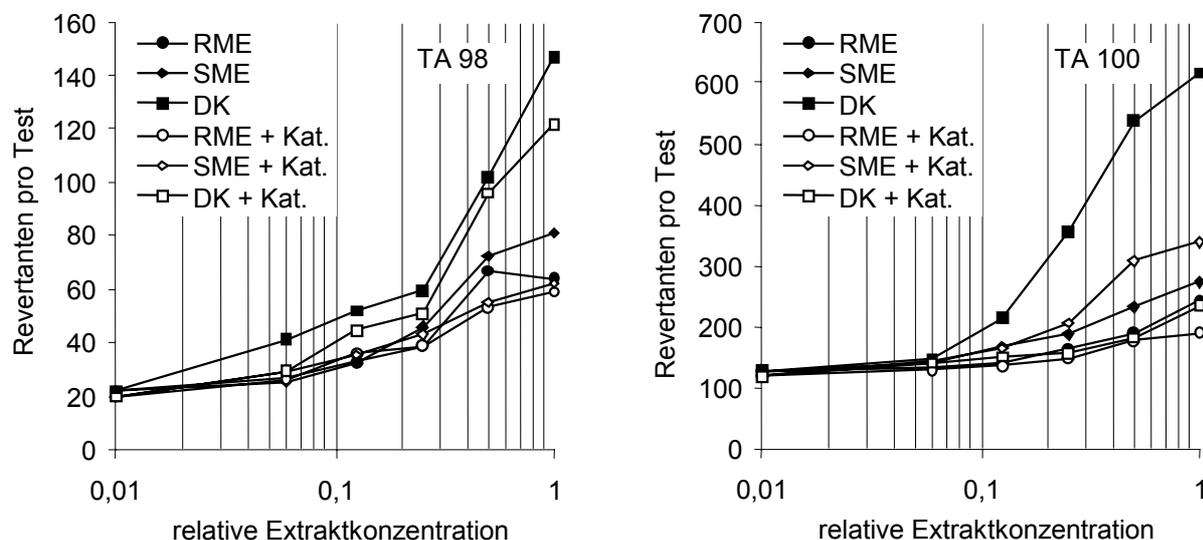


Abbildung 9.4: Anzahl der Mutationen von DK-, RME- und SME-Partikelfilterextrakten in abgestuften Konzentrationen bei den Teststämmen TA98 und TA100; Farymann-Versuchsmotor im Volllastbetrieb

9.4 Zusammenfassende Betrachtung der Wirkungsuntersuchungen

Die vergleichenden Untersuchungen der Mutagenität von DK- und RME-Partikulaten wurden mit allen Motoren durchgeführt. Im Ergebnis treten klare gesundheitsrelevante Vorteile von RME zu Tage, die selbst vor dem Hintergrund einer bei RME teilweise erhöhten Partikelmasse bestehen bleiben. Somit können beide Kraftstoffe nicht über die gravimetrische Angabe der Partikelmasse bewertet werden. Mit den gewonnenen Ergebnissen wurden die Resultate anderer Versuchsreihen bestätigt (Stalder et al., 1993; Carraro et al., 1997; Bünger et al., 1998b; Eckl et al., 1998; Kado et al., 1998; Mauderly, 1998).

In Stichversuchen bei Volllast konnte gezeigt werden, dass ein durch Hochvordruckeinspritzung verursachter Rückgang der Partikelmasse ebenfalls zu geringeren Mutationen führt. Katalysatoren mindern die Mutagenität der Partikelextrakte hingegen nicht wie erwartet in jedem Fall erheblich. Eine Erklärung dafür

liegt noch nicht vor. Ein möglicher Grund kann darin liegen, dass Katalysatoren unter noch nicht spezifizierten Bedingungen PAK auch zu Nitro-PAK oxidieren, die dann ihrerseits mutagen wirken. Der Vergleich von RME in Markenqualität mit SME in augenscheinlich schlechterer Qualität zeigt erhebliche Nachteile zu Ungunsten des SME bei den PAK-Emissionen und der Mutagenität, obwohl sich beide Kraftstoffe bei den limitierten Komponenten nicht unterscheiden. Dieses Ergebnis könnte unter Annahme des Gebrauchs von RME minderer Qualität auch die Tatsache erklären, dass Anfang der 90er Jahre an einem MAN-Motor im RME-Betrieb reproduzierbar ca. 300 % mehr PAK gemessen wurden als bei DK (Knorr, 1993).

Zusammenfassend bestehen Hinweise darauf, dass bei Fettsäuremethylestern die Kraftstoffqualität mit Blick auf die gesundheitlich relevanten Komponenten von erheblicherer Bedeutung ist als bisher nach Maßgabe der Messwerte der limitierten Emissionen angenommen wird.

10 Glossar

Abkürzungen

AFC	Advanced Flow Controller
2-AF	2-Aminofluoren
BP	Betriebspunkt
CAA	US Clean Air Act
CARB	California Air Resources Board
CEC	Commission of the European Communities
CLD	Chemilumineszenzdetektor
CPC	Condensation Particle Counter
DI	Direkteinspritzer

DIN	Deutsches Institut für Normung
DK	Dieselmotorkraftstoff
DME	Dieselmotoremission(en)
DMS	Differential Mobility Sizer
DNPH	Dinitrophenylhydrazin
DTGS	deutერიertes Triglycinsulfat
ECE	Economic Commission for Europe
ELR	European Load Response
EPA	US-Environmental Protection Agency
EPC	Electronic Pressure Control
ESC	European Stationary Cycle
ETC	European Transient Cycle
EU	Europäische Union
FAL	Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL)
FID	Flammenionisationsdetektor
FMC	Fiedler Motoren Consulting GmbH, Kiel
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot(spektroskopie)
FTP	Federal Test Procedure
GC	Gaschromatographie
HEI	US-Health Effects Institute
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HVD	Hochvordruck
IARC	International Agency on Research of Cancer
ISO	International Standard Organisation
Kat.	Oxidationskatalysator
KW	Kurbelwelle
MAK	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration
MIR	Maximal Incremental Reactivity
MVEG	Motor Vehicle Emission Group
n.e.	nicht ermittelt
NDIR	nicht disperses Infrarotlicht
Nfz	Nutzfahrzeug
NIOSH	US-National Institute of Occupational Safety and Health
NK	Negativkontrolle
NR-Test	Neutralrottest
o.T.	oberer Totpunkt
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PAN	Peroxiacylnitrat
PLOT	Porous Layer Open Tubular
PM	Partikelmasse
RME	Rapsölmethylester (Biodiesel)
SIM	Single Ion Mode
SME	Sojaölmethylester
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer

TA	Technische Anleitung
TCT	Thermal Desorption Cold Trap
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
TRK	Technische Richtkonzentration
UBA	Umweltbundesamt
VDV	Verdünnungsverhältnis
WHO	World Health Organisation

Häufig benutzte Formelzeichen und Einheiten

A	Fläche	[m ²]
D	Durchmesser	[m]
E	Emission des Motors, bezogen auf abgegebene Arbeit	[kg/kWh]
F	Peakfläche	[-]
M	Molmasse, Drehmoment	[g/mol], [Nm]
P	Leistung	[kW]
R	allgemeine Gaskonstante	[kJ/(kmol*K)]
St	Stokeszahl	[-]
T	absolute Temperatur	[K]
U	Strömungsgeschwindigkeit	[m/s]
U	Drehzahl	[min ⁻¹]
\dot{V}	Volumenstrom	[m ³ /s]
V _K	Kraftstoffverbrauch	[g/h]
a	Abstand von der Rohrwand, Abweichung	[m], [-]
b	Exponent des Strömungsprofils	[-]
c	spezifische Wärmekapazität	[kJ/(kg*K)]
d	Durchmesser	[m]
d _P	Partikeldurchmesser	[m]
f	allgemeine Funktion	
g	Erdbeschleunigung	[m/s ²]
h	Höhe	[m]
l	Länge	[m]
k	Koeffizienten	[-]
m	Masse	[kg]
\dot{m}	Massenstrom	[kg/s]
n	Stoffmenge	[mol]
\dot{n}	Stoffmengenstrom	[mol/s]
p	Druck	[Pa]
q	Verdünnungsverhältnis	[-]
t	Temperatur	[°C]
t	Zeit	[s]
v	Geschwindigkeit	[m/s]
x	Massenanteil, allgemeine Variable	[kg/kg]
y	Volumenanteil	[m ³ /m ³]
Δ	Differenz	[-]
θ	Temperaturkoeffizient	[-]
α	Korrekturfaktor Geschwindig- keitsprofil	[-]
β	Geschwindigkeitsverhältnis	[-]
λ	Wellenlänge	[m]
ρ	Dichte [kg/m ³]	
φ	relative Feuchtigkeit	[-]

ρ _G	Gasdichte	[kg/m ³]
ρ _P	Partikeldichte	[kg/m ³]

Häufig benutzte Indices

A	Betriebszustand A gemäß 5-Punkte-Test
E	Betriebszustand E gemäß 5-Punkte-Test
AG-T	Abgasteilstrom bzw. Abgasteilstrom- Entnahme
C	Kohlenstoff
CO ₂	Kohlendioxid
DK	Dieselmotorenkraftstoff
H	Hauptstrom
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser bzw. Wasserdampf
KS	Kraftstoff
L	Luft
MASL	Motoransaugluft
N ₂	Stickstoff
O ₂	Sauerstoff
PR	Probe bzw. Probenahme
RME	Rapsölmethylester
T	Teilstrom
Tau	Taupunkt
TE	Tunnelende
VL	Verdünnungsluft
dyn	dynamisch
g	Sinkgeschwindigkeit
geo	geometrisch
ges	gesamt
f	feucht
i	innen
j	allgemeiner Zähler
iso	isokinetisch
m	gemittelt, im Mittel
mot	Motor
p	isobar
part	Partikel bzw. Teilchen
restgem	Gasgemisch ohne Wasserdampfanteil
s	Sättigungszustand
stat	statisch
0	Norm

11 Literatur

- Abbey, D.E., Nishino, N., McDonnell, W.F., Burchette, R.J., Knutsen, S.F., Lawrence Beeson, W., Yang, J.X. (1999). Long-term inhalable particles and other air pollutants related to mortality in nonsmokers. *American Journal of Respiratory Diseases and Critical Care Medicine* **159**, S. 373 – 382
- Ahlulk, P., Ntziachristos, L., Keskinen, J., Viotanen, A. (1998). Real time measurements of diesel particle size distribution with an electrical low pressure impactor. SAE-Paper 980410
- Ankowitzsch, M., Engeljehringer, K., Schindler, W., Zelenka, P. (1999). Anforderungen der EURO 4 Norm bei Nutzfahrzeugen an die Emissionsmesstechnik. Wege zur Erfüllung der EURO 4 Norm bei Nutzfahrzeugen – Tagungsband zum 3. Dresdner Motorenkolloquium. Berichte und Informationen der Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden (FH) **7**, 1/99, S. 84 – 93
- Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft (1980). L 375(80) 12-68-EWG bzw. ECE Trans/SWP-SC 1/WP 29/R 204 vom 28.3.1980
- Amann, C., Sieglä, D. (1982). Diesel particulates – what they are and why. *Journal of Aerosol Science and Technology* **1**, S. 73 – 101
- Ames, B.N., McCann, J., Yamasaki, E. (1975). Method for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian microsome mutagenicity test. *Mutation Res.* **31**, S. 347 – 364
- Baumbach, G. (1993). Luftreinhaltung: Entstehung, Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigungen – Messtechnik, Emissionsminderung und Vorschriften. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York
- Bagley, S.T., Gratz, L.G., Johnson, J.H., McDonald, J.F. (1998). Effects of an oxidation catalytic converter and a biodiesel fuel on the chemical, mutagenic, and particle size characteristics of emissions from a diesel engine. *Environmental Science and Technology* **32**, 1183 – 1191
- Belisario, M.A., Buonocore, V., De Marinis, E., De Lorenzo, F. (1984). Biological availability of mutagenic compounds adsorbed onto diesel exhaust particulate. *Mutation Research* **135**, S. 1 – 9
- Binder, K. (1997). Maßnahmen zur innermotorischen NO_x-Absenkung. Tagungsband 2. Dresdner Motorenkolloquium. Hochschule für Technik und Wirtschaft, Dresden (FH)
- Bischof, O.F., Horn, H.G. (1999). Zwei Online-Messkonzepte zur physikalischen Charakterisierung ultrafeiner Partikel in Motorabgasen am Beispiel von Dieselemissionen. *MTZ Motortech. Zeitschrift* **60**(4) S. 226 – 232
- Bockey, D. (2000). Biodiesel im Aufwind. *Raps* **18**(2), S. 98 – 100
- Borenfreund, E., Puerner, J.A. (1984). A simple quantitative procedure using monolayer cultures for cytotoxicity assays. *Journal of Tissue Culture Methods* **9**, S. 7 – 9
- von Borstel, R., Georgi, B., Bahadir, M. (1995). Größenselektive Probenahme von Dieselrußpartikeln und die Bestimmung der angelagerten PAH. *Staub-Reinhalte der Luft* **55**, S. 199 – 203
- Brüske-Hohlfeld, I., Möhner, M., Ahrens, W., Pohlabein, H., Heinrich, J., Kreuzer, M., Jöckel, K.H., Wichmann, H.E. (1999). Lung cancer risk in male workers occupationally exposed to diesel motor emissions in Germany. *American Journal of Industrial Medicine* **36**, S. 405 – 414
- Bünger, J., Krahl, J., Prieger, K., Hallier, E. (1997). Mutagenität der Emissionen von Traktordieselmotoren beim Betrieb mit Rapsölmethylester (Biodiesel). *Zentralblatt für Hygiene und Umweltmedizin* **199**, S. 426
- Bünger, J., Krahl, J., Franke, H.U., Munack, A., Hallier, E. (1998a). Mutagenic and cytotoxic effects of exhaust particulate matter of biodiesel compared to fossil diesel fuel. *Mutation Research* **415**, S. 13 – 23
- Bünger, J., Krahl, J., Prieger, K., Hackbarth, U., Baum, K., Franke, H.-U., Tschöke, H., Munack, A., Hallier, E. (1998b). Mutagenität und Toxizität der Abgase bei Einsatz von Biodiesel. *Landbauforschung Völknerode, Sonderheft 190*, S. 151 – 156
- Bünger, J., Müller, M.M., Krahl, J., Schröder, O., Weigel, A., Hallier, E., Schulz, T.G. (2000). Mutagenic effects of diesel engine particles depend on source of fuel, its sulphur content as well as on engine speed and load. *Mutagenesis*, im Druck
- Bünger, J. (2000a). Persönliche Information. Zentrum für Arbeits- und Sozialmedizin, Universität Göttingen
- Bünger, J. (2000b). Habilitationsschrift, Universität Göttingen, in Vorbereitung
- Bundesarbeitsblatt (BArbBl.) (1996). Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 554): Dieselmotoremissionen (DME), Nr. 3, S. 69 – 77; geändert durch BArbBl. (1997) Nr. 4, S. 44 – 45 und BArbBl. (1998) Nr. 5, S. 58 – 63
- Carlus, T., Dorfer, F., Schindler, W., Reischel, G.P. (1999). Measurement and analysis of particulate emissions. Tagungsband VDA-Technical Congress 1999, Frankfurt a. M., S. 337 – 351
- Carraro, C., Locatelli, A.L., Ferrero, C., Fea, E., Gilli, G. (1997). Biological activity of particle exhaust emissions from light-duty diesel engines. *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology* **16** (283), S. 101 – 109
- Carter, W.P.L., Atkinson, R. (1987). An experiment study of incremental hydrocarbon reactivity. *Environ. Sci. Technol.* **21**, S. 670
- Carter, W.P.L., Bufalini, J.J. (1991). Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. EPA-Bericht 600/3-91/050
- Carter, W.P.L. (1998). Preliminary Report to California Air Resources Board. Contract No. 95-308 in <http://cert.ucr.edu/~carter/bycarter.htm> (1.5.1999)
- Carter (2000). <http://www.cert.ucr.edu/~carter/absts.htm>
- Clark, C.R., Vigil, C.L. (1980). Influence of rat lung and liver homogenates on the mutagenicity of diesel exhaust particulate extracts. *Toxicology and Applied Pharmacology* **56**, S. 100 – 115
- Claxton, L.D., Barnes, H.M. (1981). The mutagenicity of diesel-exhaust particle extracts collected under smoke-chamber conditions using the Salmonella typhimurium test system. *Mutation Research* **88**, S. 255 – 272
- Code of Federal Regulations. Title 40: Protection of Environment; Chapter I: Environmental Protection Agency, Part 86: "Control of Air Pollution from New Motor Vehicles and New Motor Vehicle Engines: Certification and Test Procedures." Federal Register, US Government Printing Office (jährlich neue Auflagen)
- Dec, J.E. (1997). Conceptual model of DI diesel combustion based on laser-sheet imaging. SAE-Paper 970873
- Deutscher Bundestag (1988). Schutz der Erdatmosphäre: Eine internationale Herausforderung. Zwischenbericht der Enquete-Kommission des 11. Bundestages "Vorsorge zum Schutz der Erdatmosphäre". Deutscher Bundestag, Referat Öffentlichkeitsarbeit
- Deutscher Bundestag (1994). Schutz der grünen Erde. Klimaschutz durch umweltgerechte Landwirtschaft und Erhalt der Wälder. Enquete-Kommission "Schutz der Erdatmosphäre" des 12. Deutschen Bundestages. Economica Verlag
- Diesel, R. (1912). The Diesel Oil-Engine. *Engineering* **93**, S. 395 – 406
- Dieselnet: (2000a). Emission Standards : Europe – Heavy-Duty Diesel Engines. <http://www.dieselnet.com/standards/eu/hd.html>
- Dieselnet: (2000b). Emission Standards : Europe – Off-Road Diesel Engines. <http://www.dieselnet.com/standards/eu/offroad.html>

- DIN EN 28178 (1993). Entwurf zur Europäischen Norm 27178 des Deutschen Instituts für Normung: Hubkolben-Verbrennungsmotor, Messung der Abgasemission, Teil 1: Messung der gasförmigen Emission und der Partikelemission und Teil 4: Testzyklen
- Dockery, D.W., Pope, C.A. III, Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G., Speizer, F.E. (1993). An association between air pollution and mortality in six US cities. *New England Journal of Medicine* **329** (24), S. 1753 – 1759
- Dockery, D.W., Pope, C.A. III, (1994). Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annual Review of Public Health* **15**, S. 107 – 132
- Dorenkamp, R. (1999). Persönliche Information. Volkswagen AG
- ECE-R 49 (1992). Europäische Regelung Nr. 49: Einheitliche Bedingungen für die Genehmigung von Motoren mit Selbstzündung und der mit einem Motor mit Selbstzündung ausgerüsteten Fahrzeuge hinsichtlich der Emission von Schadstoffen aus dem Motor
- Eckl, P.M., Leikenmoser, P., Wörgetter, M., Prankl, H., Wurst, F. (1998). The mutagenic potential of diesel and biodiesel exhausts. In: Martini, M. u. Schell, J. (Hrsg.): *Plant Oils as Fuels*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York ..., S. 123 – 140
- Eggenberger, U., Forss, A.-M., Bach, C., Burtscher, H., Paul, A. (1994). Partikelcharakterisierung in Verbrennungsabgasen. *Chimia* **48**, S. 232 – 239
- Engeler (1999). Persönliche Information, Volkswagen AG
- EPA (1998). Health assessment document for diesel emissions: SAB Review draft. EPA/8-90/057C. Office of Research and Development, Washington, DC, USA
- Fabian, P. (1992). *Atmosphäre und Umwelt*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York ...
- Fiedler, H. (1997). Entwicklungsarbeiten an einem schnelllaufenden direkteinspritzenden Dieselmotor zur Optimierung von Abgasemissionen und Motorwirkungsgrad im Betrieb mit RME. Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. Bericht R494: Biodiesel – Nachwachsende Rohstoffe, S. 165 – 173
- Fiedler, H. (1998). Einfluss eines Hochvordruck-Einspritzsystems auf Betrieb und Emissionen im Biodieseleinsatz. *Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft 190*, S. 89 – 99
- Fischer, P. (1999). Persönliche Mitteilung Oelmühle Leer
- Fränkle, G., Stein, H.J. (1988). Instationäre oder stationäre Abgasprüfverfahren für Nutzfahrzeug-Dieselmotoren? *ATZ Automobiltechn. Zeitschrift* **90**, S. 15 – 22 und 85 – 92
- Gardener, C.M.K., Dean, T.J., Cooper, J.D. (1998). Soil water content measurement with a high-frequency capacitance sensor. *Journal of Agricultural Engineering Research* **71**, S. 395 – 403
- Garshick, E., Schenker, M.B., Munoz, A., Segal, M., Smith, T.J., Woskie, S.R., Hammond, S.K., Speizer, F.E. (1988). A retrospective cohort study of lung cancer and diesel exhaust exposure in railroad workers. *American Review of Respiratory Diseases* **137**, S. 820 – 825
- GIV (1990). Prüfprotokoll zum Impaktor LPI 25/0,k015/2 der Gesellschaft für innovative Verfahrenstechnik mbH, Breuberg
- Gnuschke, H. (1989). Verfahren und Vorschriften zur Erfassung der Partikelemission von Nutzfahrzeugmotoren. Dissertation TU Berlin
- Gorse, R.A., Benson, J.D., Burns, K.R., Hochhauser, A.M., Koehl, W.J., Painter, L.J., Reuter, R.M., Rippon, B.H. (1991). Toxic air pollutant vehicle exhaust emissions with reformulated gasolines. SAE-Paper 912324
- Graboski, M.S., McCormick, R.L. (1998). Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Progressive Energy Combustion Sciences* **24**, S. 125 – 164
- Grover, P.L. (1986). Pathways involved in the metabolism and activation of polycyclic hydrocarbons. *Xenobiotica* **16**, S. 915 – 931
- Gustavsson, P., Plato, N., Lidstrom, E.B., Hogstedt, C. (1990). Lung cancer and exposure to diesel exhaust among bus garage workers. *Scandinavian Journal of Work and Environmental Health* **16**, S. 348 – 354
- Hardenberg, H. (1975). Untersuchungen über den Einfluss der Verbrennungsluft – Zusammensetzung auf die Rußbildung in Dieselmotoren. Dissertation Technische Universität Wien
- Hartung, A. (1992). Persönliche Mitteilung, Volkswagen AG
- Hasford, B., Höpfe, P., Wimbauer, M., Weyermann, M. (1998). Akute Beschwerden und Lungenfunktion bei beruflicher Exposition gegenüber Biodiesel-Emissionen. *Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft 190*, S. 157 – 160
- Hauschulz, G., Heich, H.-J., Leisen, P., Raschke, J., Waldeyer, H., Winkler, J. (1983). Emissions- und Immissionsmeßtechnik im Verkehrswesen. Verlag TÜV Rheinland
- Health Effects Institute (1995). Diesel exhaust: A critical analysis of emissions, exposure, and health effects. Health Effects Institute, Cambridge, MA, USA, 294 S.
- Health Effects Institute (1999). Diesel emissions and lung cancer: Epidemiology and quantitative risk assessment. Health Effects Institute, Cambridge, MA, USA
- Heinrich, U., Muhle, H., Takenaka, S., Ernst, H., Fuhst, R., Mohr, U., Pott, F., Stöber, W. (1986). Chronic effects on the respiratory tract of hamsters, mice and rats after long-term inhalation of high concentrations of filtered and unfiltered diesel engine emissions. *Journal of Applied Toxicology* **6**, S. 383 – 395
- Heinrich, U. (1991). Gesundheitliche Wirkung der Dieselaabgasemission: Stand der Forschung. *VDI-Berichte* **885**, S. 1 – 10, Düsseldorf, VDI-Verlag
- Heinrich, U. (1998). Feine und ultrafeine Partikeln. *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft* **58**(10), S. 377 – 378
- Hellmann, D.H., Syassen, O., Hattingen, U., Adt, H.U., Sauer, B., Rühl, C., Huber, M., Regitz, M., Weber, B., Bereswill, S., Luther, R., Acker, I. (1999). Optimierung eines mit Rapsölmethylester betriebenen Nutzfahrzeug-Dieselmotors unter besonderer Berücksichtigung der Umweltverträglichkeit. Abschlussbericht zum länderübergreifenden Forschungsvorhaben, Universität Kaiserslautern, Motorenwerke Mannheim AG, Fuchs Mineralölwerke
- Henschler, D. (1994). Persönliche Mitteilung. Universität Würzburg
- Hermann, J. (1976). Staub in turbulenter Gasströmung – Staubverteilung und messtechnische Probleme. Dissertation TU München
- Hiemesch, O., Lonkai, G., Schenkenmayr (1990). Das BMW-Abgasreinigungskonzept für Dieselmotoren. *MTZ Motortechn. Zeitschrift* **51**(5), S. 196 – 200
- Hildemann, L.M., Markowski, G.R., Jones, M.C., Cass, G.R. (1991). Submicrometer aerosol mass distributions of emissions from boilers, fireplaces, automobiles, diesel trucks, and meat-cooking operations. *Journal of Aerosol Science and Technology* **18**, S. 290 – 304
- Hilhorst, M.A. (1998). Dielectric characterisation of soil. Dissertation. Wageningen Agricultural University, S. 45 – 61
- Hinds, C.W. (1982). *Aerosol technology*. John Wiley & Sons New York, Toronto, Singapore
- Homann, K.H. (1983). Schadstoffbildung und ihre Vermeidung. *Nachrichten aus Chemie, Technik und Labor* **31**, S. 258 – 262
- Houben, L., Lepperhoff, G. (1990). Untersuchungen zur Rußbildung während der dieselmotorischen Verbrennung. *Supplement Motortechn. Zeitschrift* **51**, Anhang im Jahresband S. XI – XVI
- Huber, L., Emmert, J., Gratzfeld-Hüsgen, A., Dulson, W. (1987). Bestimmung von polycyclischen Aromaten mit HPLC, UV/VIS Diodearray und Fluoreszenzdetektion. *Staub-Reinhaltung. Luft* **47**, S. 22 – 27

