

## 1. Indledning og baggrund

Formålet med projektet var at dokumentere den forventede sundhedsmæssige effekt af anvendelse af RME som brændstof i en dieselmotor sammenlignet med dagens standardbrændstof: Ultralet Diesel.

Det er vigtigt at få dokumentation for emissionerne fra moderne motorer og biobrændstoffer. Det er specielt vigtigt at få foretaget kemiske og biologiske analyser af udstødningsgassens sammensætning og potentielle sundhedsskadelighed, idet der forventes en markant forskel på biobrændstoffers og diesel's sundhedsskadelighed. Netop den reducerede sundhedsrisiko kan være et argumentet, som kan sikre biobrændstofferne et egentligt gennembrud i Danmark.

Måleprogrammet er delvist finansieret af Strukturdirektoratet for Landbrug og Fiskeri.

## 2. Udførelse

En Volvo THD 103-motor var opstillet i Dansk Teknologisk Institut, DTI Energi/Motorteknik's laboratorium i Århus. Motoren er en moderne standard lav-emissions dieselmotor. RME blev indkøbt fra Århus Oliefabrik A/S og anvendt uden videre behandling. Der er ikke gjort noget for at optimere motoren til brændstofferne eller omvendt.

Den omtalte motor har tidligere indgået i projektet "Miljøvenlig Diesel", som Haldor Topsøe A/S, Århus Universitet/Institut for Miljø & Arbejdsmedicin (IMA) og DTI gennemførte med støtte fra Miljøstyrelsen. Formålet med projektet "Miljøvenlig Diesel" var at udvikle en raffinaderiteknik til fremstilling af mere miljøvenlige dieselkvaliteter [6]. Målinger på Ultralet Diesel herfra vil tjene som reference for biobrændstofmålingerne.

## 3. Målinger

Af hensyn til projektets økonomiske og tidsmæssige omfang anvendtes kun 5 udvalgte driftspunkter fra typegodkendelsens 13-mode test (ECE R49). Argumentationen for valget af driftspunkterne findes i [2]. De 5 udvalgte driftspunkter og deres vægtningsfaktorer er vist i tabel 1.

Nr.	Driftspunkt:	ECER49 Mode nr:	Vægtfaktor:
1	Tomgang	1,7 & 13	0,25
2	(maks. moment omdrejningstal, 25% last)	3	0,16
3	(maks. moment omdrejningstal, 50% last)	4	0,16
4	(maks. moment omdrejningstal, 100% last)	6	0,25
5	(maks. effekt omdrejningstal, 100% last)	8	0,18

**Tabel 1**

*Driftspunkter udvalgt til projektet.*

Disse 5 udvalgte driftspunkter dækker 76% af 13-mode testen, og DTI's erfaring viser, at de giver resultater sammenlignelige med den fulde 13-mode test og reducerer samtidig ressourceforbruget ved målingerne væsentligt.

Ved 3 belastninger gennemførtes desuden videregående kemiske og biologiske analyser efter programmet for "Miljøvenlig Diesel". To ud af disse tre belastningspunkter indgår i 5-mode testen, nemlig mode 1 og 4. Det sidste belastningspunkt er mode 9 (maks. effekt omdrejningstal, 75% last).

Alle kemiske analyser udføres af DTI Miljø/Kemiteknik. Alle biologiske analyser udføres af Århus Universitet (IMA).

Mellem målingerne på forskellige brændstoffer blev motoren renkørt 5 timer på et meget rent dieselbrændstof kaldet D70. Dette sikrede, at grundniveauet før skift til forsøgsbrændstof var ens hver gang.

## 4. Resultater

I dette afsnit gives en præsentation af resultaterne af måleprogrammet.

Som det fremgår af tabel 2 adskiller RME sig fra Diesel ved at have lav brændværdi. Det kompenseres af høj massefylde og viskositet, som medfører uændret motoreffekt, men øget brændstofforbrug. RME har desuden et højt cetanindex, som er en fordel forbrændingsmæssigt. DTI Miljø/Kemitekniks analyser viser desuden, at RME ikke indeholder aromater.

Ingen af de anvendte brændstoffer indeholder målbare mængder aldehyder.

