

Emission aktiverter Rußpartikel: die Kehrseite der Medaille moderner Dieselmotoren**

Benjamin Frank, Manfred E. Schuster, Robert Schlögl und Dang Sheng Su*

Dieselmotor · Heterogene Katalyse · Nanopartikel ·
Rußemission · Verbrennung

Dieselmotoren zeichnen sich durch eine hohe Treibstoffeffizienz und eine hohe Verlässlichkeit bedingt durch die Abwesenheit einer elektrischen Zündanlage aus. Sie erzeugen nur wenig Kohlenmonoxid, da sie den Kraftstoff selbst bei voller Belastung unter Luftüberschuss verbrennen. Aus diesen Gründen steigt ihre Beliebtheit anstelle von Benzinmotoren, um die Emission von Treibhaus- und Schadgasen zu reduzieren. Ein weiterer Vorteil bezogen auf den Umweltschutz ist die Möglichkeit der Nutzung nichtfossiler Treibstoffe wie langkettiger Alkylester (Biodiesel), die unter Umständen eine günstigere CO₂-Bilanz als Petrodiesel aufweisen.^[1] Abbildung 1 zeigt den raschen Anstieg des Anteils

dieselgetriebener Fahrzeuge in Westeuropa in den letzten 20 Jahren.^[2] Es wird erwartet, dass sich dieser Trend in den nächsten Jahren fortsetzt,^[3] bis die Entwicklung günstiger und konkurrenzfähiger Hybridtechnologie den Anteil an diesel- und benzingetriebenen Fahrzeugen in 2030 wieder auf jeweils 15–35% drücken wird.^[4]

Der große Nachteil dieselgetriebener Fahrzeuge in Bezug auf Umwelt und Gesundheit ist die typischerweise verstärkte Bildung von Dieselruß-Feinstaub, welcher größtenteils aus unvollständig verbrannten Kohlenstoffverbindungen besteht. Eine wichtige Ursache hierfür liegt bei Temperaturunterschieden im Motorenraum. An kälteren Stellen wie etwa an den Zylinderinnenwänden findet die Oxidation nur unvollständig statt, ebenso wie an der Oberfläche unzureichend verdampfter größerer Treibstofftröpfchen. An diesen Oberflächen herrschen sauerstoffarme Bedingungen, sodass hier die Pyrolyse zur Abscheidung von Kohlenstoff und schließlich zu Rußbildung führt. Die Rußemission wird typischerweise auch durch die Gegenwart von Aromaten im Diesel erhöht, die problemlos zu größeren polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) kondensieren, wohingegen aliphatische Verbindungen hierfür den Wachstumsmechanismus aus H-Abstraktion und (Poly)acetylen-Addition nehmen. Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, um die Feinstaubemissionen von Dieselmotoren zu verringern: die Optimierung der Verbrennung des Dieseltreibstoffs im Motor und die Abgasnachbehandlung durch Partikelfilter. Die großen Fortschritte, die in beiden Richtungen erzielt wurden, sind getrieben von der ansteigenden öffentlichen Besorgnis um die Zytotoxizität des Feinstaubes, welche kürzlich von der Weltgesundheitsorganisation WHO bestätigt wurde.^[5] Als Konsequenz gibt der Gesetzgeber zunehmend strengere Richtlinien für die Emissionen vor.

Eine substantielle Senkung der Feinstaubemissionen um mehr als 95% (von 140 auf 5 mg km⁻¹) kann jedoch nur mit einer grundlegenden Verbesserung der Motorentechnik erreicht werden. Dies beinhaltet die Konstruktion des Motors wie auch den Verbrennungsprozess des Dieseltreibstoffs. Unter den diversen Veränderungen des Dieselmotors war seine Ausstattung mit einem Turbolader oder einem Kompressor am effektivsten, um Wirkungsgrad und Leistung durch einen höheren Durchsatz des Treibstoff-Luft-Gemischs zu ermöglichen. Ein hoher Injektionsdruck erhöht nicht nur den Sauerstoffgehalt in den Zylindern zur besseren Verbrennung, sondern ermöglicht auch eine Zerstäubung des

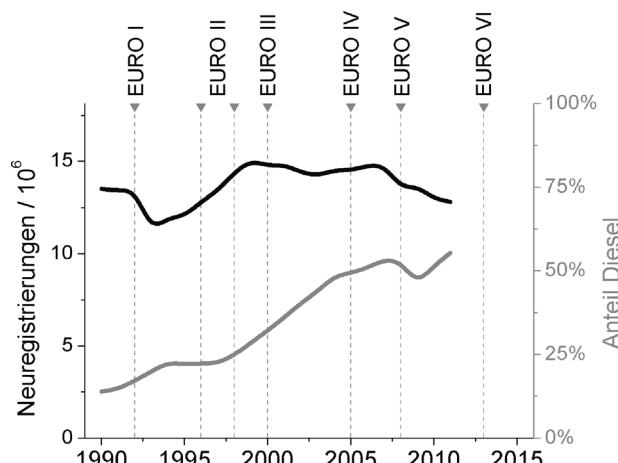


Abbildung 1. Dieselanteil bei Neuregistrierungen (PKW) in Westeuropa. Daten übernommen von der ACEA.^[2]

