

**Untersuchungen des atmosphärischen  
Aerosols im urbanen Umfeld: Einfluss von  
Emissionsquellen und Meteorologie auf  
Zusammensetzung, Konzentrationen und  
Bildungsprozesse**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der Johannes  
Gutenberg-Universität

in Mainz

Caroline Struckmeier

geb. in Frankfurt am Main

Mainz, Mai 2017

Dekanin:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 14.06.2017

## Kurzzusammenfassung

Atmosphärische Aerosolpartikel leisten einen erheblichen Beitrag zur Luftverschmutzung und können negative Gesundheitseffekte haben. Ihre Wirkung ist abhängig von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Partikel, die wiederum durch die Emissionsquelle sowie Bildungs- und Alterungsprozesse bestimmt werden. Speziell in dicht besiedelten Regionen, in denen Gesundheitsrisiken eine besondere Relevanz haben, sind die Emissionsquellen von Partikeln zahlreich vertreten und sehr vielfältig. Um den Einfluss atmosphärischer Aerosole auf Mensch und Umwelt zu verstehen, müssen die auftretenden Partikeltypen identifiziert und charakterisiert werden. Hier spielt die organische Aerosolfraktion eine besondere Rolle, da sie häufig in hohen Konzentrationen von anthropogenen Quellen emittiert wird und zur Quellidentifikation genutzt werden kann.

Um die Eigenschaften atmosphärischer Partikel in urbaner Umgebung zu erforschen, wurden vier Feldmesskampagnen (Okt/Nov 2013, Mai/Juni 2014) in der Innenstadt und einem Vorort von Rom durchgeführt. Aus dem Vergleich der Ergebnisse von beiden Messorten und aus den beiden Messintervallen wurde der Einfluss von Emissionsquellen und meteorologischen Bedingungen auf das Vorkommen und die Dynamik von Partikeln aus unterschiedlichen Quellen analysiert. Die Zusammensetzung der thermisch verdampfbaren Partikel aus dem Submikrometer-Bereich ( $PM_1$ , engl. *particulate matter*) wurde mit einem Aerosolmassenspektrometer (AMS) untersucht. Um Erkenntnisse über Partikelquellen zu sammeln, wurde die organische Aerosolfraktion mittels eines mathematischen Algorithmus in unterschiedliche Faktoren separiert. Als ubiquitäre Partikeltypen zeigten sich solche aus Verkehrs- und Kochemissionen sowie aus sekundären Bildungsprozessen. Im Vorort von Rom wurde zusätzlich ein erheblicher Beitrag von Biomasseverbrennung und in der Innenstadt von Zigarettenemissionen (CSOA, *cigarette smoke organic aerosol*) beobachtet. In den CSOA-Spektren wurden Nikotin-Fragmentationen identifiziert und als neue Marker für Zigarettenemissionen in AMS-Messungen diskutiert. Ein deutlicher Einfluss meteorologischer Bedingungen zeigte sich in der sekundären Partikelfraktion. Nur während Mai/Juni wurden Hinweise auf Partikelneubildung und zwei unterschiedlich gealterte Typen eines oxidierten organischen Aerosols beobachtet. Die kältere Jahreszeit war charakterisiert durch erhöhte relative Beiträge der primären Partikelemissionen. Im Vergleich zum Vorort wurden in der Innenstadt erhöhte Konzentrationen von Verkehrs- und Kochemissionen vorgefunden. In

beiden Jahren erhöhten Saharastaub-Advektionen zeitweise die  $PM_{10}$ -Konzentrationen um  $12 - 17 \mu\text{g m}^{-3}$ . Eine Abschätzung ergab, dass  $\sim 50 \%$  der vorgefundenen Partikel aus lokalen Emissionen entstammen und  $\sim 50 \%$  antransportiert werden. Die Messungen verdeutlichen, wie bedeutend die herrschenden meteorologischen Bedingungen, lokale Emissionsquellen und antransportierte Partikel für die lokale urbane Luftqualität sind.

Um verdampfbare Organik aus der Grobstaubmode zu untersuchen, wurde ein System bestehend aus der Kombination eines Impaktors und dem AMS entwickelt. Der Impaktor dient sowohl der Probesammlung als auch der Probenvorbereitung. Durch das Erhitzen des Impaktors auf ca.  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  werden flüchtige Verbindungen der gesammelten Probe in die Gasphase überführt. Ein zugeführtes Keim-Aerosol dient als Kondensationsoberfläche für den Dampf und dem Transport zum AMS, wo die organischen Spezies analysiert werden. Die Charakterisierung des neu entwickelten Systems offenbarte Schwächen bezüglich der Partikelabscheidung auf dem Impaktor und der Kondensation der Organik auf das Keim-Aerosol. Ein erster Einsatz des Systems während der Feldmesskampagne in 2014 konnte die generelle Funktionstüchtigkeit der Methode aufzeigen. Die hierbei erzielten Messdaten sind jedoch mit einer hohen Unsicherheit verbunden. Für zukünftige Einsätze müsste das System optimiert werden.

## Abstract

Atmospheric aerosol particles strongly contribute to urban air pollution and can have detrimental health effects. These effects are governed both by the particles' chemical and physical properties, which in turn depend on their sources as well as on formation and aging processes. Especially in areas with high population densities, where health risks are of major concern, sources of aerosol particles are plenty and manifold. The identification and characterisation of aerosol from different sources is crucial for the evaluation of their influence on human health and the environment. Since many anthropogenic sources emit large quantities of organic material, the organic aerosol fraction is of particular interest for such source apportionment.

To study the properties of aerosol particles in an urban environment, field measurements were performed in the city centre and in a suburb of Rome during October/November 2013 and May/June 2014. Based on these measurements the characteristics of the atmospheric particles were investigated with a special focus on the influence of different emission sources and of meteorological conditions. The chemical composition of the non-refractory submicron aerosol fraction was investigated with an aerosol mass spectrometer (AMS), and by means of a mathematical algorithm the measured organic fraction was further separated into contributions of different aerosol sources. During both seasons and at both measurement locations, primary emitted particles from traffic and cooking were found as well as particles from secondary formation processes. Only at the suburban location additionally biomass burning was found to strongly contribute to the organic fraction, whereas in the city centre also organic aerosol originating from cigarette emissions (CSOA, *cigarette smoke organic aerosol*) was detected. In the mass spectrum of CSOA distinct nicotine ion fragment signals were identified, whose suitability as general markers for cigarette emissions in AMS measurements is also discussed. Regarding the secondary aerosol fraction, a strong influence of the meteorological conditions was observed. Only during May/June indications for new particle formation were found and two types of differently strong aged oxygenated organic aerosol were observed. During the colder season the relative contribution of primary emissions was higher, but independent of season, concentrations of particles from traffic and cooking were higher in the urban compared to the suburban location. During both years a Saharan dust advection event increased  $PM_{10}$  concentration by  $12 - 17 \mu\text{g m}^{-3}$ . All in all, it can be estimated that particles emitted from local sources and particles advected from outside Rome both

contributed by around 50 % to the measured  $PM_{10}$ . The measurements demonstrate the influence of meteorological conditions, local emission sources and advected particles on local air quality.

In this assessment only organic material in the submicron range is included. In order to also detect organics from the coarse particle mode, a system combining an impactor and the AMS was developed. With the impactor particles are sampled and the volatile fraction subsequently is evaporated by heating the impactor to 300 °C. A seed aerosol provides a condensation surface for the organic vapour and transports the condensed matter to the AMS where it is analysed. The characterisation of the newly developed system revealed weak cut-off characteristics of the impactor and high losses of the vapour during transport to the AMS. Nonetheless, the system was successfully operated during the field measurement in 2014, which constitutes a proof of concept. For future applications the system would need to be further optimised.

# Inhaltsverzeichnis

|   |            |
|---|------------|
| <b>Kurzzusammenfassung .....</b>  | <b>iii</b> |
| <b>Abstract .....</b>   | <b>v</b>   |
| <b>1 Motivation und Einleitung.....</b>   | <b>1</b>   |
| <b>2 Atmosphärische Aerosolpartikel: Quellen, Prozesse und Bedeutung.....</b>   | <b>4</b>   |
| <b>3 Grundlagen der Aerosolcharakterisierung: Analytische Messtechniken.....</b>  | <b>11</b>  |
| 3.1 Das mobile Aerosolforschungslabor MoLa .....  | 11         |
| 3.2 Aerosolmassenspektrometrie mit dem HR-ToF-AMS .....   | 16         |
| 3.2.1 Aufbau und physikalische Grundlagen des HR-ToF-AMS.....   | 17         |
| 3.2.2 Bestimmung von Massenkonzentrationen.....   | 19         |
| 3.2.3 Positive Matrix Faktorisierung: Separation unterschiedlicher Partikeltypen  | 21         |
| <b>4 Atmosphärische Aerosole in Rom: Quellen, Dynamik und Prozesse.....</b>   | <b>24</b>  |
| 4.1 Messorte und Messinstrumente .....  | 25         |
| 4.2 Methodik der Datenanalyse .....   | 28         |
| 4.2.1 Allgemeine Schritte der Datenanalyse .....  | 28         |
| 4.2.2 Analyse und Qualitätskontrolle der HR-AMS Daten .....   | 32         |
| 4.2.3 Identifizierung organischer Aerosoltypen mittels PMF .....  | 39         |
| 4.2.3.1 Identifikationsmerkmale von PMF-Faktoren.....   | 39         |
| 4.2.3.2 PMF-Lösungen der Messkampagnen.....   | 48         |
| 4.3 Allgemeiner Überblick: Meteorologie, Einfluss von Ort und Saison auf<br>Aerosoleigenschaften und Spurengase .....         | 55         |
| 4.3.1 Kampagnenspezifische Meteorologie.....  | 57         |
| 4.3.2 Konzentration von Aerosolen und Spurengasen .....   | 61         |
| 4.3.3 Partikel lokalen und regionalen Ursprungs .....   | 65         |
| 4.4 Saharastaub: Beitrag zur Fraktion grober Partikel.....  | 67         |
| 4.4.1 Einfluss der Staubadvektionen auf die chemische Zusammensetzung der<br>nicht-refraktären PM <sub>1</sub> -Fraktion..... | 70         |
| 4.5 Sekundäres und gealtertes Aerosol: Charakteristika und saisonale Unterschiede   | 73         |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 4.5.1    | Partikelneubildung in urbaner Umgebung .....   | 73         |
| 4.5.2    | Zusammensetzung der sekundären organischen Aerosolfraktion .....   | 80         |
| 4.6      | Partikel aus Biomassenverbrennung.....   | 86         |
| 4.7      | Verkehrsemissionen: Charakteristische Tagesgänge.....  | 90         |
| 4.8      | Identifizierung von Partikeln aus Kochemissionen .....   | 93         |
| 4.9      | Zigarettenemissionen: Beitrag zum lokalen organischen Aerosol und Identifizierung eines neuen Markers .....              | 96         |
| 4.9.1    | Identifizierung und Charakterisierung von CSOA.....  | 96         |
| 4.9.2    | m/z 84 und 42: Potenzielle Nikotin-Marker in HR-AMS-Massenspektren   | 100        |
| 4.10     | Ausblick - Messungen atmosphärischer Aerosole in Rom.....  | 107        |
| <b>5</b> | <b>Entwicklung eines automatisierten Impaktor-AMS-Systems zur Analyse organischer Bestandteile grober Partikel .....</b> | <b>110</b> |
| 5.1      | Entwicklung des Impaktor-AMS-Systems .....   | 111        |
| 5.1.1    | Konzeptentwicklung zur Analyse verdampfbarer Substanzen auf der Oberfläche von Mineralstaub.....                         | 111        |
| 5.1.2    | Dimensionierung und Aufbau eines Impaktors für Grobstaubpartikel .....   | 113        |
| 5.1.3    | Aufbau und Automatisierung des Impaktor-AMS-Systems .....  | 119        |
| 5.2      | Charakterisierung und Optimierung des Impaktor-AMS-Systems .....   | 122        |
| 5.2.1    | Abscheideeffizienz des Impaktors .....   | 122        |
| 5.2.2    | Bestimmung der Wiederfindungsrate, Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenze .....   | 133        |
| 5.3      | Feldeinsatz des Impaktor-AMS-Systems .....   | 146        |
| 5.4      | Ausblick - Impaktor-AMS-System.....  | 155        |
| <b>6</b> | <b>Zusammenfassung.....</b>  | <b>157</b> |
|          | <b>Literaturverzeichnis.....</b>   | <b>162</b> |
|          | <b>Anhang A: Massenspektren und Zeitreihen von PMF-Faktoren.....</b>   | <b>179</b> |
|          | <b>Anhang B: Impaktor-AMS-System: Charakterisierung.....</b>   | <b>183</b> |
|          | <b>Anhang C: Impaktor-AMS-System: Feldeinsatz .....</b>  | <b>183</b> |
|          | <b>Publikationen / Konferenzbeiträge.....</b>  | <b>185</b> |

|                         |            |
|-------------------------|------------|
| <b>Danksagung.....</b>  | <b>211</b> |
| <b>Lebenslauf .....</b> | <b>213</b> |



# 1 Motivation und Einleitung

Atmosphärische Aerosolpartikel beeinflussen die Luftqualität und damit die menschliche Gesundheit (WHO, 2013). Auch spielen sie eine tragende Rolle für das Klima auf der Erde (Boucher et al., 2013). Um das bis heute lückenhafte Verständnis über die Wirkung atmosphärischer Partikel auf die menschliche Gesundheit und das Weltklima zu erweitern, müssen ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften, Quellen, Bildungs- und Umwandlungsprozesse und ihre Verbreitung bekannt sein. Insbesondere in urbanen Regionen, in denen sich eine hohe Anzahl unterschiedlicher Aerosolquellen auf dicht besiedeltem Raum befindet, ist ein Verständnis der auftretenden Aerosole von großer Bedeutung. Hier spielt besonders die Beurteilung der Luftqualität im Hinblick auf mögliche Gesundheitsrisiken eine Schlüsselrolle. Die Identifizierung unterschiedlicher Aerosolquellen sowie deren Emissionsstärken und zeitlichen Dynamiken ist somit eine relevante Aufgabenstellung.

Abhängig von ihrer Quelle und ihrem Bildungsmechanismus können Aerosolpartikel sehr unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen. Besonders vielfältig sind diese Eigenschaften in urbanen Regionen. Charakteristisch für urbanes Aerosol, welches stark durch anthropogene Emissionsquellen beeinflusst wird, sind typischerweise hohe Anzahlkonzentrationen von Partikeln aus dem Submikrometer-Bereich. Diese Partikel sind nicht nur aufgrund ihrer Häufigkeit von großer Relevanz, sondern auch durch das effiziente Eindringen in die Atemwege und der daraus resultierenden möglichen negativen Gesundheitseffekte (Kampa und Castanas, 2008; Thomas, 2013). Im Körper angekommen, hat die chemische Zusammensetzung des jeweiligen Partikels großen Einfluss auf dessen mögliche toxische Wirkung (Pöschl, 2005). Daher sind sowohl Partikelgröße als auch dessen chemische Zusammensetzung entscheidende Parameter für die Beurteilung gesundheitlicher Effekte. Die chemische Zusammensetzung anthropogen emittierter Partikel ist sehr variabel, aber typischerweise durch einen hohen Beitrag organischer Verbindungen bestimmt (Hildemann et al., 1991). Atmosphärische Prozesse führen zu chemischen Veränderungen des Materials, weshalb ihre chemische Charakterisierung eine große Herausforderung für die analytische Messtechnik darstellt (Hoffmann et al., 2011). Nicht nur die instrumentelle Analyse der Organik, sondern auch die Dateninterpretation und die Quellzuordnung stellen ein komplexes Aufgabenfeld dar. Anhand bestimmter Fragmentationen in den Massenspektren und typischer zeitlicher Dynamiken lässt sich die organische Aerosolfraktion in Partikeltypen

aus unterschiedlichen Quellen zerlegen (Lanz et al., 2007). Hieraus lassen sich Hinweise ableiten, welche Partikeltypen und Quellen einen besonders großen Einfluss auf die Luftqualität haben. Dies hat große Bedeutung hinsichtlich der Entwicklung neuer Strategien zur Verbesserung der Luftqualität. Studien, die darauf abzielen Aerosolquellen in urbanen Regionen zu identifizieren und zu charakterisieren (z. B. Freutel et al., 2013; Mohr et al., 2012), sind deshalb von großem Interesse.

Neben vielen lokalen Partikelquellen, tragen auch antransportierte Partikel zum urbanen Aerosolgemisch bei. Bei diesen Partikeln kann es sich sowohl um anthropogen als auch natürlich erzeugtes Material handeln. Die Quantifizierung des Beitrags von antransportiertem Aerosol aus natürlichen Quellen (z. B. Wüstenstaub) ist auch von gesellschaftspolitischem Belang. Die europäische Richtlinie 2008/50/EG zur Luftqualität erlaubt, dass der Beitrag natürlich erzeugter Partikel vor dem Vergleich eines  $PM_{10}$  (Massenkonzentration aller Partikel mit aerodynamischen Durchmesser  $D_{ae} < 10 \mu m$ ) Messwertes mit dem festgelegten  $PM_{10}$ -Grenzwert berücksichtigt werden darf. So können Regionen, die beispielsweise vom Antransport von Saharastaub betroffen sind und in denen dadurch Grenzwerte überschritten werden, durch Subtraktion dieser „unverschuldeten“ Aerosolbeiträge gesetzlich regulierten Sanktionen entgehen. Aus diesem Grund befasst sich das EC-LIFE+ Projekt DIAPASON (**D**esert-dust **I**mpact on **A**ir quality through model-**P**redictions and **A**dvanced **S**ensors **O**bservations, <http://www.diapason-life.eu/index.php>) mit der Entwicklung von Methoden, die eine Quantifizierung des Beitrags von Mineralstaub zur  $PM_{10}$ -Fraktion erlauben. Neben der Erhöhung von  $PM_{10}$ -Werten kann Wüstenstaub auch als Transportmittel für Schadstoffe agieren (Goudie, 2014). Abhängig von der Transportroute können z. B. toxische organische Spezies wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe auf der Oberfläche des Staubs adsorbiert werden und so in andere Regionen gelangen (z. B. Erel et al., 2006; Falkovich et al., 2004). Es wird diskutiert, ob diese adsorbierten Schadstoffe teilweise der Grund für beobachtete erhöhte Sterberaten während Staubadvektionen sein könnten (Alessandrini et al., 2013; Stafoggia et al., 2016). Es bedarf weiterer Erkenntnisse, die durch eine Quantifizierung und die chemische Analyse potenziell adsorbierter Schadstoffe auf der Oberfläche von Staubpartikeln vorangetrieben werden können.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Eigenschaften von Aerosolpartikeln aus unterschiedlichen Quellen in einer urbanen Region untersucht. In Kapitel 2 werden die für das Verständnis wichtigen Grundlagen zu dem Gebiet „atmosphärische Aerosole“ zusammengefasst. Zur Studie der Eigenschaften von Aerosolen in einer urbanen Umgebung

wurden in der Innenstadt und in einem Vorort von Rom Messungen der chemischen und physikalischen Aerosoleigenschaften, von einigen Spurengasen und meteorologischen Variablen innerhalb unterschiedlicher Jahreszeiten durchgeführt. Unter anderem wurde zur chemischen Analyse nicht-refraktärer Partikel aus der  $PM_{10}$ -Fraktion das Aerosolmassenspektrometer (AMS) der Firma Aerodyne, Inc. (DeCarlo et al., 2006; Drewnick et al., 2005; Jayne et al., 2000) eingesetzt. Die Identifizierung und Charakterisierung von organischen Partikeln aus unterschiedlichen Quellen wurde mit einem mathematischen Algorithmus (Positive Matrix Faktorisierung, PMF) unterstützt (Paatero und Tapper, 1994). Die analytischen Messtechniken, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, werden in Kapitel 3 besprochen. In Kapitel 4 werden die Beobachtungen und Erkenntnisse aus den Feldmesskampagnen in Rom ausführlich beschrieben und diskutiert. Besondere Schwerpunkte bei der Datenanalyse wurden auf den Einfluss von meteorologischen Bedingungen und der Umgebung (urban/suburban) auf das Vorhandensein, die Emissionsstärke und -dynamik sowie Bildungsprozesse von Partikeln aus unterschiedlichen Quellen gelegt.

Neben der Untersuchung von Partikeln  $< 1 \mu m$  werden in dieser Arbeit auch Partikel aus der Grobstaubmode (Durchmesser:  $\sim 2,5$  bis  $10 \mu m$ ) analysiert. Zum einen wurde während der Feldmesskampagnen in Rom der Einfluss von auftretenden Saharastaub-Advektionen auf beobachtete Partikelkonzentrationen analysiert (Kapitel 4). Zusätzlich wurde eine Methode entwickelt, die darauf abzielt organische Verbindungen auf der Oberfläche von Partikeln aus der Grobstaubmode (z. B. Saharastaub) zu detektieren. Hierzu wurde ein System bestehend aus einem Impaktor und dem AMS gebaut. Mit dem Impaktor, der nach Marple und Willeke (1976) konstruiert wurde, werden Partikel mit einem Durchmesser  $D_{ac} > \sim 2 \mu m$  gesammelt und anschließend erhitzt. Verdampfende Verbindungen werden mit Hilfe eines Keim-Aerosols, welches als Kondensationsoberfläche dient, zum AMS transportiert, wo sie detektiert und chemisch charakterisiert werden. Die Entwicklung, Charakterisierung und die Ergebnisse aus einem Feldeinsatz des Impaktor-AMS-Systems werden in Kapitel 5 beschrieben. In Kapitel 6 werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

## 2 Atmosphärische Aerosolpartikel: Quellen, Prozesse und Bedeutung

Atmosphärische Aerosolpartikel sind in der Luft vorkommende feste oder flüssige Schwebeteilchen. Die Lebensdauer atmosphärischer Partikel beträgt üblicherweise wenige Tage bis zu mehreren Wochen (Seinfeld und Pandis, 2006). Die Quellen und Senken, sowie atmosphärische Umwandlungsreaktionen sind vielfältig für Aerosolpartikel (Raes et al., 2000), wodurch sie nicht nur einen breiten Größenbereich (wenige Nanometer bis 100 µm) umfassen, sondern auch eine ausgeprägte räumliche und zeitliche Variabilität aufweisen (Seinfeld und Pandis, 2006). Abhängig von ihrer Quelle beziehungsweise dem Entstehungsprozess können Aerosolpartikel sehr vielfältige chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen, die wiederum die Effekte auf unser Klima und die Gesundheit bestimmen.

Es existieren zahlreiche Ansätze, Aerosolpartikel anhand unterschiedlicher Eigenschaften in Kategorien zu unterteilen. Diese Kategorien können auf physikalischen und chemischen Eigenschaften wie der Partikelgröße oder der Zusammensetzung basieren, aber auch auf den Partikelquellen oder der spezifischen Umgebung des Messorts. Anhand dieser vielfältigen Kategorien sollen jeweils wichtige Charakteristika von Aerosolen beleuchtet werden.

Abhängig von der **Quelle** werden *natürliche* und *anthropogen* erzeugte Partikel unterschieden. Zu den Emittenten natürlicher Partikel zählen Meere (Seesalz), Böden (z. B. Mineralstaub), Vegetation (Pflanzenabrieb, Pollen), Vulkane (Flugasche) und natürliche Brände (z. B. Ruß). Der größte Anteil anthropogen erzeugter Partikel resultiert aus der Verbrennung fossiler (z. B. Kohle, Öl) und nachwachsender Kraftstoffe (z. B. Biomasse wie Holz). Zu den anthropogenen Quellen zählen daher Verkehr, industrielle Prozesse, Verbrennungsheizungen, aber auch menschlich erzeugte Feuer und Aktivitäten wie z. B. Kochen.

Eine weitere Kategorisierung erfolgt basierend auf dem **Bildungsprozess** von Partikeln. *Primäre Aerosole* entstehen durch direkten Eintrag von Partikeln in die Atmosphäre, *sekundäre Aerosole* entstehen durch Reaktionen und Kondensation gasförmiger Vorläufersubstanzen innerhalb der Atmosphäre. Die unterschiedlichen Entstehungsprozesse von Partikeln spiegeln sich in der trimodalen Größenverteilung des atmosphärischen Aerosols wider (Abbildung 1).

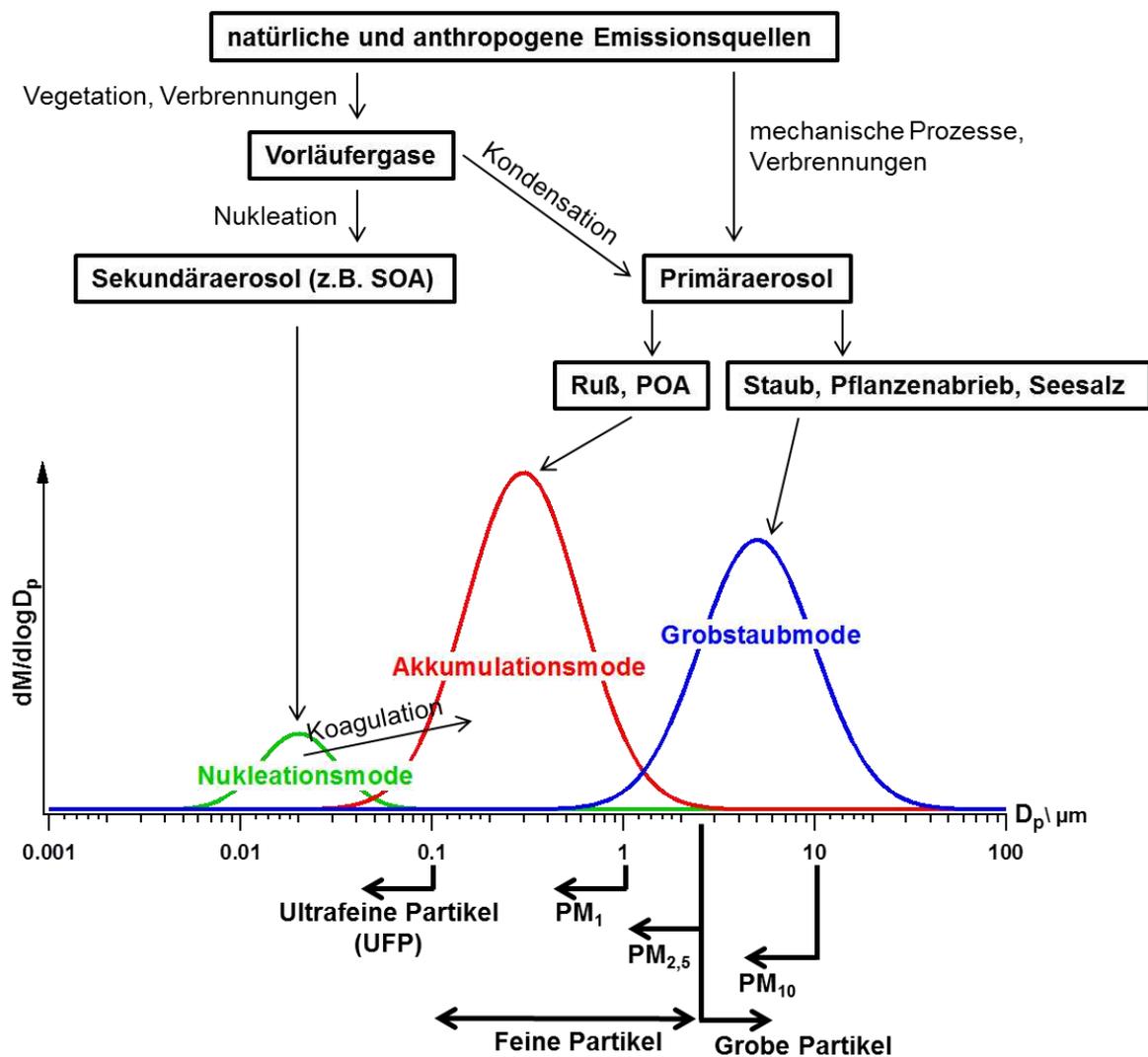


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Quellen und Bildungsprozesse atmosphärischen Aerosols und der daraus resultierenden typischen Partikelmoden (in Anlehnung an Hinds (1999)). Aufgetragen ist die Massengrößenverteilung ( $dM/d\log D_p$ ) gegen den Partikeldurchmesser ( $D_p$ ).

