

FUELS JOINT
RESEARCH GROUP



Band 9

Karl-Werner Schramm, Josie Kunze, Jürgen Blassnegger, Jürgen Bünger,
Götz Westphal, Axel Munack, Barbara Fey, Jürgen Krahl

Vergleich zweier Entnahme- systeme zur Probensammlung für Mutagenitätsanalysen

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



Cuvillier Verlag Göttingen



HelmholtzZentrum münchen
Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt



Endbericht zum Projekt

„Vergleich zweier Entnahmesysteme zur Probensammlung für Mutagenitätsanalysen“



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2014

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2014

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

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

1. Auflage, 2014

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-95404-730-7

eISBN 978-3-7369-4730-6



HelmholtzZentrum münchen
Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt



Endbericht zum Projekt

„Vergleich zweier Entnahmesysteme zur Probensammlung für Mutagenitätsanalysen“

Förderkennzeichen: 22002210 und 22005310

Gefördert durch:



Bundesministerium für
Ernährung, Landwirtschaft
und Verbraucherschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Dezember 2012

**Projektleitung:**

Prof. Dr. Dr. Karl-Werner Schramm
Wissenschaftszentrum Weihenstephan,
Department für Biowissenschaften
Technische Universität München,
D-80350 Freising, Weihenstephan
Tel.: 089/3187-3147
Fax: 089/3187-3371
E-Mail: schramm@helmholtz-muenchen.de

Projektpartner 1:

DI. Dr. tech. Jürgen Blassnegger
Forschungsgesellschaft für Verbrennungskraftmaschinen
und Thermodynamik m.b.H.
Inffeldgasse 21 A
A-8010 Graz
Tel: 0043 316 873 7586
Fax: 0043 316 873 8080
E-Mail: blassnegger@ivt.tugraz.at

Projektpartner 2:

Prof. Dr. med. Jürgen Bünger
Stiftungsprofessur Experimentelle Arbeitsmedizin
Institut für Prävention und Arbeitsmedizin
der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung
Institut der Ruhr-Universität Bochum (IPA)
Bürkle-de-la-Camp-Platz 1
D-44789 Bochum
Tel.: 0234/3024556
Fax: 0234/3024505
E-Mail: buenger@ipa-dguv.de

Projektpartner 3:

Prof. Dr.-Ing. Axel Munack
Johann Heinrich von Thünen-Institut (TI)
Bundesallee 50
D-38116 Braunschweig
Tel.: +49-531-596-4201
Fax: +49-531-596-4299
E-Mail: axel.munack@ti.bund.de

Projektpartner 4:

Prof. Dr. habil. Jürgen Krahl
Technologietransferzentrum Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)
Friedrich-Streib-Straße 2
D-96450 Coburg
Tel.: +49-956-317-127
Fax. +49-9561-317-316
E-Mail: krahl@hs-coburg.de

Beteiligte MitarbeiterInnen:

Dipl. Ing. Chem. Josie Kunze
Dipl. Chem. Ing. Bernhard
Henkelmann
Silke Bernhöft
Dipl. Ing. Marie-Christin Ebert

Beteiligte MitarbeiterInnen:

DI Werner Stadlhofer
DI Thomas Vuckovic
Gerald Nöhner
Mario Deutsch

Beteiligte MitarbeiterInnen:

Priv.-Doz. Dr. Götz Westphal
Stud. Med. Nina Rosenkranz

Beteiligte MitarbeiterInnen:

Dipl.-Ing. Barbara Fey
Dipl.-Ing. (FH) Christoph Pabst
Dipl.-Chem. Kevin Schaper
Dr. Olaf Schröder



Projekttitle: Verbundvorhaben: Vergleich zweier Entnahmesysteme zur Probensammlung für Mutagenitätsanalysen

Projektbeschreibung:

Ausgangspunkt des Projekts waren Ergebnisse einer Studie, die beim Betrieb eines herkömmlichen Euro III-NFZ-Motors mit Rapsölkraftstoff (RÖ) erheblich höhere Emissionen von mutagenen Stoffen im Vergleich zu Diesellokraftstoff (DK) ergab (Bünger et al. 2007). Im Gegensatz dazu fanden Blassnegger et al. im Jahr 2009 bei Untersuchungen eines Schleppermotors keine erhöhte Mutagenität bei der Verbrennung von RÖ im Vergleich zu DK. Ziel der vorliegenden Studie war es, zu ermitteln, ob die unterschiedlichen Ergebnisse durch die unterschiedlichen Probenahmesysteme oder durch die unterschiedlichen Motoren hervorgerufen wurden.

Im Rahmen des Projektes „Vergleich zweier Entnahmesysteme zur Probensammlung für Mutagenitätsanalysen“ wurden die Probenahmeapparaturen des Thünen-Instituts (TI) und der Technischen Universität München (TUM) vergleichend an den beiden schon in den Vorstudien benutzten Dieselmotoren getestet. Diese Motoren waren ein Tier III/EU 3A JohnDeere-Schleppermotor (JD 6068 HL 481) und ein EURO III Mercedes Benz-NFZ-Motor (OM 906 LA). Während der Probenahmen wurden parallel die Messungen der limitierten Abgaskomponenten Partikelmasse, flüchtige Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Stickoxide durchgeführt. Bei jedem Motor wurden jeweils Zyklen (NRSC und ESC) mit DK und RÖ gefahren. Die mit den beiden zu prüfenden Probenahmeapparaturen gesammelten Emissionen wurden aufgearbeitet. Mittels des bakteriellen Rückmutationstests (Ames-Test) wurde die Mutagenität bestimmt. Alle Tests wurden mit den Teststämmen TA98 und TA100 mit und ohne Bioaktivierungsschritt für promutagene Substanzen durchgeführt. Chemisch analytisch wurden die promutagenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe vermessen. Um Messfehler auszuschließen, wurden die Analysen in zwei unabhängigen Laboratorien parallel durchgeführt und die Proben inkl. Probenvorbereitung gegenseitig verglichen.

Projektergebnisse:

Die Messungen der limitierten Abgaskomponenten belegten vorhandene Ergebnisse. Der NFZ-Motor erzielte mit RÖ Anstiege bei den NOX, HC und PM Emissionen, die CO Emissionen sanken. Beim Schleppermotor stiegen NOX und PM bei RÖ-Betrieb an, die Werte für CO und HC sanken.

Die Bestimmungen der Mutagenität und die PAK-Analysen der kreuzweise zwischen den Laboratorien ausgetauschten Proben korrelierten gut. Unterschiede ergaben sich durch die eingesetzten Entnahmesysteme. Mit dem TUM Probenahmesystem konnten höhere Konzentrationen der leichter flüchtigen PAK detektiert werden. Die Probenahme mit dem TI System ergab leicht höhere Konzentrationen der schwerflüchtigen und stärker mutagenen PAK.

Leerproben, die zwischen dem Prüfstandsbetrieb bei abgeschaltetem Motor (Schleppermotor) bzw. aus der Ansaugluft (NFZ-Motor) als Kontrollproben erzeugt wurden, ergaben hinsichtlich PAK höhere Werte für beide Motoren als zu erwarten war. Offenbar sind Memoryeffekte zu erwarten.

Der Teststamm TA98 zeigte für den NFZ-Motor eine mehrfach erhöhte Mutagenität für RÖ im Vergleich zu DK. Im weniger sensitiven Stamm TA100 war dieser Effekt ebenfalls zu beobachten. Bei der Untersuchung der Proben des Schleppermotors trat dieses Phänomen nicht auf. Es wurden jedoch geringe Erhöhungen der Mutagenität für DK beobachtet. Der mit RÖ betriebene NFZ-Motor emittierte deutlich höhere Mengen an PAK im Vergleich zu DK.

Die Ergebnisse des Ames-Tests belegten für alle Laboratorien eine sehr gute Übereinstimmung. Einflüsse die durch die unterschiedlichen Handhabungen bei der Durchführung der gesamten Untersuchungsmethodik auf das Ergebnis entstehen können, können somit vernachlässigt werden.

Die vorherigen Ergebnisse von Bünger et al. 2007 und Blassnegger et al. 2009 wurden wechselseitig bestätigt.



Project title: Collaborative project: A comparison of two sampling systems for collecting samples for performing mutagenicity analyses

Project description:

The starting point for the project was provided by a study whose findings showed that operating a conventional Euro III heavy duty engine with rapeseed oil (RO) produced substantially higher emissions of mutagenic substances compared to diesel fuel (DF) (Bünger et al. 2007). In contrast, when conducting tests on a tractor engine in 2009, Blassnegger et al. found that the combustion of RO did not result in increased mutagenicity compared to DF. The objective of the present study was to determine whether the differing results were caused by the different sampling systems or by the different engines.

As part of the study entitled “A comparison of two sampling systems for collecting samples for performing mutagenicity analyses”, comparative tests of the sampling devices used by the Thünen-Institut (TI) and Technische Universität München (TUM) were performed on the two diesel engines that had already been used in the previous studies. These engines were a Tier III/EU 3A John Deere tractor engine (JD 6068 HL 481) and a EURO III Mercedes Benz heavy duty engine (OM 906 LA). During the sampling procedure, parallel measurements were made of the following regulated exhaust gas components: particulate mass, volatile hydrocarbons, carbon monoxide, and nitrous gases. Cycles (NRSC and ESC) using DF and RO were run for each engine. The emissions collected using the two sampling devices to be tested were processed. The bacterial reverse mutation assay (Ames test) was used to assess mutagenicity. All tests were conducted with and without bioactivation substances of promutagenic substances using the TA98 und TA100 test strains. Chemical analysis were performed for promutagenic polycyclic aromatic hydrocarbons. In order to rule out measurement errors, parallel analyses were carried out in two independent laboratories, and the samples, including the sample preparation, were mutually compared.

Project results:

The measurements of the regulated exhaust gas components supported existing findings. When using RO, the commercial vehicle motor experienced increases in NOX, HC, and PM emissions, while CO emissions decreased. Running the tractor engine on RO resulted in an increase in NOX and PM emissions and a decrease in CO and HC levels.

The mutagenicity assessments and the PAH analyses performed on the samples that were cross-exchanged between the laboratories correlated well. The sampling systems that were utilized resulted in differences. It was possible to detect higher concentrations of the more highly volatile PAHs with the TUM sampling system. The sampling performed with the TI system revealed slightly higher concentrations of low-volatility, more highly mutagenic PAHs.

Blank samples that were generated as control samples between the test bench operations while the engine was switched off (tractor engine) or from the intake air (heavy duty engine) revealed higher than expected PAH levels for both engines. Memory effects are apparently to be expected.

For the heavy duty engine, the TA98 test strain showed a level of mutagenicity for RO that was elevated several fold compared to that of DF. This effect was also observed in the less sensitive TA100 strain. The test performed on the tractor engine samples did not show this phenomenon. However, minor increases in mutagenicity were observed for DF. The heavy duty engine that ran on RO emitted significantly higher levels of PAHs compared to DF.

The Ames test results were highly consistent for all laboratories. Any influencing factors that may result due to the different approaches used when carrying out the overall test methodology can therefore be disregarded.

The previous findings by Bünger et al. in 2007 and Blassnegger et al. in 2009 were mutually confirmed.



Inhalt

1. Ausgangslage	6
2. Methodik	6
2.1. Testkraftstoffe.....	6
2.2. Versuchsträger	7
2.3. Messprogramm Tier III / EU 3A Traktormotor.....	8
2.4. Messprogramm EURO III NFZ Motor.....	9
2.5. Beschreibung des Entnahmesystems der Arbeitsgruppe TUM.....	10
2.6. Beschreibung des Entnahmesystems der Arbeitsgruppe TI	11
2.7. Methodenbeschreibung des AMES-Tests (TUM).....	14
2.8. Methodenbeschreibung des AMES-Tests (IPA)	16
2.9. PAK-Analytik der Arbeitsgruppe TUM.....	17
2.10. PAK-Analytik der Arbeitsgruppe TI	17
3. Ergebnisse	19
3.1. Limitierte Abgaskomponenten Tier III / EU 3A Traktormotor.....	19
3.2. Limitierte Abgaskomponenten EURO III NFZ –Motor.....	20
3.3. TUM-Ergebnisse der PAK- und Mutagenitätsanalysen	21
3.3.1 Ergebnisse des Ames-Tes des Euro III NFZ Motor.....	22
3.3.2 Ergebnisse des Ames-Testes mit dem Step III A Motor.....	24
3.3.3 Ergebnisse der PAK-Analyse für das EURO III NFZ	27
Ergebnisse der PAK-Analyse für den Step III A Motor	31
3.3.4 Interpretation der Ergebnisse	33
3.4. TI/IPA-Ergebnisse der PAK- und Mutagenitätsanalysen.....	34
4. Zusammenfassung.....	43
5. Schlussfolgerungen	44
6. Handlungsbedarf	45
6.1. Erfassung der motorischen Einflussgrößen auf Mutagenität und PAK.....	45
6.2. Entwicklung einer standardisierten Probenahme für die wirkungsorientierte und chemische Analyse von Fahrzeugemissionen.....	45
7. Literaturhinweise.....	46
8. Datensätze	47
9. Verzeichnisse	68
9.1. Abbildungen	68
9.2. Tabellen	69



1. AUSGANGSLAGE

Im Projekt „BioE - Emissionen bei der motorischen Verbrennung von Biokraftstoffen und Kraftstoffmischungen“ wurden neben den gesetzlich limitierten Emissionskomponenten auch gesetzlich nicht limitierte Emissionskomponenten untersucht. Dabei handelte es sich um Partikelanzahl und Partikelgrößenverteilung, Aldehyde, Ketone und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe. Weiteres wurde besonderes Augenmerk auf die Untersuchung der mutagenen Wirkung von Abgasen gelegt.

Neben fossilem Diesel, welcher als Referenztreibstoff diente, wurden unterschiedliche Biodieselblends sowie reiner Biodiesel (FAME gemäß EN 14214) und reines Pflanzenöl (Rapsölkraftstoff gemäß DIN 51605) untersucht.

Die Versuchsträger waren bei den dieselmotorischen Anwendungen ein Euro 5 PKW, ein EURO V Nutzfahrzeug und ein STEP III A Schleppermotor. Diese Versuchsträger wurden mit den Testtreibstoffen in unterschiedlichen dynamischen und stationären Testzyklen untersucht. Eine detaillierte Beschreibung aller Ergebnisse findet sich im Endbericht zum Projekt wieder (Blassneger et. al. 2009¹).

Gemeinsame Untersuchungen des Instituts für Agrartechnologie - Johann Heinrich von Thünen-Institut (TI), des Technologietransferzentrums Automotive Coburg (TAC) der Hochschule Coburg und der Universität Göttingen - Zentrum für Arbeits- und Sozialmedizin, ergaben an einem Mercedes Benz OM 906 LA Motor der Emissionsklasse EURO III für Rapsöl eine deutliche Zunahme der Mutagenität (mit und ohne Bioaktivierung, Teststamm TA98) der partikulären Phase für Rapsöl gegenüber Dieselmotor (Munack et al. 2005).

Im Projekt BioE konnte keine so deutliche Zunahme der Mutagenität von Abgas aus Pflanzenölbetrieb festgestellt werden. Eine Aktivität von Direktmutagenen konnte im Projekt BioE mit dem eingesetzten EURO V LKW-Motor nicht ermittelt werden.

Bei den Prämutagenen wurden leichte Zunahmen im Pflanzenölbetrieb für die verwendeten Teststämme TA98 und TA100 gefunden.

Ein Grund für diese Unterschiede kann der Einsatz verschiedener Entnahmesysteme bei den Untersuchungen im Projekt der Arbeitsgruppe TUM (AG TUM) und bei den Untersuchungen der Arbeitsgruppe TI, HS Coburg und Uni Göttingen (AG TI) sein.

Um die Unterschiede genauer interpretieren zu können, wurde im hier vorliegenden Projekt die Durchführung von zwei Messreihen mit einem bereits eingesetzten Versuchsträger der AG TI und einem Versuchsträger aus dem Projekt BioE geplant. Bei diesen Messungen kamen beide Entnahmesysteme zur Probensammlung für die Bestimmung der Mutagenität zum Einsatz. Jede der generierten Proben wurde geteilt, und von den Projektpartnern kreuzweise ausgewertet. Die Messung der limitierten Schadstoffemissionen erfolgte gemäß der von der EU für die Typprüfung vorgeschriebenen Richtlinien.

2. METHODIK

2.1. Testkraftstoffe

Als Referenzkraftstoff wurde wie schon beim Vorprojekt CEC Diesel (Schwefelanteil <10 ppm, kein Biotreibstoffanteil) eingesetzt. Der Rapsölkraftstoff entsprach der Norm DIN 51605. Die Analyseblätter zu beiden Testkraftstoffen sind im Anhang ersichtlich.

¹ Report Nr. I-17/2009 JBlass-Em Nr/28/06 vom 17.12.2009

2.2. Versuchsträger

Tier III / EU 3A Traktormotor

Bei den vorliegenden Untersuchungen kamen die Versuchsträger aus den Vorprojekten zum Einsatz. Am transienten Motorprüfstand am Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik an der TU-Graz wurde dabei ein Tier III / EU 3A Traktormotor vermessen. Die wichtigsten technischen Daten dieses Versuchsträgers sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Technische Daten John Deere Tier III / EU 3A Traktormotor 6068 HL 481 (Herstellerangaben)

Hersteller	John Deere
Motorbeschreibung	6068 HL 481 6 Zylinder Turbodieselmotor 4 Ventiltechnologie Common Rail Direkteinspritzung Abgasturbolader mit variabler Turbinengeometrie gekühlte Abgasrückführung
Hubraum	6788 cm ³
max. Leistung	126 kW bei 1900 U/Min
Abgasklasse	Tier III / EU 3A

EURO III NFZ - Motor

Die Messungen am TI Braunschweig wurden mit dem Mercedes-Benz-Motor OM 906 LA durchgeführt. In der am Emissionsprüfstand montierten Ausführung entspricht der Motor den nach EURO III geltenden Emissionsgrenzwerten. Daimler verbaute diesen Motor unter anderem in der LKW-Reihe ATEGO, in Linienbussen für den Stadtverkehr und im UNIMOG. Die wesentlichen Daten sind in Tabelle 2 zu finden.

Tabelle 2: Technische Daten des Prüfmotors OM 906 LA

Bezeichnung	OM 906 LA LKW-Motor
Motorbeschreibung	6 Zylinder Dieselmotor, Pumpe-Leitung-Düse Einspritzsystem, Turbolader mit Ladeluftkühlung
Hubraum	6370 cm ³
Nennleistung	205 kW
Nenn Drehzahl	2300 min ⁻¹
Kraftstoff	Dieselmotorkraftstoff nach EN 590
Abgasklasse	Euro III

2.3. Messprogramm Tier III / EU 3A Traktormotor

Der Tier III / EU 3A Traktormotor wurde am transienten Motorprüfstand der TU-Graz im Testzyklus NRTC (Non Road Transient Cycle) vermessen. Der instationäre Prüfzyklus wird jeweils nach Warmstart gefahren, wobei die Durchführung gemäß 97/68/EEC erfolgte.

Bei den Messungen wurden die Sammelsysteme beider Arbeitsgruppen gleichzeitig eingesetzt. Die Probenahmen erfolgten parallel aus dem unverdünnten Abgas. Mit dem Entnahmesystem der AG TUM wurden 5 Dieselabgasproben und 9 Rapsölabgasproben gezogen. Jede dieser Proben wurde aus dem Durchfahren von jeweils 9 NRTC Zyklen generiert. Parallel dazu wurden mit dem Entnahmesystem der AG TI während der 9 NRTC Zyklen, 5 TI Proben generiert. Tabelle 3 zeigt eine Übersicht der am transienten Motorprüfstand an der TU Graz gezogenen Abgasproben und der gefahrenen Messzyklen.

Tabelle 3: Übersicht Messprogramm Tier III / EU 3A Traktormotor

<u>Messzyklen</u>	<u>Probenahmesystem TUM</u>	<u>Probenahmesystem TI</u>
Messzyklen Nr. Diesel NRTC Diesel 01 bis NRTC Diesel 09 NRTC Diesel 10 bis NRTC Diesel 18 NRTC Diesel 19 bis NRTC Diesel 27 NRTC Diesel 28 bis NRTC Diesel 36 NRTC Diesel 37 bis NRTC Diesel 45	5 Dieselproben JD 01 DK 160311 JD 02 DK 170311 JD 03 DK 17/180311 JD 04 DK 210311 JD 05 DK 220311	5x5 Dieselproben JD 01 DK 01 160311 JD 01 DK 02 160311 JD 01 DK 03 160311 JD 01 DK 04 160311 JD 01 DK 05 160311 JD 02 DK 01 170311 JD 02 DK 02 170311 usw.
Messzyklen Nr. Rapsöl NRTC Rapsöl 01 bis NRTC Rapsöl 09 NRTC Rapsöl 10 bis NRTC Rapsöl 18 NRTC Rapsöl 19 bis NRTC Rapsöl 27 NRTC Rapsöl 28 bis NRTC Rapsöl 36 NRTC Rapsöl 37 bis NRTC Rapsöl 45 NRTC Rapsöl 46 bis NRTC Rapsöl 54 NRTC Rapsöl 55 bis NRTC Rapsöl 63 NRTC Rapsöl 64 bis NRTC Rapsöl 72 NRTC Rapsöl 73 bis NRTC Rapsöl 81	9 Rapsölproben JD 06 RÖ 23/240311 JD 07 RÖ 24/250311 JD 08 RÖ 280311 JD 09 RÖ 290311 JD 10 RÖ 300311 JD 11 RÖ 310311 JD 12 RÖ 3103/010411 JD 13 RÖ 040411 JD 14 RÖ 050411	5x9 Rapsölproben JD 06 RÖ 01 23/240311 JD 06 RÖ 02 23/240311 JD 06 RÖ 03 23/240311 JD 06 RÖ 04 23/240311 JD 06 RÖ 05 23/240311 JD 07 RÖ 01 24/250311 JD 07 RÖ 02 24/250311 usw.

Zusätzlich werden pro Treibstoffkampagne bei den Mutagenitätsproben 2 Leerwerte mit jeder Sammeleinrichtung erzeugt, um Rückschlüsse auf Hintergrundwerte zu erhalten.

Die Messungen fanden am transienten Motorprüfstand des Instituts für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik statt. Während aller Messzyklen wurden die gasförmigen Emissionskomponenten CO₂, CO, HC und NO_x erfasst. Die Partikelmasse wurde von den jeweils 9 NRTC Wiederholungen immer bei der ersten und neunten Vermessung ermittelt.

2.4. Messprogramm EURO III NFZ Motor

Der Motor OM 906 LA wurde am Motorprüfstand des TI in Braunschweig mit dem ESC (European Stationary Cycle) Testzyklus vermessen. Der Testzyklus wurde gemäß EG 595/2009 (2009) durchgeführt. Nach einer vierminütigen Leerlaufphase werden die weiteren Betriebspunkte jeweils für zwei Minuten angefahren.

Für die Analyse des mutagenen Potenzials erfolgte die Probenahme zwischen der zweiten und der 28. Minute des ESC-Tests kontinuierlich mit einem konstanten Volumenstrom. Wegen des konstanten Volumenstroms verschiebt sich die Gewichtung der Betriebspunkte zugunsten von Leerlauf und Schwachlastpunkten. Durch diese Art der Probenahme sind transiente Anteile in der Probe vorhanden. Beide Messapparaturen wurden parallel betreiben und aus dem unverdünnten Abgasstrom beladen. Mit den Entnahmesystemen wurden 5 Diesel- und 10 Rapsöl-Abgasproben erzeugt. Eine Probe der AG TUM setzt sich insgesamt aus 7 ESC Zyklen zusammen, was einer Messzeit von 3 Stunden und 2 Minuten entspricht. Im gleichen Zeitraum wurden von der AG TI aus den 7 ESC 7 Proben generiert und zu einer Probe vereinigt.

Während des ESC Testzyklus wurden die limitierten Abgaskomponenten, sowie die Partikelgrößenverteilung mit gemessen. Die Probenahme dafür erfolgte dabei immer in der letzten Minute des jeweiligen Betriebspunkts (Abbildung 1).

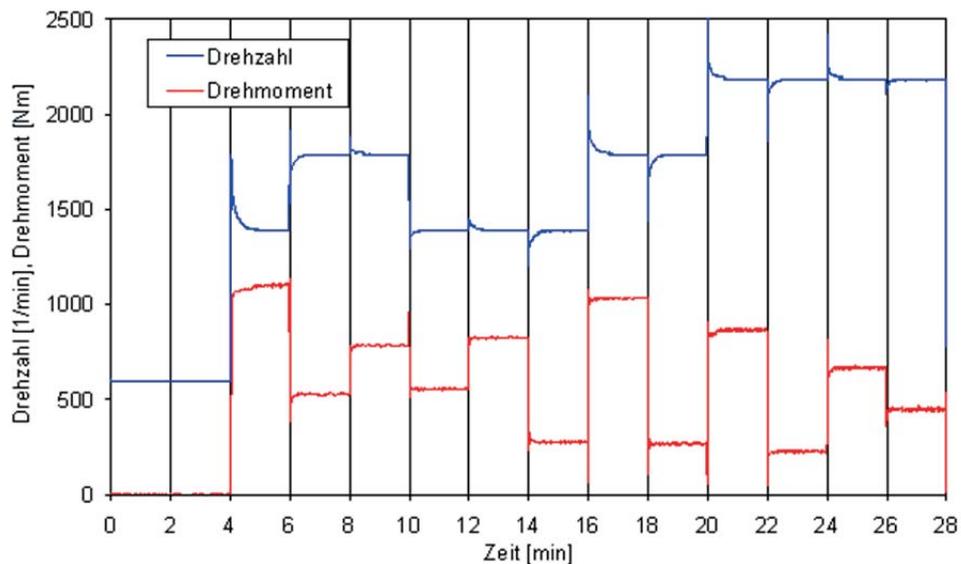


Abbildung 1: Drehzahl- und Drehmomentverläufe (ESC-Test).

Tabelle 4: Übersicht Messprogramm Euro III NFZ-Motor

	<u>Probenahmesystem TUM</u>	<u>Probenahmesystem TI</u>
Messzyklen Nr. Diesel OM 701 DK bis OM 707 DK OM 708 DK bis OM 714 DK OM 715 DK bis OM 721 DK OM 722 DK bis OM 728 DK OM 729 DK bis OM 735 DK	5 Dieselproben OM 01 DK XAD OM 02 DK XAD OM 03 DK XAD OM 04 DK XAD OM 05 DK XAD	7 x 5 Dieselproben OM 01 DK FK 01 OM 01 DK FK 02 OM 01 DK FK 03 OM 01 DK FK 04 OM 01 DK FK 05 OM 01 DK FK 06 OM 01 DK FK 07 OM 02 DK FK 01 OM 02 DK FK 02 usw...
Messzyklen Nr. Rapsöl OM 736 RÖ bis OM 742 RÖ OM 743 RÖ bis OM 750 RÖ OM 751 RÖ bis OM 757 RÖ OM 758 RÖ bis OM 764 RÖ OM 765 RÖ bis OM 772 RÖ OM 773 RÖ bis OM 779 RÖ OM 780 RÖ bis OM 786 RÖ OM 787 RÖ bis OM 793 RÖ OM 794 RÖ bis OM 800 RÖ OM 801 RÖ bis OM 807 RÖ	10 Rapsölproben OM 06 RÖ XAD OM 07 RÖ XAD OM 08 RÖ XAD OM 09 RÖ XAD OM 10 RÖ XAD OM 11 RÖ XAD OM 12 RÖ XAD OM 13 RÖ XAD OM 14 RÖ XAD OM 15 RÖ XAD	7 x 10 Rapsölproben OM 06 RÖ FK 01 OM 06 RÖ FK 02 OM 06 RÖ FK 03 OM 06 RÖ FK 04 OM 06 RÖ FK 05 OM 06 RÖ FK 06 OM 06 RÖ FK 07 OM 07 RÖ FK 01 OM 07 RÖ FK 02 usw...

2.5. Beschreibung des Entnahmesystems der Arbeitsgruppe TUM

Die Probennahme erfolgte mittels eines Probenahmesystems nach VDI-DIN 3499 Blatt 3. Diese Apparatur wurde um eine Kühlfalle ergänzt, um die leichtflüchtigen Komponenten der PAK erfassen zu können. Somit wurde ein aus Gasphase und Partikeln bestehender definierter Teilstrom des gesamten Abgases erfasst. Im Mittel lag das gezogene Probenahmevolumen bei 30 m³.