- Hühn, W. (1970). Rußbildung bei der dieselmotorischen Verbrennung und Möglichkeiten ihrer Verminderung. *Motortechn. Zeitschrift* **31**(3), S. 109
- Huisingh, J., Bradow, R., Jungers, R., Claxton, L., Zweidinger, R., Tejada, S., Bumgarner, J., Duffield, F., Waters, M. (1978). Application of bioassay to the characterization of diesel particle emissions. In: Waters, M.D., Nesnow, S., Huisingh, J.L., Sandhu, S.S., Claxton, L. (eds.): *Application of short-term bioassay in the fractionation and analysis of complex environmental mixtures*. Plenum Press, New York, S. 383 – 418
- Hulpke, H. (1995). *Römppl Lexikon Umwelt*. Georg Thieme Verlag Stuttgart
- IARC (1989). Evaluation of carcinogenic risks to humans: Diesel and gasoline exhausts and some nitroarenes. IARC Monographs, Vol. 46
- Informationsschrift Umweltpolitik (1992). Auswirkungen der Luftverunreinigungen auf die menschliche Gesundheit. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn
- Ishinishi, N., Kuwahara, N., Nagase, S., Suzuki, T., Ishiwata, S., Kohno, T. (1986). Longterm inhalation studies on effect of exhaust from heavy and light duty diesel engines on F344 rats. In: Ishinishi, N., Koizumi, A., McClellan, R.O., Stöber, W. (eds.): *Carcinogenic and mutagenic effects of diesel engine exhaust*. Developments in toxicology and environmental science, Vol. 13, Elsevier, Amsterdam, S. 329 – 348
- ISO 8178 (1992). Norm der International Organization for Standardization: Reciprocating internal combustion engines, Exhaust emission measurement, Part 1: Test bed measurement for gaseous and particulate emissions and Part 2: Testcycles
- Israel, G., Mollenhauer, K., Zelenka, P., Zerock, K.-H. (1982). Untersuchungen über die Partikel- und PAH-Emissionen von Fahrzeug-Dieselmotoren. *Motortechn. Zeitschrift* **43**, S. 593 – 596
- Jing, C., Forss, A.M., Bach, C., Graf, R., Eggenberger, U. (1996). Umfassende, wirkungsorientierte Charakterisierung von Partikeln aus Dieselaabgasen. *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft* **56**, S. 139 – 145
- Kado, N.Y., Kuzmicky, P.A., Okamoto, R.A., Tung-Liang, H., Haines, H. (1998). Bioassay and chemical analyses of the emissions from rapeseed ethyl and methyl ester biodiesel fuels. Final report. Department of Environmental Toxicology, University of California, Davis, 52 S.
- Kahlert, B. (1997). Informationsunterlagen über RME-Oxidations-Katalysatoren. Oberland Mangold GmbH, Garmisch-Partenkirchen
- Kaschani, D.T., Brauns, A. (1991). Bestimmung von PAHs in Kraftfahrzeugabgasen durch HPLC (Teil 2). *GIT Spezial Chromatogr.* **2**, S. 66 – 76
- Katsouyanni, K., Touloumi, G., Spix, C., Schwartz, J., Balducci, F., Medina, S., Rossi, G., Wojtyniak, S., Sunyer, J., Bacharova, L., Schouten, J.P., Ponka, A., Anderson, H.R. (1997). Short-term effects of ambient sulphur dioxide and particulate matter on mortality in 12 European cities: results from time series data from the APHEA project. *Air pollution and health: a European approach*. *British Medical Journal* **314** (7095), S. 1658 – 1663
- Kirschmer, P. (1989). Aldehydmessungen in der Außenluft. *Staub-Reinhalt. Luft* **49**, S. 263 - 266
- Klingenberg, H., Schürmann, D., Lies, K.-H., Schulze, J., Winneke, H., Kuhler, M., Kraft, J., Hartung, A., Postulka, A., Gring, H., Schröter, D. (1988). Nicht limitierte Automobil-Abgaskomponenten, Volkswagen AG
- Klingenberg, H., Lies, K.-H., Winneke, H. (1992). Dieselaabgas – Entstehung, Messung und Gesundheitsgefahren. *VDI-Fortschrittsberichte Reihe 12*, Nr. 172, S. 1 – 21
- Kloster, G. (1992). Luftprobenahme: Konzepte zur Bestimmung luftgetragener PAH. *GIT Fachzeitschrift Labor* **6**, S. 642 – 647
- Knorr, H. (1993). Messergebnisse mit Rapsöl/RME als Kraftstoffe. MAN AG Nürnberg
- Knothe, G., Bagby, M.O., Ryan, T.W. (1998). Precombustion of fatty acids and esters of biodiesel. *Journal of the American Oil Chemist Society* **75** (8), S. 1007 – 1013
- Krahl, J. (1993). Bestimmung der Schadstoffemissionen von landwirtschaftlichen Schleppern beim Betrieb mit Rapsöl im Vergleich zu Dieselaabgas. *VDI-Fortschrittsberichte, Reihe 15*, Nr. 110, Düsseldorf, VDI-Verlag
- Krahl, J., Vellguth, G., Munack, A. (1993). Vergleichende Untersuchung von Leistung, Verbrauch und Emissionen der verschiedenen Motorkonzepte - Abschlussbericht zum „Erweiterten Versuchsvorhaben mit Rapsölmotoren des Landes Niedersachsen“. Institut für Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (Hrsg.), Braunschweig, 147 S.
- Krahl, J., Munack, A., Bahadir, M. (1994). Emissionen bei der Verwendung von Rapsöl, RME oder Dieselaabgas sowie vergleichende Abschätzung ihrer Umweltwirkung - eine Übersicht. *Landbauforschung Völknerode* **44**, S. 182 – 196
- Krahl, J., Vellguth, G. (1994). Übersicht von Arbeiten zum Einsatz von Rapsöl und Rapsölmethylester als Kraftstoffe unter Berücksichtigung umweltrelevanter Auswirkungen. Abschlussbericht zum „Erweiterten Versuchsvorhaben mit Rapsölmotoren des Landes Niedersachsen“. Institut für Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (Hrsg.), Braunschweig, 55 S.
- Krahl, J., Munack, A., Bahadir, M., Schumacher, L. G., Elser, N. (1996a). Survey about biodiesel exhaust emissions and their environmental effects; in: *Liquid Fuels and Industrial Products from Renewable Resources*, S. 136 – 149, ASAE Verlag (Hrsg.), St. Joseph, Michigan U.S.A.
- Krahl, J., Schröder, O., Luther, W., Munack, A. (1996b). Kontinuierliche Bestimmung der Emissionen umweltrelevanter Spurengase aus der Tierhaltung mittels FT-Infraotmeßtechnik. Institut für Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (Hrsg.), Braunschweig, 217 S.
- Krahl, J., Prieger, K., Munack, A., Bünger, J. (1996c). Übersicht über Emissionen von Rapsölkraftstoffen und deren Umweltwirkungen. *VDI-Berichte Landtechnik*, Nr. 1297, S. 247 – 252
- Krahl, J., Hackbarth, U., Jeberien, H. E., Neunert, M., Prieger, K., Schütt, C., Schröder, O. (1998). Schaffung von Voraussetzungen zur vergleichenden Abschätzung der Ozonbildungspotentiale von Dieselaabgas und Rapsölmethylester. Abschlussbericht; Institut für Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (Hrsg.), Braunschweig, 221 S.
- Krahl, J., Baum, K., Hackbarth, U., Jeberien, H.E., Munack, A., Schütt, C., Schröder, O., Walter, N., Bünger, J., Müller, M.M., Weigel, A. (1999). Gaseous compounds, ozone precursors, particle number and particle size distributions, and mutagenic effects due to biodiesel. *ASAE Paper* 996136, S. 1 – 18
- Krahl, J., Baum, K., Hackbarth, U., Jeberien, H.E., Schütt, C., Schröder, O., Walter, N. (2000). Systematische Untersuchungen zur Bestimmung von Ozonvorläufersubstanzen im Abgas von Dieselaabgas und Rapsölmethylester. Abschlussbericht; Institut für Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (Hrsg.), Braunschweig, 117 S.
- Kröll, M., Decker, G., Hartung, A., Postulka, A., Georgi, B. (1993). Influence of fuel composition on NMOG-emissions and ozone forming potential. *SAE Technical Paper* 932676
- Länderausschuss für Immissionsschutz (1992). Krebsrisiko durch Luftverunreinigungen. Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf
- Lake, T., Bending, R.G., Williams, G.P., Beaumont, A.J., Waburton, A., Andersson, J. (1999). Entwicklung einer Regel- und Abgasnachbehandlungssysteme für einen GDI-Motor. *MTZ Motortechn. Zeitschrift* **60** (12), S. 800 – 807

- Lausch, W., Fleischer, F., Maier, L.: (1993). Möglichkeiten und Grenzen von NO_x-Minderungsmaßnahmen bei MAN-B&W-Viertakt-Großdieselmotoren. *MTZ Motortechn. Zeitschrift* **54**(2), S. 64 – 72
- Lenz, H.P., Pucher, E., Kohoutex, P., Rennenberg, H., Hahn, J., Elstner, E.F., Hippels, S. (1993). Emissionen, Immissionen und Wirkungen von Abgaskomponenten. VDI-Fortschrittbericht, Reihe 12, Nr. 183
- Lepperhoff, G., Hüthwohl, G., Lüers-Jongen, B., Hammerle, R.H. (1994). Methods to analyse non-regulated emissions from diesel engines. SAE-Paper 941952
- Lipkea, W., Ohnson, J. (1978). The physical and chemical character of diesel particulate emissions - measurement techniques and fundamental considerations. *SAE-Paper* 780108
- Lofti, C.F.P., Brentani, M.M., Böhm, G.M. (1990). Assessment of the mutagenic potential of ethanol auto engine exhaust gases by the Salmonella typhimurium microsomal mutagenesis assay, using a direct exposure method. *Environ. Research* **52**, S. 225 – 230
- Lüders, H., Krüger, M., Stommel, P., Lüers, B. (1998). The role of sampling conditions in particle size distribution measurements. SAE-Paper 981374
- MAK-Liste (1997). Deutsche Forschungsgemeinschaft: Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Mitteilung 33: MAK- und BAT-Werte-Liste. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- Mangelsdorf, I., Aufderheide, M., Boehncke, A., Melber, C., Rosner, G., Höpfner, U., Borken, J., Patyk, A., Pott, F., Roller, M., Schneider, K., Voß, J.U. (1999). Durchführung eines Risikovergleichs zwischen Dieselmotoremissionen und Ottomotor-emissionen hinsichtlich ihrer kanzerogenen und nicht-kanzerogenen Wirkungen. Berichte des Umweltbundesamtes 2/99, Erich Schmidt Verlag, Berlin
- Maricq, M.M., Chase, R.E., Podsiadlik, D.H., Vogt, R. (1999). Vehicle exhaust particle size distributions: A comparison of tailpipe and dilution tunnel measurements. SAE-Paper 1999-01-1461
- Maron, D.M., Ames, B.N. (1983). Revised methods for the Salmonella mutagenicity test. *Mutation Research* **113**, S. 173 – 215
- Marquardt, H.; Schäfer, S.G. (1994). Lehrbuch der Toxikologie, Wissenschaftsverlag Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich
- Matsushima T., Sawamura M., Hara K., Sugimura T. (1976). A safe substitute for polychlorinated biphenyls as an inducer of metabolic activation system. In: Serres FJ, Fouts JR, Bend JR, Philpot RM (eds) *In vitro* metabolic activation in mutagenesis testing. Elsevier/North-Holland, Amsterdam, S. 85 – 88
- Mattes, P., Rimmels, W., Sudmanns, H. (1999). Untersuchungen zur Abgasrückführung am Hochleistungsdieselmotor. *MTZ Motortechn. Zeitschrift* **60**(4), S. 234 - 243
- Mauderly, J.L., Jones, R.K., Griffith, W.C., Henderson, R.F., McClellan, R.O. (1987). Diesel exhaust is a pulmonary carcinogen in rats exposed chronically by inhalation. *Fundamental and Applied Toxicology* **9**, S. 208 – 221
- Mauderly, J.L. (1998). Health issues concerning inhalation of petroleum diesel and biodiesel exhaust. In: *Plant Oils as Fuels*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York ..., S. 92 – 103
- May, H. (1997). Optimierung eines mit Rapsölmethylester betriebenen Nutzfahrzeug-Dieselmotors unter besonderer Berücksichtigung der Umweltverträglichkeit. 2. Sachstandsbericht (Länderübergreifendes Verbundforschungsvorhaben) Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten sowie der Länder Rheinland-Pfalz und Baden-Württemberg. Förderkennzeichen 93 NR 117-F
- Mayer, A., Czerwinski, Scheidegger, W., Wyser-Heusi, M., Kieser, D., Weidhofer, J. (1998). VERT – Verminderung der Diesel-emission im Tunnelbau. *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft* **58** (1/2), S. 26 – 32
- Menrad, H., Weidmann, K., Bernhard, W., Heilmann, G., Behn, U. (1989). Rapsöl als Motorenkraftstoff. *Mineralöltechnik* 5-6
- Meurer, S. (1966). Der Wandel in der Vorstellung vom Ablauf der Gemischbildung und Verbrennung im Dieselmotor. *Motortechn. Zeitschrift* **27**(4), S. 131 - 139
- Moser, F.X. (2000). Dieselmotoren mit Hochdruckeinspritzung: Eine Gesundheitsgefahr? *MTZ Motortechn. Zeitschrift* **61** (1), S. 32
- Moussiopoulos, N., Oehler, W., Zellner, U. (1989). *Kraftfahrzeugemissionen und Ozonbildung*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York ...
- National Research Council (1982). *Formaldehyde: an assessment of its health effects*. Washington, National Academy of Sciences
- National Toxicology Program (1998). *Report on carcinogens: Background document for diesel exhaust particulates*. U.S. Department of Health and Human Services, Research Triangle Parc, NC, USA
- Neumann, K. (2000). Für und wider alternative Kraftstoffe. *ATZ Automobiltechn. Zeitschrift* **102**(3), S. 183
- Nickel, R. (2000). Persönliche Information. Krämer Behältertechnik, Rain am Lech
- NIOSH (1988). *Carcinogenic effects of exposure to diesel exhaust*. NIOSH Current Intelligence Bulletin 50. DHHS (NIOSH) Publication No. 88-116. Centers for Disease Control, Atlanta, GA, USA
- Nold, A., Bochmann, (1999). Epidemiologische Ergebnisse zu Dieselmotoremissionen und Lungenkrebs: Eine Synopse. *Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft* **59**, S. 289 – 298
- NOVA (1992). *Firmenprospekt der Firma Nova*, Berlin, Partikel-messanlage Microtrol
- OFFICE OF HEALTH AND ENVIRONMENTAL ASSESSMENT (1990). *Health assessment document for acrolein*, EPA/600/8-86/014 F
- Palm, W.U., Krüger, H.U. (1998a). Untersuchung zur Ozonbildung durch Biodieselabgase – Experimentelle Ergebnisse. *Landbau-forschung Völknerode, Sonderheft* 190, S. 161 – 171
- Palm, W.U., Krüger, H.U. (1998b). Experimentelle Untersuchungen des Ozonbildungspotentials von Motorabgasen bei Verwendung von Dieselmotorenkraftstoff und Rapsölmethylester. *Endbericht des Fraunhofer Instituts für Toxikologie und Aerosolforschung mit Förderung des BML*, 140 S.
- Pelz, N., Ehrhard, F., Pischinger, F., Schlipkötter, H.W., Lepperhoff, G., Schommers, J., Tomingas, R., Kaschani, D.T. (1984). Rußpartikel. *Forschungsbericht Verbrennungskraftmaschinen* **343**
- Peters, A., Wichmann, H.E., Tuch, T., Heinrich, J., Heyder, J. (1997). Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *American Journal of Respiratory Diseases and Critical Care Medicine* **155**, S. 1376 – 1383
- Peterson, C.L., Wagner, G.L., Auld, D.L. (1983). Vegetable oil substitutes for diesel fuel. *Transaction of the American Society of Agricultural Engineering (ASAE)* **26**, S. 333 – 337
- Peterson, C.L., Taberski, J.S., Thompson, J.C., Chase, C.L. (1999). The effect of biodiesel feedstock on regulated emissions in chassis dynamometer tests of a pickup truck.
- Pope, C.A. III, Thun, M.J., Namboodiri, M.M., Dockery, D.W., Evans, J.S., Speizer, F.E., Heath, C.W. (1995). Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of US adults. *American Journal of Respiratory Diseases and Critical Car Medicine* **151**, S. 669 – 674
- Prescher, K., Stieper, K., Groth, K., Stanev, A., Lange, J., Berndt, S. (1997). Die Aldehydemission von Dieselmotoren in Abhängigkeit von der Kraftstoffqualität. *MTZ Motortechn. Zeitschrift* **58** (6), S. 318 – 325

- Prieger, K., Krahl, J., Munack, A. (1996). Präliminare Untersuchungen zur Partikelgrößenverteilung im Abgas eines Dieselmotors im vergleichenden Betrieb mit Dieseldieselkraftstoff und Rapsölmethylester. Institut für Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (Hrsg.), Braunschweig, 60 S.
- Richter, H. (1991). Experimentelle Untersuchung zur Nutzung von Pflanzenölen in Dieselmotoren. Abschlußbericht TV 8837 im Auftrag des BMFT.
- Röthele, S. (1982). Verfahren zur geschwindigkeitsgleichen Absaugung mit Differenzdrucksonden. Staub-Reinhalt. Luft **42**, S. 6 – 10
- Säverin, R., Bräunlich, A., Dahmann, D., Enderlein, G., Heuchert, G. (1999). Diesel exhaust and lung cancer mortality in potash mining. American Journal of Industrial Medicine **36**, S. 415 – 422
- Samet, J.M., Zeger, S.L., Birhane, K. (1995). The association of mortality and particulate air pollution. In: Particulate Air Pollution and Daily Mortality: Replication and Validation of Selected Studies. The Phase I. A Report of the Particle Epidemiology Evaluation Project. Health Effects Institute, Cambridge, MA, USA
- Sams, Th., Tieber, J. (1995). Emissionsverhalten bei realem RME-Betrieb mit bzw. ohne Oxikat. Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung (GZ:73.120/2-II/5a/94). Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft (GZ:24.001/21-II A 1a/94). Bericht Nr.: 79/95-Sa, Wien
- Sattler, T., Jaeschke, W. (1990). Modell zur Ausbreitung Kfz-bedingter Luftschadstoffe in einem Baumbestand. Staub-Reinhalt. Luft **50**, S. 331 – 337
- Schäfer, F. (1991). Gesetzliche Vorschriften zur Schadstoff- und Verbrauchsbegrenzung bei Pkw-Verbrennungsmotoren. Motortechn. Zeitschrift **52**, S. 346 – 355
- Schäfer, F., van Basshuysen, R. (1993). Schadstoffreduzierung und Kraftstoffverbrauch von Pkw-Verbrennungsmotoren. Springer-Verlag Wien, New York
- Schäfer, A., Naber, D., Gairing, M. (1998). Biodiesel als alternativer Kraftstoff für Mercedes-Benz-Dieselmotoren. Mineralöltechnik **43**
- Scheepers, P.T.J., Bos, R.P. (1992). Combustion of diesel fuel from a toxicological perspective. International Archives of Occupational and Environmental Health **64**, S. 163 – 177
- Schoedder, F. (1990). Entstehung klimarelevanter Spurengase als Folge der Landbewirtschaftung. Landbauforschung Völknerode, Sonderheft 117, S. 17 – 27
- Schön, H., Strehler, A., Widmann, B.A., Apfelbeck, R., Gessner, B.H., Pontius, P. (1992). Verwendung von Rapsöl zu Motortreibstoff und als Heizölersatz in technischer und umweltbezogener Hinsicht. Bayerisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Gelbes Heft Nr. 40
- Schröder O., Baum, K., Hackbarth, U., Krahl, J., Schütt, C. (1998). Einfluß von Gemischen von Dieseldieselkraftstoff und Biodiesel auf das Abgasverhalten. Landbauforschung Völknerode, Sonderheft 190, S. 143 – 149
- Schröder, O., Krahl, J., Bünger, J., Munack, A. (1999). Environmental and health effects caused by the use of biodiesel. SAE Paper 1999-01-3561, S. 1 – 13
- Schumacher, L.G., Borgelt, S.C., Hires, W.G. (1993). Soydiesel/petroleum blend research. Agricultural Engineering Department, University of Missouri, Columbia. An ASAE Meeting presentation, Paper No. 936523
- Schumacher, L.G., Russel, M.D., Weber, J.A., Krahl, J. (1995). Maintenance, repair, engine exhaust emissions associated with biodiesel fueling of urban buses. ASAE-Paper 956736, S. 1 – 10
- Seaton, A., MacNee, W., Donaldson, K., Godden, D. (1995). Particulate air pollution and acute health effects. Lancet **345**, S. 176 – 178
- Sharp, C.A. (2000). Exhaust gas emissions and performance of diesel engines with biodiesel fuels. <http://o3.arb.ca.gov/toxics/diesel/fs/Nrel/sld030.htm>
- Shi, J.P., Harrison, R.M. (1999). Investigation of ultrafine particle formation during diesel exhaust dilution. Environmental Science Technology **33**, S. 3730 – 3736
- Siak, J.S., Chan, T.L., Lee, P.S. (1981). Diesel particulate extracts in bacterial test systems. Environment International **5**, S. 243 – 248
- Smith, D.F., Kleindienst, T.E., Hudgens, E.E. (1989). Improved high-performance liquid chromatographic method for artifact-free measurements of aldehydes in the presence of ozone using 2,4-dinitrophenylhydrazine. J. Chromatogr. **483**, S. 431 – 436
- Spallek, M. (1999). The effect of exhaust emissions on human beings – a never-ending story? Tagungsband VDA – Technical Congress 1999, Frankfurt a. M., S. 201 – 209
- Stalder, K., Gerhard, V., Frohmann, H., Krahl, J. (1993). Zytotoxizität und Mutagenität von Dieseldieselruß bei Verwendung von Rapsölmethylester als Kraftstoff. Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für Arbeits- und Umweltmedizin **33**, S. 75 – 78
- Stalder, K., Gerhard, V., Krahl, J. (1994). Zur kanzerogenen Wirkung von Rußen aus Dieselmotoren im Betrieb mit Rapsöl, RME und Dieseldieselkraftstoff; im Tagungsband: Emissionen von Pflanzenölkraftstoffen und ihre Umweltwirkungen, Institut für Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig, C.A.R.M.E.N. e.V., Würzburg (Hrsg.), S. 30 – 35
- Stalder, K., Gerhard, V., Krahl, J., Munack, A. (1995). Wie kanzerogen sind RME-Emissionen? Landtechnik **50**, S. 266 – 267
- Steenland, N.K., D.T., Silverman and R.W. Hornung (1990). Case-control study of lung cancer and truck driving in the teamster union. American Journal of Public Health **80**, S. 670 – 674
- Strobel, M., Dürnholz, M. (1996). Schadstoffminderungspotential hochaufgeladener Nfz-DI-Dieselmotoren. MTZ Motortechn. Zeitschrift **57**(6) S. 336 – 340
- Syassen, O. (1998). Diesel Engine Technologies for raw and transesterified plant oils as fuels: Desired future qualities of the fuels. In: Plant oils as fuels, S. 47 – 63, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York ...
- Syassen, O., Baum, K., Hackbarth, U., Prieger, K., Fiedler, H., Bünger, J., Schröder, O., Munack, A., Krahl, J., Connemann, J., Fischer, J., Khlert, B., Zilmans, R. (1998). NO_x-Reduzierung durch Einsatz von Biodiesel. Abschlußbericht; Institut für Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (Hrsg.), Braunschweig, 111 S.
- Tschöke, H. (1998). Ist eine spezielle Motorenentwicklung notwendig? Landbauforschung Völknerode, Sonderheft 190, S. 81 – 87
- Tschöke, H. (2000). Dieselmotoren mit Hochdruckeinspritzung: Eine Gesundheitsgefahr? MTZ Motortechn. Zeitschrift **61** (1), S. 32
- Umweltbundesamt (1994). Daten zur Umwelt 1992/93. Erich Schmidt Verlag, Berlin, S. 221 ff
- UFOP (2000). Rundschreiben der Union für Öl- und Proteinpflanzen 1/00
- Ulfvarson, U., Alexandersson, R., Aringer, L., Svensson, E., Hedenstierna, G., Hogstedt, C., Holmberg, B., Rosen, G., Sorsa, M. (1987). Effects of exposure to vehicle exhaust on health. Scandinavian Journal of Work and Environmental Health **13**, S. 505 – 512

- VDI-Richtlinie 3482, Blatt 4, Entwurf (11/1984). Gaschromatographische Bestimmung organischer Verbindungen mit Kapillarsäulen, Probenahme durch Anreicherung an Aktivkohle - Desorption mit Lösemittel. VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, VDI-Verlag Düsseldorf
- Vellguth, G. (1982). Eignung von Pflanzenölen und Pflanzenölderivaten als Kraftstoff für Dieselmotoren. *Grundl. Landtechnik* **32**, S. 177 – 186
- Vellguth, G. (1985). Methylester von Rapsöl als Kraftstoff für Schlepper im Praxiseinsatz. *Grundl. Landtechnik* **35**, S. 137 – 141
- Vellguth, G. (1987). Emissionen bei Verwendung alternativer Kraftstoffe in Schlepper-Dieselmotoren. *Grundlagen der Landtechnik* **37**, S. 207 – 213
- Wachter, F., Cartellieri, W. P. (1987). Wege zukünftiger Emissionsgrenzwerte bei LKW-Dieselmotoren. 8. Int. Wiener Motorsymposium 1987, VDI-Bericht Nr.86, VDI-Verlag Düsseldorf, S. 206 – 239
- Walton, J. (1938). The fuel possibilities of vegetable oils. *Gas and Oil Power* **33**, S. 167 – 168
- Welschhof, G. (1981). Der Ackerschlepper – Mittelpunkt der Landtechnik. VDI-Berichte 407, S. 11 – 17
- WHO (1992). Working group on acrolein. *Environmental Health Criteria* 127, 111 S.
- WHO (1996). Diesel fuel and exhaust emissions: International program on chemical safety. World Health Organisation, Genf, CH
- Wörgetter, M., Erol, O., Prankl, H., Machold, W., Dobbins, P.J., Engelmeier, M., Wippl, J. (1991). Pilotprojekt Biodiesel. Forschungsbericht der Bundesanstalt für Landtechnik Wieselburg, Heft 26
- Working Group on Public Health and Fossil-Fuel Combustion (1997). Short-term improvements in public health from global-climate policies on fossil-fuel combustion: an interim report. *Lancet* **350** (9088), S. 1341 – 1349
- Wurst, F., Boos, R., Prey, R., Scheidl, K., Wörgetter, M. (1990). Emissionen beim Einsatz von Rapsölmethylester an einem Prüfstandsmotor. *Forschungsberichte der Bundesanstalt für Landtechnik*, Heft 22, Wieselburg
- Wust (1986). Umdruck zur Vorlesung Wärme- und Stoffüberträger, Kapitel 3: Stoffwerte, TU Braunschweig
- Zierep, J. (1990). *Grundzüge der Strömungslehre*. Verlag G. Braun, Karlsruhe
- Zilmans, R. (1998). Mit Biodiesel EURO 4? *Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft 190*, S. 135 – 142

12 Anhang

Tabelle A1.1: Anforderungen und Prüfverfahren für Pflanzenölmethylester (nach E DIN 51606, 1997)

Eigenschaften		Grenzwerte		Prüfverfahren
		min.	max.	
Dichte bei 15 °C	[g/ml]	0,875	0,900	DIN EN ISO 3675
Kin. Viskosität bei 40 °C	[mm ² /s]	3,5	5,0	DIN EN ISO 3104
Flammpunkt	[°C]	110		DIN EN ISO 22719
Grenzwert der Filtrierbarkeit CFPP	[°C]			DIN EN ISO 116
Grenzwert der Filtrierbarkeit CFPP				DIN EN 24260 oder DIN EN ISO 116
15.04 bis 30.09			0	
01.10. bis 15.11			-10	
16.11. bis 28.02. (29.02.)			-20	
01.03. bis 14.04.			-10	
Schwefelgehalt	[M %]		0,01	DIN EN ISO 14596
Koksrückstand	[M %]		0,05	DIN EN ISO 10370
Cetanzahl	[-]	49		DIN 51773
Asche	[M %]		0,03	DIN 51575
Wassergehalt	[mg/kg]		300	DIN 51777-1
Gesamtverschmutzung	[mg/kg]		20	DIN 51419
Korrosionwirkung auf Kupfer	[Korr.-grad]		1	DIN EN ISO 2160
Neutralisationszahl	[mg KOH/g]		0,5	DIN 51558-1
Oxidationsstabilität, Induktionszeit		ist anzugeben		IP 306
Methanolgehalt	[M %]		0,3	E DIN 51608
Monoglyceride	[M %]		0,8	E DIN 51609
Diglyceride	[M %]		0,4	E DIN 51609
Triglyceride	[M %]		0,4	E DIN 51609
Freies Glycerin	[M %]		0,02	E DIN 51609
Gesamtglycerin	[M %]		0,25	E DIN 51609
Iodzahl	[g Iod/100 g]		115	DIN 53241-1
Phosphorgehalt	[mg/kg]		10	DIN 51440-1
Alkaligehalt	[mg/kg]		5	DIN 51979-3