Partikel mit Durchmessern ( $D_p$ ) von wenigen Nanometern werden der Nukleationsmode zugeordnet. Diese Mode trägt kaum zur Gesamtpartikelmasse bei, kann jedoch insbesondere in urbanen Regionen einen großen Anteil der Partikelanzahlkonzentration ausmachen (Seinfeld und Pandis, 2006). Die Nukleationsmode setzt sich hauptsächlich aus frisch gebildeten Sekundärpartikeln zusammen, aber auch Primärpartikel aus Verbrennungsprozessen (z. B. Dieselemissionen, Schneider et al. (2005)) fallen in diese Mode. Die Oxidation von Vorläufergasen, typischerweise initiiert durch photochemische Reaktionen (Kulmala et al., 2016), bewirkt eine Dampfdruckerniedrigung. Diese dabei gebildeten weniger flüchtigen Verbindungen können entweder auf bereits vorhandenen

Primär- bzw. Sekundärpartikeln kondensieren, oder es kommt zur Partikelneubildung durch Nukleation (Kulmala und Kerminen, 2008). Bei der homogenen Nukleation werden thermodynamisch stabile Cluster gebildet. Aktuelle Studien zeigen, dass diese Cluster durch Aufkondensieren von Schwefelsäure und gleichzeitiger Stabilisierung durch Amine, Ammoniak und organische Dämpfe weiter anwachsen können (Kulmala et al., 2013). Für die Partikelneubildung (engl. *new particle formation*, NPF) ist besonders das Vorhandensein von präexistenten Partikeln kritisch, da dies eine Senke sowohl für die wenig flüchtigen Gase als auch die kleinen Cluster darstellt (Kulmala und Kerminen, 2008). Lange wurde Partikelneubildung hauptsächlich außerhalb urbaner Umgebungen untersucht (z. B. O'Dowd et al., 2002). Seit einiger Zeit wird auch immer häufiger von der Beobachtung von Partikelneubildung innerhalb urbaner Regionen berichtet (z. B. Alam et al., 2003; Brines et al., 2015; Minguillon et al., 2015; Shi et al., 2001; Struckmeier et al., 2016; Zhang et al., 2004a), die besonders am frühen Nachmittag verantwortlich für erhöhte Partikelanzahlkonzentrationen sein kann (Reche et al., 2011).

Partikel der Nukleationsmode haben relativ kurze Lebensdauern, da sie zur Koagulation mit Partikeln aus der Nukleationsmode als auch der Akkumulationsmode neigen (Seinfeld und Pandis, 2006). Neben den durch Koagulation und Kondensation angewachsenen Partikeln (Sekundärpartikel) fallen auch Partikel aus primären Emissionen wie Ruß und primäres organisches Aerosol (POA) aus Verbrennungsprozessen in die Akkumulationsmode ( $0,1 < D_p < \sim 1 \mu\text{m}$ ). Zur Kategorie POA zählen auch Partikel aus organischen Verbindungen, die gasförmig emittiert werden und direkt kondensieren und so eindeutig einer Quelle zuzuordnen sind (Kanakidou et al., 2005). Das Pendant zu POA ist sekundäres organisches Aerosol (SOA), welches durch Oxidation aus der Gasphase gebildet wird und einen großen Anteil des organischen Aerosols der Akkumulationsmode ausmacht (Jimenez et al., 2009). Abhängig von der Flüchtigkeit der Verbindungen kann POA (und SOA) wieder verdampfen (Gas/Partikel-Partitionierung) und damit das Reservoir an Vorläufergasen für die Bildung von SOA erhöhen, wodurch sich das Verhältnis POA zu SOA zugunsten des SOA verschieben kann (Shrivastava et al., 2008). Das Interesse am Verständnis von OA ist sehr groß, da es einen bedeutenden Anteil (20 – 90 %) der  $\text{PM}_{10}$ -Fraktion ausmacht (Jimenez et al., 2009). Aufgrund geringer Depositionseffizienzen besitzen die Partikel der Akkumulationsmode lange Verweildauern in der Atmosphäre und können so in quellferne Gebiete transportiert werden (Seinfeld und Pandis, 2006).

Partikel der Grobstaubmode ( $D_p > \sim 2,5 \mu\text{m}$ , engl. *coarse mode*) werden größtenteils durch mechanische Prozesse gebildet, wie Abrieb von Autoreifen, Aufwirbelung von Stäuben, Platzen von Blasen (engl. *bubble burst*) in der Gischt. Auch fallen biologische Partikel wie Pollen, Pflanzenabrieb und Bakterien in diesen Größenbereich. Aufgrund von Sedimentations- und Auswaschprozessen ist ihre atmosphärische Verweilzeit oft nur kurz (Seinfeld und Pandis, 2006).

Mineralstaub ist ein essentieller Vertreter dieser Mode und hat einen signifikanten Einfluss auf unser Klima: Zum einen beeinflusst Mineralstaub durch Absorption und Streuung von Sonnenlicht die Lufttemperatur (z. B. Balkanski et al., 2007; Haywood et al., 2003) und zum anderen spielt er eine wichtige Rolle bei der Bildung von Wolken und Regen (Karydis et al., 2011). Staub kann über weite Strecken transportiert werden (sog. *long-range transport*), wodurch sich dessen Effekte überregional und nicht nur lokal in der Nähe der Quelle (z. B. Wüsten) äußern. Die größte globale Quelle atmosphärischen Mineralstaubs ist die Sahara (Karanasiou et al., 2012). Herrschen geeignete meteorologische Bedingungen, kann Saharastaub über das Mittelmeer nach Europa transportiert werden (Goudie und Middleton, 2006; Schütz, 1980). Durch Wechselwirkung der Staubpartikel mit anderen Verbindungen kann es zu Adsorptionsprozessen kommen, wodurch Staub als Transportmittel für Schadstoffe agieren kann. Es wurden organische Verbindungen wie Pestizide, Carbonsäuren und PAHs auf der Oberfläche von Mineralstaub gefunden (Falkovich et al., 2004). So können Substanzen, die eigentlich in der Akkumulationsmode zu finden sind, in den für Mineralstaub typischen *coarse mode* gelangen (Falkovich et al., 2004). Neben zusätzlichen Klimaeffekten kann die Adsorption organischer Verbindungen zu negativen Gesundheitseffekten führen (Middleton, 2017). Auch Mikroorganismen, die potenzielle Allergene und Pathogene enthalten, können von Wüstenstaub über weite Distanzen transportiert werden (Middleton, 2017). Die Advektion von Staubpartikeln kann zusätzlich politische Konsequenzen haben, wenn dadurch Grenzwerte überschritten werden. Saharastaub ist in Europa der wichtigste natürliche Partikeltyp, wenn es zu Überschreitungen der  $\text{PM}_{10}$ -Grenzwerte kommt (Fuzzi et al., 2015).

Aerosolpartikel werden auch anhand ihrer **Partikelgröße** kategorisiert, da diese eine entscheidende Rolle für das Eindringen in die Atemwege spielt (s. Gesundheitseffekte). Dabei sind vor allem die Fraktionen  $\text{PM}_{10}$  und  $\text{PM}_{2,5}$  (Partikelfraktion mit  $D_p < 2,5 \mu\text{m}$ ) von Bedeutung, da diese gesetzlich reguliert werden. Verschiedene Studien haben gezeigt, dass  $\text{PM}_{2,5}$  in Verbindung mit erhöhter Erkrankungshäufigkeit und Sterblichkeit steht (WHO,

2013). Der aktuell in der EU geltende Tagesmittelgrenzwert für  $PM_{10}$  beträgt  $50 \mu\text{g m}^{-3}$  und darf nicht öfter als 35-mal im Jahr überschritten werden. Der zulässige Jahresmittelwert beträgt  $40 \mu\text{g m}^{-3}$ . Für  $PM_{2,5}$  gilt seit dem 1. Januar 2015 eine verbindliche Jahresmittelwertgrenze von  $25 \mu\text{g m}^{-3}$ . Häufig werden Partikel mit einem Durchmesser  $100 \text{ nm} < D_p < 2,5 \mu\text{m}$  als *feine Partikel* bezeichnet (Hinds, 1999). Dieser Begriff darf nicht mit *Feinstaub* verwechselt werden, der beispielsweise im Bereich der Luftqualitätskontrolle  $PM_{10}$  bezeichnet. Aktuell sind Partikel mit einem Durchmesser  $< 100 \text{ nm}$ , sogenannte *ultrafeine Partikel* (UFP), im wissenschaftlichen Fokus (z. B. Baldauf et al., 2016). In urbanen Regionen ist der Autoverkehr die bedeutendste Quelle der UFP (Kumar et al., 2014). An Straßen mit hohem Verkehrsaufkommen können UFP bis zu 90 % zur Gesamtpartikelanzahlkonzentration beitragen (Kumar et al., 2014). Da bislang nur Grenzwerte für Partikelmassenkonzentrationen existieren, werden UFP nicht gesetzlich reguliert (Birmili et al., 2014). Jedoch stehen UFP im Verdacht besonders gesundheitsschädliche Effekte ausüben zu können, die bis jetzt jedoch nur in Studien zu Kurzzeiteffekten, jedoch nicht in Studien zu Langzeiteffekten nachgewiesen werden konnten (Lanzinger et al., 2016).

Aerosole werden häufig abhängig von der **Umgebungsart** ihres Auftretens beschrieben. So wird beispielsweise von *urbanem*, *suburbanem*, ländlichem („*rural*“), abgelegenen/fernen („*remote*“), *marinem* und *kontinentalem* Aerosol gesprochen. Bei dieser Art von Kategorisierung muss jedoch beachtet werden, dass Partikel über weite Strecken transportiert werden können und so beispielsweise Wüstenstaub auch in urbaner Umgebung gefunden werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wurden besonders die *urbanen* und *suburbanen* submikrometer Aerosolpartikel und deren Quellen (*natürlich* und *anthropogen*) untersucht. Organisches Aerosol (*primär* und *sekundär*) spielt hierbei eine bedeutende Rolle, da es quellspezifisch ist und somit zur Quellidentifizierung herangezogen werden konnte. Saharastaub als ein Vertreter natürlichen Aerosols, der hauptsächlich in der Grobstaubmode zu finden ist, wurde in der suburbanen Umgebung beobachtet und dessen Einfluss auf Partikelkonzentrationen und die Zusammensetzung der submikrometer Partikel untersucht.

### KLIMA- UND GESUNDHEITSEFFEKTE

Aerosolpartikel haben aufgrund ihrer Klimaeffekte eine besondere Relevanz in den Atmosphärenwissenschaften. Der Weltklimarat IPCC kommt auch 2013 zu dem Schluss, dass die Effekte von Wolken und Aerosolen weiterhin die größte Unsicherheit in Klimamodellen darstellen (Boucher et al., 2013). Partikel beeinflussen das Klima auf unterschiedlichen Wegen durch ihre Interaktionen mit Strahlung und den Einfluss auf die Bildung von Wolken. Einen kühlenden Effekt auf das Klima haben sie durch Streuung des einfallenden Sonnenlichts sowie durch ihre Fähigkeit, als Wolkenkondensationskeime (engl. *cloud condensation nuclei*) und Eiskeime (engl. *ice nuclei*) zu fungieren, wodurch sie die Wolkenbildung beeinflussen. Durch Absorption von Strahlung können Partikel einen wärmenden Effekt auf das Klima ausüben. Insgesamt wird davon ausgegangen, dass die verstärkte Emission von Aerosolen seit der Industrialisierung die globale Erderwärmung abgeschwächt hat, die ansonsten durch erhöhte Treibhausgaskonzentrationen erwartet worden wäre. Die Verminderung anthropogener Aerosolemissionen aufgrund verschärfter Luftqualitäts-Richtlinien könnte zu einer verstärkten Erderwärmung führen (Paasonen et al., 2013).

Neben ihrer Wirkung auf das Klima, können Aerosolpartikel zu unterschiedlichsten Gesundheitseffekten führen. Die Weltgesundheitsorganisation WHO berichtet von einer verminderten Lebenserwartung um 9 Monate in Europa ausgelöst durch die Luftverunreinigung durch Aerosole (WHO, 2013). Eine entscheidende Rolle für mögliche Gesundheitsrisiken spielt die Partikelgröße: Je kleiner der aerodynamische Partikeldurchmesser, desto tiefer können die Partikel in das respiratorische System eindringen. Während kleine Partikel ( $< 1-3 \mu\text{m}$ ) tief in das Lungengewebe diffundieren und sich dort in den Alveolen ablagern können, impaktieren größere Partikel ( $> 8 \mu\text{m}$ ) bereits in den oberen Atemwegen (Thomas, 2013). Feine Partikel stehen in Verbindung mit respiratorischen und kardiovaskulären Erkrankungen, Allergien und erhöhter Sterblichkeit (Pöschl, 2005). Berechnungen nach hatte die Luftbelastung durch  $\text{PM}_{2,5}$  und Ozon in 2005 weltweit ca. 3 Millionen frühzeitige Todesfälle durch Lungen- und Herz-Kreislauf-Erkrankungen zur Folge (Lelieveld et al., 2013). Bis heute sind jedoch die biochemischen Prozesse, die toxikologische Effekte wie oxidativen Stress und Entzündungsreaktionen auslösen, noch nicht vollständig aufgedeckt (Pöschl, 2005). Ultrafeine Partikel ( $D_p < 100 \text{ nm}$ ), welche besonders in urbaner Umgebung in erhöhten Konzentrationen auftreten, sind aufgrund ihrer geringen Größe besonders schädlich für die menschliche Gesundheit, da sie die

Membranen in der Lunge passieren und somit in die Blutzirkulation gelangen können (Oberdörster et al., 2005). Neben physikalischen Eigenschaften wie Partikeldurchmesser und –oberfläche, spielt besonders die chemische Zusammensetzung der Partikel eine wichtige Rolle für die gesundheitsschädigende Wirkung (WHO, 2013).

Um ein tieferes Verständnis des Einflusses von Aerosolen auf Klima und Gesundheit zu erlangen, ist die weitere Erforschung der physikalischen und chemischen Eigenschaften atmosphärischer Aerosolpartikel essentiell. Besonders in dicht besiedelten Umgebungen haben die gesundheitlichen Auswirkungen von Aerosolen eine hohe Relevanz. Zur Verbesserung der Luftqualität und der damit verbundenen Reduzierung gesundheitlicher Risiken ist es besonders wichtig, das Wissen über vorhandene Aerosolquellen zu erweitern, um in der Lage zu sein, spezifische Maßnahmen zur Emissionsverminderung zu treffen. Aus diesem Grund werden in der vorliegenden Arbeit die chemischen und physikalischen Eigenschaften des während vier Messkampagnen in Rom gemessenen Aerosols untersucht. Hierbei wird ein Schwerpunkt auf die Untersuchung des Einflusses vorhandener Partikelquellen und meteorologischer Bedingungen auf Zusammensetzung, Konzentrationen und Bildungsprozesse des Aerosols gelegt. Diese Studie knüpft an weitere in Großstädten durchgeführte Messungen wie z. B. in Barcelona (Mohr et al., 2012) oder in Paris (Freutel et al., 2013) an.

## 3 Grundlagen der Aerosolcharakterisierung: Analytische Messtechniken

### 3.1 Das mobile Aerosolforschungslabor MoLa

Das **mobile Aerosolforschungslabor MoLa** (Drewnick et al., 2012; Abbildung 2), welches am Max-Planck-Institut für Chemie entwickelt wurde, stellt eine Plattform zur flexiblen Messung der chemischen und physikalischen Eigenschaften des bodennahen Aerosols und relevanter Spurengase dar. MoLa eignet sich sowohl für mobilen Messungen wie beispielsweise Kartierungsmessfahrten zur Beurteilung der räumlichen Verbreitung von Luftschadstoffen oder quasi-Lagrange'sche Messungen zur Untersuchung von Verdünnungs- und Umwandlungsprozessen innerhalb eines Luftpakets (von der Weiden-Reinmüller et al., 2014), als auch für stationäre Messungen beispielsweise zur Charakterisierung von Partikeln aus bestimmten Quellen (Diesch et al., 2013; Faber et al., 2015). Eine Auflistung der instrumentellen Ausrüstung von MoLa, wie sie während der in Kapitel 4 beschriebenen Messkampagnen vorlag, kann Tabelle 3.1 entnommen werden. Der instrumentelle Fokus des mobilen Messlabors liegt auf der chemischen und physikalischen Charakterisierung von Aerosolen. Neben der Messung der Anzahlkonzentration von Partikeln werden die Massenkonzentrationen der Fraktionen  $PM_{10}$ ,  $PM_{2,5}$  und  $PM_1$  optisch bestimmt und mit unterschiedlichen Methoden Partikelgrößenverteilungen in einem Größenbereich von 5,6 nm bis 32  $\mu m$  gemessen. Die chemischen Bestandteile Organik („Org“), Sulfat („SO<sub>4</sub>“), Nitrat („NO<sub>3</sub>“), Ammonium („NH<sub>4</sub>“) und Chlorid („Chl“) der  $PM_1$ -Fraktion werden mittels Aerosolmassenspektrometrie (s. Abschnitt 3.2) bestimmt. Zusätzlich wird die Massenkonzentration von Ruß (engl. *black carbon*, BC) und von partikelgebundenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (engl. *polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAH) in  $PM_1$  gemessen. Neben Aerosolmessungen werden auch Mischungsverhältnisse einiger wichtiger Spurengase (O<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, H<sub>2</sub>O) und meteorologische Variablen gemessen.

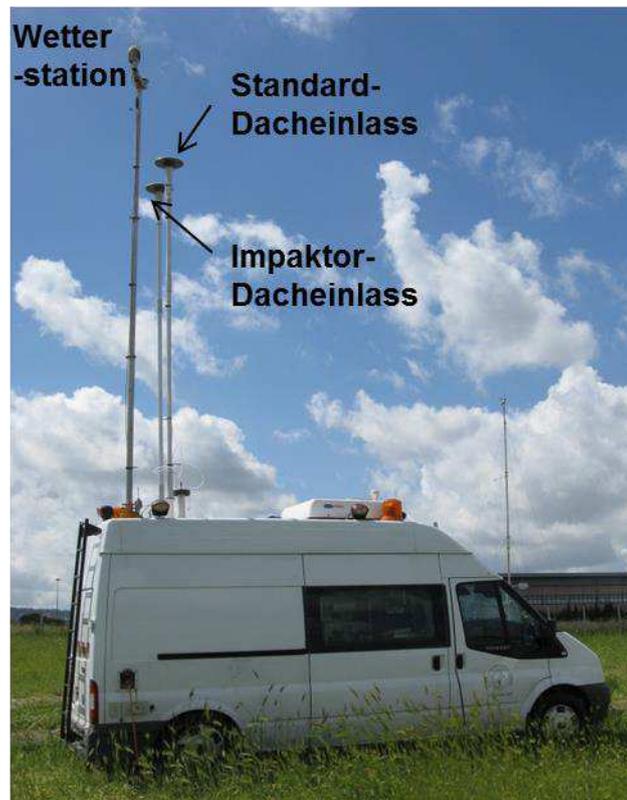


Abbildung 2: Das mobile Aerosolforschungslabor MoLa des Max-Planck-Instituts für Chemie mit aufgebaurem Dacheinlasssystem (und zusätzlichem Impaktor-Dacheinlass) und Mast mit Wetterstation. Messhöhe: 7 m.

Als Basis für MoLa dient ein handelsüblicher Ford Transit Kastenwagen mit einem zulässigen Gesamtgewicht von 3,85 t, der so umgebaut wurde, dass er den Ansprüchen eines Aerosolforschungslabors entspricht. MoLa wurde so konzipiert, dass es sich sowohl für mobile (d. h. Messbetrieb während des Fahrens) als auch stationäre Messanwendungen eignet. Die Stromversorgung der Messinstrumente kann auf unterschiedliche Art erfolgen. Während stationärer Messungen kann entweder extern erzeugter Strom in den Stromkreislauf eingespeist werden oder intern durch den Fahrzeugmotor mittels gekoppelten Generatorsystems Strom (9 kW) selbst erzeugt werden. Letztere Möglichkeit gewährleistet auch die Stromversorgung während mobiler Messungen. Bei einem möglichen Stromausfall stellen unterbrechungsfreie Stromversorgungseinheiten eine ca. 30 minütige Überbrückung sicher. Um die große Anzahl an Messinstrumenten auf engem Raum vor Überhitzung zu schützen, wurden eine leistungsstarke Klimaanlage und eine thermische Isolation im Laderaum verbaut.

Tabelle 3.1: Messgeräteausstattung von MoLa. Neben der jeweiligen Messgröße, dem Messprinzip, und der Zeitauflösung wird für Aerosolinstrumente der untersuchte Partikelgrößenbereich angegeben. Zusätzlich werden für die in 2013 und 2014 stattgefundenen Messkampagnen spezifische Besonderheiten aufgeführt.

| Messgerät   | Messgröße   | Messprinzip   | Größenbereich   | Zeitauflösung |
|---|---|---|---|---------------|
| <b>Chemische Zusammensetzung von PM<sub>1</sub></b> |   |   |   |               |
| HR-ToF-   | Größenaufgelöste  | Massenspektrometrische  | 40 nm -   | 60 s (2014)   |
| AMS <sup>a</sup>                                    | (D <sub>va</sub> ) <sup>1</sup> chemische Zusammensetzung | Detektion nach Verdampfung und Elektronenstoßionisation                       | ~ 1 µm  | 30 s (2013)   |
| MAAP <sup>b</sup>                                   | BC-Massenkonzentration                                    | Optische Messmethode (Kombination aus Reflektometer-Methode und Transmission) | 10 nm - 1 µm  | 60 s          |
| PAS <sup>c</sup>                                    | Massenkonzentration oberflächennaher PAH                  | UV-Ionisation und photoelektrische Messung                                    | 10 nm - 1 µm  | 12 s          |
| <b>Physikalische Aerosoleigenschaften</b>           |   |   |   |               |
| CPC <sup>d1,d2</sup>                                | Partikelanzahlkonzentration (PNC)                         | Streulichtdetektion nach kondensationsbedingtem Partikelwachstum              | 2,5/5 nm – 3 µm (2013 <sup>d1</sup> /2014 <sup>d2</sup> ) | 1 s           |
| OPC <sup>e</sup>                                    | Partikelgrößenverteilung (D <sub>op</sub> ) <sup>1</sup>  | Detektion der Streulichtintensität  | 0.25 – 32 µm (31 Kanäle)                                  | 6 s           |

<sup>a</sup> High-resolution Time-of-Flight Aerosolmassenspektrometer (HR-ToF-AMS), Aerodyne Research, Inc., USA.

<sup>b</sup> Multi-Angle Absorption Photometer (MAAP), Carusso / Modell 5012 MAAP, Thermo Electron Group, USA.

<sup>c</sup> Photoelectric Aerosol Sensor (PAS), EcoChem Modell PAS2000, Ansyco, Deutschland.

<sup>d1</sup> Water-based Condensation Particle Counter (CPC), Modell 3786, TSI, Inc., USA.

<sup>d2</sup> Water-based Condensation Particle Counter (CPC), Modell 3787, TSI, Inc., USA.

<sup>e</sup> Optical Particle Counter (OPC), Modell 1.109, Grimm Aerosoltechnik, Deutschland. Keine Daten für DIAPASON2014.

<sup>1</sup> Abhängig von der angewandten Methode zur Bestimmung der Partikelgröße nicht-sphärischer Partikel werden unterschiedliche Äquivalenzdurchmesser verwendet. Ein Äquivalenzdurchmesser beschreibt wie sich bei den gegebenen Bedingungen ein volumengleiches sphärisches Partikel mit einer Dichte  $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$  bzw. mit einem Brechungsindex  $\eta = 1$  verhalten würde. Wird eine Partikelgrößenbestimmung durch Flugzeitmessung im Grobvakuum durchgeführt, findet der vakuum-aerodynamische Durchmesser (D<sub>va</sub>) Anwendung. Weiterhin werden der optische Durchmesser (D<sub>op</sub>), der aerodynamische (D<sub>ac</sub>) und der Mobilitätsdurchmesser (D<sub>mob</sub>) als Äquivalenzdurchmesser verwendet.

Tabelle 3.1: (fortgesetzt).

| Messgerät                                    | Messgröße   | Messprinzip   | Größenbereich  | Zeitauflösung |
|--|---|---|--|---------------|
| APS <sup>f</sup>                             | Partikelgrößenverteilung ( $D_{ae}$ ) <sup>1</sup>  | Flugzeit zw. 2 Lichtschranken   | 0.5 – 20 $\mu\text{m}$<br>(52 Kanäle)                  | 1 s           |
| FMPS <sup>g</sup>                            | Partikelgrößenverteilung ( $D_{mob}$ ) <sup>1</sup>                                       | Elektrische Mobilität, elektrische Detektion  | 5.6 – 560 nm<br>(32 Kanäle)                            | 1 s           |
| EDM <sup>h</sup>                             | Partikelmassenkonzentration   | Detektion der Streulichtintensität, Berechnung von PM aus Größenverteilung  | PM <sub>1</sub> , PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>10</sub> | 6 s           |
| <b>Mischungsverhältnisse von Spurengasen</b> |   |   |  |               |
| Airpointer <sup>i</sup>                      | Volumenmischungsverhältnis von CO, O <sub>3</sub> , NO, NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> | IR-Absorption (CO), UV-Absorption (O <sub>3</sub> ), Chemilumineszenz (NO <sub>x</sub> ), UV-Fluoreszenz (SO <sub>2</sub> ) |  | 4 s           |
| LI-COR <sup>j</sup>                          | Volumenmischungsverhältnis von CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O                         | IR-Absorption   |  | 1 s           |
| <b>Meteorologie</b>                          |   |   |  |               |
| Wetterstation <sup>k</sup>                   | Windrichtung, Windgeschwindigkeit, Temperatur, rel. Luftfeuchte, Druck, Niederschlag      | Ultraschallmessung, kapazitive und resistive Messungen, akustische Detektion  |  | 1 s           |
| Pyranometer <sup>l</sup>                     | Strahlungsflussdichte   | Thermoelektrischer Effekt   |  | 1 s           |

<sup>f</sup> Aerodynamic Particle Sizer Spectrometer (APS), Modell 3321, TSI, Inc., USA.

<sup>g</sup> Fast Mobility Particle Sizer Spectrometer (FMPS), Modell 3091, TSI, Inc., USA.

<sup>h</sup> Environmental Dust Monitor (EDM), GRIMM EDM 180, Grimm Aerosoltechnik, Deutschland.

<sup>i</sup> Airpointer, Recordum Messtechnik GmbH, Österreich.

<sup>j</sup> LI-COR, Modell LI-840, LI-COR Biosciences, Corp., USA.

<sup>k</sup> Wetterstation, Modell WXT520, Vaisala, Finnland.

<sup>l</sup> Pyranometer, Modell CMP3, Kipp & Zonen B.V., Niederlande.

