

1 Einleitung

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

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

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

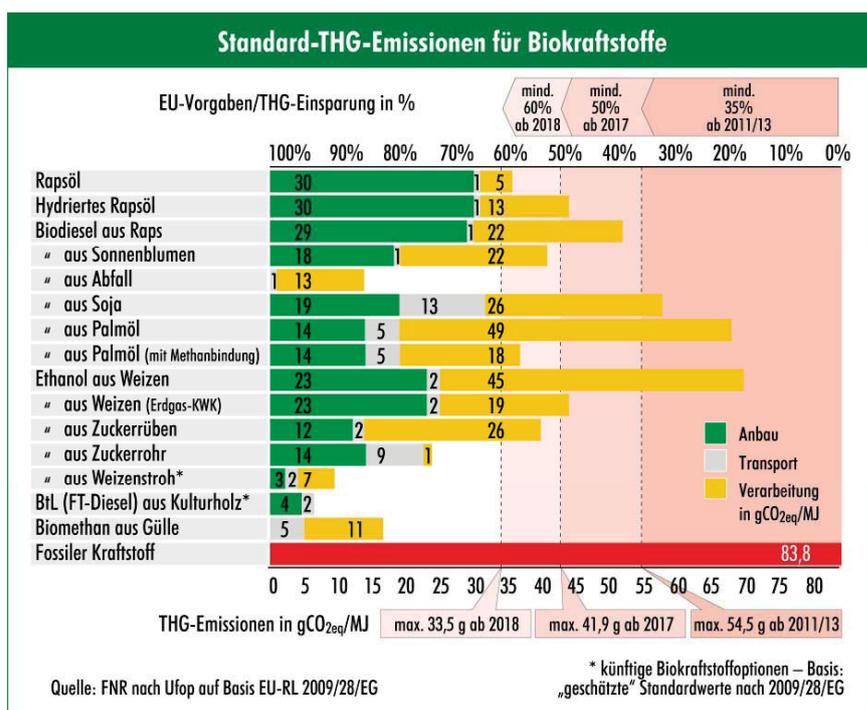


Abbildung 1-1: Standard-THG-Emissionen für Biokraftstoffe (FNR, 2010)

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

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

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

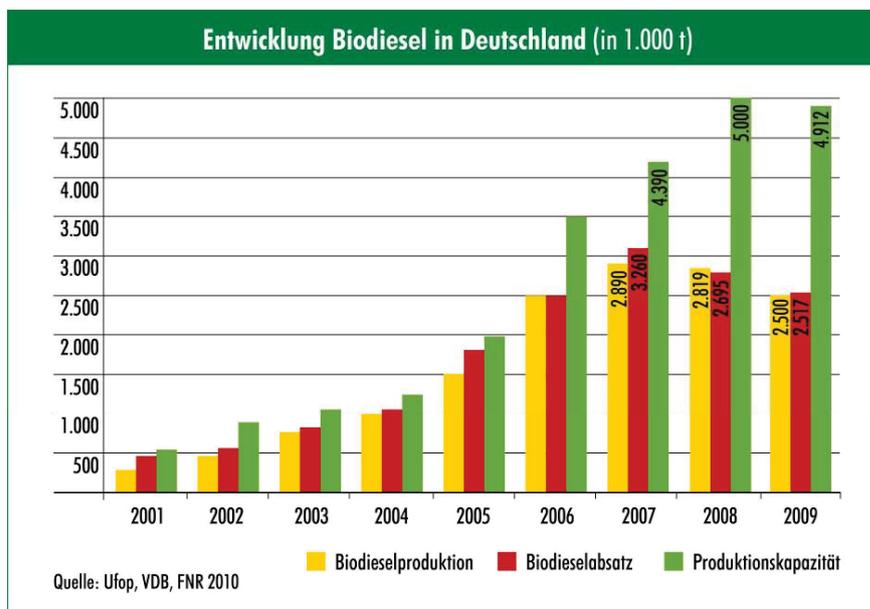


Abbildung 1-2: Entwicklung der Biodieselnzahlen in Deutschland 2001-2009 (FNR, 2010)