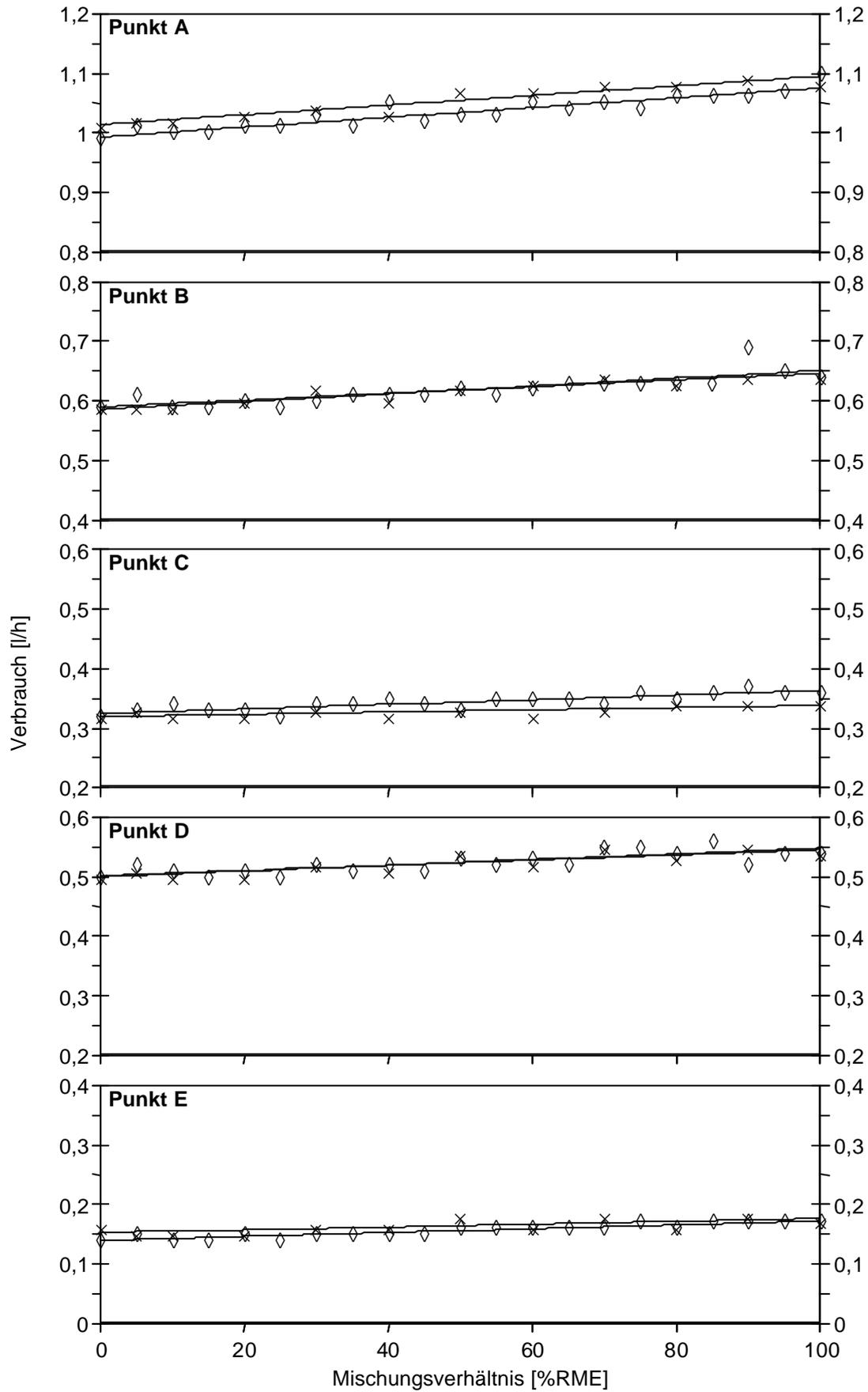


Abbildung A6.1.1: Kraftstoffverbrauch der Betriebspunkte A bis E mit (x) und ohne (◇) Katalysator; Farymann-Versuchsmotor

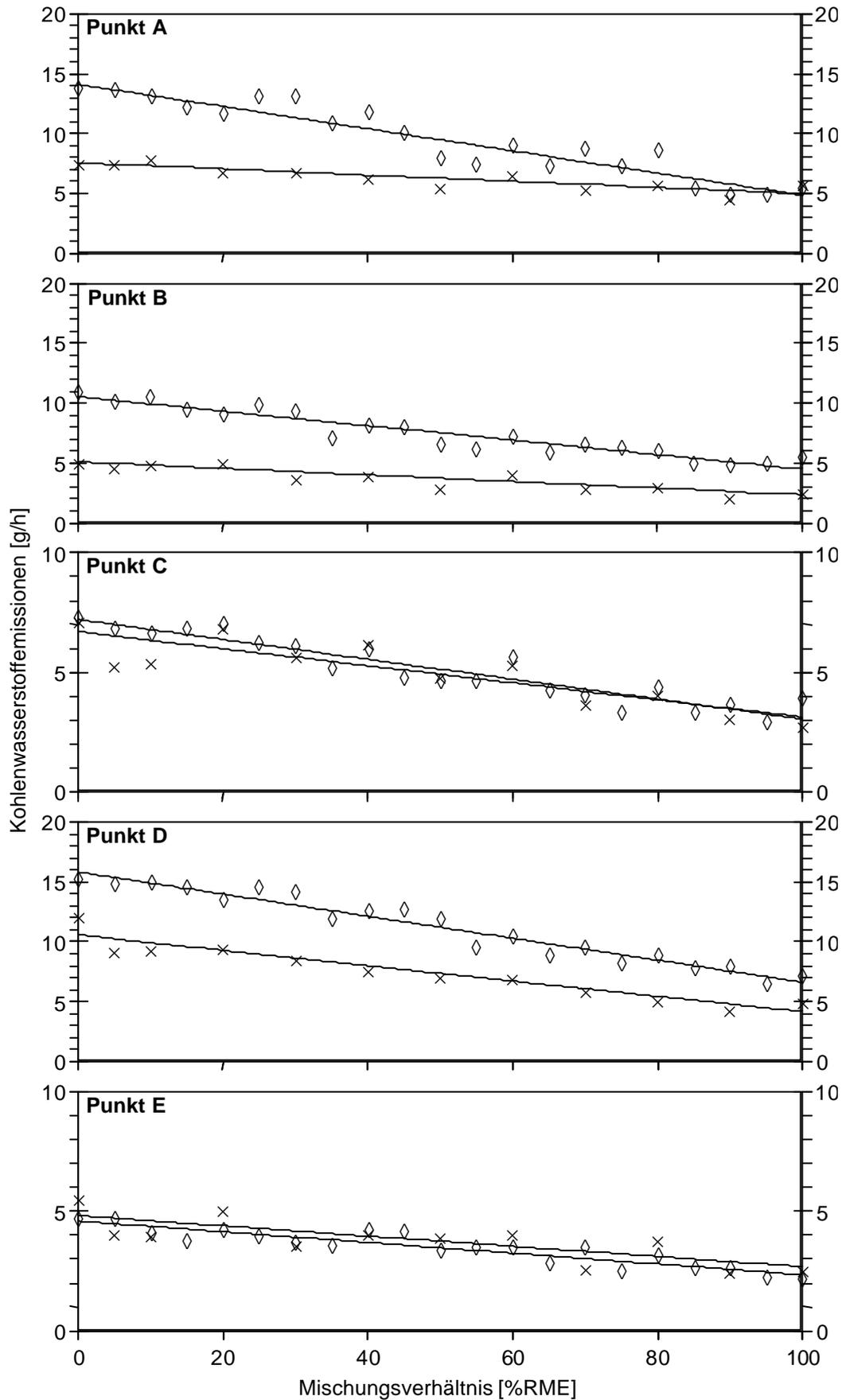


Abbildung A6.1.2: Kohlenwasserstoffemission der Betriebspunkte A bis E mit (x) und ohne (◇) Katalysator; Farymann-Versuchsmotor

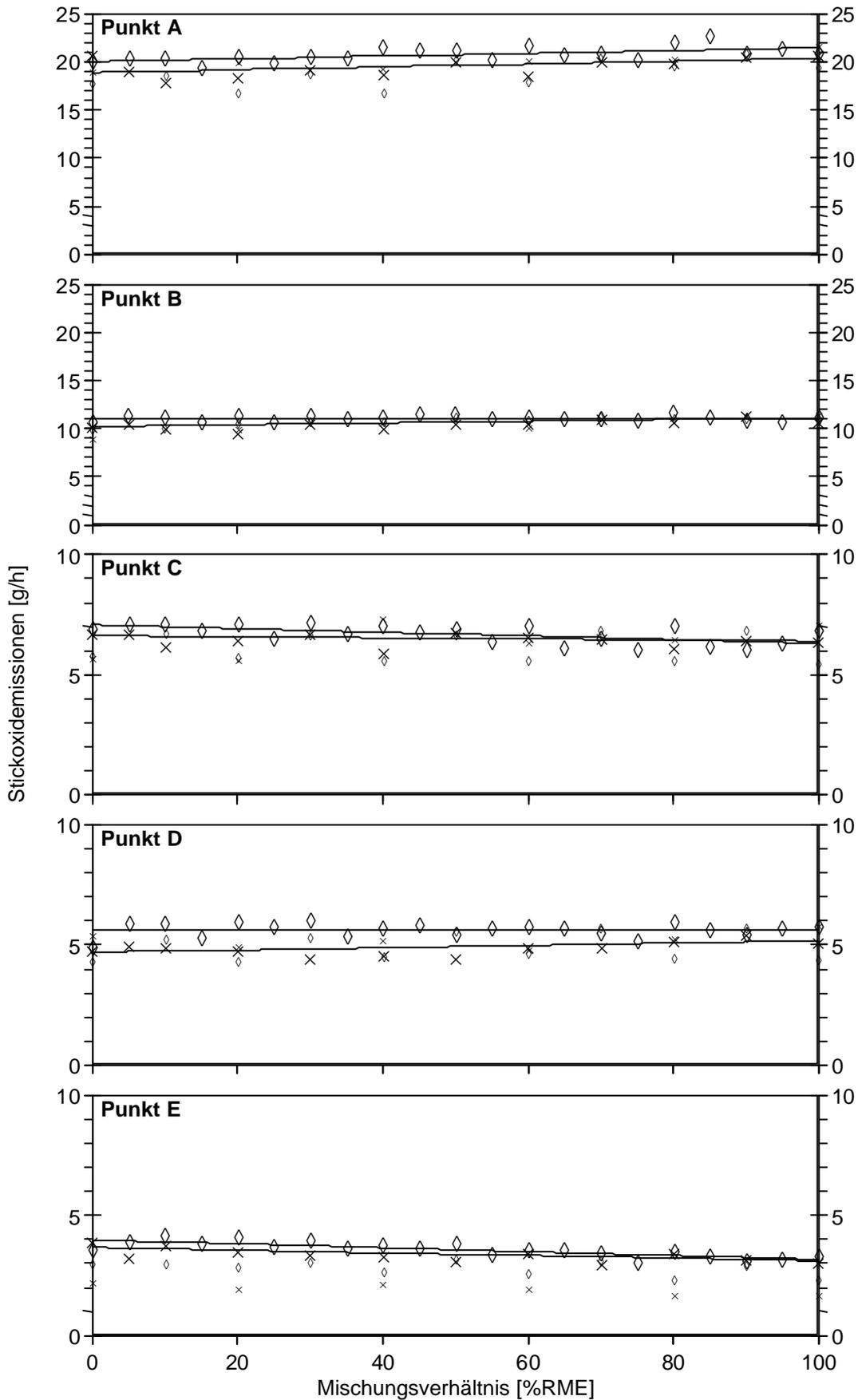


Abbildung A6.1.3: Stickoxidemission der Betriebspunkte A bis E mit (x) und ohne (◇) Katalysator
(große Zeichen : CLD; kleine Zeichen: FTIR-Spektroskopie) ; Farymann-Versuchsmotor

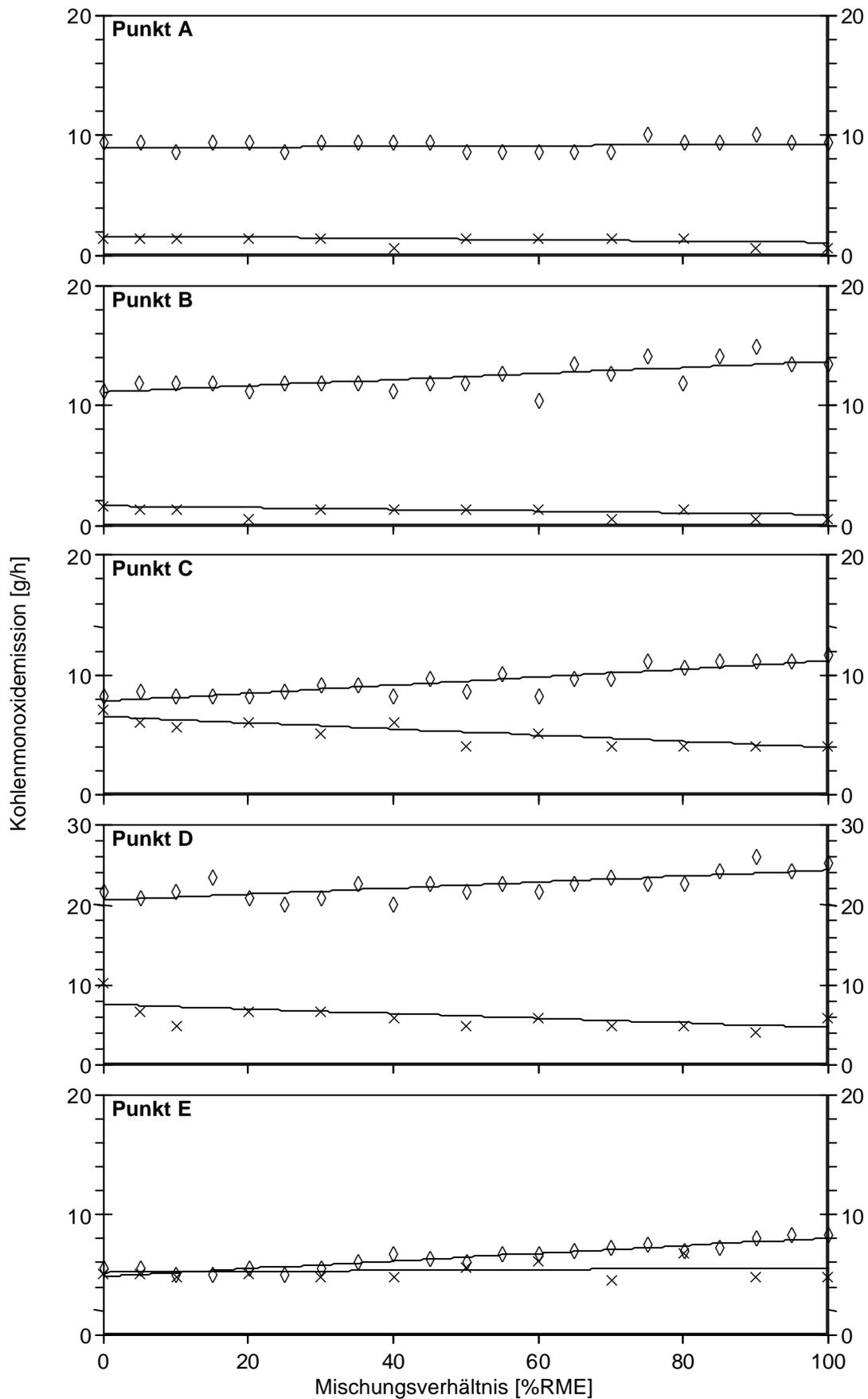


Abbildung A6.1.4: Kohlenmonoxidemission der Betriebspunkte A bis E mit (x) und ohne (◇) Katalysator; Farymann-Versuchsmotor

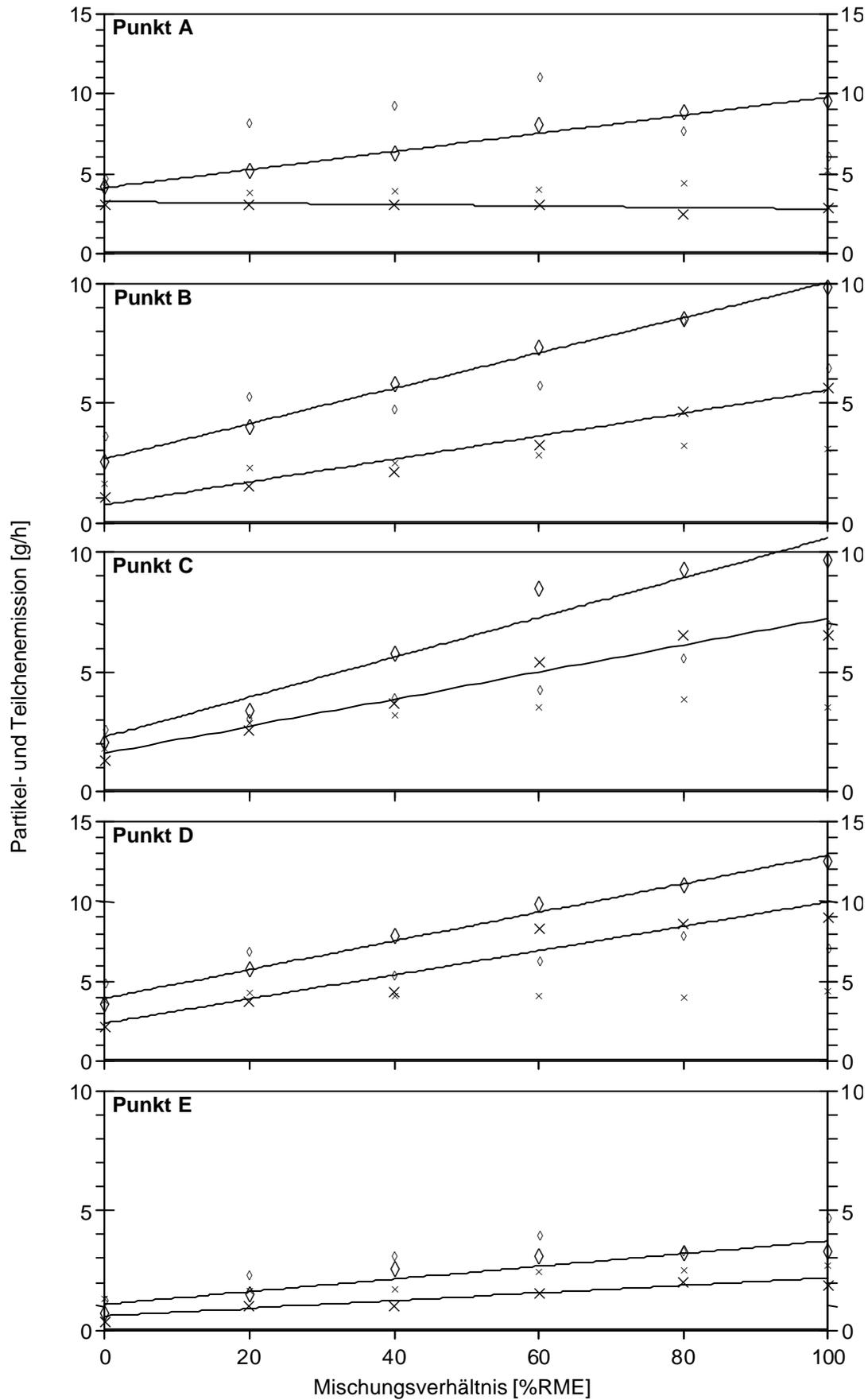


Abbildung A6.1.5: Partikelemission (groß) und Teilchenemission (klein) der Betriebspunkte A bis E mit (x) und ohne (◇) Katalysator; Farymann-Versuchsmotor

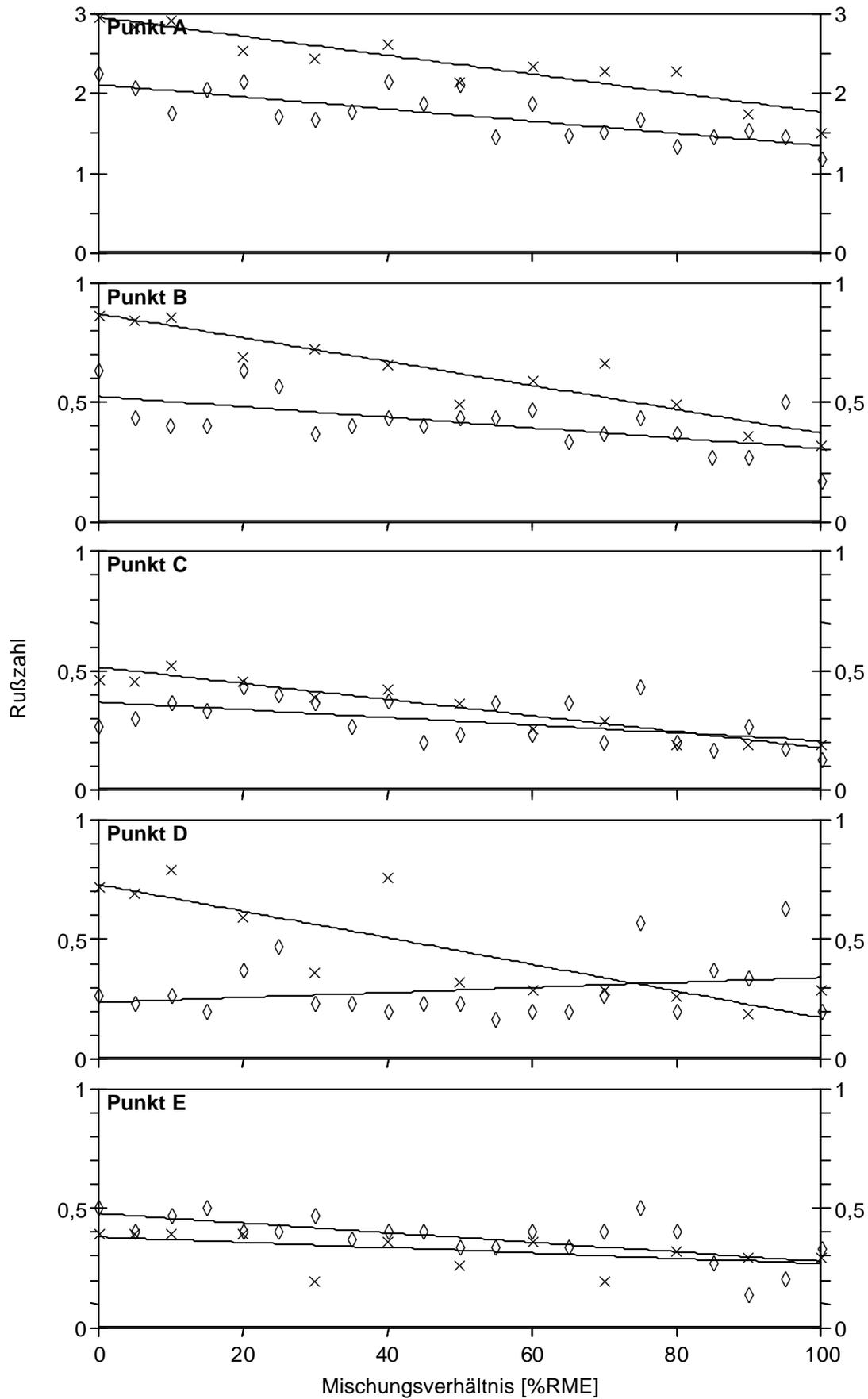


Abbildung A6.1.6: Rußzahl der Betriebspunkte A bis E mit (x) und ohne (◊) Katalysator; Farymann-Versuchsmotor

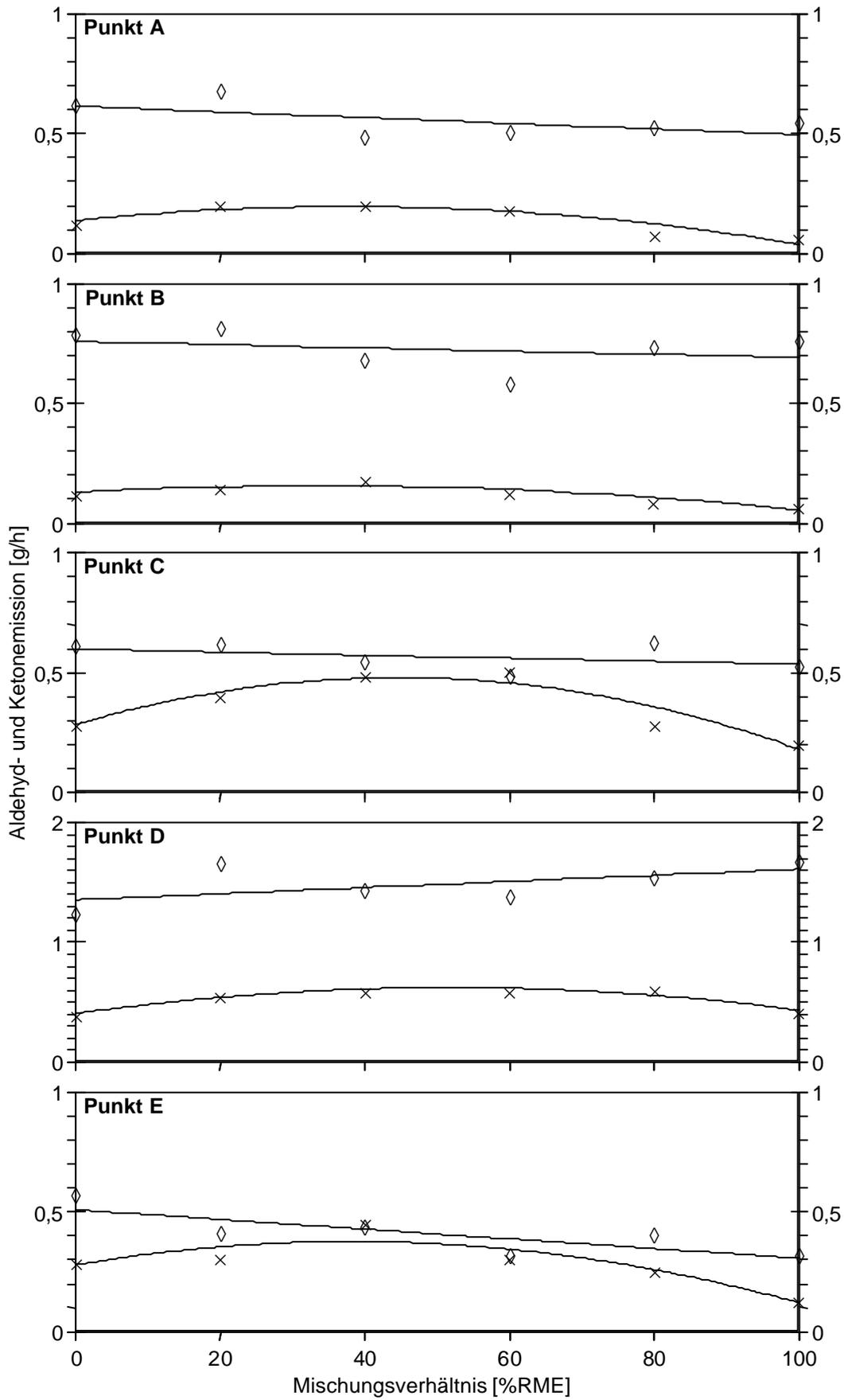


Abbildung A6.1.7: Aldehyd- und Ketonemission der Betriebspunkte A bis E mit (x) und ohne (◊) Katalysator; Farymann-Versuchsmotor