Zwei verschiedene Einlässe ermöglichen die Überführung von Aerosolen aus der Umgebungsluft in die Instrumente. Für stationäre Messungen ist ein Dacheinlass vorgesehen, der bis auf eine Höhe von 10 m erweitert werden kann. Für mobile Messungen existiert ein Fronteinlass, der sich direkt über der Fahrerkabine (Höhe 2,20 m) befindet. Das gesamte

Einlasssystem wurde so konzipiert, dass Transportverluste durch Impaktion oder Diffusion minimal sind. Die Charakterisierung des Einlasssystems ergab, dass auftretende Partikelverluste vernachlässigbar ( $< 10\%$ ) sind (von der Weiden et al., 2009). Gase werden über Teflonschläuche in die Gasmessinstrumente überführt. Bei stationären Messungen wird ein Teflonschlauch am Dacheinlasssystem befestigt und somit erfolgt die Probenahme von Aerosol und Gas auf gleicher Höhe. Neben dem Dacheinlasssystem befindet sich noch ein pneumatisch betriebener Mast, der zur Halterung einer Wetterstation dient. Auch dieser kann bis auf eine Höhe von 10 m ausgefahren werden. MoLa bietet freien Raum für zusätzliche Messinstrumente. Während der Messkampagne in 2014 wurde eine Kombination aus Impaktor und AMS (Abschnitt 5) in Mola integriert und für dieses System ein zusätzlicher Dacheinlass aufgebaut (s. Abbildung 2).

Ein Computer dient der gemeinsamen Datenaufnahme sowie der gleichzeitigen Datendarstellung für alle Instrumente mit Ausnahme des AMS, welches aufgrund der großen Datenmenge über einen eigenen Computer verfügt. Details zur Datenaufnahme- und Darstellungssoftware können Drewnick et al. (2012) entnommen werden.

## 3.2 Aerosolmassenspektrometrie mit dem HR-ToF-AMS

In den letzten 25 Jahren hat sich die Massenspektrometrie zu einer leistungsstarken Methode zur Charakterisierung und Quantifizierung von Aerosolen entwickelt. In der vorliegenden Arbeit wird das Aerosolmassenspektrometer (AMS, Jayne et al., 2000) von der Firma Aerodyne, Inc. eingesetzt, welches die quantitative chemische Analyse nicht-refraktärer submikrometer Aerosolpartikel ermöglicht. Bei dem AMS handelt es sich um das am häufigsten eingesetzte Massenspektrometer zur online Analyse von Partikeln (Pratt und Prather, 2012a). Da bei AMS-Messungen Probenahme und –analyse quasi simultan erfolgen und Zeitaufösungen von wenigen Sekunden erreicht werden können, wird von einem online-Verfahren gesprochen. Ein Vorteil im Vergleich zu sogenannten offline-Verfahren, bei denen Probenahme und –analyse zeitlich und häufig räumlich getrennt voneinander erfolgen, ist die Minimierung von potentiellen Artefakten, die beispielsweise durch die Probenlagerung und -präparation entstehen können. Während der Lagerung kann es zu chemischen Reaktionen (z. B. Oxidationen) oder Probeverlust (z. B. Verdampfen flüchtiger Bestandteile) kommen, wodurch sich die Zusammensetzung der Probe ändert. Ein weiterer Vorteile gegenüber offline-Methoden ist der oft geringere Arbeitsaufwand (kein Probenaufschluss nötig etc.) und eine höhere zeitliche Auflösung, die eine Identifizierung von kurzzeitigen Ereignissen und Tagesgängen ermöglicht (Pratt und Prather, 2012a). Die Stärke von offline-Methoden ist die meist höhere Selektivität und die Möglichkeit der molekularen Charakterisierung und Strukturaufklärung (Pratt und Prather, 2012b). Liegt das Interesse in der Quantifizierung bestimmter molekularer Verbindungen ist ein offline-Verfahren oftmals einem online-Verfahren vorzuziehen. Sollen jedoch kurzzeitige Änderungen der Konzentration und der Zusammensetzung von Partikeln sowie deren Abhängigkeiten von beispielsweise meteorologischen Bedingungen erfasst werden, müssen online-Verfahren angewendet werden.

Im Gegensatz zu dem in Jayne et al. (2000) beschriebenen Aufbau des AMS, in dem ein Quadrupol als Massenanalysator eingesetzt wurde, wird in dieser Arbeit ein hochauflösendes Flugzeit-Aerosolmassenspektrometer HR-ToF-AMS (High Resolution Time-of-Flight) verwendet (DeCarlo et al., 2006; Drewnick et al., 2005). Dieses ermöglicht die Unterscheidung unterschiedlicher Ionen gleicher nominaler Masse-zu-Ladungsverhältnisse. Im Folgenden werden das Instrument sowie die physikalischen Grundlagen der Messmethode näher beschrieben.

### 3.2.1 Aufbau und physikalische Grundlagen des HR-ToF-AMS

In Abbildung 3 ist eine schematische Darstellung des verwendeten AMS gezeigt. Da eine detaillierte Beschreibung des HR-ToF-AMS bereits vorliegt (DeCarlo et al., 2006), soll hier nur ein Überblick über Funktionsweise und Aufbau geliefert werden.

Das AMS setzt sich prinzipiell aus vier aufeinander folgenden Funktionseinheiten zusammen: einem Einlasssystem, einer Flugzeitkammer, einer Verdampfungs- und Ionisationseinheit und einer Einheit bestehend aus Flugzeit-Massenanalysator und Detektor. Im Einlasssystem erfolgen Probenahme des Umgebungsaerosols durch eine kritische Düse und Partikelstrahlfokussierung mittels einer aerodynamischen Linse (Zhang et al., 2004b). Die Transmission des Einlasssystems liegt für Partikel mit vakuum-aerodynamischen Durchmessern ( $D_{va}$ ) zwischen 70 und 500 nm bei etwa 100 % (Canagaratna et al., 2007). Beim Verlassen der aerodynamischen Linse gelangen die Partikel in das Hochvakuumsystem des AMS und werden dabei abhängig von ihrer Größe beschleunigt. Mittels eines *Skimmers* wird die Gasphase weitestgehend von der Partikelphase abgetrennt. Die Flugzeitdauer über eine Driftstrecke bekannter Länge dient der Partikelgrößenbestimmung. Nach Passage der Flugzeitkammer gelangen die Partikel in die Ionisationskammer, in der sie durch ein ca. 600 °C heißes Wolfram-Heizelement (Verdampfer) thermisch verdampft und anschließend durch Elektronenstoßionisation (EI, 70 eV) ionisiert werden. Bei diesen Verdampfungs- und Ionisationsbedingungen lassen sich viele typische Bestandteile des atmosphärischen submikrometer Aerosols quantitativ analysieren. Refraktäre Partikel wie Seesalz, Ruß und Mineralstaub lassen sich unter diesen Bedingungen jedoch nicht oder zumindest nicht quantitativ detektieren. Die gebildeten positiven Ionen werden mittels eines Systems aus Ionenlinsen in die Extraktionsregion überführt. Sie werden orthogonal in das Flugzeitmassenspektrometer extrahiert, dort abhängig von ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis ( $m/z$ ) aufgetrennt und mittels einer Mikrokanalplatte (MCP) detektiert. Es stehen zwei unterschiedliche Modi für den Betrieb des Massenspektrometers zur Auswahl. Im *V-Modus* werden die Ionen einmal an einem Reflektron reflektiert, während im *W-Modus* ein weiteres Reflektron die Flugstrecke der Ionen verlängert. Die verlängerte Flugstrecke hat eine erhöhte Massenauflösung ( $R = m/\Delta m$  für *V-Modus* = 2100 und für *W-Modus* = 4300 für  $m/z = 200$ ) zur Folge, aber im Vergleich zum *V-Modus* eine niedrigere Sensitivität. In der vorliegenden Arbeit wurde das AMS ausschließlich im *V-Modus* betrieben, um eine möglichst niedrige Nachweisgrenze bei hoher Zeitauflösung zu gewährleisten.

Mittels eines variablen *Choppers* kann das AMS in zwei verschiedenen Messmodi betrieben werden, sodass größen aufgelöste Massenspektren erzeugt werden können. Im sogenannten MS-Modus werden mittlere Ensemble-Spektren aufgenommen, das bedeutet, man erhält ein mittleres Massenspektrum über eine Vielzahl (einige tausend) von Partikeln. In diesem Betriebsmodus wechselt der *Chopper* alternierend mit einer Zeitauflösung von 50 % zwischen zwei Positionen. Zur Bestimmung des instrumentellen Hintergrundsignals des AMS, welches durch Reste der Gasmoleküle von Luft und langsam verdampfenden Substanzen bestimmt wird (Drewnick et al., 2009), blockiert der *Chopper* den Partikelstrahl. Daraus resultiert das sogenannte *closed*-Signal. Wird der Partikelstrahl vom *Chopper* freigegeben, erhält man das Gesamtsignal bestehend aus Hintergrund- und Partikelsignal (*open*-Signal). Die Differenz aus *open*- und *closed*-Signal (sogen. *diff*-Signal) dient der quantitativen Auswertung des Partikelbeitrags.

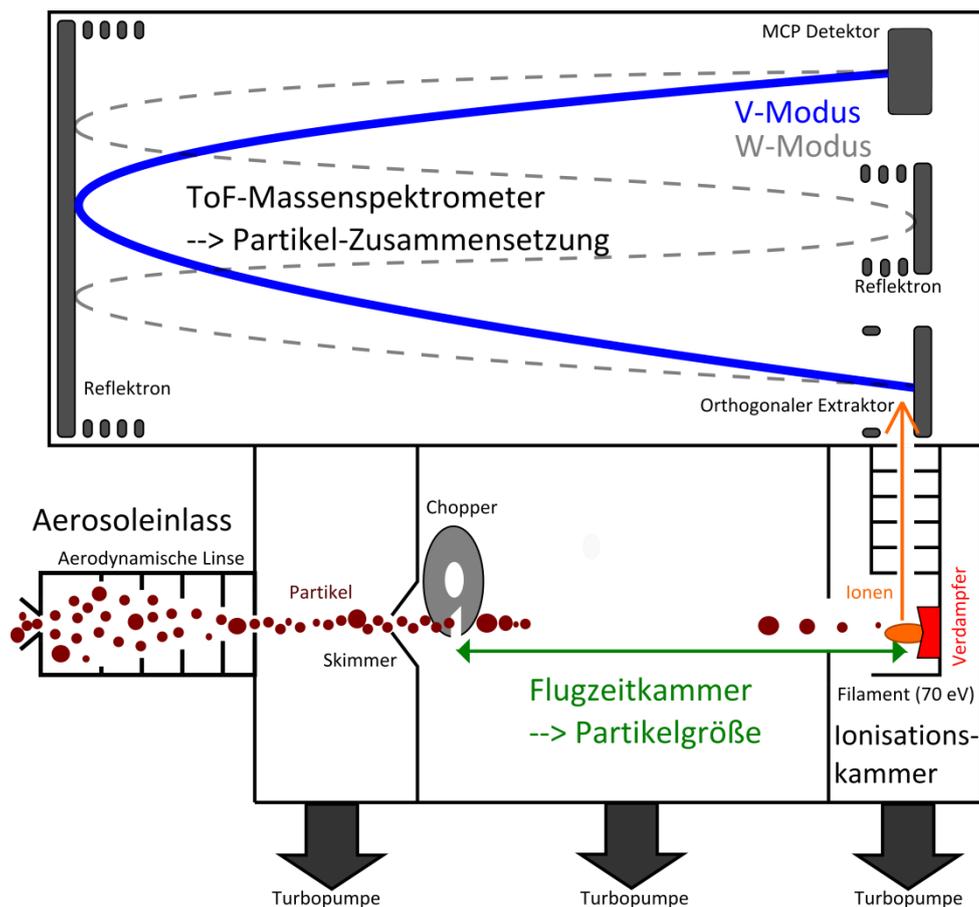


Abbildung 3: Schematische Darstellung des in dieser Arbeit verwendeten HR-ToF-AMS (modifiziert nach DeCarlo et al. (2006)).

Im PToF-Modus wird die Flugdauer einzelner Partikel über eine definierte Flugstrecke gemessen, die in direkter Abhängigkeit zum Partikeldurchmesser ( $D_{va}$ ) steht. Dieser Modus erlaubt das Messen chemisch aufgelöster Partikelgrößenverteilungen. Hierzu rotiert der *Chopper*, welcher zwei Schlitzöffnungen besitzt, und unterteilt so den Partikelstrahl in Partikelpakete und definiert zusätzlich den Start der Flugzeitmessung. Nur ca. 2 % der Messzeit können Partikel den Chopper passieren, weshalb besonders bei niedrigen Aerosolkonzentrationen die Messsignale stark verrauscht sein können. In der vorliegenden Arbeit wird auf eine Partikelgrößenbestimmung durch das AMS verzichtet, da die Messsignale nicht ausreichend waren.

### 3.2.2 Bestimmung von Massenkonzentrationen

Eine ausführliche Beschreibung der quantitativen Aerosolmassenspektrometrie kann Canagaratna et al. (2007) entnommen werden. In der Datenauswertung der Ensemble-Messungen (MS-Modus) werden die Massenkonzentrationen der typischerweise auftretenden und mit dem AMS messbaren Aerosolspezies Organik („Org“), Sulfat („SO<sub>4</sub>“), Nitrat („NO<sub>3</sub>“), Ammonium („NH<sub>4</sub>“) und Chlorid („Chl“) bestimmt. Die Separation der einzelnen Aerosolspezies aus den Ensemble-Spektren erfolgt basierend auf ihren für die verwendete Ionisationsmethode bekannten Fragmentierungsmustern (Allan et al., 2004). Nur durch diese reproduzierbare Fragmentierung ist eine quantitative Bestimmung der Massenkonzentrationen der unterschiedlichen chemischen Spezies möglich. Die Massenkonzentration  $C_s$  (in  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) einer Aerosolspezies  $s$  lässt sich bestimmen aus der Summe  $\sum_i I_{s,i}$  (in Ionen  $\text{s}^{-1}$ ) aller zu der Spezies  $s$  zugehörigen Fragmentationen basierend auf einer Kalibration der Ionisationseffizienz von Nitrat ( $IE_{NO_3}$ , dimensionslos) und der relativen Ionisationseffizienz der Spezies  $s$  ( $RIE_s$ , relativ zu  $IE_{NO_3}$ , dimensionslos) (Canagaratna et al., 2007):

$$C_s = \sum_i I_{s,i} \cdot \frac{MW_{NO_3} \cdot AB_{corr} \cdot 10^{12}}{CE_s \cdot RIE_s \cdot IE_{NO_3} \cdot N_A \cdot Q}$$

Hierbei ist  $MW_{NO_3}$  das Molekulargewicht von  $\text{NO}_3^-$  ( $62 \text{ g mol}^{-1}$ ),  $N_A$  die Avogadro-Konstante ( $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $Q$  die Einlassflussrate ( $\sim 1,3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) und  $10^{12}$  ein dimensionsloser Einheiten-Umrechnungsfaktor. Das Signal bei  $m/z$  28, welches größtenteils durch das Signal von  $\text{N}_2^+$  aus der Luft dominiert wird, wird als Airbeam (AB) bezeichnet. Da die Konzentration von Stickstoff in Luft konstant ist, dient der Airbeam als kontinuierlich

gemessener interner Standard. Unter der Annahme, dass das Verhältnis  $IE_{NO_3}$  zu Airbeam-Signal zwischen zwei IE-Kalibrationen konstant ist, deuten Schwankungen des  $m/z$  28 Signals auf Veränderungen des Einlassflusses oder der Detektionseffektivität der MCPs hin und können durch einen Airbeam-Korrekturfaktor ( $AB_{corr}$ ) intern korrigiert werden (Hings, 2006). Der *CE*-Wert (Collection Efficiency) ist ein Korrekturfaktor für mögliche Partikelverluste innerhalb des Gerätes. Hierbei handelt es sich insbesondere um Verluste innerhalb der aerodynamischen Linse aufgrund der Transmissionseffizienz der Linse und durch unzureichende Partikelstrahlfokussierung auf den Verdampfer (meist vernachlässigbar) sowie durch Abprallen von Partikeln von der Verdampferoberfläche (Huffman et al., 2005). In der vorliegenden Arbeit wurde für alle AMS-Messungen ein *CE*-Faktor von 0,5 verwendet. Es hat sich gezeigt, dass dieser Wert oft einer guten Näherung der *collection efficiency* für typisches troposphärisches Aerosol entspricht (Canagaratna et al., 2007). Eine ausführlichere Diskussion zu den Auswahlkriterien des *CE*-Wertes für die Analyse der atmosphärischen Partikelmessdaten ist in Abschnitt 4.2.2 zu finden.

Um die Qualität der durchgeführten Messungen sicherzustellen, wurden regelmäßig Kalibrationen der Ionisationseffizienz (IE) mit Ammoniumnitrat-Partikeln bekannter Größe und *Single Ion* (SI)-Kalibrationen (SI beschreibt die detektierte Signalfäche für ein einzelnes Ion) nach der Standardprozedur von Hings (2006) durchgeführt. Zusätzlich wurden die relativen Ionisationseffizienzen (RIE) von Ammonium und Sulfat basierend auf der Messung von  $(NH_4)_2SO_4$  Partikeln bestimmt (z. B. Canagaratna et al., 2007). Bei länger andauernden Messperioden (z. B. Messkampagnen) wurden IE- und RIE-Kalibrationen jeweils zu Beginn und am Ende der Messreihen durchgeführt. Für Organik wurde der übliche *RIE* von 1,4 und für Nitrat der von 1,1 verwendet (Canagaratna et al., 2007). Bei jeder Messreihe wurde mindestens einmal eine Messung partikelfreier Luft durchgeführt, um mögliche Hintergrundeffekte korrigieren und Nachweisgrenzen (NWG) für die einzelnen Aerosolspezies bestimmen zu können.

Die Analyse der Massenspektren und die Berechnung der Massenkonzentrationen erfolgte innerhalb der Programmieroberfläche IGOR Pro 6.37 (Wavemetrics) mit den AMS-Softwares SQUIRREL 1.55H und PIKA 1.14H. Innerhalb der Software SQUIRREL wurden eine  $m/z$ -Kalibration sowie eine Baseline-Korrektur der AMS-Daten durchgeführt. Um hochaufgelöste Massenspektren zu erzeugen, wurden in PIKA zuvor definierte Peakformen für ausgewählte Fragmentationen an die Rohmassenspektren angefügt. Eine Integration über die einzelnen Peakflächen liefert Signale für einzelne Fragmentationen. Elementaranalysen der organischen

Aerosolfraktion wurden basierend auf der Methode von Canagaratna et al. (2015) mit der Software APES light 1.06 durchgeführt.

### **3.2.3 Positive Matrix Faktorisierung: Separation unterschiedlicher Partikeltypen**

Der mathematische Algorithmus Positive Matrix Faktorisierung (PMF; Paatero und Tapper, 1994) ermöglicht es zusätzliche Informationen über die organische Fraktion aus AMS-Datensätzen zu extrahieren. AMS-Messungen liefern Gesamtmassenspektren, die über eine Vielzahl von Partikeln gemittelt wurden und somit die chemische Information unterschiedlicher Partikeltypen enthalten. Mittels PMF lassen sich aus diesen Gesamtmassenspektren zeitlich konstante Profile und deren zugehörige Konzentrationszeitreihen (sogenannte Faktoren) separieren, die Hinweise über unterschiedlichen Partikeltypen liefern können. Die Anwendung dieser Methode auf die durch AMS-Messungen bestimmte organische Aerosolfraktion wurde ausführlich in Ulbrich et al. (2009) beschrieben.

Für die PMF-Analyse von AMS-Daten wird eine Datenmatrix benötigt, welche die zeitliche Variation der gemessenen Gesamtmassenspektren der Organik beschreibt. Unter der Annahme, dass sich diese Matrix aus den Beiträgen unterschiedlicher Partikeltypen mit konstanten Massenspektren und variierenden Massenkonzentrationen zusammensetzt, wird sie mittels PMF in einzelne Faktoren zerlegt. Der Algorithmus zielt darauf ab, die Differenz (sogenannte Residuen) zwischen Gesamtmassenspektrum und Summe der extrahierten Faktorenmassenspektren zu minimieren. Der Anwender selbst entscheidet in wie viele Faktoren der Datensatz zerlegt werden soll. Da der Algorithmus keinerlei atmosphärische Hintergrundinformationen verwendet, sondern ausschließlich auf einer rein mathematischen Grundlage basiert, liegt es in der Verantwortung des PMF-Benutzers durch die Variation der Faktorenanzahl atmosphärisch sinnvolle Lösungen zu identifizieren. Eine ausführliche Diskussion zur Identifikation unterschiedlicher Partikeltypen mittels PMF wird in Abschnitt 4.2.3 geliefert.

In dieser Arbeit wurden zur PMF-Analyse HR- (hohe Massenauflösung) Massenspektren des organischen Aerosols (OA) in einem Bereich bis  $m/z$  130 verwendet, die während der Messkampagnen in Rom (s. Kapitel 4) aufgenommen wurden. Innerhalb von PIKA wurde

basierend auf der Methodik beschrieben in DeCarlo et al. (2010) und Ulbrich et al. (2009) separat für jede Messkampagne eine zweidimensionale Datenmatrix, die den zeitlichen Verlauf der Massenspektren der Organik enthält, und eine zugehörige Fehlermatrix erzeugt. Die Fehlermatrix beschreibt den Fehler zu jedem Zeitpunkt für jedes  $m/z$  basierend auf der Zählstatistik der Ionen. Isotope (z. B.  $^{13}\text{C}$ ), deren Signal aus der Konzentration des Hauptisotops (z. B.  $^{12}\text{C}$ ) berechnet wurde, wurden von der PMF-Analyse ausgeschlossen, um den Einfluss eines Ions nicht synthetisch zu erhöhen (Mohr et al., 2012). Nach abgeschlossener Analyse wurde die Massenkonzentration jedes erhaltenen Faktors für das Fehlen der  $^{13}\text{C}$ -Isotope abhängig von der Konzentration des Hauptisotops unter Berücksichtigung ihrer natürlichen Häufigkeit korrigiert. Somit wurde erreicht, dass die in PIKA bestimmte Gesamtmassenkonzentration der Summe der Konzentrationen der einzelnen PMF-Faktoren entspricht. Die fehlenden Beiträge anderer von der PMF-Analyse ausgeschlossener Isotope sind vernachlässigbar gering. Innerhalb des PMF Evaluation Tools PET v2.06 wurden weitere Schritte der Datenvorbereitung vorgenommen. Um den Einfluss verrauschter Signale zu minimieren, wurden entsprechend der Empfehlungen von Paatero und Hopke (2003) Ionen mit einem Signal-zu-Rauschverhältnis (SNR)  $< 0,2$  aus der Daten- und Fehlermatrix entfernt. Der Einfluss von Ionen mit einem niedrigen SNR zwischen 0,2 und 2 wurde dadurch verringert, dass der Fehler des betroffenen Ions in der Fehlermatrix um den Faktor 2 erhöht wurde. Da die Signale der Fragmentionen  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{HO}^+$ ,  $\text{O}^+$  und  $\text{CO}^+$  in den AMS Massenspektren lediglich anhand der in PIKA integrierten empirischen Fragmentierungstabelle basierend auf der Signalintensität von  $\text{CO}_2^+$  bestimmt werden und somit der Einfluss des Ions  $\text{CO}_2^+$  unverhältnismäßig groß gewichtet würde, wurden die Fehler der genannten Ionen und  $\text{CO}_2^+$  jeweils um den Faktor  $\sqrt{5}$  erhöht (Ulbrich et al., 2009).

Die vorbereiteten Daten- und Fehlermatrizen wurden der PMF-Analyse unterzogen. Es wurden typischerweise Lösungen für 1 bis 10 Faktoren (mindestens 2 Faktoren mehr als die letztendlich gewählte Lösung) bei Variation des Rotationsparameters ( $fPeak$ : -1 bis 1;  $\Delta = 0,2$ ) und des Startwertes ( $seed$ : 0 bis 50;  $\Delta = 1$ ) berechnet (siehe Ulbrich et al., 2009 für methodische Details) und hinsichtlich ihrer physikalischen Interpretierbarkeit untersucht. Der Einfluss variierter  $fpeak$  und  $seed$  auf die PMF-Lösung gibt Hinweise über die Unsicherheit des gewählten PMF-Ergebnisses (weiterführende Informationen s. von der Weiden-Reinmüller, 2012). Wie auch in vielen anderen PMF-Analysen beobachtet (z. B. Freutel et al., 2013), lieferten alle Datensätze der Romkampagnen robuste Lösungen für  $fpeak = 0$  und  $seed = 0$ .

Die physikalische und chemische Beurteilung der Lösungen (s. Abschnitt 4.2.3) erfolgte durch den Vergleich der Faktor-Konzentrationszeitreihen mit denen von Markersubstanzen sowie dem Vergleich von Faktor-Massenspektren mit solchen aus der Literatur (z. B. AMS-Datenbank: <http://cires1.colorado.edu/jimenez-group/HRAMSsd/>). Alle PMF-Experimente lieferten Ergebnisse, in denen die Residuen einen Anteil  $< 1$  % der organischen Gesamtmasse ausmachen, weshalb diese in allen PMF-Lösungen vernachlässigt wurden.

## 4 Atmosphärische Aerosole in Rom: Quellen, Dynamik und Prozesse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier Feldmesskampagnen in Rom und Umgebung durchgeführt. Insgesamt wurden kontinuierliche stationäre Messungen mit dem mobilen Aerosolforschungslabor MoLa (Abschnitt 3.1) über einen Zeitraum von sieben Wochen durchgeführt. Diese verteilten sich auf zwei Jahreszeiten (Herbst und Frühling) sowie zwei Messorte (urban und suburban). Ziel dieser Messungen war eine Identifizierung und umfangreiche Charakterisierung der dort auftretenden Aerosoltypen (u. a. Saharastaub). Ein spezieller Fokus wurde auf den Einfluss der herrschenden meteorologischen Bedingungen und der Messumgebung auf das Vorhandensein unterschiedlicher Emissionsquellen, ablaufende Bildungsprozesse und Dynamiken gerichtet.

Im folgenden Abschnitt 4.1 werden die durchgeführten Messkampagnen im Hinblick auf die Messstandorte und die instrumentelle Ausstattung genauer beschrieben. Im weiteren Verlauf des Kapitels werden die Details der methodischen Strategien der Datenanalyse mit einem speziellen Fokus auf die Identifizierung von Aerosolspezies mittels PMF-Analyse erläutert (Abschnitt 4.2). Abschnitt 4.3 fasst die meteorologischen Bedingungen während der Messungen zusammen und gibt einen ersten Überblick über potenzielle Abhängigkeiten der gemessenen Variablen von der Jahreszeit und/oder dem Messort. Da der Fokus auf der Charakterisierung von Aerosolen aus unterschiedlichen Quellen liegt, werden in den Abschnitten 4.4 bis 4.9 alle während der Messkampagnen identifizierten Aerosoltypen ausführlich diskutiert.

Ein Großteil der hier aufgeführten Ergebnisse wurde bereits in *Atmospheric Chemistry and Physics* veröffentlicht (Struckmeier et al., 2016).

## 4.1 Messorte und Messinstrumente

Tabelle 4.1 zeigt eine Aufstellung der in dieser Arbeit durchgeführten Messkampagnen mit Kampagnenbezeichnung, Messort und dessen Klassifizierung, sowie der Messperiode.