[*] Dr. B. Frank, Dr. M. E. Schuster, Prof. Dr. R. Schlögl, Prof. Dr. D. S. Su
Abteilung Anorganische Chemie
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, Berlin 14195 (Deutschland)
E-Mail: dssu@mpn.ac.cn
Homepage: <http://www.fhi-berlin.mpg.de/acnew/welcome.epl>
Prof. Dr. D. S. Su
Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science
72 Wenhua Road, Shenyang 110016 (China)

[**] Diese Arbeit ist Teil des Projekts „Katalytisches System zur filterlosen kontinuierlichen Rußpartikelverminderung für Fahrzeugdieselmotoren“, gefördert von der Bayerischen Forschungsstiftung.

Treibstoff in kleinere Tröpfchen, wohingegen die elektronische Steuerung des Zeitpunkts und der Länge der Injektion den Verbrennungsprozess unabhängig von Geschwindigkeit und Temperatur zu optimieren hilft.

Vom chemischen Standpunkt benötigt die rückstandslose Verbrennung (Totaloxidation) des Dieseltreibstoffes einen Sauerstoffüberschuss oder ein stöchiometrisches Einsatzverhältnis von Luft zu Diesel bei entsprechender Reaktionsdauer. Dies ist unter Volllast bei maximaler Leistung nicht der Fall, wo der Diesel nahezu kontinuierlich in die Zylinder eingespritzt wird. Dieses Regime zeichnet sich üblicherweise durch die starke Emission von Schwarzrauch (BS, black smoke) aus.

Wo liegen also die strukturellen und chemischen Besonderheiten des Niedrigemissionsrußes gegenüber dem konventionellen Dieselruß auf der Nanometerebene? Generell besteht der Feinstaub aus agglomerierten, mehr oder weniger sphärischen Partikeln, die sekundäre gerüstartige Strukturen von bis zu 500 nm Größe bilden. Der augenfälligste Unterschied liegt bei der Größe der Primärpartikel der Proben, welche direkt dem Motorenabgas entnommen wurden, was in der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) gut zu sehen ist (Abbildung 2a und b).^[6] Beim Euro-IV-Motor fallen diese deutlich kleiner als beim Schwarzrauß eines älteren Motors aus. Die statistischen Größenverteilungen der Primärpartikel sind in Abbildung 2c verglichen. Der Euro-IV-Ruß weist einen Durchmesser der Primärpartikel von 10–15 nm bei einer sehr engen Größenverteilung auf, wohingegen der Ruß des älteren Motors vorwiegend größere Partikel im Bereich von 30–40 nm enthält und eine breitere Größenverteilung zeigt.^[7] Dies belegt eindrücklich einen wichtigen Aspekt des Euro-IV-Standards im Vergleich zu vorangegangenen Maßnahmen zur Emissionsminderung von Dieselmotoren, welche lediglich die Menge an Feinstaub und weniger dessen Größenverteilung veränderten.^[8]



Benjamin Frank promovierte 2007 an der Technischen Universität Berlin und absolvierte anschließend ein Postdoktorat am Fritz-Haber-Institut (FHI) der Max-Planck-Gesellschaft in der Abteilung Anorganische Chemie. Seine Forschungen gelten heterogen-katalytischen selektiven Hydrierungen und Oxidationen sowie der Entwicklung und Anwendung nanostrukturierter Kohlenstoffmaterialien in der heterogenen Katalyse. Seit 2011 koordiniert er die Kohlenstoff-Forschung innerhalb der Abteilung.



Dang Sheng Su promovierte 1991 an der Technischen Universität Wien und absolvierte anschließend ein Postdoktorat am FHI in der Abteilung für Elektronenmikroskopie. Nach kurzen Aufenthalten am Hahn-Meitner-Institut und an der Humboldt-Universität schloss er sich 1999 dem FHI an, um an Nanomaterialien für die heterogene Katalyse und Energiespeicherung zu forschen. Er ist nun Professor am Institute of Metal Research der Chinese Academy of Sciences, Shenyang (PR China).