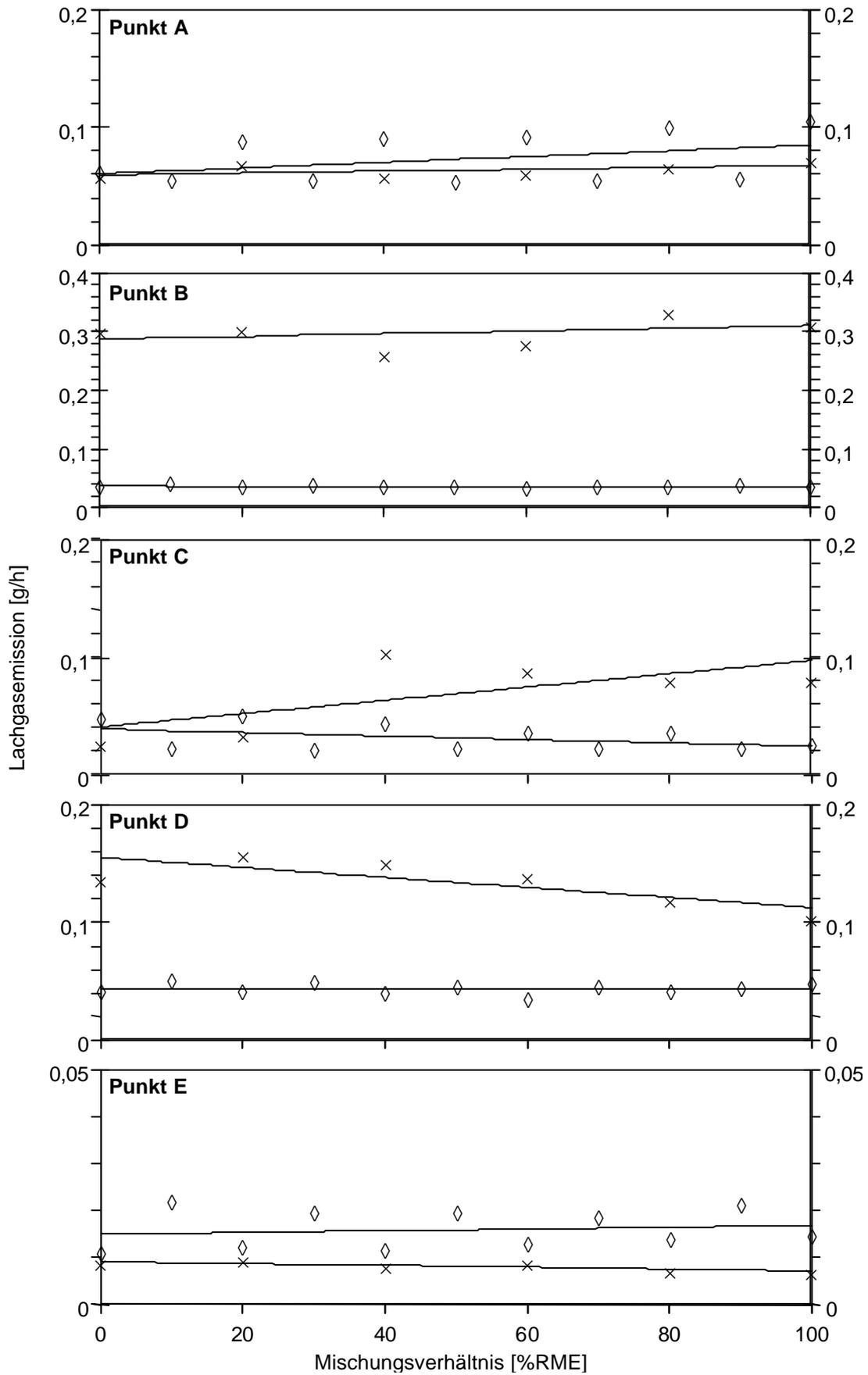


Abbildung A6.1.8: Lachgasemission der Betriebspunkte A bis E mit (x) und ohne (◊) Katalysator; Farymann-Versuchsmotor

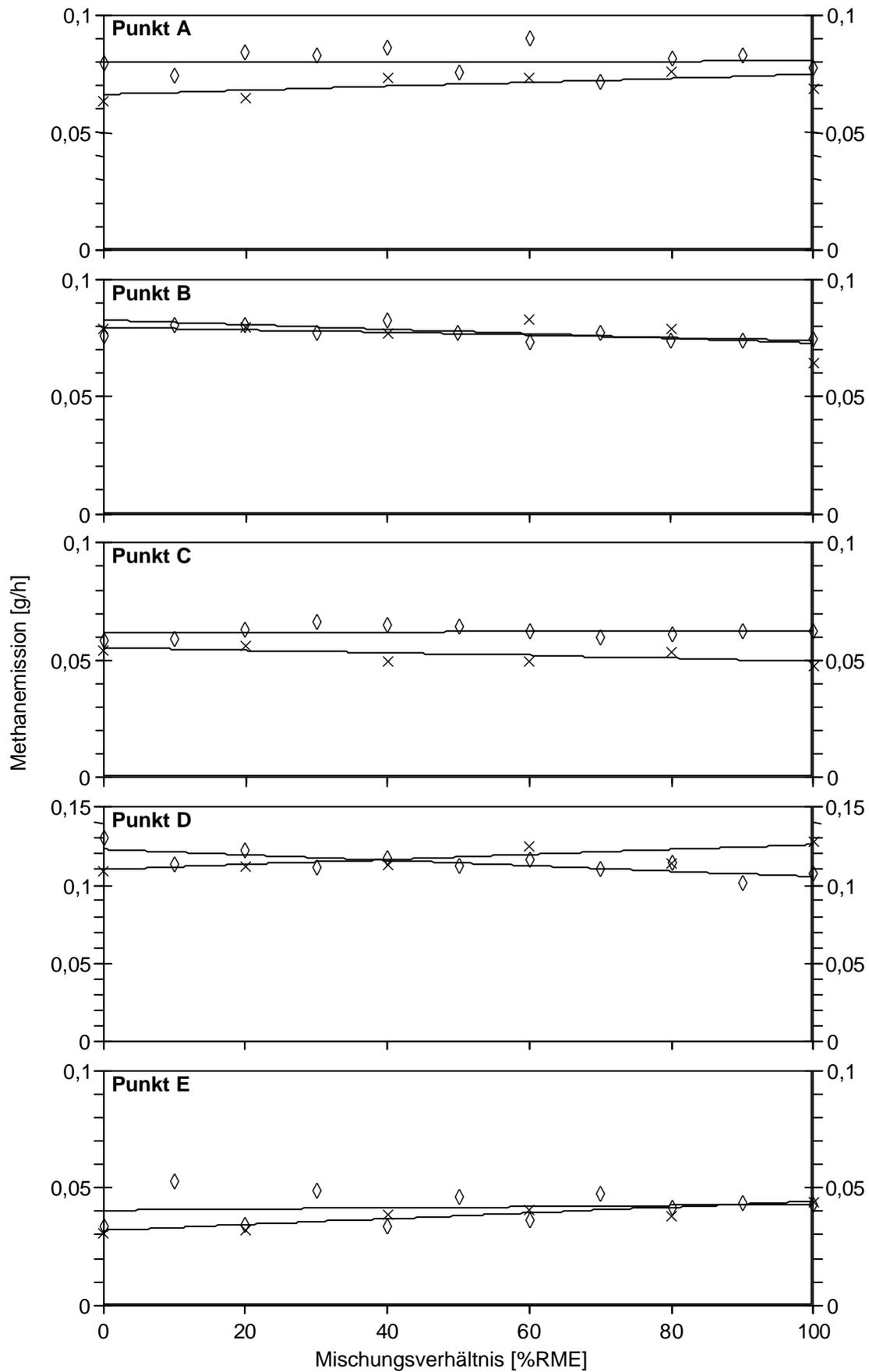


Abbildung A6.1.9: Methanemission der Betriebspunkte A bis E mit (x) und ohne (◇) Katalysator; Farymann-Versuchsmotor

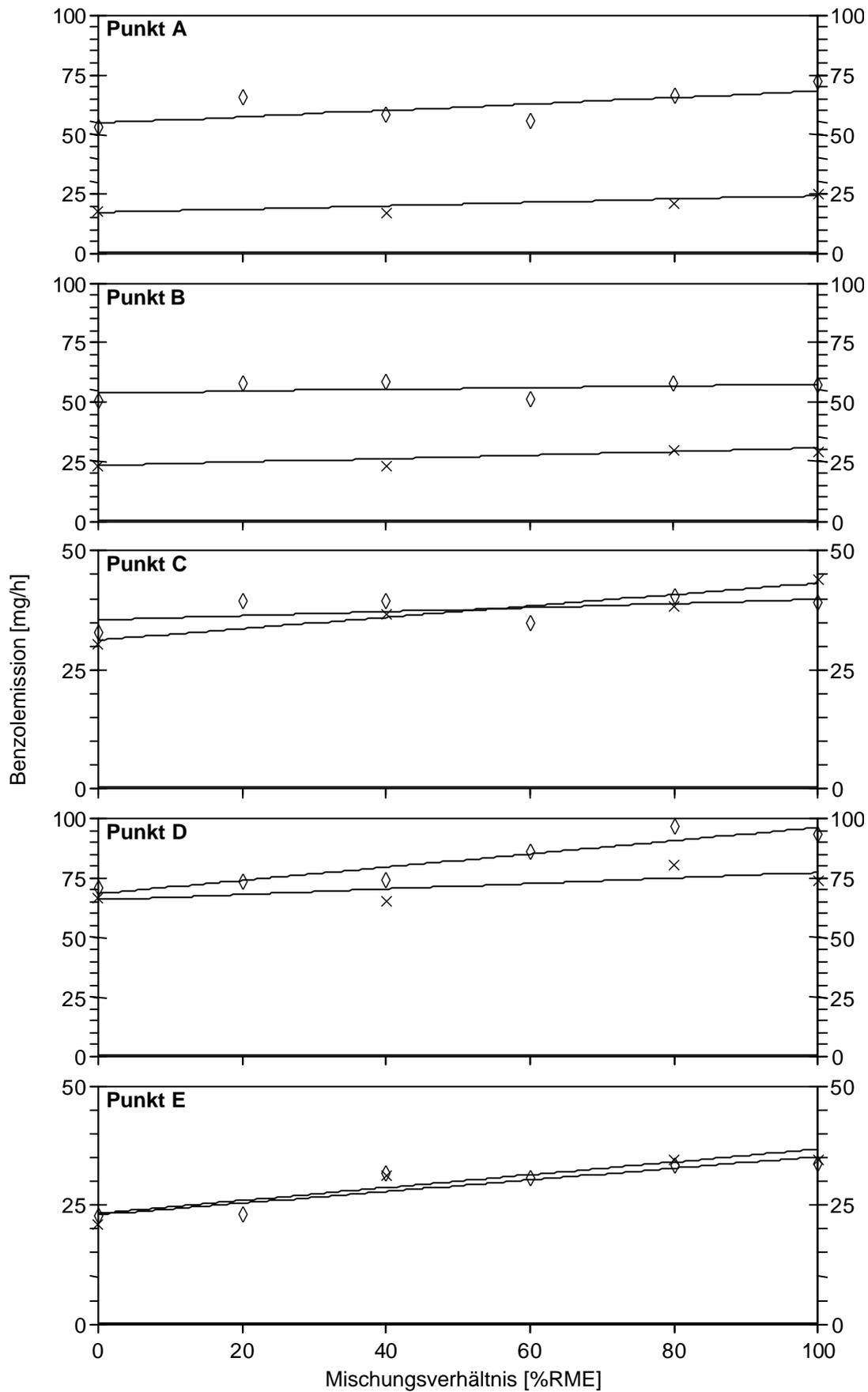


Abbildung A6.1.10: Benzolemission der Betriebspunkte A bis E mit (x) und ohne (◇) Katalysator; Farymann-Versuchsmotor