Tabelle 4.1: Übersicht der durchgeführten Messkampagnen.

| Bezeichnung  | Messort          | Klassifizierung     | Messperiode         |
|--------------|------------------|---------------------|---------------------|
| DIAPASON2013 | Rom, Tor Vergata | Urbaner Hintergrund | 23.10. – 07.11.2013 |
| POPE2013     | Rom, Innenstadt  | Urban               | 07.11. – 14.11.2013 |
| DIAPASON2014 | Rom, Tor Vergata | Urbaner Hintergrund | 20.05. – 04.06.2014 |
| POPE2014     | Rom, Innenstadt  | Urban               | 04.06. – 17.06.2014 |

Die Messkampagnen DIAPASON2013 und DIAPASON2014 wurden in Kooperation mit dem EC-LIFE+ Projekts DIAPASON (**D**esert-dust **I**mpact on Air quality through model-**P**redictions and **A**dvanced **S**ensors **O**bservations) durchgeführt. Dieses Projekt befasst sich mit der Weiterentwicklung von Messmethoden zur Beurteilung des Einflusses von Saharastaub auf PM<sub>10</sub>-Werte (<http://www.diapason-life.eu/index.php>). Aus diesem Grund wurden die Messperioden so gewählt, dass jeweils während dieser Zeit eine Staubaadvektion (Antransport einer mit Staub beladenen Luftmasse), im Folgenden als „Saharastaub-Event“ bezeichnet, inbegriffen war. Anhand von Staubvorhersagen basierend auf dem SKIRON Forecast Model (Kallos et al., 1997) wurde beurteilt, zu welcher Zeit eine Staubaadvektion Rom erreichen würde. Dies führte zu den in Tabelle 4.1 aufgelisteten Messperioden. Abbildung 4 zeigt die geographische Position der Messstandorte und gibt einen Eindruck von der dortigen Umgebung. Das mobile Aerosolforschungslabor MoLa war am Institut für Atmosphärenwissenschaften und Klima (CNR-ISAC) stationiert, welches sich in Tor Vergata, einem Vorort von Rom, befindet (41°50'30.15''N, 12°38'51.23''E, 103 m üNN, ca. 14 km Entfernung zur Innenstadt von Rom). MoLa befand sich auf einem freien Feld. Das nächste Gebäude war ca. 200 m entfernt. Der Messort ist umgeben von vielen Straßen. 100 m in nordöstlicher Richtung entfernt, befindet sich eine relativ stark befahrene Straße. Die nächste Autobahn (A1) ist ca. 700 m in südwestlicher Richtung gelegen. Frascati, eine Gemeinde Roms und ein Weinanbaugebiet, liegt 4 km südöstlich vom Messort entfernt in den Albaner Bergen.

Mit POPE (**P**article **O**bservations around **S**t. **P**eters) bezeichnete Messungen wurden in der Innenstadt von Rom jeweils im Anschluss an die DIAPASON-Messungen durchgeführt (Abbildung 4). In den Zeiträumen 07. – 14.11.2013 und 04. – 17.06.2014 war MoLa in einem Innenhof positioniert ( $41^{\circ}54'04.3''\text{N}$ ,  $12^{\circ}27'41.5''\text{E}$ , 18 m üNN), welcher zu der Administration des Krankenhauses „Santo Spirito“ gehört. Weniger als 400 m entfernt befindet sich der Petersplatz. Der Petersplatz und generell die Umgebung des Messstandorts sind hochfrequentierte Orte mit viel Verkehr, vielen Menschen, Restaurants und Verkaufsläden. Auf dem Petersplatz werden häufig Feste gefeiert und Versammlungen abgehalten, wobei es zu großen Menschenansammlungen kommt. Besonders mittwochs während der päpstlichen Audienz und an Sonntagen, wenn die Messe und das anschließende Angelus Gebet dort abgehalten werden, strömen tausende von Menschen auf den Petersplatz und es kommt zu hohen Verkehrsaufkommen.

Die Messstandorte liegen ca. 17 km voneinander entfernt. Der Standort von DIAPASON wird als urbaner Hintergrund bzw. suburban klassifiziert, wohingegen der Standort der POPE-Messungen als urban klassifiziert wird.

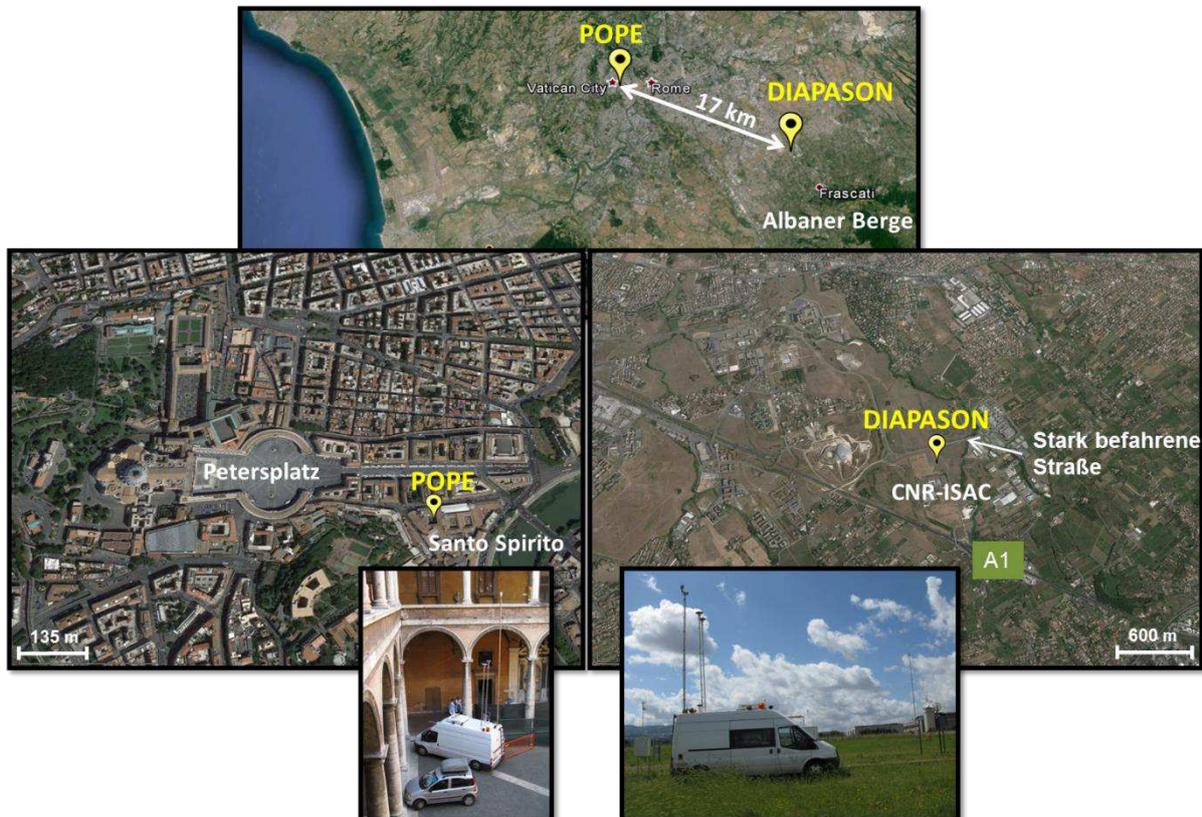


Abbildung 4: Standorte (Quelle: Google Earth, © 2016 Google) des mobilen Forschungslabors MoLa während der DIAPASON- und POPE-Feldmesskampagnen.

Während der durchgeführten Messkampagnen war MoLa mit den in Tabelle 3.1 aufgeführten Instrumenten ausgestattet. Der Aerosoleinlass und die Wetterstation befanden sich in einer Höhe von 7 m. Die zeitliche Auflösung liegt abhängig vom Instrument zwischen 1 - 60 s. Die Messungen wurden ausschließlich zum Zweck der Datensicherung und für Kalibrationen einmal täglich für wenige Minuten unterbrochen.

Im Rahmen des EC-LIFE+ Projekts DIAPASON wurden von den Kooperationspartnern zusätzliche Messungen zur Identifizierung und Charakterisierung von Staub-Advektionen durchgeführt. Zur Identifizierung eines Staubevents wurden Messungen mit einem Polarisations-LIDAR-Ceilometer durchgeführt. Das Polarisations-LIDAR-Ceilometer (Weiterentwicklung des von Jenoptik kommerziell erhältlichen CHM15k Systems) ermöglicht es, die Höhe und vertikale Ausdehnung von Aerosolschichten (bis ca. 10 km Höhe) zu bestimmen und zwischen sphärischen (z. B. Wassertropfen) und asphärischen (z. B. Staubpartikeln, Eis) Partikeln zu unterscheiden (Dionisi et al., 2016). Um die chemischen Eigenschaften und die Konzentration des Sahara-Staubes am Boden zu bestimmen, wurden Filterproben gesammelt, die anschließend mit PIXE (engl. für *Proton Induced X-ray Emission*) analysiert wurden. Mit der PIXE-Analyse lassen sich simultan die für Mineralstaub typischen Elemente quantitativ bestimmen (Nava et al., 2012).

Zu den POPE-Messungen ist anzumerken, dass die Messparameter Windgeschwindigkeit, -richtung und Sonneneinstrahlung durch die Innenhofposition der Messplattform beeinträchtigt sind und deshalb nicht in die Datenauswertung eingehen.

### 4.2 Methodik der Datenanalyse

In diesem Abschnitt werden die verwendeten Methoden zur Analyse der DIAPASON- und POPE-Daten beschrieben. In Abschnitt 4.2.1 werden Schritte der Datenauswertung behandelt, die für jeden Datensatz bzw. jedes Messinstrument erfolgt sind. Details zur Auswertung und Qualitätssicherung der HR-ToF-AMS-Daten werden in Abschnitt 4.2.2 geliefert. Abschnitt 4.2.3 befasst sich mit der PMF-Analyse der organischen Aerosolfraktion. Zum einen werden die zur Identifikation der Aerosoltypen verwendeten Marker diskutiert (Abschnitt 4.2.3.1), und zum anderen werden die während der Auswertung der Messkampagnen gewählten PMF-Lösungen dargelegt und begründet.

Der konzeptionelle Hintergrund zur quantitativen Auswertung von Massenspektren aus der Aerosolmassenspektrometrie sowie zum mathematischen Algorithmus PMF wurde bereits in den Abschnitten 3.2.2 und 3.2.3 geliefert.

#### 4.2.1 Allgemeine Schritte der Datenanalyse

Während der Messkampagnen DIAPASON und POPE wurde eine Vielzahl an Messinstrumenten (s. Tabelle 3.1) mit unterschiedlichen Flussraten, Positionen im MoLa-Einlasssystem und Zeitauflösungen kontinuierlich betrieben. Um einen Vergleich der einzelnen Variablen zu ermöglichen, wurde jede Datenzeitreihe entsprechend der Aufenthaltsdauer des beprobten Luftpakets im Einlasssystem korrigiert und anschließend auf eine gemeinsame 1s-Zeitachse gebracht. Dies geschah mit Hilfe einer von F. Fachinger zu Verfügung gestellten gruppeninternen Prozedur. Zum Zwecke der Qualitätssicherung wurden die Zeitreihen jeder gemessenen Variable gründlich inspiziert. Datenbereiche, die durch Kalibrationen oder Fehlfunktionen beeinflusst waren, wurden entfernt.

#### *LOKALE KONTAMINATIONEN*

Ziel der Kampagnen war es, einen breiten Überblick über die umgebungsspezifischen Aerosoltypen zu erhalten. Um zu vermeiden, dass lokale Punktquellen wie ein vorbeifahrendes Auto oder ein Rasenmäher die Datensätze beeinflussen, wurden solche kontaminierten Datenbereiche aus allen Partikel- und Spurengasmessdaten entfernt. Hierzu wurde eine Methode entwickelt, die auf der Annahme beruht, dass sobald sich eine dieser lokalen Emissionsquellen in unmittelbarer Umgebung von MoLa befindet, es zu einem

schnellen und kurzandauernden Anstieg in den CO<sub>2</sub>- und den Partikelanzahlkonzentrationen (PNC; gemessen mit einem Kondensationskeimzähler) kommt. Zur Identifizierung lokaler Kontaminationen innerhalb der in Rom gemessenen Datensätze wurde ein empirisch ermitteltes Kriterium definiert. Ein Datenbereich wurde als kontaminiert gewertet, wenn das Signal  $x_i$  am jeweiligen Peakmaximum  $i$  einer vermeintlichen Kontamination höher ist, als der Mittelwert  $MW$  gebildet über den Bereich  $i-300$  bis  $i$  zuzüglich der vierfachen Standardabweichung  $\sigma$ :

$$x_i > MW_{i-300}^i + 4\sigma$$

Dieses Kriterium musste sowohl in den Daten der CO<sub>2</sub>-Konzentration als auch in denen der PNC erfüllt sein, damit der betreffende Bereich als lokale Kontamination gewertet und aus den Daten entfernt wurde. Lokale Kontaminationen wurden hauptsächlich in den Datensätzen POPE2013 und POPE2014 identifiziert. Dies erscheint plausibel, da unmittelbar an diesem Messstandort Autos bewegt wurden, wohingegen sich keine Autos in unmittelbarer Nähe des DIAPASON-Messstandorts befanden.

Im Anschluss an die Datenqualitätssicherung wurden 5 min Mittelwerte für alle Messvariablen gebildet. Um sicherzustellen, dass die Mittelwerte repräsentativ für die Mittelungsbereiche sind, mussten die Bereiche mindestens 70 % der zugehörigen 1-s Datenpunkte enthalten. Falls nicht ausdrücklich erwähnt, basieren die weiteren Analysen und die Ergebnisse auf diesen 5-min Mittelwerten.

#### *ZEITUMSTELLUNG*

Die zeitliche Darstellung der Daten erfolgt für DIAPASON2013/POPE2013 in lokaler Winterzeit (UTC+1) und für DIAPASON2014/POPE2014 in lokaler Sommerzeit (UTC+2). Innerhalb der DIAPASON2013-Messperiode am 27.10.2013 (5. Tag) fand die Umstellung von Sommer- auf Winterzeit statt. Um daraus resultierende Konflikte während der Datenaufnahme zu umgehen, wurden die Messrechner bereits zum Start der Messkampagne auf Winterzeit eingestellt. Somit sind Daten, die vor der Zeitumstellung am 27.10.2013 03:00 aufgenommen wurden, relativ zur lokalen Sommerzeit um eine Stunde in die Vergangenheit verschoben. Hierdurch könnten hauptsächlich die Tagesgänge anthropogen beeinflusster Messgrößen beeinträchtigt werden. Um dies zu überprüfen, wurden die Tagesgänge der Konzentrationen von NO<sub>x</sub> und BC (Spezies, die einen deutlichen Tagesgang abhängig von den Hauptverkehrszeiten zeigen) genauer untersucht. Es wurden separat Tagesgänge für die

Periode vor (Sommerzeit, SZ, ca. 4,5 Tage) und nach (Winterzeit, WZ, ca. 11,5 Tage) der Zeitumstellung über die jeweils geltende lokale Zeit berechnet. Anschließend wurden diese Tagesgänge, gewichtet nach ihren relativen Anteilen an der Gesamtmessdauer, gemittelt (Abbildung 5; rote Linien). Der so erhaltene Tagesgang („WZ und SZ“) wurde jeweils verglichen mit dem Tagesgang berechnet ohne Berücksichtigung der Zeitumstellung („Nur WZ“). Aufgrund der geringen Unterschiede zwischen den Tagesgängen (Pearson  $R^2 \approx 0,95$ ) „WZ und SZ“ und „Nur WZ“, wurde in der folgenden Auswertung die Zeitumstellung für alle Messparameter ignoriert.

Dieses Ergebnis zeigt, dass die Tagesgänge nicht ausschließlich durch die Emissionsstärke der Quelle bestimmt werden. Auch werden die Tagesgänge deutlich durch die Dynamik der Grenzschicht, die sich nicht schlagartig durch die Zeitumstellung ändert, moduliert. Vermutlich ist ein weiterer Grund des Fehlens eines Ein-Stunden-Datenversatzes nach der Zeitumstellung die zeitliche Unsicherheit der Tagesgänge, da sie nur über wenige Tage berechnet wurden. Zusätzlich könnten anthropogene Aktivitäten teilweise nicht an die neue Zeit adaptiert worden sein, wodurch der Effekt der Zeitumstellung auf die Tagesgänge verwischt werden würde.

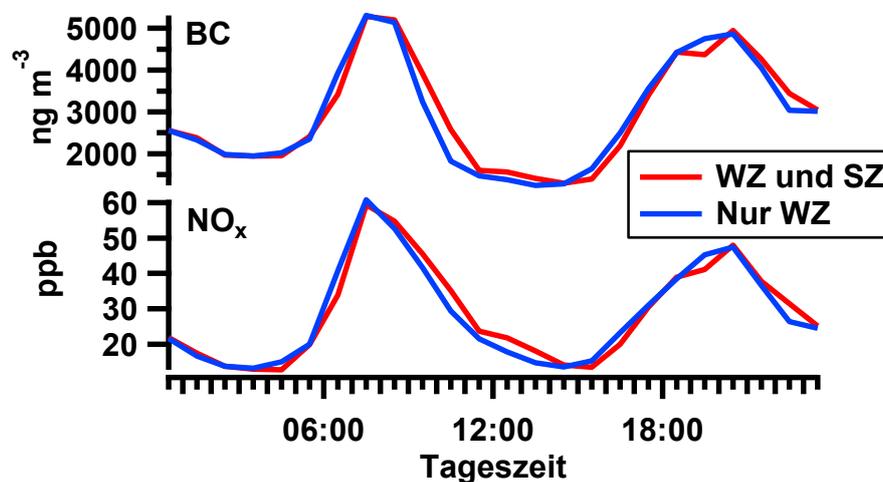


Abbildung 5: Tagesgänge der Konzentrationen von BC (oben) und NO<sub>x</sub> (unten). Tagesgänge unter/ohne Berücksichtigung der Zeitumstellung sind rot/blau.

## POLARGRAPHEN

Zweidimensionale Polargraphen ermöglichen die Darstellung von Abhängigkeiten zwischen der Konzentration einer Spezies und der vorherrschenden Windrichtung und Windgeschwindigkeit. Die Berechnung und Darstellung von Polargraphen erfolgte innerhalb IGOR Pro 6.37 (Wavemetrics). Abbildung 6 zeigt schrittweise die Erstellung eines Polargraphen. Die Polargraphen wurden basierend auf 60 s Mittelwerten der verwendeten Daten erstellt. Es wurden für Windgeschwindigkeit und Windrichtung Intervalle der Größe  $5^\circ$  und  $0,5 \text{ ms}^{-1}$  definiert. Dies zeigte sich als eine geeignete Auflösung, bei der noch Details in den Polargraphen erkennbar sind aber kurzzeitige Konzentrationsänderungen keine zu hohe Gewichtung erfahren. Die gemessenen Konzentrationen der unterschiedlichen Spezies wurden entsprechend ihrer zugehörigen Windrichtung und -geschwindigkeit sortiert und für jedes Intervall wurde ein Mittelwert bestimmt (Abbildung 6a). Es erfolgt eine Umwandlung von Windrichtung und -geschwindigkeit in Polarkoordinaten (Abbildung 6b). Mittels einer Voronoi-Interpolation (engl. *natural neighbor interpolation*) wurden die Datenpunkte geglättet (Sibson, 1981) und in einem Polargraphen dargestellt (Abbildung 6c).

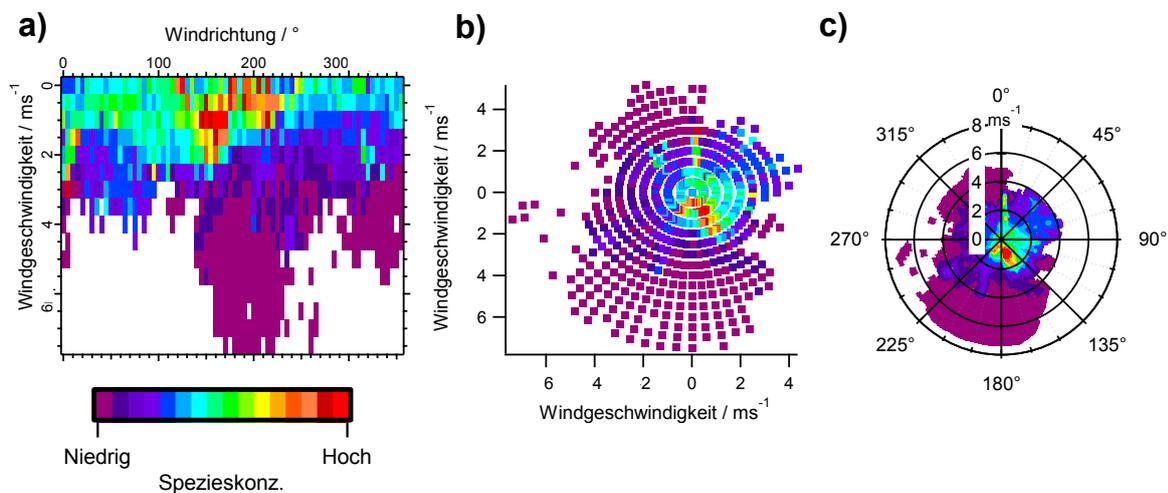


Abbildung 6: Schrittweise Erstellung zweidimensionaler Polargraphen, welche die Abhängigkeit der Konzentration einer Spezies von Windrichtung und -geschwindigkeit darstellen.

Anhand solcher Polargraphen können Aussagen über die geographische Position von Emissionsquellen, die sich in der näheren Umgebung befinden, getroffen werden (Yu et al., 2004). Typischerweise deuten sich Quellen in der lokalen Umgebung dadurch an, dass mit steigender Windgeschwindigkeit die Konzentration der zu untersuchenden Spezies abnimmt, wohingegen der Antransport von Schadstoffen, die in weiterer Entfernung oder in höheren

Lagen emittiert werden, durch höhere Windgeschwindigkeiten begünstigt wird (Yu et al., 2004). Carslaw et al. (2006) zeigte, dass solche bivariaten Polargraphen das Potenzial haben, eine Unterscheidung zwischen aufsteigenden Abgasfahnen wie z. B. die eines Kamins (erhöhte Abgaskonzentration mit steigender Windgeschwindigkeit) und Abgasfahnen wie sie beispielsweise vom Automobilverkehr produziert werden (erhöhte Konzentration mit sinkender Windgeschwindigkeit) zu treffen. In dieser Arbeit wurden anhand solcher Polargraphen Abschätzungen darüber getroffen, ob ein Aerosoltyp eher in der Messumgebung erzeugt oder zum Messort antransportiert wurde.

### 4.2.2 Analyse und Qualitätskontrolle der HR-AMS Daten

Die Analyse der AMS-Daten wurde für jede Kampagne (DIAPASON2013, POPE2013, DIAPASON2014, POPE2014) einzeln durchgeführt. Wie bereits in Abschnitt 3.2.2 erwähnt, wurde für alle Messungen ein konstanter  $CE$  von 0,5 angenommen. Eine ausführliche Begründung für diese Annahme wird in diesem Abschnitt (Vergleich von  $PM_1$  mit externen Messungen) geliefert. In beiden Jahren wurden jeweils vor der DIAPASON- und nach der POPE-Kampagne eine  $IE$ - und eine  $RIE$ -Kalibration durchgeführt. Eine zusätzliche Kalibration wurde im Jahr 2013 nach der Feldmesskampagne POPE2013 durchgeführt, um mögliche Trends innerhalb der Ionisationseffizienzen auszuschließen. Die Variabilität der  $IE$ -Werte lag in 2013 bei 8 % und in 2014 bei 17 % und resultiert offenbar ausschließlich aus der Unsicherheit der Kalibrationsmethode selbst. Während aller Kampagnen wurden regelmäßig Messungen partikelfreier Luft durchgeführt und zur Korrektur der Berechnung des Instrumentenhintergrunds verwendet. Die Auswertung der hochaufgelösten Massenspektren ( $m/z$  12 - 130) erfolgte gemäß der Standardprozedur ([http://cires1.colorado.edu/jimenez-group/wiki/index.php/ToF-AMS\\_Analysis\\_Software](http://cires1.colorado.edu/jimenez-group/wiki/index.php/ToF-AMS_Analysis_Software)).

#### VERGLEICH VON AMS $PM_1$ MIT EXTERNEN MESSUNGEN

Zur Qualitätskontrolle der AMS-Daten wurde für jede Kampagne die Zeitreihe der Summe aus AMS-Spezies (Org,  $SO_4$ ,  $NO_3$ ,  $NH_4$  und Chl) und BC aus MAAP-Messungen,  $PM_1(AMS+BC)$ , mit der Zeitreihe von  $PM_1$  aus EDM-Messungen  $PM_1(EDM)$  verglichen (Abbildung 7). Es wird hierbei davon ausgegangen, dass die Summe aus AMS-Spezies und BC den größten Teil der gesamten  $PM_1$ -Konzentration ausmacht und somit mit  $PM_1(EDM)$  vergleichbar ist. Als Maß für die Vergleichbarkeit der zeitlichen Verläufe der

Massenkonzentrationen von  $PM_{1(AMS+BC)}$  und  $PM_{1(EDM)}$  wurden diese gegeneinander aufgetragen, eine lineare Regression durchgeführt und das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  (das Quadrat des Korrelationskoeffizienten) bestimmt (Abbildung 8). Die Korrelationen beider Zeitreihen ( $R^2 = 0,69 - 0,85$ ) zeigen, dass die zeitlichen Verläufe der  $PM_{1-}$ Konzentrationen einen vergleichbaren Trend zeigen. Dennoch zeigen sich teilweise deutliche Unterschiede in den absoluten Konzentrationen.

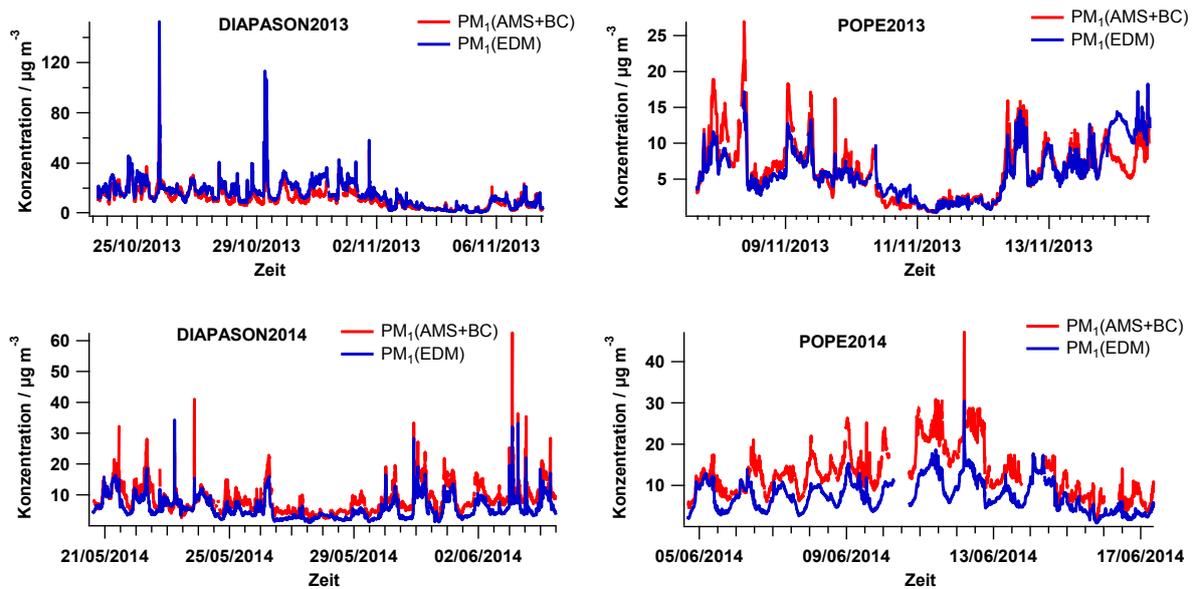


Abbildung 7: Zeitreihen der Konzentration der Summe aller AMS-Spezies und BC ( $PM_{1(AMS+BC)}$ , rot) und der vom EDM gemessenen  $PM_{1-}$ Konzentrationen ( $PM_{1(EDM)}$ , blau) für jede einzelne Messkampagne.

