



1. Einleitung

1.1 Dieselmotor

Rudolf Diesel stellte im Jahr 1882 der Öffentlichkeit einen Motor mit neuem Funktionsprinzip vor. Dabei wird die Luft im Kolben des Motors so stark komprimiert, dass sie sich auf ca. 700-900 °C erwärmt. In diese heiße Luft wird eine genau dosierte Menge des Dieselkraftstoffs eingespritzt. Dabei entzündet sich der Kraftstoff beim Eintreten in die heiße, verdichtete Luft, verursacht eine Explosion und erzeugt damit die gewünschte Energie.

Der Dieselmotor ist genau wie der Ottomotor ein Viertaktmotor, mit folgenden Takten:

1) Ansaugtakt:

Der Kolben bewegt sich vom oberen Totpunkt (OT) zum unteren Totpunkt (UT) und saugt reine Verbrennungsluft durch das geöffnete Einlassventil an.

2) Verdichtungstakt:

Die angesaugte Luft wird bei geschlossenen Ventilen durch die Kolbenbewegung vom UT zum OT stark verdichtet (30-60 bar), dadurch ergibt sich eine Temperaturerhöhung von ca. 300-400 °C auf ca. 700-900 °C.

3) Arbeitstakt (Arbeitshub):

Der Dieselkraftstoff verbrennt mit dem Sauerstoff der Luft und der Druck der Verbrennungsgase schiebt den Kolben vom OT zum UT.

4) Ausstoßtakt:

Die verbrannten Gase werden durch die Bewegung des Kolbens vom UT zum OT durch das geöffnete Auslassventil ausgestoßen.

Anfänglich wurde der Dieselmotor vorwiegend bei LKWs und Maschinen der Landwirtschaft verwendet. Durch seinen niedrigeren Verbrauch verglichen zum Otto-



Motor während des Betriebes wird er immer mehr im PKW-Bereich eingesetzt. Der Dieselmotor stellt heute eine zum Otto-Motor vergleichbar gute Möglichkeit dar, erneuerbare Kraftstoffe als Antriebskraftstoff für den PKW-Bereich zu verwenden. Zur Verbrennung der in diesen Versuchen verwendeten Kraftstoffe wurde ein Motor des Typs Mercedes Benz OM 906 LA verwendet, der im Abschnitt 2.2.3 noch genauer beschrieben wird.

1.2 Dieselkraftstoffe

1.2.1 Mineralölkraftstoff (DK)

Der herkömmliche Dieselkraftstoff besteht aus Alkanen, Cykloalkanen und aromatischen Kohlenwasserstoffen (10-22 Kohlenstoff-Atomen pro Molekül). Gewonnen wird er durch Destillation von Rohöl als Mitteldestillat (IGS-Stoffliste 09/2008).

Wegen der in Deutschland im Vergleich zum herkömmlichen Benzin geringeren Mineralölsteuer gewinnen Dieselkraftstoffe immer mehr an Bedeutung. Die in den kommenden Jahren drohende Mineralölknappheit zwingt die Industrie auf erneuerbare Kraftstoffe auszuweichen (z.B. auf Biodiesel, der aus verschiedenen Pflanzenölen gewonnen wird). Die Verbrennung von Kraftstoffen ruft Emissionen hervor, die eine gesundheitsbeeinträchtigende Wirkung haben können. In der vorliegenden Arbeit wurden die Emissionen der biogenen Kraftstoffe mit den Ergebnissen für den Referenzkraftstoff (DK) verglichen. Zur Darstellung der Emissionen wurden die Ergebnisse der Verbrennung des Referenzkraftstoffes (DK = 100%) und die Ergebnisse der Biodiesel in ein relatives Verhältnis gesetzt.

Geliefert wurde der DK von der Firma Haltermann Products, Zweigniederlassung der Dow Olefinverbund GmbH, in Hamburg.

1.2.2 Biokraftstoffe (FAME, fatty acid methyl esters)

Biodiesel, auch Fettsäuremethylester (FSME) bzw. im Englischen *Fatty Acid Methyl Ester* (FAME) genannt, bestehen aus mit Methanol oder Ethanol veresterten

Fettsäuren und werden aus Pflanzenölen hergestellt (in seltenen Fällen auch aus tierischen Fetten).