Kalibrierkurven der Aliphaten und Aromaten

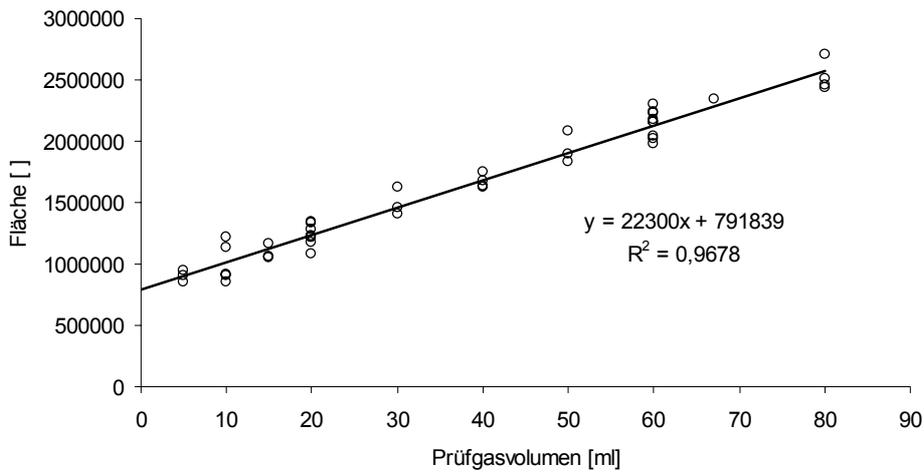


Abbildung A6.2.1: Kalibrierkurve für Ethen

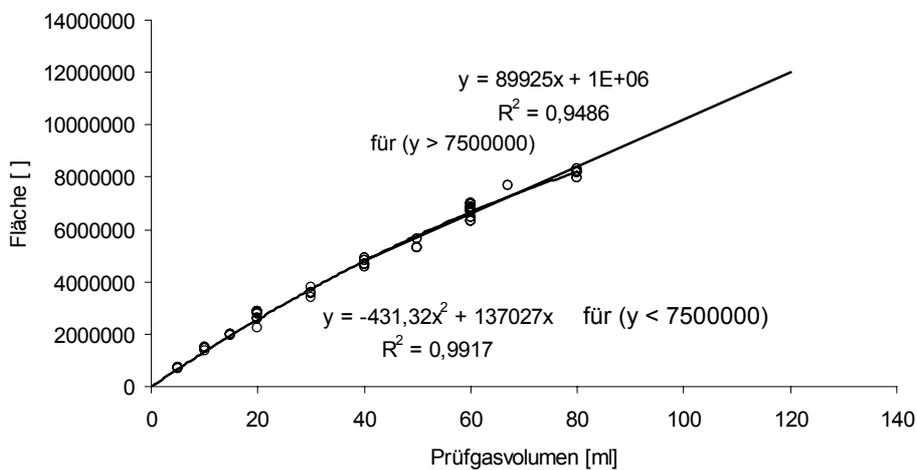


Abbildung A6.2.2: Kalibrierkurve für Ethin

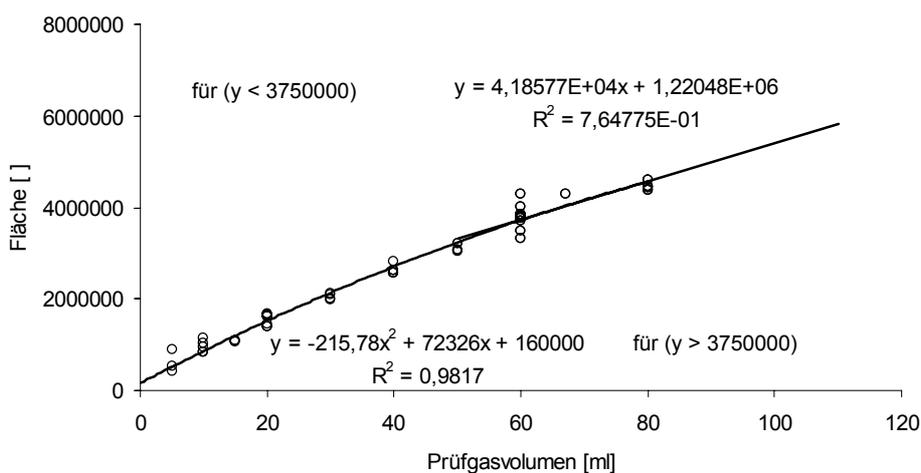


Abbildung A6.2.3: Kalibrierkurve für Propen

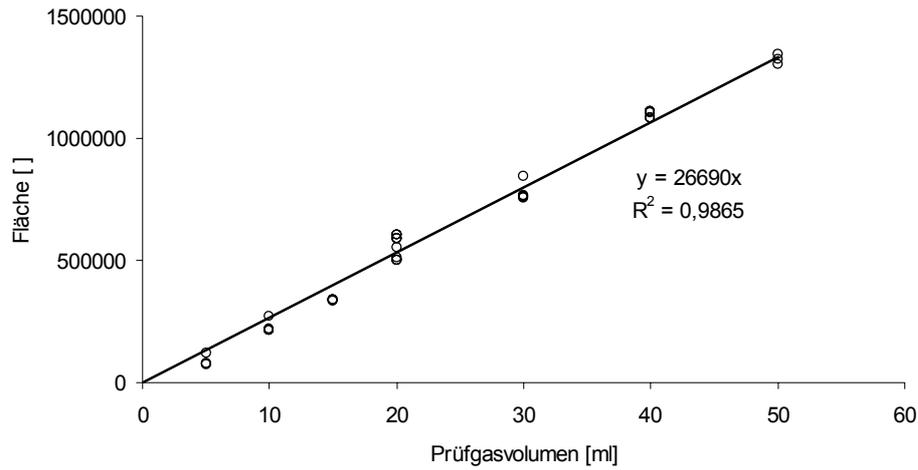


Abbildung A6.2.4: Kalibrierkurve für 1-Buten

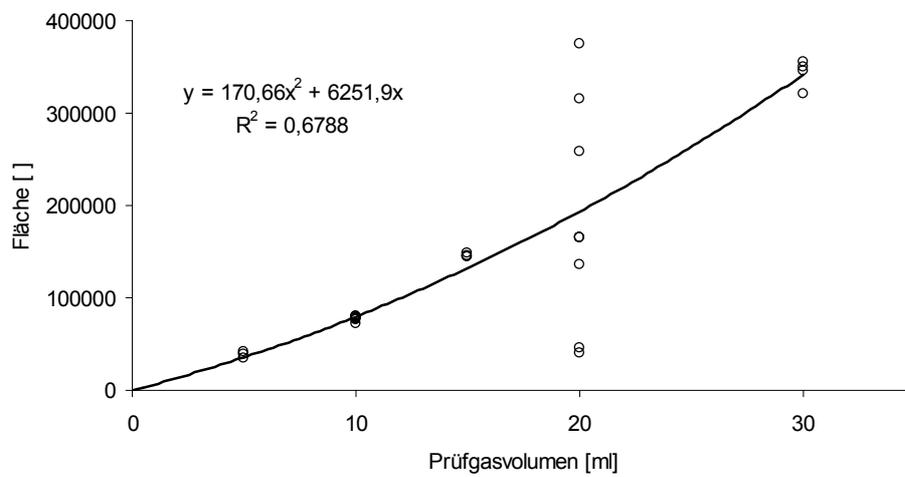


Abbildung A6.2.5: Kalibrierkurve für 1,3-Butadien

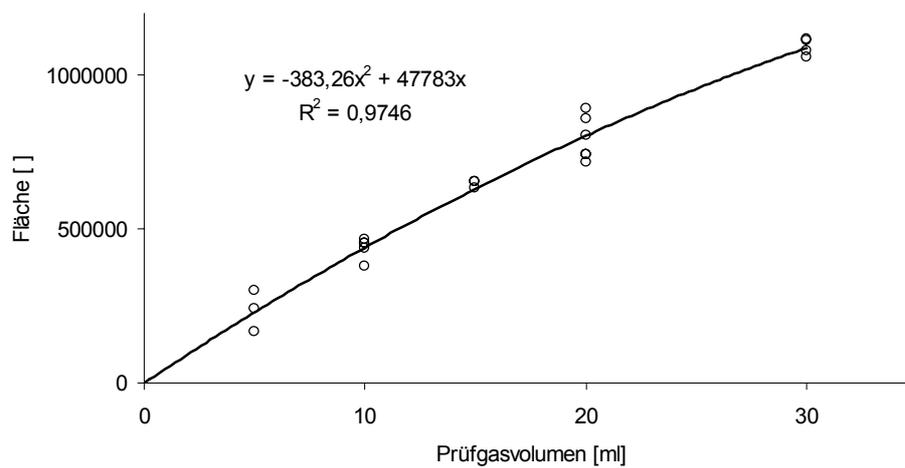


Abbildung A6.2.6: Kalibrierkurve für trans-2-Buten

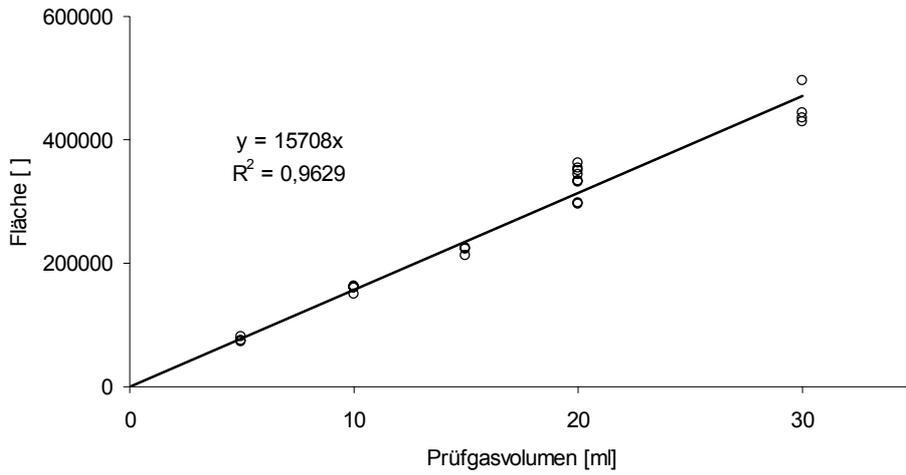


Abbildung A6.2.7: Kalibrierkurve für cis-2-Buten

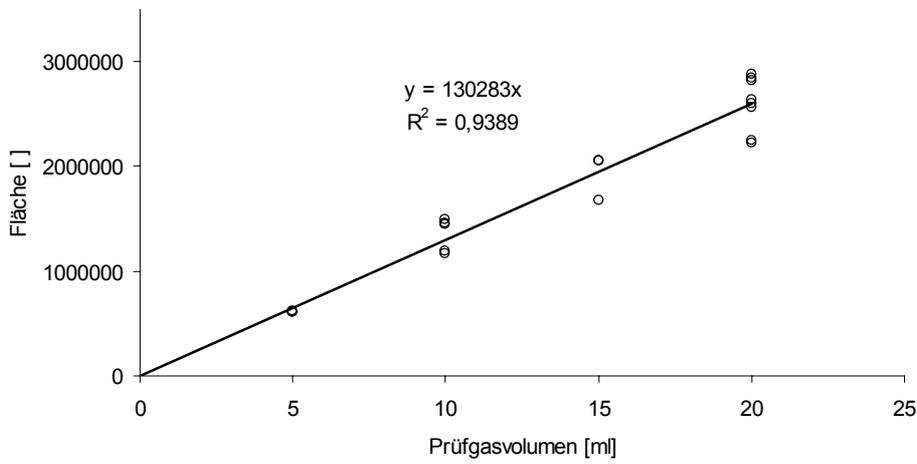


Abbildung A6.2.8: Kalibrierkurve für trans-2-Penten

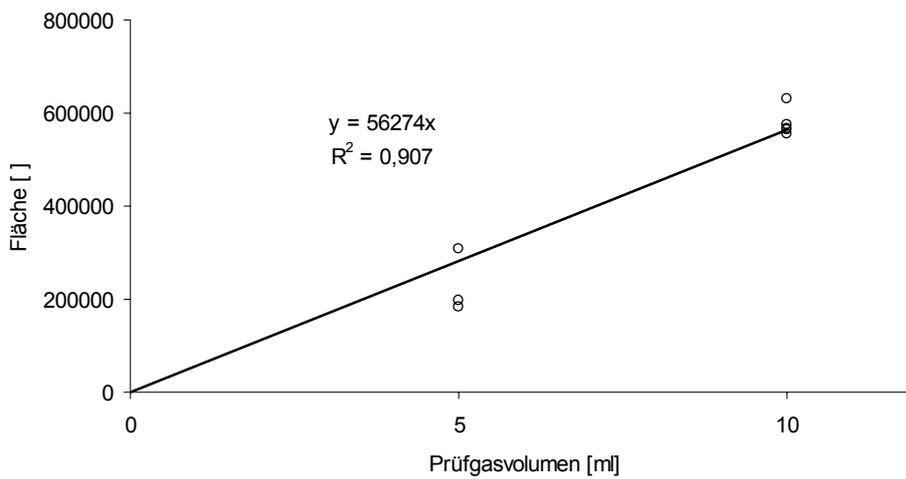


Abbildung A6.2.9: Kalibrierkurve für cis-2-Penten

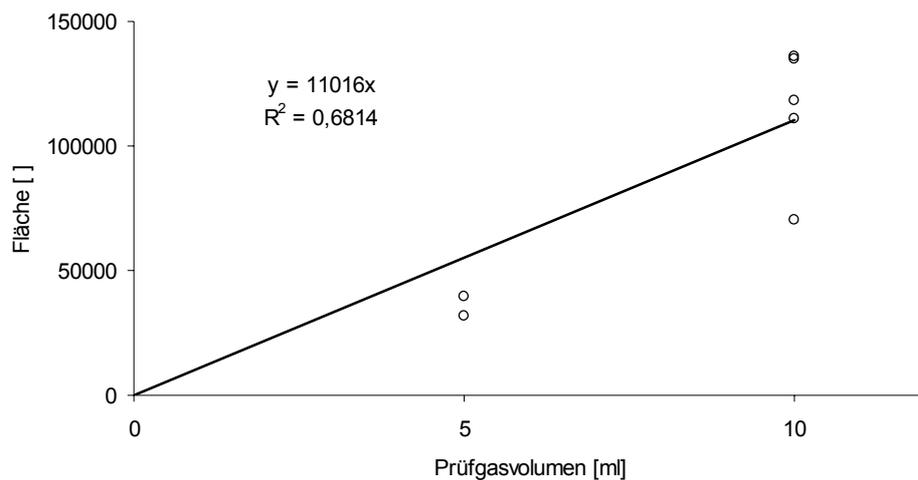


Abbildung A2.6.10: Kalibrierkurve für Isopren

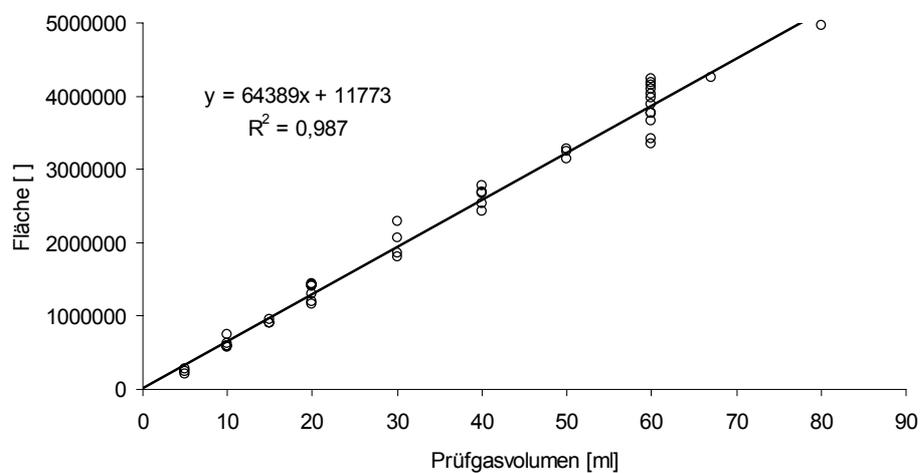


Abbildung A6.2.11: Kalibrierkurve für Benzol

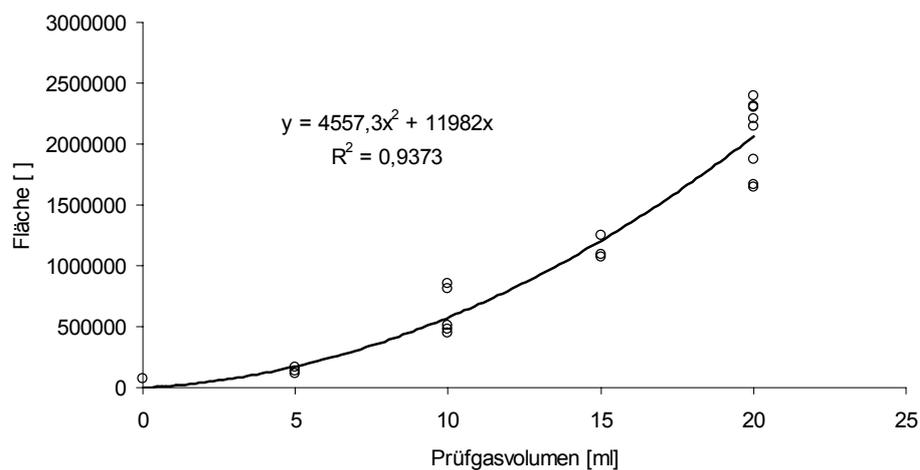


Abbildung A6.2.12: Kalibrierkurve für Toluol

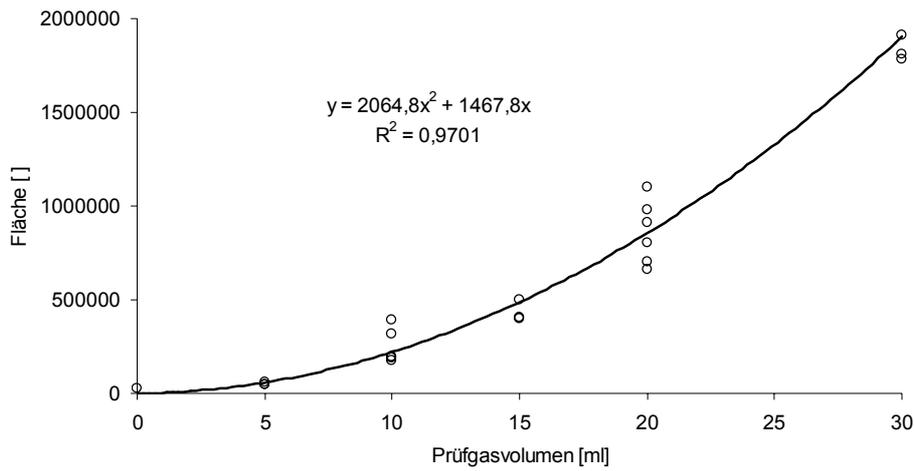


Abbildung A6.2.13: Kalibrierkurve für Ethylbenzol

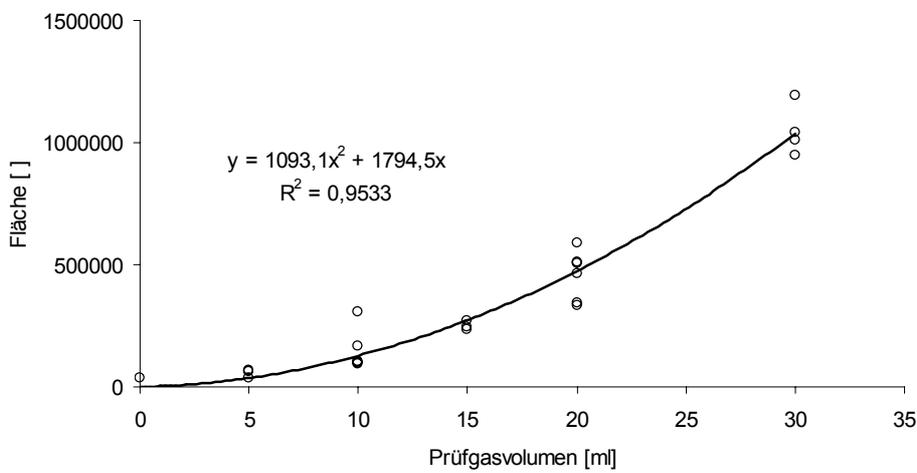


Abbildung A6.2.14: Kalibrierkurve für m-Xylol

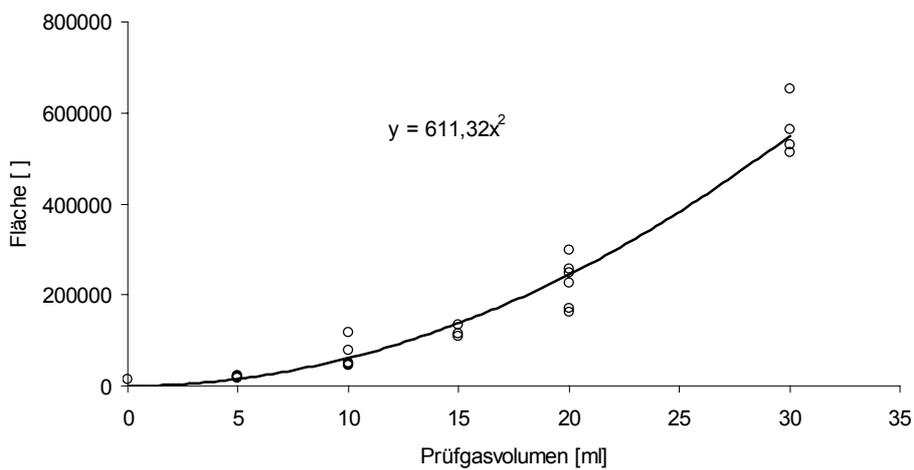


Abbildung A6.2.15: Kalibrierkurve für o-Xylol

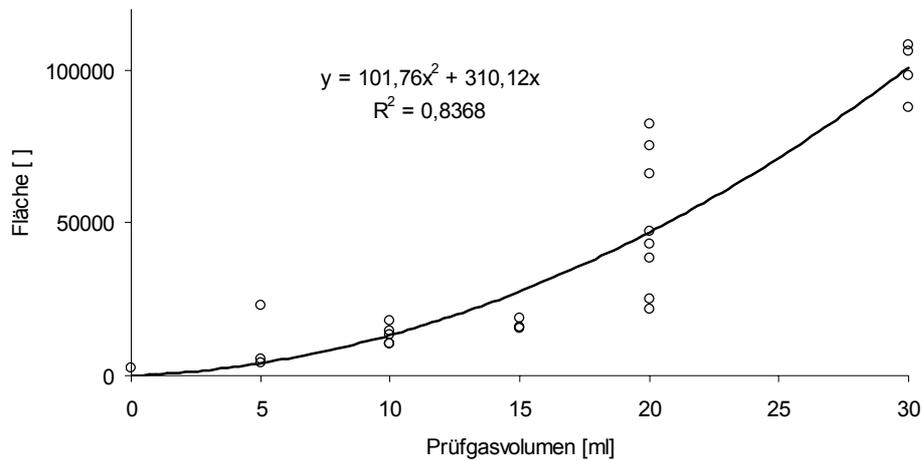


Abbildung A6.2.16: Kalibrierkurve für 1,3,5-Trimethylbenzol

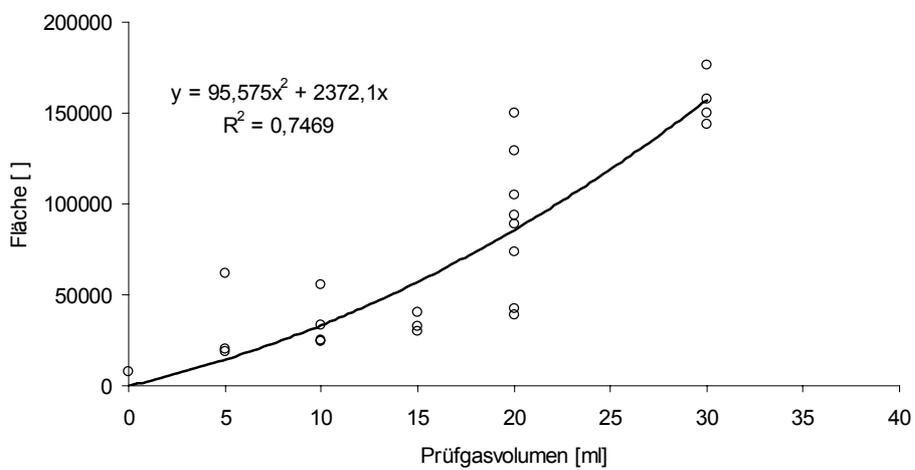


Abbildung A6.2.17: Kalibrierkurve für 1,2,4-Trimethylbenzol

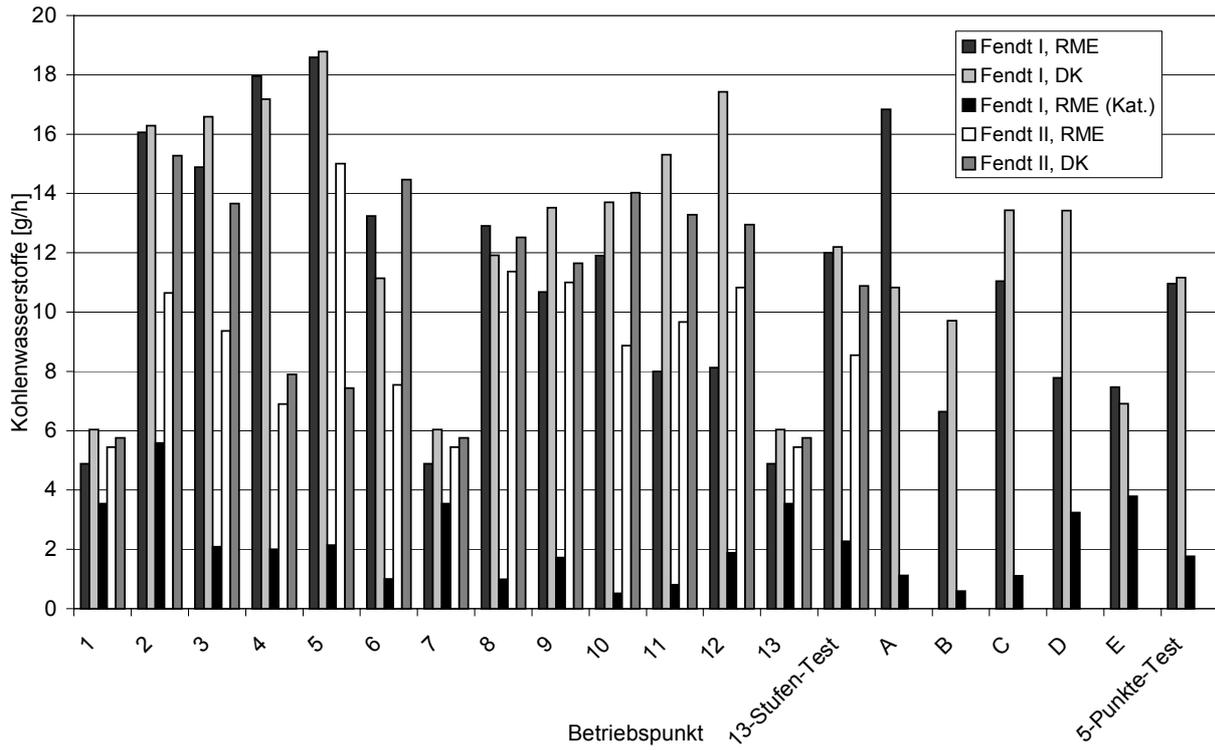


Abbildung A6.2.18: Kohlenwasserstoffemissionsmassenströme einzelner Betriebspunkte des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

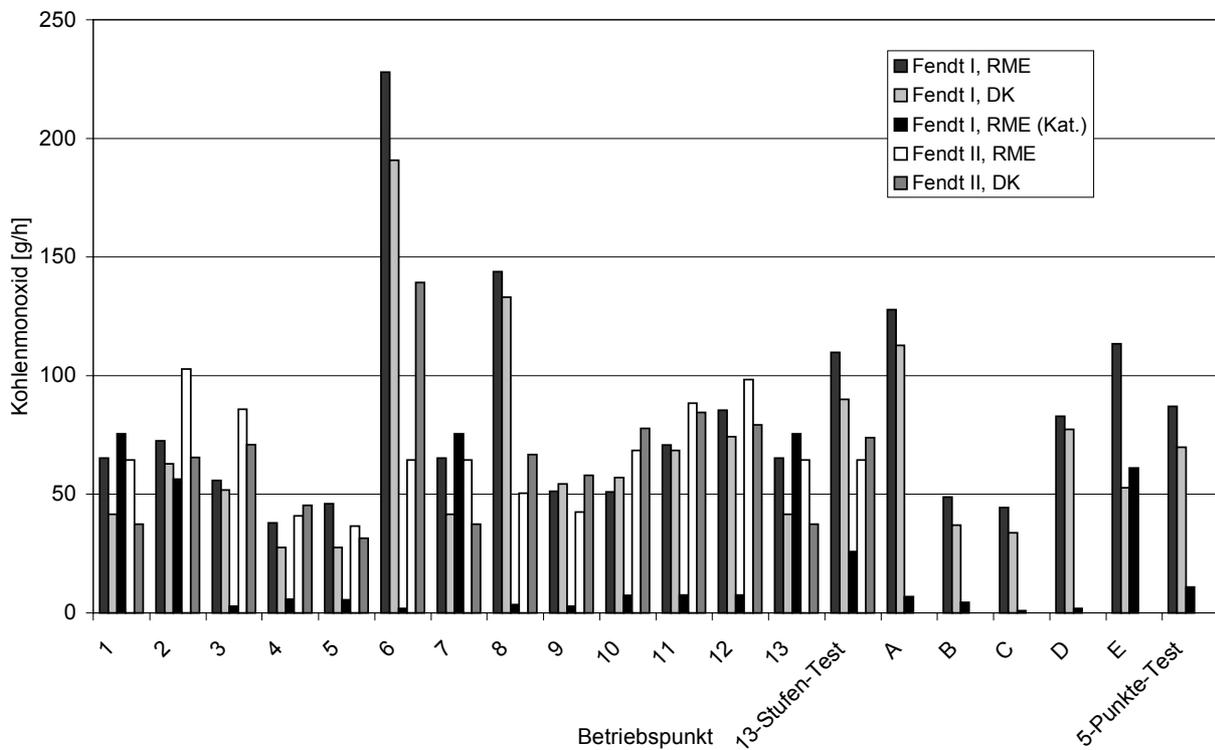


Abbildung A6.2.19: Kohlenmonoxidemissionsmassenströme einzelner Betriebspunkte des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

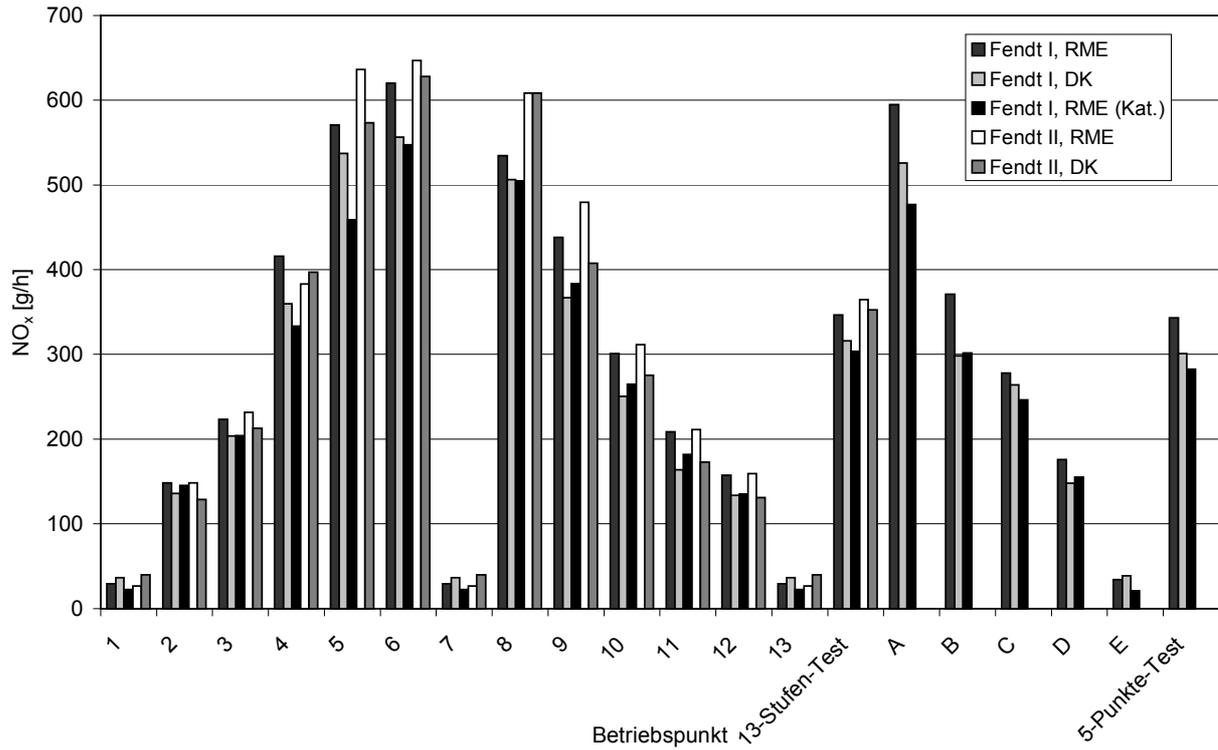


Abbildung A6.2.20: Stickoxidemissionsmassenströme einzelner Betriebspunkte des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

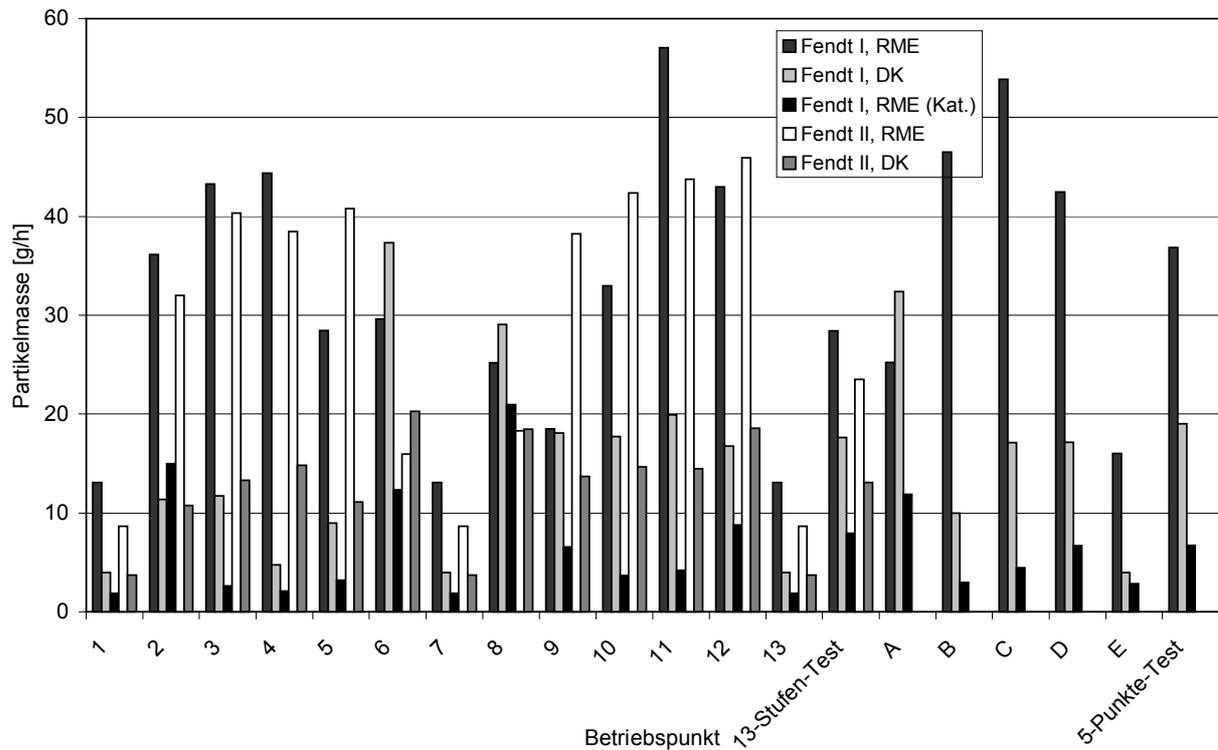


Abbildung A6.2.21: Emissionsmassenströme von Partikelmasse in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

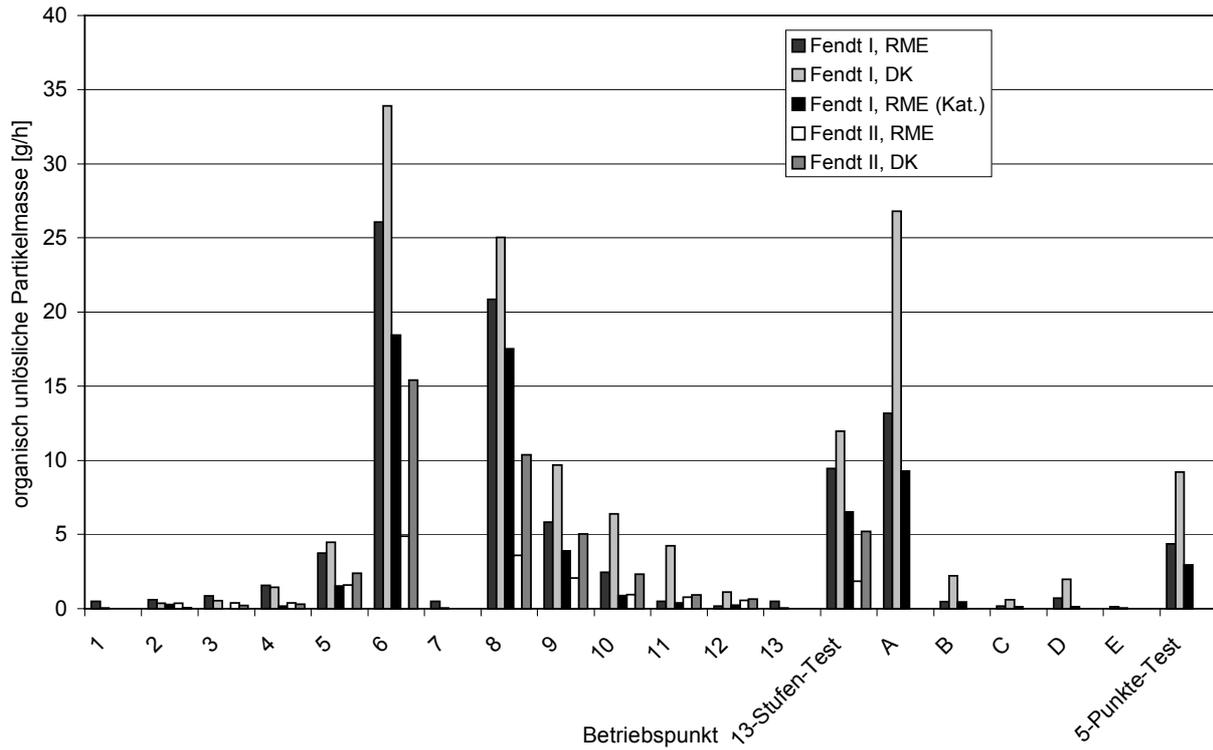


Abbildung A6.2.22: Emissionsmassenströme von organisch unlöslicher Partikelmasse in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

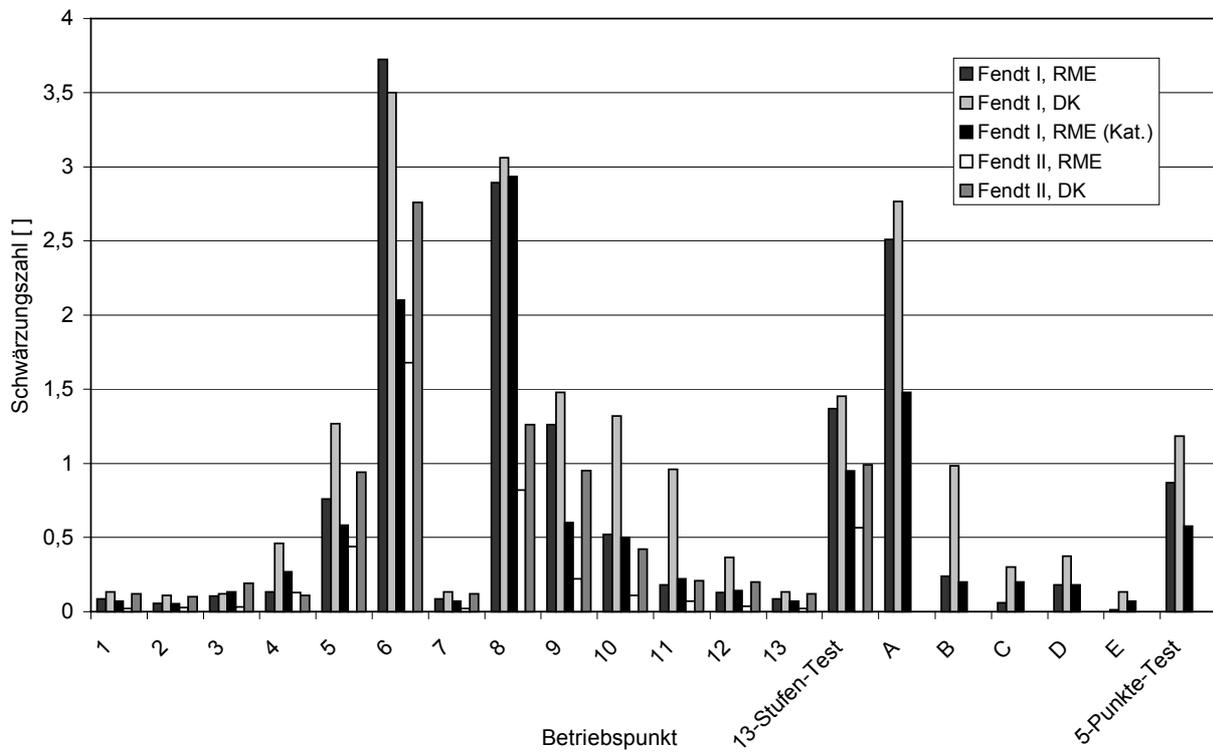


Abbildung A6.2.23: Schwärzungszahl in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

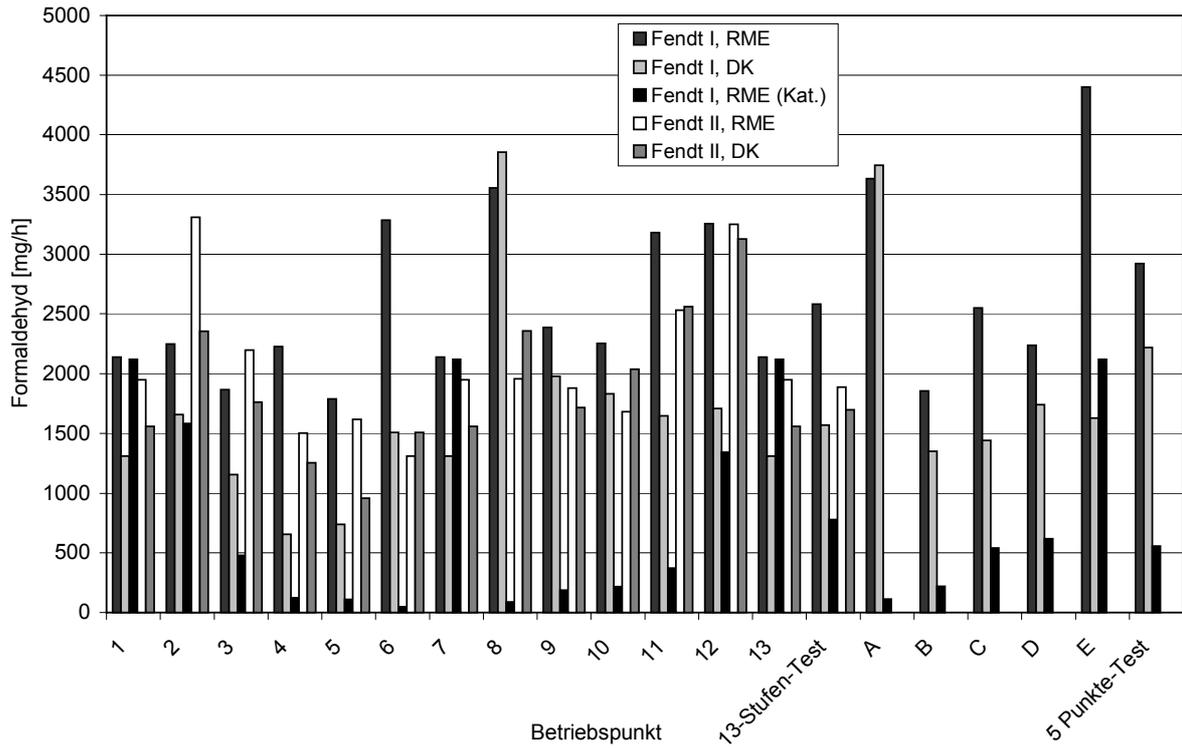


Abbildung A6.2.24: Emissionsmassenströme von Formaldehyd in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