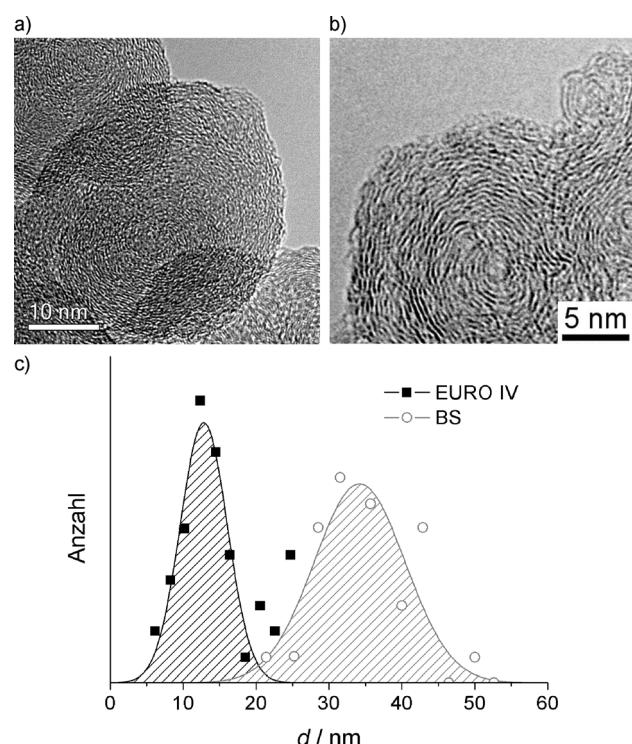


Abbildung 2. TEM-Aufnahmen von a) BS-Ruß mit annähernd sphärischen Partikeln, b) Euro-IV-Ruß mit Kern-Schale-Partikeln mit stark defektiertem Volumen- und Oberflächenstruktur. Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [6]. Copyright 2008 American Chemical Society. c) Größenverteilungen von Rußpartikeln aus Euro-IV- und Euro-III-Dieselmotoren unter Schwarzrauchbedingungen. Daten übernommen aus Lit. [7], mit Genehmigung von Springer Science + Business Media, Copyright 2004.

Die zweite signifikante Veränderung der Rußproben als Ergebnis der Modifikation der Dieselmotoren zeigt sich in der Struktur des Volumens und der Oberfläche sowie im Grad der Funktionalisierung der Partikeloberfläche mit sauerstoffhaltigen Gruppen. Die Basiseinheit (BSU, basic structural unit) graphitischen Kohlenstoffs ist ein Ausschnitt einer einlagigen Graphenschicht mit Kantendefekten und gegebenenfalls einer Krümmung, die durch nicht-6-zählig Kohlenstoffringe hervorgerufen wird.^[9] Die hochauflösende TEM-Analyse belegt, dass diese BSU im Euro-IV-Ruß kleiner und starker gekrümmt sind als im Schwarzrauß und damit eine fullerenartige Struktur aufweisen. Die ausgeprägte Krümmung lässt auf einen höheren Anteil sp^3 -hybridisierter Kohlenstoffatome schließen und/oder weist auf topologische Defekte hin, die als Folge der Veränderung des Verbrennungsprozesses des Dieseltreibstoffes entstehen. Beides führt zu einer verstärkten Ladungskonzentrierung im konjugierten π -Elektronensystem auf der Graphitoberfläche, und diese Positionen sind die bevorzugten Angriffspunkte für Wasser oder Sauerstoff zur Bildung funktioneller Gruppen an der Oberfläche.^[10] Die Anzahl an Defekten ist im BS-Ruß kleiner, was durch die eher ebene Erscheinung der BSU nahegelegt wird (Abbildung 2a). Dagegen enthält der Euro-IV-Ruß gegenüber dem herkömmlichen Ruß mehr Sauerstoff in Form von funktionellen Gruppen auf der Oberfläche. Infrarotspektroskopie weist den überwiegenden Anteil der Sauerstoffgrup-

pen als OH-Gruppen bzw. mittels C-O-Einfach- und Doppelbindungen gebunden aus,^[11] was mit anderen Studien übereinstimmt, die Carboxylgruppen als dominante Oberflächenspezies auf Dieselruß identifizieren.^[12,13] Deren Anwesenheit erhöht die chemische Reaktivität deutlich, was durch eine starke Verschiebung der Maximaltemperatur im CO₂-Profil der temperaturprogrammierten Oxidation der Rußproben belegt wird.

Der strukturelle Vergleich von Euro-IV- und dem neuesten Euro-VI-Standard zeigt eine unterschiedliche Reaktion auf die thermische Behandlung, welche den Verbrennungsprozess im Abgassystem nachstellen soll. Die Analyse der π^*/σ^* -Bindungszustände mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) zeigt eine Rehybridisierung des Euro-IV-Rußes, wohingegen der graphitische Charakter des Euro-VI-Rußes nicht verändert wird. Zudem zeigt die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) eine unterschiedliche Zusammensetzung und Temperaturbeständigkeit der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen in den Euro-IV- und Euro-VI-Rußen auf (Abbildung 3 und Tabelle 1).