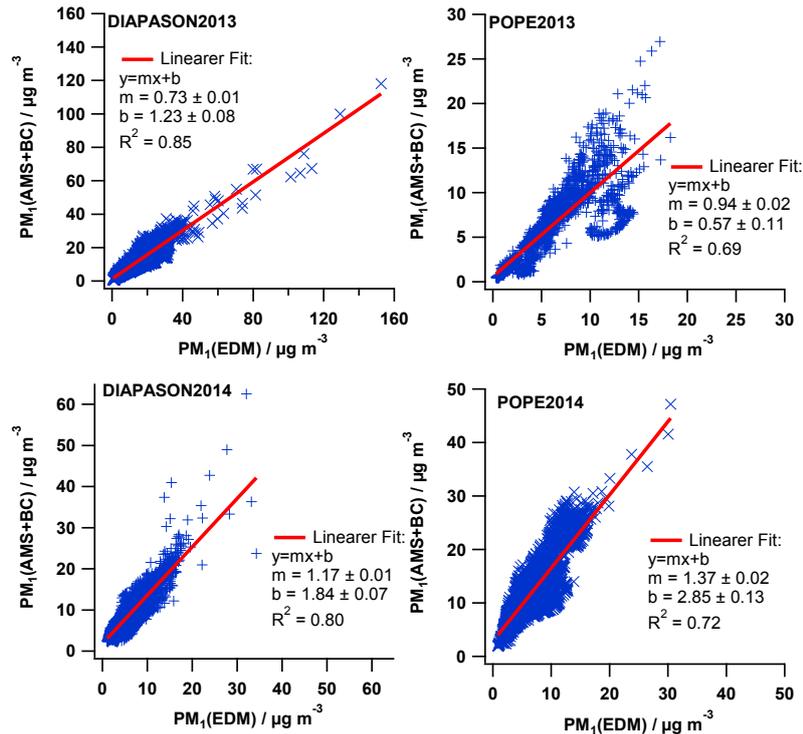


Abbildung 8: Streudiagramme von  $PM_1(AMS+BC)$  und  $PM_1(EDM)$  für alle Messkampagnen. Es ist jeweils die Steigung (m), der Achsenabschnitt (b) und  $R^2$  der linearen Fitfunktion (rot) gezeigt.

Während in den Messungen aus 2013 die Steigung der linearen Regression jeweils  $< 1$  (DIAPASON2013: 0,7 bzw. POPE2013: 0,9) ist, werden für 2014 Steigungen  $> 1$  (DIAPASON2014: 1,2 bzw. POPE2014: 1,4) beobachtet. Das bedeutet, dass während 2013  $PM_1(AMS+BC)$  im Vergleich zu  $PM_1(EDM)$  niedriger ist, wohingegen in 2014 die Kombination aus AMS und MAAP im Vergleich zum EDM erhöhte  $PM_1$ -Werte liefert. Dies kann verschiedene Ursachen haben, die durch Unterschiede der Messmethoden hervorgerufen und an dieser Stelle einzeln diskutiert werden:

- **Refraktäre Bestandteile:** In der Zeitreihe von  $PM_1(AMS+BC)$  werden bis auf BC keine weiteren refraktären Aerosolbestandteile berücksichtigt (z. B. Mineralstaub), wohingegen der EDM auch refraktäres Material detektiert. Dies kann beispielsweise während Staub-Advektionen zu erhöhten Differenzen zwischen  $PM_1(AMS+BC)$  und  $PM_1(EDM)$  führen. Potenziell könnte dies die beobachteten Unterschiede für die 2013-Messungen, in denen  $PM_1(AMS+BC)$  gegenüber  $PM_1(EDM)$  niedriger ist, erklären. Insbesondere während der DIAPASON2013-Messperiode, in welcher ein Staubevent stattfand (s. Abschnitt 4.4), ist die Konzentration von  $PM_1(AMS+BC)$  im

Vergleich zu  $PM_1$ (EDM) reduziert, was sich in einer geringen Steigung ( $m = 0,73$ ) widerspiegelt (Abbildung 8, oben links).

- AMS *collection efficiency* ( $CE$ , Abschnitt 3.2.2): Für die quantitative Auswertung der AMS-Daten wurde für alle Datensätze ein  $CE$ -Faktor von 0,5 angenommen. Es hat sich gezeigt, dass dieser Wert typisch und sinnvoll für die meisten AMS-Messungen von Umgebungsluft ist (Canagaratna et al., 2007). Die *collection efficiency* kann bis zu einem  $CE = 1$  ansteigen, wenn das Aerosol flüssig ist oder einen flüssigen Film auf der Partikeloberfläche aufweist. Dies trifft auf Bedingungen mit hohen relativen Feuchten (RH), einem hohen Nitratgehalt, saurem Aerosol oder einem hohen Beitrag von flüssigem organischen Material zu (Middlebrook et al., 2012). Potenziell könnten die während der Messungen in 2014 beobachteten Unterschiede zwischen den Zeitreihen von  $PM_1$ (AMS+BC) und  $PM_1$ (EDM) dadurch erklärt werden, dass eine zu niedrige *collection efficiency* angenommen und dadurch eine zu große  $CE$ -Korrektur durchgeführt wurde. Innerhalb der AMS-Auswertesoftware SQUIRREL lässt sich ein zeitlich aufgelöster von der chemischen Zusammensetzung des Aerosols abhängiger  $CE$  (*composition-dependent collection efficiency*,  $CDCE$ ) berechnen (Middlebrook et al., 2012). Für alle Messkampagnen wurde dieser  $CDCE$  bestimmt und dabei bestätigte sich die Annahme einer *collection efficiency* von 0,5. Auch die relative Feuchte bewegte sich ausschließlich in einem Bereich, der kaum flüssige Aerosolpartikel vermuten lassen würde. In Abbildung 9a ist der Tagesgang des Verhältnisses von  $PM_1$ (AMS+BC)/ $PM_1$ (EDM) für POPE2014-Messungen dargestellt, welches ein Maximum am Nachmittag aufweist. Dieses Maximum könnte ein Hinweis auf eine zeitweise ungeeignete Korrektur der *collection efficiency* sein. Um diesem Verdacht nachzugehen, wurden Vergleiche mit den Tagesgängen von solchen Variablen, die die  $CE$  beeinflussen, gezogen. Es zeigte sich jedoch, dass während erhöhter  $PM_1$ (AMS+BC)/ $PM_1$ (EDM)-Verhältnisse die relative Feuchte (RH) im Einlass, die Konzentration von SV-OOA (Anzeichen für einen hohen Beitrag eines semi-volatilen Aerosols, das womöglich teilweise einen flüssigen Anteil hat) und der Beitrag von Nitrat zur Gesamtkonzentration der AMS-Spezies minimal ist. Auch ist das Aerosol während aller Messungen neutralisiert (d. h. kein Überschuss einer sauren oder basischen Aerosolkomponente). Unter diesen Bedingungen ist kein Grund bekannt, weshalb die AMS *collection efficiency* erhöht sein könnte. Die Verwendung eines zu

hohen *CE*-Korrekturfaktors ist offenbar nicht verantwortlich für die beobachteten Unterschiede.

- Partikelgrößenbereich des EDM-Instruments: Der EDM nutzt eine optische Detektionsmethode um Partikelgrößenverteilungen zu messen, die durch einen internen Algorithmus in eine  $PM_1$ -Konzentration umgerechnet werden. In dieser Rechnung müssen unter anderem verschiedene Annahmen für den Partikelbereich  $D_{op} < 250$  nm (unterer *cut-off* des Instruments) getroffen werden. Bei sehr hohen Konzentrationen kleiner Partikel könnte dies zu einer Unterschätzung der  $PM_1$ -Konzentration führen. Jedoch zeigt sich im Tagesgang der Konzentration kleiner Partikel im Bereich 40 - 200 nm berechnet aus FMPS-Messungen (Abbildung 9a), dass diese am Nachmittag nicht erhöht war und somit nicht die erhöhten  $PM_1(AMS+BC)/PM_1(EDM)$  -Verhältnisse erklären kann.
- Abhängigkeit zwischen Partikelgröße und RH: Während das AMS direkt die Partikelzusammensetzung von  $PM_1$  bestimmt, misst der EDM die Partikelgröße und berechnet daraus  $PM_1$ . Da die Kondensation von Wasser auf die Partikel jedoch zu einem größeren Partikeldurchmesser führt, ist die relative Feuchte des Aerosols für das EDM-Messresultat entscheidend. Aus diesem Grund wird das Aerosol vom EDM-Instrument getrocknet, sobald relative Feuchten  $RH > 55$  % auftreten. Unsere Beobachtungen weisen jedoch auch auf einen Effekt bei niedrigeren RH. In Abbildung 9b ist für alle Messkampagnen  $PM_1(AMS+BC)/PM_1(EDM)$  gegen RH im Einlass aufgetragen. Mit sinkender RH steigt das Verhältnis  $PM_1(AMS+BC)/PM_1(EDM)$  deutlich an. Offenbar unterschätzt der EDM die  $PM_1$ -Fraktion bei niedrigen RH. Insbesondere während der Messungen im späten Frühjahr 2014 wurden sehr niedrige RH beobachtet, die vermutlich die hohe Diskrepanz zwischen  $PM_1(AMS+BC)$  und  $PM_1(EDM)$  hervorgerufen haben.

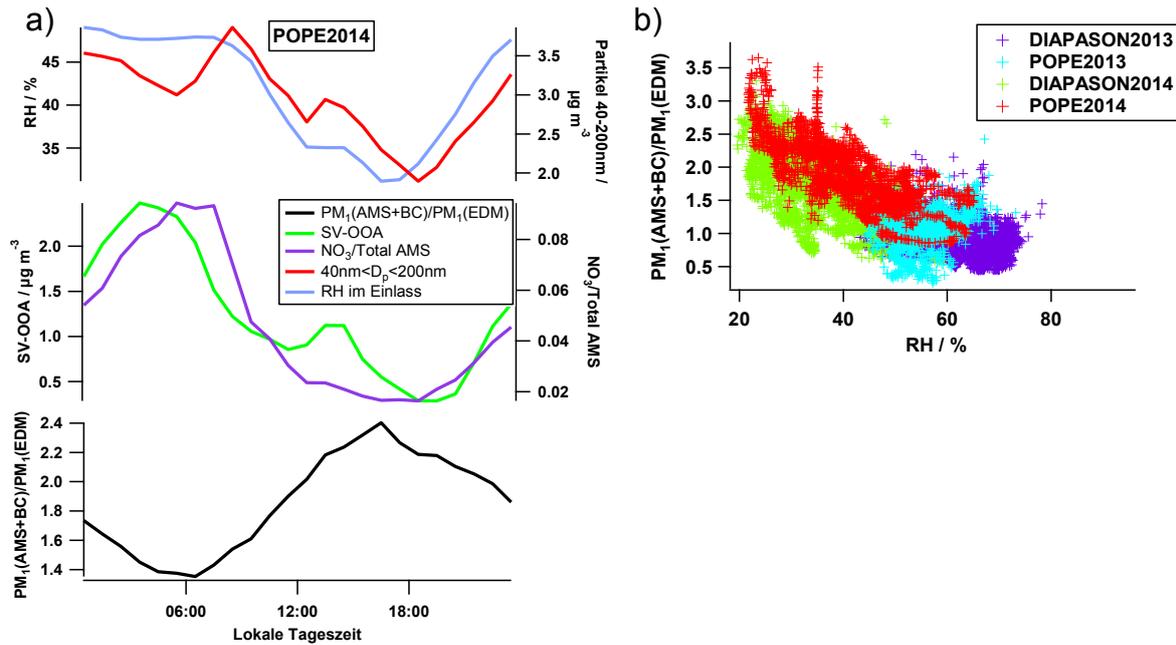


Abbildung 9: a) Vergleich des Tagesgangs des Verhältnisses von  $\text{PM}_1(\text{AMS+BC})/\text{PM}_1(\text{EDM})$  mit dem Tagesgang der relativen Feuchte (RH) im Einlass, der Konzentration kleiner Partikel im Bereich 40-200 nm berechnet aus FMPS-Messungen (Annahme:  $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$ ), der SV-OOA Konzentration und dem relativen Beitrag von Nitrat zur gesamten AMS-Gesamtmassenkonzentration ( $\text{NO}_3/\text{Total AMS}$ ) für POPE2014. b) Streudiagramm des Verhältnisses von  $\text{PM}_1(\text{AMS+BC})/\text{PM}_1(\text{EDM})$  gegen die relative Feuchte (RH) im Einlass des EDM für jede Kampagne.

Zusammenfassend wird daher davon ausgegangen, dass die beobachtete Diskrepanz zwischen  $\text{PM}_1(\text{AMS+BC})$  und  $\text{PM}_1(\text{EDM})$  durch Unterschiede der Messmethoden und nicht durch einen Fehler in der Annahme der *collection efficiency* des AMS zu Stande kommen. Somit gibt es keine Veranlassung einen anderen *CE*-Wert als 0,5 anzuwenden.

#### BESTIMMUNG DER AMS-NACHWEISGRENZEN

Die Nachweisgrenze (NWG) ist für jede AMS-Spezies und jedes AMS-Instrument individuell unterschiedlich. Die NWG ist zum einen abhängig von der Historie des Messgeräts. So können beispielsweise Memory-Effekte (durch schwerverdampfbare Rückstände auf dem Verdampfer) die NWG für bestimmte Spezies erhöhen. Zum anderen hängt die NWG von den aktuellen Umgebungsbedingungen ab. Je höher die atmosphärische Konzentration einer Spezies ist, desto höher ist auch ihr Signal im *closed*-Modus (Instrumentenhintergrund), wodurch die NWG ansteigt. Erhöhte Konzentrationen können im *closed*-Modus auftreten, falls nicht alle Spezies unmittelbar während des *open*-Modus verdampfen, sondern langsam vom Verdampfer oder anderen Oberflächen abdampfen und somit in den *closed*-Modus „verschleppt“ werden.

Basierend auf der Methode von (Drewnick et al., 2009) wurden kampagnenspezifische Nachweisgrenzen für die einzelnen AMS-Spezies bestimmt. Dazu wurden gleitende Mittelwerte über je 5 Datenpunkte aus den *closed*-Zeitreihen ( $I_c$ ) berechnet. Mittels der zugehörigen Standardabweichung ( $\sigma I_c$ ) wurde für jede Spezies eine Zeitreihe der *NWG* bestimmt:

$$NWG = 3 \sqrt{2} \cdot \sigma I_c$$

Aus den Zeitreihen der *NWG* wurden die Zeitabschnitte ausgewählt, die zu den unteren 10 % der *diff*-Konzentration der jeweiligen Spezies gehören. Über diese Zeitabschnitte wurde für jede Kampagne und für jede Spezies eine mittlere *NWG* berechnet (Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Übersicht der abgeschätzten Nachweisgrenzen der einzelnen AMS-Spezies für DIAPASON- und POPE-Kampagnen.

| Kampagne     | Auflösung / s | Org  | <i>NWG</i> / $\mu\text{g m}^{-3}$ |                 |                 |      |
|--------------|---------------|------|-----------------------------------|-----------------|-----------------|------|
|              |               |      | SO <sub>4</sub>                   | NO <sub>3</sub> | NH <sub>4</sub> | Chl* |
| DIAPASON2013 | 30            | 0,08 | 0,01                              | 0,01            | 0,01            | 0,02 |
| POPE2013     | 30            | 0,07 | 0,01                              | 0,01            | 0,01            | 0,02 |
| DIAPASON2014 | 60            | 0,1  | 0,02                              | 0,01            | 0,002           | 0,01 |
| POPE2014     | 60            | 0,08 | 0,01                              | 0,01            | 0,01            | 0,01 |

\* Diff-Konz. meist unter *NWG*

Bis auf die *NWG* von Chlor liegen alle *NWG* deutlich unterhalb der während der Rom-Messungen beobachteten Konzentrationen.

### **4.2.3 Identifizierung organischer Aerosoltypen mittels PMF**

Zur Identifizierung und Charakterisierung unterschiedlicher Quellen organischer Aerosolpartikel wurden PMF-Analysen der organischen Partikelfraktion basierend auf den HR-AMS-Daten durchgeführt. Das grundsätzliche methodische Vorgehen der Datenvorbereitung für die PMF-Analyse wurde bereits in Abschnitt 3.2.3 erläutert. In diesem Abschnitt liegt der Fokus auf der Identifizierung einer sinnvollen PMF-Lösung für die vier Messkampagnen. PMF-Faktoren werden anhand charakteristischer Merkmale innerhalb ihrer Massenspektren und/oder zeitlichen Dynamiken ihren Quellen zugeordnet. Die Kenntnis dieser Merkmale ist essentiell für eine erfolgreiche Identifizierung unterschiedlicher Aerosolquellen mittels PMF. Da diese Identifizierung ein Kernthema innerhalb der Auswertung der Rom-Daten war, wird in Abschnitt 4.2.3.1 eine Übersicht der Identifikationsmerkmale präsentiert. Im darauffolgenden Abschnitt 4.2.3.2 wird explizit aufgezeigt und begründet, welche der verschiedenen möglichen PMF-Lösungen für jede der Messkampagnen gewählt wurde.

#### **4.2.3.1 Identifikationsmerkmale von PMF-Faktoren**

Insgesamt wurden während dieser Arbeit sieben unterschiedliche Faktoren mittels PMF identifiziert (Abschnitt 4.2.3.2): OOA (oxygenated OA), SV-OOA (semi-volatile oxygenated OA), LV-OOA (low-volatile oxygenated OA), HOA (hydrocarbon-like OA), COA (cooking OA), BBOA (biomass burning OA) und CSOA (cigarette smoke OA). Diese Faktoren umfassen einen Großteil der Aerosoltypen, die bereits mittels PMF in einer Vielzahl unterschiedlichster Messungen identifiziert wurden (z. B. Crippa et al., 2014). Es hängt jedoch von den Bedingungen am Messort ab, welche dieser Aerosoltypen jeweils gefunden werden. Eine detaillierte Diskussion der Charakteristika der in dieser Arbeit identifizierten Aerosoltypen ist in den noch folgenden Abschnitten zu finden. In den Abbildungen 10 und 11 ist jeweils eine exemplarische Auswahl von Massenspektren der hier diskutierten PMF-Faktoren dargestellt. Hierbei wurde auf Massenspektren zurückgegriffen, die im Rahmen dieser Arbeit in Rom gemessen wurden und zusätzlich auf „Standard-Massenspektren“ aus der Datenbank „*High Resolution AMS Spectral Database*“ (siehe <http://cires1.colorado.edu/jimenez-group/HRAMSsd/>, letzter Zugriff 18.11.2016) sowie auf Massenspektren aus Faber et al. (2013). Anhand dieser Beispiele soll aufgezeigt werden, welche Merkmale zur Identifizierung der PMF-Faktoren genutzt wurden. Durch den

Vergleich mit externen Massenspektren aus der Datenbank soll zusätzlich ein allgemeingültigeres Bild der Identifikationsmerkmale von PMF-Faktoren skizziert und die Variabilität zwischen den Spektren eines Aerosoltyps demonstriert werden. Da dieser Abschnitt nicht darauf abzielt, eine Evaluierung des PMF-Algorithmus zu liefern, werden mögliche Gründe für das Auftreten von Unterschieden in den Massenspektren eines Aerosoltyps nicht ausführlich diskutiert. Um diesen Abschnitt übersichtlicher zu gestalten werden Faktoren, die auf sekundäres OA bzw. auf primäres OA hindeuten, getrennt betrachtet.

##### *SEKUNDÄRES OA*

Der größte Anteil der OA-Fraktion wird typischerweise von dem Faktor **OOA** (oxygenated OA) beschrieben (z. B. Crippa et al., 2014). OOA wird in Verbindung mit einem Aerosoltyp gebracht, der stark oxidiert ist und größtenteils durch die photochemische Oxidation von biogenen und anthropogenen Vorläufergasen gebildet wird, also auf Partikel aus sekundären Bildungsprozessen hindeutet. Zusätzlich können aber auch gealterte primäre Aerosolspezies einen Beitrag zu OOA liefern. Der prominenteste Peak in den Massenspektren von OOA-Faktoren ist  $m/z$  44 (hauptsächlich  $\text{CO}_2^+$ , Tabelle 4.3, Abbildung 10a). Dieser ist auf die thermische Dekomposition von Carboxylgruppen, die auf Säuregruppen oder deren Derivate (z. B. Ester) hindeuten (Duplissy et al., 2011), innerhalb des AMS zurückzuführen (Alfarra et al., 2004). Ein weiteres dominantes Signal tritt bei  $m/z$  28 (hauptsächlich  $\text{CO}^+$ ) auf (Abbildung 10a) und ist auf organische Verbindungen mit Carboxyl-, Carbonyl- und Hydroxylgruppen zurückzuführen (Zhang et al., 2005). Dieses Ion wird jedoch selten als Marker für OOA verwendet, da es die gleiche nominale Masse wie Luftstickstoff hat, wodurch die Quantifizierung des Ions erschwert wird. Ein weiterer charakteristischer Peak in OOA-Massenspektren ist bei  $m/z$  43 ( $\text{C}_3\text{H}_7^+$  und  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ ) zu beobachten. In den Massenspektren von OOA ist  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$  typischerweise dominierend, während beispielsweise in den Massenspektren von HOA (Abbildung 12a)  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  den größten Beitrag zu  $m/z$  43 leistet (Ng et al., 2011). Das Verhältnis der Ionen  $\text{CO}_2^+$  und  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$  bzw. von  $m/z$  44 und 43 in den Massenspektren von OOA-Faktoren gibt Hinweise auf die Historie des Aerosols. Je stärker oxidiert und somit älter ein Aerosol ist, desto ausgeprägter ist das  $\text{CO}_2^+$ -Signal im Massenspektrum und umso höher ist das Elementarverhältnis O:C in den Massenspektren. Unter Bedingungen, in denen ausreichend schwach oxidiertes organisches Aerosol vorhanden ist, kann PMF teilweise zwei Untertypen von OOA separieren: **SV-OOA** (semi-volatile OOA, Abbildung 10b) und **LV-OOA** (low-volatile OOA, Abbildung 10a). Diese beiden Faktoren

unterscheiden sich vor allem im Verhältnis ihrer relativen Anteile an  $m/z$  43 und  $m/z$  44 (f43 und f44; jeweils der Anteil von  $m/z$  44 bzw.  $m/z$  43 am Gesamtorganiksignal), was auf einen unterschiedlichen Oxidationsgrad hindeutet. SV-OOA wird in Verbindung mit einem frischeren, weniger oxidierten und eher lokal erzeugtem Aerosol gebracht und deutet sich durch ein höheres f43 an (Ng et al., 2011). LV-OOA deutet auf ein stärker gealtertes, höher oxidiertes Aerosol aus eher regionaler Herkunft hin und zeichnet sich durch ein höheres f44 aus (Ng et al., 2011). Die exemplarisch gezeigten Massenspektren von (LV-) OOA und SV-OOA zeigen deutlich unterschiedliche f43/f44 Verhältnisse. Während für LV-OOA und OOA f43/f44 bei 0,24 bis 0,38 liegt, werden für SV-OOA f43/f44 zwischen 0,6 und 2 beobachtet. Hier zeigt sich eine deutliche Variabilität für die Massenspektren von SV-OOA, die wahrscheinlich auf sehr unterschiedliche Oxidationsgrade des Aerosols hindeuten. Zusätzlich kann in dem SV-OOA Spektrum aus Mohr et al. (2012) ein erhöhter Beitrag der  $m/z$  55 und 57 beobachtet werden. Dies resultiert vermutlich aus einer unvollständigen Separierung von SV-OOA und Faktoren, die auf primäre Partikelemissionen hindeuten. Die Massenspektren des LV-OOA und OOA Faktors zeigen dahingegen kaum Variationen. Dies deutet auf einen Aerosoltyp hin, der sehr ähnliche chemische Eigenschaften in unterschiedlichen Umgebungen aufweist.

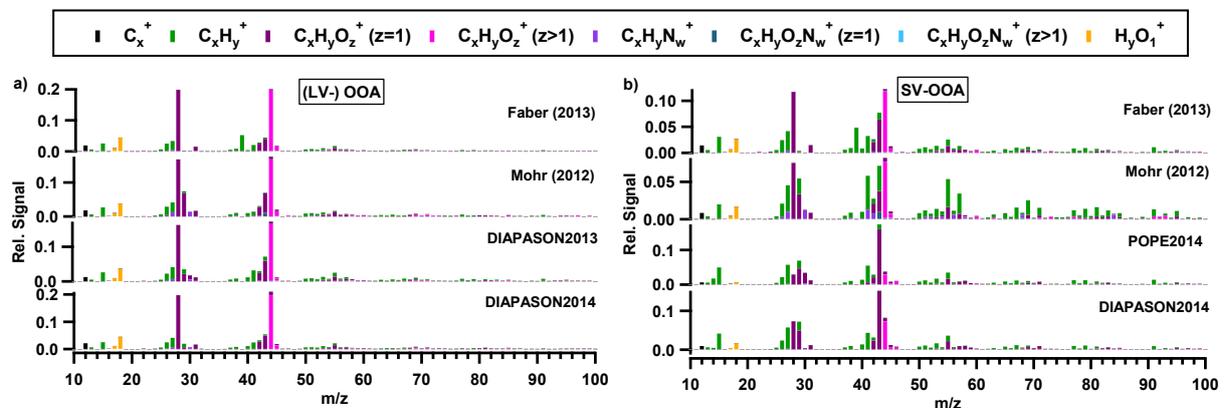


Abbildung 10: Vergleich der Massenspektren von PMF-Faktoren a) LV-OOA und OOA und b) SV-OOA aus unterschiedlichen HR-AMS-Datensätzen. Für den Vergleich wurden Massenspektren aus der *High Resolution AMS Spectral Database* (<http://cires1.colorado.edu/jimenez-group/HRAMSsd/>) und aus den vier Rom-Kampagnen aus dieser Arbeit (DIAPASON2013/14, POPE2013/14) herangezogen. Weiterführende Informationen (Messort, methodisches Vorgehen, etc.) sind den jeweiligen Quellen (Faber et al., 2013; Mohr et al., 2012) zu entnehmen bzw. für die Rom-Messungen in Abschnitt 4 enthalten.

Neben den Erkennungsmerkmalen, die sich in den Massenspektren von LV- und SV-OOA finden lassen, geben auch die zeitlichen Verläufe der Faktorkonzentrationen Hinweise auf die Natur der zugeordneten Aerosoltypen. Der Verlauf der Zeitreihe von LV-OOA zeigt

typischerweise Ähnlichkeiten zu denen von schwerflüchtigen Aerosolspezies wie Sulfat (Jimenez et al., 2009). SV-OOA hingegen zeigt typischerweise gute Korrelationen mit semiflüchtigen Spezies wie Ammoniumnitrat und Ammoniumchlorid (Jimenez et al., 2009). In dieser (s. Abbildung 29) als auch in einigen anderen Studien (z. B. Crippa et al., 2014; Wang et al., 2016) konnte ein zur Lufttemperatur antikorrelierender SV-OOA Tagesgang festgestellt werden, der vermutlich auf Gas/Partikel-Partitionierung hindeutet. Eine Konzentrationserhöhung von LV-OOA kann in manchen Fällen am Nachmittag beobachtet werden, wenn das photochemische Oxidationspotential der Atmosphäre am höchsten ist (Wang et al., 2016). Generell lassen sich die unterschiedlichen OOA-Faktoren nicht streng voneinander trennen, sondern kennzeichnen jeweils einen mittleren Oxidationsgrad aus einem Kontinuum unterschiedlich stark oxidiertes Organik. So stellen die beiden Faktoren LV- und SV-OOA typischerweise die Extrema bzw. die Ausdehnung dieses Kontinuums dar. Dieses Kontinuum unterschiedlich stark oxidiertes OOA-Faktoren wurde anhand der Auftragung von  $f_{44}$  gegen  $f_{43}$  veranschaulicht in Ng et al. (2010) dargestellt. Diese Darstellungsmethode wird auch in dieser Arbeit zur Einschätzung des Oxidationsgrades der (LV-, SV-) OOA-Faktoren verwendet (s. Abbildung 28).