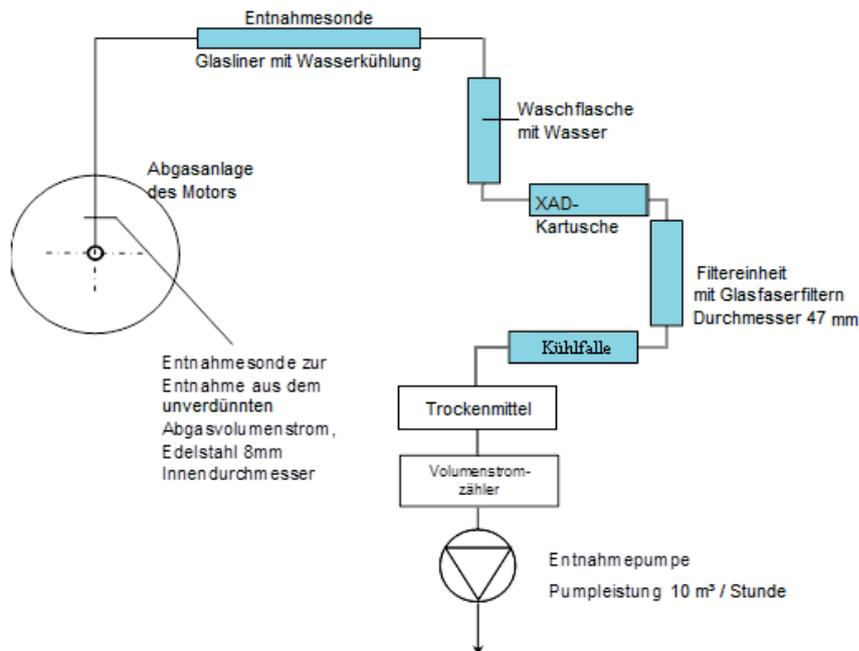


Abbildung 2: Schema der Probensammeleinrichtung zur Mutagenitätsprobenahme

Um die Analysen (AMES-Test, PAK-Analyse) durchführen zu können, wurden die Proben nach der Extraktion geteilt, so wie in Abbildung 3 dargestellt. 50 % wurden als Austauschprobe an unsere Projektpartner versandt. Die restlichen 50 % der Rohproben wurden nochmals geteilt, 90 % davon wurden für die Durchführung des AMES-Testes verwendet. Die restlichen 10 % wurden für die PAK-Analyse eingesetzt.

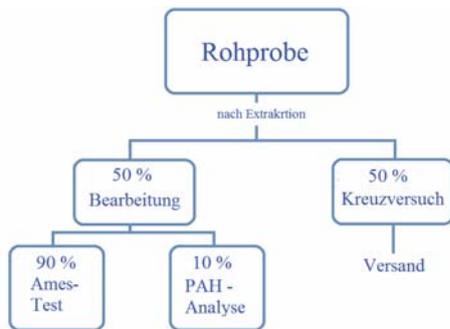


Abbildung 3: Schema der Probenauftrennung

Bei den Mutagenitätsanalysen kommt die gesamte kombinierte Probe aus partikulären und gasförmigen Probenanteilen zur Untersuchung.

Probenaufarbeitung

Die aus der Messkampagne stammenden XAD-Kartuschen, Filter und Glassonden werden mit Dichlormethan in einer Soxhlet-Apparatur 24 h extrahiert. Die flüssigen Proben aus der Lösemittelflasche und dem Kühler werden aufgrund ihres hohen Wassergehalts im Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wird verworfen und die organische Toluol-Phase mittels Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Trocknen werden die Proben am Rotationsverdampfer bis auf ca. 0,5 mL eingengt. Danach werden sie in Dichlormethan gelöst und anschließend die Einfeldfraktionen der Proben vereinigt. Danach werden die vereinigten Gesamtproben portioniert. 50 % wurden zur weiteren Bearbeitung an das IPA und TI geschickt. Die restliche Probenmenge ist mit dem Ames-Test und mit der GC-MS analysiert worden. Die Angabe der Ergebnisse erfolgt in Revertanten pro Kubikmeter bzw. in ng/m³ Abgas, damit die Vergleichbarkeit zwischen den Probenahmesystemen gewährleistet werden kann.

2.6. Beschreibung des Entnahmesystems der Arbeitsgruppe TI

Das Probenahmesystem wurde in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3872 Blatt 1 aufgebaut. Die Sammlung der Partikel erfolgte auf PTFE-beschichteten Glasfaserfiltern (Pallflex Fibrefilm, T60A20, 70 mm, Fa. Pall) aus dem unverdünnten Rohabgas. Gasförmige Komponenten wurden durch Verwendung eines Intensivkühlers bei -18 °C als Kondensat gesammelt und in einem 250 mL-Kolben abgeschieden. Der Probenahmestrom betrug 25 L/min. Nach 24-stündiger Konditionierung in der Klimakammer (relative Luftfeuchtigkeit 45 % ± 8 %, Temperatur 22 °C ± 1 °C) und Rückwiegen des belegten Haupt- und „Back up“-Filters werden diese bis zur Extraktion bei -18 °C gelagert.



Abbildung 4: Paralleles Probenahmesystem zur Bestimmung der Mutagenität und für die PAK-Analytik.

Abweichend von früheren Untersuchungen der Arbeitsgruppe TI erfolgte die Probenahme für die Bestimmung der Mutagenität und die PAK-Analytik gemeinsam. Bei früheren Messreihen der Arbeitsgruppe TI wurde mit Hilfe des parallelen Probenahmesystems jeweils eine Probe für die Bestimmung der Mutagenität und eine Probe für die PAK-Analytik erzeugt. Die gemeinsame Probenahme war möglich, da wegen der langen Probenahmezeiten der Arbeitsgruppe TUM jeweils 5 bzw. 7 Einzelproben der Arbeitsgruppe TI zu einer Gesamtprobe vereinigt wurden. Hierdurch war genug Probenmaterial vorhanden, um sowohl die Bestimmungen der Mutagenität als auch die PAK-Analytik durchzuführen.

Die zusammengehörigen Filter der jeweiligen Testläufe wurden extrahiert und mit den entsprechenden Kondensatrückständen gepoolt. Nach der Extraktion erfolgte die Aufteilung der Proben gemäß Abbildung 5. Anschließend wurden die Proben im Ames-Test zusammen mit den aus München gelieferten Proben im selben Testansatz untersucht.

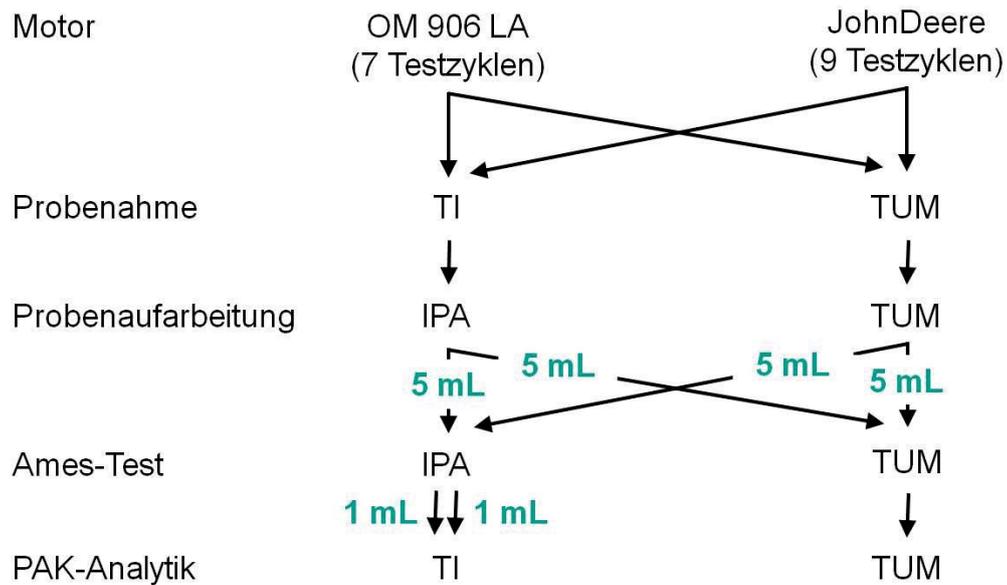
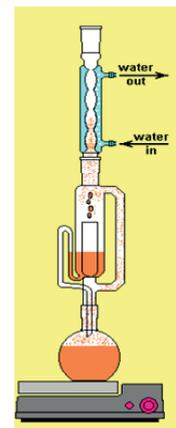


Abbildung 5: Aufteilung der Proben zwischen den Arbeitsgruppen für die Bestimmung der Mutagenität im Ames-Test und die PAK-Analytik.

Die gekühlt angelieferten, auf PTFE-beschichteten Glasfaserfiltern gesammelten Dieselabgaspartikel von Standardkraftstoff (handelsüblicher Tankstellendiesel oder Referenzdiesel) und Dieselkraftstoff aus nachwachsenden Rohstoffen wurden zur Bestimmung der Gesamtpartikelmasse und des organischen Anteils des Partikulats vor und nach der Extraktion gravimetrisch vermessen. Die Extraktion fand im Soxhlet-Verfahren mit Dichlormethan statt. Nach Trocknung der Extrakte und der korrespondierenden Kondensate wurden die Rückstände in 10 mL Toluol aufgelöst und gepoolt. Zur weiteren Untersuchung wurden je 5 mL aller Proben zur Bestimmung der PAK und der Mutagenität an das Labor in München überstellt. An das TI wurde je 1 mL der Proben zur PAK-Analytik transportiert. Die Bestimmung der Mutagenität der Proben im Labor Bochum erfolgte nach dem Standardprotokoll für den Ames-Test (OECD-Methode 471).

Als Extraktionsverfahren wurde die Soxhlet-Methode mit Dichlormethan (DCM) als Lösemittel benutzt. Das Soxhlet-Verfahren erzielt eine höhere Ausbeute an mutagener Aktivität aus DME-Partikeln im Vergleich zur Ultraschall-Extraktion (Claxton et al. 1992) und im Vergleich zu anderen polaren und unpolaren Lösemitteln (Hexan, Methanol, Toluol) (Siak et al. 1981) auch bei Verwendung von Biokraftstoffen (Stalder et al. 1993). Die Extraktionen werden im Dunkeln ausgeführt, da die Extrakte lichtempfindlich sind (Claxton 1983). Als für die toxikologischen Tests am besten kompatibles Lösemittel hat sich Dimethylsulfoxid (DMSO) erwiesen, in das die Partikelextrakte nach Entfernen des DCM durch Eintrocknung überführt werden (Maron et al. 1981).



Quelle: The Amphora Society

Tabelle 5: Darstellung der Unterschiede zwischen den Probennahmesystemen und den Aufbereitungsverfahren der Arbeitsgruppen TUM und TI.

	TUM	TI
Abscheidestufen	5	2
Temperaturminimum des Systems	- 79 °C	- 18 °C
Gezogenes Volumen	ca. 30 m ³	4,55 m ³
Auslegung	leichtflüchtige und partikelgebundene PAK	partikelgebundene PAK
Lagerung	12 °C	-18 °C
Aufarbeitung	Extraktion, Cleanup	Einengen am Rotationsverdampfer

2.7. Methodenbeschreibung des AMES-Tests (TUM)

Die Bestimmung der Mutagenität wurde mit dem AMES-Test nach dem Protokoll von Maron und Ames (1983) durchgeführt. Für den AMES-Test wurden die Stämme Salmonella TA 98 und TA 100 (Trinova) benutzt. Diese Stämme unterscheiden sich hinsichtlich ihrer genetischen Ausstattung sowie auch in der Mutationsart, die von ihnen detektiert wird. Die nachfolgende Tabelle 6 gibt Auskunft darüber, welche Eigenschaften die einzelnen Stämme aufweisen.

Tabelle 6: Unterscheidung der Salmonella Stämme TA100 und TA98

Stamm	Genotyp	DNA-Reparatur	Biotin-Ausstattung	Plasmid	Mutationsart
<i>S.typh.</i> TA 98	<i>HisD</i>	<i>uvrB</i>	Bio-	pKM101	Frameshift
<i>S.typh.</i> TA 100	<i>HisG</i>	<i>uvrB</i>	Bio-	pKM101	Basenpaar-substitution

Vorbereitend für den AMES-Test wird am ersten Tag eine Übernachtskultur (üNK) angesetzt. Hierzu gibt man ein bis zwei Bakterienkolonien des Teststammes in die Nährbouillon (Oxoid) und inkubiert diese Bakteriensuspension ca. 15 h bei 37 °C. Um zu gewährleisten, dass sich die Bakterien in der exponentiellen Wachstumsphase befinden, werden diese am Testtag nochmals in frische Nährbouillon überimpft und anschließend ca. 3 h bei 37 °C inkubiert. Darauf erfolgt die Verdünnung der Nährbouillon auf eine OD von 0,6 bis 0,75 bei 660 nm. Pro Teströhrchen (Falcon) werden 200 µl Gemisch aus Histidin und Biotin (Sigma) vorgelegt. Anschließend werden 100 µl Probe und 100 µl Bakteriensuspension zugegeben. Danach erfolgt je nach Unterscheidung, ob die Probe bzw. der Standard (Trinova) aktiviert wird oder ohne Aktivierung, die Zugabe von 500 µl PBS-Puffer (nicht aktiviert) bzw. 500 µl S9-Mixes (aktiviert) (Trinova). Anschließend werden auf alle Probenröhrchen 2 ml flüssiger Top-Agar

(BD) gegeben, der zuvor geschmolzen wurde. Das Gemisch wird auf minimale Glucose-Agarplatten aufgebracht und durch gleichmäßiges Schwenken verteilt. Nach dem Aushärten der Platten werden diese bei 37 °C in den Brutschrank platziert.

Zur Veranschaulichung ist der Ablauf des Mutagenitätstests in Abbildung 6 schematisch dargestellt.

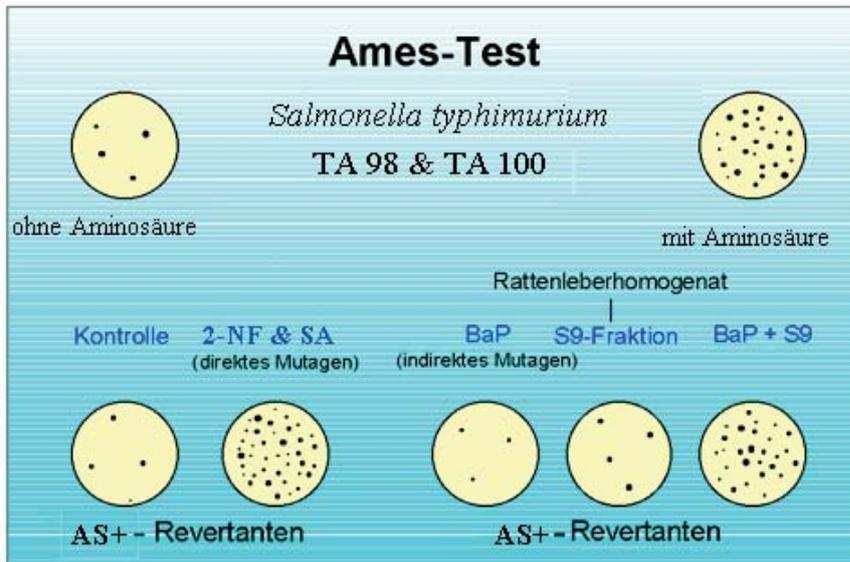


Abbildung 6: AMES-Test SA=Natriumazid, 2-NF=2-Nitrofluoren

In der AG Bo/Gö wurden die Emissionsproben parallel ebenfalls mit Hilfe des Ames-Testes untersucht. Damit sichergestellt werden konnte, dass Einflussgrößen aus den leicht variierten Durchführungen des AMES-Test nicht vorhanden sind, wurde ein Kreuzversuch mit den Standardsubstanzen der AG Bo/Gö durchgeführt. Die ermittelten Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen aus den Laboratorien Bochum/Göttingen.

Tabelle 7: Qualitätssicherung des Ames-Testes

Testsubstanzen	S. thyph. TA 98		S. thyph. TA 100	
	TI	TUM	TI	TUM
Spontane Rückmutationsrate	24 ± 11	20 ± 4	129 ± 30	135 ± 31
Spontane Rückmutationsrate mit DMSO	20 ± 15	18 ± 4	122 ± 39	130 ± 29
Spontane Rückmutationsrate +S9	39 ± 17	40 ± 10	137 ± 31	139 ± 20
Methylmethansulfonat	35 ± 12	39 ± 6	2127 ± 416	2110 ± 73
2-Aminofluoren	49 ± 22	48 ± 9	138 ± 27	146 ± 16
2-Aminofluoren +S9	1677 ± 625	1672 ± 77	1266 ± 337	1277 ± 123

2.8. Methodenbeschreibung des AMES-Tests (IPA)

1973 veröffentlichten Bruce Ames und Mitarbeiter ein in vitro-Testsystem, das durch Rückmutationen von his-auxotrophen zu his-prototrophen (Wildtyp) *Salmonella-typhimurium*-Stämmen mutagene Eigenschaften eines weiten Spektrums von Substanzen aufdeckt. Dieser später weiter verbesserte Test (Ames et al. 1975) entwickelte sich zur weltweit am häufigsten verwendeten Methode zur Mutagenitätstestung von Substanzen in der Toxikologie und Umweltforschung (OECD-Methode Nr. 471). Insbesondere ist er für die Untersuchung von Gemischen unbekannter Zusammensetzung (z.B. Verbrennungsprodukte) geeignet (Claxton 1983).

Wir benutzen das überarbeitete Standardprotokoll (Maron und Ames 1983) mit den Stämmen TA98 und TA100. Die Stämme wurden uns freundlicherweise von Herrn Prof. Ames zur Verfügung gestellt. Um enzymatisch bedingte Aktivierungen der Mutagenität von Fremdstoffen im höheren Organismus zu berücksichtigen, wird der Test zusätzlich nach Einwirkung fremdstoffmetabolisierender Enzyme aus Warmblütergewebe vorgenommen. Die Gewinnung dieser sogenannten S9-Fraktion (Mikrosomen) aus Rattenlebern, folgt der Beschreibung von Maron und Ames (1983). Statt Arochlor-1254 werden Nembutal und Beta-Naphthoflavon zur Induktion des Enzymsystems verwendet (Matsushima et al. 1976, Ong et al. 1980). Der Erfolg der Induktion des P450-abhängigen Monooxygenase-Systems, vor allem von CYP1A1 und CYP1A2, die als Promutagene vorliegende PAK zu aktivieren vermögen, wurde durch enzymkinetische Untersuchungen bestätigt (Bünger et al. 2000).

Als Positivkontrollen dienen in allen Untersuchungen die Mutagene Methylmethansulfonat (MMS), 3-Nitrobenzanthron (3-NBA) und 2-Aminofluoren (2-AF). Alle Proben werden parallel sowohl ohne metabolisierendes System als auch mit vierprozentigem S9-Zusatz an 4 verschiedenen Konzentrationen der Extrakte getestet. Die doppelt angelegten Testreihen werden mindestens einmal wiederholt. Nach den Kriterien des Standardprotokolls (Maron und Ames 1983) wird eine Verdoppelung der Mutationen gegenüber den Kontrollen (Spontanmutationsraten für TA98 = 20-35/Platte und für TA100 = 120-148/Platte) bei gleichzeitiger dosisabhängiger Zunahme der Mutationen als positives Ergebnis gewertet. Der Anstieg der Rückmutationen wird nach Krewski et al. (1992) aus der Steigung des linearen Teils der Dosis-Wirkungskurve berechnet, da hohe Konzentrationen der Partikelextrakte oft toxisch auf die Bakterienkulturen wirken und zur Verminderung des Anstiegs der Mutationen führen.

Tabelle 8: Ergebnisse der Positiv- und Negativkontrollen als Qualitätssicherung für den Ames-Test.

Stamm	TA98	TA100
Spontane Rückmutationsrate	32 ± 14	154 ± 39
Spontane Rückmutationsrate mit DMSO	28 ± 9	144 ± 30
Spontane Rückmutationsrate +S9	49 ± 12	152 ± 20
Methylmethansulfonat	35 ± 10	1787 ± 510
2-Aminofluoren	57 ± 22	150 ± 35
2-Aminofluoren +S9	2062 ± 710	1061 ± 337
3-Nitrobenzanthron	2622 ± 461	1693 ± 214

2.9. PAK-Analytik der Arbeitsgruppe TUM

Aus den Teilproben wurden die PAK mit Hilfe der GC-MS ermittelt. Alle analysierten Substanzen sind in Tabelle 9 aufgelistet. Die Bestimmung erfolgte über die Isotopenverdünnungsmethode (Telli-Karakoc et al. 2002; Niu et al. 2003). Die Analyse umfasst die Extraktion, die analog zu dem AMES-Test durchgeführt wurde. Im Anschluss erfolgt die Aufgabe des internen Extraktions- und des Ausbeutestandard. Die Aufreinigung der Proben erfolgt über mehrere Schritte und wird mit Chromatographie und SPE-Säulen durchgeführt. Die Detektion der PAK erfolgt mittels HRGC/HRMS und ist Bestandteil akkreditierter, validierter Standardarbeitsanweisungen (SOP).

Tabelle 9: Liste der PAH, die mit der Analytik erfasst werden.

Acenaphthylen	Benzo(b)fluoranthen	Dibenzo(a,h)pyren
Acenaphthen	Benzo(j)fluoranthen	Dibenzo(a,l)pyren
Fluoren	Benzo(k)fluoranthen	Dibenzo(a,e)pyren
Phenanthren	Benzo(a)pyren	Dibenzo(a,i)pyren
Anthracen	Indeno(1,2,3-c,d)pyren	Dibenzo(a,h)pyren
Fluoranthen	Benzo(g,h,i)perylen	Benzo(c)fluoren
Pyren	Dibenzo(a,h)anthracen	Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophen
Benzo(a)anthracen	Cyclopenta(c,d)pyren	Anthanthren
Chrysen	5-Methylchrysen	

2.10. PAK-Analytik der Arbeitsgruppe TI

Die Proben waren nach der Extraktion in Toluol gelöst. Die Proben wurden in einen Spitzkolben überführt und es wurde para-Quaterphenyl als Interner Standard zugegeben. Für die HPLC-Analytik mussten die Proben zunächst unter einem gelinden Stickstoffstrom in Acetonitril umgelöst werden. Um Verluste der Analyten zu vermeiden, wurden die Proben nie bis zur Trockene abgeblasen. Nach dem Umlösen wurden die Proben durch einen Spritzenvorsatzfilter (PTFE, 0,2 µm) filtriert. Da die TUM-Proben relativ viele Feststoffe enthielten, kann es durch die Verwendung des Spritzenvorsatzfilters zum Verlust von Analyten gekommen sein.

Für die PAK-Belastung werden häufig die 16 PAK nach der EPA-Methode 610 herangezogen. Da Acenaphthylen nicht fluoreszierend ist, konnte die Substanz mit der am TI verwendeten HPLC mit Fluoreszenzdetektor nicht bestimmt werden.

Tabelle 10: Liste der 16 PAK nach EPA-Methode 610

Name	Anzahl der Ringe	Verwendete Abkürzung
Naphthalin	2	Nap
Acenaphthylen	3	nicht fluoreszierend
Acenaphthen	3	Ace
Fluoren	3	Flu
Phenanthren	3	Phe
Anthracen	3	Ant
Fluoranthen	4	Fla
Pyren	4	Pyr
Benz[a]anthracen	4	BaA
Chrysen	4	Chr
Benzo[b]fluoranthen	5	BbFla
Benzo[k]fluoranthen	5	BkFla
Benzo[a]pyren	5	BaPyr
Dibenz[a,h]anthracen	5	DBAnt
Benzo[ghi]perylen	6	BPer
Indeno[1,2,3-cd]pyren	6	IPyr

Die Messung erfolgte mit einer HPLC mit Fluoreszenzdetektor der Firma VWR Hitachi Elite LaChrom. Die PAK werden zunächst auf einer Donor-Akzeptor-Komplex-Chromatographie (DACC) angereichert. Anschließend erfolgt die Auftrennung der PAK auf der analytischen Säule. Als Referenz (Urstandard) wurde ein EPA-16-PAK-Standard der Firma LGC Promochem verwendet. Als interner Standard wurde para-Quaterphenyl (Fluka, in Toluol angesetzt) verwendet.

Tabelle 11: HPLC-System zur Bestimmung der PAK

System	VWR Hitachi Elite LaChrom
Autosampler	Hitachi L-2200, Spritzenvolumen: 0,1 mL
Pumpe	Hitachi L-2130, Fließgeschwindigkeit: 1,5 mL/min
Ofen	Hitachi L-2350, Temperatur: 24 °C
FL-Detektor	Hitachi L-2480, Volumen der Flusszelle: 12 µL
DACC	ChromSpher Pi, 20,0 mm · 3,0 mm, Fa. Varian
Säule	Supelcosil LC-PAH, 250 mm · 4,6 mm, Porendurchmesser 5 µm, Fa. Supelco
Verwendete Lösemittel	Acetonitril und Wasser (jeweils HPLC-Qualität); Mischung aus Acetonitril und Wasser im Verhältnis 1:3 zur Anreicherung der DACC

3. ERGEBNISSE

3.1. Limitierte Abgaskomponenten Tier III / EU 3A Traktormotor

Abbildung 7 zeigt die Gegenüberstellung der Emissionswerte für Dieselkraftstoff (DK) und Rapsölkraftstoff (PÖL) im Messzyklus NRTC am transienten Motorprüfstand. Im Diagramm sind dabei jeweils Durchschnittswerte aus allen Diesel- bzw. Rapsölmessungen dargestellt.

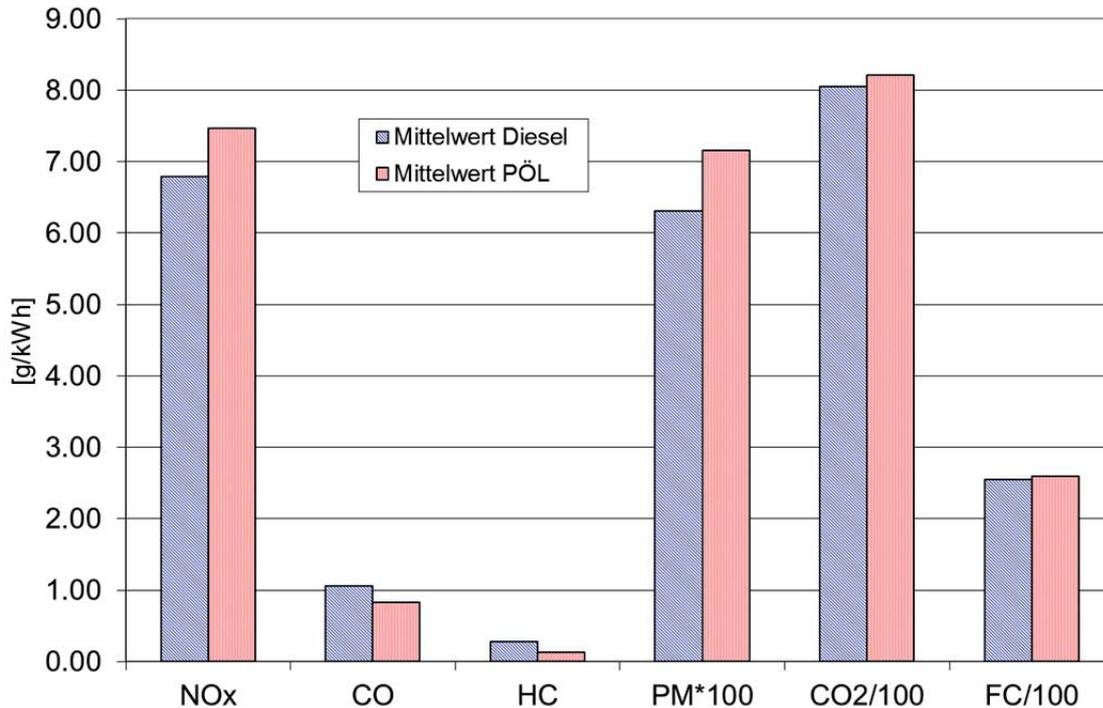


Abbildung 7: Gegenüberstellung der durchschnittlichen Emissionen von Dieselkraftstoff (DK) und Rapsölkraftstoff (PÖL) im Messzyklus NRTC am transienten Motorprüfstand

Es ist ersichtlich, dass Rapsölkraftstoff bei den NO_x Emissionen um etwa 10% höher als Dieselkraftstoff liegt. Der Grund dafür ist in dem im Treibstoff gebundenen Sauerstoff zu suchen. Der geringere Luftbedarf von Rapsölkraftstoff bewirkt, dass im Vergleich zu Diesel eine geringere Masse ($m_{\text{Treibstoff}} + m_{\text{Luft}}$) erhitzt werden muss (betrachtet an der Flammfront bei dort vorherrschendem $\lambda=1$), was zu höheren Brennraumtemperaturen, und damit zu höheren NO_x Emissionen führt [Blassnegger, 2005].