Pflanzliche Öle sind Ester aus Glycerin (Triglyzeride, TG) mit verschiedenen Fettsäuren (gesättigt oder ungesättigt), auch Triacylglycerin (TAG) genannt. Bei TAG sind drei Fettsäuren über Esterbindungen kovalent an ein Glycerinmolekül gebunden (Fang und McCormick 2006; Bünger et al. 2000).

Zur Herstellung von FAME werden die TG mit Methanol umgeestert. Die Reaktion wird entweder durch Säuren oder, wie im technischen Prozess verwendet, durch Basen katalysiert. Dabei entstehen aus einem Triglyzeridmolekül drei Moleküle FAME.

FAME beinhalten im Vergleich zu DK weniger Schwefel und keine Aromaten (Fang und McCormick 2006).

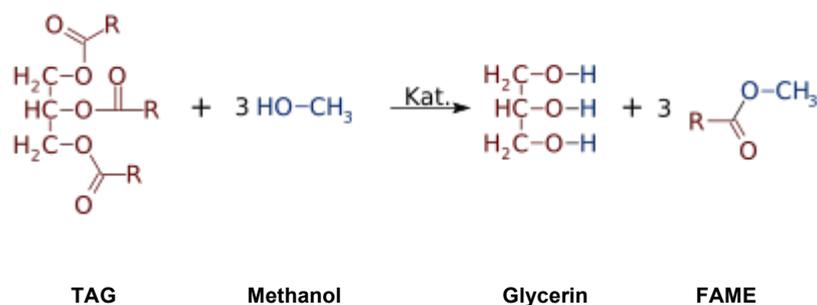


Abbildung 1: Umesterung der Pflanzenöle (Triglyceride)

Verglichen zu DK bringen FAME einige Vorteile mit sich: FAME zeigen neben höherer Umweltfreundlichkeit eine bessere Kosten- und Verwendungseffizienz auf, sobald mindestens 10% FAME zum normalen Kraftstoff hinzu gemischt werden (Liu et al. 2008). Die Verbrennung von FAME in Dieselmotoren führt zur Reduktion von Kohlenwasserstoffen (HC), Kohlenstoffmonoxid (CO) und Partikelmasse (PM) in den Emissionen (Durbin und Norbeck 2002). Hierauf wird unter 1.3.3 (S. 6) näher eingegangen.



1.2.3 Kraftstoffblends

Als Alternative zu herkömmlichen Mineralöl-Dieselmotorkraftstoffen eignet sich die Verwendung von FAME für den Betrieb von Motoren. Allerdings werden FAME als Reinkraftstoff in nur wenigen Ländern (Deutschland und Österreich) verwendet. Meist liegen vielmehr Gemische, sog. Blends, aus Mineralölkraftstoff und FAME vor. Neben der Verwendung von FAME als Reinkraftstoff werden in Deutschland 7% FAME zum DK dazu gegeben (MWV, Amtliche Mineralöl-Daten 2011, Tabelle 9). In den USA ist der gängige Anteil an FAME mit 20% Beimischung deutlich höher als in Deutschland (Fang und McCormick 2006). Die momentanen Spezifikationen der FAME werden in den USA über die ASTM D6751 und in Europa über die EN14214 bestimmt (Fang und McCormick 2006).

1.2.4 Oxidationsstabilität

FAME haben unterschiedliche Oxidationspunkte. Ist der Oxidationspunkt nach längerer Zufuhr von Sauerstoff erreicht, altern die FAME. Die Molekülstruktur der FAME beginnt sich zu verändern und eine Sedimentierung der sich bildenden Oligomere tritt ein. Eine solche Alterung wurde in diesen Versuchen künstlich durchgeführt, um zu testen, ob die Molekülveränderungen und die Oligomere Auswirkungen auf die Verbrennung und somit auf die Mutagenität der Verbrennungsabgase der FAME haben. Der genaue Vorgang wird unter 2.2.2 (S. 24) beschrieben.