Brændstofanalyser	Enhed	Metode	Ultralet Diesel	RME
Svovlindhold	vol%	ASTM D4294	< 0,05	< 0,05
Massefylde v/15 °C	kg/m <sup>3</sup>	ASTM D4052	828	882
Viskositet v/20 °C	cSt	ASTM D455	3 <sup>1)</sup>	6,9
90% kogepunkt	°C	ASTM D86	323	343
Cetanindex	-	ASTM D4734	51	57 <sup>2)</sup>
Nedre Brændværdi	MJ/kg	Adiabatisk kalorimeter	43 <sup>1)</sup>	39
1 ring aromater	wt%	GC/MS	17,1	0,0
2 ring aromater	wt%	GC/MS	3,0	0,0
3+ ring aromater	wt%	GC/MS	1,1	0,0

**Tabel 2**

Analyse af de to forsøgsbrændstoffer.

<sup>1)</sup> Ikke målt, "typisk" værdi. <sup>2)</sup> Metoden er ikke velegnet i biobrændstoffer, "vejledende værdi".

Der er, som nævnt, udført mange emissionsanalyser i dette projekt. Resultaterne kan logisk deles i tre grupper: de regulerede emissioner, kemiske analyser og biologiske analyser.

#### 4.1 Regulerede emissioner

De regulerede emissioner er de stoffer, for hvilke der findes grænseværdier fastsat ved lov, dvs. stofferne: NO<sub>x</sub>, HC, CO og partikler. Nedenstående tabel viser resultater fra forsøgsbrændstoffet samt referencebrændstoffet.

Vægtede 5-mode resultater [g/kWh]	Ultralet Diesel	RME
NO <sub>x</sub>	5,54	6,81
HC	0,55	0,32
CO	0,79	0,69
Partikler	0,24	0,27
Brændstofforbrug	229	262

**Tabel 3** Vægtede 5-mode resultater. Regulerede emissioner og brændstofforbrug.

Som det fremgår af tabel 3, stiger brændstofforbruget ved anvendelse af RME 14%. Dette er et velkendt faktum, som skyldes ændring i brændstoffets fysiske egenskaber, primært brændværdi og viskositet. Se tabel 2.

Resultaterne for RME viser også en stigning i NO<sub>x</sub>- og partikelemissionen og et fald i HC- og CO-emissionen. Tidligere målinger har vist samme tendenser [1].

Den meget store reduktion af HC-emissionen ved kørsel på RME kan være misvisende. Ved måling på konventionelle brændstoffer anvendes en opvarmet FID HC-analysator og en opvarmet måleslange, begge 190 °C, for at undgå kondensation mellem udstødning og måler, som kun registrerer gasformige kulbrinter. Kogepunktet for RME ligger på 300-350 °C, og ved 190 °C kan uforbrændt RME altså godt kondensere, selvom benzin og diesel ikke gør det. FID-analysatoren kan derfor blive "snydt" og måle for lidt. Desuden udfældes en del flere kulbrinter på partiklerne (se næste afsnit) ved kørsel på RME. Omvendt kan RME's høje cetantal betyde, at forbrændingen forløber så effektivt, at HC-emissionen faktisk *er* lavere end ved Diesel.

En vis forsigtighed ved anvendelsen af HC-resultaterne er derfor påkrævet.

Hvorvidt partikelemissionen stiger eller falder med overgang fra diesel til biodiesel har været genstand for nogen diskussion. Resultater har været publiceret, som viser begge tendenser, f.eks. [5].

Det er i den forbindelse vigtigt at erindre, at der findes forskellige dieselkvaliteter, og det er ikke ligegyldigt, hvilken dieselkvalitet man sammenligner med. I Danmark anvender vi Ultralet Diesel, som er en forholdsvis god dieselkvalitet med et lavt svovlindhold. Mange steder i Europa har man ringere dieselkvaliteter, mens man i Sverige har adgang til bedre dieselkvaliteter.