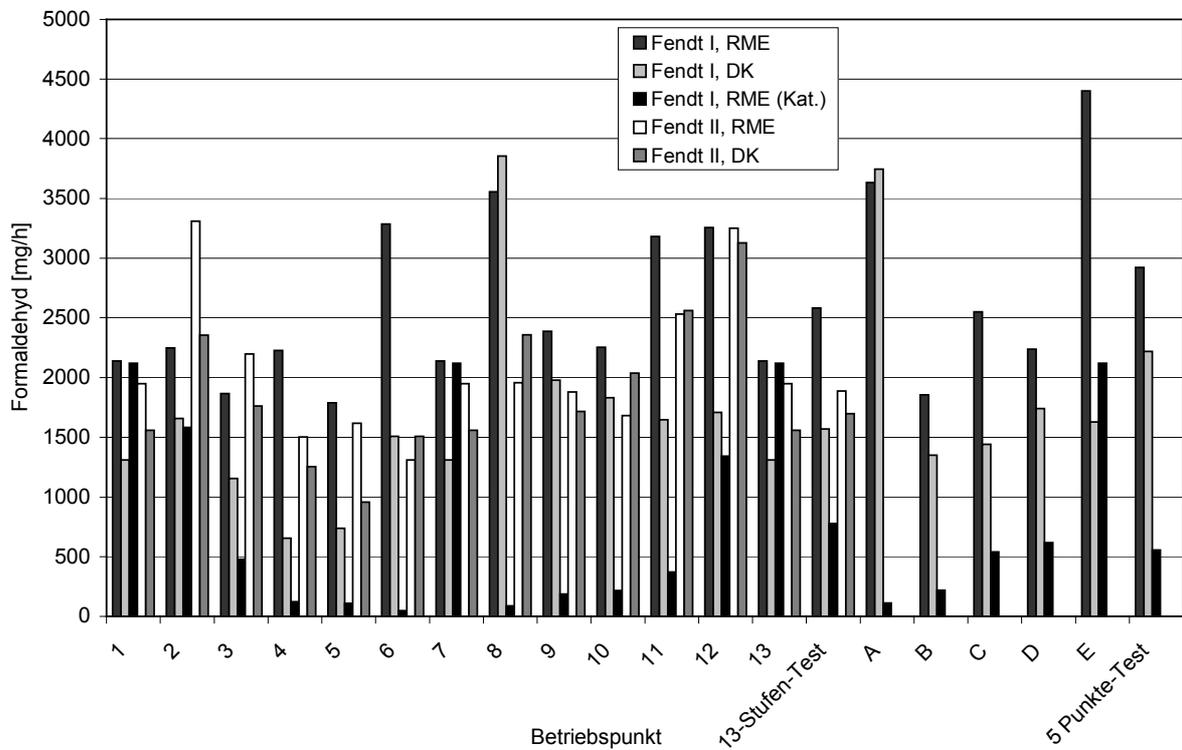


Abbildung A6.2.25: Emissionsmassenströme von Acetaldehyd in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

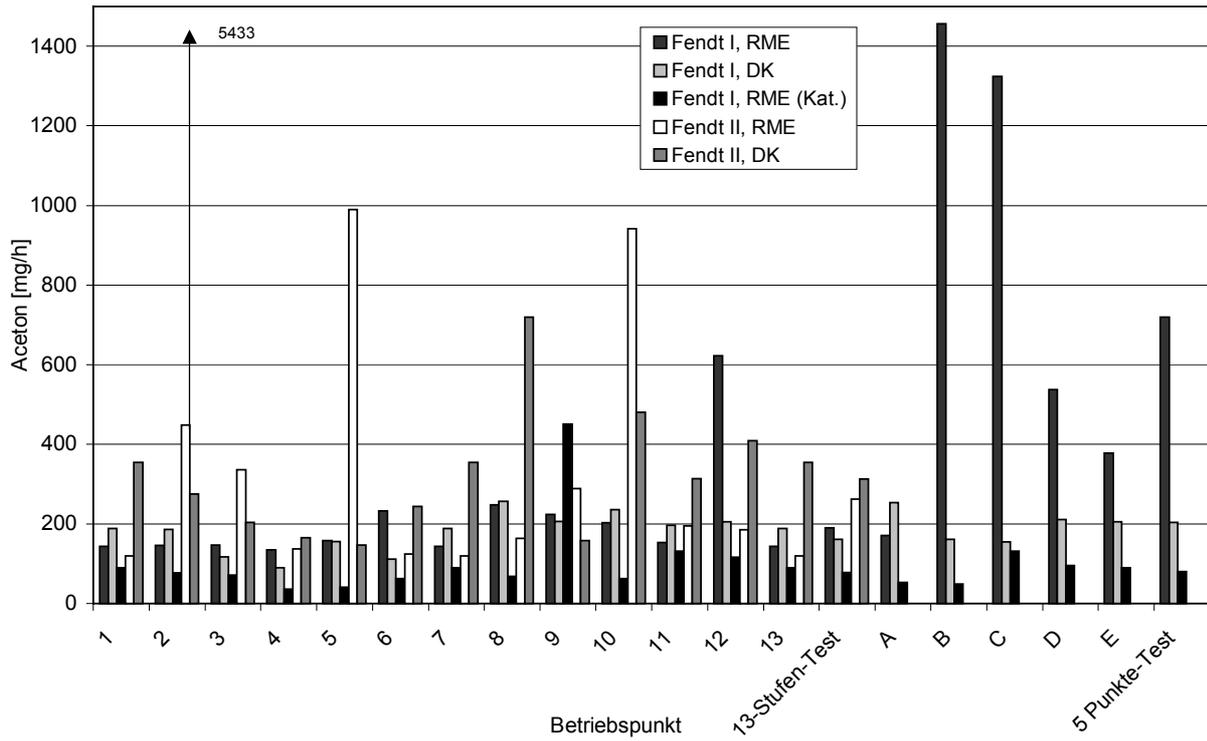


Abbildung A6.2.26: Emissionsmassenströme von Aceton in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests (im weiteren wurde mit einem Emissionsmassenstrom von 450 mg/h in Betriebspunkt 2 weitergerechnet)

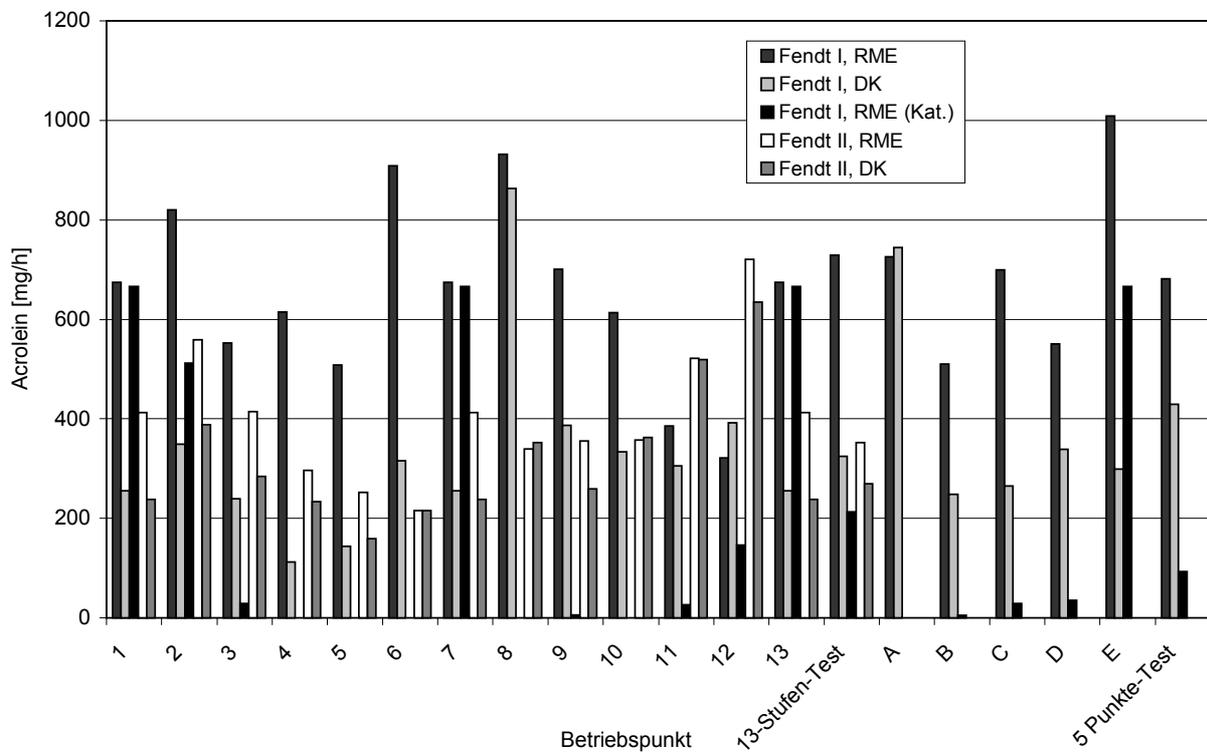


Abbildung A6.2.27: Emissionsmassenströme von Acrolein in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

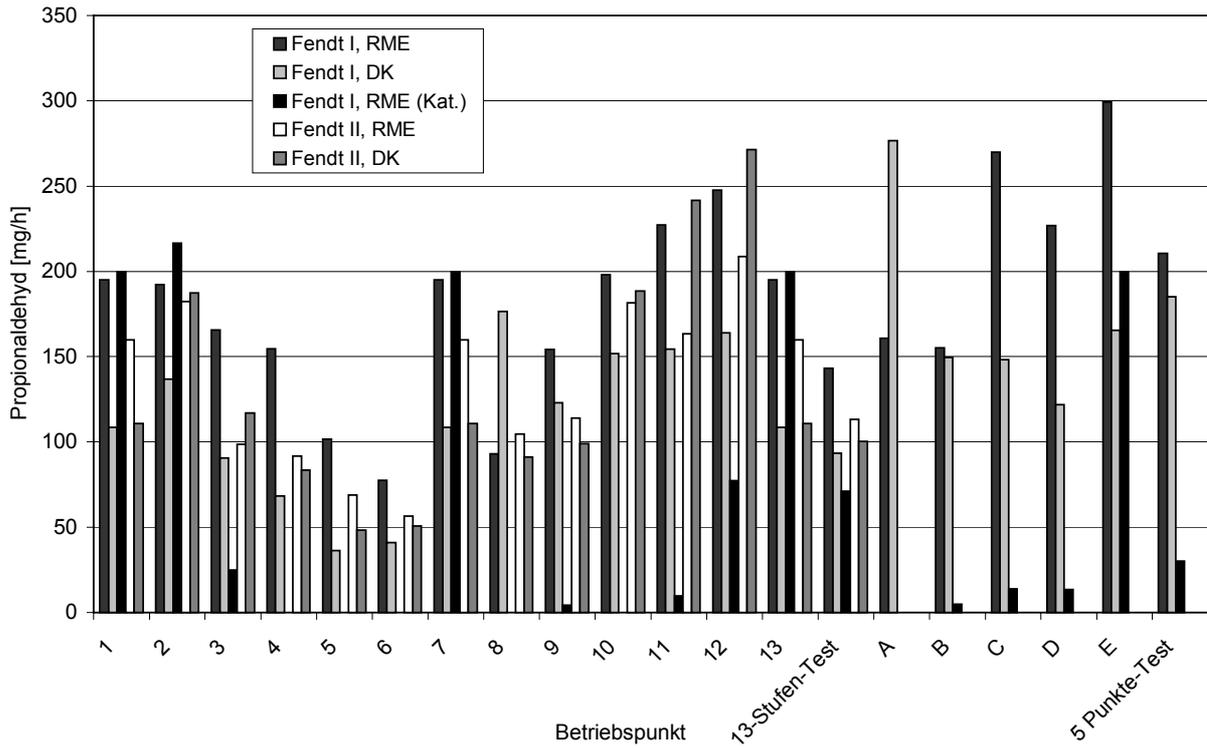


Abbildung A6.2.28: Emissionsmassenströme von Propionaldehyd in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

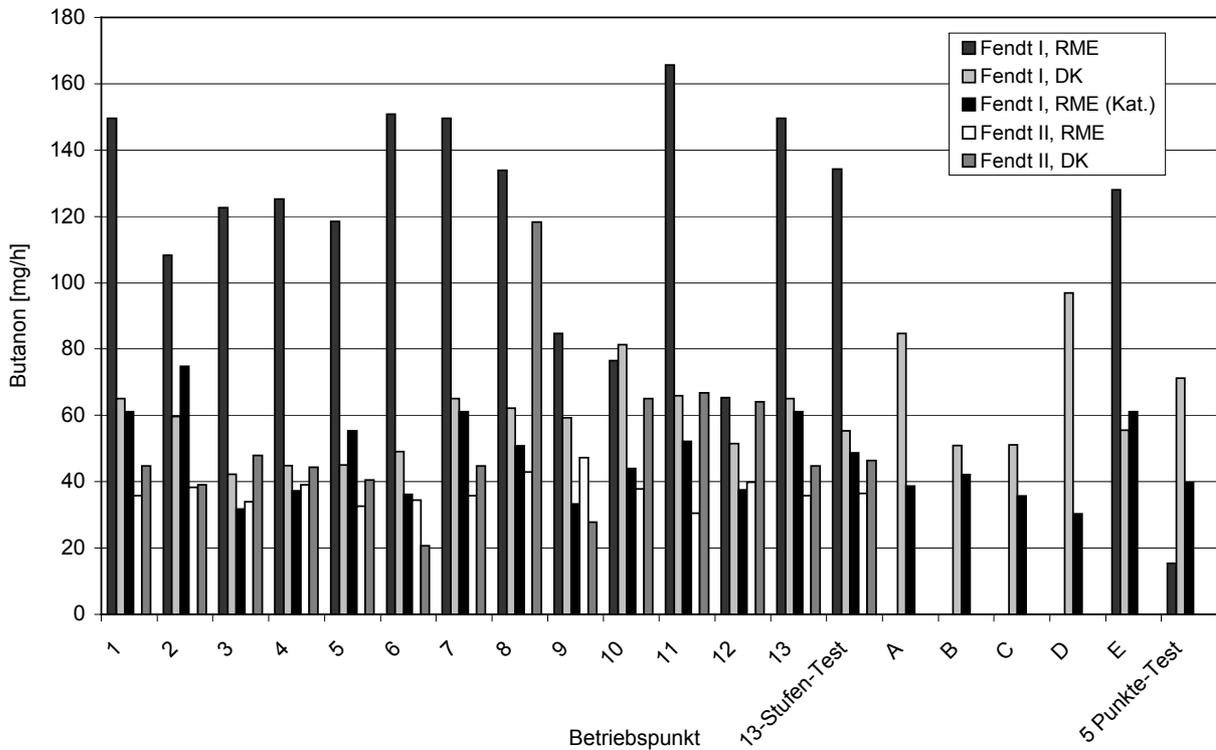


Abbildung A6.2.29: Emissionsmassenströme von Butanon in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

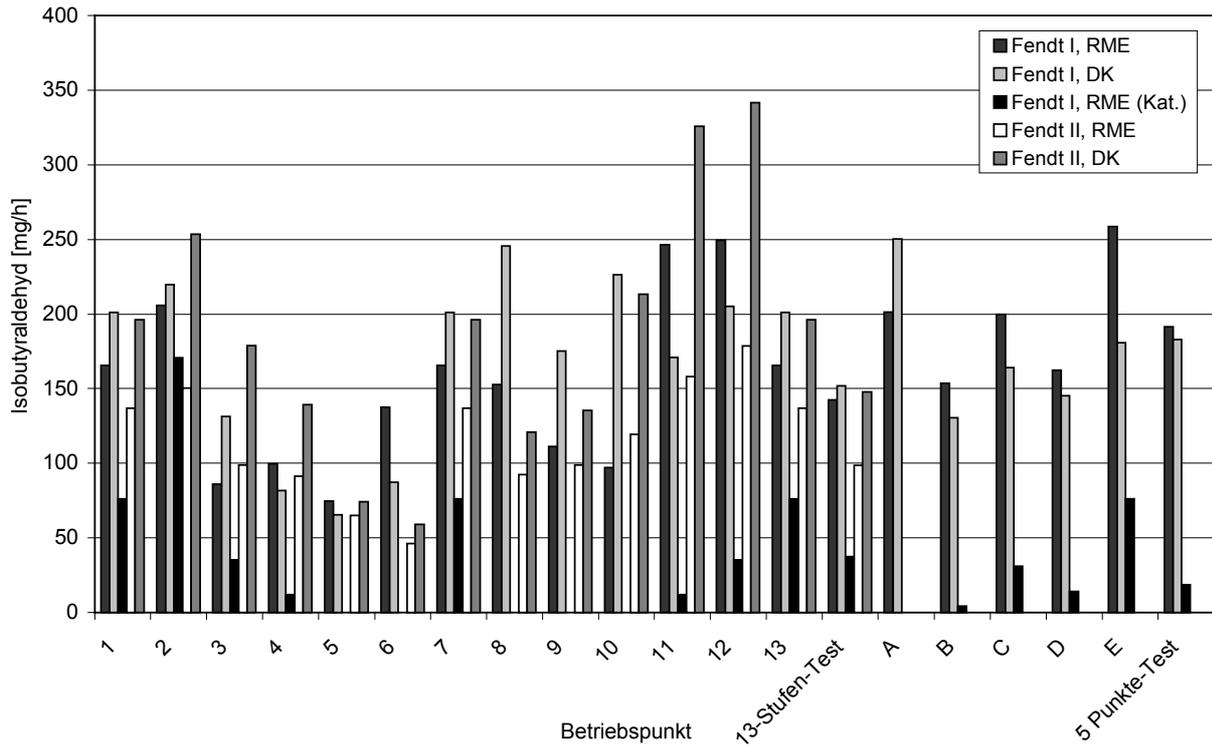


Abbildung A6.2.30: Emissionsmassenströme von Isobutyraldehyd in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

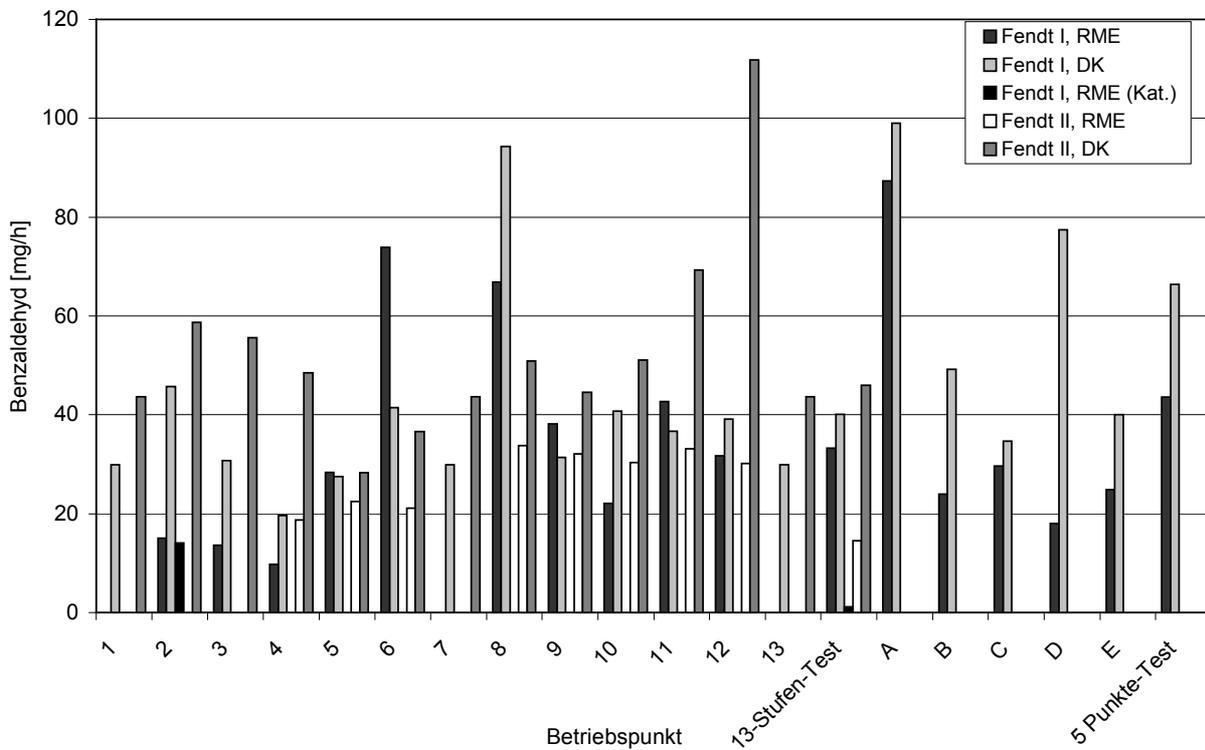


Abbildung A6.2.31: Emissionsmassenströme von Benzaldehyd in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

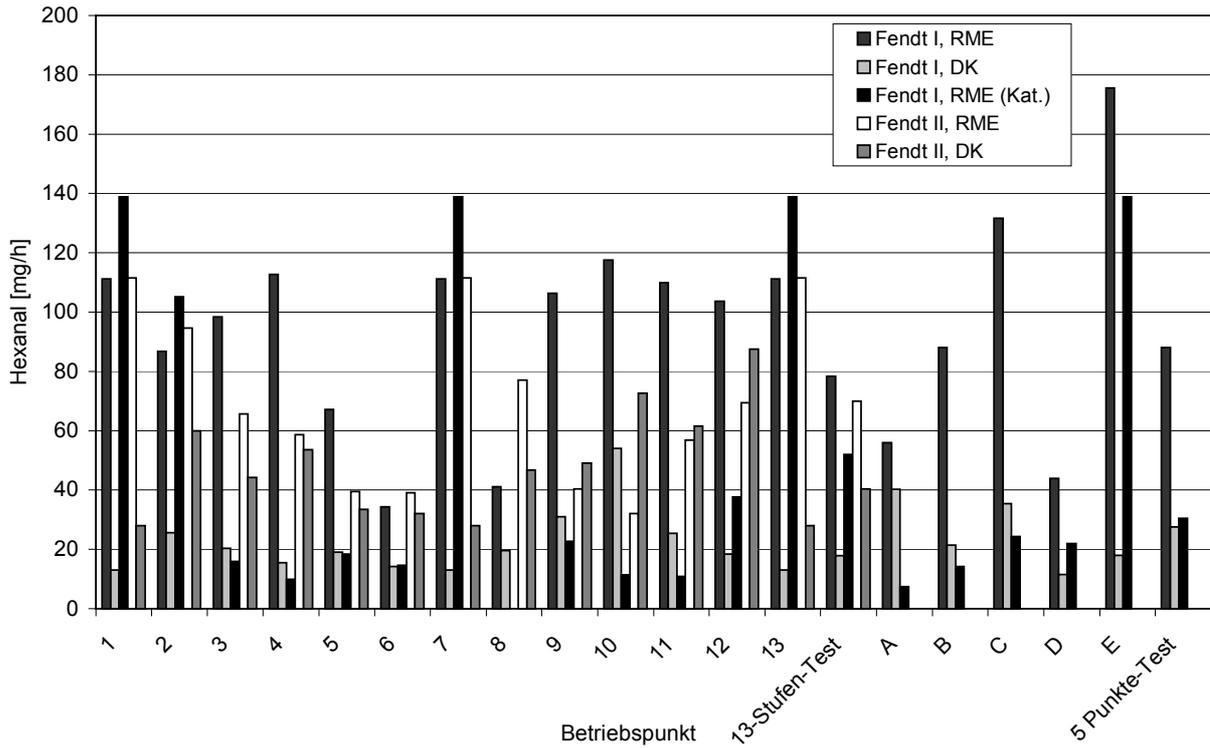


Abbildung A6.2.32: Emissionsmassenströme von Hexanal in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

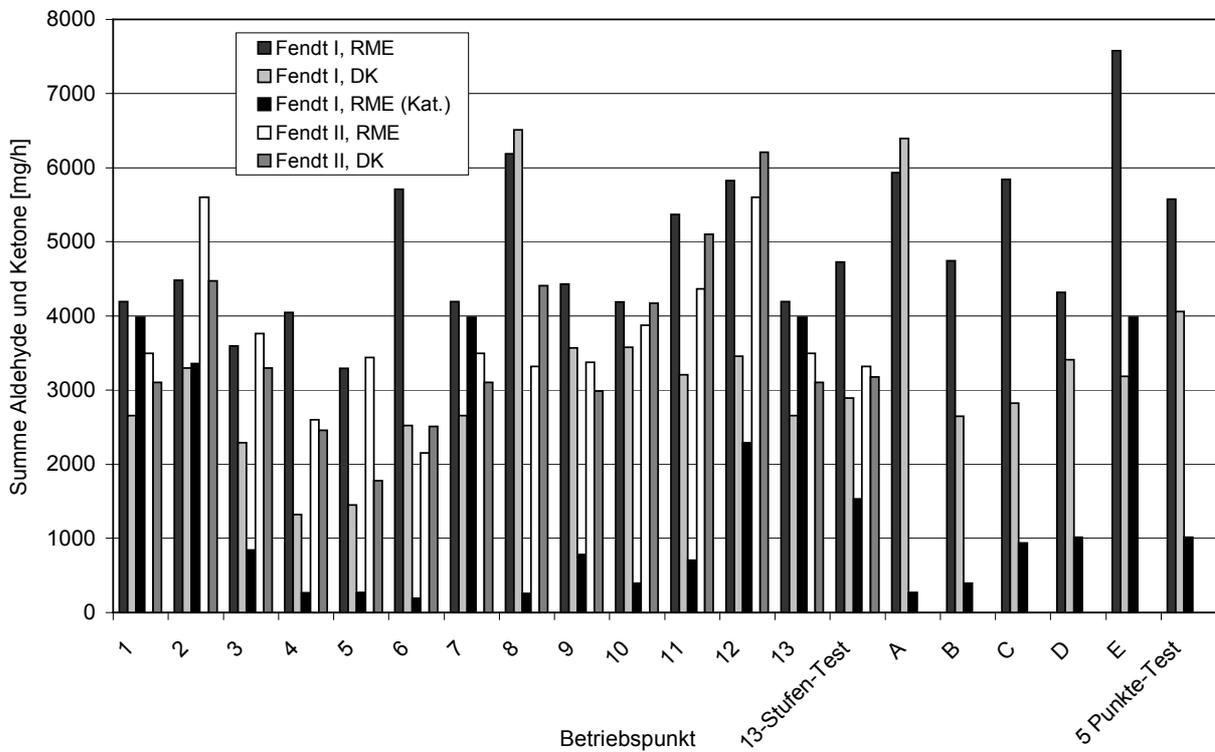


Abbildung A6.2.33: Emissionsmassenströme der Summe von Aldehyden und Ketonen in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

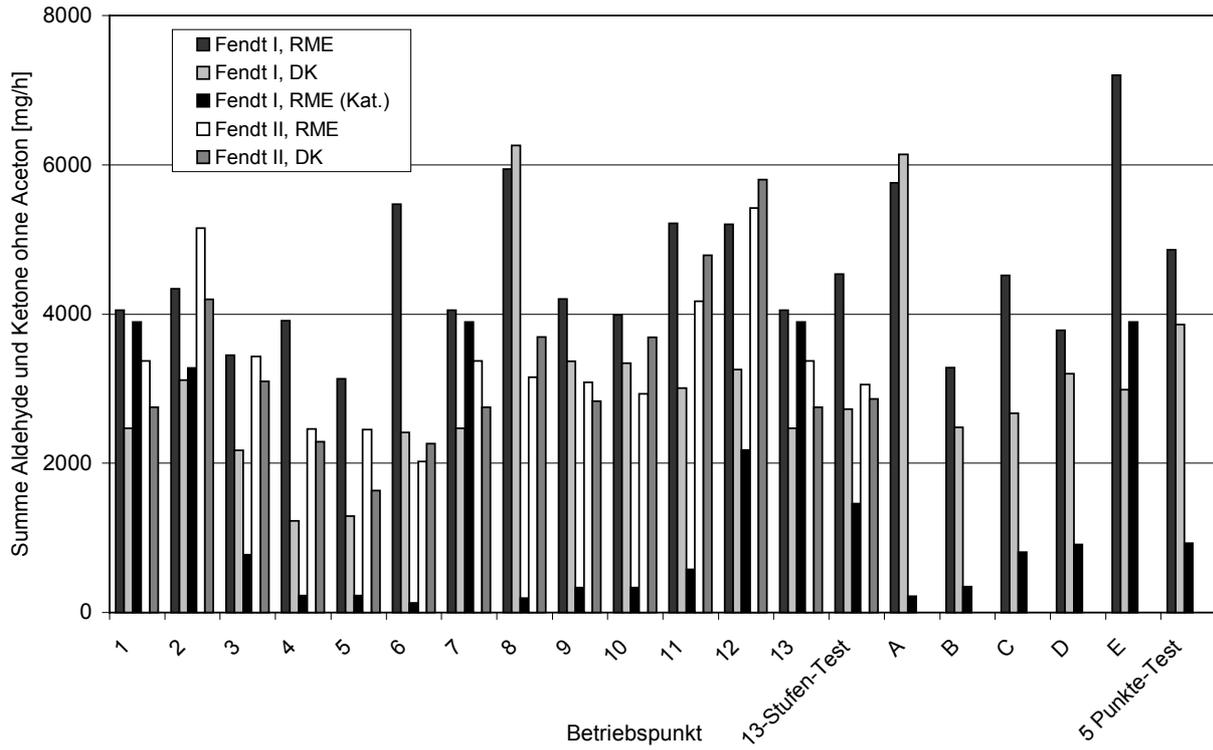


Abbildung A6.2.34: Emissionsmassenströme der Summe von Aldehyden und Ketonen ohne Aceton in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