Bei den CO und HC Emissionen lagen die Rapsölkraftstoffwerte unter jenen vom Dieselbetrieb. Bei CO war das Emissionsniveau um 21% geringer als bei den Dieselmessungen, bei den Kohlenwasserstoffen waren die Emissionswerte für Rapsöl um 51% geringer.

Die Partikelmasseemissionen lagen im Betrieb mit Rapsöl um 13% höher gegenüber der Dieselanwendung. Damit entspricht das Emissionsverhalten des Motors im Biotreibstoffbetrieb weitgehend den erwarteten Trends.

Bei 2 Einzeltestläufen kam es zu signifikanten Emissionsveränderungen gegenüber den restlichen Testzyklen. Davon betroffen war einmal der NO_x Emissionslevel und einmal der CO Level. Beide überschritten in den jeweiligen Einzeltests das durchschnittliche Emissionsniveau um über 20%. Da es sich jedoch um Einzelergebnisse handelte, wurden die Proben, welche diese Testläufe beinhalteten, vorerst nicht ausgeschieden, jedoch vermerkt. Betroffen waren folgende Proben:

- JD09_RÖ_01_290311 (ivT) bzw. JD09_RÖ_290311 (BioE) - NO_x -Überschreitung
- JD06_RÖ_04_240311 (ivT) bzw. JD 06 RÖ 23/240311 (BioE) - CO Überschreitung

Eine Übersicht, welche die Messdaten aus sämtlichen Testzyklen beinhaltet befindet sich im Anhang.

3.2. Limitierte Abgaskomponenten EURO III NFZ –Motor

Bei den limitierten Emissionen wurden die Messwerte aus früheren Vergleichsmessungen zwischen Rapsöl und DK bestätigt. Im Folgenden sind die mittleren Emissionswerte über alle durchgeführten ESC-Tests des jeweiligen Kraftstoffs mit den zugehörigen Standardabweichungen aufgeführt.

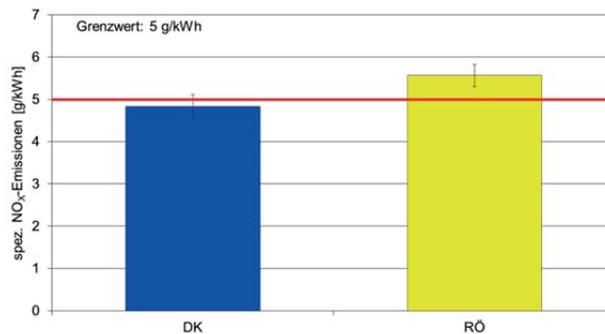


Abbildung 8: Stickoxidemissionen (NO_x), Mittelwerte über alle Messtage

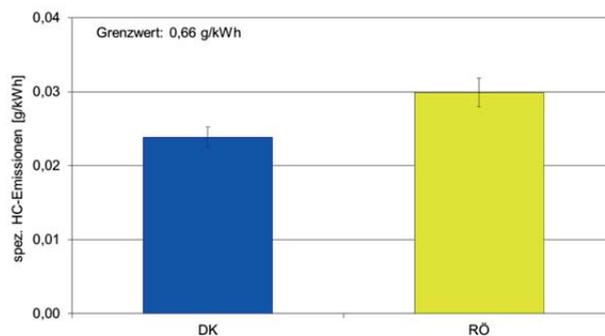


Abbildung 9: Kohlenwasserstoffemissionen (HC), Mittelwerte über alle Messtage

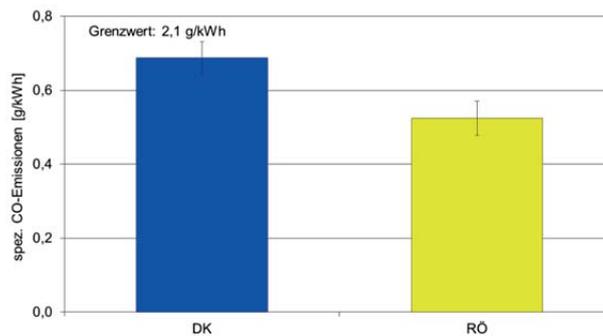


Abbildung 10: Kohlenmonoxidemissionen (CO), Mittelwerte über alle Messtage

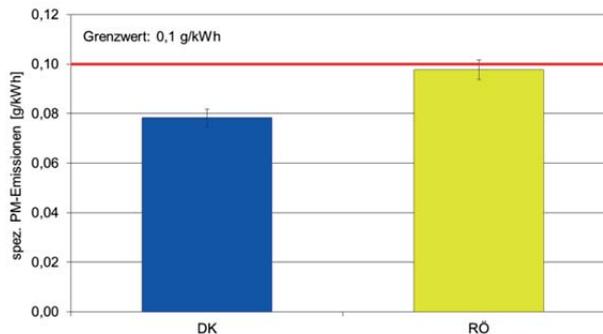


Abbildung 11: Partikelmasseemissionen (PM), Mittelwerte über alle Messtage

Bei der letzten mit Rapsöl gemessenen Probe kam es zu starken Abweichungen der Emissionen von NO_x , CO und CO_2 . Dies war auf ein Leck in der Probenahmeleitung zum Messschrank zurückzuführen, in dem die gasförmigen Komponenten bestimmt wurden. Die Mutagenitätsprobenahme blieb von diesem Umstand unberührt, ebenso der Probenahmeweg durch den Verdünnungstunnel zur Ermittlung der Partikelmasse. Aus diesem Grund wurde nach Rücksprache mit den Projektpartnern auf eine Wiederholung des Versuchs verzichtet.

3.3. TUM-Ergebnisse der PAK- und Mutagenitätsanalysen

Bei der PAK-Analyse sowie auch bei der Mutagenitätsanalyse zeigte sich ein wirkungsbezogener Unterschied zwischen dem Rapsöl und den Referenzkraftstoffen. Das Rapsöl besitzt ein höheres mutagenes Potential und eine höhere Konzentration der PAK. Diese Unterschiede konnten nur bei dem EURO III NFZ festgestellt werden. Der andere Motor (Tier III / EU 3A) zeigte bei allen Proben Ergebnisse auf ähnlichem Niveau. Die Ergebnisse des Mutagenitätstests lagen zu großen Teilen nur wenig höher als die Nachweisgrenze (bei TA98 ca. 20-30 Revertanten pro Platte und bei TA100 ca. 120-140 Revertanten pro Platte) und weisen somit auf eine Mutagenität auf niedrigem Niveau hin. Bei allen Untersuchungen der Emissionsproben mittels Ames-Test erwies sich der Salmonella Stamm TA98 sensitiver als der Teststamm TA100.

3.3.1 Ergebnisse des Ames-Tes des Euro III NFZ Motor

Die Ergebnisse der Mutagenitätsanalyse bei dem EURO III NFZ Motor zeigten deutliche Unterschiede zwischen den Kraftstoffen. So konnte ein höheres mutagenes Potential für das Rapsöl ermittelt werden. Ebenso konnten Unterschiede in den Probenahmesystemen ermittelt werden. Diese zeigen sich in der Intensität der Mutagenität bei den verschiedenen Proben.

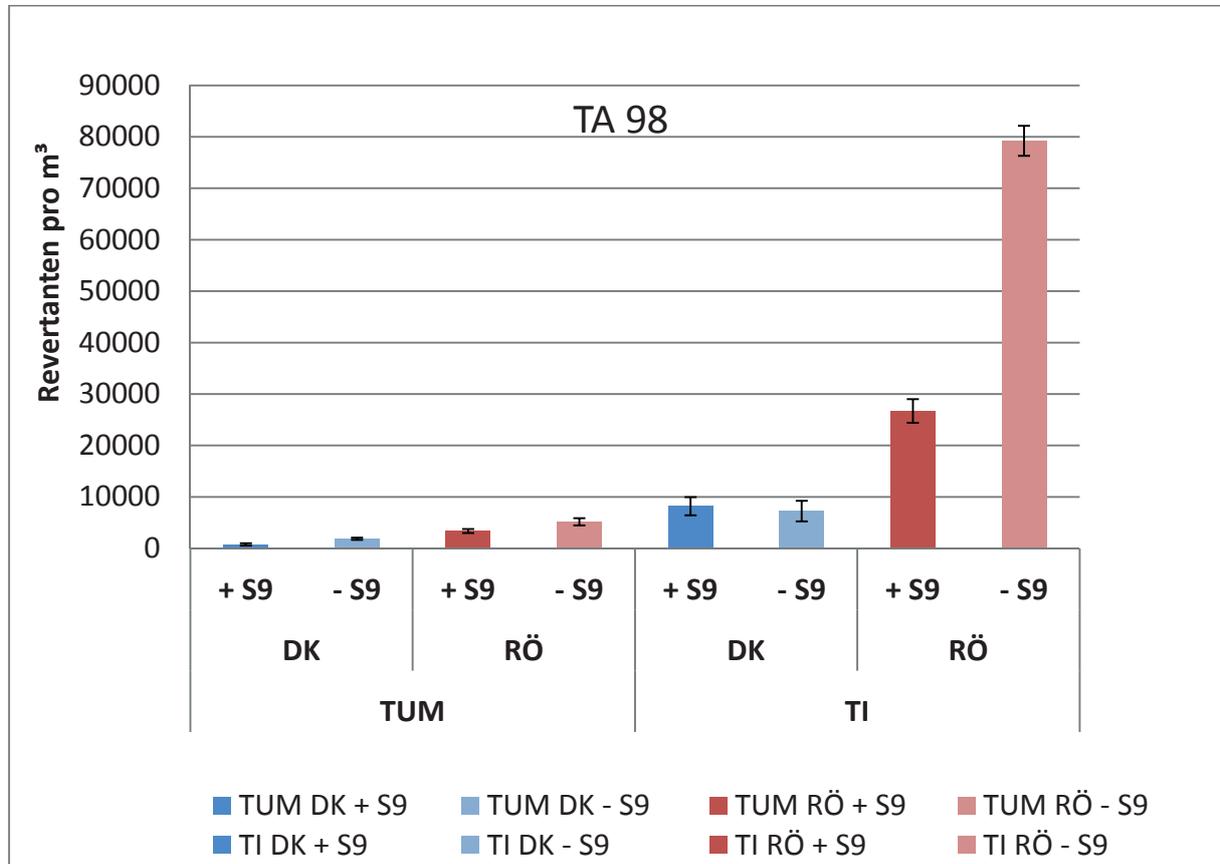


Abbildung 12: Ergebnisse der TUM-Mutagenitätsanalysen EURO III NFZ Motor für den TA 98

Betrachtet man den Stamm TA 98 so zeigen alle Proben eine höhere direkte Mutagenität. Diese Ergebnisse der Rapsöl-Testzyklen besitzen ein höheres direktes mutagenes Potential als die mitgemessenen Diesel-Zyklen. Diese Erhöhung der Mutagenität für die Rapsölzyklen wurde mit beiden Testsystemen gefunden und wird durch die bisher erstellten Studien der AG TI belegt.

Die Unterschiede der Testsysteme zeigen sich dahin gehend, dass eine andere dem niedrigeren Probenvolumen folgende inverse Intensität in der Mutagenität festgestellt werden konnte. Wobei das Testsystem des TI höhere Revertanzahlen erzeugte. Das Messsystem der TUM zeigt bei den Proben den gleichen Trend wie das Messsystem des TI, jedoch auf einem geringeren Revertantenniveau, wie in Abbildung 9 dargestellt.

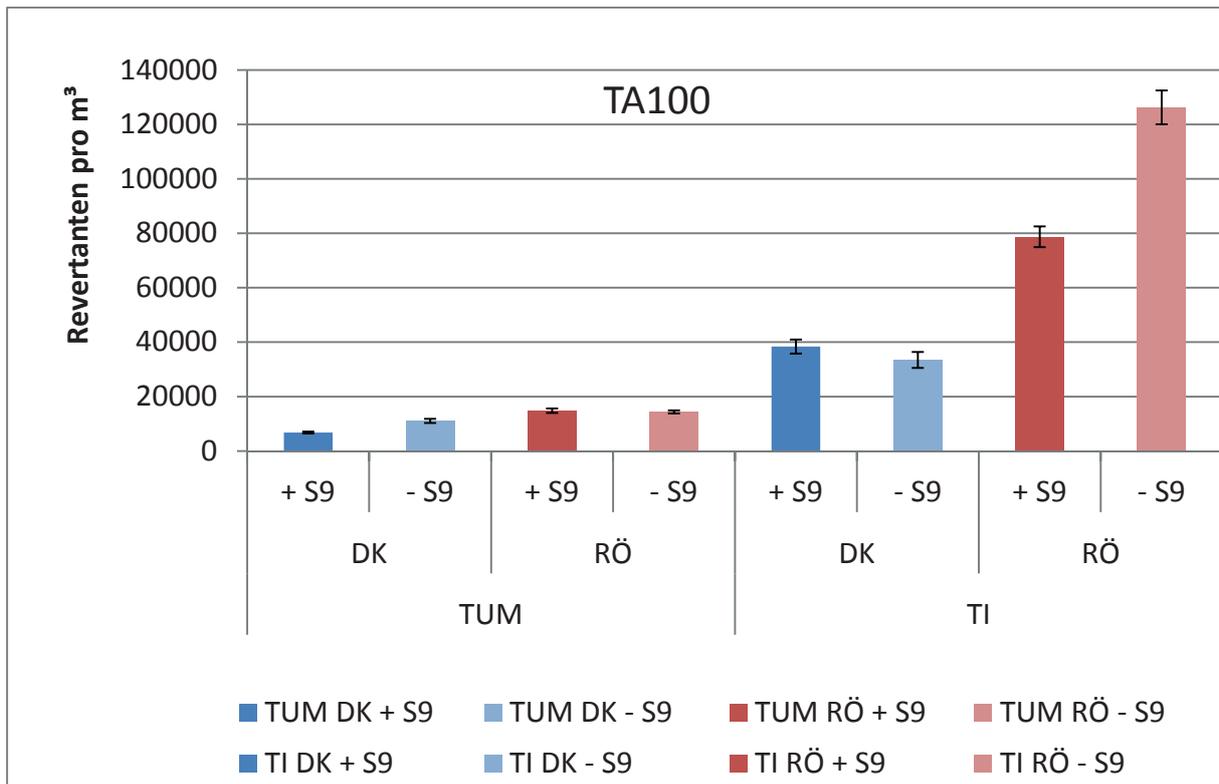


Abbildung 13: Ergebnisse der TUM-Mutagenitätsanalysen EURO III NFZ Motor für den TA 100

Die Ergebnisse des Teststammes TA 100 bestätigen die ermittelten Ergebnisse vom Teststamm TA 98. Auch bei dieser Analysenreihe zeigten die Rapsölzyklen ein höheres Revertantenniveau im Vergleich zu dem getesteten Dieselkraftstoff. Der Unterschied zwischen den Testsystemen konnte, analog zur Analyse mit dem TA 98, auch hier nachgewiesen werden. Das Testsystem des TI/TAC zeigt deutlich höhere Ergebnisse im Vergleich zum das Probennahmesystem der TUM.

Betrachtet man sich die Revertanten pro m³ und setzt die Ergebnisse der Diesel- und Rapsölzyklen ins Verhältnis, so zeigt sich, dass das Rapsöl ein höheres mutagenes Potential besitzt. Beim Teststamm TA 100 konnte ein bis zu 3,8-mal höheres Potential erreicht, der TA 98 bis zu 10,9-mal (Tabelle 12).

Tabelle 12: Mutagenes Potential von Rapsöl

			Revertanten/m³ Mittelwert Diesel	Revertanten/m³ Mittelwert Rapsöl	höheres Potential von Rapsöl
TA 100	TUM	direkt	1700	3702	2,2
		indirekt	2762	3593	1,3
	TI	direkt	9596	19674	2,1
indirekt		8369	31565	3,8	
TA 98	TUM	direkt	240	766	3,2
		indirekt	517	1293	2,5
	TI	direkt	2047	6679	3,3
indirekt		1813	19810	10,9	

3.3.2 Ergebnisse des Ames-Testes mit dem Step III A Motor

Die Ergebnisse der Mutagenitätsanalyse bei dem Step III A Motor wiesen wesentlich kleinere Unterschiede zwischen den Kraftstoffen im Vergleich zum EURO III NFZ Motor auf. Die systematischen Unterschiede in den Probenahmesystemen konnten auch in dieser Messkampagne ermittelt werden. Diese zeigen sich in der Intensität der Mutagenität der verschiedenen Proben.

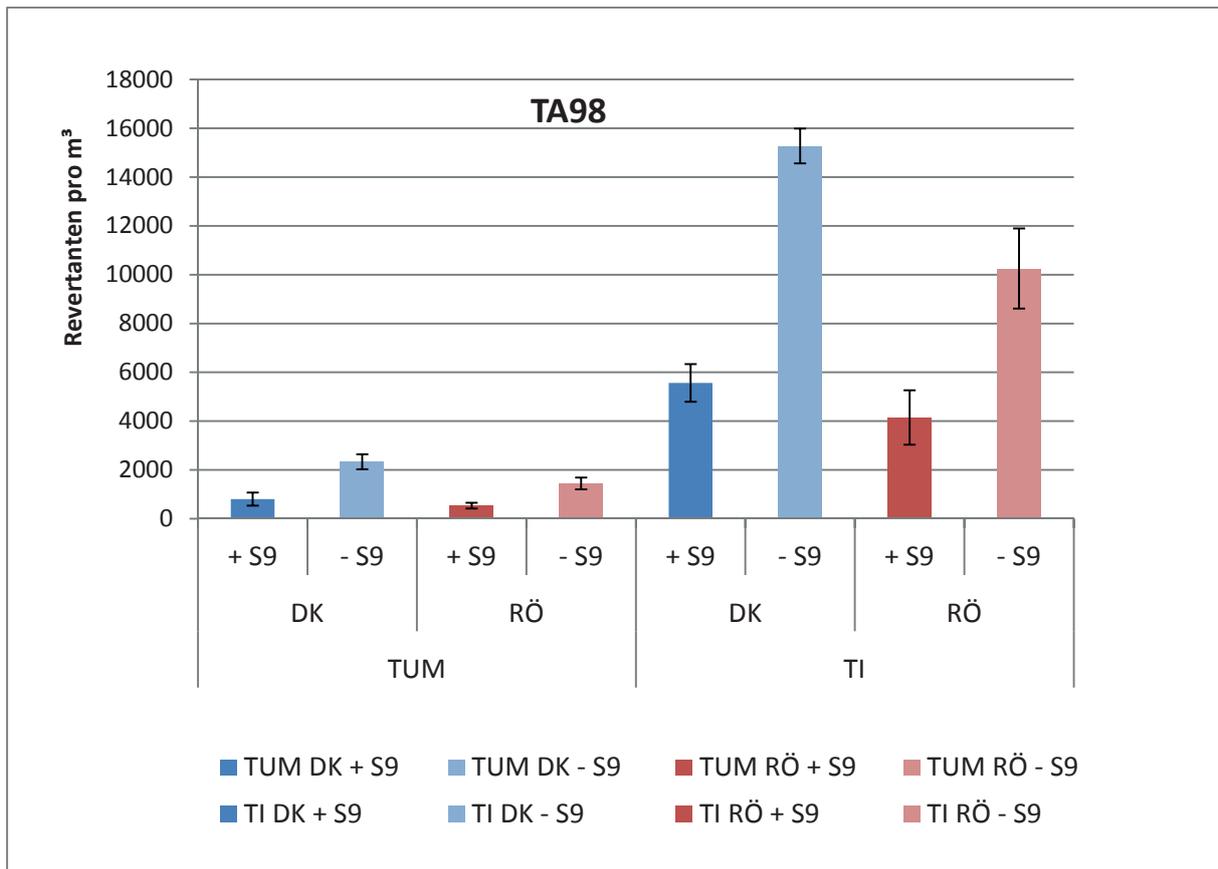


Abbildung 14: Ergebnisse der TUM-Mutagenitätsanalysen Step III A Motor für den TA 98

Der Teststamm TA 98 zeigt bei allen Proben der EURO III NFZ- Messreihe eine höhere direkte Mutagenität. Diese Ergebnisse der Rapsöl-Testzyklen ergeben ein niedrigeres mutagenes Potential als die zum Vergleich erzeugten Diesel-Zyklen. Dies konnte mit beiden Testsystemen nachgewiesen werden. Die erzielten Ergebnisse bestätigen die bisher erstellte Studie der AG TUG/TUM. (Blassnegger, et al. 2009)

Die Unterschiede der Testsysteme bringen eine unterschiedliche Intensität im Ames-Test hervor. Mit dem Probenahmesystem des TI konnten höhere Revertanzahlen ermittelt werden. Diese sind im Schnitt um ein vierfaches höher als die Resultate des anderen Probenahmesystems der TUM. Betrachtet man die Tendenzen der beiden Probenahmesysteme für die Diesel- und Rapsölzyklen, so ergeben sich die gleichen Trends. Diese Unterschiede, die durch die Testsysteme hervorgerufen werden, wurden auch durch die Euro III NFZ Messreihe bestätigt.

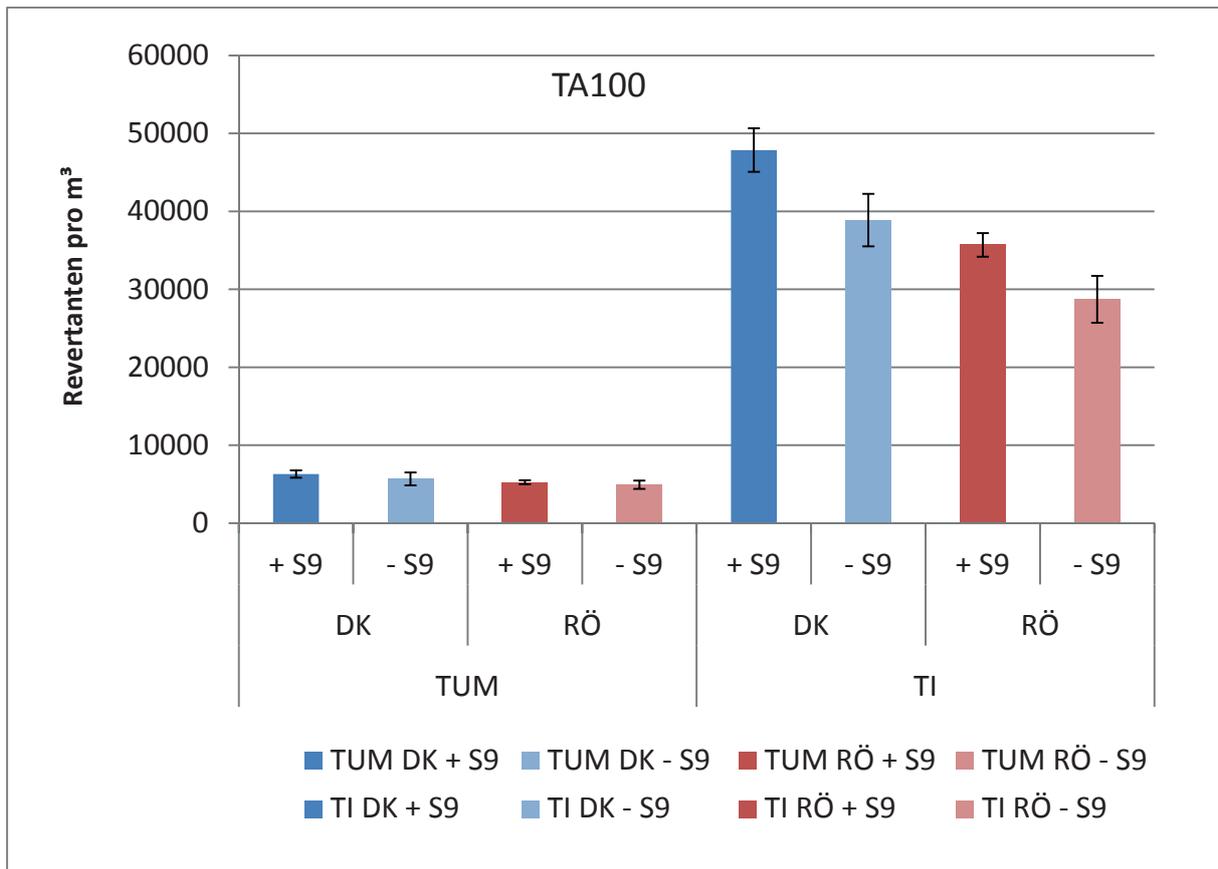


Abbildung 15: Ergebnisse der TUM-Mutagenitätsanalysen Step III A Motor für den TA 100

Der Teststamm TA 100 bestätigt die ermittelten Ergebnisse des Teststamms TA 98. In dieser Analyse konnte ebenfalls gezeigt werden, dass der Dieselmotorkraftstoff eine höhere Mutagenität als das Rapsöl besitzt. Die bisher ermittelten Unterschiede zwischen den Probennahmesystemen wurden auch mit dieser Testreihe belegt. So erzeugt das Probennahmesystem des TI deutlich höhere Ergebnisse als das Probennahmesystem der TUM.

Wenn man die Revertanten pro m³ der Diesel- und Rapsölzyklen ins Verhältnis setzt, so zeigt sich bei diesem Motor, dass das Rapsöl ein schwächeres mutagenes Potential besitzt als die getesteten Dieselproben. Bei den Rapsölproben ergibt sich so nur ein maximal 0,86 Faches Potential, was wiederum heißt, dass der Dieselmotorkraftstoff um ein 1,16 Faches stärker wirkt.

Tabelle 13: Mutagenes Potential von Rapsöl

			Revertanten/m ³ Mittelwert Diesel	Revertanten/m ³ Mittelwert Rapsöl	Potential von Rapsöl
TA 100	TUM	direkt	1421	1222	0.860
		indirekt	1576	1335	0.847
	TI	direkt	9719	7179	0.739
		indirekt	11966	8924	0.746
TA 98	TUM	direkt	201	134	0.667
		indirekt	583	361	0.619
	TI	direkt	3819	2563	0.671
		indirekt	1391	1037	0.746

3.3.3 Ergebnisse der PAK-Analyse für das EURO III NFZ

Bei den Dieselproben konnten die fünf Hauptkomponenten Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren und Pyren ermittelt werden, diese konnten bei beiden Entnahmesystemen gefunden werden. Bei der Probenahme der TUM war der Anteil der leichtflüchtigen PAK wie Naphthalin, Acenaphthylen und Acenaphten bis um ein 400-Faches höher konzentriert. Bei der TI-Probennahme zeigte sich ein doppelt so hoher Gehalt an partikelgebundenen PAK wie Benzo[a]anthracen, Chrysen und Benzo[a]pyren (s. Abbildung 16)

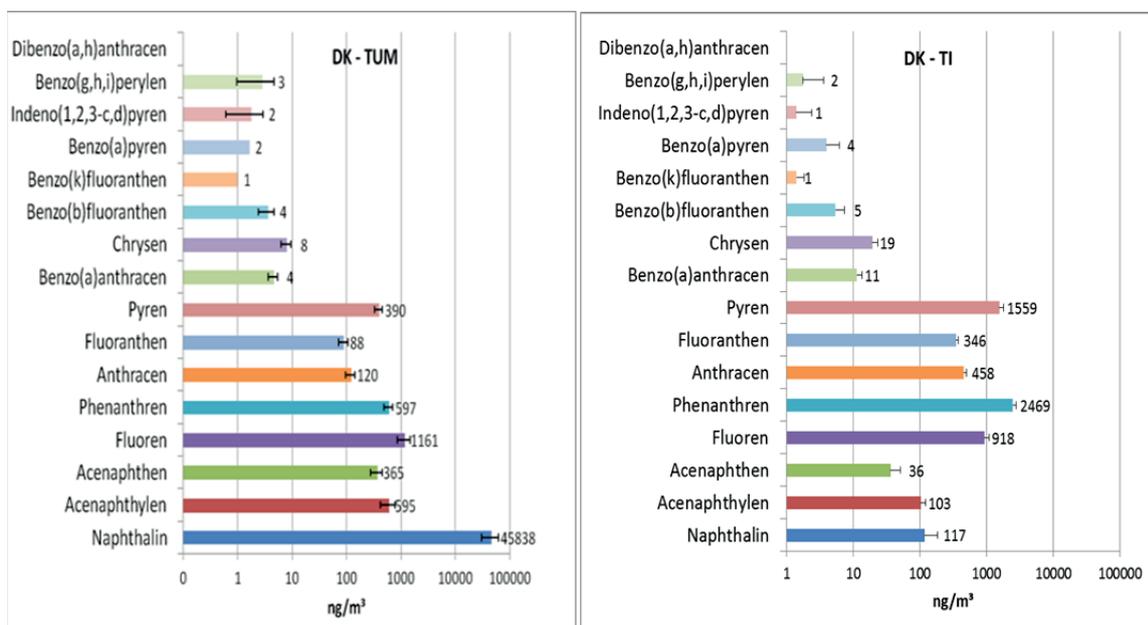


Abbildung 16: Gemittelte TUM PAK-Ergebnisse der Dieselproben unterteilt nach Testsystemen

Betrachtet man die Rapsölproben, so sind es drei Hauptkomponenten, die mit beiden Probennahmesystemen gefunden wurden (s. Abbildung 17). Dabei handelt es sich um Phenanthren, Fluoranthen und Pyren. Bei dem TI-Testsystem zeigt sich, wie schon bei den Dieselproben, ein höherer Anteil an partikelgebundenen PAK, wie zum Beispiel bei Benzo(a)anthracen und Chrysen. In der Analyse der TUM erzeugten Proben war ein höherer Anteil an leichtflüchtigen PAK (Naphthalin, Acenaphthylen, Ancenaphten) zu finden.