1.3 Dieselmotoremissionen (DME)

Bei der Verbrennung von DK und FAME entstehen Dieselmotoremissionen (DME). Die entstehenden Emissionen beinhalten gesetzlich limitierte und nicht limitierte Komponenten. Zu den limitierten Komponenten zählen Stickoxide (NO_x), Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC, *Hydrocarbons*) und Partikelmasse (PM). Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK),



Aldehyde, Ketone, Aromaten, 1,3-Butadien, Benzol, Toluol und Xylol bilden einen Teil der HC, sind aber im Einzelnen nicht limitiert (Di et al. 2008). Vermehrtes Augenmerk wird auf die PAK gelegt, da sie zum großen Teil mutagene und kanzerogene Wirkungen haben. Sie verursachen oxidative und genetische Schäden und führen zu reproduktionstoxischen und kardiovaskulären Effekten (Lewtas 2007). Des Weiteren wird zwischen Partikel- und Gasphase unterschieden, auf die unter 1.3.1 (S. 5) und 1.3.2 (S. 6) genauer eingegangen wird.

Die Zusammensetzung der DME ist stark von der Kraftstoffqualität, der Art des Motors, der Einspritztechnik, der Abgasnachbehandlung, dem Motoröl, der Motorlast und der Motordrehzahl abhängig (Scheepers und Bos 1992a).

Nach der Verbrennung werden die DME in die Atmosphäre ausgestoßen. Dort agglomerieren die Primärpartikel zu immer größeren Komplexen, adsorbieren HC und andere Stoffe und es entsteht eine Vielzahl an Ionen (wie Sulfat (SO_4^{2-}) aus Schwefeldioxid (SO_2) oder Nitrat (NO_3^-) aus Stickoxiden (NO)). Viele dieser Ionen finden sich in der Partikelphase wieder (Meng et al. 1997). Ein Teil der PAK reagiert zusammen mit anderen Abgaskomponenten zu sogenannten substituierten PAK, wie z.B. Nitro-PAK, Oxy-PAK, Alkyl-PAK, Thio-PAK (IARC 1989, Scheepers und Bos 1992a, Winer und Busby 1995).

1.3.1 Partikelphase der DME

Während der Kraftstoffverbrennung entstehen aus einem Kern elementaren Kohlenstoffs (65%-70%), um den sich PAK (30%-35%) und Sulfate mit Nitraten (4%-5%) formieren, ultrafeine Kohlenstoffpartikel, die zu Ruß aggregieren und agglomerieren (McDonald et al. 2004a, 2004b). An den Ruß lagern sich sekundär, neben weiteren Stoffen, organische Verbindungen an wie Schmierölbestandteile oder unverbrannter Kraftstoff (HEI 1995). Die aus dem Abgas herausgefilterten Partikel haben einen aerodynamischen Durchmesser bis 1000 nm. Nanopartikel (Durchmesser < 100 nm) haben einen numerisch größeren, aber in der Masse kleineren Anteil bezogen auf die Verbrennungsprodukte (Kittelson 1998). Die partikuläre Phase wird nach ihrer Extrahierbarkeit mit organischen Lösemitteln wie Dichlormethan (DCM), Toluol oder Methanol in die so genannte lösliche organische Fraktion (LOF) und unlösliche Fraktion (UF) unterteilt. Die LOF besteht vor allem aus HC, PAK, die relevante toxische Wirkungen haben, Carbonylen und unverbrannten



Kraftstoffresten (Scheepers und Bos 1992b). Die UF wird vorwiegend aus Ruß (elementarem Kohlenstoff), Sulfaten und Spuren von Metallen gebildet (Scheepers und Bos 1992b).

1.3.2 Gasphase der DME

Die Gasphase besteht vorwiegend aus CO, CO₂, NO_x, Schwefelmonoxid (SO), SO₂ und einer Vielzahl von kleinmolekularen HC, vor allem Aldehyden und Ketonen, aber auch PAK, die nicht an Partikel gebunden sind. Viele dieser Verbindungen sind akut zytotoxisch, wie z.B. Formaldehyd, Acrolein und Acetaldehyd. Neben den zytotoxischen entstehen auch Stoffe mit humankanzerogenen Eigenschaften wie z.B. PAK, Benzol und 1,3-Butadien (Scheepers und Bos 1992a, HEI 1995).

1.3.3 Unterschiede der Zusammensetzung der DME bei Verbrennung von DK und FAME

Die Verbrennung von FAME führt im Vergleich zu DK zur Reduktion von CO₂, CO, HC, PAK und meistens PM, jedoch zur Erhöhung von NO_x (U.S. EPA 2002a, Krahl et al. 2001, Krahl 2002, Krahl et al. 2005, Lapuerta et al. 2008).