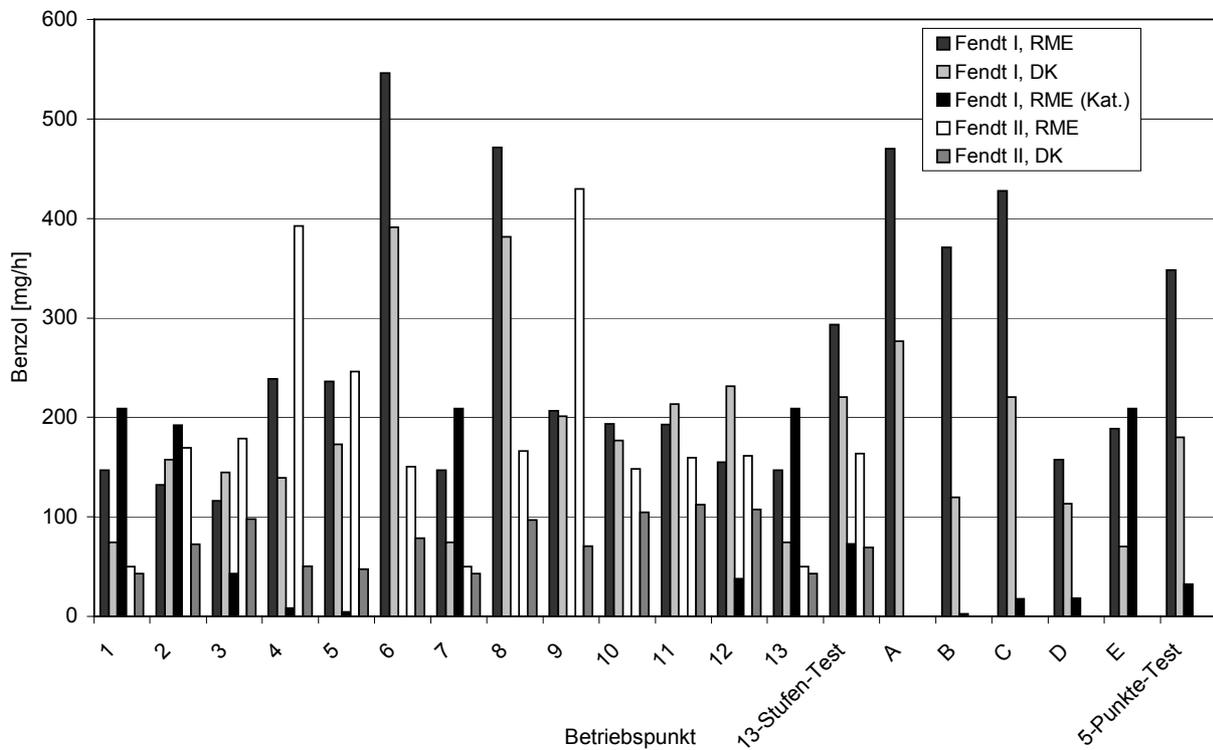


Abbildung A6.2.35: Emissionsmassenströme von Benzol in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

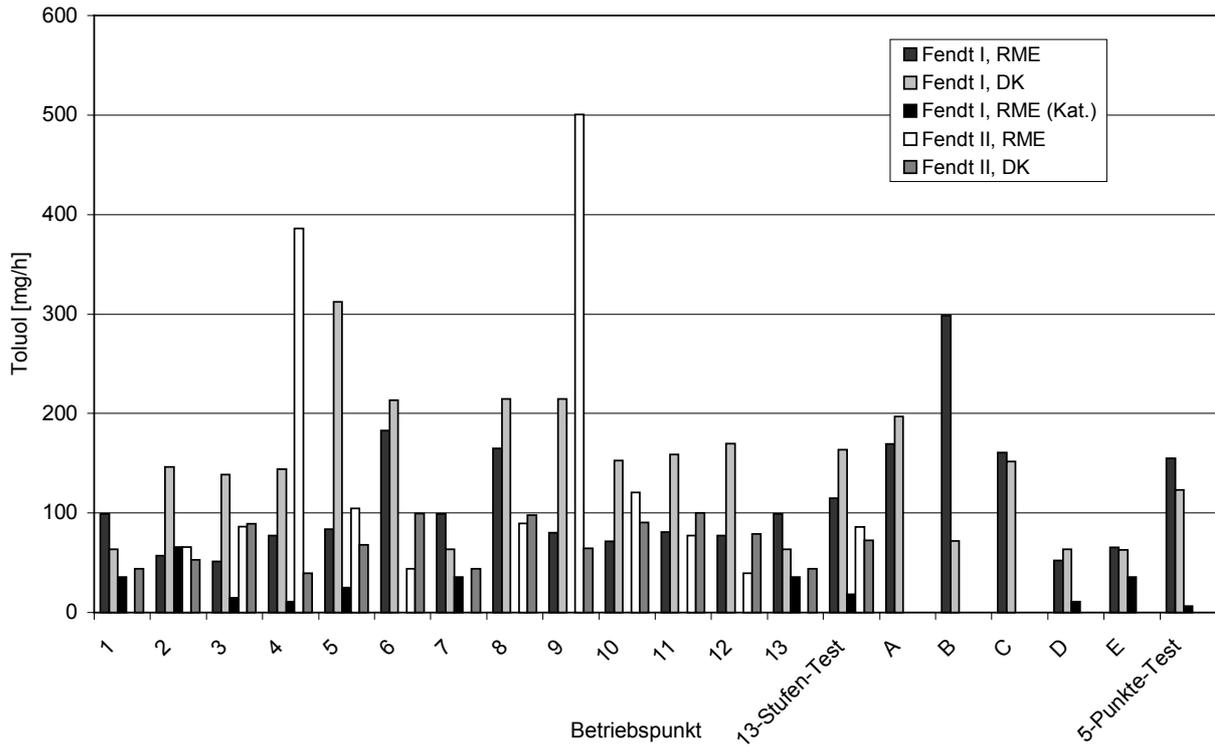


Abbildung A6.2.36: Emissionsmassenströme von Toluol in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

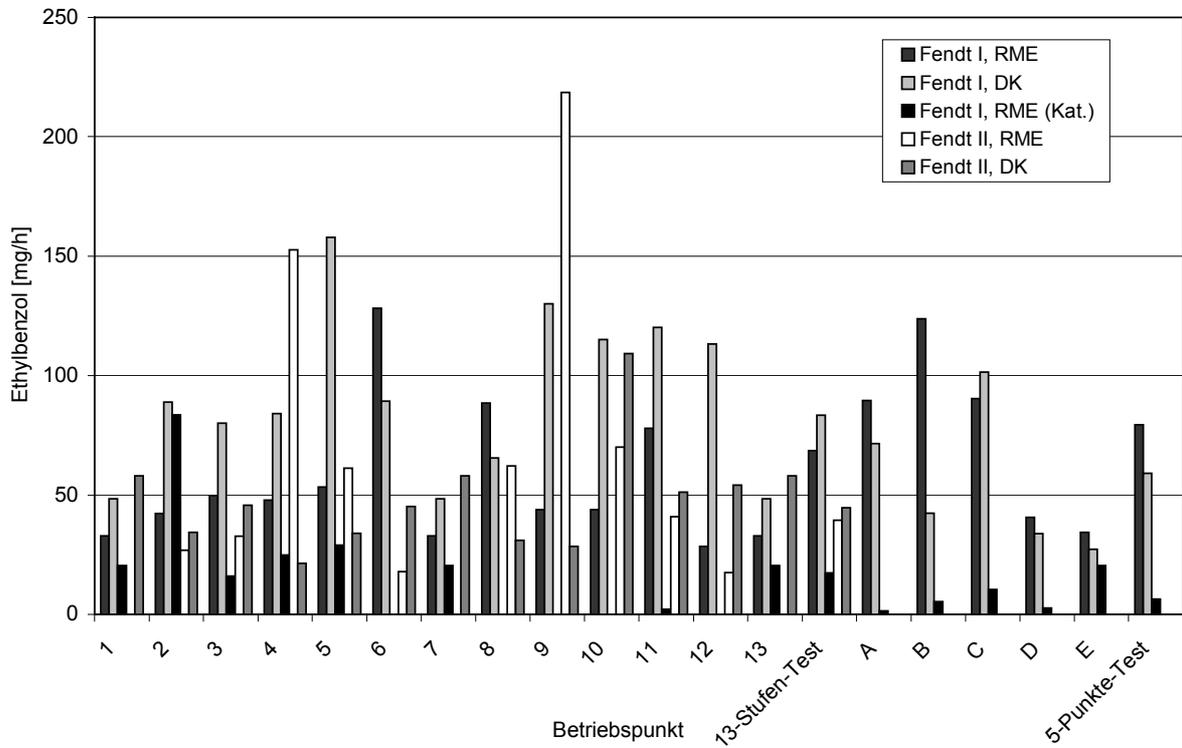


Abbildung A6.2.37: Emissionsmassenströme von Ethylbenzol in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

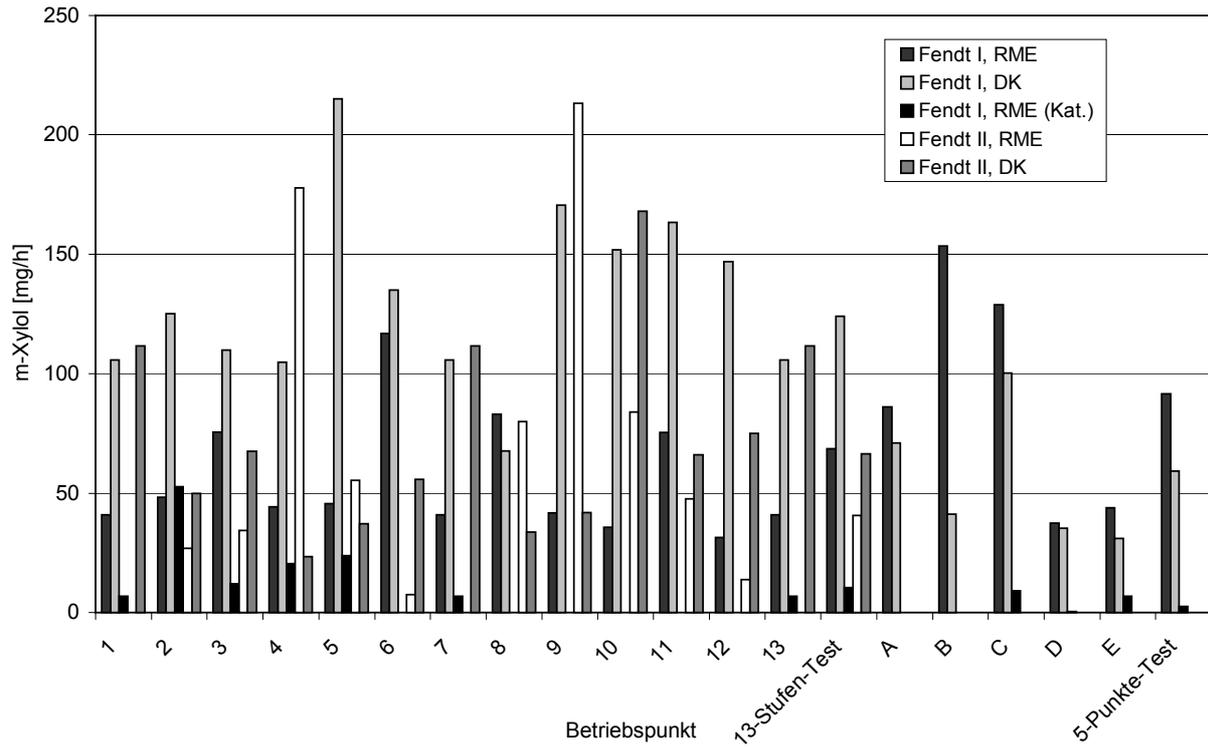


Abbildung A6.2.38: Emissionsmassenströme von meta-Xylol in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

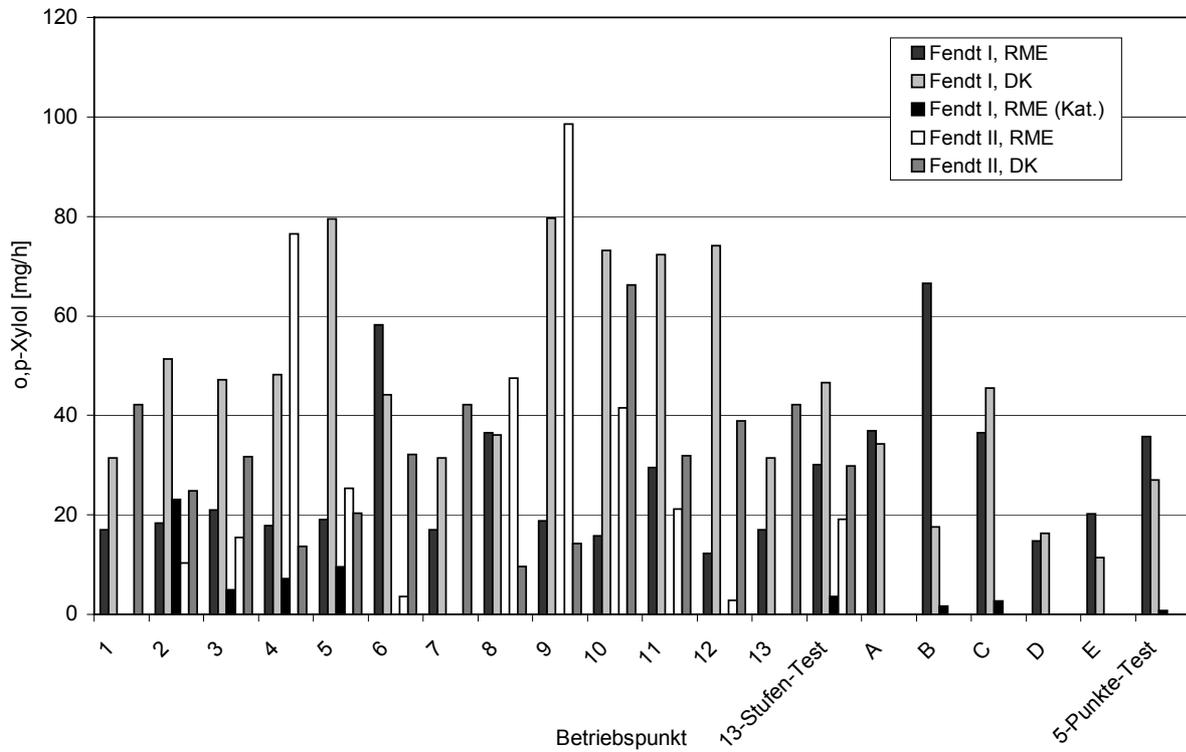


Abbildung A6.2.39: Emissionsmassenströme von ortho- und para-Xylol in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

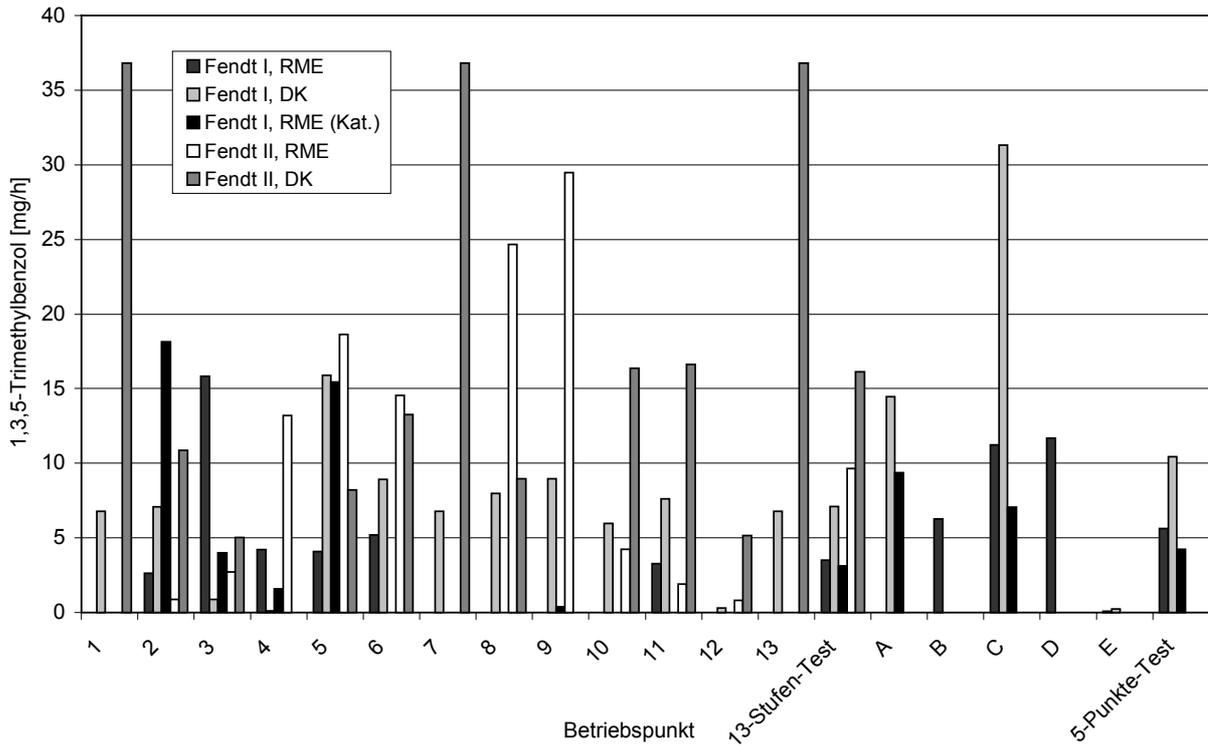


Abbildung A6.2.40: Emissionsmassenströme von 1,3,5-Trimethylbenzol in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

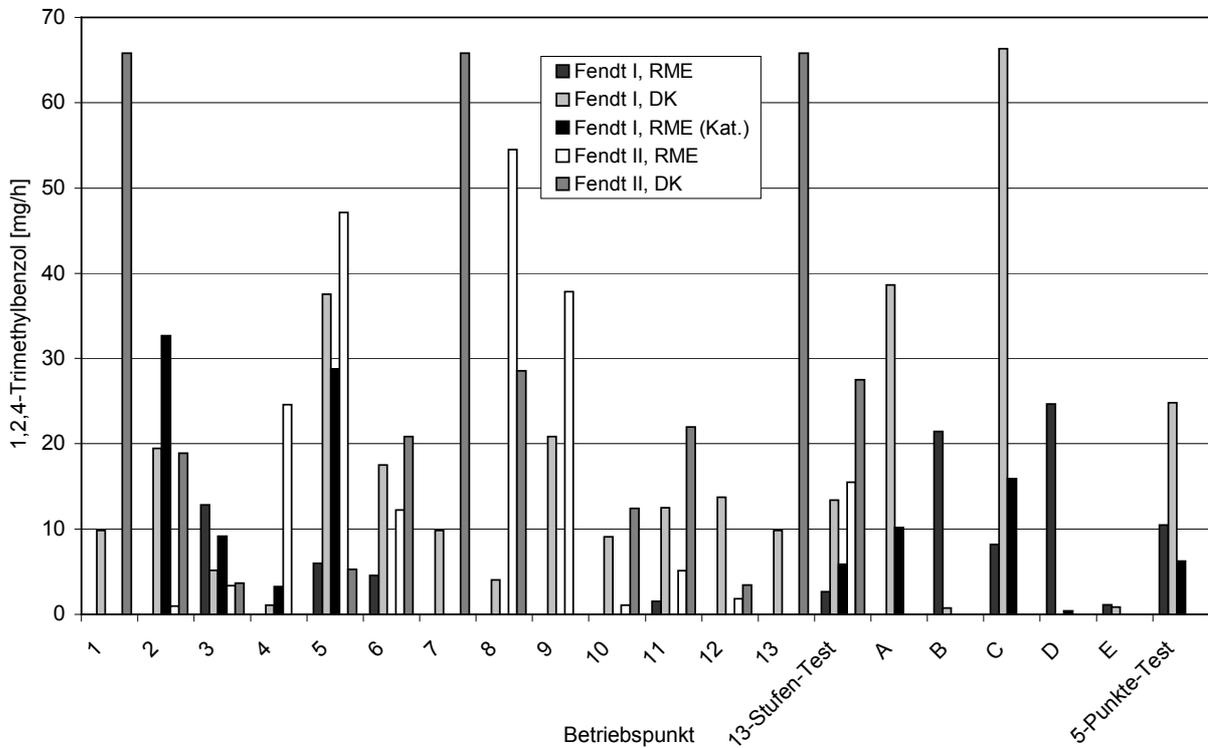


Abbildung A6.2.41: Emissionsmassenströme von 1,2,4-Trimethylbenzol in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

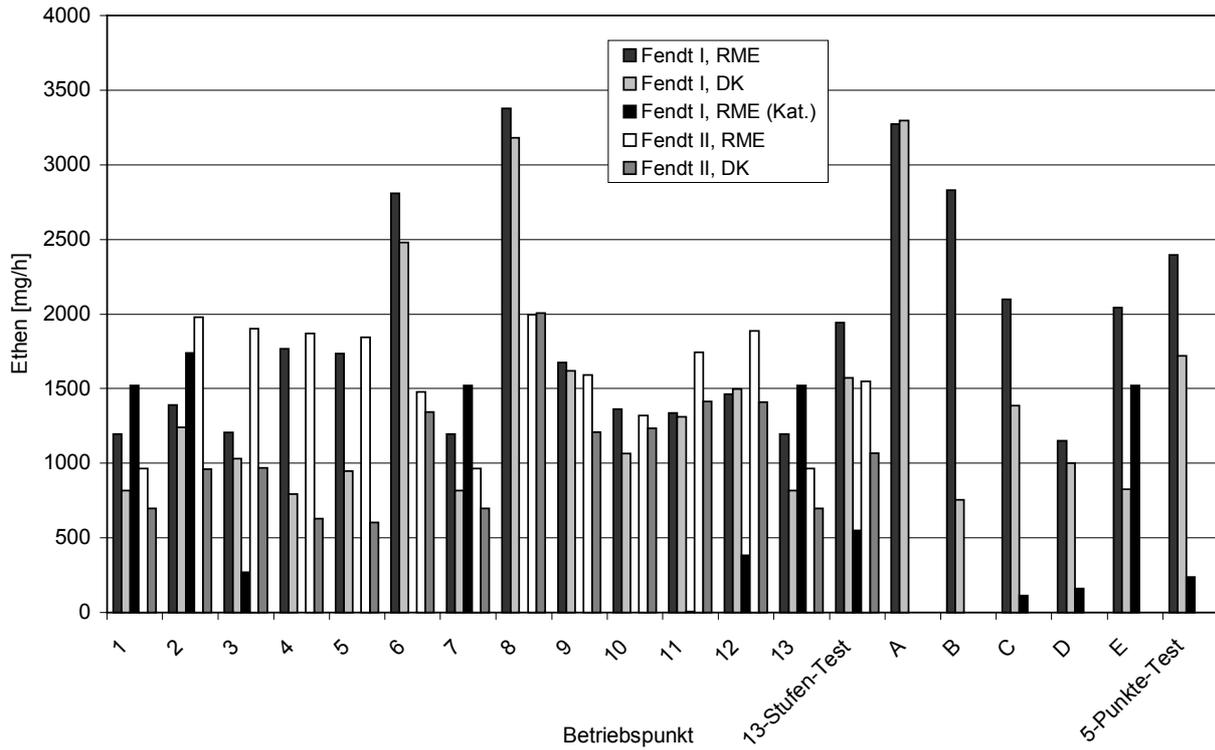


Abbildung A6.2.42: Emissionsmassenströme von Ethin in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

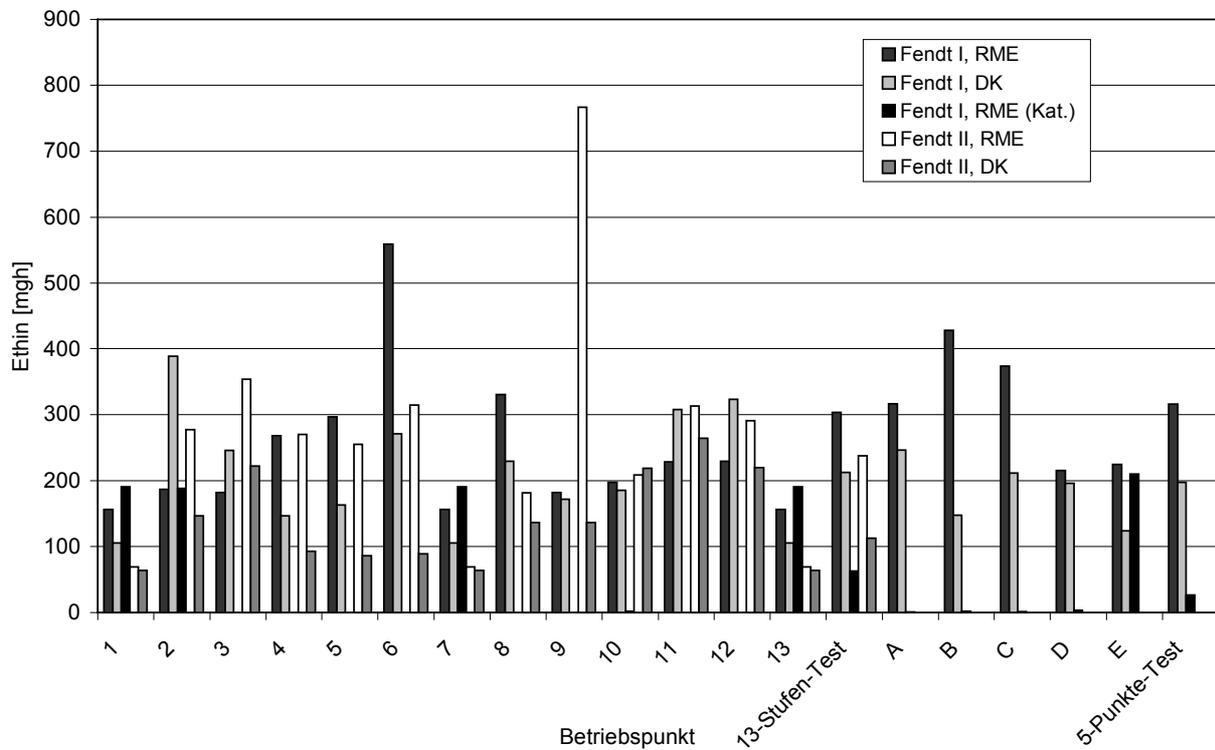


Abbildung A6.2.43: Emissionsmassenströme von Ethin in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

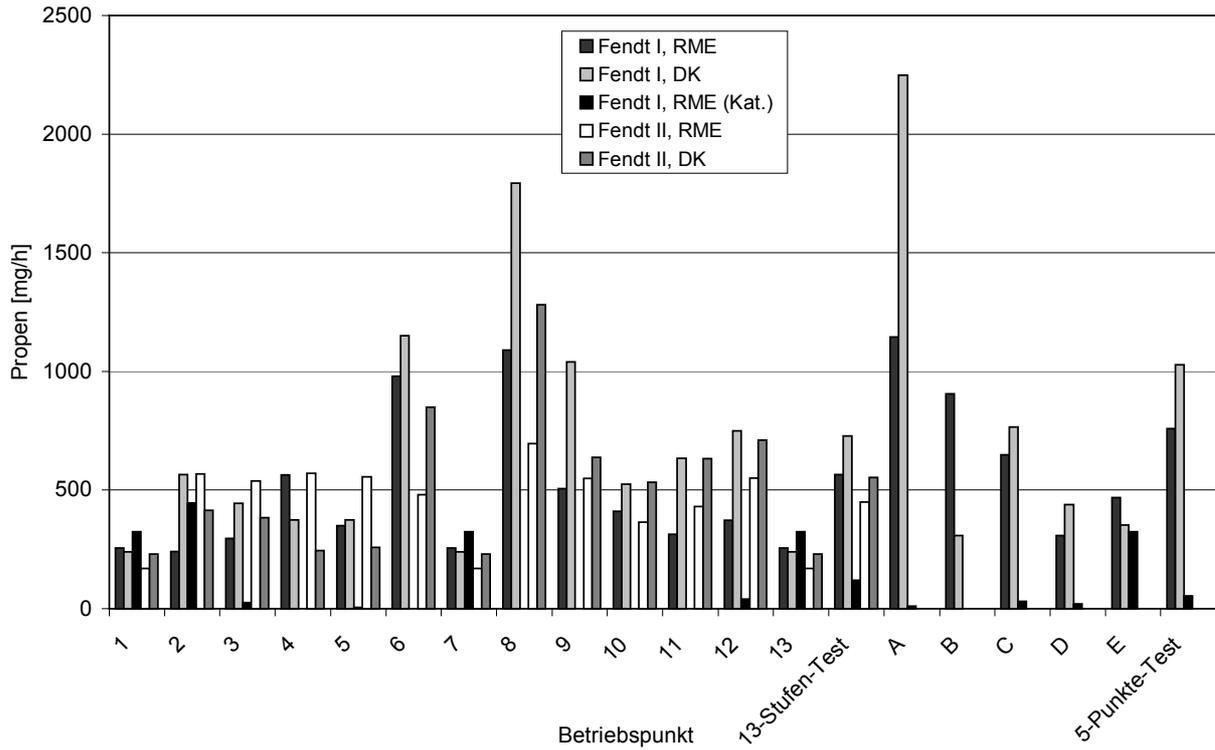


Abbildung A6.2.44: Emissionsmassenströme von Propen in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