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

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

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

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

Abbildung 1-3 und Abbildung 1-4 zeigen die Änderungen der Abgasgrenzwerte für LKW und Busse von der Vor-EURO-I-Stufe bis EURO VI im stationären (lastkonstanten) ESC- bzw. instationären (transienten) ETC-Test. Mit der Einführung der EURO-VI-Norm ab 31.12.2012 werden die gesetzlich zulässigen Emissionen von Stickoxiden (NO_x) und Partikelmasse (PM) in einem Zeitraum von etwa 20 Jahren um 97 % abgenommen haben (13-Stufen- bzw. ESC-Test).

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

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

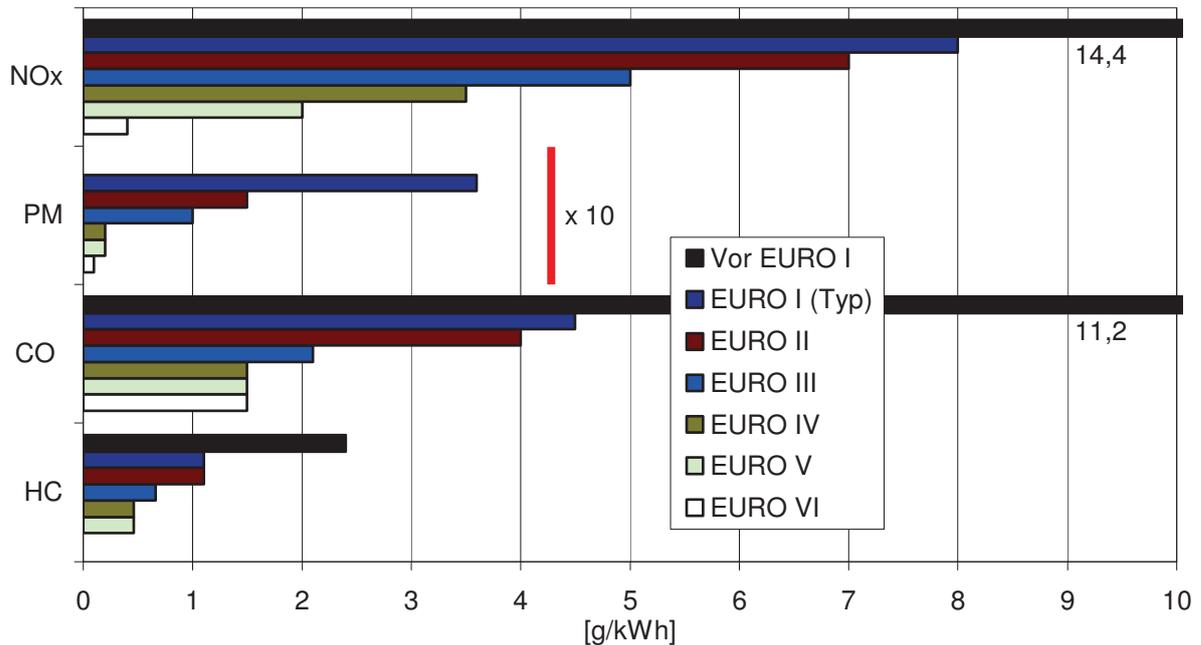


Abbildung 1-3: Abgasgrenzwerte für LKW und Busse im 13-Stufen-Test (bis EURO II) und ESC-Test (Datenquelle: Umweltbundesamt, 2009). Für EURO I wurde der Wert für die Typprüfung angegeben.