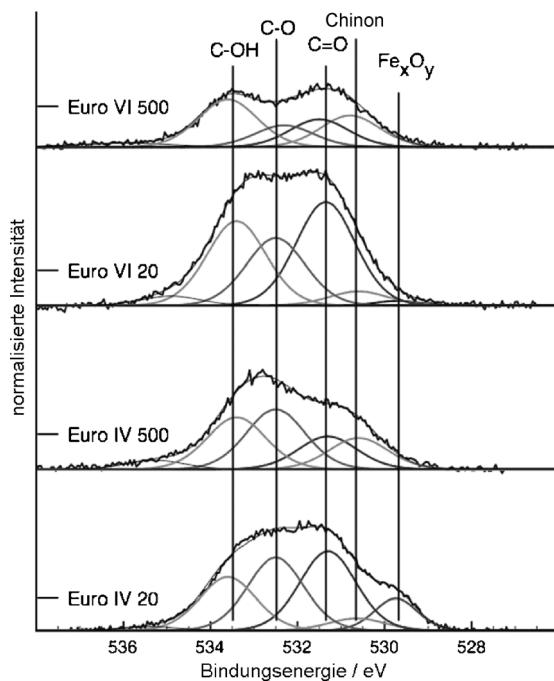


Abbildung 3. XPS-Analyse der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf frischen (20°C) und temperaturbehandelten (500°C) Rußproben (Euro IV und VI). Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [15]. Copyright 2008 American Chemical Society.

Durch den Oxidations- und Verbrennungsvorgang, der vom Rand her ins Innere der Rußpartikel fortschreitet, verringert sich die Partikelgröße. Weitaus wichtiger ist jedoch, dass sich die Verbrennungsgeschwindigkeit mit der Struktur der Partikel ändert. Die schichtweise Verbrennung wird begleitet von einer bevorzugten Oxidation defektiert Kohlenstoffatome im Innern der Partikel, was zu einem Anstieg der strukturellen Ordnung (Graphitisierung) führt. Dies wird von der Bildung von Mikroporen, welche den Zerfall des

Tabelle 1: Sauerstoffgehalt (Atom-%) der Einzelbeiträge in den Euro-IV- und Euro-VI-Rußproben.

| E_b [eV] | Euro IV | | Euro VI | | OLC ^[14] (517°C) ^[a] | |
|------------|--------------------------------|---------|---------|---------|---|------------------|
| | (20°C) | (500°C) | (20°C) | (500°C) | | |
| 529.8 | Fe _x O _y | 0.04 | 0.02 | 0.15 | 0.19 | – |
| 530.6 | Chinon | 0.04 | 0.32 | 0.22 | 0.84 | 1.01 |
| 531.4 | C=O | 1.56 | 1.46 | 4.07 | 2.46 | – ^[b] |
| 532.5 | C–O | 1.62 | 1.37 | 3.05 | 2.13 | 2.56 |
| 533.7 | C–OH | 2.60 | 2.56 | 4.04 | 3.00 | 2.99 |

[a] Nach Einsatz als Katalysator in der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol. OLC = zwiebelförmiger Kohlenstoff (onion-like carbon).

[b] Die Daten aus Lit. [14] und aus Lit. [15] wurden mit unterschiedlichen Beiträgen und Kurvenformen angepasst.

Partikels in kleinere Fragmente einleiten, und/oder dem Schrumpfen des Partikels als Ganzem begleitet.^[16]

Die Euro-VI-Probe zeigt dagegen keine Veränderung der Größenverteilung, was bedeuten würde, dass, entsprechend dem Kern-Schale-Modell, die äußerste Kohlenstoffschicht die Oxidation/Verbrennung verhindert. Dies wiederum würde bedeuten, dass die Partikel im Ganzen nicht verbrennen bzw. dass die Verbrennung von Euro-VI-Ruß, einmal initiiert, sehr schnell und vollständig abläuft. Dies könnte durch die unterschiedliche (reaktivere) Funktionalisierung des Euro-VI-Rußes gegenüber der Euro-IV-Probe begünstigt sein.

Erwähnenswert ist zudem die Tatsache, dass beim Euro-VI-Ruß nicht nur die Menge an Sauerstoff verringert ist, sondern auch eine unterschiedliche Zusammensetzung der funktionellen Gruppen vorherrscht. Weniger stabile Sauerstoffgruppen werden während der Oxidationsbehandlung entfernt oder in stabilere umgewandelt, wie es eine Studie des Tiefenprofils belegt.^[15] Man kann daraus schließen, dass es die Sauerstoffgruppen auf der Kohlenstoffoberfläche der Rußpartikel sind, die deren Reaktivität bestimmen.