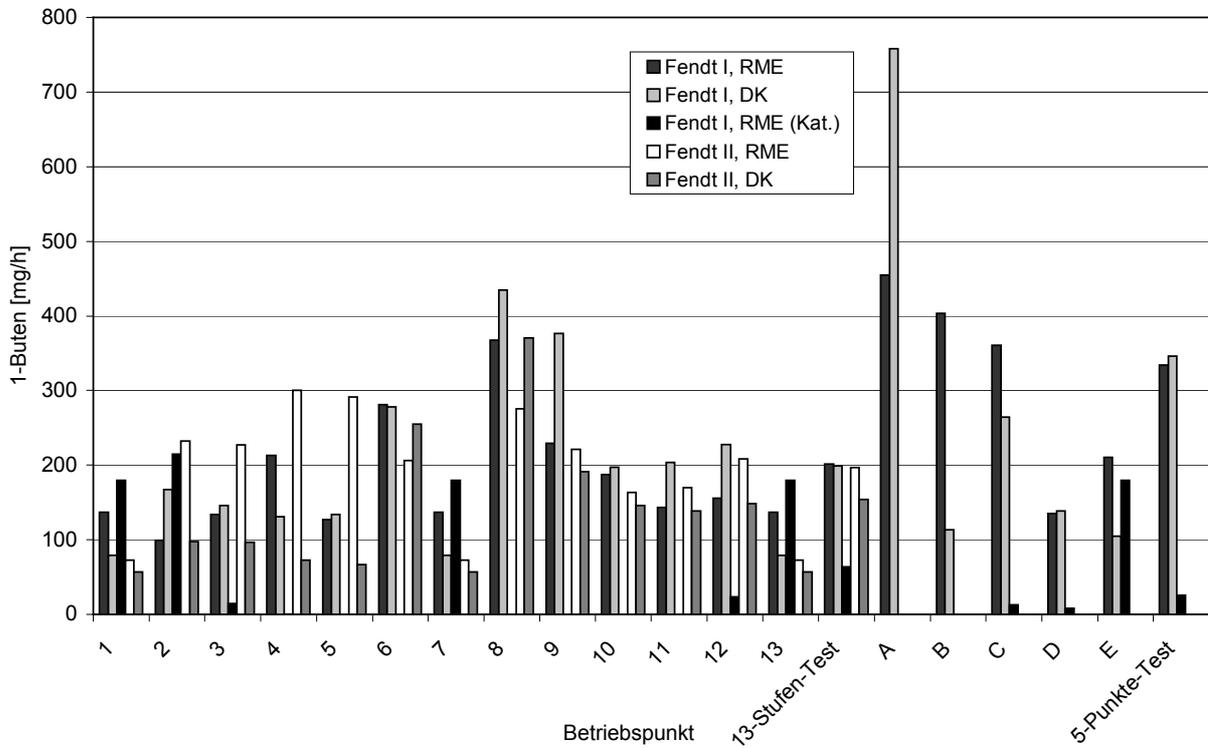


Abbildung A6.2.45: Emissionsmassenströme von 1-Buten in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

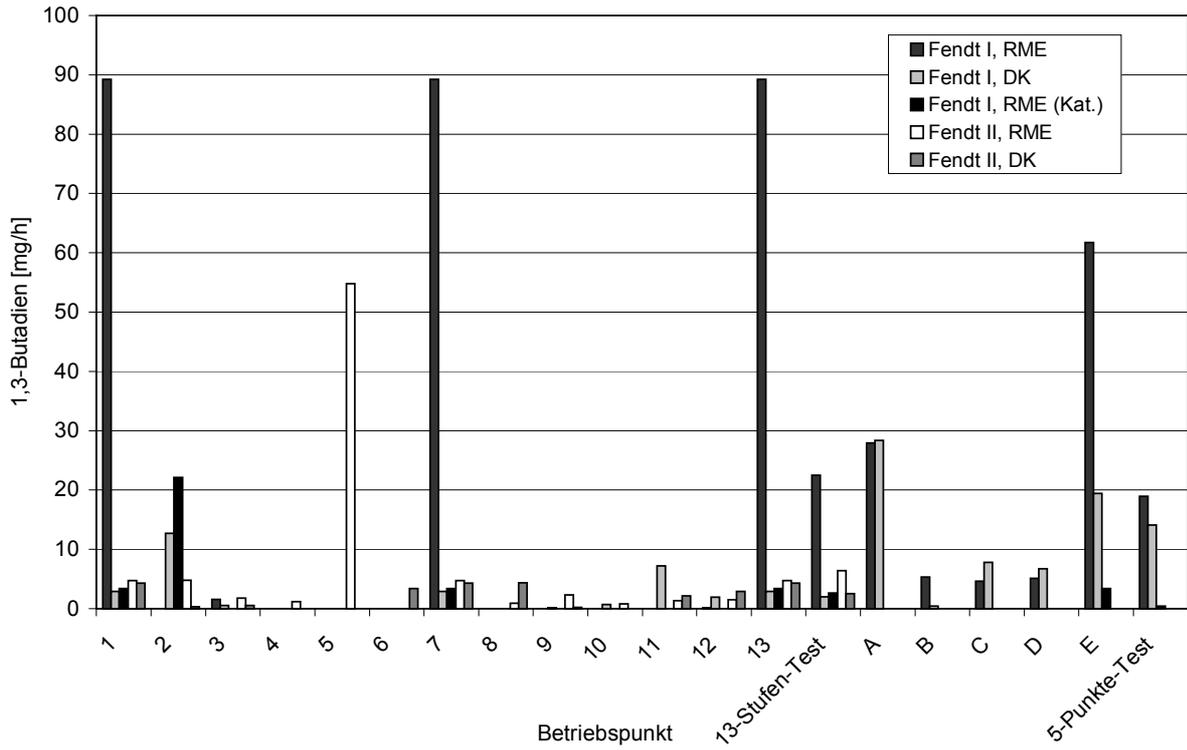


Abbildung A6.2.46: Emissionsmassenströme von 1,3-Butadien in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

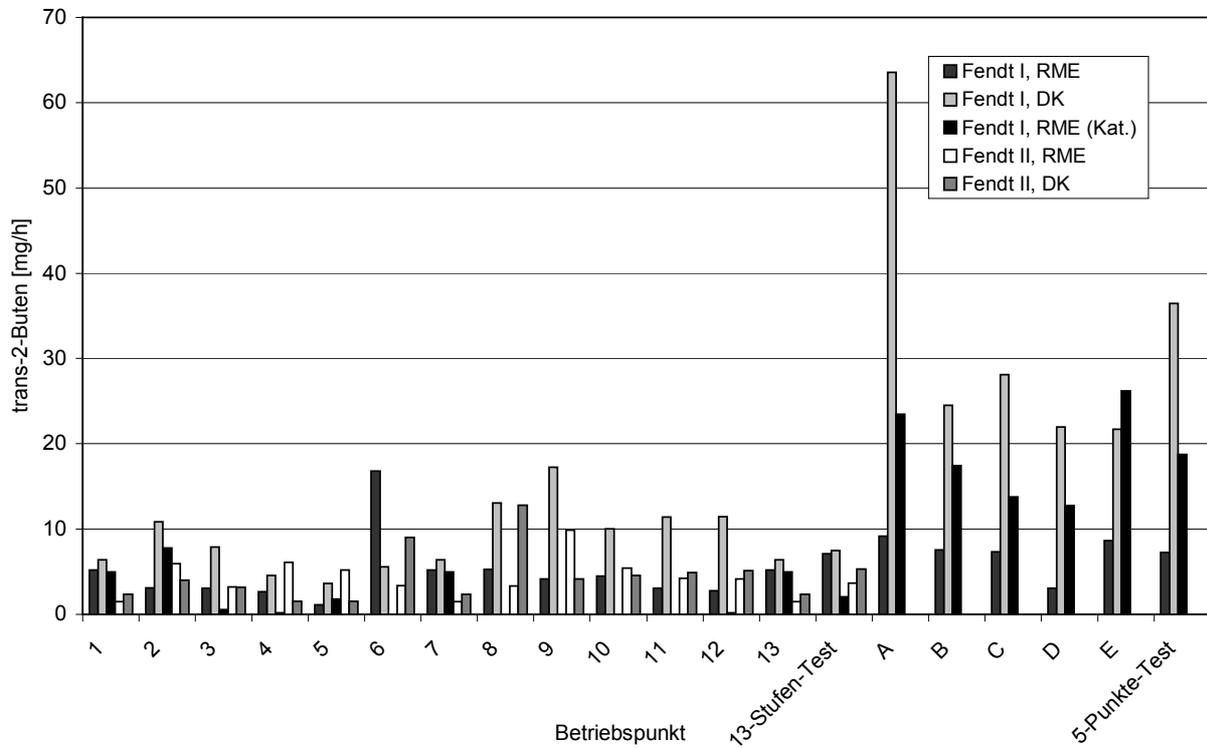


Abbildung A6.2.47: Emissionsmassenströme von trans-2-Buten in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

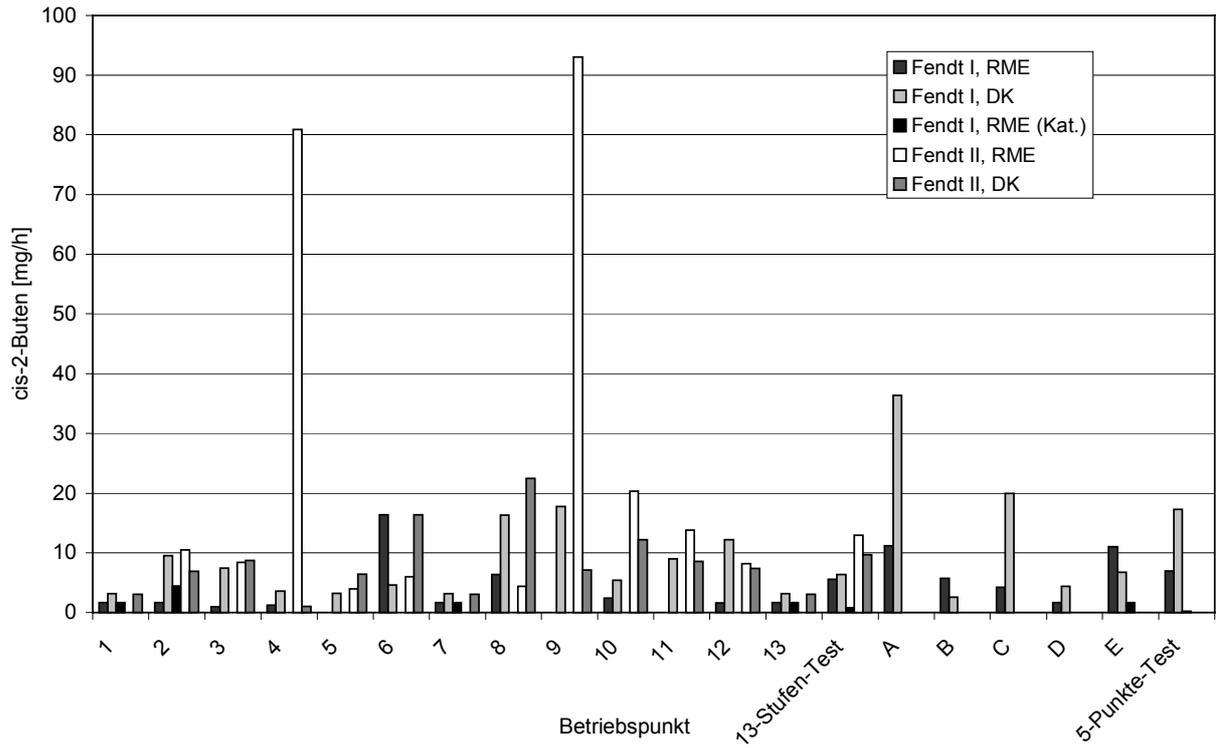


Abbildung A6.2.48: Emissionsmassenströme von cis-2-Buten in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

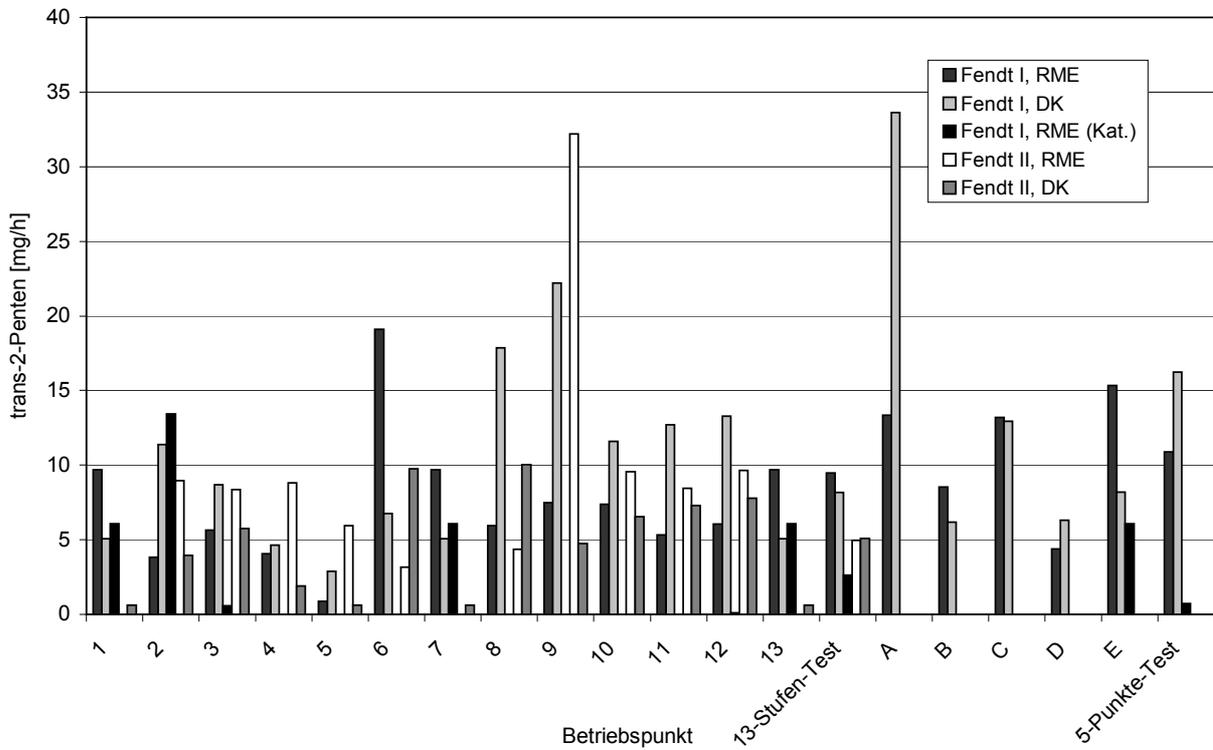


Abbildung A6.2.49: Emissionsmassenströme von trans-2-Penten in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

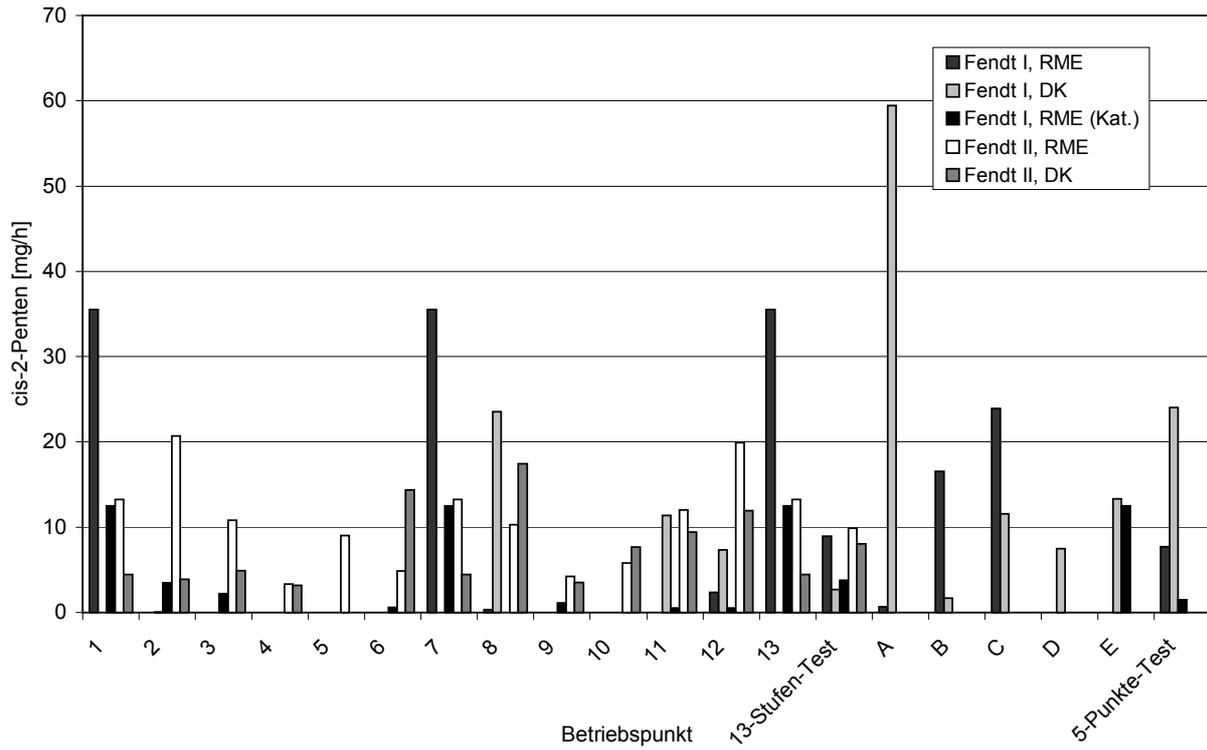


Abbildung A6.2.50: Emissionsmassenströme von cis-2-Penten in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

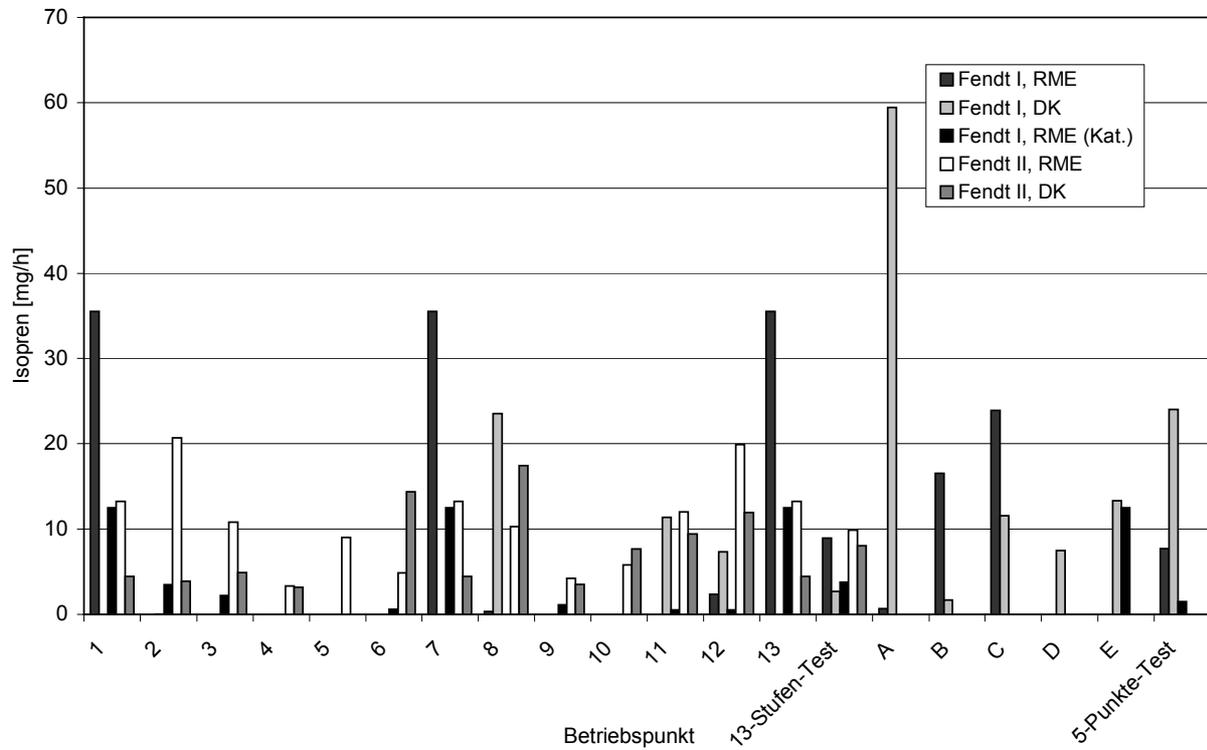


Abbildung A6.2.51: Emissionsmassenströme von Isopren in einzelnen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests und des 5-Punkte-Tests

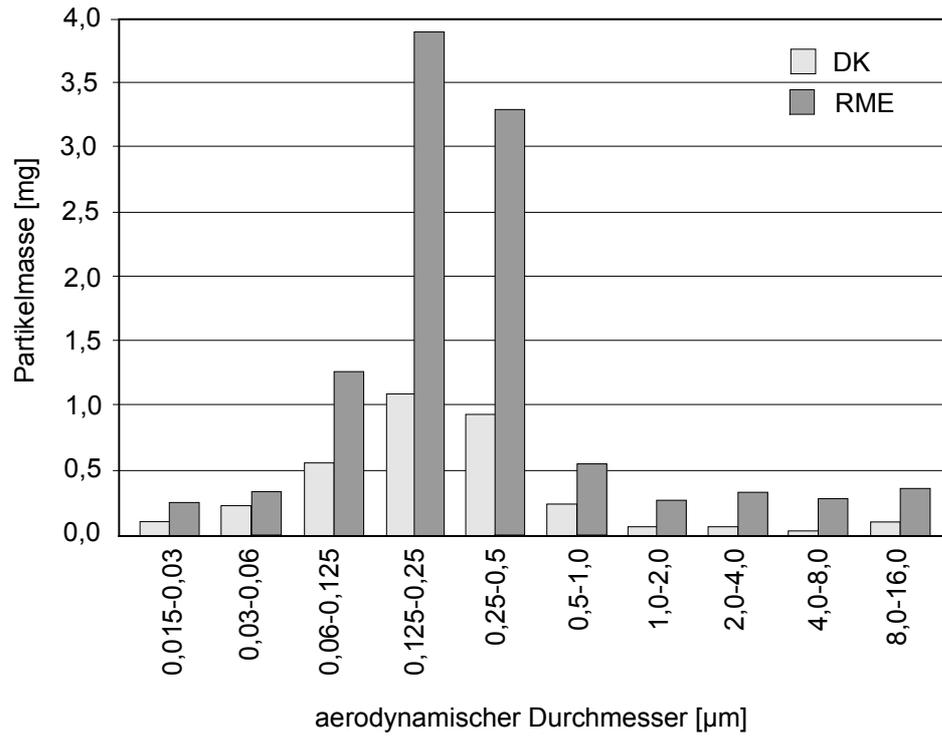


Abbildung A7.1: Massengrößenverteilung der Partikeln im 5-Stufen-Test bei einer Belegungsdauer von einer Minute; Farymann-Versuchsmotor

Lieferbare Sonderhefte / Following special issues are available:

	€
Jahr 2000	
208 Ingo Hagel Differenzierung und Charakterisierung von Weizen verschiedener Anbausysteme und Sorten durch Proteinfraktionierung	7,00
210 Ursula Pultke Freilanduntersuchungen zum Schwefelhaushalt eines Agrarökosystems mittels Analyse stabiler S-Isotope	7,00
212 Franz Ellendorff und Hartmut Stützel (Herausgeber) Workshop "Nachhaltige Landwirtschaft" vom 31.05. – 02.06.1999	10,00
213 Ulrich Dämmgen (Herausgeber) Versauernde und eutrophierende Luftverschmutzung in Nordost-Brandenburg	7,00
214 Ulf Prüsse Entwicklung, Charakterisierung und Einsatz von Edelmetallkatalysatoren zur Nitratreduktion mit Wasserstoff und Ameisensäure sowie des Stahlschneiderverfahrens zur Herstellung Polivinylalkohol-verkapselter Katalysatoren	10,00
215 Torsten Hemme Ein Konzept zur international vergleichenden Analyse von Politik- und Technikfolgen in der Landwirtschaft	15,00
216 Sven Dänicke und Elisabeth Oldenburg (Herausgeber) Risikofaktoren für die Fusariumtoxinbildung in Futtermitteln und Vermeidungsstrategien bei der Futtermittelerzeugung und Fütterung	7,00
218 Luit J. de Kok, Dieter Grill, Malcom J. Hawkesford, Ewald Schnug and Ineke Stulen (Editors) Plant Sulfur Research in Europe, Cost Action 829 Fundamental, Agronomical and Environmental Aspects of Sulfur Nutrition and Assimilation in Plants	7,00
219 Carsten in der Wiesche Untersuchungen zur Sanierung PAK-kontaminierter Böden mit Weißfäulepilzen	7,00
220 Ingo Hagel Auswirkungen einer Schwefeldüngung auf Ertrag und Qualität von Weizen schwefelmangelgefährdeter Standorte des Ökologischen Landbaus	7,00
221 Franz-Josef Bockisch (Herausgeber) Beurteilung der raumklimatischen Wirkungen von Dämmstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen	7,00
Jahr 2001	
222 Margret Lahmann Prognose der Nachfrage nach Milch und Milcherzeugnissen in Deutschland und Frankreich bis zum Jahre 2005	12,00
223 Josef Kamphues und Gerhard Flachowsky (Herausgeber) Tierernährung – Ressourcen und neue Aufgaben	17,00
226 Jörg Hartung and Christopher M. Wathes (Editors) Livestock Farming and the Environment	7,00
229 Volker Moennig and Alex B. Thiermann (Editors) Safeguarding Animal Health in Global Trade	7,00
230 Nežika Petrič Pränatale Regulation der sexuellen Differenzierung von Luteinisierungshormon und Wachstumshormon, Genexpression und Sekretion beim Schwein	7,00
231 Bernhard Osterburg und Hiltrud Nieberg (Herausgeber) Agrarumweltprogramme – Konzepte, Entwicklungen, künftige Ausgestaltung	7,00

Jahr 2002		€
227	Franz Ellendorff, Volker Moennig, Jan Ladewig and Lorne Babiuk (Editors) Animal Welfare and Animal Health	7,00
228	Eildert Groeneveld and Peter Glodek (Editors) Animal Breeding and Animal Genetic Resources	7,00
232	Kerstin Panten Ein Beitrag zur Fernerkundung der räumlichen Variabilität von Boden- und Bestandesmerkmalen	7,00
233	Jürgen Krahl Rapsölmethylester in dieselmotorischer Verbrennung - Emissionen, Umwelteffekte, Optimierungspotenziale -	10,00
234	Roger J. Wilkins and Christian Paul (Editors) Legume Silages for Animal Production - LEGSIL	7,00