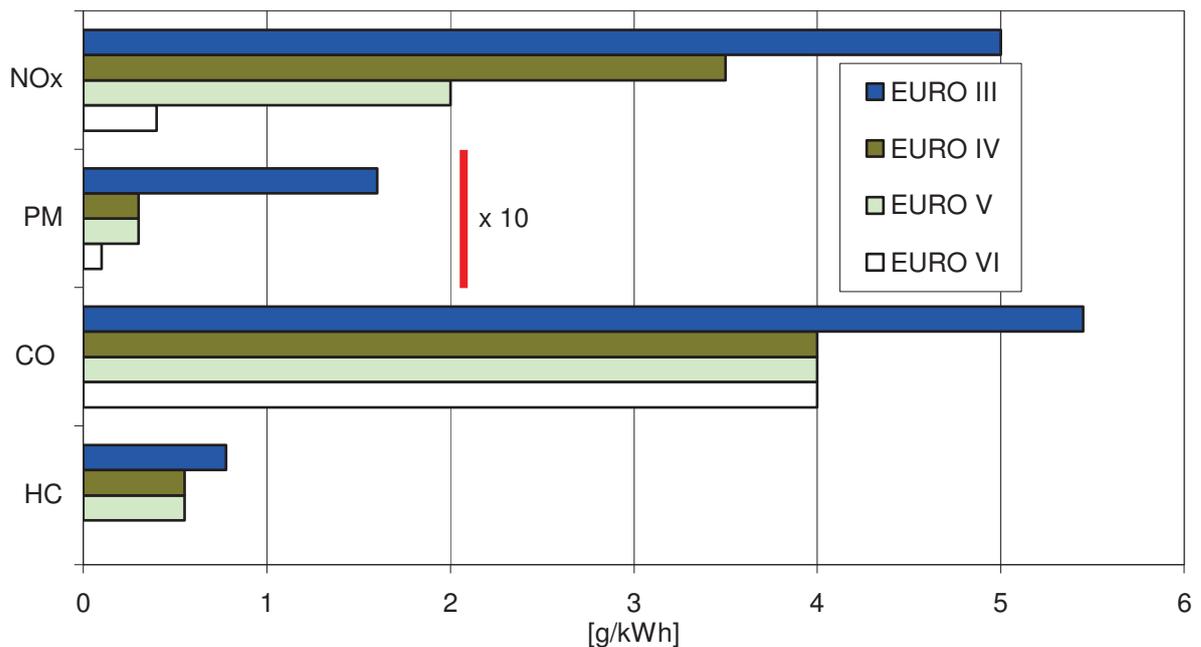


Abbildung 1-4: Abgasgrenzwerte für LKW und Busse im ETC-Test (Datenquelle: Umweltbundesamt, 2009)

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

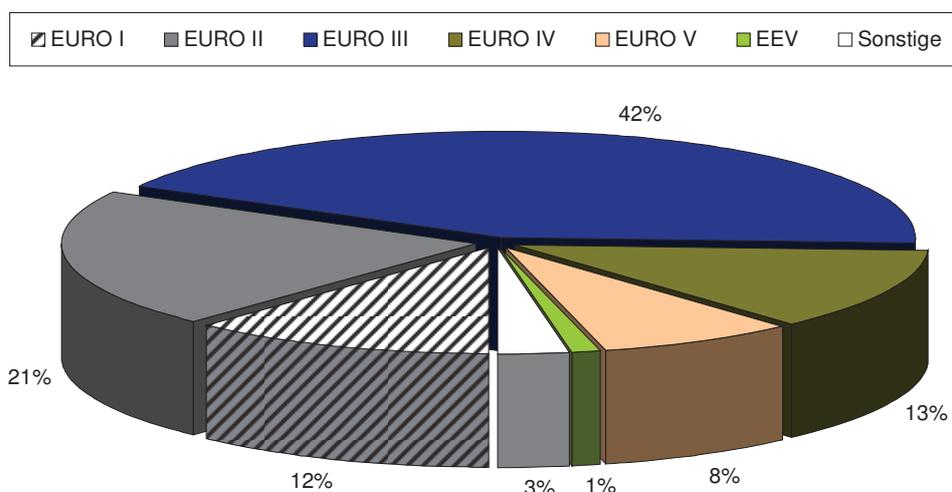


Abbildung 1-5: Aufteilung der LKW nach Emissionsklassen mit Stand 01. Januar 2011 (Datenquelle: Kraftfahrt-Bundesamt, 2011). EEV erfüllen ebenfalls die EURO-V-Norm.