Die chemische Aktivierung des Feinstaubs eines Niedrigemissions-Euro-IV-Dieselmotors ist extrem. Die Kohlenstoffoberfläche zeigt in ihrem anfänglich defektierten und damit stark funktionalisierten Zustand eine herausragende Aktivität in einigen heterogen katalysierten chemischen Reaktionen. Basierend auf unserer Expertise haben wir den Ruß in zwei Reaktionen getestet, welche bekanntermaßen durch nanostrukturierten Kohlenstoff katalysiert werden, und zwar die oxidative Dehydrierung (ODH) von Ethylbenzol zu Styrol^[17] und der Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure.^[18] Die Synthesen dieser Chemikalien sind sehr wichtige chemische Prozesse und werden mittels hochentwickelter promovierter (Misch)Metallocide im Überschuss von Wasserdampf katalysiert. Die anfängliche Produktivität des unbeschalteten Euro-IV-Rußes als Katalysator für diese Reaktionen übersteigt die Leistung anderer guter Kohlenstoffmaterialien aus der Literatur (Abbildung 4). Allerdings ist der Rußkatalysator bedingt durch die fragile und ungeordnete Nanostruktur unter Reaktionsbedingungen instabil, und die Produktivität bricht innerhalb von wenigen Stunden ein, wohingegen die Daten anderer (Nano)Kohlenstoffkatalysatoren in Abbildung 4 im stationären Zustand gemessen wurden. Dennoch wird durch dieses Experiment das ausgeprägte chemische Potential des Euro-IV-Rußes, welches dem aktiven

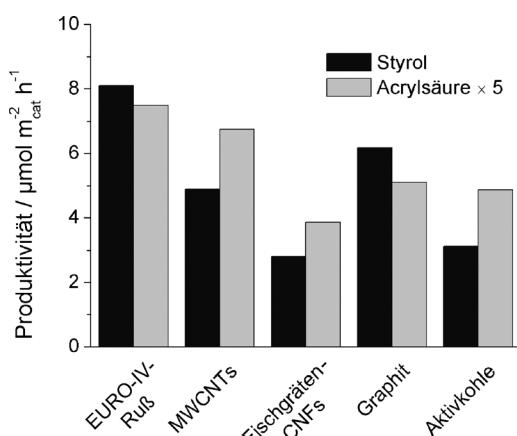


Abbildung 4. Katalytische Aktivitäten von Kohlenstoffmaterialien in der ODH von Ethylbenzol zu Styrol (2 Vol.-% EB/2 Vol.-% O₂/He, 623 K) und in der Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure (5 Vol.-% C₃H₄O/10 Vol.-% O₂/He, 573 K). Die Daten sind aus der Literatur zusammengestellt^[17-21] und ggf. mithilfe eines kinetischen Modells^[17] entsprechend der Reaktionsbedingungen korrigiert.

Zustand eines Hochleistungs-Heterogenkatalysators entspricht, in Form hochreaktiver Sauerstoffgruppen eindrücklich belegt.

Die Modifikationen am Dieselmotor zum Einhalten des Niedrigemissionsstandards wirken grundlegend auf Morphologie und Oberflächenfunktionalisierung des Rußes. Kürzlich wurde zwiebelförmiger Kohlenstoff (OLC) mit einem ähnlichen Strukturmotiv, wie Dieselruß es zeigt (Abbildung 2), erfolgreich als Katalysator für die ODH von *n*-Butan zu Butenen und Butadien eingesetzt.^[22] Daraus wurde geschlossen, dass insbesondere die Krümmung der äußersten Kohlenstoffsschicht, welche umso ausgeprägter ist je kleiner die sphärischen Kohlenstoffpartikel sind, die Aktivierung von molekularem Sauerstoff begünstigt. Kohlenstoffmaterialien können als bifunktionelle Katalysatoren betrachtet werden, die je nach Oberflächenphase metallische oder oxidische Eigenschaften aufweisen.^[14]

Ökologische und gesundheitliche Folgen zeigen sich in einem erhöhten Potential für Entzündungen und Zytotoxizität des Euro-IV-Rußes gegenüber menschlichen, von Monozyten abstammenden Makrophagen (MDM; monocyte-derived macrophages) aus peripherem Blut. Bei gleicher Massenkonzentration weisen die unter Niedrigemissionsbedingungen (Euro IV) erzeugten Rußpartikel ein deutlich höheres Potential für derartige Zellschäden auf als der emittierte Feinstaub aus einem älteren Dieselmotor unter BS-Bedingungen.^[6] BS-Ruß führt kaum zu signifikanten Anzeichen von Nekrose und Apoptose, wohingegen die Euro-IV-Rußpartikel den Zellen deutlich sichtbaren Schaden zufügt, was durch zahlreiche nekrotische und apoptotische Zellen belegt wird (Abbildung 5). Im Unterschied zu den BS-Rußpartikeln, die sich überwiegend zu größeren Clustern zusammenlagern, liegt der Euro-IV-Ruß eher homogen verteilt in der Zelle vor. MDM-Zellen nehmen zudem viel mehr Material vom Euro-IV-Ruß auf als von den größeren Aggregaten des BS-Rußes. Diese Ergebnisse wurden vor kurzem auch für andere Typen menschlicher Lungenzellen bestätigt, und zwar für Mono-