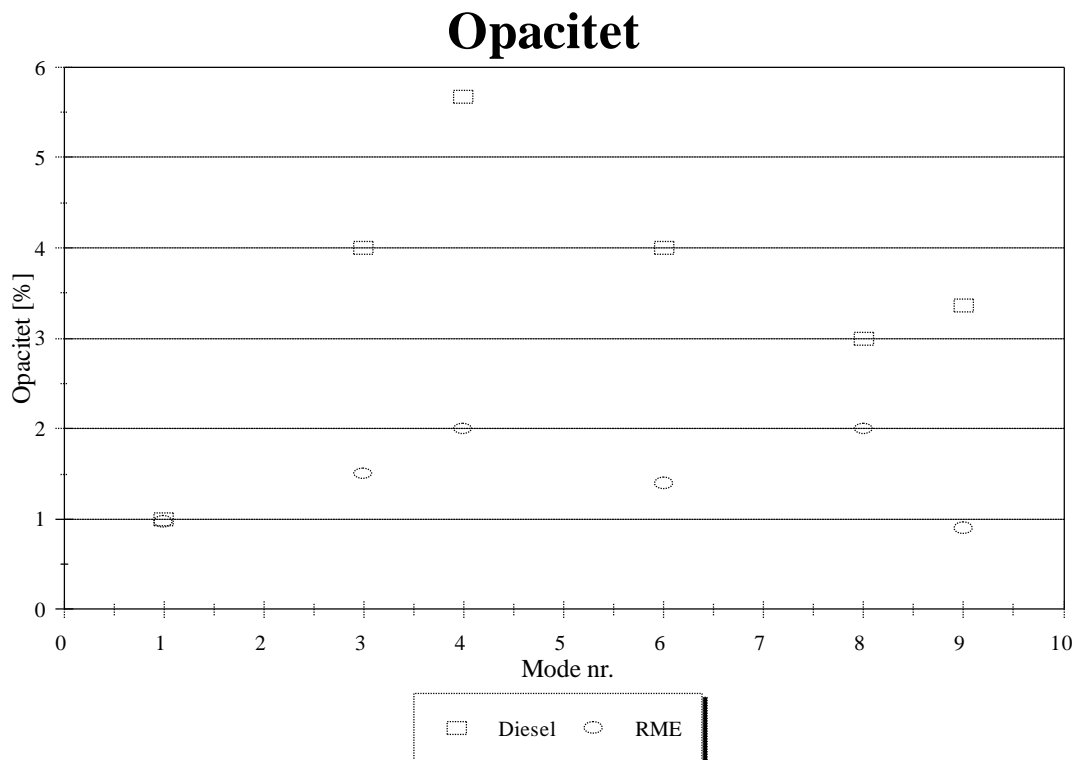
Den anvendte testcyklus har også indflydelse på resultatet. I Europa anvendes en stationær test til tunge køretøjer, mens man i USA anvender en transient test. Til personbiler anvendes altid transient test, men Europa og USA anvender hver sin test.

Der findes desuden forskellige metoder til måling af partikelemissionen. Den mest videnskabelige metode er opsamling af partikler med fortyndingstunnel og efterfølgende vejning. Denne metode er eneste anerkendte ved typegodkendelse af motorer og køretøjer. Resultaterne i tabel 3 er opnået med denne metode, som simulerer den fortynding og kondensation af udstødningsgassen, som naturligt vil finde sted efter et udstødningsrør.

Der findes desuden et antal optiske målemetoder, som populært sagt måler, hvor "sort" udstødningen er og dermed giver et måletal for den visuelle bedømmelse af partikelemissionen. Af disse metoder er Bosch røgtal og opacitet mest anvendt i transportsektoren.

Bosch røgtal måler sort-sværtningen af et filter, som en del af udstødningen bliver trukket igennem på en skala fra 0-10, hvor 0 er helt hvid, og 10 er helt sort. Opacitet måler sigtbarheden i udstødningen på en skala fra 0-100%, hvor 0% er helt klar, og 100% er helt sort.

Denne metode anvendes bl.a. ved test af dieselmotorers udstødning i forbindelse med periodisk syn og er noget mere fintfølelse end Bosch røgtal.



Sammenligningen mellem diesel og biodiesel afhænger således både af sammenligningsgrundlaget og af sammenligningsmetoden. På figur 1 er vist opacitetsværdier for de 2 forsøgsbrændstoffer ved de 6 målte belastninger.

#### **Figur 1**

*Opacitetsmålinger for de 2 forsøgsbrændstoffer.*

Som det fremgår af figuren, er opacitetsværdierne for RME lavere end for Ultralet Diesel bortset fra mode 1 (tomgang), hvor værdierne er ens. I mode 3 og 4, som optræder hyppigt ved f.eks. buskørsel, er opacitetsværdierne for RME mere end 60% lavere i forhold til Ultralet Diesel. Bosch røgtal viser samme tendens.

Bedømt med den optiske målemetode er partikelemissionen altså *lavere* i modsætning til måling med fortyndingstunnel, hvor partikelemissionen for RME er *højere* end for diesel.