Die mittlere Abgaszusammensetzung der für diese Dissertation relevanten Euro-III- und Euro-IV-Motoren ist Abbildung 1-6 exemplarisch angegeben. Danach bestehen bei Euro III etwa 99,7 % des Rohabgases aus den Elementen bzw. Verbindungen Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasser. Bei der MAN Nutzfahrzeuge Gruppe (2004 und 2008) sind auch 10 % Sauerstoff und unter 1 % Edelgase definiert, wobei die anderen Abgaskomponenten entsprechend verringert auftreten. Etwa 0,3 % bilden die Schadstoffe Stickoxide (NO_x), Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC) und die Partikelmasse (PM). Bei der Emissionsklasse Euro IV ist der Schadstoffanteil gegenüber Euro III mehr als halbiert. CO_2 wird nicht als Schadstoff eingruppiert, da es ein Endprodukt der vollständigen Verbrennung darstellt (Ruschel, 2010).

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

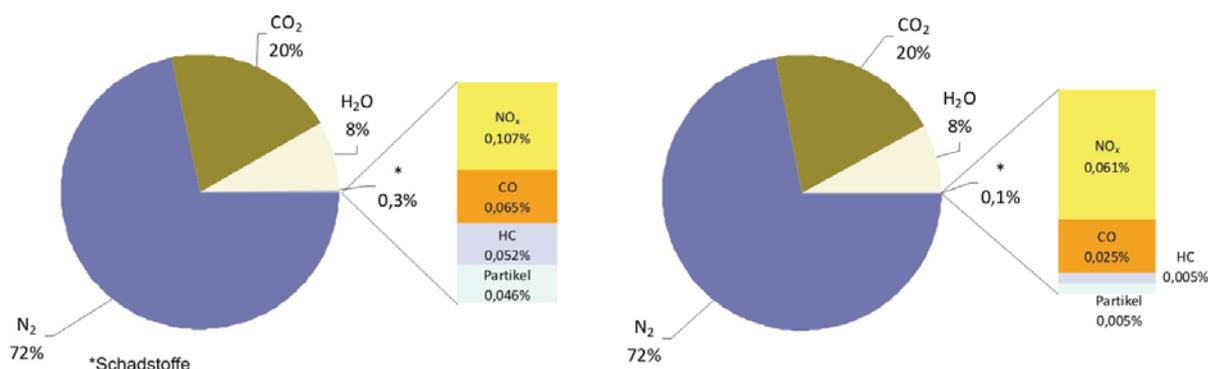


Abbildung 1-6: Mittlere Abgaszusammensetzung für Euro III- und Euro IV-Dieselmotoren (ÖVK, 2005; MAN Nutzfahrzeuge Gruppe, 2004 und 2008; Ruschel, 2010)