Krahl et al. zeigten in einer Studie, dass Rapsölmethylester (RME) im Vergleich zu DK bis zu 57% weniger HC- und bis zu 46% weniger CO-Emissionen zur Folge hatte. Ebenso zeigten sie in der Gegenüberstellung von FAME zu DK, dass bei FAME CO₂ und PAK erniedrigt und NO_x erhöht waren (Krahl et al. 2007).

Gleiche Ergebnisse lieferten Munack et al. (2008). Auch hier waren die Emissionen von HC und CO von RME geringer als bei DK, ebenso wie PM. NO_x war bei RME höher als bei DK. Munack et al. bestätigten so die Ergebnisse aus den Vorversuchen von Krahl et al. (1996 und 2007) und von Schröder et al. aus dem Jahr 1999 (Krahl et al. 1996a, 2007, Schröder et al. 1999, Munack et al. 2008).

Krahl et al. führten 2009 einen weiteren Versuch zu den Unterschieden in der Zusammensetzung der DME bei der Verbrennung von DK und FAME durch. Bei der erneuten Testung von RME und DK zeigten sie, dass bei RME HC, CO und PM gegenüber DK verringert und NO_x erhöht waren (Krahl et al. 2009).



Laut U.S. EPA führt B20 zu einer Reduktion von PM um 10,1%, CO um 11% und HC um 21,1%. Ebenso wie bei 100%igem FAME hatte auch die Verbrennung von B20 eine Erhöhung von NO_x, in diesem Falle um 2% zur Folge (U.S. EPA 2002a).

Weitere Untersuchungen zeigten, dass bei Verbrennung von B20 die UF der Partikelphase sank und die LOF anstieg (Graboski und McCormick 1998).

Sowohl Peng et al. bei B20, als auch Krahl et al. bei reinem FAME konnten eine Reduktion von Formaldehyd in den DME nachweisen (Peng et al. 2008, Krahl et al. 2003); wohingegen Turrio-Baldassari et al. und Correa und Arbilla einen Anstieg von Formaldehyd in den DME beschrieben (Turrio-Baldassari et al. 2003, Correa und Arbilla 2008). Zervas fand 2008 heraus, dass bei einem Anstieg von HC Formaldehyd sank (Zervas 2008). Eine weitere Studie zeigte, dass je mehr die Konzentration an FAME in einem Blend stieg, die Formaldehydkonzentration in den Emissionen abnahm (Di et al. 2008).

Eine Reduktion der PM bei steigendem FAME-Anteil im Blend veröffentlichten Zou und Atkinson 2003. Sie schrieben, dass bei Verwendung von 100% FAME eine Reduktion der PM um 33% möglich ist. Die PM-Emissionen waren bei der Verwendung eines OM 906 Motors stets unterhalb des Euro III Limits von 0,1 g/kWh. Zusätzlich wurden die Konzentrationen der PAK bei B20 und DK innerhalb der bei der Verbrennung entstehenden Gas- und Partikelphase verglichen und festgestellt, dass B20 in beiden Phasen niedrigere Konzentrationen aufwies als DK (Zou und Atkinson 2003).

In einer schwedischen Studie wurden durch die Verwendung eines DK mit sehr geringem Schwefelgehalt (MK1) (0,7 mg/kg) die Emissionen deutlich gesenkt. Die Ergebnisse zeigten im Vergleich zum üblichen Tankstellendiesel, dass bei MK1 die Emissionen von Aldehyden, Alkenen und CO gleich blieben, jedoch die Emissionen von PAK um 88% und von 1-Nitropyren um 98% geringer waren (Westerholm und Christensen 2001).

Nach den derzeit vorliegenden Ergebnissen weisen FAME eine Reduktion von CO, HC, PAK und PM aus, jedoch eine Erhöhung von NO_x (U.S. EPA 2002a, Krahl et al. 2001, Krahl 2002, Krahl et al. 2005, Lapuerta et al. 2008, Bünger et al. 2012). Es ist bereits möglich, die HC bis zu 70% und CO und PM bis zu 50% zu reduzieren. Allerdings können NO_x bis zu 15% ansteigen.

1.4 Biologische Wirkungen der DME

DME können mutagene, kanzerogene und weiter toxische Wirkungen hervorrufen. Nicht-kanzerogene Effekte von DME auf den Menschen können entweder akut, jedoch auch chronisch sein.