Samlet må vi konkludere, at partikelemissionen for RME er 13% højere. Den visuelle oplevelse af udstødningen vil dog være, at biobrændstofferne "oser" eller "ryger" væsentligt mindre end Ultralet Diesel. Forklaringen på dette fænomen ligger i partiklernes sammensætning, som det vil fremgå af de næste afsnit.

## 4.2 Kemiske analyser

Udover partikelmassen er det vigtigt at betragte partiklernes sammensætning. Her er den første parameter andelen af partiklen, som er fast kulstof, og andelen som er opløselige organiske stoffer. Den opløselige del kaldes SOF (Soluble Organic Fraction) og er vist i nedenstående tabel som en procentdel af partikelmassen. Når nogle af resultaterne i tabel 4 er over 100%, er det ikke fysisk korrekt, men et udtryk for usikkerheden ved målemetoden.

SOF (% af partiklerne)	Ultralet Diesel	RME
Mode 1	115	109
Mode 4	47	95
Mode 9	61	95

**Tabel 4**

*Partiklernes indhold af SOF.*

Man bemærker, at SOF falder med stigende belastning fra mode 1 til mode 9, hvilket er ganske normalt og skyldes en mere effektiv forbrænding under højere belastning. På Ultralet Diesel er en ganske stor del af partiklerne SOF. For RME er billedet anderledes, idet partiklerne under alle omstændigheder er næsten udelukkende SOF.

Går vi et skridt videre i detaljeringsgrad og betragter SOF alene samt analyserer bestanddelene i SOF, så er det traditionelt de poly-aromatiske kulbrinter, PAH'er, hvoraf nogle er erkendt kræftfremkaldende, som interesserer.

I dette projekt er der udført analyser af 15 udvalgte PAH'er. For overskuelighedens skyld er disse samlet til én sum, og resultatet angives som µg PAH pr. forbrugt kg brændstof, hvilket muliggør en direkte sammenligning af de to brændstoffer.

S 15 PAH'er [µg/kg brændstof]	Ultralet Diesel	RME
Mode 1	2.998	232
Mode 4	1.099	62
Mode 9	761	56

**Tabel 5**

*PAH-indholdet i SOF.*

Som det fremgår af tabellen, indeholder SOF fra Ultralet Diesel PAH'er i en koncentration som er en størrelsesorden højere end SOF fra RME.

Faktisk har DTI Miljø/Kemiteknik kun fundet én ud af de 15 PAH'er, man analyserede for. Dette virker måske ikke umiddelbart overraskende, idet RME-brændstoffet ikke indeholder PAH'er. Men tidligere målinger foretaget på DTI med dieselbrændstoffer med lavt PAH-indhold, [6], har vist tegn på dannelse af PAH'er under forbrændingen - en proces som åbenbart ikke finder sted med RME-brændstof. Dette er et meget vigtigt resultat, idet PAH'er, som nævnt, anses for sundhedsskadelige og er en af de store bekymringer i forbindelse med drift af dieselmotorer.

En anden parameter, som ønskes minimeret, er partiklernes indhold af sulfat og nitrat. Nedenstående tabel viser resultatet af sulfat-analyserne. Nitrat-analyserne er analoge. Som det ses af tabel 6, findes der ikke sulfat på partiklerne fra RME.

Sulfat på partiklerne [mg/kg brændstof]	Ultralet Diesel	RME
Mode 1	70	-
Mode 4	18	-
Mode 9	26	-

**Tabel 6**

*Partiklernes indhold af sulfat. En streg markerer, at målingen er under detektionsgrænsen.*

Partiklernes størrelsesfordeling er også vigtig. Partiklerne er først sundhedsskadelige i det øjeblik de optages i blodet, hvilket sker i lungerne efter indånding. For at partiklerne skal kunne indåndes, forudsættes det, at de har en tilstrækkelig lille størrelse til at passere luftvejene. Partiklernes størrelsesfordeling og middel-diameter er derfor vigtigt for den potentielle sundhedsskadelighed; jo større partikler des mindre er sandsynlighed for, at de når ned i lungerne.