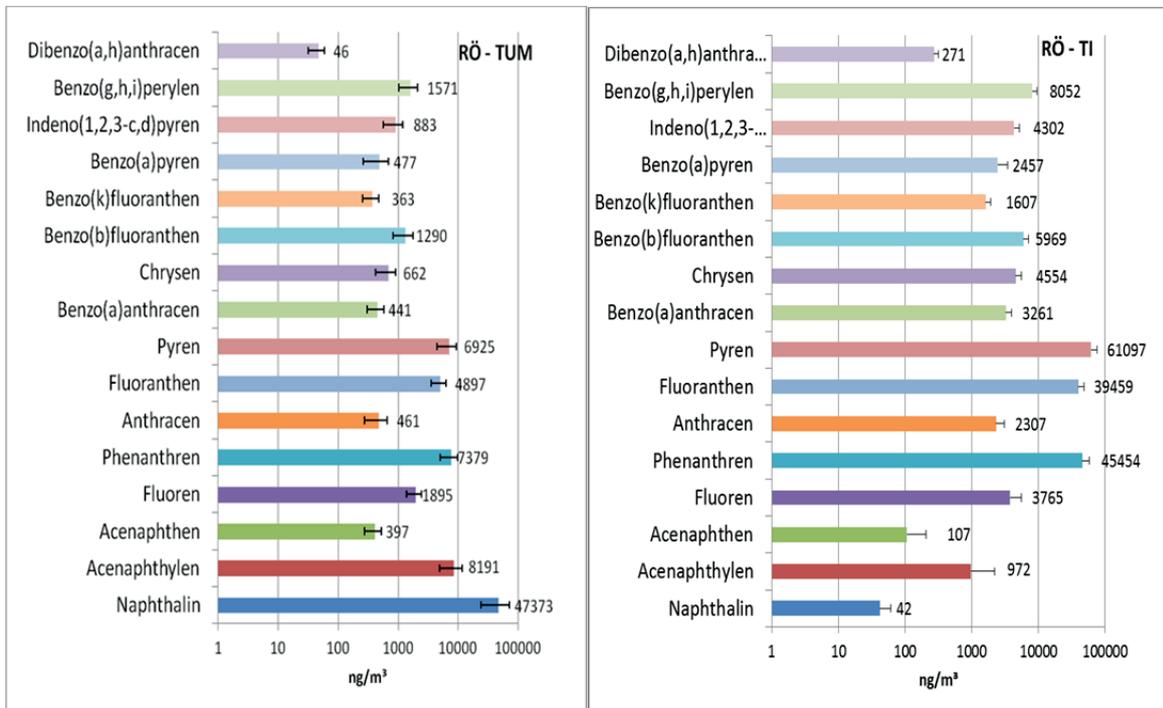


Abbildung 17: Gemittelte TUM PAK-Ergebnisse der Rapsölproben unterteilt nach Testsystemen

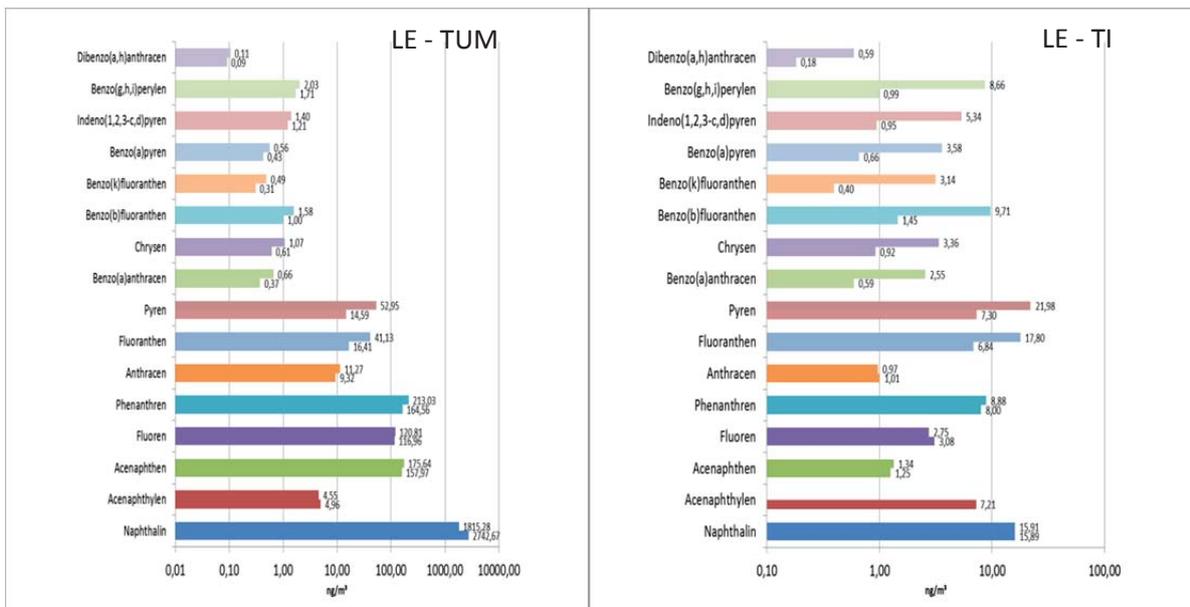


Abbildung 18: PAK-Emissionen pro m³ Leerprobe. Die beiden Leerproben wurden nach der Messung von OM 08 RÖ und OM 14 RÖ genommen.

Berechnete Mutagenität

Die theoretische Mutagenität berechnet sich aus den gemessenen Werten für die einzelnen Substanzen und einem Faktor. Dieser Faktor gibt die Verhältnismäßigkeit der toxischen Wirkung im Vergleich zu Benzo[a]pyren an. Benzo[a]pyren wird gleich Eins gesetzt und die anderen PAK in Bezug dazu gesetzt. Die einzelnen Faktoren sind im Anhang aufgeführt. Die theoretische oder berechnete Mutagenität gibt an welches mutagene Potential die Probe besitzt.

Bei der Berechnung der theoretischen Mutagenität der Dieselszyklen zeigt sich der Unterschied bei den Entnahmesystemen deutlich. Durch die stark erhöhten Anteile der leichtflüchtigen PAK des TUM-Probenahmesystems, besitzen die analysierten Proben ein erhöhtes mutagenes Potential. Das Testsystem des TI zeigte in der PAK-Analyse einen höheren Anteil an schwerflüchtigen PAK. Diese spiegelt sich in der Höhe der theoretischen Mutagenität wieder (s. Abbildung 19).

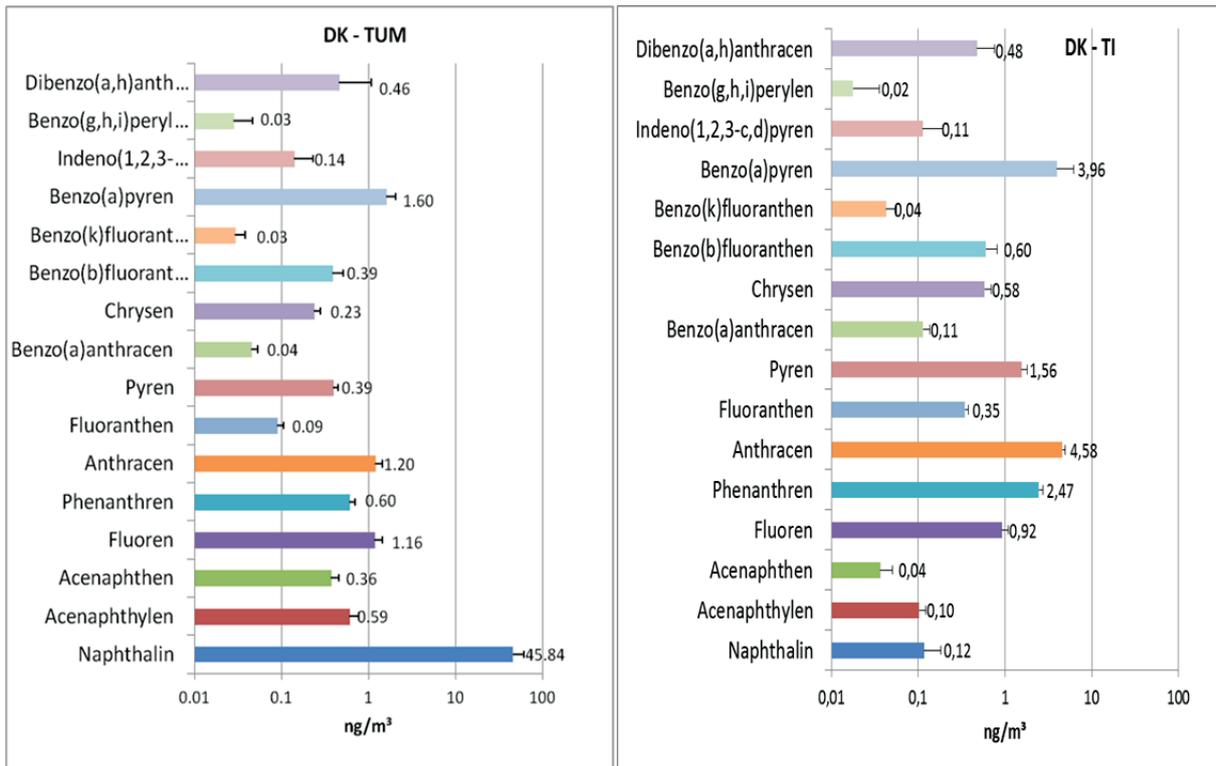


Abbildung 19: Theoretische Mutagenität der Dieselsproben des Euro III NFZ unterteilt nach Testsystemen basierend auf den TUM PAK-Ergebnissen

Bei der Berechnung der Rapsölzyklen zeigt sich, dass diese Zyklen ein höheres mutagenes Potential besitzen als die Dieselszyklen. Auch wird hier der Unterschied in der Zusammensetzung der PAK bei den Testsystemen noch einmal deutlich.

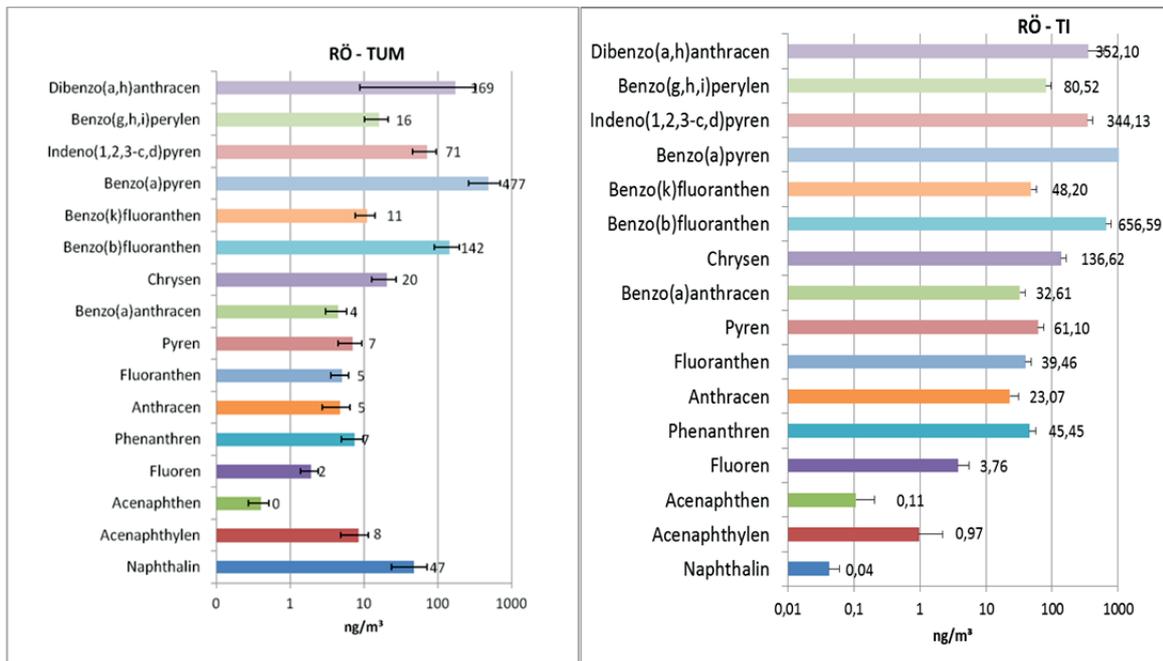


Abbildung 20: Theoretische Mutagenität der Rapsölproben des Euro III NFZ unterteilt nach Testsystemen basierend auf den TUM PAK-Ergebnissen

Ergebnisse der PAK-Analyse für den Step III A Motor

Bei der Messreihe mit dem Step III A Motor konnte bei den Dieselproben die gleichen Tendenzen wie bei der Messreihe mit dem Euro III NFZ ermittelt werden. Es zeigten sich bei diesen Proben auch die fünf Hauptkomponenten Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren und Pyren. Diese Hauptkomponenten wurden bei beiden Entnahmesystemen gefunden. Bei der Probenahme der TUM konnte ein höherer Anteil der leichtflüchtigen PAK wie Naphthalin, Acenaphthylen und Ancenaphten gefunden werden. Diese leichtflüchtigen PAK sind bis um ein 2500 -faches höher konzentriert im Vergleich zu der der Probennahme des TI. Bei der TI-Probennahme zeigte sich ein leicht erhöhter Gehalt an partikelgebundenen PAK wie Benzo[a]anthracen, Chrysen und Benzo[a]pyren. Die Konzentrationen sind bei den Dieselproben jedoch nicht so hoch wie in der vorangegangenen Euro III NFZ Messreihe.

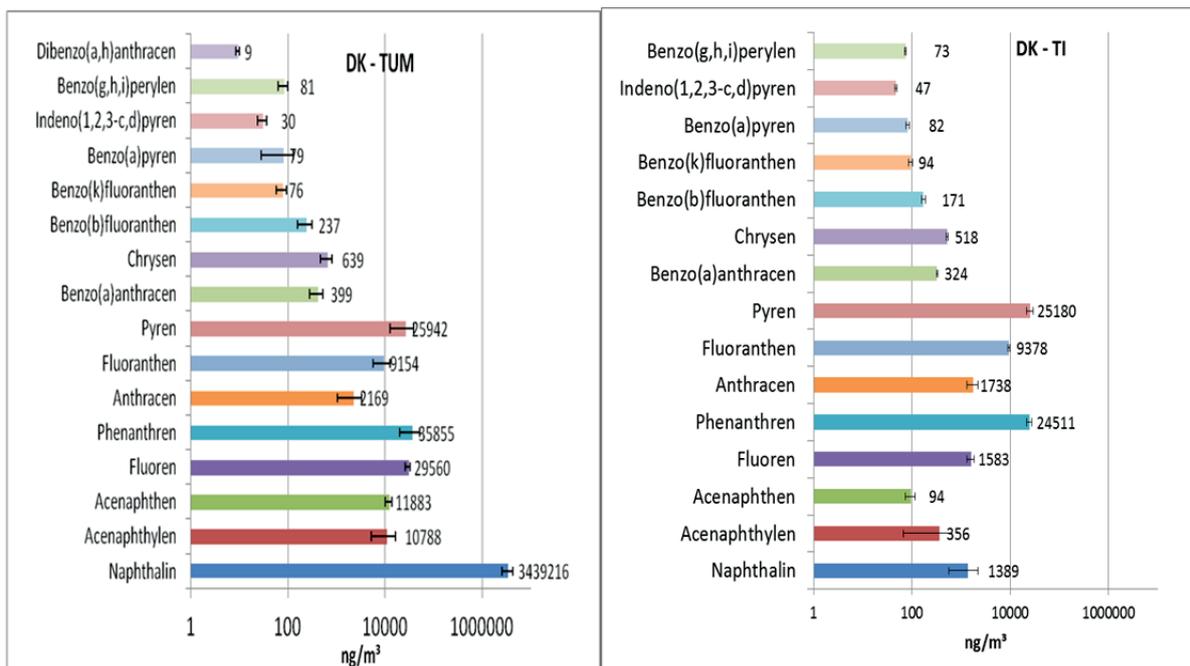


Abbildung 21: Gemittelte TUM PAK-Ergebnisse der Dieselproben unterteilt nach Testsystemen für den Step III

Bei den Rapsölproben der Step III A Messreihe, sind es drei Hauptkomponenten analog zur Messreihe mit dem Euro II NFZ Motor. Diese wurden mit beiden Probennahmesystemen gefunden. Dabei handelt es sich um Phenanthren, Fluoranthren und Pyren. Allgemein ist die Konzentration der PAK nicht höher als bei den Dieselproben. In der Analyse der TUM erzeugten Proben war ein höherer Anteil an leichtflüchtigen PAK zu finden. Diese leichtflüchtigen Substanzen (Naphthalin, Acenaphthylen, Ancenaphten) sind in den TUM-Proben bis zu 800 mal höher konzentriert als in den Proben des TI.

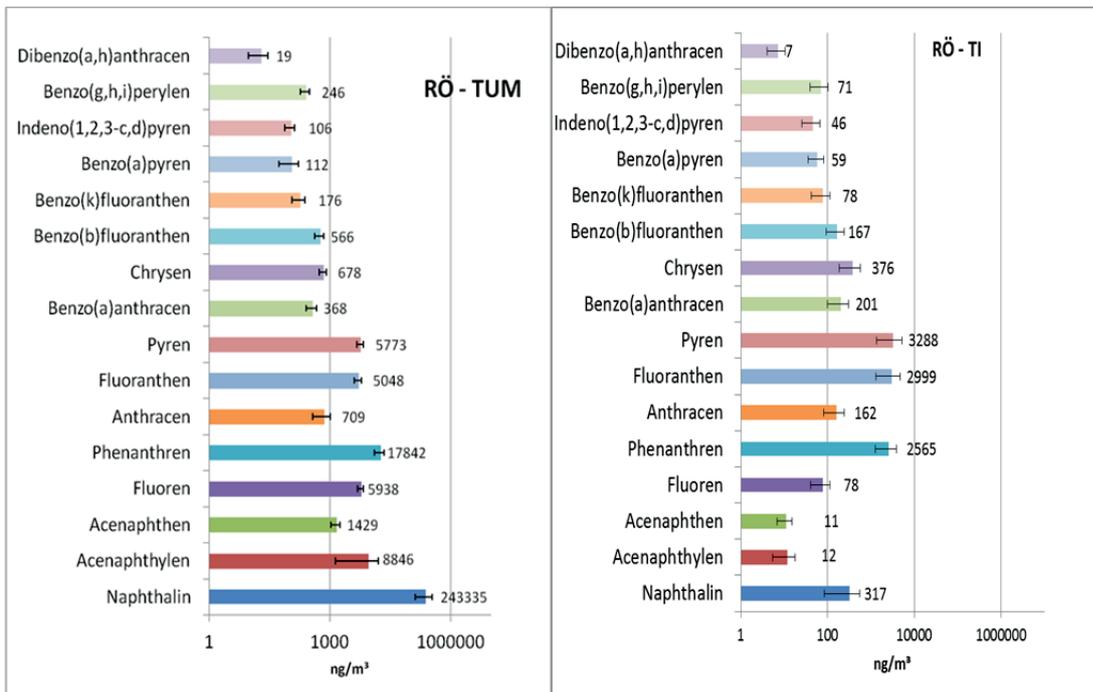


Abbildung 22: Gemittelte TUM PAK-Ergebnisse der Rapsölproben unterteilt nach Testsystemen für den Stepp III A-Motor

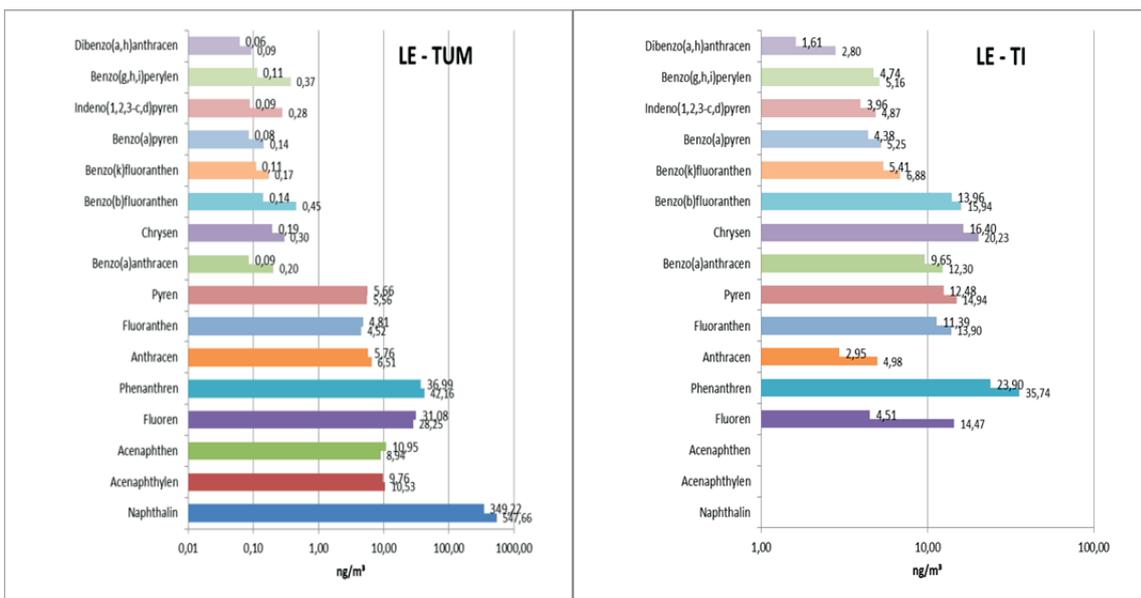


Abbildung 23: PAK-Emissionen pro m³ Leerprobe. Die beiden Leerproben wurden nach der Messung von JD 05 DK und JD 12 RÖ genommen.

Berechnete Mutagenität

Auch bei diesen Proben konnte der Unterschied der Probennahmesysteme deutlich gemacht werden. Wie auch schon in der voran gegangenen Berechnung zeigten die stark erhöhten Anteile der leichtflüchtigen PAK des TUM-Probennahmesystems ein höheres mutagenes Potential. Das Testsystem des TI zeigte in der PAK-Analyse einen leicht höheren Anteil an schwerflüchtigen PAK. Diese zeigen sich auch deutlich in der Höhe bei der theoretischen Mutagenität (s. Abbildung 24).

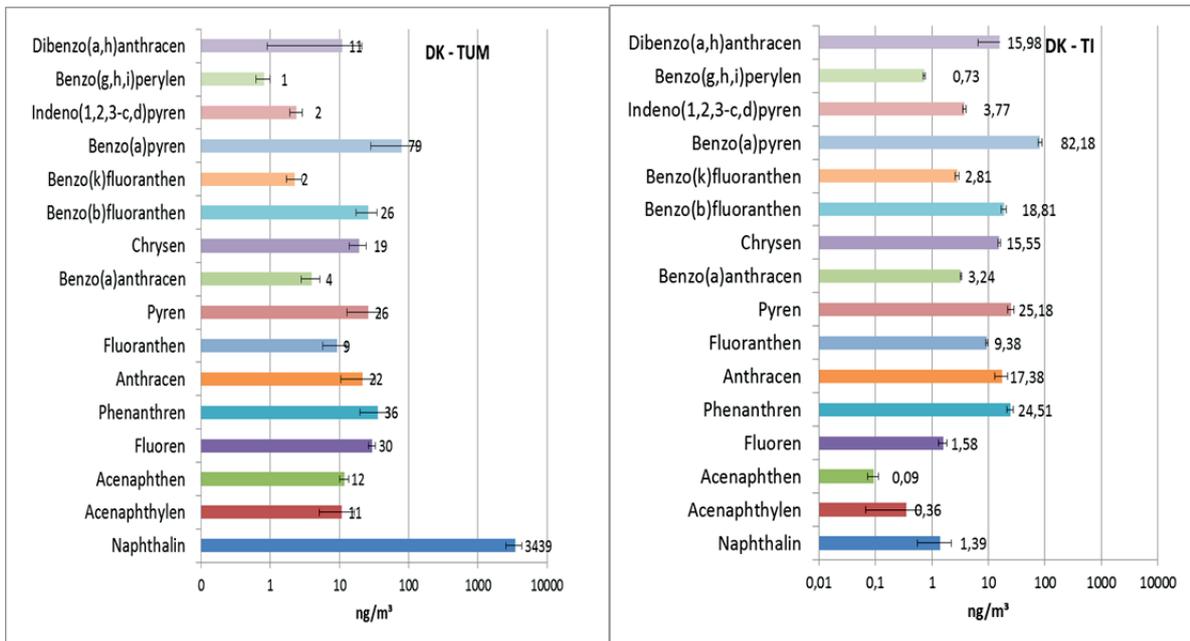


Abbildung 24: Theoretische Mutagenität der Dieselproben des Step III A - Motors unterteilt nach Testsystemen basierend auf den TUM PAK-Ergebnissen

Bei der Berechnung der Rapsölzyklen zeigt sich, dass diese Zyklen kein höheres mutagenes Potential besitzen als die Dieselzyklen. Die ermittelten Unterschiede in der Zusammensetzung der PAK im Vergleich beider Testsysteme konnte bei diesen Proben noch einmal deutlich gemacht werden (s. Abbildung 25).

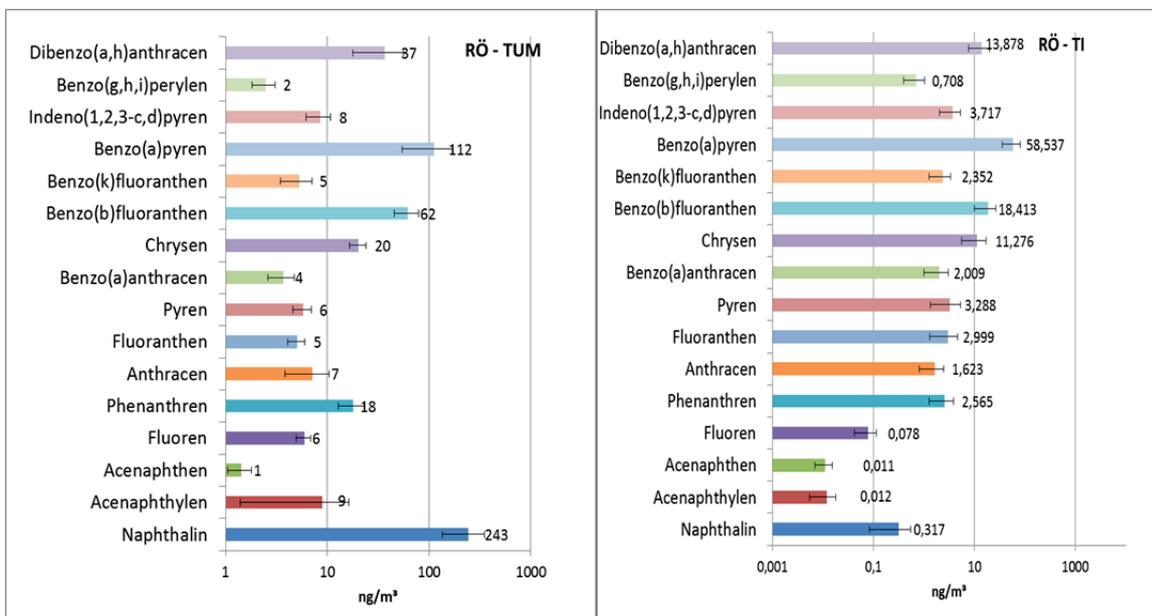


Abbildung 25: Theoretische Mutagenität der Rapsölproben des Step III A - Motors unterteilt nach Testsystemen basierend auf den TUM PAK-Ergebnissen

3.3.4 Interpretation der Ergebnisse

Betrachtet man die PAK-Ergebnisse der Probenahmen, so ist eindeutig zu sehen, dass beide eingesetzten Apparaturen unterschiedliche Ergebnisse erzeugen und jeweils für einen bestimmten Bereich der Analyten besser geeignet sind. Bei der Probenahme der AG TI sind

vorwiegend die partikelgebundenen PAK zu finden, die ein höheres mutagenes Potential besitzen. Bei der Probenahme der AG TUM ist der Anteil der leichtflüchtigen PAK, welche ein geringeres mutagenes Potential aufweisen, relativ höher. Betrachtet man die Kraftstoffe so zeigt sich unabhängig von der Probenahme, dass die Rapsölproben beim EURO III NFZ Motor eine höhere Konzentration an PAK besitzen als die Dieselproben.