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

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

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

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

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

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

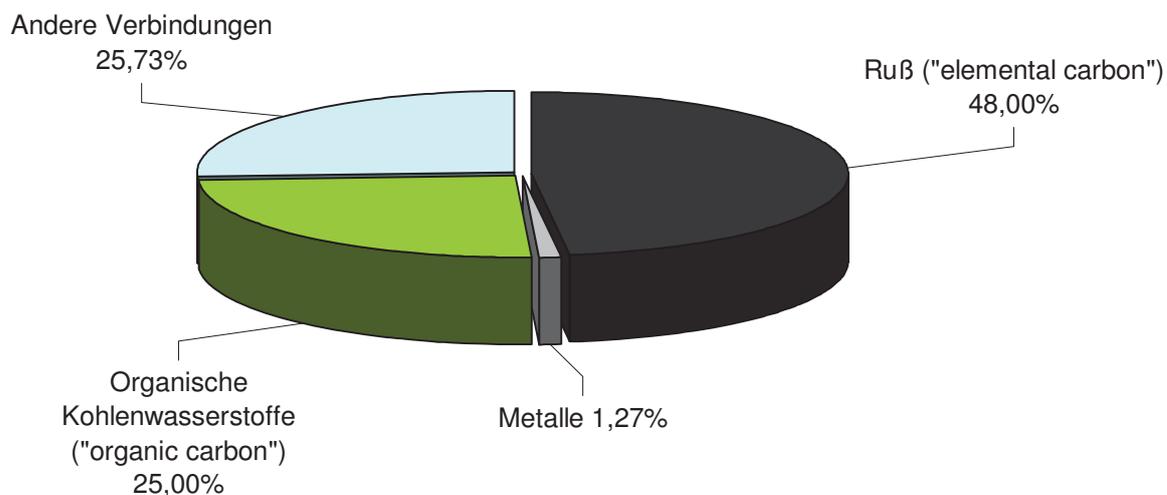


Abbildung 1-7: Exemplarische Zusammensetzung von Dieselrußpartikeln eines Vierzylindermotors bei 70 % Last (nach Sharma et al., 2005)



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

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

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

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

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

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

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

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

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

2 Aufgabenstellung

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

3 Dieselmotorische Verbrennung – Kraftstoffe und Emissionen

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

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

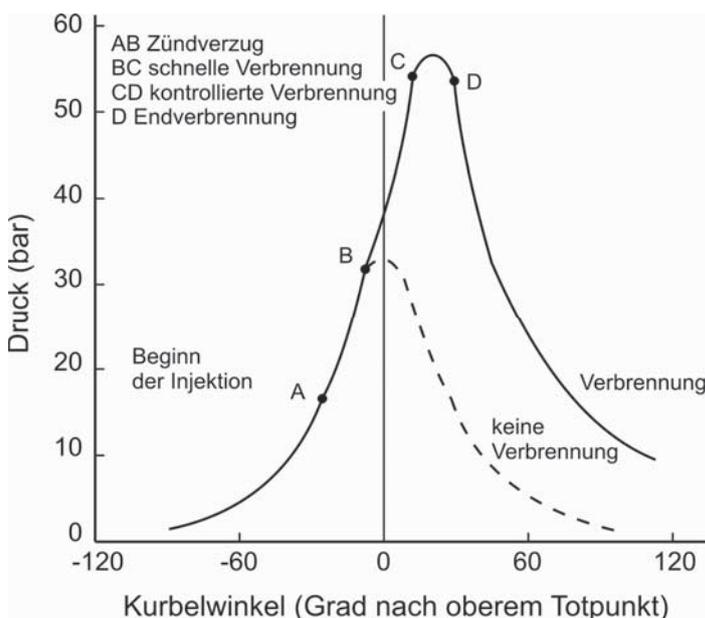


Abbildung 3-1: Schematischer Druck-Kurbelwinkel-Verlauf für die dieselmotorische Verbrennung (nach Ban-Weiss et al., 2007)

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

Im linken Bildrand zu sehen ist die Injektion des relativ kalten Kraftstoffstrahls, der zunächst mit heißer Luft vermischt wird. Die hohen Geschwindigkeiten des zerstäubten Kraftstoffs bewirken eine intensive lokale Durchmischung mit den durch Kompression auf hohen Druck und hohe Temperatur gebrachten Gasen. Dies führt zur Zündung und vorge-mischten Verbrennung (Dobbins et al., 2006). Das Kraftstoff-Luft-Gemisch dringt in eine mantelförmige Diffusionsflamme vor, in der eine Erwärmung auf über 825 K eintritt. In dieser kraftstoffreichen Zone werden unter vollständigem Verbrauch des lokal verfügbaren Sauerstoffs ca. 15 % der gesamten Verbrennungswärme erzeugt. Im weiteren Verlauf der Verbrennungswolke steigen die Temperatur und damit die Konzentrationen der Produkte der kraftstoffreichen Verbrennung wie Kohlenstoffmonoxid, teiloxidierte Kohlenwasserstoffe und Partikel. Die Temperaturlage einerseits und das Fehlen von Sauerstoff zur Rußoxidation andererseits führen zu idealen Rußbildungsbedingungen innerhalb der Kraftstoffwolke. Diesen Kern umgibt eine dünne Diffusionsflamme, in der mit CO_2 und H_2O die gewünschten Produkte der vollständigen Verbrennung entstehen. In diesem Bereich werden Kraftstofffragmente und Partikel oxidiert, die vorherrschenden hohen Temperaturen bevorzugen jedoch auch NO_x -Bildungsreaktionen. Detaillierter wird auf diese Prozesse in Kapitel 3.5.13 eingegangen.