Partiklernes middel-diameter [µm]	Ultralet Diesel	RME
Mode 4	0,13	1,5

**Tabel 7**

*Partiklernes middeldiameter. Detaljerede resultater findes i appendiks.*

Tabel 7 viser, at partiklernes middeldiameter er meget større for RME end for Ultralet Diesel. Det betyder, at RME-partikler vil have sværere ved at nå ned i lungerne end partikler fra Ultralet Diesel. Partiklerne ligger dog i begge tilfælde under 2,5 µm, som normalt betragtes som den respirable grænseværdi.

Som sammenfatning på de kemiske analyser af partiklerne RME, sammenlignet med Ultralet Diesel, kan konkluderes:

*RME giver noget højere partikelmængde end diesel, men partiklerne består udelukkende af SOF. Indholdet af PAH'er i SOF er meget lavt, og partiklernes middeldiameter er meget stor.*

Den potentielle sundhedsskadelighed af RME-partiklerne forventes på den baggrund at være væsentligt mindre end for diesel, hvilket vil blive belyst i næste afsnit.

Udover de stoffer, som er absorberet på partiklerne, findes en række andre gasformige og potentielt sundhedsskadelige stoffer i udstødningen. Blandt disse er: Benzen, Toulon og Xylen, samlet kaldet BTX.

BTX [mg/kg brændstof]	Ultralet Diesel	RME
Mode 1	114	111
Mode 4	13	35
Mode 9	36	19

**Tabel 8**

*BTX-analyser.*

BTX-analyserne viser ikke afgørende forskelle på de to brændstoffer. Koncentrationen falder med stigende belastning, hvilket er udtryk for en mere effektiv forbrænding ved højere motorbelastning.

En anden bekymring er aldehyder, som, specielt ved biobrændstoffer, har været rapporteret som et problem. Aldehyder dannes lettere ud fra biodiesler end fra diesel. Det skyldes biobrændstoffer-



nes indhold af ilt.

Aldehyd-målingerne er lavet, ved mode 4, på forsøgsbasis i dette projekt. Efter tilretning af proceduren blev der opnået brugbare resultater. Nogle af analyserne var under detektionsgrænsen, og resultaterne er derfor angivet som et interval.

S 5 Aldehyder [mg/kg brændstof]	Ultralet Diesel	RME
Mode 4	56-59	69-80

**Tabel 9**

*Sum af 5 gasformige aldehyder.*

Aldehyd-analyserne for Ultralet Diesel og RME viser, at selvom ingen af brændstofferne indeholder aldehyder, dannes der aldehyder under forbrændingen. Resultaterne indikerer også, at RME giver 30% højere aldehyd-emission end Diesel. Dette kan have en negativ sundhedsmæssig effekt, hvilket vil blive belyst i næste afsnit.

Hermed er gennemgangen af de kemiske analyser af udstødningsgassens sammensætning afsluttet. Det næste afsnit koncentrerer sig omkring de biologiske analyser.

### 4.3 Biologiske analyser

For at belyse udstødningens potentielle sundhedsskadelighed er der udført en række biologiske analyser, kaldet Ames's assay, på partiklerne.

Kemiske stoffer kan påvirke arvemassen, og denne påvirkning kan resultere i mutationer og kromosonelle skader. Disse mutationer kan resultere i udvikling af bl.a. cancer, arvelige skader eller medfødte misdannelser. Et stofs mutagenaktivitet kan bl.a. bestemmes ved evnen til at inducere mutationer i bakteriestammer.

Der er i dette projekt udført 2 forskellige analyser med bakteriestammen Salmonella Typhimurium TA98 og TA98NR:

- **TA98** er især følsom overfor såkaldte "frameshift"-mutagener - herunder aromatiske aminer. TA98 er den bakteriestamme, man traditionelt anvender ved Ames test.
- **TA98NR** mangler, i modsætning til TA98, nitroreductase aktivitet og er således ufølsom over for nitro-forbindelser. Forskellen i mutagen-aktivitet mellem TA98NR og TA98 er således et mål for den mutagene aktivitet, som skyldes nitro-forbindelser.
- **TA98+S9** er TA98 tilsat et eksternt aktiveringssystem (S9), som findes i lungevæv og lever

hos mennesket, og som omdanner PAH'er og andre potentielle mutagener til stoffernes aktive form, hvilket TA98 bakterierne ikke selv er i stand til. TA98 +S9 giver derfor normalt langt højere respons end TA98 og udgør et maksimum for den biologiske aktivitet.