Wie die PAK-Ergebnisse vermuten lassen, erzeugt die TI-Probenahme höhere mutagene Ergebnisse als die Probenahmeeinrichtung der der AG TUM. Des Weiteren lässt sich aus den Ergebnissen des Ames-Test ein deutlicher Trend für die Kraftstoffe ablesen. Die Testzyklen, die mit Rapsöl gefahren wurden, weisen beim EURO III NFZ Motor ein höheres mutagenes Potential auf als die Dieselzyklen. Beim John Deere-Schleppermotor tritt dieses Phänomen nicht auf, allerdings steigt die Mutagenität bei DK-Verbrennung leicht an.

Betrachtet man die Teststämme so sind die Effekte im weniger sensitiven Teststamm TA100 geringer und zum Teil kaum mehr nachweisbar. Die Ergebnisse der Labors in Bochum / Göttingen und München zeigen eine gute Vergleichbarkeit hinsichtlich der Mutagenität.

Der Motor (EURO III NFZ) in Braunschweig weist ein höheres mutagenes Potential auf als der Motor in Graz (John Deere-Schleppermotor). Weitere Unterschiede zeigen sich ebenfalls in den einzelnen Messapparaturen und deren unterschiedlichen PAK-Gefüge. Mit den bisher in dieser Studie ermittelten Ergebnissen werden die Ergebnisse aus den vorangegangenen Studien der einzelnen Arbeitsgruppen belegt.

3.4. TI/IPA-Ergebnisse der PAK- und Mutagenitätsanalysen

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Mutagenitätsanalysen der Emissionen des Tier III / EU 3A Traktormotors (JD) und des EURO III NFZ Motors (OM) in Abhängigkeit von den beiden parallel verwendeten Probenahmesystemen des TI (FK) und der TUM (XAD) dargestellt. Die extrahierten Filter und die Kondensatrückstände der zusammengehörigen Testläufe wurden gepoolt und dann zusammen im Ames-Test untersucht.

Um die Variabilität zwischen verschiedenen Labors zu testen und als zusätzliche Maßnahme der Qualitätssicherung, wurden ein Teil der Proben im Labor Göttingen und ein weiterer Teil im Bochumer Labor getestet. Die Testprotokolle waren in beiden Fällen identisch. Die jeweiligen Laborassistentinnen kannten die Ergebnisse des jeweils anderen Labors bei der Auswertung der Tests nicht. Die Abbildung 26 bis Abbildung 29 zeigen die Varianz zwischen den beiden Labors und waren schon im Zwischenbericht aus dem IPA und TI vom 23.04.2012 enthalten.

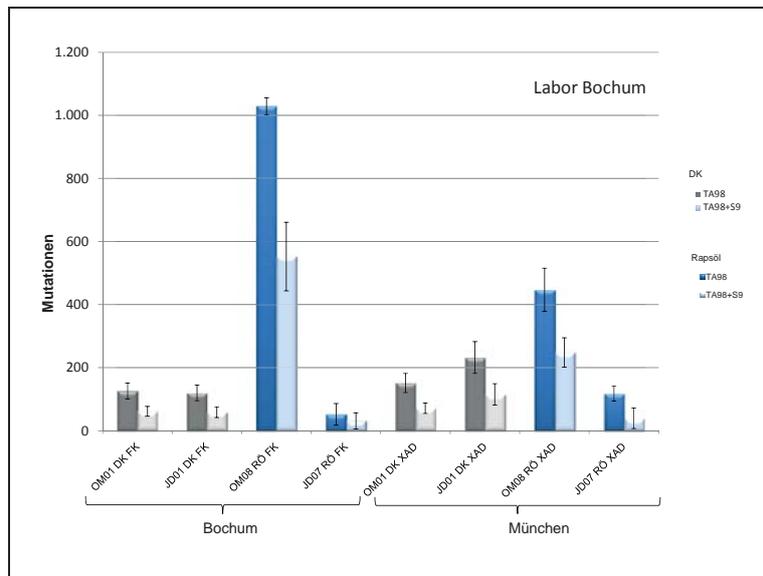


Abbildung 26: Darstellung der Mutationen von Dieselkraftstoff (DK) und Rapsölkraftstoff (RÖ) im Ames-Test mit dem Stamm TA98 in Abhängigkeit der beiden Probenahmesysteme (FK vs. XAD) und der beiden Motoren (OM vs. JD). Die Versuche wurden im Labor an der Universität Bochum durchgeführt.

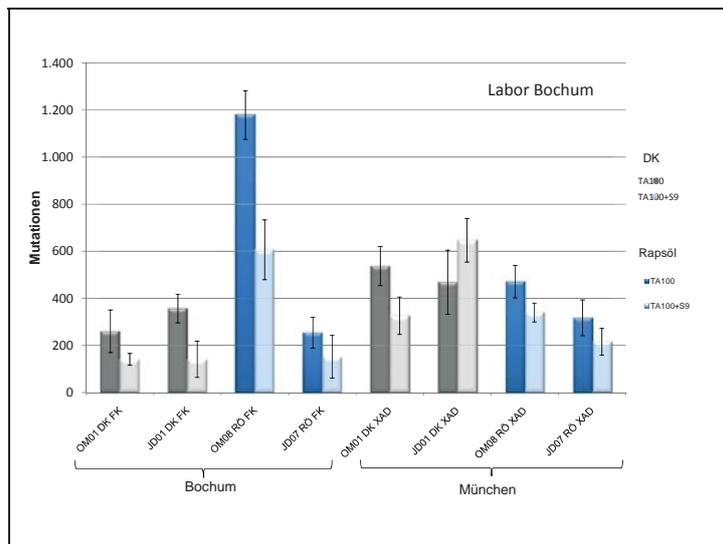


Abbildung 27: Darstellung der Mutationen von Dieselkraftstoff (DK) und Rapsölkraftstoff (RÖ) im Ames-Test mit dem Stamm TA100 in Abhängigkeit der beiden Probenahmesysteme (FK vs. XAD) und der beiden Motoren (OM vs. JD). Die Versuche wurden im Labor an der Universität Bochum durchgeführt.

Der Einfluss der beiden Labors auf die Ergebnisse ist gering. Deutlich ist zu erkennen, dass die Probenahme (FK vs. XAD) einen Effekt hat, die Ergebnisse jedoch identische Trends zeigen. Haupteinflussfaktor jedoch ist ganz eindeutig der verwendete Motor. Während der Serienmotor eine hohe Mutagenität der Abgase beim Betrieb mit Rapsöl verursacht, ist der technisch an den Kraftstoff angepasste Motor in der Lage die Mutagenität im Rapsölbetrieb auf ein sehr niedriges Niveau zu senken, das noch unterhalb der Mutagenität im DK-Betrieb liegt.

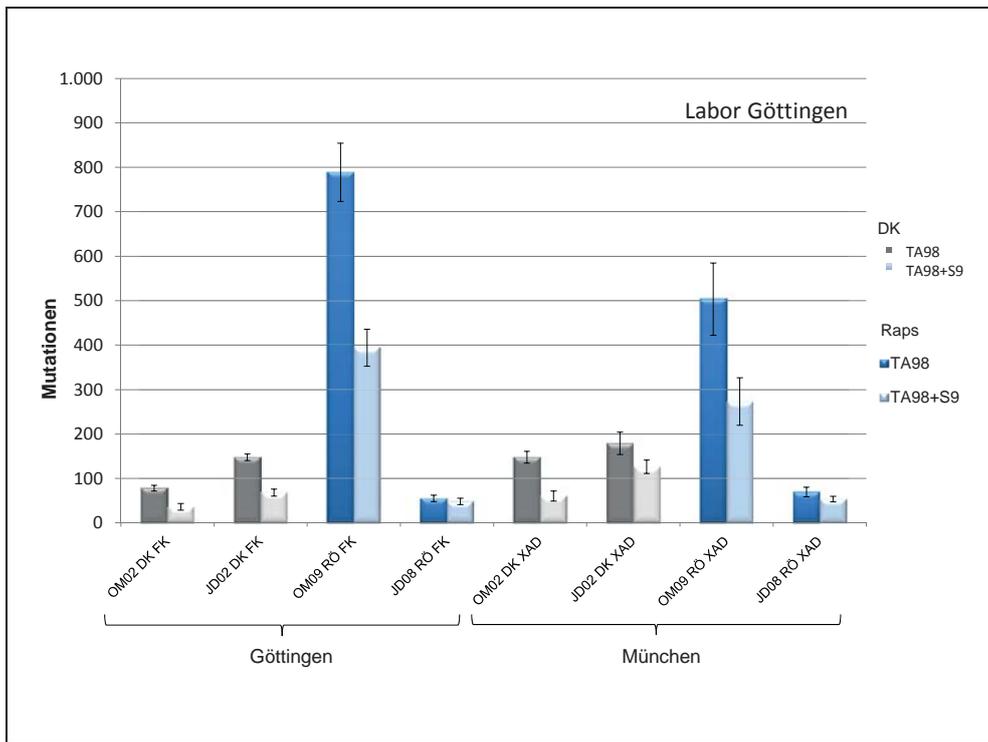


Abbildung 28: Darstellung der Mutationen von Dieselkraftstoff (DK) und Rapsölkraftstoff (RÖ) im Ames-Test mit dem Stamm TA98 in Abhängigkeit der beiden Probenahmesysteme (FK vs. XAD) und der beiden Motoren (OM vs. JD). Die Versuche wurden im Labor an der Universität Göttingen durchgeführt.

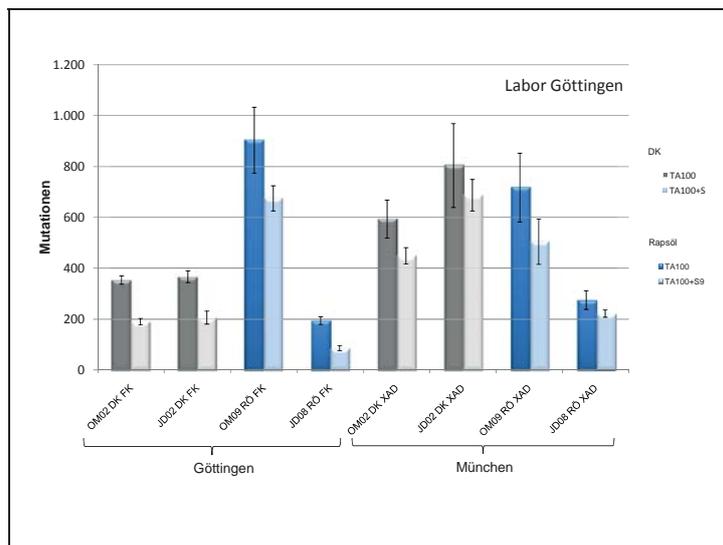


Abbildung 29: Darstellung der Mutationen von Dieselkraftstoff (DK) und Rapsölkraftstoff (RÖ) im Ames-Test mit dem Stamm TA100 in Abhängigkeit der beiden Probenahmesysteme (FK vs. XAD) und der beiden Motoren (OM vs. JD). Die Versuche wurden im Labor an der Universität Göttingen durchgeführt.

Für den Endbericht wurden die einzelnen Ergebnisse aller zusammengehörigen Testläufe aus beiden Labors auf das Abgasvolumen bezogen und dann gemeinsam ausgewertet. Die Gesamtergebnisse der jeweils fünf im Ames-Test ausgewerteten Parallelproben zeigen die folgenden vier Abbildungen. Es sind jeweils die Ergebnisse der Mutagenitätsanalysen der Arbeitsgruppe TUM denen der Arbeitsgruppe TI und IPA gegenübergestellt (Abbildungen Abbildung 30-Abbildung 33). Die Abbildung 30 und Abbildung 31 zeigen dabei die Ergeb-

nisse am EURO III NFZ Motor (OM 906 LA), während die Abbildung 32 und Abbildung 33 die Resultate am Tier III / EU 3A Motor (JD 6068 HL 481) darstellen.

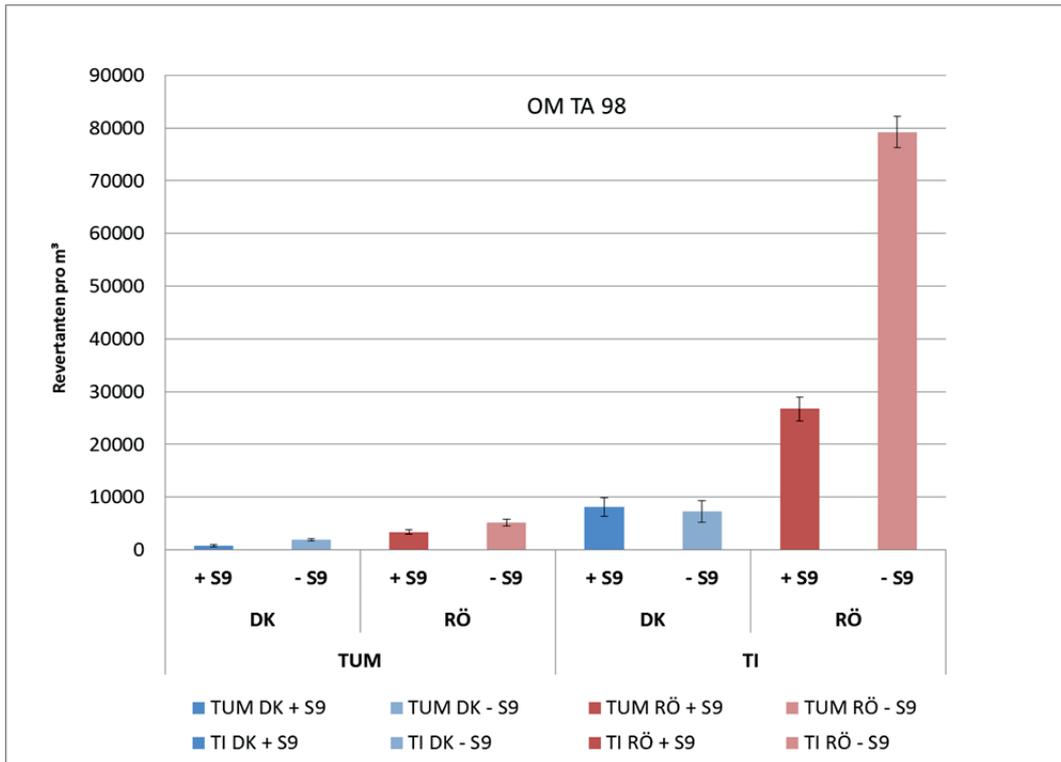


Abbildung 30: Mutationen pro m³ Abgas im Stamm TA98 durch die Verbrennung von Diesekraftstoff (DK) und Rapsölkraftstoff (RÖ) im EURO III NFZ Motor (OM 906 LA) in Abhängigkeit von beiden Probenahmesystemen (TUM vs. TI).

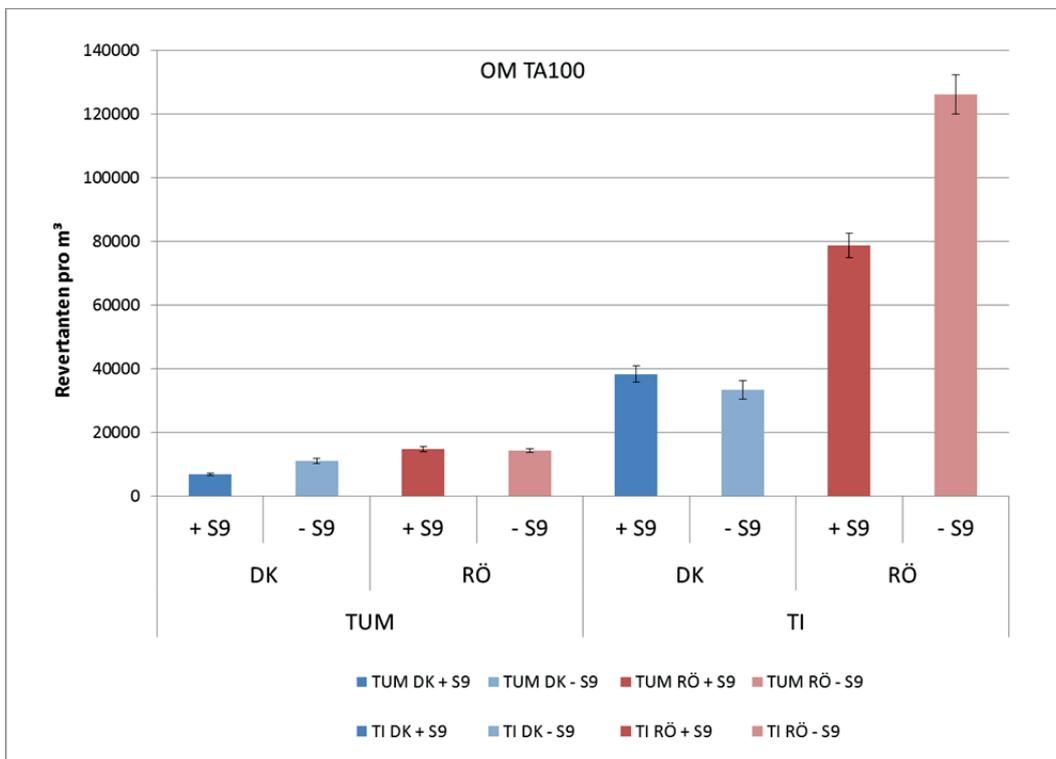


Abbildung 31: Mutationen pro m³ Abgas im Stamm TA100 durch die Verbrennung von Diesekraftstoff (DK) und Rapsölkraftstoff (RÖ) im EURO III NFZ Motor (OM 906 LA) in Abhängigkeit von beiden Probenahmesystemen (TUM vs. TI).

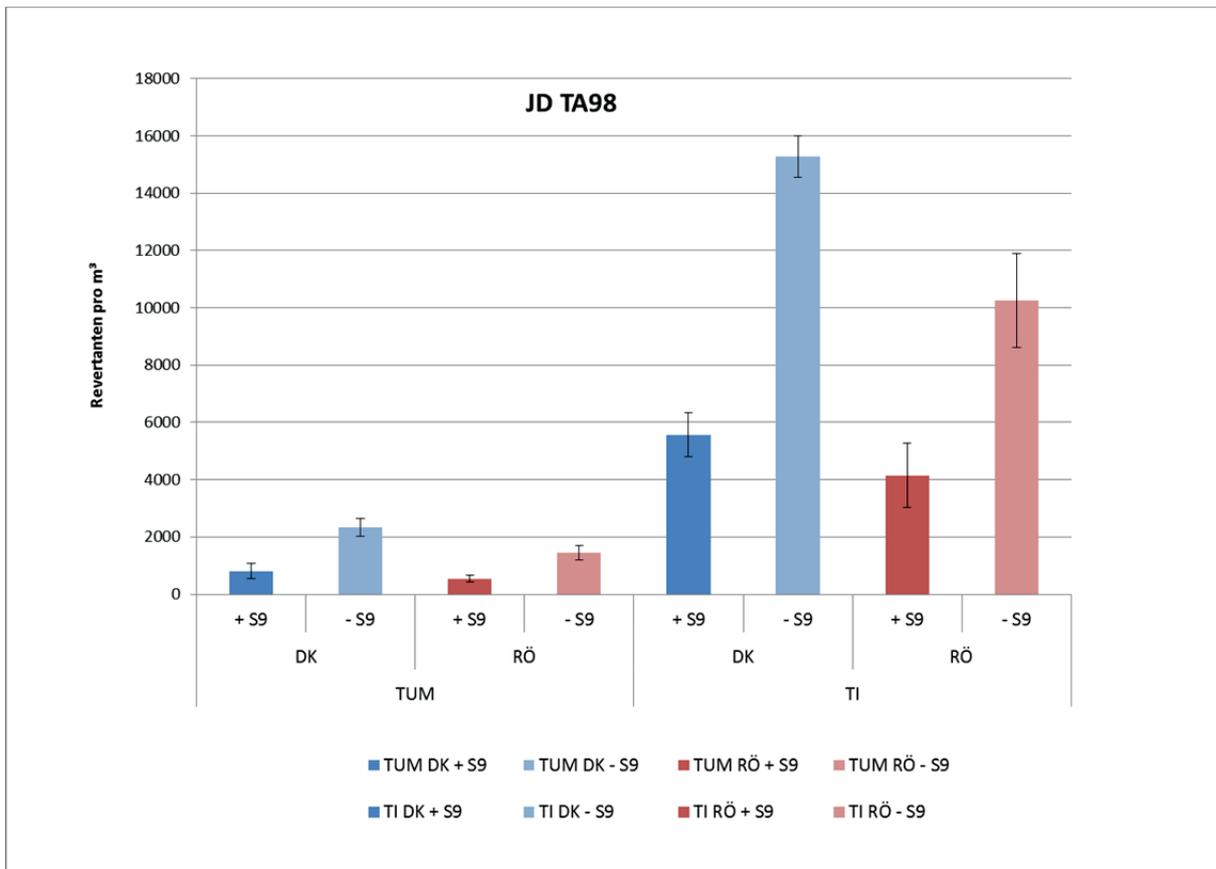


Abbildung 32: Mutationen pro m³ Abgas im Stamm TA98 durch die Verbrennung von Dieseldkraftstoff (DK) und Rapsölkraftstoff (RÖ) im Tier III / EU 3A Motor (JD 6068 HL 481) in Abhängigkeit von beiden Probenahmesystemen (TUM vs. TI).

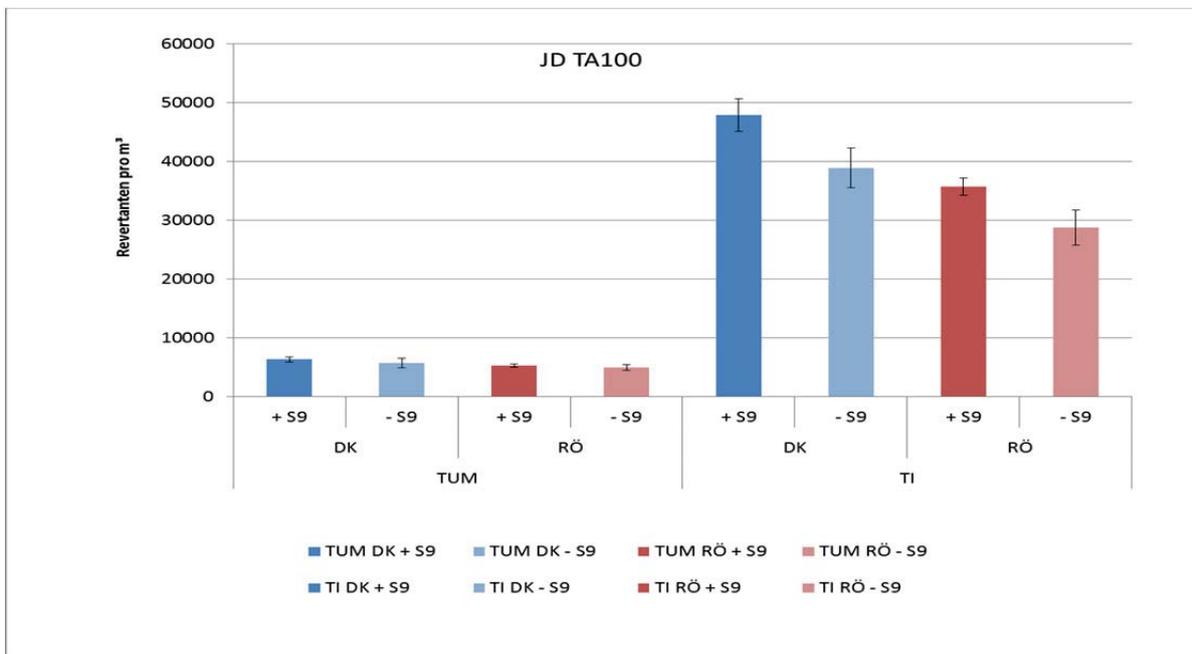


Abbildung 33: Mutationen pro m³ Abgas im Stamm TA100 durch die Verbrennung von Dieseldkraftstoff (DK) und Rapsölkraftstoff (RÖ) im Tier III / EU 3A Motor (JD 6068 HL 481) in Abhängigkeit von beiden Probenahmesystemen (TUM vs. TI).

Im Folgenden sind die Ergebnisse der PAK-Analysen der Emissionen des Tier III / EU 3A Traktormotors (JD) und des EURO III NFZ Motors (OM) in Abhängigkeit von den beiden parallel verwendeten Probenahmesystemen des TI (FK) und der TUM (XAD) dargestellt.

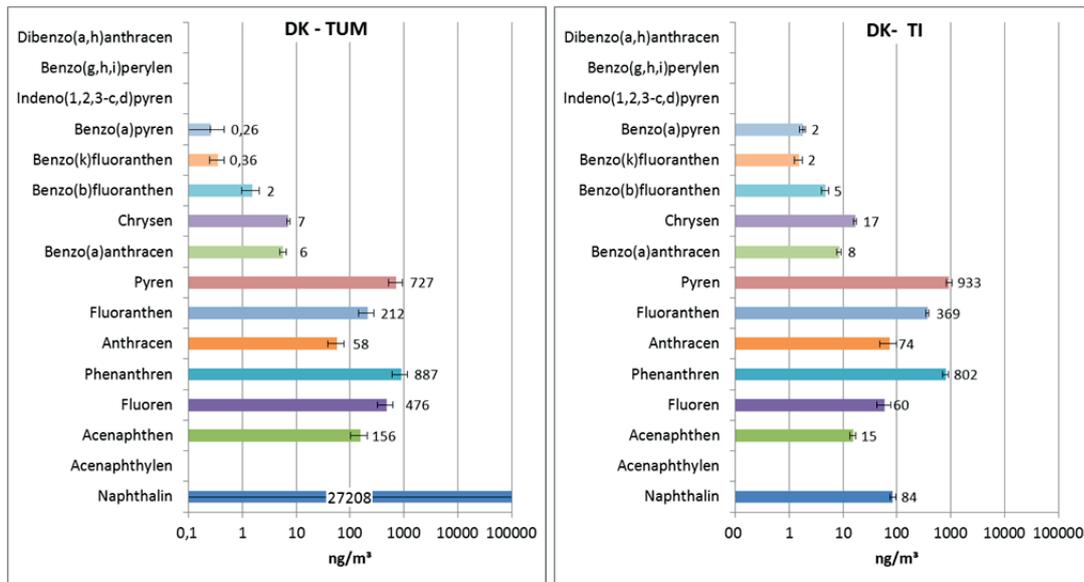


Abbildung 34: PAK-Emissionen pro m³ Abgas bei der Verbrennung von Dieselkraftstoff (DK) im Tier III / EU 3A Motor (JD 6068 HL 481) in Abhängigkeit von beiden Probenahmesystemen (TUM vs. TI).