Akute Wirkungen wurden 1992 von Scheepers und Bos beschrieben, die Reizungen der Mukosa, der oberen Atemwege und der Augen beobachteten. Die Ursache wurde in den gasförmigen Komponenten der Abgase der DME gesehen (Scheepers und Bos 1992b). Neben Reizungen wurden signifikante Ergebnisse für das rasche Entstehen der systemischen und pulmonalen Inflammationen beschrieben. Eine Beeinträchtigung der Lungenfunktion lag nicht vor (Salvi et al. 1999, Nightingale et al. 2000, Nordenhall et al. 2000). Stenfors et al. wiesen auf eine neu aufgetretene pulmonale inflammatorische Reaktion von gesunden Menschen hin, wogegen Asthmatiker keine neu entstandene pulmonale inflammatorische Reaktion auf DME-Exposition zeigten (Stenfors et al. 2004). Vor allem bei den feinen ($PM_{2,5}$) und ultrafeinen ($PM_{0,1}$) Partikeln besteht der Verdacht, dass sie chronische Effekte auf das Herz-Kreislaufsystem und die Atemwege haben (Dockery et al. 1993, Schwartz 1993, Pope et al. 1995, Samet et al. 1995, Peters et al. 1997, Schwartz 2000, Schwartz und Neas 2000, Wichmann 2007). Mills et al. beschrieben vaskuläre Beeinträchtigungen und Dysfunktionen bedingt durch Nanopartikel (Mills et al. 2011). Die gesundheitsschädigende Wirkung der Nanopartikel durch Inhalation wurde vermehrt bei Kindern beobachtet (Seaton et al. 1995, Schwartz und Neas 2000, Oberdörster 2001). Auch eine Verschlechterung von allergischen Symptomen oder bereits das Auslösen von Allergien werden auf DME zurückgeführt (Heinrich und Wichmann 2004, Brauer et al. 2007, Morgenstern et al. 2008). Laut Hesterberg et al. liegt eher eine Verschlechterung bzw. Verstärkung als ein Neuauslösen von allergischen Symptomen vor. Ein direkter Beweis für das Auslösen einer Allergie durch DME liegt bisher nicht vor (Hesterberg et al. 2009).

1.4.1 Humankanzerogenität (Epidemiologie)

Seit dem 12.06.2012 werden DME von der IARC in die Gruppe 1 „krebserzeugend beim Menschen“ eingestuft. Die Entscheidung fußt unter anderem auf den beiden



Auswertungen der „Diesel Exhaust in Miners Study (DEMS)“ von Attfield et al. und Silverman et al., auf die im Folgenden genauer eingegangen wird (Attfield et al. 2012, Silverman et al. 2012).

In vorhergehenden Studien wurden bereits Ergebnisse erzielt, die einen Zusammenhang zwischen Lungenkrebskrankungen und DME-Expositionen vermuten ließen:

Garshick et al. (1987) und Steenland et al. (1990) haben beide an retrospektiven Studien gezeigt, dass ein erhöhtes Lungenkrebsrisiko durch Exposition mit DME besteht. Garshick et al. werteten Daten von Bahnarbeitern aus, die bei der *Railroad Retirement Board* (RRB) verzeichnet waren, die zwischen dem 1. März 1981 und dem 28. Februar 1982 gestorben waren, mindestens zehn Jahre bei der Bahn beschäftigt waren und im Jahr 1900 oder später geboren wurden. Die Sterbedaten und der Sterbegrund wurden aus den Sterbeurkunden der Arbeiter entnommen. Berücksichtigt wurde die Art des Arbeitsplatzes, ob der Arbeitsplatz gegenüber DME exponiert oder nicht exponiert war, ob eine Exposition mit Asbest vorlag, das Rauchverhalten der Arbeiter und in welchem Alter die Arbeiter berentet wurden (vor dem 64. Jahr oder nach dem 65. Jahr). Weitere Daten von 534 Bahnarbeitern, die mindestens zehn Jahre bei einer Bahngesellschaft gearbeitet hatten, wurden in die Studie eingespeist. Den Lungenkrebsfällen wurden zwei Kontrollen gegenübergestellt, deren Geburtsdatum nicht mehr als 2,5 Jahre und deren Todesdatum nicht mehr als 31 Tage vom Fall abwichen. Nach Auswerten und gegenseitigem Abwägen der Daten kamen die Autoren zu dem Ergebnis, dass ein um den Faktor 1,5 erhöhtes Lungenkrebsrisiko durch DME bestand (Garshick et al. 1987).