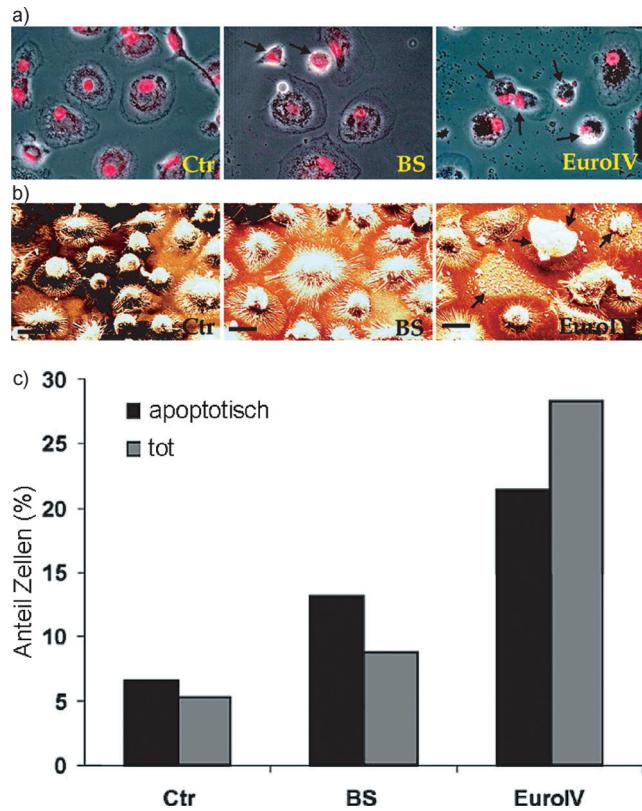


Abbildung 5. Unbehandelte (Ctr, control) und Feinstaub-behandelte MDM-Kulturen (BS- oder Euro-IV-Ruß). a) Phasenkontrast- und Fluoreszenzmikroskopie nach PI-Anfärbung der Zellkerne (rot). Schwarze Pfeile zeigen apoptotische/nekrotische Zellen. b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Zellen. c) Anzahl der apoptotischen MDM-Zellen und der toten Zellen mittels lebend/tot-Vitalitätsassay. Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [6]. Copyright 2008 American Chemical Society.

kulturen aus menschlichen A549-Lungenepithelzellen, MDM und von Monozyten abstammende dendritischen Zellen (MDDC, monocyte-derived dendritic cells) sowie für eine Co-Kultur aus allen drei Zellsorten nach Dieselfeinstaub-Exposition.^[23] Hier wurde gefunden, dass die Rußpartikel in sämtliche Zelltypen eindringen, auch in der Co-Kultur. Die Bildung reaktiver Sauerstoffspezies (ROS) wurde in allen Fällen beobachtet, außer für die MDDC-Monokultur. Das wichtigste Ergebnis der Studie ist jedoch ein synergistischer Effekt zwischen den verschiedenen Zelltypen, die in Wechselwirkung die Bildung von Antioxidantien, ebenso wie die Freisetzung von Zytokinen und Chemokinen steuern können. Dies bedeutet, dass das Anlegen von Co-Kulturen essentiell für die Bewertung der Zytotoxizität und des entzündungsfördernden Potentials von Dieselfeinstaub ist.

Dieselfeinstaub trägt einen großen Teil zur Luftverschmutzung bei und wird mit Atem-, Herz-, Gefäß- und Hauterkrankungen in Verbindung gebracht. Ebenso wie die Epithelzellen der Atemwege sind die Oberhautzellen diesen Schadstoffen unmittelbar ausgesetzt und somit eine wichtige Quelle für entzündungsfördernde Mediatoren. Kürzlich wurde in Experimenten mit menschlichen Hautzellen entdeckt, dass Ruß-Nanopartikel spontan sogar von Keratino-

zyten aufgenommen werden, wo diese sich gleichmäßig um den Zellkern verteilen.^[24] Auch in dieser Versuchsreihe zeigten die Rußpartikel von einem Euro-IV-Dieselmotor ein deutlich höheres oxidative, profibrotisches und toxisches Potential auf diese Zelltypen als der BS-Feinstaub aus einem älteren Motorenmodell.