In Abschnitt 4.5.2 werden die aus den Rom-Messungen resultierten OOA-Faktoren genauer untersucht und daraus Erkenntnisse über saisonale Variationen sowie Alter und Herkunft der Aerosoltypen gezogen.

##### *PRIMÄRES OA*

Die Massenspektren der PMF-Faktoren, die auf direkt in die Atmosphäre emittierte Partikel (POA) hindeuten, zeigen typischerweise einen großen Beitrag von  $C_xH_y^+$ -Fragmentationen und im Vergleich zu den Spektren der OOA-Faktoren einen geringeren Beitrag oxidiertes Spezies. Somit zeichnen sie sich durch ein hohes H:C-Verhältnis und gleichzeitig ein niedriges O:C-Verhältnis aus. Im Gegensatz zu den auf SOA-hindeutenden Faktoren ist der Beitrag von  $CO_2^+$  in den Massenspektren reduziert.

Der Faktor **HOA** (hydrocarbon-like OA) wird in Verbindung gebracht mit Emissionen von Verbrennungsmotoren (Canagaratna et al., 2004; Schneider et al., 2005). Dieser Faktor lässt sich praktisch aus allen AMS-Datensätzen unabhängig vom Messort (urban, suburban, ländlich, abgelegen, etc.) aus der organischen Aerosolfraktion mittels PMF abtrennen (z. B. Crippa et al., 2014; Lanz et al., 2010). Dominante Signale im HOA-Spektrum sind bei  $m/z$  41, 43, 55 und 57 zu finden (Allan et al., 2010). Basiert die PMF-Analyse auf hochaufgelösten

Massenspektren zeigt sich deutlich, dass diese Signale auf die Fragmentationen  $C_nH_{2n+1}^+$  und  $C_nH_{2n-1}^+$  zurückzuführen sind, die hauptsächlich aus der Rekondensation der Bestandteile (N-Alkane, verzweigte Alkane, Cycloalkane und Aromaten) von z. B. Dieselemissionen resultieren (Canagaratna et al., 2004). Wie der Vergleich der HOA-Spektren in Abbildung 12a zeigt, haben die Ionen bei  $m/z$  55 und 57 vergleichbare Signalintensitäten und demnach ein  $f_{55}/f_{57}$  Verhältnis von  $\sim 1$ . Die in Abbildung 11 dargestellte Auftragung von  $f_{55}$  gegen  $f_{57}$  eignet sich zur Unterscheidung des HOA-Faktors von anderen Faktoren. Im Vergleich zu den restlichen POA-Faktoren weist HOA die höchsten Werte für  $f_{57}$  auf.

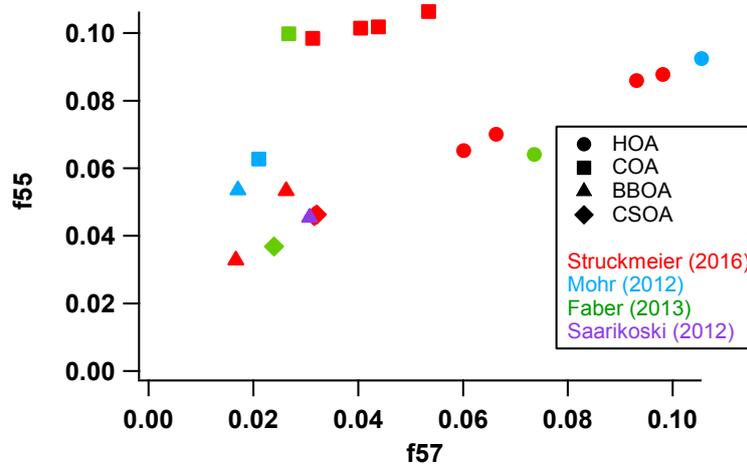


Abbildung 11: Auftragung von  $f_{55}$  gegen  $f_{57}$  für die PMF-Faktoren HOA, COA, BBOA und CSOA (Symbole) aus unterschiedlichen Messungen (rot: Struckmeier et al., 2016; blau: Mohr et al., 2012; grün: Faber et al., 2013; gelb: Saarikoski et al., 2012).

An den meisten urbanen Orten werden charakteristische Tagesgänge des HOA-Faktors beobachtet (z. B. Crippa et al., 2013a; Mohr et al., 2012): Ein dominanter Peak am Morgen und ein etwas weniger ausgeprägtes Maximum am frühen Abend, jeweils während der Hauptverkehrszeiten. Die unterschiedlich starke Ausprägung der Maxima kann auf die Dynamik der Grenzschicht im Tagesverlauf zurückgeführt werden. Typischerweise ist die Grenzschichthöhe während des Berufsverkehrs am Morgen niedriger als am Abend, wodurch es am Morgen zu einer geringeren Verdünnung der frisch emittierten Verkehrsemissionen kommt (Allan et al., 2010). Neben den Merkmalen innerhalb des Massenspektrums und dem charakteristischen Tagesgang wird zur Identifizierung des HOA-Faktors typischerweise ein Vergleich der Zeitreihe mit denen weiterer, von anderen Instrumenten gemessener, Verkehrsmarkerspezies wie  $\text{NO}_x$ , BC und CO herangezogen. Hierbei ist zu beachten, dass BC auch bei der Verbrennung von Biomasse entsteht, wodurch die Korrelation zwischen HOA und BC beeinflusst sein kann (Crippa et al., 2013a).

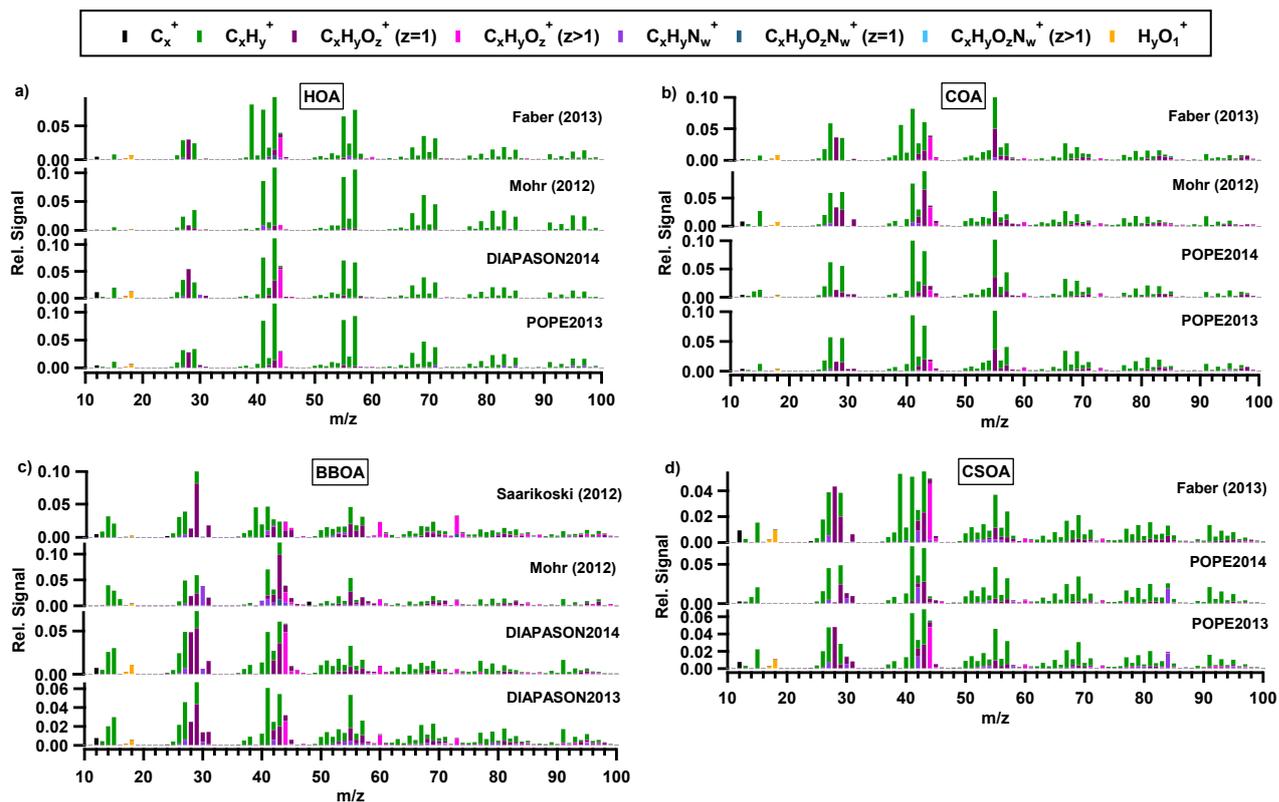


Abbildung 12: Vergleich der Massenspektren von PMF-Faktoren a) HOA, b) COA, c) BBOA und d) CSOA aus unterschiedlichen HR-AMS-Datensätzen. Für den Vergleich wurden Massenspektren aus der *High Resolution AMS Spectral Database* und aus den vier Rom-Kampagnen aus dieser Arbeit (DIAPASON2013/14, POPE2013/14) herangezogen. Weiterführende Informationen (Messort, methodisches Vorgehen, etc.) sind den jeweiligen Quellen (Faber et al., 2013; Mohr et al., 2012; Saarikoski et al., 2012) zu entnehmen bzw. für die Rom-Messungen in Abschnitt 4 enthalten.

In Datensätzen, die durch Emissionen von Kochaktivitäten beeinflusst sind, kann häufig der Faktor **COA** (cooking OA) abgetrennt werden (z. B. Allan et al., 2010; Crippa et al., 2013a; Mohr et al., 2012). Das Massenspektrum von COA ähnelt sehr dem des HOA-Faktors mit hohen Signalintensitäten bei  $m/z$  41 ( $C_3H_5^+$ ,  $C_2HO^+$ ), 43 ( $C_3H_7^+$ ,  $C_2H_3O^+$ ), 55 ( $C_4H_7^+$ ,  $C_3H_3O^+$ ) und 57 ( $C_4H_9^+$ ,  $C_3H_5O^+$ ). Während in den HOA-Spektren jedoch hauptsächlich die  $C_xH_y^+$ -Ionen vertreten sind, können in den hochaufgelösten Spektren von COA höhere Beiträge der oxidierten Spezies beobachtet werden, die auf oxidierte Fettsäuren zurückzuführen sind (Mohr et al., 2009). Somit ist das O:C-Verhältnis höher und das H:C-Verhältnis geringer als in HOA-Spektren. Die dominantesten Signale in COA-Massenspektren sind typischerweise bei  $m/z$  41 (hauptsächlich  $C_3H_5^+$ ) und 55 ( $C_4H_7^+$  und  $C_3H_3O^+$ ) zu finden (Allan et al., 2010; Mohr et al., 2012). Dies spiegeln auch die beispielhaften Massenspektren von COA in Abbildung 12b wider. Ausnahme ist hier der COA Faktor aus den Messungen von Mohr et al. (2012), dessen dominantestes Signal bei  $m/z$  43 ist. In Studien, in denen die PMF-Analyse auf UMR (engl. *unit mass resolution*)-Spektren

beruht, wurde  $m/z$  55 häufig als Markerspezies für COA (z. B. Lanz et al., 2007; Mohr et al., 2009) verwendet. Hier kann als weiterer Hinweis das Verhältnis von  $f_{55}/f_{57}$  dienen (Abbildung 11), welches im Vergleich zu dem Verhältnis in HOA-Spektren deutlich erhöht ist (Mohr et al., 2012). Erfolgt die Analyse basierend auf hochaufgelösten Massenspektren, können spezifische Signale bei einigen  $C_xH_yO_1^+$ -Ionen (z. B.  $C_5H_8O^+$ ,  $C_6H_{10}O^+$ ) beobachtet werden (Sun et al., 2011). In einer aktuellen Studie zeigte sich, dass diese beiden Ionen eine höhere Spezifität für COA aufweisen als die Signale bei  $m/z$  55 und 57 (Sun et al., 2016), auch wenn sie nur einen sehr kleinen relativen Beitrag zum Gesamtsignal der Organik leisten. Besonders charakteristisch für den COA-Faktor ist ein Tagesgang mit Maxima während typischer Mittag- und Abendessenszeiten (z. B. Crippa et al., 2013a; Sun et al., 2011).

Ein weiterer Faktor, welcher der primären OA-Fraktion zugeordnet wird und in vielen Datensätzen identifiziert wurde, ist **BBOA** (biomass burning OA). Dieser Faktor kann in Verbindung gebracht werden mit Quellen wie Waldbrände, landwirtschaftliche Brände und Heizaktivitäten mit Biomassebrennstoffen (Reche et al., 2012). Auch die BBOA-Spektren zeigen wie HOA und COA dominante Peaks bei  $m/z$  43, 44, 55 und 57 (Alfarra et al., 2007). Zusätzlich werden aber auch charakteristische Signale bei  $m/z$  60 und 73 beobachtet (Abbildung 12c). Die Signale bei  $m/z$  57 ( $C_4H_9^+$  bzw. hauptsächlich  $C_3H_5O^+$ ), 60 ( $C_2H_4O_2^+$ ) und 73 ( $C_3H_5O_2^+$ ) sind auf Fragmentationen von Levoglucosan zurückzuführen, welches bei der Pyrolyse von Cellulose entsteht (Schneider et al., 2006) und die als spektrale Marker für BBOA verwendet werden. Es zeigte sich, dass das Ion bei  $m/z$  60 nicht ausschließlich auf Biomasseverbrennung zurückzuführen ist, da es auch in geringen Anteilen ein Fragmentation anderer Partikeltypen (z. B. Carbonsäuren aus SOA und Kochemissionen) sein kann (Aiken et al., 2009; Mohr et al., 2009). Generell offenbart sich beim Vergleich der BBOA-Spektren eine große Variabilität (Abbildung 12c). Der relative Anteil von  $m/z$  60 liegt bei den gezeigten Massenspektren in einem Bereich von 1 bis 3 %. Besonders im  $m/z$ -Bereich 40 - 44 sind deutliche Unterschiede erkennbar. Im BBOA-Spektrum aus Mohr et al. (2012) ist das Verhältnis  $f_{43}/f_{44} \approx 3$ , während es in den DIAPASON2014-Messungen bei ca. 1 liegt. Photochemische Alterungsprozesse können zu einer Abnahme von  $f_{60}$  führen (Huffman et al., 2009). Generell führen sie zum schrittweisen Verlust des typischen Fingerabdrucks des BBOA-Spektrums und zur Erzeugung von Strukturen, die auf gealtertes Aerosol hindeuten, bis kein Unterschied zu den OOA-Faktoren mehr beobachtet werden kann (Bougiatioti et al., 2014). In der Auftragung von  $f_{55}$  gegen  $f_{57}$  (Abbildung 11) sind die BBOA-Faktoren bei kleinen  $f_{55}$  und  $f_{57}$  angesiedelt, wodurch sie sich eindeutig von HOA und COA

unterscheiden lassen (Ausnahme: COA aus Mohr et al. (2009)). Generell ist das Verhältnis von O:C in den Spektren von BBOA deutlich erhöht im Vergleich zu HOA (Aiken et al., 2008) und COA.

Der Faktor **CSOA** (cigarette smoke OA) konnte bereits in mehreren AMS-Datensätzen, die durch Zigarettenemissionen beeinflusst waren, abgetrennt werden (Faber et al., 2013; Fröhlich et al., 2015 (hier als POA<sub>loc</sub> bezeichnet)) und wurde auch in den Daten der Messungen aus der Innenstadt Roms identifiziert. In Abbildung 12d zeigt sich eine große Ähnlichkeit zwischen den Massenspektren des CSOA-Faktors aus atmosphärischen Messungen mit denen von Zigarettenemissionen aus kontrollierten Laborstudien (Faber et al., 2013; Tang et al., 2012). Dominante Signale sind bei  $m/z$  41 (hauptsächlich C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>), 43 (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), 55 (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) und 57 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>) zu finden. Weitere markante Signale sind bei  $m/z$  67 (hauptsächlich C<sub>5</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 69 (hauptsächlich C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 81 (hauptsächlich C<sub>6</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>) und 91 (hauptsächlich C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>) zu beobachten. Der Beitrag von  $m/z$  44 variiert stark zwischen den verschiedenen Messungen. Während ein Signal bei  $m/z$  44 in dem CSOA-Massenspektrum von POPE2014 praktisch nicht vorhanden ist ( $f_{44} < 0,01$ ), ist es sowohl während der POPE2013-Messungen ( $\sim 0,05$ ) als auch in dem CSOA-Spektrum von Faber et al. (2013) ( $\sim 0,04$ ) deutlich zu sehen. In dem in Fröhlich et al. (2015) präsentierten Spektrum des auf Zigarettenemissionen zurückgeführten Faktors (hier als POA<sub>loc</sub>) ist keinerlei Beitrag von  $m/z$  44 zu sehen. Offenbar ist das Signal bei diesem Masse-zu-Ladungsverhältnis sehr variabel und kann demnach nicht zur Identifikation des CSOA-Faktors verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden in den CSOA-Spektren der POPE-Messungen spezifische Nikotin-Fragmente bei  $m/z$  42 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) und 84 (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sup>+</sup>) identifiziert. Eine ausführliche Diskussion zur Anwendbarkeit dieser beiden Ionen als Marker für Zigarettenemissionen in atmosphärischen Datensätzen ist in Abschnitt 4.9 zu finden. An dieser Stelle sei nur angemerkt, dass das Ion C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sup>+</sup> nicht standardmäßig in der Analyse hochaufgelöster AMS-Daten berücksichtigt wird und deshalb beispielsweise nicht im CSOA-Spektrum aus Faber et al. (2013) zu finden ist. Das Ion C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sup>+</sup> ist in allen der beispielhaft gezeigten CSOA-Spektren mit relativen Beiträgen von 0,01 - 0,02 enthalten. Ein weiteres Merkmal des CSOA-Faktors sind hohe N:C-Verhältnisse (POPE2013: 0,024; POPE2013: 0,019; Faber (2013): 0,015), die den Faktor deutlich von anderen im urbanen Aerosol auftretenden Faktoren abheben und den hohen Anteil von Stickstoffverbindungen (z. B. Nikotin) in partikulären Zigarettenemissionen reflektieren (Rogge et al., 1994). Da das zeitliche Auftreten dieses Faktors sehr spezifisch für die Aktivitäten nahe am Messort ist, kann auf keinen allgemeingültigen Tagesgang zur

Erkennung von CSOA zurückgegriffen werden. Während der Messungen in der Innenstadt von Rom wurden jedoch sehr charakteristische Tages- und Wochengänge dieses Faktors beobachtet, die eine klare Zuordnung des Faktors zu Zigarettenemissionen erleichterten (Abschnitt 4.9.1).

Tabelle 4.3: Übersicht der durch PMF-Analyse des organischen Aerosols der PM<sub>1</sub>-Fraktion identifizierten Aerosoltypen. Es werden die zur Identifizierung typischerweise verwendeten Erkennungsmerkmale aufgeführt.

| Faktor               |                      | Erkennungsmerkmale     |  |  |
|----------------------|----------------------|------------------------|--|--|
|                      | MS-Charakteristika   | O:C / H:C <sup>a</sup> | Externe Markerspezies  | Typischer Tagesgang                                |
| <b>Sekundäres OA</b> |                      |                        |  |  |
| (LV-) OOA            | Hohe f44             | 0,6-0,86 / 1,13-1,47   | SO <sub>4</sub>  | Oft nicht vorhanden; manchmal am Nachmittag erhöht |
| SV-OOA               | Hohe f43             | 0,32-0,53 / 1,33-1,8   | NO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub>  | Oft Antikorrelation mit Temperatur                 |
| <b>Primäres OA</b>   |                      |                        |  |  |
| HOA                  | Hohe f57             | 0,03-0,19 / 1,55-2,1   | Verkehrsemissionen: z. B. PAH, BC, NO <sub>x</sub>   | Erhöht während Berufsverkehr (Morgen, Abend)       |
| COA                  | Hohes f55/f57        | 0,11-0,26 / 1,57-1,97  | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sup>+</sup> ( <i>m/z</i> 98)   | Erhöht während Mahlzeiten (Mittag, Abend)          |
| BBOA                 | Hohe f60 und f73     | 0,24-0,36 / 0,61-1,8   | Levoglucosan-Fragmente C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> ( <i>m/z</i> 60) und C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> ( <i>m/z</i> 73) | Selten vorhanden                                   |
| CSOA                 | Hohes N:C Verhältnis | 0,12-0,24 / 1,51-1,82  | Neu identifizierte Nikotin-Fragmente C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sup>+</sup> ( <i>m/z</i> 42), C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sup>+</sup> ( <i>m/z</i> 84)               | Messort-spezifisch                                 |

<sup>a</sup> Der angegebene Bereich umfasst jeweils das Maximum und Minimum der O:C und H:C Elementverhältnisse der PMF-Faktoren basierend auf den Studien von Aiken et al. (2009), Canagaratna et al. (2015), Crippa et al. (2013b), Faber et al. (2013), Mohr et al. (2012), Sun et al. (2011), Zhang et al. (2014) und den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen in Rom. Es ist anzumerken, dass nicht alle Faktoren in jeder Studie identifiziert wurden.

Die hier präsentierten PMF-Faktoren umfassen einen Großteil der in vorangegangenen Studien identifizierten Aerosolspezies, aber sie decken nicht die gesamte Breite an PMF-

Faktoren ab. Es wurde bereits eine Vielzahl von sehr spezifischen Faktoren identifiziert, die beispielsweise nur an bestimmten Orten gefunden werden (z. B. marines OA (MOA), Crippa et al., 2013b) oder ein außergewöhnliches lokales Aerosol (z. B. LOA, Aiken et al., 2009) bezeichnen. Jede PMF-Lösung muss aufmerksam untersucht werden, um zum einen die Qualität (physikalische Plausibilität, Robustheit) der Lösung zu evaluieren und zum anderen, um gegebenenfalls neue bisher nicht berücksichtigte Aerosolspezies zu identifizieren.

##### 4.2.3.2 *PMF-Lösungen der Messkampagnen*

Dieser Abschnitt beschreibt die jeweils in der PMF-Analyse der Daten der vier Rom-Feldmesskampagnen gewählten PMF-Lösungen hinsichtlich der Faktorenanzahl und gegebenenfalls auftretender Besonderheiten. Wie bereits in Abschnitt 3.2.3 beschrieben ist PMF ein rein mathematischer Algorithmus, der eine Lösung mit jeder vom Anwender geforderte Anzahl an Faktoren liefert. Hierbei wird nicht berücksichtigt, ob die Lösung physikalisch sinnvoll ist. Aus diesem Grund muss die Lösung einer PMF-Analyse immer akribisch auf Plausibilität untersucht werden.

Die Faktorenanzahl wurde in allen Analysen so lange erhöht, bis kein neuer Aerosoltyp anhand der in Abschnitt 4.2.3.2 diskutierten Merkmale identifiziert werden konnte bzw. es zum sogenannten „Splitting“ von Faktoren kam. Splitting bedeutet, dass ein Faktor (eine Aerosolspezies) im Zuge der PMF-Analyse in zwei Komponenten aufgetrennt wird, die sich nicht unterschiedlichen Aerosoltypen zuordnen lassen (Ulbrich et al., 2009). Splitting tritt häufig auf, wenn eine große Anzahl an Faktoren vorgegeben wird, die PMF nur durch das Auftrennen eines potenziell physikalisch sinnvollen Faktors erzielen kann. Es sollte immer darauf geachtet werden die Faktorenanzahl ausreichend gering zu halten, um eine Überinterpretation der Daten zu vermeiden (Ulbrich et al., 2009).

Die PMF-Analyse der OA-Fraktion wurde für jede der vier Kampagnen separat durchgeführt. In Anhang A sind die Massenspektren inklusive der Angabe der Elementverhältnisse jedes in dieser Arbeit identifizierten Faktors zu finden. Auch sind dort die Zeitreihen der Faktoren und der zugehörigen Markerspezies dargestellt. In Tabelle 4.4 ist eine Übersicht der Faktoranzahlen der jeweils gewählten PMF-Lösungen und der daraus identifizierten Spezies gezeigt. Im Folgenden wird eine kurze Beschreibung der PMF-Lösungen für jede Messkampagne geliefert. Wie gut sich ein Aerosoltyp anhand seines charakteristischen

Markers identifizieren lässt, wird anhand der Korrelation der Konzentration der Faktoren mit den zur Identifikation verwendeten Markern dargestellt.

Tabelle 4.4: Übersicht der Faktoranzahlen der gewählten PMF-Lösungen und der identifizierten Aerosolspezies für alle durchgeführten PMF-Analysen.

|              | Faktor-<br>anzahl | Benennung identifizierter Faktoren                                   |
|--------------|-------------------|--|
| DIAPASON2013 | 6                 | OOA, HOA, COA, BBOA (Rekombination von 2 OOA und 2 BBOA Faktoren)    |
| POPE2013     | 4                 | OOA, HOA, COA, CSOA  |
| DIAPASON2014 | 5                 | LV-OOA, SV-OOA, HOA, COA, BBOA                                       |
| POPE2014     | 6                 | LV-OOA, SV-OOA, HOA, COA, CSOA (Rekombination von 2 LV-OOA Faktoren) |

#### *DIAPASON2013*

Für die DIAPASON2013-Daten wurde eine 6-Faktorenlösung gewählt, die jedoch nur vier unterschiedliche Spezies erklärt: OOA, BBOA, HOA und COA (Abbildung A1). Hierzu wurden je zwei Faktoren, die OOA bzw. BBOA zugeordnet werden konnten, wieder vereint. Dazu wurden die Zeitreihen der Massenkonzentration der Faktoren aufsummiert und die Massenspektren unter Berücksichtigung der relativen Beiträge jedes Faktors kombiniert. Die beiden OOA-Faktoren OOA1 und OOA2 aus Abbildung 13a wurden aufgrund der Ähnlichkeit ihrer Massenspektren ( $R^2 > 0,98$ ) zu einem OOA-Faktor vereint. Im Gegensatz dazu wurden die beiden BBOA-Faktoren BBOA1 und BBOA2 aus Abbildung 13b nicht aufgrund der hohen Korrelation ihrer Massenspektren ( $R^2 > 0,44$ ) rekombiniert, sondern infolge vergleichbarer Verläufe ihrer Zeitreihen ( $R^2 > 0,61$ , Abbildung 13c). Die Zeitreihen beider BBOA Faktoren beinhalten einen auffälligen Konzentrationsanstieg (markiert in Abbildung 13), der einem Verbrennungsereignis eindeutig zugeordnet werden konnte (s. Abschnitt 4.6) und zeigen beide gute Korrelationen mit dem Zeitverlauf eines Markers für Biomasseverbrennung ( $C_3H_5O_2^+$ ). Da keinerlei plausible Gründe für die getrennte Betrachtung der beiden Faktoren gefunden werden konnten (z. B. unterschiedliche Quellen, Aerosolalter, Verbrennungsbedingungen, Windrichtung, etc.), wurden sie zu einem BBOA-Faktor vereint.