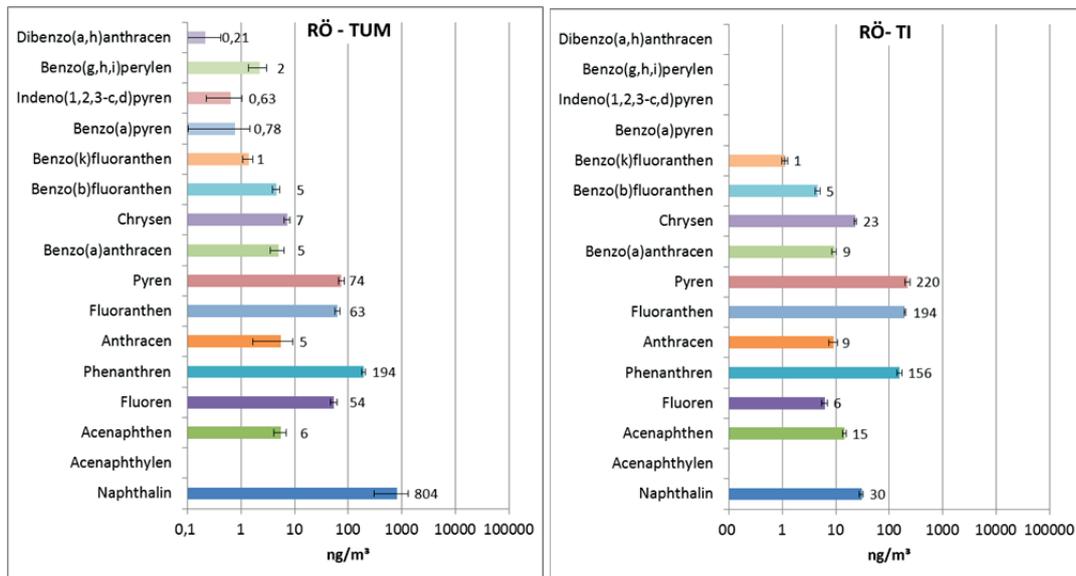


Abbildung 35: PAK-Emissionen pro m³ Abgas bei der Verbrennung von Rapsölkraftstoff (RÖ) im Tier III / EU 3A Motor (JD 6068 HL 481) in Abhängigkeit von beiden Probenahmesystemen (TUM vs. TI). Untersucht wurden 5 von insgesamt 9 Rapsölproben.

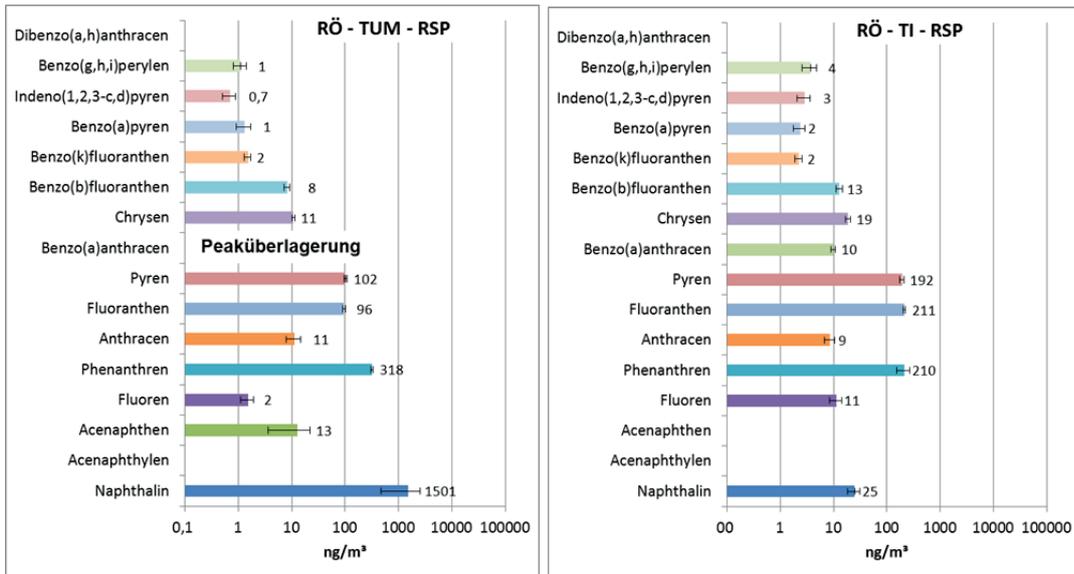


Abbildung 36: PAK-Emissionen pro m³ Abgas bei der Verbrennung von Rapsölkraftstoff (RÖ) im Tier III / EU 3A Motor (JD 6068 HL 481) in Abhängigkeit von beiden Probenahmesystemen (TUM vs. TI). Untersucht wurden die 4 Rückstellproben.

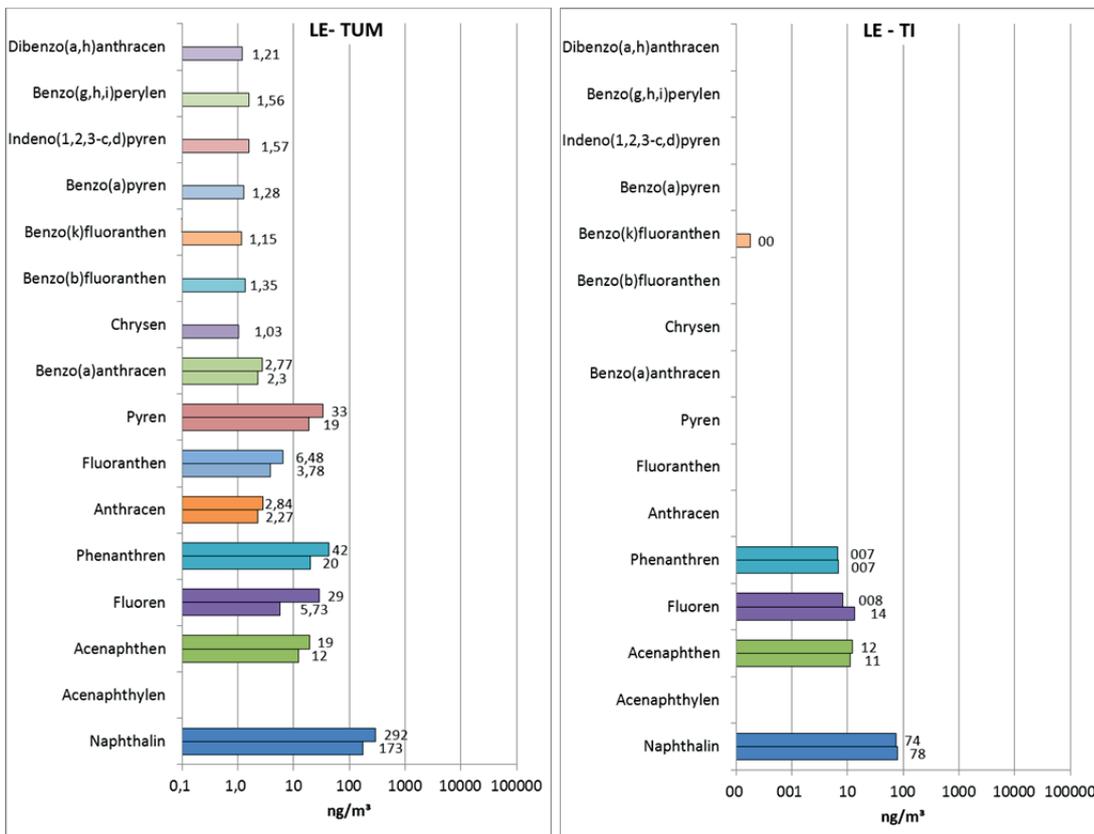


Abbildung 37: PAK-Emissionen pro m³ Leerprobe. Die beiden Leerproben wurden nach der Messung von JD 05 DK (obere Balken) und JD 12 RÖ (untere Balken) genommen.

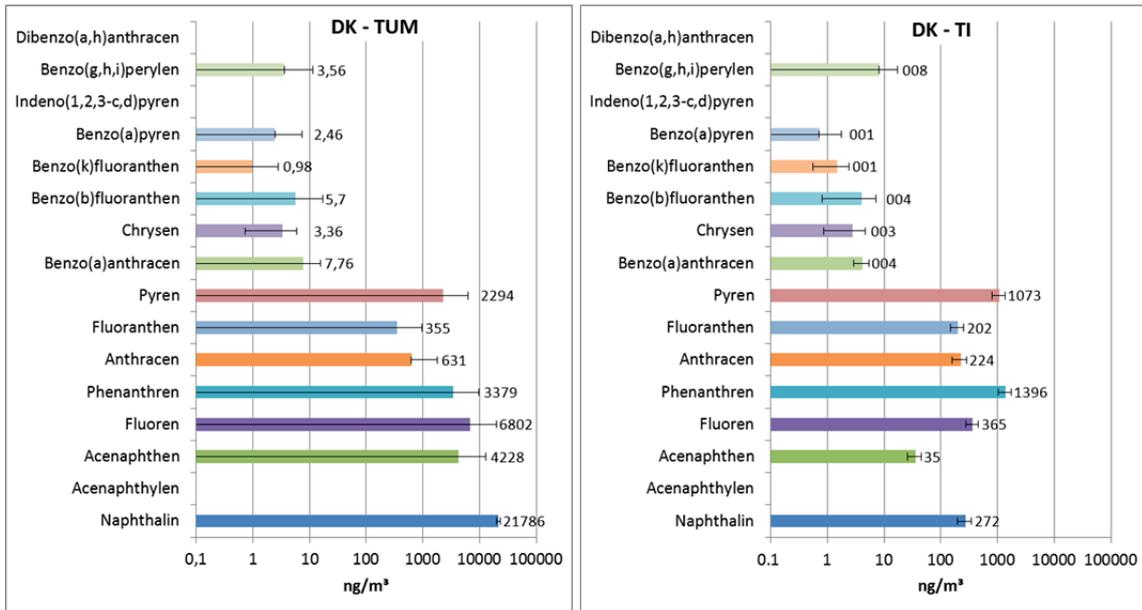


Abbildung 38: PAK-Emissionen pro m³ Abgas bei der Verbrennung von Dieselmotorkraftstoff (DK) im EURO III NFZ Motor (OM 906 LA) in Abhängigkeit von beiden Probenahmesystemen (TUM vs. TI).

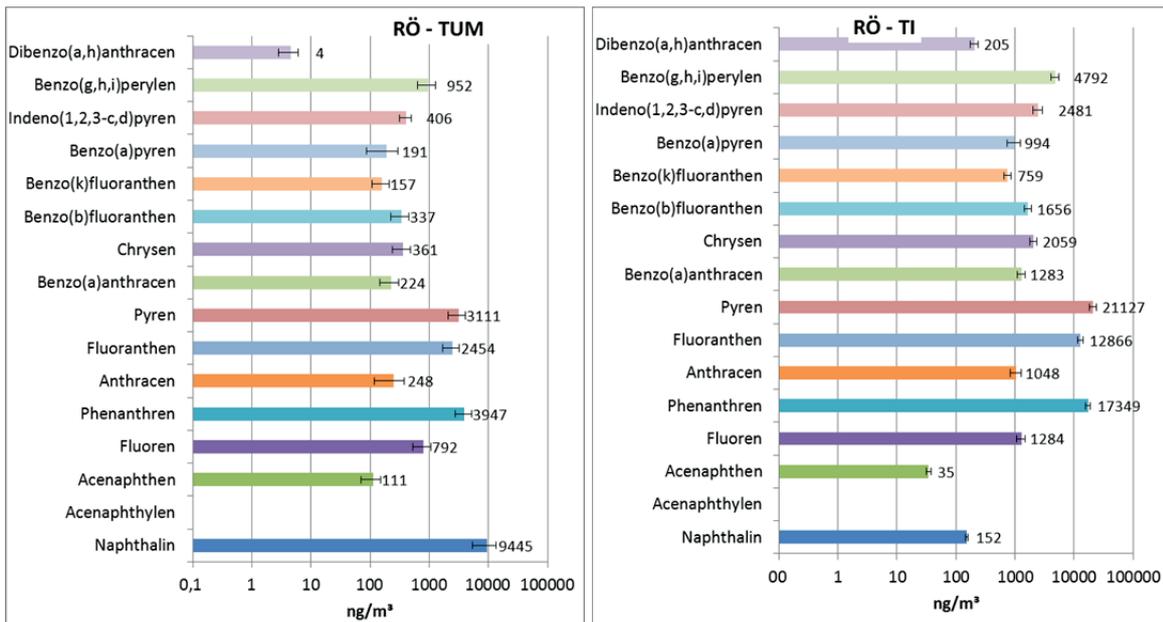


Abbildung 39: PAK-Emissionen pro m³ Abgas bei der Verbrennung von Rapsölmotorkraftstoff (RÖ) im EURO III NFZ Motor (OM 906 LA) in Abhängigkeit von beiden Probenahmesystemen (TUM vs. TI).

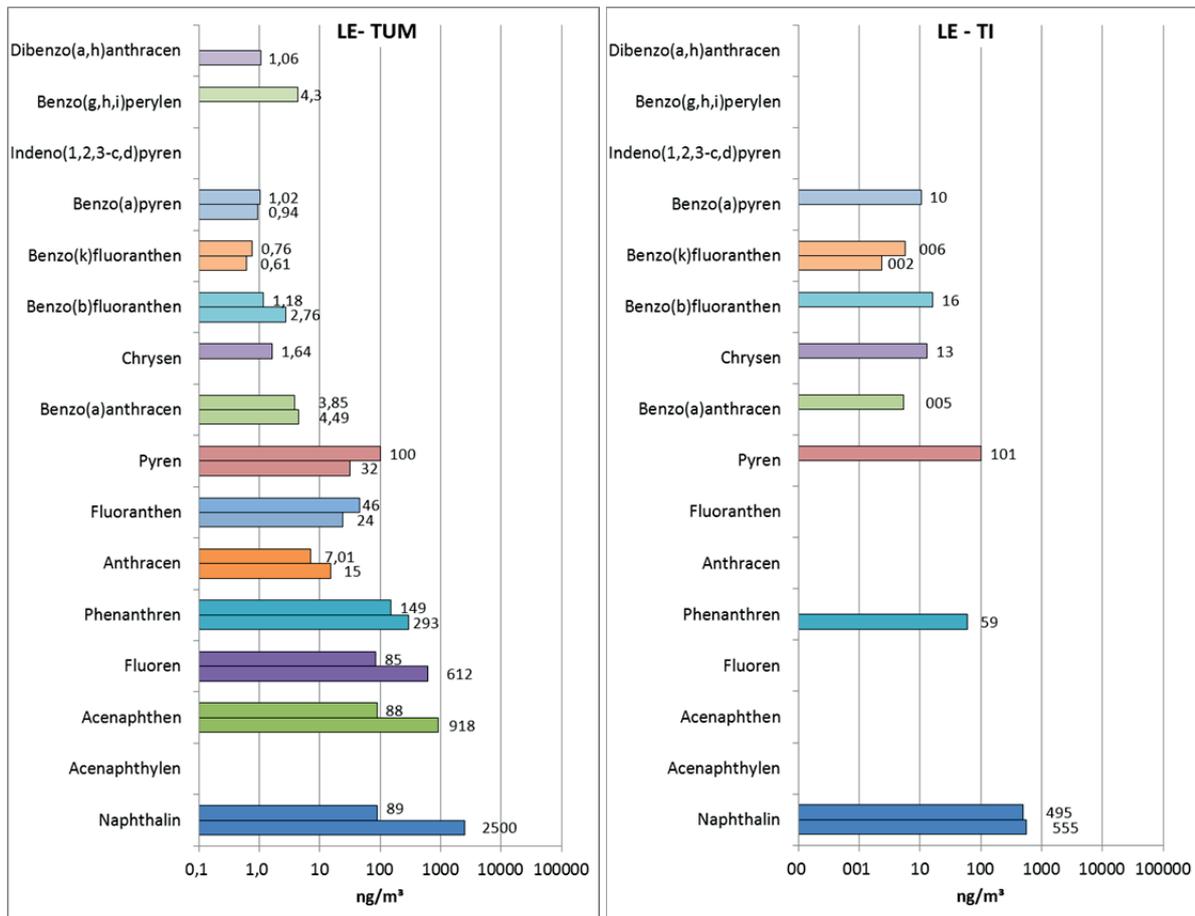


Abbildung 40: PAK-Emissionen pro m³ Leerprobe. Die beiden Leerproben wurden nach der Messung von OM 08 RÖ (obere Balken) und OM 14 RÖ (untere Balken) genommen.

4. ZUSAMMENFASSUNG

Ausgangspunkt des Projekts waren Ergebnisse einer Studie, die beim Betrieb eines herkömmlichen Euro III-NFZ-Motors mit Rapsölkraftstoff (RÖ) erheblich höhere Emissionen von mutagenen Stoffen im Vergleich zu Dieselmotoren (DK) ergab (Bünger et al. 2007). Im Gegensatz dazu fanden Blassnegger et al. im Jahr 2009 bei Untersuchungen eines Schleppermotors keine erhöhte Mutagenität bei der Verbrennung von RÖ im Vergleich zu DK. Ziel dieser Studie war, zu ermitteln, ob die unterschiedlichen Ergebnisse durch die unterschiedlichen Probenahmesysteme oder durch die unterschiedlichen Motoren hervorgerufen wurden.

Im Rahmen des Projektes „Vergleich zweier Entnahmesysteme zur Probenahme zur Mutagenitätsanalysen“ wurden die Probenahmeapparaturen des Thünen-Instituts (TI) und der Technischen Universität München (TUM) vergleichend an den beiden schon in den Vorstudien benutzten Dieselmotoren getestet. Diese Motoren waren ein modifizierter Tier III/EU 3A JohnDeere-Schleppermotor (JD 6068 HL 481) und ein serienmäßiger EURO III Mercedes-Benz-NFZ-Motor (OM 906 LA). Während der Probenahmen wurden parallel die Messungen der limitierten Abgaskomponenten Partikelmasse (PM), flüchtige Kohlenwasserstoffe (HC), Kohlenmonoxid (CO) und Stickoxide (NO_x) durchgeführt. Bei jedem Motor wurden jeweils Zyklen (NRSC und ESC) mit DK und RÖ gefahren. Die mit den beiden zu prüfenden Probenahmeapparaturen gesammelten Emissionen wurden aufgearbeitet. Mittels des bakteriellen Rückmutationstests (OECD-Guideline 471, Ames-Test) wurde die Mutagenität bestimmt. Alle Tests wurden mit den Teststämmen TA98 und TA100 mit und ohne Bioaktivierungsschritt für promutagene Substanzen durchgeführt. Chemisch analytisch wurden die promutagenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) vermessen. Um Messfehler auszuschließen, wurden die Analysen in zwei unabhängigen Laboratorien parallel durchgeführt und die Proben inkl. Probenvorbereitung gegenseitig verglichen.

Die Messungen der limitierten Abgaskomponenten an beiden Motoren belegten die bereits vorhandenen Erfahrungswerte. Für den NFZ-Motor ergab sich ein Anstieg der Emissionen von NO_x , HC und PM beim RÖ gegenüber DK, während CO erniedrigt war. Die Emissionen des Schleppermotors zeigten einen leichten Anstieg für NO_x und PM bei RÖ-Betrieb und niedrigere Werte für CO und HC.

Während die Bestimmung der Mutagenität und die PAK-Analysen der kreuzweise zwischen den Laboratorien ausgetauschten Proben insgesamt gut korrelierten, ergaben sich quantitative und qualitative Unterschiede durch die beiden eingesetzten Entnahmesysteme. So konnten mit dem Probenahmesystem der TUM höhere Konzentrationen der leichter flüchtigen PAK detektiert werden. Die Probenahme mit dem System des TI ergibt in der Relation leicht höhere Konzentrationen der schwerflüchtigen und stärker mutagenen PAK. Der Schleppermotor weist für beide Kraftstoffemissionen ähnliche Konzentrationen an PAK auf. Jedoch konnten auch für diese Messreihe die o.g. beschriebenen Unterschiede der Entnahmesysteme festgestellt werden.

Leerproben, die zwischen dem Prüfstandsbetrieb bei abgeschaltetem Motor (Schleppermotor) bzw. aus der Ansaugluft (NFZ-Motor) als Kontrollproben erzeugt wurden, ergaben hinsichtlich PAK höhere Werte für beide Motoren als zu erwarten war, so dass offenbar durch Memoryeffekte (z.B. Verbrennungsreste im abgeschalteten Motor) sowohl mit PAK als auch mit Mutagenität in derartigen Proben zu rechnen ist.

Der Teststamm TA98 zeigte für den NFZ-Motor eine mehrfach erhöhte Mutagenität für RÖ im Vergleich zu DK. Im weniger sensitiven Stamm TA100 war dieser Effekt ebenfalls deutlich zu beobachten. Bei der Untersuchung der Proben, die mit dem Schleppermotor erzeugt wurden, trat dieses Phänomen nicht auf, aber es wurde eine geringfügige Erhöhung der Muta-

genität für DK beobachtet. Der mit RÖ betriebene NFZ-Motor emittierte deutlich höhere Mengen an PAK im Vergleich zu DK.

Die Ergebnisse des Ames-Tests belegten für die Laboratorien Bochum/Göttingen und München eine sehr gute Übereinstimmung. Einflüsse die durch die unterschiedlichen Handhabungen bei der Durchführung der gesamten Untersuchungsmethodik auf das Ergebnis entstehen können, können somit vernachlässigt werden.

Die vorherigen Ergebnisse von Blassnegger et al. 2009 wurden bestätigt.

5. SCHLUSSFOLGERUNGEN

Vergleich der Motoren

Die im Vergleich zu DK erhöhte Mutagenität der Emissionen bei Verbrennung von RÖ im serienmäßigen NFZ-Motor (Bünger et al. 2007) wurde ebenso bestätigt, wie die Vermeidung dieses Effekts durch Anpassung des Schleppermotors mit einem Pflanzenölsystem, welches in Kooperation mit dem Schleppermotorhersteller (John Deere) entwickelt wurde (Blassnegger et al. 2009).

Vergleich der Entnahmesysteme

Die getesteten Entnahmesysteme besitzen individuelle Ausprägungen bei der Selektivität der relevanten Abgaskomponenten. Das Probenahmesystem des TI erzielt eine signifikant höhere Gesamtmasse an PAK vorwiegend im Bereich der partikelgebundenen PAK. Im direkten Vergleich dazu erwies sich die Probenahmeapparatur der TUM als sensitiver im Bereich der leichtflüchtigen PAK und ergab einen deutlich höheren Gehalt an ein- bis dreikernigen PAK im Analytenmuster. Das TUM-Entnahmesystem erzeugt dazu allerdings in vergleichbarer Zeit etwa das 10-fache Probenvolumen. Die Mutagenität der Proben liegt im direkten Vergleich tendenziell im Trend der PAK-Befunde. Bei den durchgeführten Analysen wurden aber mit der Probenahmeapparatur des TI stärkere mutagene Effekte nachgewiesen als für das Entnahmesystem der TUM. Die Ursache ist aufzuklären. Mögliche Ursache könnte die sekundäre Erzeugung von mutagenen PAK im Sammelsystem des TI sein.

Leerproben und Versuchsdesign

Bei den Messungen am Tier III / EU 3A Schleppermotor wurde die Luft für die Entnahme der Leerproben durch den heißen Motor gezogen. Hierbei kann es zur Desorption von angelagerten Verbindungen gekommen sein.

Bei den Messungen am EURO III NFZ Motor (OM 906 LA) wurden beide Leerproben nach der Messung von Rapsölproben genommen. Da die Rapsölproben sehr hoch belastet waren, kann es durch unzureichende Reinigung im Falle des TI-Probenahmesystemes zu Verschleppungen in die Leerproben gekommen sein.

Insofern ist den Leerproben und dem Design von Messkampagnen besondere Aufmerksamkeit zu schenken, da derartige Prozedere bislang weder festgelegt noch harmonisiert worden sind.

Arbeitsablauf

Normalerweise werden bei den Messungen der Arbeitsgruppe TI die Mutagenitätsproben und die PAK-Proben getrennt voneinander extrahiert und aufgearbeitet. Dadurch entfällt die Aufteilung der Proben nach der Extraktion, wodurch die Anzahl der Glasgeräte, die mit den Proben in Kontakt kommen, reduziert wird. Hierdurch wird das Risiko der Verschmutzung von Proben reduziert.

6. HANDLUNGSBEDARF

6.1. Erfassung der motorischen Einflussgrößen auf Mutagenität und PAK

Die Untersuchungen in diesem Projekt zeigten, dass motorische Parameter Einflussgrößen für die Mutagenität und PAK in Kraftstoffemissionen darstellen können. Untersuchungen zur Definition der Hauptparameter, welche das größte Einflusspotenzial besitzen, werden daher empfohlen.

6.2. Entwicklung einer standardisierten Probenahme für die wirkungsorientierte und chemische Analyse von Fahrzeugemissionen

Aufgrund der signifikanten qualitativen und quantitativen Unterschiede der beiden Entnahmesysteme, die beide grundsätzlich jedoch zur Sammlung von PAK und Mutagenität aus Kraftstoffemissionen geeignet sind, ist für die Durchführung zukünftiger Untersuchungen zur stofflichen und wirkungsorientierten Entnahme von Abgasen aus Kraftfahrzeugen eine Harmonisierung und ggf. Normung der Vorgehensweise erforderlich. Die eingesetzten Entnahmen besitzen in unterschiedlichen Bereichen Vor- und Nachteile, die es nur bedingt ermöglichen, vergleichbare bzw. absolute Aussagen über Konzentration und Effekte der analysierten Komponenten zu treffen. Deshalb erscheint es notwendig, dass Tests durchgeführt werden, nach denen abgesteckt werden kann, wie die Vorteile der Entnahmesysteme sinnvoll zusammengeführt werden können und vorhandene Schwachstellen unterbunden werden. Zielsetzung ist ein robustes und im Hinblick auf die Nachweisbarkeit leistungsstarkes Probenahmeverfahren zu entwickeln - bestehend aus einer exakt zu beschreibenden Apparatur und einer Standardprozedur (SOP) zur Probenahme -, welches verlässliche Abschätzungen über die Inhaltsstoffe von Kraftstoffen und deren Wirkungen in biologischen Kurzeittests ermöglicht.