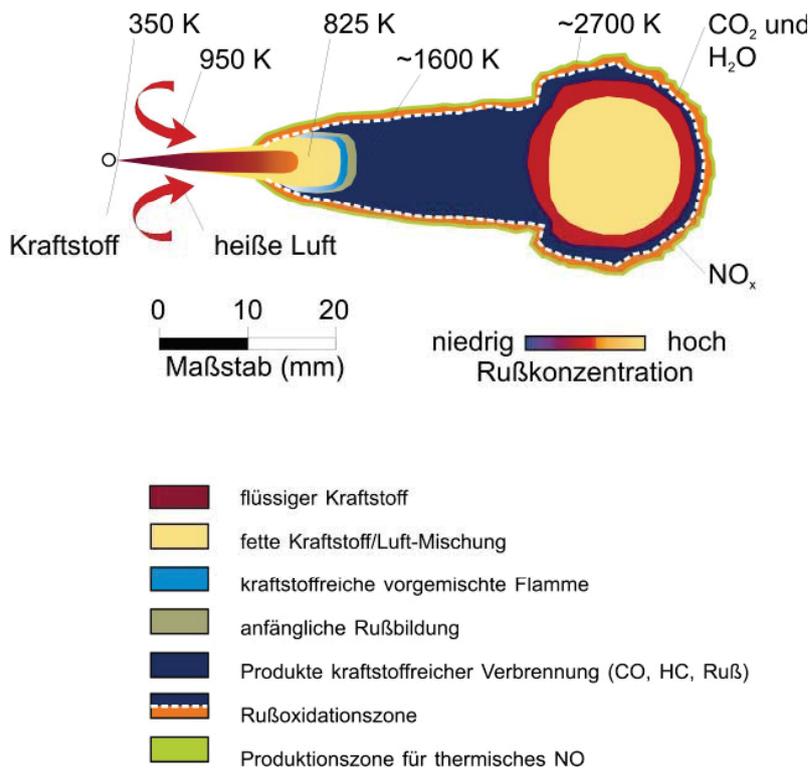


Abbildung 3-2: Überblick zur Kraftstoffverbrennung nach Flynn et al. (1999) und Stein (2008)

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

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

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

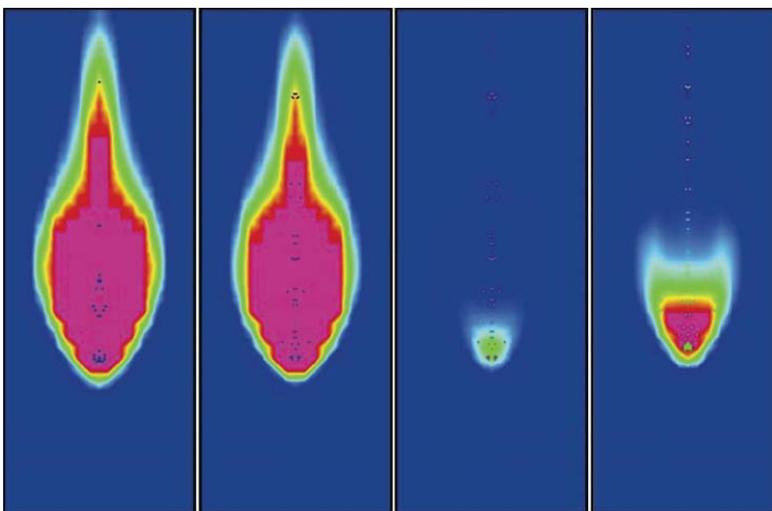


Abbildung 3-3: Dampfverteilung für (Petro-) Dieselkraftstoff und Biodiesel für B0 (links), B20 (Dieselanteil von B20 2. von links, Biodieselanteil von B20 2. von rechts) und B100 (rechts); Zeitpunkt: 1,4 ms nach Injektionsstart, Umgebungstemperatur 900 K, Druck 38 bar (Zhang und Kong, 2011)