Steenland et al. untersuchten ebenso anhand von Sterbeurkunden männliche Arbeiter mit Lungenkrebs, die zwischen 1982 und 1983 gestorben waren. Es handelte sich um Berufskraftfahrer, die Mitglieder in der Gewerkschaft „*Teamster Union*“ waren. Auch diesen Personen wurden Kontrollpersonen gegenübergestellt. Daten wurden über einen Fragebogen zusammengetragen, den die Angehörigen und die *Teamster Union* ausfüllten. Berücksichtigt wurden Angaben zu Alter, Arbeitsplätzen mit und ohne mögliche Exposition an DME, das Rauchverhalten der Arbeiter, deren Ernährung und Asbestexposition. Die *Teamster Union* lieferte noch Angaben über die verschiedenen Arbeitsplätze, an denen die Arbeiter eingesetzt



wurden. Da die Angaben der Angehörigen nicht komplett mit denen der Teamster Union übereinstimmten und auch keine konkreten Informationen über die in den Fahrzeugen verwendeten Kraftstoffe vorlagen, war eine vollständige Auswertung nicht möglich. Es wurden zwei eingeschränkt verwertbare Datensätze zur Auswertung herangezogen. Ein Datensatz beinhaltete die Arbeitsplätze und Kovariablen (Rauchen etc.) aus den Fragebögen, ein anderer beinhaltete die Arbeitsplatzinformationen von der Teamster Union verbunden mit Kovariablen aus den Fragebögen. Anschließend wurde der Datensatz mit Daten der Teamster Union auf einen Zusammenhang zwischen Expositionsjahren und einer Erhöhung der Odds Ratio (OR) geprüft. Bei Verwendung einer Exposition ab 1960 war für Fern- und Kurzstreckenfahrer ein signifikanter Anstieg der OR mit zunehmender Exposition bis 1,55 (Konfidenzintervall (KI): 0,97-2,47) bei Fernfahrern und 1,79 (KI: 0,94-3,42) bei Kurzstreckenfahrern nach ≥ 18 Expositionsjahren zu verzeichnen. Bei einer Betrachtung der Exposition nach 1964 konnte ein solches Ergebnis nur noch bei den Fernfahrern mit einer Expositionszeit von ≥ 13 Jahren verzeichnet werden (OR = 1,64 (KI: 1,05-2,57)). Der Datensatz aus den Befragungen der Angehörigen lieferte keine signifikanten Ergebnisse. Bei beiden Datensätzen zeigte sich kein Zusammenhang zwischen Alter und Exposition, sowie zwischen Rauchen und Exposition. Es lagen wahrscheinlich Fehleinschätzungen der Exposition und des Rauchens durch die Angehörigen vor, die zu einer Einschränkung der Aussagekraft der Studie führten. Außerdem war die Latenzzeit kurz, das Kontrollkollektiv klein und es fehlten Expositionsmessungen. Trotz allem lagen die Ergebnisse im Bereich anderer Studien. Die Einschränkungen führten eher zu einer Unterschätzung des Lungenkrebsrisikos in dieser Studie (Steenland et al. 1990).

Ein kanzerogener Effekt bei Menschen wurde auch von Pukkala et al., in der bisher weltweit größten prospektiven Kohortenstudie beschrieben. Die Studie umfasst 15 Mill. Menschen aus Skandinavien und Island. Die Bevölkerungserhebung zu dieser Studie wurde in den 1970er bis 1990er Jahren durchgeführt. Die Leute mussten im Alter von 30-64 Jahren sein und in dem jeweiligen Land seit dem 1. Januar nach dem Erhebungsjahr leben. Es wurden Fragebögen versandt, die Fragen zu Name, Adresse, Familienstand, Ausbildung, Geschäftstätigkeit, Beruf und industriellen Tätigkeiten beinhalteten. Über eine persönliche Identifikationsnummer wurden diese Fragebogenergebnisse mit den Daten der Studienteilnehmer in den zentralen