Da erst ab einer Faktorenanzahl von sechs ein COA-Faktor erfolgreich abgetrennt werden konnte, wurde diese Lösung trotz auftretenden Faktoren-Splittings gewählt. In Abbildung 14 sind die Streudiagramme der Zeitreihen der Faktoren und der zur Identifikation verwendeten externen Markerspezies der gewählten PMF-Lösung gezeigt. Die Zeitreihe von OOA zeigt die beste Korrelation mit der von  $\text{NH}_4$  ( $R^2 = 0,59$ ), BBOA zeigt eine hohe Korrelation mit dem Biomasseverbrennungsmarker  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$  ( $R^2 = 0,88$ ), COA korreliert mäßig mit dem Markerfragment für Kochemissionen  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}^+$  ( $R^2 = 0,61$ ) und HOA zeigt gute Korrelationen mit BC ( $R^2 = 0,72$ ). Alle Faktoren zeigen die in Abschnitt 4.2.3.1 beschriebenen typischen Merkmale in ihren Massenspektren (Abbildung A1).

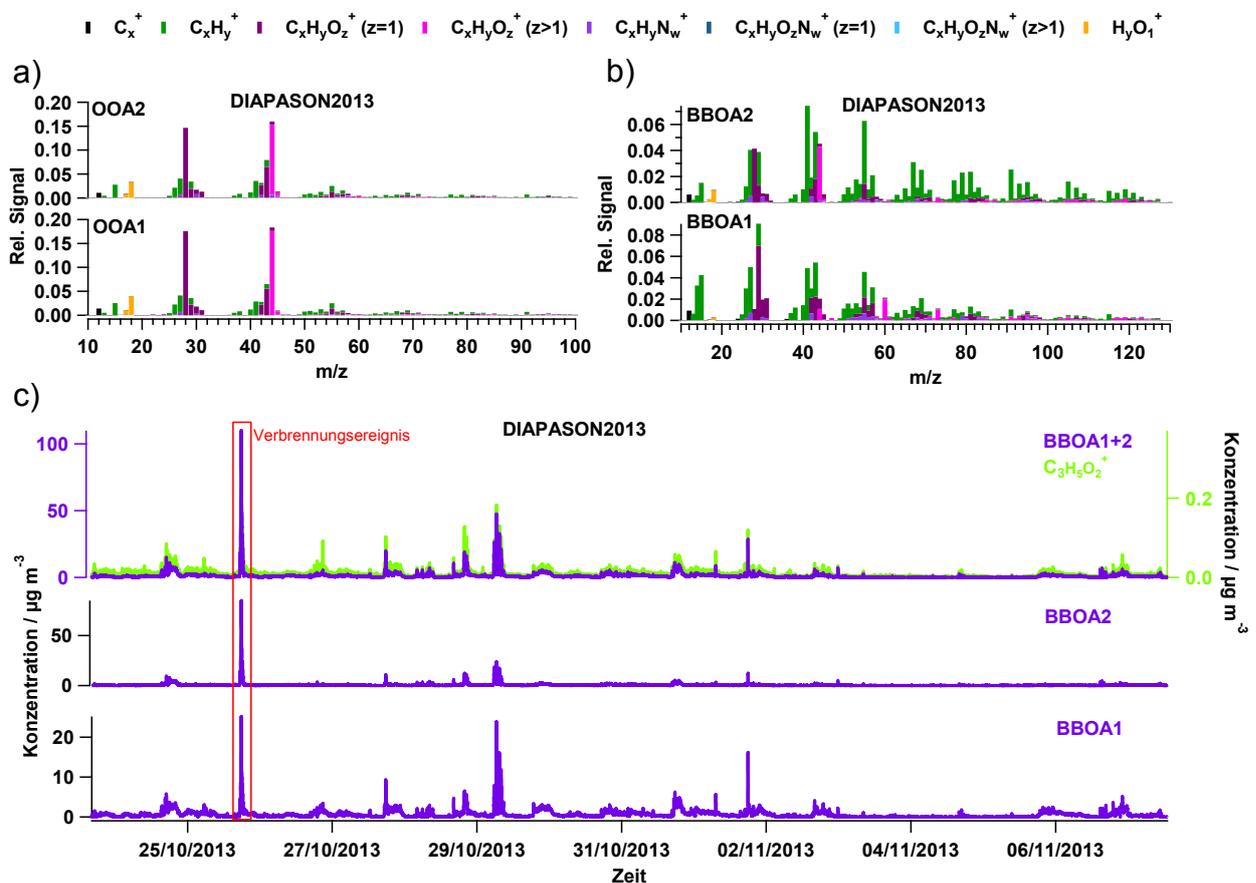


Abbildung 13: Massenspektren der beiden zu a) OOA zugeordneten Faktoren OOA1 und OOA2 und b) BBOA zugeordneten Faktoren BBOA1 und BBOA2 aus den DIAPASON2013-Messungen. c) Zeitreihen von BBOA1, BBOA2, dem recombined Faktor BBOA1+BBOA2 und des Markerions  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$  für Biomasseverbrennung. Das dominante Verbrennungsereignis ist markiert.

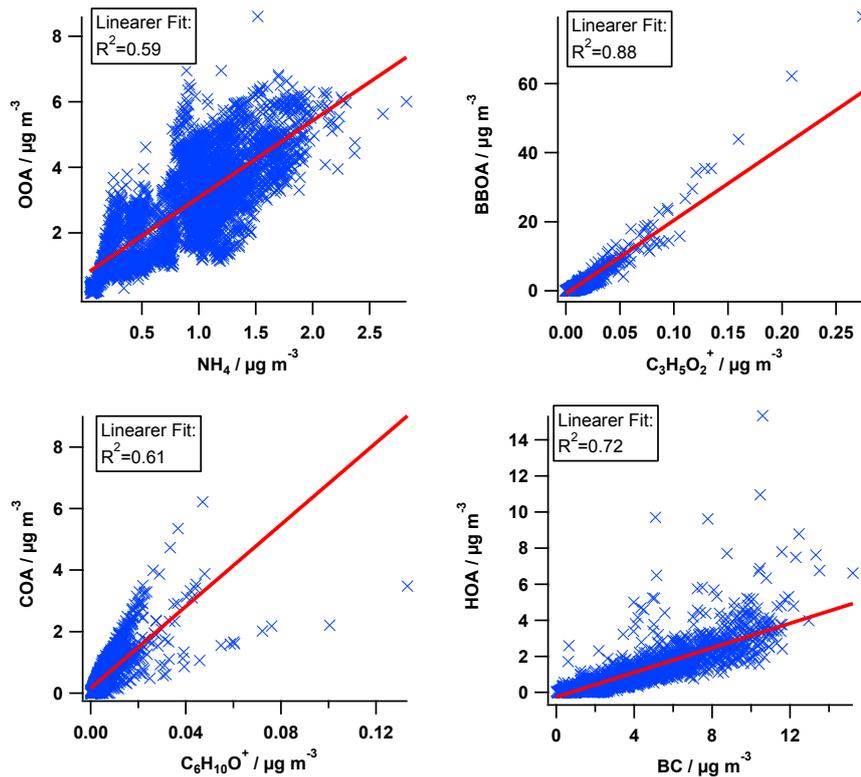


Abbildung 14: Auftragung der Konzentrationen der PMF-Faktoren gegen die externen Marker für DIAPASON2013. Es ist jeweils das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  angegeben. Anzahl an Messpunkten jeweils  $N = 4226$  (Ausnahme HOA vs. BC:  $N = 4103$ ).

### POPE2013

Für den POPE2013-Datensatz wurde eine 4-Faktorenlösung gewählt, in der die Aerosoltypen OOA, HOA, COA und CSOA separiert wurden (Abbildung A2). In der 5-Faktorenlösung konnte keine neue Aerosolspezies identifiziert werden, sondern es kam nur zu einem Splitting des OOA-Faktors. In der 3-Faktorenlösung konnten die beiden Faktoren CSOA und HOA nicht aufgetrennt werden. Eine schwache Korrelation wurde zwischen den Zeitreihen von OOA und SO<sub>4</sub> beobachtet ( $R^2 = 0,2$ ; Abbildung 15). Stattdessen korreliert OOA etwas besser mit NO<sub>3</sub> ( $R^2 = 0,39$ ), was möglicherweise einen lokalen Anteil des OOA-Faktors andeutet oder durch signifikante Advektion von Nitrat hervorgerufen wurde. Basierend auf dem in Abbildung A2 dargestellten Massenspektrum des OOA-Faktors lässt sich dieser jedoch eindeutig mit OOA in Verbindung bringen. Die auf POA hinweisenden Faktoren HOA, COA und CSOA lassen sich zum einen anhand ihres charakteristischen Fragmentierungsmusters (s. Abschnitt 4.2.3.1) in den Massenspektren identifizieren und zusätzlich basierend auf den Korrelationen mit ihren Markerspezies: HOA korreliert gut mit BC ( $R^2 = 0,68$ ), COA zeigt eine sehr gute Korrelation mit dem Markerfragment C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sup>+</sup> ( $R^2 = 0,97$ ) und CSOA zeigt

eine hohe Korrelation ( $R^2 = 0,93$ ) mit dem in dieser Arbeit identifizierten Nikotin-Fragmention  $C_5H_{10}N^+$ .

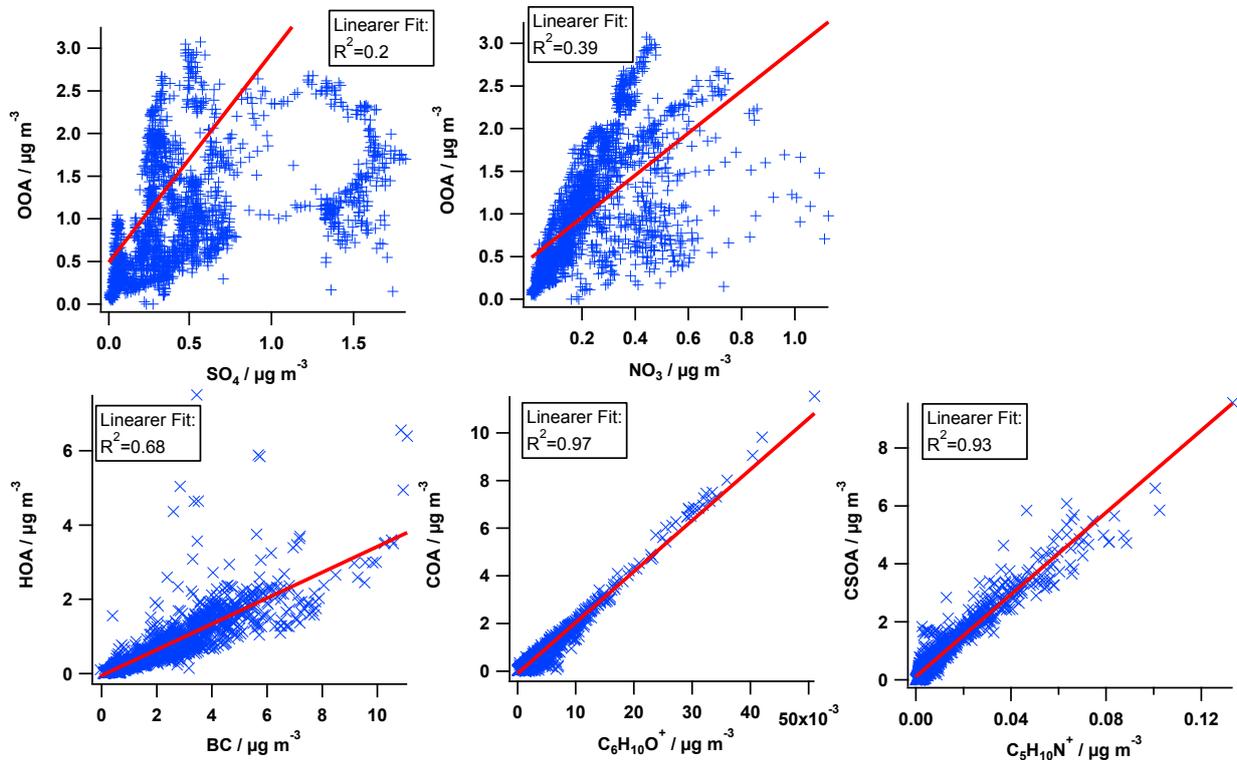


Abbildung 15: Auftragung der Konzentrationen der PMF-Faktoren gegen die externen Marker für POPE2013. Es ist jeweils das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  angegeben. Anzahl an Messpunkten jeweils  $N = 1970$  (Ausnahme HOA vs. BC:  $N = 1908$ ).

#### DIAPASON2014

Für DIAPASON2014 wurde eine 5-Faktorenlösung gewählt, die zur Separation der Aerosolspezies LV-OOA, SV-OOA, BBOA, HOA und COA führte (Abbildung A3). Während in der 6-Faktorenlösung LV-OOA in zwei Faktoren aufgetrennt wurde, konnten in der 4-Faktorenlösung die Faktoren HOA, COA und BBOA nicht vollständig voneinander separiert werden. Gute Korrelationen wurden für die auf POA hinweisenden Faktoren COA ( $R^2 = 0,81$ ), BBOA ( $R^2 = 0,82$ ) und HOA ( $R^2 = 0,7$ ) mit ihren jeweiligen Markerspezies beobachtet (Abbildung 16) und auch die Faktor-Massenspektren zeigen die in Abschnitt 4.2.3.1 beschriebenen charakteristischen Merkmale. Die auf SOA hindeutenden Faktoren LV-OOA ( $R^2 = 0,23$ ) und SV-OOA ( $R^2 = 0,39$ ) zeigen jeweils schwächere Korrelationen mit den Konzentrationen ihrer typischen Markerspezies  $SO_4$  bzw.  $NO_3$ . Diese beiden Faktoren ließen sich jedoch aufgrund ihrer sehr charakteristischen Massenspektren identifizieren.

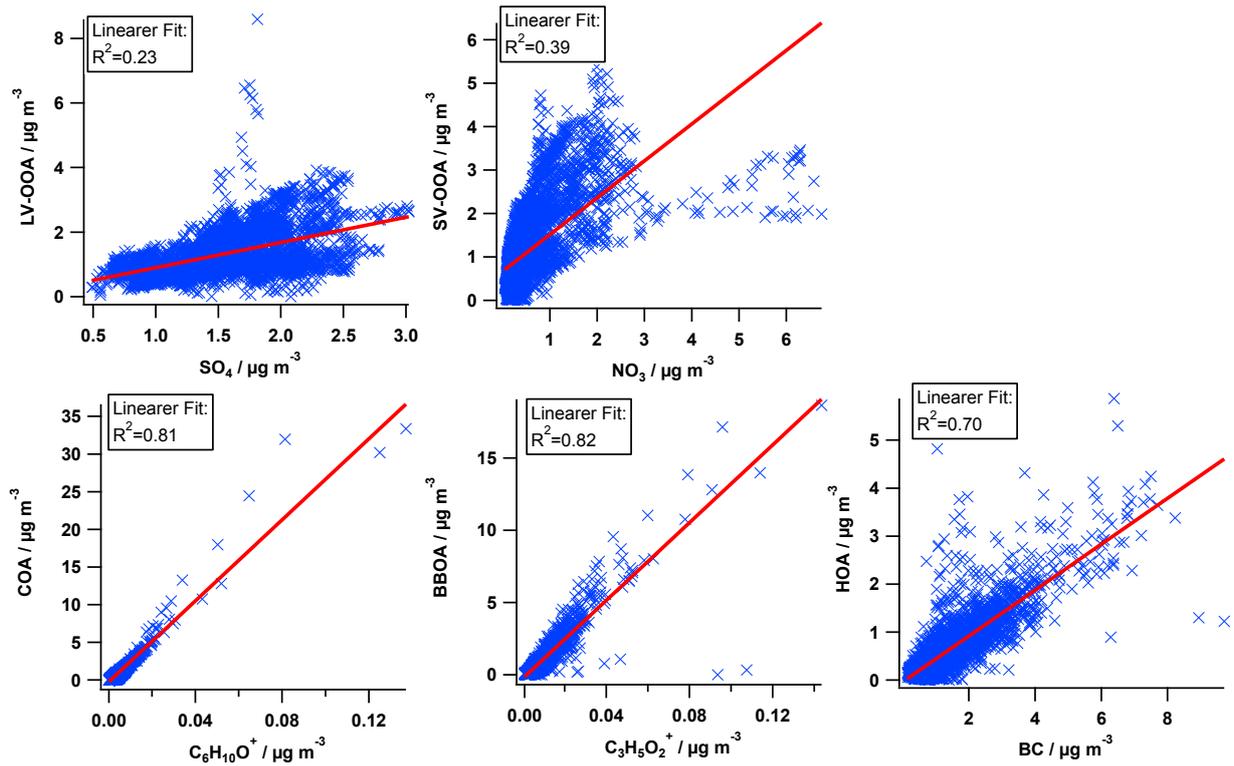


Abbildung 16: Auftragung der Konzentrationen der PMF-Faktoren gegen die externen Marker für DIAPASON2014. Es ist jeweils das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  angegeben. Anzahl an Messpunkten jeweils  $N = 3924$ .

### POPE2014

Für POPE2014 wurde eine 6-Faktorenlösung gewählt, die jedoch nur fünf unterschiedliche Aerosolspezies sinnvoll erklären lässt: LVOOA, SV-OOA, HOA, COA und CSOA (Abbildung A4). 2 Faktoren (LV-OOA1 und LV-OOA2; Abbildung 17), die mit LV-OOA in Verbindung gebracht werden konnten, wurden aufgrund der hohen Ähnlichkeit ihrer Massenspektren ( $R^2 > 0,96$ ) vereint. Erst ab einer Faktorenanzahl von sechs konnte ein HOA-Faktor erfolgreich abgetrennt werden. Im Falle von POPE2014 zeigt die Zeitreihe von LV-OOA eine gute Übereinstimmung mit jener von  $\text{SO}_4$  ( $R^2 = 0,62$ ; Abbildung 18). SV-OOA und  $\text{NO}_3$  korrelieren mäßig miteinander ( $R^2 = 0,47$ ). Beide auf SOA hindeutenden Faktoren lassen sich anhand der in Abschnitt 4.2.3.1 beschriebenen Signale in den Massenspektren als LV-OOA bzw. SV-OOA identifizieren. Neben charakteristischen Profilen der Massenspektren der auf POA hinweisenden Spezies COA, HOA und CSOA, zeigen diese auch eine gute zeitliche Ähnlichkeiten mit ihren Markerspezies. Die Zeitreihen von COA und  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}^+$  ( $R^2 = 0,81$ ), HOA und BC ( $R^2 = 0,71$ ) und CSOA und  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$  ( $R^2 = 0,91$ ) korrelieren sehr gut miteinander.

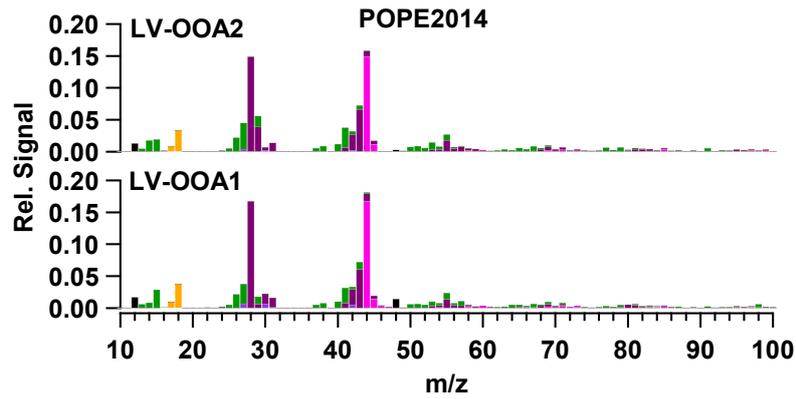


Abbildung 17: Massenspektren der in POPE2014 LV-OOA zugeordneten Faktoren LV-OOA1 und LV-OOA2.

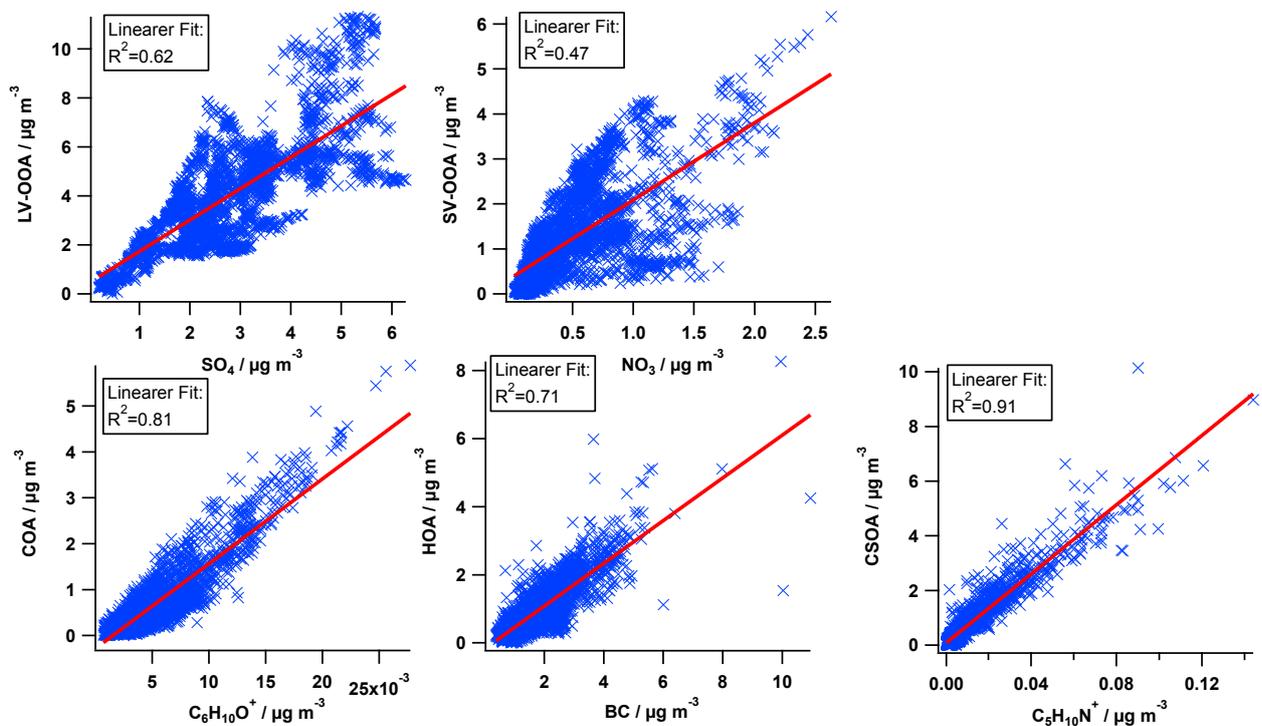


Abbildung 18: Auftragung der Konzentrationen der PMF-Faktoren gegen die externen Marker für POPE2014. Es ist jeweils das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  angegeben. Anzahl an Messpunkten jeweils  $N = 3080$ .

### 4.3 Allgemeiner Überblick: Meteorologie, Einfluss von Ort und Saison auf Aerosoleigenschaften und Spurengase

In diesem Abschnitt wird ein vergleichender Überblick hinsichtlich der meteorologischen Bedingungen, der Aerosoleigenschaften und Spurengaskonzentrationen während der unterschiedlichen Messkampagnen geliefert. Hierfür sind in Tabelle 4.5 Kampagnenmittelwerte für eine Vielzahl an Messgrößen zusammengefasst. In Abbildung 22 ist die mittlere chemische Zusammensetzung der  $PM_{10}$ -Fraktion bestehend aus nicht-refraktärem Aerosol und BC, sowie die mittels PMF in Aerosolspezies separierte organische Fraktion für jede Messperiode dargestellt.

Tabelle 4.5: Übersicht ausgewählter Variablen aus den DIAPASON (Tor Vergata) und POPE (Rom Innenstadt) Messungen in 2013 und 2014. Es sind jeweils Kampagnen-Mittelwert (berechnet aus 5 min Mittelwerten) und Standardabweichung gezeigt. Für Variablen mit ausgeprägtem Tagesgang sind in Klammern mittlere Tagestiefst- und -höchstwerte (Min/Max) dargestellt. N/A: nicht verfügbar.

|  | DIAPASON2013<br>(Okt/Nov 2013) | POPE2013<br>(Nov 2013)    | DIAPASON2014<br>(Mai/Juni 2014) | POPE2014<br>(Juni 2014)   |
|--|--------------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| Temperatur / °C  | 17,6 ± 2,9<br>(14,0/22,2)      | 16,1 ± 2,8<br>(14,2/18,7) | 19,0 ± 3,5<br>(14,1/24,1)       | 24,9 ± 4,5<br>(20,0/29,9) |
| Regen <sup>a</sup> / mm                                  | 46,3 (5)                       | 25,9 (6)                  | 6,3 (5)                         | 69,9 (4)                  |
| Druck / hPa  | 1004 ± 7                       | 1009 ± 6                  | 1002 ± 2                        | 1012 ± 4                  |
| Strahlung <sup>b</sup> / W m <sup>-2</sup>               | 103 ± 26 (0/492)               | N/A                       | 282 ± 55 (0/1007)               | N/A                       |
| Rel. Feuchte / %   | 78 ± 11 (58/90)                | 73 ± 6 (63/82)            | 61 ± 15 (38/82)                 | 52 ± 16 (37/71)           |
| Windgeschw. / m s <sup>-1</sup>                          | 1,9 ± 1,3 (0,3/4,7)            | N/A                       | 2,5 ± 1,6 (0,3/6,3)             | N/A                       |
| Tägl. BLH <sup>c</sup> max. / m                          | 850 ± 220                      | 900 ± 150                 | 1500 ± 450                      | 1560 ± 250                |
| TKE <sup>d</sup> / J kg <sup>-1</sup>                    | 0,48 ± 0,45                    | 1,8 ± 2,3                 | 0,84 ± 0,79                     | 0,68 ± 0,52               |
| PM <sub>10</sub> <sup>e</sup> / µg m <sup>-3</sup>       | 22 ± 12                        | 13 ± 7                    | 15 ± 8                          | 17 ± 8                    |
| PM <sub>10-2,5</sub> <sup>e,f</sup> / µg m <sup>-3</sup> | 4,5 ± 3,1                      | 4,7 ± 3,2                 | 9,3 ± 6,5                       | 7,1 ± 5,7                 |
| PM <sub>1</sub> <sup>e</sup> / µg m <sup>-3</sup>        | 15 ± 10 (8,3/42)               | 6,0 ± 3,6 (3,3/13)        | 5,8 ± 3,5 (2,5/17)              | 7,5 ± 3,8 (3,4/13)        |

<sup>a</sup> Akkumulierte Regenmenge während der Messkampagne. Anzahl an Regentagen in Klammern.

<sup>b</sup> Mittelwert und Standardabweichung von Tagesmittelwerten. Ausschließlich Tage an denen 24-h gemessen wurde, werden berücksichtigt. Dies entspricht 85 % der Daten.

<sup>c</sup> Mittelwert und Standardabweichung maximaler täglicher Grenzschichthöhe (engl. *boundary layer height*, BLH) resultierend aus Messungen mit dem Polarisations-LIDAR-Ceilometer in Tor Vergata und bereitgestellt durch das DIAPASON Projekt (DIAPASON, 2016).

<sup>d</sup> Turbulente kinetische Energie (TKE) berechnet aus 2 h-Mittelwerten an 3 Messorten (Tor Vergata, Castel di Guido, Boncompagni), bereitgestellt von Arpa Lazio Environmental.