3.1 Gesetzlich limitierte Abgasparameter

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



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

3.1.1 Stickoxide

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

3.1.1.1 Stickstoffmonoxid (NO)

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

über verschiedene Radikalreaktionen wie die Mechanismen nach Zeldovich oder Fenimore beschrieben, auf die in Kapitel 3.5.13 im Rahmen des Ruß-NO_x-“trade-offs“ näher eingegangen wird.

3.1.1.2 Stickstoffdioxid (NO₂)

NO reagiert mit Sauerstoff in einer Gleichgewichtsreaktion spontan zu NO₂, wobei das Gleichgewicht bei Temperaturen oberhalb von 600 °C vollständig auf der Seite der NO-Bildung liegt (Riedel, 1999). Die akute Toxizität von NO₂ führt zur Reizung der Atemwege und es kann je nach Konzentration innerhalb von 30 Stunden zur Bildung von Lungenödemen kommen. Grund hierfür ist, dass 80-90 % des NO₂ im Atemtrakt adsorbiert werden. Bei chronischer Exposition gegenüber NO_x kann es ebenfalls zu funktionellen Störungen der Lungenfunktion kommen (Reichl, 2000).

Je nach Abgasbehandlungssystem schwankt der NO₂-Anteil an den NO_x-Emissionen. Während bei Dieselmotoren ohne Abgasnachbehandlungssystem zwischen 5 % und 10 % NO₂ gemessen werden, können es mit Oxidationskatalysator 30 % bis 50 % und bei Partikelfiltern über 60 % sein (Blassnegger et al., 2009).

3.1.2 Kohlenstoffmonoxid

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

Die toxische Wirkung von CO ergibt sich durch die 250-mal höhere Bindungsaffinität zum Hämoglobin im Vergleich zu Sauerstoff. Während akute CO-Vergiftungen (> 2000 mg/m³ CO) selten sind und sich Auswirkungen je nach Konzentration mit Leistungsschwäche bis hin zum Tod innerhalb weniger Minuten äußern, zeigen sich subakute Vergiftungen (500-2000 mg/m³ CO) durch Bewusstlosigkeit, Hirnödeme und Krampfanfälle (Reichl, 2000).

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

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

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

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

3.1.3 Kohlenwasserstoffe (HC)

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

Dabei ist zu beachten, dass es sich bei den HC-Emissionen um einen Summenparameter handelt, der nicht zwischen den einzelnen Substanzen bzw. ihrer toxikologischen Wirkung unterscheidet (Johansen et al., 1997). Für die Bewertung der Umweltwirkungen kann dabei zwischen Geruchsträgern (z.B. Aldehyde), karzinogenen Substanzen (z.B. Benzol) sowie Verbindungen unterschieden werden, die die Photooxidation fördern (z.B. Olefine; LFU, 2003). Eine Sonderstellung nimmt hierbei das Methan ein, das durch die Oxidation zu CO in Gegenwart von NO_x als bedeutender Ozonbildner fungiert (Graedel und Crutzen, 1994). Der Einfluss der HC-Emissionen auf die Umwelt darf daher nicht unterschätzt werden, was jedoch durch das weitgehende Fehlen genauer Emissionsgrenzwerte befürchtet werden muss (Gruden, 2008).