Zusätzlich zu diesen alarmierenden Effekten der emittierten Rußproben kann eine folgenschwere nachträgliche Aktivierung stattfinden. Die heterogene Reaktion zwischen dem Feinstaubaerosol mit Ozon, das in verkehrsreichen Gebieten durch die Wechselwirkung von UV-Strahlung mit Stickoxiden und O₂ gebildet wird, wirkt sich auf die Luftqualität aus.^[25] Reaktive Sauerstoffintermediate mit einer Lebensdauer von über 100 s können eine Schlüsselrolle bei chemischen Umwandlungen sowie bei dem Wirken toxischen und allergenen Feinstaubs aus Ruß und PAK, aber auch von Proteinen spielen. Allerdings könnte diese nachträgliche Aktivierung auch größere und weniger stark defektierte Dieselrußpartikel betreffen.

Zusammenfassend steht die Frage im Raum, ob die Emissionen moderner Dieselmotoren Anlass zu größerer Besorgnis geben. Die Antwort bleibt offen. Die reine Reduktion der Emissionsmasse führt nicht zwingendermaßen zu einer Reduktion der toxischen Effekte auf die menschliche Gesundheit, wenn sich zeitgleich Struktur und Funktionalisierung derart ändern, dass dessen biologisches, zytotoxisches und entzündungsförderndes Potential ansteigt. Anhand der vorigen Ausführungen ist es sehr deutlich, dass auf Basis der emittierten spezifischen Oberfläche der Niedrigemissionsruß höhere Risiken mit sich bringt. Überdies zeigen aktuelle Analysen, dass Dieselrußproben aus Motoren, die bereits jetzt die Euro-VI-Kriterien von 2013 erfüllen, wiederum kleinere Primärpartikel, eine nochmals erhöhte Defektdichte und einen erhöhten Grad der Sauerstofffunktionalisierung gegenüber dem Euro-IV-Ruß aufweisen.^[26] Daher werden für die Analysen zukünftiger Rußproben wiederum höhere Risiken für Umwelt und Gesundheit erwartet. Eine noch offen diskutierte Frage ist der Einfluss von Biodiesel(mischungen) auf die Nanostruktur und bioaktiven Eigenschaften des Dieselrußes. Hier deutet ein kürzlich veröffentlichter Übersichtsartikel jedoch an, dass die Menge an emittiertem Ruß und PAK gleichbleibt oder tendenziell sinkt^[27] und somit auch das generelle Gesundheitsrisiko von Biodiesel. Jede In-vitro-Zelltoxizitätsuntersuchung scheitert jedoch bei der Wiedergabe exakter In-vivo-Bedingungen, so z. B. bei der Annahme der Rußkonzentration, der die Zellen ausgesetzt sind. Eine Definition der Dosierung der Kohlenstoffoberfläche, der ein Organismus ausgesetzt wird, fehlt nach wie vor. Der derzeitige Standard ist der biologische Effekt pro wirkender Masse zur Abschätzung des biologischen Potentials, was im Fall von Kohlenstoffmaterialien denkbar ungeeignet ist. Der hochreaktive Rußfeinstaub wird oberflächlich sehr leicht oxidiert, was sogar seinen Einsatz als Heterogenkatalysator für bestimmte Reaktionen ermöglicht. Andererseits ist die Gesamtmenge an emittiertem Ruß bei weitem geringer als bei älteren Generationen von Dieselmotoren. In den letzten 20 Jahren wurde der Feinstaubemissionsgrenzwert für Schwerlastdieselmotoren um nahezu zwei Größenordnungen reduziert, wodurch eine endgültige Bewertung unter qualitativen

und quantitativen Gesichtspunkten sehr schwer wird. Obwohl die Entwicklung verbesserter Partikelfilter und neuartiger Methoden zur Feinstaubreduktion in Dieselfahrzeugen in der Industrie permanent betrieben wird, könnte die letztendliche Antwort durch die statistische Auswertungen der Todesraten durch Dieselrußexposition gegeben werden. So wurde in Deutschland für das Jahr 2003 eine Spanne von 10000–19000 Todesfällen auf Dieselruß und als eine Folge von Langzeiteffekten zurückgeführt, z. B. durch Lungenkrebs.^[28] Der zukünftige Trend dieser Todesursache wird letztendlich Aufschluss darüber geben, ob aktuelle und zurückliegende Bemühungen, den ökologischen und gesundheitlichen Nachteile der Dieselmotortechnologie beizukommen, erfolgreich waren.