Resultaterne af disse analyser udtrykkes som antal mutanter pr. filter, der omregnes til mutanter pr. kg brændstof. En mutant er en ændring i arvemassen og derved en uønsket effekt. Antal mutanter pr. kg brændstof skal således helst være så lavt som muligt.

Biologiske analyser [mutanter/g brændstof]		Ultralet Diesel	RME
Mode 1	TA98	407	30
Mode 4	TA98	0	26
Mode 9	TA98	110	55
Mode 1	TA98NR	689	30
Mode 4	TA98NR	18	21
Mode 9	TA98NR	63	34
Mode 1	TA98+S9	658	304
Mode 4	TA98+S9	85	-10
Mode 9	TA98+S9	86	48

**Tabel 10**

*Biologiske analyser af partikler. Negative resultater er et udtryk for, at blindværdien er større end måleværdien og således ikke et reelt resultat.*

Tabellen viser, at resultaterne af de biologiske analyser ikke er entydige, og der skal derfor udvises forsigtighed med konklusioner alene på baggrund af Ames Test. Resultaterne viser dog, at RME udviser lavest mutagen aktivitet af de afprøvede brændstoffer. Ultralet Diesel udviser højere biologisk aktivitet og dermed større potentiel skadesrisiko.

Betragtes resultaterne for TA98 og TA98NR ses der ingen klar tendens, som skulle indikere indflydelse fra nitro-forbindelser ved nogen af brændstofferne. Det er positivt, idet nitro-forbindelser anses for de mest sundhedsskadelige.

## 5. Sammenfatning af målinger

Formålet med projektet er at dokumentere effekten af anvendelse af RME og Ultralet Diesel som brændstoffer i en dieselmotor. Der er udført analyser af et stort antal stoffer i udstødningen. Analyserne kan sammenfattes som følger:

*RME giver, sammenlignet med Ultralet Diesel, højere emission af NO<sub>x</sub> og partikler, men lavere HC og CO. Partiklerne består udelukkende af SOF, som ikke indeholder PAH'er, sulfat eller nitrat, og derfor må anses at være uforbrændt rapsolie. Desuden er partiklernes middeldiameter 10 gange større end ved Ultralet Diesel. Aldehyd-emissionen fra RME er 30% højere end for Diesel. De biologiske analyser af partiklerne viser, at RME har et væsentligt mindre sundhedsskadeligt potentiale end Ultralet Diesel.*

For RME gælder desuden, at brændstoffet i et vist omfang er CO<sub>2</sub>-neutralt. Denne problemstilling er ikke berørt i nærværende undersøgelse, men er beskrevet indgående i litteraturen [7].

## 6. Konklusion

Af de to afprøvede brændstoffer viste RME sig emissionsmæssigt klart bedre end Ultralet Diesel.

Resultaterne for RME er så positive, at man - med henvisning til de gode driftserfaringer opnået i andre sammenhænge - må konkludere, at RME er et realistisk, moderne CO<sub>2</sub>- og miljøvenligt alternativt brændstof til dieselmotorer. De regulerede emissioner er ikke meget forskellige fra Ultralet Diesel, men partiklernes sammensætning og potentielle sundhedsskadelighed er så meget gunstigere, at partiklerne ikke længere kan anses for noget større problem.

## 7. Litteraturliste

- [1] "Anvendelse af rapsolie-methylester som brændstof til busdrift"  
DTI, Auto- og Motorteknik, marts 1993
- [2] "Verifikation af rullefeltmålinger"  
DTI, Auto- og Motorteknik, september 1992
- [3] "Emissionsundersøgelse af biobrændstoffer"  
DTI Energi, Motorteknik, januar 1997
- [4] "Chemical and Biological Characteristics of Exhaust emissions from a DI Diesel Engine Fuelled with Rapeseed Oil methyl Ester (RME)", SAE 971689  
Ken Friis Hansen & Michael Grouleff Jensen, DTI Energi, Motorteknik  
1997 SAE Spring Fuel and Lubricants Meeting
- [5] "Vergleichende Emissionsuntersuchungen beim Betrieb verschiedener Dieselmotoren mit Dieselkraftstoff und Rapsölmethylester"  
MTZ Motortechnische Zeitschrift 58 (1997)
- [6] "Miljøvenlig Diesel"  
Haldor Topsøe A/S
- [7] "Flydende brændstoffer af biomasse"  
Statens Jordbrugsøkonomiske Institut m.fl., september 1992