7. LITERATURHINWEISE

- Ames BN, Lee FD, Durston WE (1973): An improved bacterial test system for the detection and classification of mutagens and carcinogens. *Proc Natl Acad Sci USA* 70, 782 - 786
- Ames BN, McCann J, Yamasaki E (1975): Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian-microsome mutagenicity test. *Mutat Res* 31, 347 - 363
- Blassnegger, J.; Urbaneck, M.; Wörgetter, M.; Knauer, M; Kunze, J.; Nießner, G.; Schramm, K.-W.; Geringer, B.: Endbericht zum Projekt BioE Untersuchung: „Emissionen bei der motorischen Verbrennung von Biokraftstoffen und Kraftstoffmischungen“; Fachagentur nachwachsende Rohstoffe; FKZ 114-50.10.0077/07-E; 2009
- Brasser, T., Bahadir, M., Schramm, K.-W.: Erprobung und Anpassung ökotoxikologischer Methoden zur Bewertung UTD-relevanter Abfalleluat. Endbericht 1998.
- Bünger J, Krahl J, Munack A, Ruschel Y, Schröder O, Emmert B, Westphal G, Müller M, Hallier E, Brüning T (2007) Strong mutagenic effects of diesel engine emissions using vegetable oil as fuel. *Arch Toxicol* 81, 599-603
- Bünger J, Müller MM, Krahl J, Baum K, Weigel A, Hallier E, Schulz TG (2000): Mutagenicity of diesel engine particles from two fossil and two plant oil fuels. *Mutagenesis* 15, 391 - 397
- Claxton LD (1983): Characterization of automotive emissions by bacterial mutagenesis bioassay: a review. *Environ Mutagen* 5, 609 – 631
- Claxton LD, Creason J, Leroux B, Agurell E, Bagley S, Bryant DW, Courtois YA, Douglas G, Clare CB, Goto S, Quillardet P, Jagannath DR, Kataoka K, Mohn G, Nielsen PA, Ong T, Pederson TC, Shimizu H, Nylund L, Tokiwa H, Vink GJ, Wang Y, Warshawsky D (1992) Results of the IPCS collaborative study on complex mixtures. *Mutat Res* 276, 23 - 32
- Jacob, J.: The significance of polycyclic aromatic hydrocarbons as environmental carcinogens; *Pure & Appl. Chem.* 68, 301-308 (1996)
- Krewski D, Leroux BG, Creason J, Claxton L (1992): Sources of variation in the mutagenic potency of complex chemical mixtures based on the Salmonella / microsome assay. *Mutat Res* 276, 33 – 59
- Maron DM, Ames BN (1983): Revised methods for the Salmonella mutagenicity test. *Mutat Res* 113, 173 – 215
- Maron DM, Katzenellenbogen J, Ames BN (1981): Compatibility of organic solvents with the Salmonella microsome test. *Mutat Res* 88, 343 - 350
- Maron, D.M.; Ames, B.N.: Revised methods for the Salmonella Mutagenicity Test; *Mutation Res.*, 1983, 113, 173-215
- Matsushima T, Sawamura M, Hara K, Sugimura T: A safe substitute for polychlorinated biphenyls as an inducer of metabolic activation system; in: *In vitro metabolic activation in mutagenesis testing*; hrsg. v. Serres FJ, Fouts JR, Bend JR, Philpot RM; Elsevier/North-Holland, Amsterdam 1976, 85 - 88
- Nisbet, C., LaGoy, F.: Toxic Equivalency Factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Reg. Toxicol. Pharmacol.* 16, 290-300 (1992)
- Niu J., Jingwen Chen, Dieter Martens, Xie Quan, Fenglin Yang, Antonius Kettrup, Karl-Werner Schramm, 2003. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons absorbed to spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) needles under sunlight irradiation. *Environ. Pollut.*, 123(1): 39-45 (2003)
- OECD: Guideline for testing of chemicals 471, bacterial reverse mutation test, 1997
- Siak JS, Chan JL, Lee PS (1981): Diesel particulate extracts in bacterial test systems. *Environ Int* 5, 243 – 248
- Stalder K, Gerhard V, Frohmann H, Krahl J: Zytotoxizität und Mutagenität von Dieselruß bei Verwendung von Rapsölmethylester als Kraftstoff; in: *Verh Dt Ges Arbeitsmed*; hrsg. v. Triebig G, Stelzer O; Gentner Verlag, Stuttgart 1993, 75 – 78
- Telli-Karakoc, F., Tolun, L., Henkelmann, B., Klimm, C., Okay, O., Schramm, K.-W.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) distributions in the Bay of Marmara sea: Izmit Bay. *Environ. Pollut.* 119, 383-397 (2002)
- VDI –Deutsches Institut für Normung: 3499, Blatt 3



Bildnachweis für Buchumschlag:

U1: photocase.de | owik2 | gordonBelow

U4: photocase.de | crocodile

8. DATENSÄTZE

Diesel Fuel				Data Sheet	
CEC Diesel		(CEC-Diesel (OMV))		AVL # 20504	
Tank No.	12	Available from	06.10.2009	Available till	21.02.2012
Fuel Line No 9					
Cetano Number	53,1	ASTM D-68 3			
Cetano Index	52,9	ASTM D-9 6			
Density (15 °C)	0,835 [g/cm ³]	EN 12185			
Net Calorific Value	43097 [kJ/kg]	DIN 51900			
Distillation		ISO 3405			
IBP	172 [°C]				
10%	218 [°C]				
20%	[°C]				
30%	[°C]				
50%	273 [°C]				
70%	[°C]				
80%	[°C]				
90%	331 [°C]				
95%	347 [°C]				
FBP	361 [°C]				
FAME	[Vol%]				
Aromatics					
Total	23,5 [Mass%]	IP 391			
Mono-	20,9 [Mass%]				
Poly-	2,6 [Mass%]				
CFPP	-26 [°C]	EN 116			
Cloudpoint	-8 [°C]	EN 23015			
Pourpoint	[°C]				
Viscosity (40 °C)	2,55 [mm ² /s]	ISO 3104			
Composition					
Carbon	86,4 [Mass%]				
Hydrogen	13,6 [Mass%]	H_C	1,88 [-]		
Oxygen	[Mass%]	O_C	[-]		
Nitrogen	[Mass%]	N_C	[-]		
Water	[Mass%]	W_C	[-]		
Total Sulfur	9 [ppm]	S_C	[-]		
TEST Bed Constants					
FD_TYPE	21 [-]	FD_RTM_C	0,86400 [-]		
FD_ID	AVL # 20504 [-]	FD_RTM_H	0,13600 [-]		
FD_RHO 15	0,835 [g/cm ³]	FD_RTM_O	[-]		
FD_AFS	14,61 [-]	FD_RTM_N	[-]		
FD_NCALV	43097 [kJ/kg]	FD_RTM_W	[-]		
FD_RT_HC	1,88 [-]	FD_RTM_S	0,00001 [-]		

#

02.04.12

**Tabelle 14:** Kopie des Analyseprotokolls des Dieselmotortreibstoffs

Eigenschaft	Einheit	Grenzwerte		Lieferung 10/10 Analyse 02/11
		Min.	Max	
Dichte (15 °C)	kg/m ³	900	930	919,8
Flammpunkt P.-M.	°C	220		253
Kin. Viskosität (40 °C)	mm ² /s		36,0	35,66
Heizwert, unterer	kJ/kg	36000		36896
Cetanzahl		39		39,3
Koksrückstand n. C.	Gew. %		0,4	0,22
Iodzahl	gr Iod/100gr	95	125	108
Schwefelgehalt	mg/kg		10,0	1,8
Gesamtverschmutzung	mg/kg		24	33
Säurezahl	mg KOH/g		2,0	0,041
Oxidationsstabilität	h	6,0		9,3
Phosphorgehalt	mg/kg		12	<0,5
Erdalkaligehalt	mg/kg		20	<0,5
Oxidasche	Gew. %		0,01	<0,05
Wassergehalt	mg/kg		750	160
Refractive Index				
freie Fettsäure	%			
Peroxid Zahl	meq. O2/kg			

Tabelle 15: Analysedaten Rapsölkraftstoff

12:0 Laurin-Säure	<0,1
14:0 Myristin-	<0,1
16:0 Palmitin-	4,7
16:1 Palmitolein-	0,3
18:0 Stearin-	1,8
18:1 Öl-	62,7
18:2 Linol-	19,8
18:3 Linolen-	7,8
20:0 Arachin-	0,6
20:1 Gadolein-	1,3
22:0 Behen	0,3
22:1 Eruca-	0,3
24:0 Lignocerin-	0,1
24:1 Nervon-	0,1



Ergebnisse aus den Messungen mit dem Euro III NFZ Motor

Tabelle 16: Ergebnisse Ames-Test vom TA 98 (Testsystem TUM)

Probennummer	m³	S9	Revertanten pro m³	Std.- Abweichung
OM01DK	37	mit	156	25.74
		ohne	441	55.33
OM02DK	33	mit	176	34.67
		ohne	457	55.34
OM03DK	35	mit	274	37.93
		ohne	311	42.50
OM04DK	29	mit	432	175.09
		ohne	716	53.83
OM05DK	28	mit	162	7.39
		ohne	660	81.51
OM06RÖ	Rückstellprobe			
OM07RÖ	Rückstellprobe			
OM08RÖ	30	mit	1042	141.53
		ohne	2107	189.47
OM09RÖ	32	mit	919	50.10
		ohne	1548	84.13
OM10RÖ	30	mit	864	125.24
		ohne	868	257.37
OM11RÖ	29	mit	448	17.59
		ohne	1036	91.67
OM12RÖ	Rückstellprobe			
OM13RÖ	Rückstellprobe			
OM14RÖ	31	mit	558	65.77
		ohne	903	160.41
OM15RÖ	Rückstellprobe			
OM16LE	44	mit	92	49.39
		ohne	127	16.83
OM17LE	41	mit	58	10.04
		ohne	90	50.95



Tabelle 17: Ergebnisse Ames-Test vom TA 98 (Testsystem TI)

Probennummer	m³	S9	Revertanten pro m³	Std.- Abweichung
OM01DK	4,55	mit	2370	563.50
		ohne	1928	782.74
OM02DK	4,55	mit	1823	475.33
		ohne	1719	502.40
OM03DK	4,55	mit	1823	119.37
		ohne	1354	352.37
OM04DK	4,55	mit	2422	457.88
		ohne	1615	547.01
OM05DK	4,55	mit	1797	586.51
		ohne	2449	325.34
OM06RÖ	Rückstellprobe			
OM07RÖ	Rückstellprobe			
OM08RÖ	4,55	mit	7085	1246.23
		ohne	20161	1074.30
OM09RÖ	4,55	mit	6616	119.37
		ohne	21333	413.50
OM10RÖ	4,55	mit	7814	281.75
		ohne	19692	1105.12
OM11RÖ	4,55	mit	4741	664.61
		ohne	15355	276.28
OM12RÖ	Rückstellprobe			
OM13RÖ	Rückstellprobe			
OM14RÖ	4,55	mit	7137	548.87
		ohne	22505	773.59
OM15RÖ	Rückstellprobe			
OM16LE	4,55	mit	1146	457.88
		ohne	1537	45.12
OM17LE	4,55	mit	729	180.47
		ohne	1068	45.12



Tabelle 18: Ergebnisse Ames Test vom TA 100 (Testsystem TUM)

Probennummer	m³	S9	Revertanten pro m³	Std.- Abweichung
OM01DK	37	mit	1301	90
		ohne	2802	165
OM02DK	33	mit	1796	84
		ohne	2308	275
OM03DK	35	mit	1322	70
		ohne	1797	60
OM04DK	29	mit	2013	57
		ohne	3573	185
OM05DK	28	mit	2066	135
		ohne	3330	255
OM06RÖ	Rückstellprobe			
OM07RÖ	Rückstellprobe			
OM08RÖ	30	mit	3395	430
		ohne	3091	42
OM09RÖ	32	mit	3339	165
		ohne	4011	95
OM10RÖ	30	mit	4826	155
		ohne	4207	145
OM11RÖ	29	mit	3209	18
		ohne	3453	147
OM12RÖ	Rückstellprobe			
OM13RÖ	Rückstellprobe			
OM14RÖ	31	mit	3744	230
		ohne	3201	247
OM15RÖ	Rückstellprobe			
OM16LE	44	mit	722	54
		ohne	649	62
OM17LE	41	mit	771	27
		ohne	733	45



Tabelle 19: Ergebnisse Ames -Test vom TA 100 (Testsystem TI)

Probennummer	m³	S9	Revertanten pro m³	Std.- Abweichung
OM01DK	4,55	mit	9872	1095
		ohne	10862	435
OM02DK	4,55	mit	8635	1271
		ohne	11018	413
OM03DK	4,55	mit	10497	520
		ohne	6981	1005
OM04DK	4,55	mit	8400	608
		ohne	6538	274
OM05DK	4,55	mit	10575	163
		ohne	6447	276
OM06RÖ	Rückstellprobe			
OM07RÖ	Rückstellprobe			
OM08RÖ	4,55	mit	15160	553
		ohne	35556	1221
OM09RÖ	4,55	mit	15941	1768
		ohne	31153	1160
OM10RÖ	4,55	mit	20109	296
		ohne	29955	1714
OM11RÖ	4,55	mit	21841	718
		ohne	30971	1786
OM12RÖ	Rückstellprobe			
OM13RÖ	Rückstellprobe			
OM14RÖ	4,55	mit	25319	1432
		ohne	30190	1860
OM15RÖ	Rückstellprobe			
OM16LE	4,55	mit	7606	1677
		ohne	6252	0
OM17LE	4,55	mit	6916	497
		ohne	6955	111

Ergebnisse den Messungen mit dem Step III A Motor

Tabelle 20: Ergebnisse Ames-Test vom TA 98 (Testsystem TUM)

Probennummer	m ³	S9	Revertanten pro m ³	Std.-Abweichung
JD01DK	29	mit	252	49
		ohne	720	69
JD02DK	29	mit	231	100
		ohne	752	70
JD03DK	29	mit	184	65
		ohne	548	114
JD04DK	29	mit	168	61
		ohne	393	81
JD05DK	29	mit	170	63
		ohne	503	52
JD06RÖ	35	mit	113	30
		ohne	282	34
JD07RÖ	32	mit	117	17
		ohne	385	30
JD08RÖ	32	mit	143	6
		ohne	379	34
JD09RÖ	34	mit	127	38
		ohne	258	86
JD10RÖ	29	mit	198	39
		ohne	437	68
JD11RÖ	32	mit	133	33
		ohne	317	50
JD12RÖ	32	mit	144	29
		ohne	333	62
JD13RÖ	34	mit	94	11
		ohne	448	62
JD14RÖ	32	mit	135	69
		ohne	413	144
JD15RÖ	Nicht analysiert			
JD16LE	40	mit	137	34
		ohne	167	46
JD17LE	34	mit	156	37
		ohne	166	10



Tabelle 21: Ergebnisse Ames-Test vom TA 98 (Testsystem TI)

Probennummer	m³	S9	Revertanten pro m³	Std.-Abweichung
JD01DK	4,55	mit	1276	251
		ohne	2683	352
JD02DK	4,55	mit	1354	197
		ohne	3204	488
JD03DK	4,55	mit	1459	119
		ohne	3855	239
JD04DK	4,55	mit	1172	207
		ohne	4767	512
JD05DK	4,55	mit	1693	119
		ohne	4584	251
JD06RÖ	4,55	mit	1172	78
		ohne	1980	239
JD07RÖ	4,55	mit	990	393
		ohne	1328	234
JD08RÖ	4,55	mit	625	207
		ohne	3048	620
JD09RÖ	4,55	mit	1563	156
		ohne	2344	313
JD10RÖ	4,55	mit	912	508
		ohne	2683	316
JD11RÖ	4,55	mit	860	358
		ohne	2318	163
JD12RÖ	4,55	mit	1224	163
		ohne	2422	640
JD13RÖ	4,55	mit	703	78
		ohne	1771	554
JD14RÖ	4,55	mit	1250	156
		ohne	1771	554
JD15RÖ	Nicht analysiert			
JD16LE	4,55	mit	1172	78
		ohne	1537	119
JD17LE	4,55	mit	1459	325
		ohne	1667	352



Tabelle 22: Ergebnisse Ames-Test vom TA 100 (Testsystem TUM)

Probennummer	m³	S9	Revertanten pro m³	Std.-Abweichung
JD01DK	29	mit	1514	160
		ohne	1347	229
JD02DK	29	mit	1838	95
		ohne	1272	281
JD03DK	29	mit	1567	114
		ohne	1690	358
JD04DK	29	mit	1441	81
		ohne	1176	52
JD05DK	29	mit	1521	131
		ohne	1621	120
JD06RÖ	35	mit	1174	139
		ohne	1009	27
JD07RÖ	32	mit	1354	83
		ohne	1115	73
JD08RÖ	32	mit	1336	34
		ohne	990	100
JD09RÖ	34	mit	1256	40
		ohne	1234	36
JD10RÖ	29	mit	1468	32
		ohne	1448	440
JD11RÖ	32	mit	1380	130
		ohne	1336	34
JD12RÖ	32	mit	1313	85
		ohne	1302	56
JD13RÖ	34	mit	1129	85
		ohne	1330	195
JD14RÖ	32	mit	1390	394
		ohne	1322	56
JD15RÖ	Nicht analysiert			
JD16LE	40	mit	820	37
		ohne	922	70
JD17LE	34	mit	01127	36
		ohne	972	124



Tabelle 23: Ergebnisse Ames-Test vom TA 100 (Testsystem TI)

Probennummer	m³	S9	Revertanten pro m³	Std.-Abweichung
JD01DK	4,55	mit	11956	547
		ohne	10341	912
JD02DK	4,55	mit	11044	787
		ohne	8570	1032
JD03DK	4,55	mit	12972	998
		ohne	10862	1952
JD04DK	4,55	mit	11461	458
		ohne	9742	197
JD05DK	4,55	mit	12399	1418
		ohne	9091	502
JD06RÖ	4,55	mit	11383	471
		ohne	11227	251
JD07RÖ	4,55	mit	10185	430
		ohne	9377	391
JD08RÖ	4,55	mit	7684	90
		ohne	6851	932
JD09RÖ	4,55	mit	8700	508
		ohne	7658	625
JD10RÖ	4,55	mit	9377	391
		ohne	6538	1418
JD11RÖ	4,55	mit	8987	391
		ohne	7189	547
JD12RÖ	4,55	mit	9872	508
		ohne	7658	234
JD13RÖ	4,55	mit	7137	251
		ohne	6225	627
JD14RÖ	4,55	mit	7736	313
		ohne	6538	1347
JD15RÖ	Nicht analysiert			
JD16LE	4,55	mit	9377	391
		ohne	7814	156
JD17LE	4,55	mit	9221	469
		ohne	7736	111



Tabelle 24: Faktoren für die Berechnung der theoretischen Mutagenität

PAH	Literatur	TEF – Faktor
Naphthalin	Nisbet (1992)	0,001
Acenaphthylen	Nisbet (1992)	0,001
Acenaphthen	Nisbet (1992)	0,001
Fluoren	Nisbet (1992)	0,001
Phenanthren	Nisbet (1992)	0,001
Anthracen	Nisbet (1992)	0,01
Fluoranthen	Nisbet (1992)	0,001
Pyren	Nisbet (1992)	0,001
Benzo(a)anthracen	Jacob (1996)	0,01
Chrysen	Jacob (1996)	0,03
Benzo(b)fluoranthen	Jacob (1996)	0,11
Benzo(k)fluoranthen	Jacob (1996)	0,03
Benzo(a)pyren	Jacob (1996)	1
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	Jacob (1996)	0,08
Benzo(g,h,i)perylen	Nisbet (1992)	0,01
Dibenzo(a,h)anthracen	Jacob (1996)	1,91
Cyclopenta(c,d)pyren	Jacob (1996)	0,15
Dibenzo(a,l)pyren	Jacob (1996)	2
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophen	Jacob (1996)	0,02
Anthanthren	Jacob (1996)	0,19

Tabelle 25: PAK Ergebnisse der Dieselpollen der Braunschweiger Messreihe

PAK in ng/m ³	OM01DK		OM02DK		OM03DK		OM04DK		OM05DK	
	TUM	TI								
Naphthalin	43696.80	154.73	32916.95	0.00	38373.68	147.47	41465.72	132.09	72736.17	150.11
Acenaphthylen	788.81	110.99	776.89	118.02	447.08	107.03	470.30	69.23	489.52	109.23
Acenaphthen	501.18	33.85	409.61	50.33	298.62	50.11	326.02	16.53	287.82	31.65
Fluoren	1613.68	837.80	1242.31	942.42	817.08	1163.30	1078.78	685.27	1054.76	962.64
Phenanthren	735.19	2385.27	626.54	2377.14	449.85	2945.49	628.97	2211.21	546.22	2426.59
Anthracen	143.10	440.44	135.43	496.92	107.55	493.19	128.93	396.70	83.11	460.44
Fluoranthen	109.41	343.52	95.72	351.21	68.55	394.95	93.50	298.46	72.41	340.22
Pyren	450.96	1450.11	409.01	1545.71	311.67	1956.04	431.75	1352.09	347.62	1489.45
Benzo(a)anthracen	5.72	11.32	5.07	12.46	3.55	14.35	4.24	9.21	3.89	9.56
Chrysen	10.15	19.89	8.70	20.99	6.54	24.84	7.19	15.38	6.56	16.00
Benzo(b)fluoranthen	4.95	5.69	4.46	5.30	2.80	8.57	3.06	3.49	2.29	4.22
Benzo(k)fluoranthen	1.38	1.41	1.13	1.30	0.77	2.15	0.96	1.01	0.57	1.25
Benzo(a)pyren	2.27	4.00	1.80	3.60	1.55	7.69	1.27	2.09	1.11	2.44
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	3.59	1.21	1.87	1.54	1.60	3.05	1.11	0.51	0.57	0.73
Benzo(g,h,i)perylene	5.83	0.53	2.83	1.91	2.64	4.88	1.58	0.73	1.10	0.84
Dibenzo(a,h)anthracen	0.72	0.26	0.00	0.33	0.41	0.29	0.00	0.00	0.06	0.37

Tabelle 26: PAK Ergebnisse der Rapsölblöben der Braunschweiger Messreihe

PAK in ng/m ³	OM08RÖ		OM09RÖ		OM10RÖ		OM11RÖ		OM14RÖ	
	TUM	TI	TUM	TI	TUM	TI	TUM	TI	TUM	TI
Naphthalin	21522.0861	60.44	75885.66	41.978022	64567.78	50.99	26030.3603	11.23	48859.06	45.0549451
Acenaphthylen	4054.7351	3140.44	10079.50	267.692308	10403.74	197.36	5161.28017	785.05	11254.05	467.692308
Acenaphthen	241.556291	280.00	539.72	33.8461538	463.09	66.81	304.057363	82.64	436.72	72.967033
Fluoren	1198	6827.03	2440.66	2590.32967	2274.19	2896.26	1526.23295	3062.42	2037.08	3448.35165
Phenanthren	4441.02649	64003.30	8847.13	42868.3516	10096.05	38040.00	5337.04092	33075.16	8171.32	49283.7363
Anthracen	239.470199	3462.64	487.13	2457.58242	624.76	1305.71	301.818818	1851.65	649.71	2457.36264
Fluoranthren	3168.37748	51367.03	6133.56	40138.4615	6090.22	31892.75	3817.13886	30546.59	5277.70	43351.8681
Pyren	4029.56954	79303.30	9661.13	61347.4725	9277.29	49323.74	5194.89332	45236.26	6463.44	70272.0879
Benzo(a)anthracen	236.357616	4113.19	556.75	3582.1978	531.01	2664.84	361.559986	2420.66	519.36	3522.1978
Chrysen	357.317881	5798.24	947.22	4655.16484	750.30	3916.70	479.258482	3411.21	775.74	4989.23077
Benzo(b)fluoranthren	738.112583	7572.97	1723.50	6138.68132	1709.89	5181.54	837.040923	4496.92	1440.81	6454.72527
Benzo(k)fluoranthren	227.019868	2078.90	453.19	1632.52747	456.55	1357.80	262.7	1274.51	414.26	1689.67033
Benzo(a)pyren	206.523179	3637.58	618.56	3097.6	648.38	1154.29	276.635187	1905.93	636.27	2490.76923
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	535.033113	5282.42	1235.63	4390.98901	1127.13	3608.57	588.3	3286.81	927.50	4939.12088
Benzo(g,h,i)perylene	892.152318	9823.52	2060.66	8258.9011	2005.13	6859.56	1074.43162	6114.29	1822.40	9203.95604
Dibenzo(a,h)anthracen	28.9072848	327.47	58.94	271.208791	53.24	236.26	32.493879	212.53	54.28	305.274725

Tabelle 27: PAK Ergebnisse der Dieselpollen der Grazer Messreihe

PAK in ng/m ³	JD01DK		JD02DK		JD03DK		JD04DK		JD05DK	
	TUM	TI								
Naphthalin	3489084	1448	2915387	2252	3316713	1648	2560783	1596	4914114	0
Acenaphthylen	6802	573	4194	648	10152	461	17941	63	14852	35
Acenaphthen	11733	92	9021	113	13330	116	13289	77	12042	72
Fluoren	27085	1483	25136	1732	30771	1957	34074	1369	30732	1375
Phenanthren	20267	23610	22213	26384	50254	27520	55031	25069	31509	19973
Anthracen	1252	2127	959	2070	2322	1971	3778	1347	2536	1176
Fluoranthren	5697	8846	5116	9766	11246	9391	11076	9644	12635	9243
Pyren	12039	24731	12943	27226	40925	29365	36155	24764	27650	19816
Benzo(a)anthracen	341	325	216	319	442	312	505	334	490	329
Chrysen	566	527	366	504	776	482	753	548	733	530
Benzo(b)fluoranthren	188	168	123	164	309	149	301	184	263	190
Benzo(k)fluoranthren	88	94	43	90	88	82	84	99	76	103
Benzo(a)pyren	26	84	41	83	63	91	139	77	125	76
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	29	43	20	47	35	47	35	49	30	50
Benzo(g,h,i)perylene	73	69	55	74	103	74	95	76	80	73
Dibenzo(a,h)anthracen	9	13	8	11	10	8	9	11	10	10

Tabelle 28: PAK Ergebnisse der Rapsölproben der Grazer Messreihe

PAK in ng/m ³	JD06RÖ		JD07RÖ		JD08RÖ		JD09RÖ		JD10RÖ	
	TUM	TI	TUM	TI	TUM	TI	TUM	TI	TUM	TI
Naphthalin	294905	274	199332	765	178541	222	434583	127	93688	651
Acenaphthylen	8161	26	2341	7	10181	6	23369	8	58	7
Acenaphthen	1778	12	1365	17	1138	14	1928	6	769	15
Fluoren	7045	86	6282	114	5300	115	7050	30	4244	131
Phenanthren	24302	2212	15511	3938	13831	3420	22465	856	10582	4556
Anthracen	1002	134	857	233	669	203	1170	48	119	260
Fluoranthen	5598	1808	5489	4916	4110	4620	4882	844	3008	4828
Pyren	6784	1999	6732	5535	5002	4456	5303	850	3533	5154
Benzo(a)anthracen	438	151	496	330	328	263	430	64	150	308
Chrysen	712	279	907	612	570	527	674	125	447	603
Benzo(b)fluoranthen	646	139	727	249	455	232	700	61	352	271
Benzo(k)fluoranthen	203	62	267	120	135	106	212	28	94	125
Benzo(a)pyren	154	45	125	78	113	76	187	24	11	82
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	105	36	145	68	92	71	150	18	67	70
Benzo(g,h,i)perylene	229	52	327	109	218	103	308	28	164	105
Dibenzo(a,h)anthracen	19	9	44	13	17	8	21	2	11	9

Tabelle 29: PAK Ergebnisse der Rapsölproben der Grazer Messreihe

PAK in ng/m ³	JD11RÖ		JD12RÖ		JD13RÖ		JD14RÖ	
	TUM	TI	TUM	TI	TUM	TI	TUM	TI
Naphthalin	199567	265	383898	285	181281	187	224217	79
Acenaphthylen	7034	11	10063	14	16536	17	1873	11
Acenaphthen	1551	8	1829	9	1348	12	1156	6
Fluoren	5875	56	6847	47	5638	86	5164	39
Phenanthren	19980	1482	24068	1445	14701	3399	15137	1773
Anthracen	626	90	858	95	762	271	316	126
Fluoranthen	5471	1663	6095	1595	6056	4551	4724	2162
Pyren	6170	1571	7275	1544	5952	5855	5205	2629
Benzo(a)anthracen	417	119	447	121	294	308	316	143
Chrysen	684	248	719	224	764	528	620	239
Benzo(b)fluoranthen	724	124	635	115	383	218	471	98
Benzo(k)fluoranthen	228	56	205	51	103	105	136	52
Benzo(a)pyren	132	39	105	42	146	88	30	52
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	123	34	90	31	102	59	79	31
Benzo(g,h,i)perylene	230	48	182	48	333	93	218	52
Dibenzo(a,h)anthracen	18	7	19	6	13	8	11	4

Tabelle 30: Ergebnisse der Vermessung am transienten Motorprüfstand an der TU Graz. John Deere Step IIIa: gasförmige Emissionen (CO₂, CO, HC, NO_x), Partikelemissionen, Arbeit [kWh] und Probenbezeichnungen

Datum	Zyklusnummer	FC g/kWh	NO _x g/kWh	CO g/kWh	HC g/kWh	PM g/kWh	PM*100 g/kWh	CO ₂ g/kWh	Arbeit kWh	Arbeit Mittelwerte kWh	Probenbezeichnung g AG vTI	Probenbezeichnung AG TUM
16.03.2011	NRTC_1_Diesel	263.82	7.40	0.99	0.25	0.055		834.13	14.01		JD 01 DK_01_160311	
16.03.2011	NRTC_2_Diesel	267.03	7.27	1.05	0.25	0.070		844.21	13.99	14.00		
16.03.2011	NRTC_3_Diesel	264.70	6.93	1.17	0.26	-		836.61	13.78	13.66	JD 01 DK_02_160311	
16.03.2011	NRTC_4_Diesel	261.11	6.90	1.15	0.27	-		825.25	13.53			JD 01 DK 160311
16.03.2011	NRTC_5_Diesel	257.82	6.88	1.13	0.27	-		814.83	13.60	13.51	JD 01 DK_03_160311	
16.03.2011	NRTC_6_Diesel	257.78	6.92	1.15	0.28	-		814.67	13.41			
16.03.2011	NRTC_7_Diesel	258.71	6.90	1.15	0.27	-		817.63	13.60	13.60	JD 01 DK_04_160311	
16.03.2011	NRTC_8_Diesel	255.17	6.77	1.13	0.23	-		806.57	13.59	13.62	JD 01 DK_05_160311	
16.03.2011	NRTC_9_Diesel	255.45	6.84	1.14	0.26	0.072		807.33	13.62			
	Mittelwerte	260.18	6.98	1.12	0.26	0.07	6.57	822.36		13.68		
17.03.2011	NRTC_10_Diesel	252.51	6.85	1.19	0.28	0.068		797.88	13.40	13.425	JD 02 DK_01_170311	
17.03.2011	NRTC_11_Diesel	253.23	6.69	1.09	0.28	-		800.33	13.45			
17.03.2011	NRTC_12_Diesel	251.89	6.82	1.10	0.28	-		796.04	13.53	13.505	JD 02 DK_02_170311	
17.03.2011	NRTC_13_Diesel	255.80	6.61	1.10	0.28	-		808.44	13.48			JD 02 DK 170311
17.03.2011	NRTC_14_Diesel	254.62	6.86	1.07	0.28	-		804.78	13.53	13.525	JD 02 DK_03_170311	
17.03.2011	NRTC_15_Diesel	255.82	6.80	1.11	0.28	-		808.49	13.52			
17.03.2011	NRTC_16_Diesel	255.04	6.71	1.08	0.28	-		806.06	13.54			
17.03.2011	NRTC_17_Diesel	255.58	6.82	1.05	0.28	-		807.84	13.53	13.535	JD 02 DK_04_170311	
17.03.2011	NRTC_18_Diesel	254.08	6.73	1.03	0.28	0.067		803.10	13.56	13.56	JD 02 DK_05_170311	
	Mittelwerte	254.29	6.77	1.09	0.28	0.07	6.78	803.66		13.51		
17.03.2011	NRTC_19_Diesel	252.12	6.84	1.03	0.27	0.062		796.90	13.57	13.565	JD 03 DK_01_170311	
17.03.2011	NRTC_20_Diesel	251.48	6.75	1.06	0.27	-		794.85	13.56			
17.03.2011	NRTC_21_Diesel	251.57	6.83	1.04	0.27	-		795.18	13.65	13.665	JD 03 DK_02_170311	
17.03.2011	NRTC_22_Diesel	251.24	6.85	1.03	0.27	-		794.15	13.68			JD 03 DK 17/180311
18.03.2011	NRTC_23_Diesel	253.62	6.70	1.06	0.28	-		801.60	13.44	13.46	JD 03 DK_03_180311	
18.03.2011	NRTC_24_Diesel	253.45	6.64	1.09	0.28	-		801.00	13.48			
18.03.2011	NRTC_25_Diesel	252.31	6.39	1.12	0.28	-		797.34	13.47	13.445	JD 03 DK_04_180311	
18.03.2011	NRTC_26_Diesel	252.67	6.49	1.08	0.28	-		798.55	13.42			
18.03.2011	NRTC_27_Diesel	250.47	6.75	1.05	0.28	0.063		791.65	13.58	13.58	JD 03 DK_05_180311	
	Mittelwerte	252.10	6.69	1.06	0.28	0.06	6.29	796.80		13.543		