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

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

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

3.2 Entstehung von PAK, Nitro-PAK und Ruß

3.2.1 Grundlagen der PAK

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

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

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

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

Der PAK-Abbau wird je nach Tageszeit durch die Einwirkung von OH-Radikalen, Hitze, Ozon, Stickoxiden und/oder UV-Licht gefördert (EPA, 1999; Zielinska, 2005). Sonnenlicht hat einen höheren Einfluss auf den PAK-Abbau als Oxidationsmittel wie Ozon oder NO₂ (Kamens et al., 1990), wobei Ozon bei der Probenahme auf Filtern verfahrensbedingt bereits zu deutlichen Unterschieden führen kann (Angelkötter et al., 2003).

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

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

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

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

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

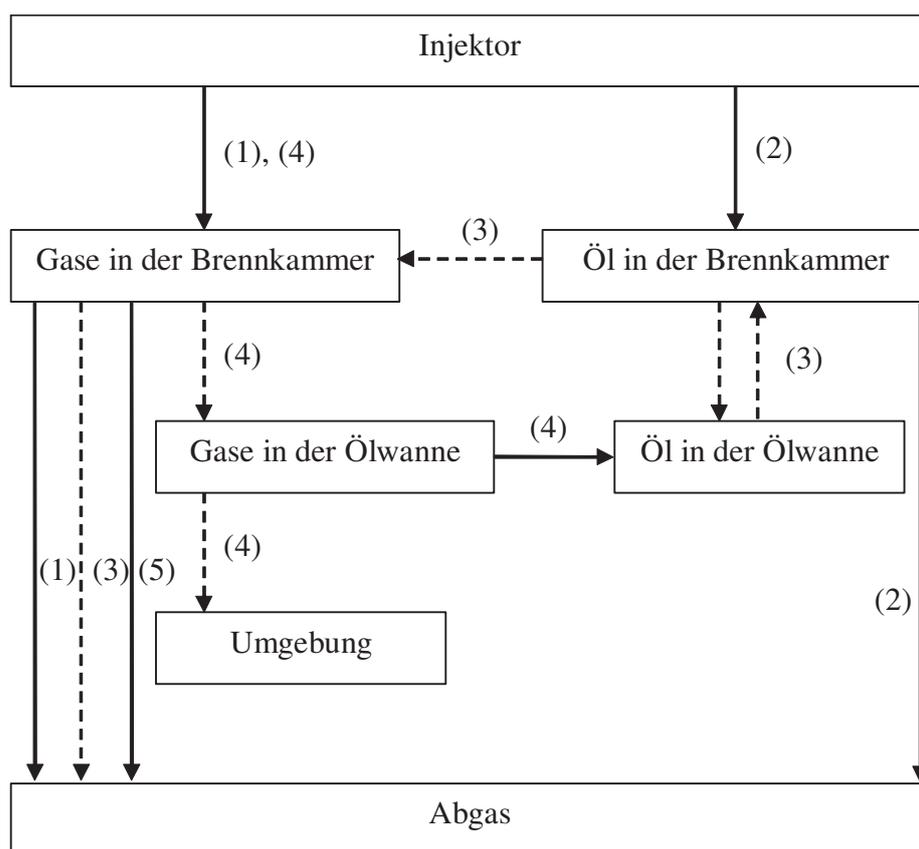


Abbildung 3-4: Physikalisches PAK-Transportmodell für Dieselmotoren. Durchgezogene Pfeile zeigen direkte, unterbrochene Pfeile indirekte Transportwege (nach Frølund und Schramm, 1997)

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

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

3.2.2 Grundlagen der Nitro-PAK

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

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

Partikelgebundene Nitro-PAK aus direkten Emissionsquellen werden durch die elektrophile Nitrierung von PAK in Gegenwart von verschiedenen Nitrierungssubstanzen wie NO₂- oder NO₃-Radikalen, Nitrosyl- (NO⁺) und Nitroniumionen (NO₂⁺) oder HNO₂ und HNO₃ gebildet (Heeb et al., 2010; Nielsen, 1984; Zhang et al., 2011). PAK wie Pyren und Fluoranthren dienen somit als Vorläufersubstanzen (Kamens et al., 1994; Heeb et al., 2010). Die PAK können hinsichtlich ihrer Reaktivität in elektrophilen aromatischen Reaktionen klas-