Eingegangen am 30. Juli 2012
Online veröffentlicht am 10. Januar 2013

- [1] J. Nitsch, W. Krewitt, M. Nast, P. Viebahn, S. Gärtner, M. Pehnt, G. Reinhardt, R. Schmidt, A. Uihlein, C. Barthel et al., *Ökologisch optimierter Ausbau der Nutzung erneuerbarer Energien in Deutschland*, BMU, Berlin, **2004**.
- [2] „ACEA – European Automobile Manufacturers’ Association“ can be found under <http://www.acea.be/>, **2011**.
- [3] *Diesel Car Prospects to 2015* (Hrsg.: P. Schmidt), AID, **2011**.
- [4] *Shell PKW-Szenarien bis 2030*, Shell Deutschland Oil GmbH, Hamburg, **2009**.
- [5] WHO, International Agency for Research on Cancer, Press Release 213, 12.6.2012, http://press.iarc.fr/pr213_E.pdf.
- [6] D. S. Su, A. Serafino, J.-O. Müller, R. E. Jentoft, R. Schlögl, S. Fiorito, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 1761–1765.
- [7] D. S. Su, J.-O. Müller, R. E. Jentoft, D. Rothe, E. Jacob, R. Schlögl, *Top. Catal.* **2004**, *30/31*, 241–245.
- [8] H. J. Stein in *Proceedings of the VDA Technical Congress*, **2000**, S. 267–271.
- [9] A. Oberlin in *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 22 (Hrsg.: P. A. Thrower), Marcel Dekker, New York, **1989**, S. 1–143.
- [10] J. M. Carlsson, *Phys. Status Solidi B* **2006**, *243*, 3452–3457.
- [11] J.-O. Müller, D. S. Su, R. E. Jentoft, J. Kröhnert, F. C. Jentoft, R. Schlögl, *Catal. Today* **2005**, *102–103*, 259–265.
- [12] A. Braun, F. E. Huggins, A. Kubátová, S. Wirick, M. M. Maricq, B. S. Mun, J. D. McDonald, K. E. Kelly, N. Shah, G. P. Huffman, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 374–380.
- [13] A. I. Totlandsdal, J. I. Herseth, A. K. Bølling, A. Kubátová, A. Braun, R. E. Cochran, M. Refsnes, J. Øvrevik, M. Låg, *Toxicol. Lett.* **2012**, *208*, 262–268.
- [14] D. S. Su, N. Maksimova, J. J. Delgado, N. Keller, G. Mestl, M. J. Ledoux, R. Schlögl, *Catal. Today* **2005**, *102–103*, 110–114.
- [15] M. E. Schuster, M. Hävecker, R. Arrigo, R. Blume, M. Knauer, N. P. Ivleva, D. S. Su, R. Niessner, R. Schlögl, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2568–2580.
- [16] J.-O. Müller, B. Frank, R. E. Jentoft, R. Schlögl, D. S. Su, *Catal. Today* **2012**, *191*, 106–111.
- [17] J. Zhang, D. S. Su, A. Zhang, D. Wang, R. Schlögl, C. Hébert, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7460–7464; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7319–7323.
- [18] B. Frank, R. Blume, A. Rinaldi, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10408–10413; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10226–10230.
- [19] D. S. Su, X. Chen, X. Liu, J. J. Delgado, R. Schlögl, A. Gajović, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3597–3600.
- [20] M. F. R. Pereira, J. J. M. Órfão, J. L. Figueiredo, *Appl. Catal. A* **1999**, *184*, 153–160.

[21] A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *Carbon* **1994**, *32*, 23–29.

[22] X. Liu, B. Frank, W. Zhang, T. P. Cotter, R. Schlögl, D. S. Su, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3376–3380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3318–3322.

[23] L. Müller, M. Riediker, P. Wick, M. Mohr, P. Gehr, B. Rothen-Rutishauser, *J. R. Soc. Interface* **2010**, *7*, S27–S40.

[24] S. Fiorito, A. Mastrofrancesco, G. Cardinali, E. Rosato, F. Salsano, D. S. Su, A. Serafino, M. Picardo, *Carbon* **2011**, *49*, 5038–5048.

[25] M. Shiraiwa, Y. Sosedova, A. Rouvière, H. Yang, Y. Zhang, J. P. D. Abbatt, M. Ammann, U. Pöschl, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 291–295.

[26] M. Schuster, *Structure and Reactivity of Diesel Soot Particles from Advanced Motor Technologies*, Technical University of Berlin, **2011**.

[27] S. H. Wu, *Critical Review of Comparative Toxicity Studies of Diesel and Biodiesel Internal Combustion Engine Products*, University of California, **2011**.

[28] H.-E. Wichmann, *Abschätzung positiver gesundheitlicher Auswirkungen durch den Einsatz von Partikelfiltern bei Dieselfahrzeugen in Deutschland*, BMU, Berlin, **2003**.