Datum	Zyklusnummer	FC g/kWh	NOx g/kWh	CO g/kWh	HC g/kWh	PM g/kWh	PM*100 g/kWh	CO2 g/kWh	Arbeit kWh	Arbeit Mittelwerte kWh	Probenbezeichnung g AG vTI	Probenbezeichnung AG TUM
21.03.2011	NR TC_28_Diesel	253.95	6.72	1.03	0.28	0.056		802.67	13.46		JD 04 DK_01_210311	
21.03.2011	NR TC_29_Diesel	253.56	6.55	1.06	0.28	-		801.41	13.53			
21.03.2011	NR TC_30_Diesel	254.66	6.77	1.04	0.28	-		804.93	13.46		JD 04 DK_02_210311	
13.01.1900	NR TC_31_Diesel	254.45	6.81	1.03	0.28	-		804.28	13.46			JD 04 DK 210311
21.03.2011	NR TC_32_Diesel	254.00	6.95	1.02	0.28	-		802.89	13.52			
21.03.2011	NR TC_33_Diesel	252.12	6.76	1.07	0.28	-		796.84	13.55			
21.03.2011	NR TC_34_Diesel	253.10	6.75	1.04	0.28	-		800.02	13.59		JD 04 DK_04_210311	
21.03.2011	NR TC_35_Diesel	253.46	6.70	1.08	0.27	-		801.09	13.55			
21.03.2011	NR TC_36_Diesel	252.19	7.11	0.97	0.27	0.055		797.26	13.62		JD 04 DK_05_210311	
Mittelwerte		253.50	6.79	1.04	0.28	0.06	5.57	801.27		13.536		
22.03.2011	NR TC_37_Diesel	254.06	6.61	0.98	0.27	0.064		803.16	13.41		JD 05 DK_01_220311	
22.03.2011	NR TC_38_Diesel	252.96	6.49	0.96	0.27	-		799.69	13.53			
22.03.2011	NR TC_39_Diesel	253.08	6.67	0.92	0.27	-		800.13	13.49			
22.03.2011	NR TC_40_Diesel	252.45	6.76	0.92	0.27	-		798.14	13.53		JD 05 DK_02_220311	
22.03.2011	NR TC_41_Diesel	253.68	6.74	0.93	0.27	-		802.01	13.48			JD 05 DK 220311
22.03.2011	NR TC_42_Diesel	253.53	6.71	0.93	0.28	-		801.52	13.51			
22.03.2011	NR TC_43_Diesel	254.02	6.74	0.94	0.28	-		803.06	13.40		JD 05 DK_04_220311	
22.03.2011	NR TC_44_Diesel	253.02	6.75	0.93	0.28	-		799.93	13.45			
22.03.2011	NR TC_45_Diesel	253.27	6.73	0.94	0.28	0.062		800.68	13.43		JD 05 DK_05_220311	
Mittelwerte		253.34	6.69	0.94	0.27	0.06	6.30	800.92		13.466		
23.03.2011	NR TC_1_Rapsöl	260.34	7.73	0.68	0.12	0.063		824.02	13.32		JD 01 RÖ_01_230311	
23.03.2011	NR TC_2_Rapsöl	260.44	7.09	0.82	0.12	-		824.10	13.28			
23.03.2011	NR TC_3_Rapsöl	260.78	7.46	0.73	0.12	-		825.32	13.24		JD 01 RÖ_02_230311	
23.03.2011	NR TC_4_Rapsöl	259.50	7.46	0.71	0.12	-		821.30	13.34			
23.03.2011	NR TC_5_Rapsöl	260.27	7.04	0.81	0.13	-		823.56	13.27		JD 01 RÖ_03_230311	JD 06 RÖ 23/240311
24.03.2011	NR TC_6_Rapsöl	260.90	7.48	0.84	0.12	-		825.51	13.35		JD 01 RÖ_04_240311	
24.03.2011	NR TC_7_Rapsöl	259.67	7.02	0.96	0.13	-		821.42	13.29			
24.03.2011	NR TC_8_Rapsöl	260.05	7.75	0.80	0.12	-		822.90	13.29		JD 01 RÖ_05_240311	
24.03.2011	NR TC_9_Rapsöl	259.84	7.68	0.82	0.12	0.066		822.20	13.24			
Mittelwerte		260.20	7.41	0.80	0.12	0.06	6.45	823.37		13.29		

Datum	Zyklusnummer	FC g/kWh	NOx g/kWh	CO g/kWh	HC g/kWh	PM g/kWh	PM*100 g/kWh	CO2 g/kWh	Arbeit kWh	Arbeit Mittelwerte kWh	Probenbezeichnung g AG vTI	Probenbezeichnung AG TUM
24.03.2011	NRTC_10_Rapsöl	259.41	7.55	0.81	0.12	0.064		820.88	13.33	13.28	JD 02 RÖ_01_240311	
24.03.2011	NRTC_11_Rapsöl	258.89	7.18	0.91	0.12	-		819.04	13.30			
24.03.2011	NRTC_12_Rapsöl	259.66	8.18	0.75	0.12	-		821.76	13.25	13.27	JD 02 RÖ_02_240311	
24.03.2011	NRTC_13_Rapsöl	259.20	7.45	0.85	0.12	-		820.12	13.31			
24.03.2011	NRTC_14_Rapsöl	259.16	7.67	0.80	0.12	-		820.08	13.35	13.35	JD 02 RÖ_03_240311	JD 07 RÖ 24/250311
25.03.2011	NRTC_15_Rapsöl	261.74	7.40	0.87	0.14	-		828.10	13.19	13.245	JD 02 RÖ_04_250311	
25.03.2011	NRTC_16_Rapsöl	263.31	7.43	0.86	0.13	-		833.12	13.30			
25.03.2011	NRTC_17_Rapsöl	262.04	7.44	0.86	0.13	-		829.11	13.31	13.29	JD 02 RÖ_05_250311	
25.03.2011	NRTC_18_Rapsöl	263.53	7.27	0.88	0.13	0.079		833.79	13.27			
	Mittelwerte	260.77	7.51	0.84	0.13	0.07	7.15	825.11		13.287		
28.03.2011	NRTC_19_Rapsöl	260.18	7.63	0.75	0.13	0.084		823.36	13.30	13.29	JD 03 RÖ_01_280311	
28.03.2011	NRTC_20_Rapsöl	258.91	7.51	0.72	0.13	-		819.40	13.28			
28.03.2011	NRTC_21_Rapsöl	258.41	7.70	0.69	0.13	-		817.86	13.28	13.235	JD 03 RÖ_02_280311	
28.03.2011	NRTC_22_Rapsöl	260.36	7.74	0.70	0.13	-		824.04	13.19			
28.03.2011	NRTC_23_Rapsöl	257.76	7.63	0.74	0.13	-		815.70	13.34	13.295	JD 03 RÖ_03_280311	JD 08 RÖ 280311
28.03.2011	NRTC_24_Rapsöl	258.68	7.22	0.86	0.14	-		818.42	13.25			
28.03.2011	NRTC_25_Rapsöl	258.66	8.60	0.64	0.13	-		818.73	13.18	13.215	JD 03 RÖ_04_280311	
28.03.2011	NRTC_26_Rapsöl	257.70	7.42	0.80	0.13	-		815.42	13.25			
28.03.2011	NRTC_27_Rapsöl	259.21	7.27	0.85	0.14	0.071		820.11	13.23	13.23	JD 03 RÖ_05_280311	
	Mittelwerte	258.88	7.64	0.75	0.13	0.08	7.73	819.23		13.253		
29.03.2011	NRTC_28_Rapsöl	262.02	9.76	0.60	0.12	0.072		829.47	13.24			
29.03.2011	NRTC_29_Rapsöl	261.66	7.76	0.86	0.13	0.079		827.90	13.27	13.255	JD 04 RÖ_01_290311	
29.03.2011	NRTC_30_Rapsöl	259.73	7.83	0.81	0.13	-		821.86	13.28	13.31	JD 04 RÖ_02_290311	
29.03.2011	NRTC_31_Rapsöl	259.18	7.71	0.84	0.13	-		820.05	13.34			
29.03.2011	NRTC_32_Rapsöl	260.47	7.28	0.92	0.14	-		824.01	13.28	13.3	JD 04 RÖ_03_290311	JD 09 RÖ 290311
29.03.2011	NRTC_33_Rapsöl	259.32	7.71	0.80	0.13	-		820.58	13.32			
29.03.2011	NRTC_34_Rapsöl	260.73	7.74	0.82	0.13	7.4		825.01	13.23	13.255	JD 04 RÖ_04_290311	
29.03.2011	NRTC_35_Rapsöl	259.00	7.69	0.84	0.13	-		819.49	13.28			
29.03.2011	NRTC_36_Rapsöl	259.76	8.03	0.78	0.12	0.076		822.03	13.28	13.28	JD 04 RÖ_05_290311	
	Mittelwerte	260.21	7.95	0.81	0.13	0.08	7.55	823.38		13.28		



Datum	Zyklusnummer	FC g/kWh	NOx g/kWh	CO g/kWh	HC g/kWh	PM g/kWh	PM*100 g/kWh	CO2 g/kWh	Arbeit kWh	Arbeit Mittelwerte kWh	Probenbezeichnung g AG vTI	Probenbezeichnung AG TUM
30.03.2011	NRTC_37_Rapsöl	259.53	7.51	0.80	0.13	0.075		821.24	13.24	13.265	JD 05 RÖ_01_300311	
30.03.2011	NRTC_38_Rapsöl	259.11	7.31	0.86	0.13			819.81	13.29			
30.03.2011	NRTC_39_Rapsöl	257.75	7.22	0.84	0.13			815.51	13.36	13.355	JD 05 RÖ_02_300311	
30.03.2011	NRTC_40_Rapsöl	257.74	7.17	0.85	0.13			815.44	13.35			
30.03.2011	NRTC_41_Rapsöl	258.89	7.35	0.84	0.13			819.12	13.25	13.29	JD 05 RÖ_03_300311	JD 10 RÖ 300311
30.03.2011	NRTC_42_Rapsöl	258.17	6.82	0.93	0.14			816.70	13.33			
30.03.2011	NRTC_43_Rapsöl	258.30	7.09	0.87	0.13			817.22	13.35	13.285	JD 05 RÖ_04_300311	
30.03.2011	NRTC_44_Rapsöl	258.79	7.36	0.79	0.13			818.89	13.22			
30.03.2011	NRTC_45_Rapsöl	257.79	7.09	0.87	0.13	0.075		815.59	13.38	13.38	JD 05 RÖ_05_300311	
	Mittelwerte	258.45	7.21	0.85	0.13	0.07	7.49	817.72		13.315		
31.03.2011	NRTC_46_Rapsöl	258.96	7.27	0.86	0.14	0.068		819.30	13.27	13.25	JD 06RÖ_01_310311	
31.03.2011	NRTC_47_Rapsöl	259.47	7.75	0.76	0.13			821.10	13.23			
31.03.2011	NRTC_48_Rapsöl	259.16	7.14	0.84	0.13			819.99	13.33	13.31	JD 06 RÖ_02_310311	
31.03.2011	NRTC_49_Rapsöl	260.08	6.96	0.85	0.14			822.89	13.29			
31.03.2011	NRTC_50_Rapsöl	259.10	7.38	0.79	0.13			819.88	13.30	13.28	JD 06 RÖ_03_310311	JD 11 RÖ 310311
31.03.2011	NRTC_51_Rapsöl	259.69	7.16	0.84	0.13			821.66	13.26			
31.03.2011	NRTC_52_Rapsöl	258.69	7.48	0.76	0.13			818.64	13.36	13.36	JD 06 RÖ_04_310311	
31.03.2011	NRTC_53_Rapsöl	259.37	7.19	0.81	0.13			820.69	13.36			
31.03.2011	NRTC_54_Rapsöl	259.39	7.19	0.84	0.13	0.055		820.71	13.31	13.31	JD 06 RÖ_05_310311	
	Mittelwerte	259.32	7.28	0.82	0.13	0.06	6.19	820.54		13.302		
31.03.2011	NRTC_55_Rapsöl	258.43	7.82	0.70	0.12	0.069		817.93	13.38	13.305	JD 07RÖ_01_310311	
31.03.2011	NRTC_56_Rapsöl	259.97	7.80	0.72	0.12			822.77	13.23			
31.03.2011	NRTC_57_Rapsöl	260.99	7.44	0.76	0.13			825.92	13.23	13.255	JD 07 RÖ_02_310311	
31.03.2011	NRTC_58_Rapsöl	261.36	7.17	0.82	0.13			827.01	13.28			
01.04.2011	NRTC_59_Rapsöl	260.90	7.19	0.85	0.13			825.49	13.27	13.26	JD 07 RÖ_03_010411	JD 12 RÖ 3103/010411
01.04.2011	NRTC_60_Rapsöl	260.67	7.38	0.80	0.13			824.83	13.25			
01.04.2011	NRTC_61_Rapsöl	259.74	7.04	0.88	0.13			821.75	13.37	13.33	JD 07 RÖ_04_010411	
01.04.2011	NRTC_62_Rapsöl	259.87	6.88	0.93	0.14			822.09	13.29			
01.04.2011	NRTC_63_Rapsöl	259.91	7.22	0.85	0.13	0.068		822.35	13.23	13.23	JD 07 RÖ_05_010411	
	Mittelwerte	260.20	7.33	0.81	0.13	0.07	6.87	823.35		13.276		

Datum	Zyklusnummer	FC g/kWh	NOx g/kWh	CO g/kWh	HC g/kWh	PM g/kWh	PM*100 g/kWh	CO2 g/kWh	Arbeit kWh	Arbeit Mittelwerte kWh	Probenbezeichnung g AG v TI	Probenbezeichnung AG TUM
04.04.2011	NRTC_64_Rapsöl	258.67	7.38	0.93	0.14	0.080		818.25	13.36		JD 08RÖ_01_040411	
04.04.2011	NRTC_65_Rapsöl	257.74	7.09	0.95	0.14			815.31	13.31			
04.04.2011	NRTC_66_Rapsöl	258.43	7.19	0.92	0.13			817.54	13.32			
04.04.2011	NRTC_67_Rapsöl	259.40	7.29	0.93	0.14			820.59	13.25			
04.04.2011	NRTC_68_Rapsöl	257.72	7.63	0.87	0.13			815.36	13.20			JD 13 RÖ 040411
04.04.2011	NRTC_69_Rapsöl	257.54	7.65	0.86	0.13			814.82	13.36			
04.04.2011	NRTC_70_Rapsöl	256.74	7.54	0.89	0.14			812.22	13.26			
04.04.2011	NRTC_71_Rapsöl	257.95	7.32	0.93	0.14			816.00	13.32			
04.04.2011	NRTC_72_Rapsöl	257.71	7.23	0.94	0.13	0.079		815.23	13.27			
Mittelwerte		257.99	7.37	0.91	0.14	0.08	7.93	816.15		13.292		
05.04.2011	NRTC_73_Rapsöl	258.86	7.46	0.88	0.14	0.075		818.95	13.18			
05.04.2011	NRTC_74_Rapsöl	258.62	7.22	0.90	0.13			818.18	13.18			
05.04.2011	NRTC_75_Rapsöl	257.79	7.67	0.83	0.13			815.69	13.30			
05.04.2011	NRTC_76_Rapsöl	256.67	7.45	0.83	0.13			812.11	13.25			
05.04.2011	NRTC_77_Rapsöl	257.25	7.65	0.83	0.13			813.97	13.27			
05.04.2011	NRTC_78_Rapsöl	257.41	7.26	0.92	0.13			814.30	13.37			JD 14 RÖ 050411
05.04.2011	NRTC_79_Rapsöl	256.73	7.46	0.85	0.13			812.28	13.32			
05.04.2011	NRTC_80_Rapsöl	256.92	7.54	0.83	0.13			812.92	13.35			
05.04.2011	NRTC_81_Rapsöl	257.31	7.39	0.87	0.13	0.067		814.07	13.29			
Mittelwerte		257.51	7.45	0.86	0.13	0.07	7.07	814.72		13.28		



9. VERZEICHNISSE

9.1. Abbildungen

Abbildung 1: Drehzahl- und Drehmomentverläufe (ESC-Test).....	9
Abbildung 2: Schema der Probensammeleinrichtung zur Mutagenitätsprobenahme.....	10
Abbildung 3: Schema der Probenauftrennung	11
Abbildung 4: Paralleles Probenahmesystem zur Bestimmung der Mutagenität und für die PAK-Analytik	12
Abbildung 5: Aufteilung der Proben zwischen den Arbeitsgruppen für die Bestimmung der Mutagenität im Ames-Test und die PAK-Analytik.....	13
Abbildung 6: AMES-Test SA=Natriumazid, 2-NF=2-Nitrofluoren	15
Abbildung 7: Gegenüberstellung der durchschnittlichen Emissionen von Dieselmotoren (DK) und Rapsölmotoren (PÖL) im Messzyklus NRTC am transienten Motorprüfstand	19
Abbildung 8: Stickoxidemissionen (NOX), Mittelwerte über alle Messtage.....	20
Abbildung 9: Kohlenwasserstoffemissionen (HC), Mittelwerte über alle Messtage	20
Abbildung 10: Kohlenmonoxidemissionen (CO), Mittelwerte über alle Messtage	21
Abbildung 11: Partikelmasseemissionen (PM), Mittelwerte über alle Messtage.....	21
Abbildung 12: Ergebnisse der TUM-Mutagenitätsanalysen EURO III NFZ Motor für den TA 98	22
Abbildung 13: Ergebnisse der TUM-Mutagenitätsanalysen EURO III NFZ Motor für den TA 100	23
Abbildung 14: Ergebnisse der TUM-Mutagenitätsanalysen Step III A Motor für den TA 98.....	25
Abbildung 15: Ergebnisse der TUM-Mutagenitätsanalysen Step III A Motor für den TA 100.....	26
Abbildung 16: Gemittelte TUM PAK–Ergebnisse der Dieselpollen unterteilt nach Testsystemen.....	27
Abbildung 17: Gemittelte TUM PAK–Ergebnisse der Rapsölpollen unterteilt nach Testsystemen.....	28
Abbildung 23: PAK-Emissionen pro m3 Leerprobe. Die beiden Leerproben wurden nach der Messung von OM 08 RÖ und OM 14 RÖ genommen.....	28
Abbildung 19: Theoretische Mutagenität der Dieselpollen des Euro III NFZ unterteilt nach Testsystemen basierend auf den TUM PAK–Ergebnissen.....	29
Abbildung 20: Theoretische Mutagenität der Rapsölpollen des Euro III NFZ unterteilt nach Testsystemen basierend auf den TUM PAK–Ergebnissen.....	30
Abbildung 21: Gemittelte TUM PAK–Ergebnisse der Dieselpollen unterteilt nach Testsystemen für den Step III	31
Abbildung 22: Gemittelte TUM PAK–Ergebnisse der Rapsölpollen unterteilt nach Testsystemen für den Step III A-Motor.....	32
Abbildung 18: PAK-Emissionen pro m3 Leerprobe. Die beiden Leerproben wurden nach der Messung von JD 05 DK und JD 12 RÖ genommen.....	32
Abbildung 24: Theoretische Mutagenität der Dieselpollen des Step III A - Motors unterteilt nach Testsystemen basierend auf den TUM PAK–Ergebnissen.....	33
Abbildung 25: Theoretische Mutagenität der Rapsölpollen des Step III A - Motors unterteilt nach Testsystemen basierend auf den TUM PAK–Ergebnissen.....	33
Abbildung 26: Darstellung der Mutationen von Dieselmotoren (DK) und Rapsölmotoren (RÖ) im Ames-Test mit dem Stamm TA98 in Abhängigkeit der beiden Probenahmesysteme (FK vs. XAD) und der beiden Motoren (OM vs. JD). Die Versuche wurden im Labor an der Universität Bochum durchgeführt.....	35
Abbildung 27: Darstellung der Mutationen von Dieselmotoren (DK) und Rapsölmotoren (RÖ) im Ames-Test mit dem Stamm TA100 in Abhängigkeit der beiden Probenahmesysteme (FK vs. XAD) und der beiden Motoren (OM vs. JD). Die Versuche wurden im Labor an der Universität Bochum durchgeführt.....	35
Abbildung 28: Darstellung der Mutationen von Dieselmotoren (DK) und Rapsölmotoren (RÖ) im Ames-Test mit dem Stamm TA98 in Abhängigkeit der beiden Probenahmesysteme (FK vs. XAD) und der beiden Motoren (OM vs. JD). Die Versuche wurden im Labor an der Universität Göttingen durchgeführt.....	36
Abbildung 29: Darstellung der Mutationen von Dieselmotoren (DK) und Rapsölmotoren (RÖ) im Ames-Test mit dem Stamm TA100 in Abhängigkeit der beiden Probenahmesysteme (FK vs. XAD) und der beiden Motoren (OM vs. JD). Die Versuche wurden im Labor an der Universität Göttingen durchgeführt.....	36
Abbildung 30: Mutationen pro m3 Abgas im Stamm TA98 durch die Verbrennung von Dieselmotoren (DK) und Rapsölmotoren (RÖ) im EURO III NFZ Motor (OM 906 LA) in Abhängigkeit von beiden Probenahmesystemen (TUM vs. TI).....	37
Abbildung 31: Mutationen pro m3 Abgas im Stamm TA100 durch die Verbrennung von Dieselmotoren (DK) und Rapsölmotoren (RÖ) im EURO III NFZ Motor (OM 906 LA) in Abhängigkeit von beiden Probenahmesystemen (TUM vs. TI).....	37
Abbildung 32: Mutationen pro m3 Abgas im Stamm TA98 durch die Verbrennung von Dieselmotoren (DK) und Rapsölmotoren (RÖ) im Tier III / EU 3A Motor (JD 6068 HL 481) in Abhängigkeit von beiden Probenahmesystemen (TUM vs. TI).....	38



Abbildung 33: Mutationen pro m3 Abgas im Stamm TA100 durch die Verbrennung von Dieselmotorkraftstoff (DK) und Rapsölmotorkraftstoff (RÖ) im Tier III / EU 3A Motor (JD 6068 HL 481) in Abhängigkeit von beiden Probenahmesystemen (TUM vs. TI).....	38
Abbildung 34: PAK-Emissionen pro m3 Abgas bei der Verbrennung von Dieselmotorkraftstoff (DK) im Tier III / EU 3A Motor (JD 6068 HL 481) in Abhängigkeit von beiden Probenahmesystemen (TUM vs. TI).....	39
Abbildung 35: PAK-Emissionen pro m3 Abgas bei der Verbrennung von Rapsölmotorkraftstoff (RÖ) im Tier III / EU 3A Motor (JD 6068 HL 481) in Abhängigkeit von beiden Probenahmesystemen (TUM vs. TI). Untersucht wurden 5 von insgesamt 9 Rapsölproben.	39
Abbildung 36: PAK-Emissionen pro m3 Abgas bei der Verbrennung von Rapsölmotorkraftstoff (RÖ) im Tier III / EU 3A Motor (JD 6068 HL 481) in Abhängigkeit von beiden Probenahmesystemen (TUM vs. TI). Untersucht wurden die 4 Rückstellproben.	40
Abbildung 37: PAK-Emissionen pro m3 Leerprobe. Die beiden Leerproben wurden nach der Messung von JD 05 DK (obere Balken) und JD 12 RÖ (untere Balken) genommen.	40
Abbildung 38: PAK-Emissionen pro m3 Abgas bei der Verbrennung von Dieselmotorkraftstoff (DK) im EURO III NFZ Motor (OM 906 LA) in Abhängigkeit von beiden Probenahmesystemen (TUM vs. TI).....	41
Abbildung 39: PAK-Emissionen pro m3 Abgas bei der Verbrennung von Rapsölmotorkraftstoff (RÖ) im EURO III NFZ Motor (OM 906 LA) in Abhängigkeit von beiden Probenahmesystemen (TUM vs. TI).....	41
Abbildung 40: PAK-Emissionen pro m3 Leerprobe. Die beiden Leerproben wurden nach der Messung von OM 08 RÖ (obere Balken) und OM 14 RÖ (untere Balken) genommen.	42

9.2. Tabellen

Tabelle 1: Technische Daten John Deere Tier III / EU 3A Traktormotor 6068 HL 481 (Herstellerangaben)	7
Tabelle 2: Technische Daten des Prüfmotors OM 906 LA	7
Tabelle 3: Übersicht Messprogramm Tier III / EU 3A Traktormotor	8
Tabelle 4: Übersicht Messprogramm Euro III NFZ-Motor	10
Tabelle 5: Darstellung der Unterschiede zwischen den Probenahmesystemen und den Aufbereitungsverfahren der Arbeitsgruppen TUM und TI	14
Tabelle 6: Unterscheidung der Salmonella Stämme TA100 und TA98	14
Tabelle 7: Qualitätssicherung des Ames-Testes	15
Tabelle 8: Ergebnisse der Positiv- und Negativkontrollen als Qualitätssicherung für den Ames-Test	16
Tabelle 9: Liste der PAH, die mit der Analytik erfasst werden.	17
Tabelle 10: Liste der 16 PAK nach EPA-Methode 610	18
Tabelle 11: HPLC-System zur Bestimmung der PAK	18
Tabelle 12: Mutagenes Potential von Rapsöl	24
Tabelle 13: Mutagenes Potential von Rapsöl	27
Tabelle 14: Kopie des Analyseprotokolls des Dieselmotorkraftstoffs	47
Tabelle 15: Analysedaten Rapsölmotorkraftstoff	48
Tabelle 16: Ergebnisse Ames-Test vom TA 98 (Testsystem TUM)	49
Tabelle 17: Ergebnisse Ames-Test vom TA 98 (Testsystem TI)	50
Tabelle 18: Ergebnisse Ames-Test vom TA 100 (Testsystem TUM)	51
Tabelle 19: Ergebnisse Ames-Test vom TA 100 (Testsystem TI)	52
Tabelle 20: Ergebnisse Ames-Test vom TA 98 (Testsystem TUM)	53
Tabelle 21: Ergebnisse Ames-Test vom TA 98 (Testsystem TI)	54
Tabelle 22: Ergebnisse Ames-Test vom TA 100 (Testsystem TUM)	55
Tabelle 23: Ergebnisse Ames-Test vom TA 100 (Testsystem TI)	56
Tabelle 24: Faktoren für die Berechnung der theoretischen Mutagenität	57
Tabelle 25: PAK Ergebnisse der Dieselmotorkraftstoffproben der Braunschweiger Messreihe	58
Tabelle 26: PAK Ergebnisse der Rapsölproben der Braunschweiger Messreihe	59
Tabelle 27: PAK Ergebnisse der Dieselmotorkraftstoffproben der Grazer Messreihe	60
Tabelle 28: PAK Ergebnisse der Rapsölproben der Grazer Messreihe	61
Tabelle 29: PAK Ergebnisse der Rapsölproben der Grazer Messreihe	62
Tabelle 30: Ergebnisse der Vermessung am transienten Motorprüfstand an der TU Graz. John Deere Step IIIa: gasförmige Emissionen (CO ₂ , CO, HC, NO _x), Partikelemissionen, Arbeit [kWh] und Probenbezeichnungen	63