<sup>e</sup> PM-Konzentration aus EDM-Messungen.

<sup>f</sup> Differenz zwischen PM<sub>10</sub> und PM<sub>2,5</sub> (Grobstaub).

Tabelle 4.5: (fortgesetzt).

|   | DIAPASON2013<br>(Okt/Nov 2013) | POPE2013<br>(Nov 2013) | DIAPASON2014<br>(Mai/Juni 2014) | POPE2014<br>(Juni 2014) |
|---|--------------------------------|------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| PM <sub>1</sub> (AMS+BC) <sup>g,h</sup> /<br>µg m <sup>-3</sup> | 12 ± 8                         | 5,6 ± 4                | 8,7 ± 5                         | 12,5 ± 6                |
| PNC <sup>i</sup> / 10 <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>             | 23 ± 15 (7/67)                 | 27 ± 11 (10/55)        | 18 ± 10 (6/54)                  | 13 ± 5 (6/27)           |
| NO <sub>x</sub> / ppb   | 29 ± 27 (5/104)                | 36 ± 27 (9/101)        | 9 ± 9 (2/40)                    | 13 ± 8 (3/36)           |
| CO <sub>2</sub> / ppm   | 410 ± 20                       | 420 ± 20               | 410 ± 20                        | 420 ± 20                |
| O <sub>3</sub> / ppb  | 14 ± 14 (0/38)                 | 9 ± 10 (0/23)          | 34 ± 19 (3/61)                  | 35 ± 22 (6/70)          |
| PAH / ng m <sup>-3</sup>  | 45 ± 54 (3/200)                | 45 ± 39 (9/139)        | 10 ± 14 (1/76)                  | 12 ± 11 (2/50)          |
| Org <sup>h</sup> / µg m <sup>-3</sup>                           | 5,3 ± 4,5                      | 2,5 ± 1,8              | 4,5 ± 3,2                       | 6,6 ± 3,3               |
| SO <sub>4</sub> / µg m <sup>-3</sup>                            | 2,0 ± 1,1                      | 0,48 ± 0,44            | 1,6 ± 0,44                      | 2,6 ± 1,3               |
| NO <sub>3</sub> / µg m <sup>-3</sup>                            | 0,86 ± 0,80                    | 0,23 ± 0,17            | 0,61 ± 0,72                     | 0,49 ± 0,40             |
| NH <sub>4</sub> / µg m <sup>-3</sup>                            | 0,88 ± 0,48                    | 0,20 ± 0,18            | 0,66 ± 0,27                     | 0,97 ± 0,46             |
| Chl / µg m <sup>-3</sup>  | 0,09 ± 0,16                    | 0,04 ± 0,06            | 0,06 ± 0,13                     | 0,03 ± 0,08             |
| BC / µg m <sup>-3</sup>   | 2,9 ± 2,5 (0,7/8,7)            | 2,2 ± 1,7 (0,6/5,8)    | 1,3 ± 1,0 (0,4/4,9)             | 1,8 ± 1,0 (0,6/4,2)     |

<sup>g</sup> PM<sub>1</sub> berechnet aus der Summe der AMS-Spezies und BC.

<sup>h</sup> Für POPE2013 und POPE2014 korrigiert um den Beitrag lokaler Zigarettenemissionen, siehe Abschnitt 4.9.

<sup>i</sup> Partikelanzahlkonzentration (PNC) aus CPC Messungen.

In Abschnitt 4.3.1 werden die während der einzelnen Messperioden herrschenden meteorologischen Bedingungen und deren Entwicklung kurz dargestellt. Anschließend erfolgt eine Diskussion potenzieller Einflüsse von Saison und Messort auf die beobachteten Eigenschaften von Aerosolen und Spurengasen (Abschnitt 4.3.2). Es wird eine Abschätzung getroffen, wie hoch der Beitrag von „lokalen“ (d. h. in der Metropolregion Rom emittiertes oder erzeugtes Aerosol) und antransportierten Aerosolen war (Abschnitt 4.3.3). Weiterführende Ergebnisse zu den unterschiedlichen Aerosolquellen werden in den Abschnitten 4.4 bis 4.9 geliefert.

### 4.3.1 Kampagnenspezifische Meteorologie

Da neben Quellstärke und Vorhandensein von Senken meteorologische Einflüsse wie z. B. Luftmassenherkunft, Strahlung und Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Konzentration und die Zusammensetzung atmosphärischer Aerosolpartikel haben, werden hier die meteorologischen Bedingungen für die unterschiedlichen Messperioden kurz diskutiert. Die Beschreibungen basieren auf den gemessenen meteorologischen Daten aus Tabelle 4.5, der Analyse von Wetterkarten bereitgestellt vom Deutschen Wetterdienst (<http://www1.wetter3.de/Archiv/>, letzter Zugriff: 07.03.2017), auf der Analyse von Rückwärtstrajektorien sowie auf weiteren Informationen von den DIAPASON-Projektpartnern. Rückwärtstrajektorien wurden mittels FLEXPART<sup>2</sup> (Stohl et al., 2005) und HYSPLIT (Stein et al., 2015) berechnet. In Abbildung 19 ist die relative Häufigkeit der lokalen Windrichtung und die jeweilige Windgeschwindigkeit für DIAPASON2013 und DIAPASON2014 graphisch dargestellt.<sup>3</sup>

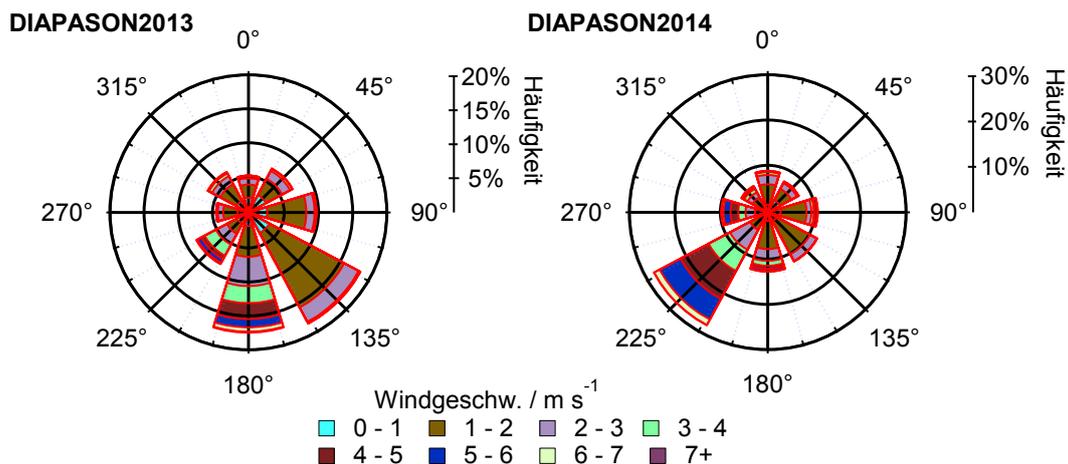


Abbildung 19: Relative Häufigkeit der lokalen Windrichtung (in °) farbcodiert mit der Windgeschwindigkeit (m s<sup>-1</sup>) für DIAPASON2013 (links) und DIAPASON2014 (rechts).

**DIAPASON2013:** Die erste Woche der Messungen (23. - 31.10.2013) in Tor Vergata wurde durch ein Hochdrucksystem und niedrige Windgeschwindigkeiten dominiert. Luftmassen (Abbildung 20) erreichten den Messort hauptsächlich von Nordafrika und dem Mittelmeerraum und hierbei wurde Mineralstaub aus der Sahara antransportiert (s. Abschnitt 4.4). Die zweite Hälfte der Messungen (01. - 07.11.2013) wurde von einem Tiefdruckgebiet

<sup>2</sup> Nur für den Zeitraum von DIAPASON2013 wurden FLEXPART-Rückwärtstrajektorien berechnet.

<sup>3</sup> N/A für POPE2013 und POPE2014.

und erhöhten Windgeschwindigkeiten beherrscht. Frontendurchgänge führten während dieser Zeit zu Schauern. Während DIAPASON2013 wurden vergleichsweise niedrige Werte der turbulenten kinetischen Energie (TKE), ein Indikator für die Effizienz einen Konzentrationsgradienten (z. B. von Schadstoffen) in der Luft auszugleichen (Stull, 1988), und geringe Grenzschichthöhen (engl. *boundary layer heights*, BLH) beobachtet (Tabelle 4.5), wodurch ebenfalls die Anreicherung von Schadstoffen begünstigt wird.

Für den Zeitraum der DIAPASON2013-Messungen wurde die Herkunft der Luftmassen mittels des Partikeldispersionsmodells FLEXPART (Stohl et al., 2005) untersucht. Anhand dieses Beispiels soll kurz der Einfluss der Luftmassenherkunft auf die Eigenschaften der Partikelfraktion dargestellt werden. Die Berechnung und Darstellung der FLEXPART Trajektorien wurden von Daniel Kunkel (Institut für Physik der Atmosphäre, JGU Mainz) und von Franziska Köllner (MPI für Chemie) durchgeführt. Es wurden Rückwärtssimulationen verwendet, bei denen  $2 \cdot 10^5$  infinitesimal kleine Luftpakete an dem Messort in Tor Vergata von Bodenhöhe in die Atmosphäre entlassen wurden und ihr Transportweg in den Höhen 500 m, 1000 m, 2500 m, 5000 m und 10000 m mit einer zeitlichen Auflösung von sechs Stunden über fünf Tage hinweg zurückverfolgt wurde. Die verwendeten meteorologischen Daten wurden von GFS (Global Forecast System) bereitgestellt. Abbildung 20 zeigt exemplarisch für einige Tage die Herkunft und die potentielle Emissionssensitivität der Luftmasse (farbkodiert) über einer gegebenen Gitternetzelle (Auflösung:  $0,5^\circ \cdot 0,5^\circ$ ), integriert über die untersten 500 m der Atmosphäre. Mit steigender potentieller Emissionssensitivität, die eine effektive Aufenthaltsdauer beschreibt, der Luftmasse über einem bestimmten Gebiet erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass die Luftmasse von diesem Gebiet beeinflusst wurde.

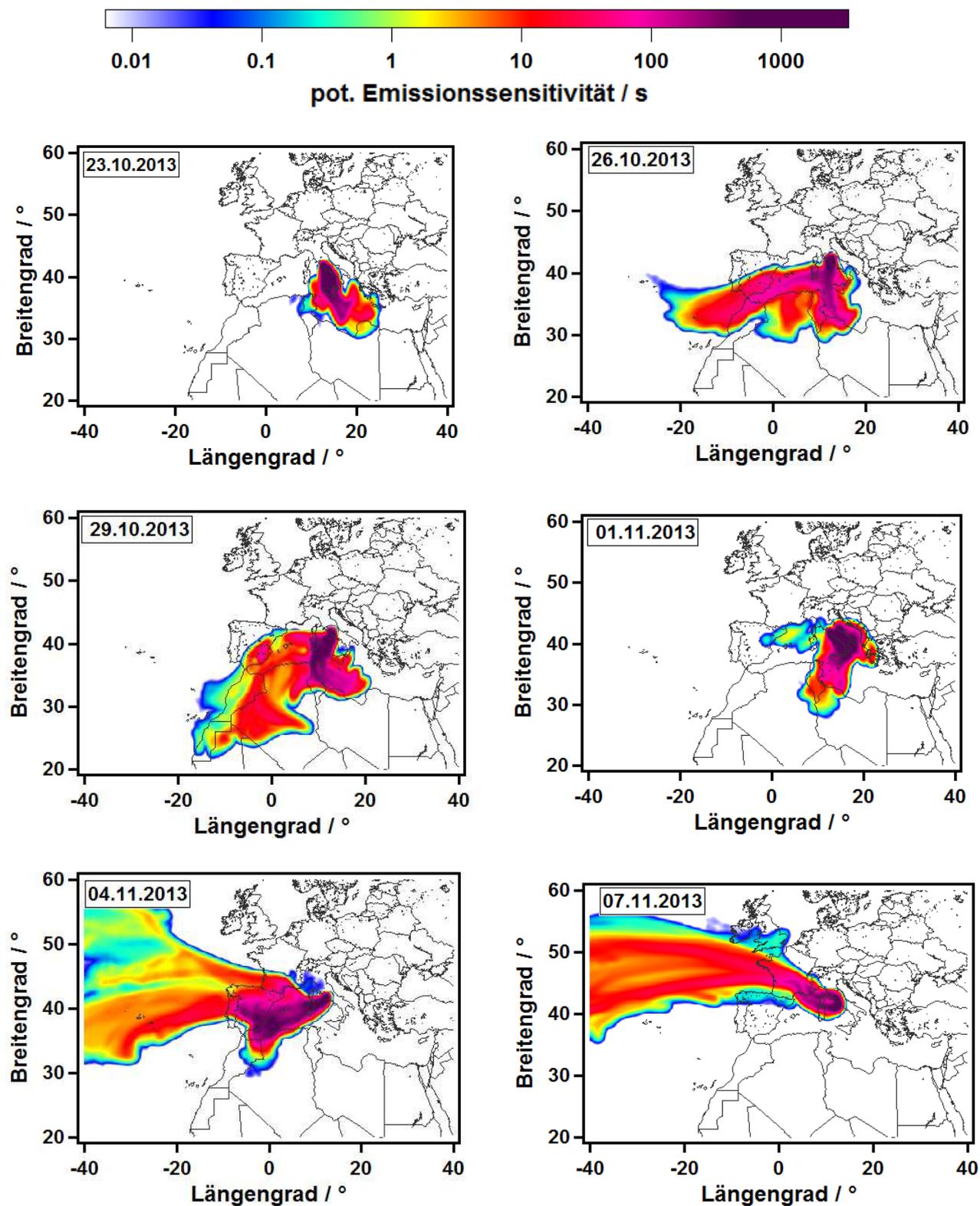


Abbildung 20: FLEXPART-Berechnung der Herkunft und der potentiellen Emissionssensitivität (farbcodiert, logarithmische Skalierung) der am Messort ankommenden Luftmasse (integriert über die untersten 500 m der Atmosphäre) für ausgewählte Tage während DIAPASON2013.

Die Auswertung der Luftmassenherkunft zeigt, dass bis etwa zum 03.11.2013 die ankommenden Luftmassen hauptsächlich durch Südeuropa, das Mittelmeer und Nordafrika beeinflusst waren. Am 03.11.2013 kam es zu einem Luftmassenwechsel. Die nun am Messort ankommenden Luftmassen hatten lange Aufenthaltsdauern über dem Atlantik und überquerten Westeuropa. Dieser Luftmassenwechsel bewirkt auch das Ende des Saharastaub-Events (s. Abschnitt 4.4). Der Luftmassenwechsel zeigt sich nicht nur in einer Reduzierung der Konzentration der Grobstaubfraktion, sondern auch in einer Reduzierung der  $PM_{10}$ -Fraktion (Tabelle 4.7, Abbildung 21). In der Zeitreihe der Tagesmittelwerte der AMS-Spezies und BC ist um den 2. - 3.11.2013 eine Erniedrigung der Konzentration um etwa den Faktor 3 zu beobachten. Generell entspricht dies der Erwartung, dass eine Luftmasse, die stärker kontinental beeinflusst ist, auch stärker mit Partikeln angereichert wird, als eine durch den Atlantik geprägte Luftmasse. Dieses Beispiel verdeutlicht den Einfluss der Luftmassenherkunft auf die Konzentration sowie die physikalischen (Partikelgrößenverteilung) und chemischen Eigenschaften (Mineralstaub) des an einem bestimmten Standort vorkommenden Aerosols.

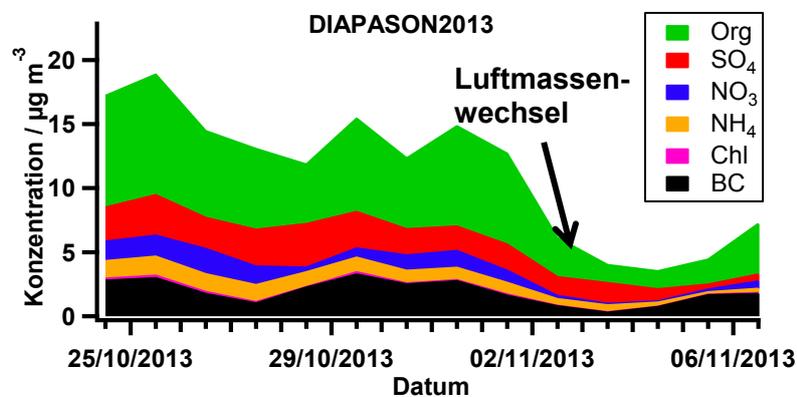


Abbildung 21: Tagesmittelwerte der Konzentrationen der AMS-Spezies und BC während DIAPASON2013. Es sind nur volle Messtage berücksichtigt an denen über 24-h gemessen wurde.

POPE2013: In den ersten Tagen (07.-09.11.2013) herrschten wechselnde Wetterbedingungen, gefolgt (10.-14.11.2013) von einem über Mittelitalien zentrierten Tiefdruckgebiet mit Wind aus N bis NW und praktisch täglichen Niederschlägen. Es wurde eine hohe TKE ( $\sim 3$ -mal höher als während DIAPASON2013) beobachtet, die möglicherweise eine Verdünnung von Schadstoffen begünstigt haben könnte. Die mittlere Grenzschichthöhe betrug 900 m.

DIAPASON2014: In diesem Messintervall lag ein Tiefdruckgebiet über dem Atlantik und Nordafrika. In der ersten Woche wurde Saharastaub zum Messort transportiert (Rizza et al., 2017) und es kam zu vereinzelt Niederschlägen. Die dominierende lokale Windrichtung war SW. Die Grenzschicht erreichte maximale Höhen von ca. 1500 m.

POPE2014: Von 04.-13.6.2014 lag ein Tiefdruckgebiet über dem Atlantik und ein Hochdruckgebiet über Afrika und Europa, während von 14.-17.6.2014 sich die Bedingungen umkehrten und es zu mehreren heftigen Niederschlägen kam. Im Vergleich zu DIAPASON2014 wurden leicht erhöhte BLH (1560 m) und reduzierte TKE gemessen.

### **4.3.2 Konzentration von Aerosolen und Spurengasen**

Basierend auf Tabelle 4.5 sowie Abbildung 22 werden Einflüsse der meteorologischen Bedingungen und der Umgebung auf die Konzentration von Aerosolen und Spurengasen diskutiert. Während aller Messperioden, also unabhängig von der Jahreszeit und der Umgebung, lieferte die Organik den größten Einzelbeitrag (44 - 53 %) zur  $PM_{10}$ -Fraktion bestehend aus nicht-refraktären Spezies und BC (Abbildung 22, linke Graphiken a-d).

#### *EINFLUSS DER METEOROLOGIE*

Die Messungen im Frühjahr 2014 waren im Vergleich zu den Messungen im Herbst 2013 gekennzeichnet durch höhere Temperaturen und intensivere Sonnenstrahlung. Die mittleren Ozon-Mischungsverhältnisse waren im Frühjahr (34 – 35 ppb) mehr als doppelt so hoch wie im Herbst (9 – 14 ppb). Das hierdurch höhere Oxidationspotential der Atmosphäre im Frühjahr machte sich deutlich in der Konzentration und der Zusammensetzung der Organik bemerkbar: Der relative Anteil der Organik an der  $PM_{10}$ -Fraktion war höher und es wurden mittels PMF zwei unterschiedliche auf SOA hindeutende Faktoren aus der organischen Fraktion abgetrennt. In Abbildung 22 (rechte Graphiken a-d) ist zu sehen, dass während der Messungen im Herbst nur ein einziger auf SOA hindeutender Faktor (OOA) identifiziert wurde, während im Frühjahr dieser Aerosoltyp nochmals unterteilt werden konnte in LV-OOA (älteres Aerosol, eher regionale Herkunft) und SV-OOA (frisches Aerosol, eher lokale Quellen). Eine ausführliche Beschreibung dieser Faktoren erfolgte bereits in Abschnitt 4.2.3. Aufgrund der geringeren Photochemie im Herbst war vermutlich die schnelle Bildung oxidierter Aerosolpartikel aus Vorläufergasen gehemmt, weshalb nur ein sehr gealterter (großes  $f_{44/43}$ ) SOA-Typ (OOA) identifiziert wurde, der eher dem LV-OOA als dem SV-

OOA entspricht. Vermutlich wurde dieser Aerosoltyp (OOA, LV-OOA) antransportiert und hatte ausreichend Zeit zum Altern, wohingegen der weniger oxidierte Aerosoltyp (SV-OOA) eher in der näheren Umgebung gebildet wurde. Generell wurde im Frühjahr ein höherer Anteil oxidierter Aerosolspezies (SV-OOA+LV-OOA; 56 - 76 %) im Vergleich zum Herbst (OOA; 42 - 53 %) beobachtet. Ähnliche saisonale Unterschiede wurden beispielsweise auch an unterschiedlichen Orten innerhalb der Alpenregion beobachtet (Lanz et al., 2010).

Neben höheren Beiträgen der Organik wurden auch höhere relative Konzentrationen an Sulfat (Marker für gealtertes Aerosol) gemessen. Dies könnte durch unterschiedliche Luftmassenherkünfte begründet sein. Unterschiede der relativen Beiträge von gealtertem Aerosol könnten auch teilweise auf die Höhe der Grenzschicht zurückzuführen sein: Wenn die Grenzschicht im Herbst niedrig ist, werden bei den gegebenen niedrigen Windgeschwindigkeiten primäre Partikel (z. B. BC) weniger verdünnt, wodurch ihr relativer Beitrag steigt. Die Konzentration antransportierter Partikel ist dagegen nicht ausschließlich abhängig von der Grenzschichthöhe, da noch weitere Transport- und Verdünnungsprozesse in der Atmosphäre stattfinden. Somit können bereits Unterschiede der Grenzschichthöhe dazu führen, dass im Winter primäre Partikel relativ zu antransportiertem Aerosol angereichert werden. Dem folgend wurden während Okt/Nov 2013 an beiden Messorten höhere BC-Konzentrationen gemessen und auch der relative Beitrag der POA-Spezies war geringfügig höher (Abbildung 22 a, b). Zusätzlich wurden deutlich höhere Konzentrationen von  $\text{NO}_x$  und PAH, sowie Gesamtpartikelanzahlkonzentrationen (PNC) beobachtet (Tabelle 4.5). Dies reflektiert erneut eine geringere Verdünnung bzw. höheren Ausstoß von Schadstoffen während der kälteren Jahreszeit.

#### *EINFLUSS DER UMGEBUNG*

Neben saisonalen Unterschieden können auch Unterschiede zwischen den beiden Messorten Tor Vergata (suburban) und Rom Innenstadt (urban) in den Daten beobachtet werden. Es wurden höhere Konzentrationen der typischen Verkehrsmarker  $\text{NO}_x$ , PAH und  $\text{CO}_2$  in der Innenstadt detektiert (Tabelle 4.5). HOA war während der Messungen im Frühjahr in der Innenstadt im Vergleich zum Vorort stark erhöht ( $0,93$  statt  $0,59 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Im Herbst wurde kaum ein Unterschied in der absoluten Konzentration von HOA zwischen der Innenstadt ( $0,71 \mu\text{g m}^{-3}$ ) und der suburbanen Umgebung ( $0,76 \mu\text{g m}^{-3}$ ) beobachtet. Es wurden generell höhere Konzentrationen des auf Kochemissionen hindeutenden COA-Faktors in der urbanen

Umgebung beobachtet (Abbildung 22 b, d). Hieraus zeigt sich eine Tendenz zu höheren primären Emissionen durch Verkehr und Kochen in der Innenstadt.

Das Auftreten eines weiteren Aerosoltyps, der auf Biomasseverbrennung hindeutet, führt jedoch dazu, dass POA (HOA, COA, BBOA) in beiden Jahren in Tor Vergata ( $1.9 - 2.5 \mu\text{g m}^{-3}$ ) im Vergleich zur Innenstadt ( $1.4 - 1.6 \mu\text{g m}^{-3}$ ) höher war. Dieser Aerosoltyp (BBOA) wurde ausschließlich in Tor Vergata beobachtet und lieferte dort den größten Beitrag (42 – 51 %) zur POA-Fraktion (Abbildung 22 a, c). Es ist anzumerken, dass aufgrund der signifikant höheren OOA-Konzentration am suburbanen Messort in 2013 die relative Konzentration der POA zugehörigen Faktoren im Vergleich zur Innenstadt niedriger war. Da davon ausgegangen wird, dass primäre Partikel (z. B. POA, BC) hauptsächlich aus lokalen Quellen emittiert werden und somit weniger abhängig von der Luftmassenherkunft sind, werden hier absolute anstatt relative Konzentrationen, die stark durch den Beitrag advektierter Aerosolspezies (z. B. OOA) beeinflusst werden, verglichen. Für BC, welches durch Verkehr und Biomasseverbrennung emittiert wird, konnte kein genereller Trend zwischen den Standorten beobachtet werden, jedoch zeigt das Verhältnis HOA/BC Unterschiede (DIAPASON2013: 0,26; POPE2013: 0,33; DIAPASON2014: 0,46; POPE2014: 0,53). In beiden Jahreszeiten wurden höhere HOA/BC-Verhältnisse in der Innenstadt im Vergleich zum Vorort beobachtet. Hier zeigt sich, dass in der Innenstadt der Verkehr eine dominantere BC-Quelle darstellt, während in Tor Vergata neben Verkehr auch Biomasseverbrennung zur BC-Konzentration beiträgt. Die Tatsache, dass im Herbst generell niedrigere HOA/BC-Verhältnisse vorlagen, deutet auf einen stärkeren Einfluss von BC aus Biomasseverbrennung in der kälteren Jahreszeit hin. Bereits in früheren Studien wurde gezeigt, dass die Emissionen von BC aus Biomasseverbrennungen nicht vernachlässigbar sind (z. B. Crippa et al., 2013a).

Insgesamt konnten anhand der Messungen Erkenntnisse über den Einfluss meteorologischer Bedingungen und des Vorhandenseins von Emissionsquellen auf beobachtete Aerosolkonzentrationen und –eigenschaften gewonnen werden. Von der Summe aus AMS-Spezies und BC ( $\text{PM}_{10}$  in Abbildung 22) ausgehend, ist es nicht möglich einen generellen Trend für höhere Partikelkonzentrationen an einem der Messorte bzw. zu einer der Jahreszeiten aufzuzeigen. Während im Herbst  $\text{PM}_{10}$  um den Faktor 2 in Tor Vergata höher war, wurden im Frühjahr höhere Konzentrationen (Faktor 1,4) in der Innenstadt beobachtet. Dies macht deutlich, dass neben Emissionen von lokalen Quellen (Verkehr, Kochen, Biomasseverbrennung) meteorologische Bedingungen wie Luftmassenherkunft (exemplarisch für DIAPASON2013 in Abschnitt 4.3.1 dargestellt), BLH und Temperatur einen starken

Einfluss auf die Konzentration von Luftschadstoffen haben können. Ähnliches wurde während der MEGAPOLI Messkampagne in Paris beobachtet. Dort konnte die Variation von sekundärem Aerosol größtenteils mit der Luftmassenherkunft erklärt werden (Freutel et al., 2013). Die Messungen im Rahmen des MEGAPOLI-Projekts fanden im Juli 2009 (Crippa et al., 2013b; Freutel et al., 2013) und Januar/Februar 2010 (Crippa et al., 2013a) an drei unterschiedlichen stationären Messorten in Paris bzw. der näheren Umgebung statt. Hierbei wurde eine ähnliche instrumentelle Ausstattung wie bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen eingesetzt, weshalb die Ergebnisse der MEGAPOLI-Messungen im Zuge dieses Kapitels immer wieder für Vergleiche herangezogen werden.

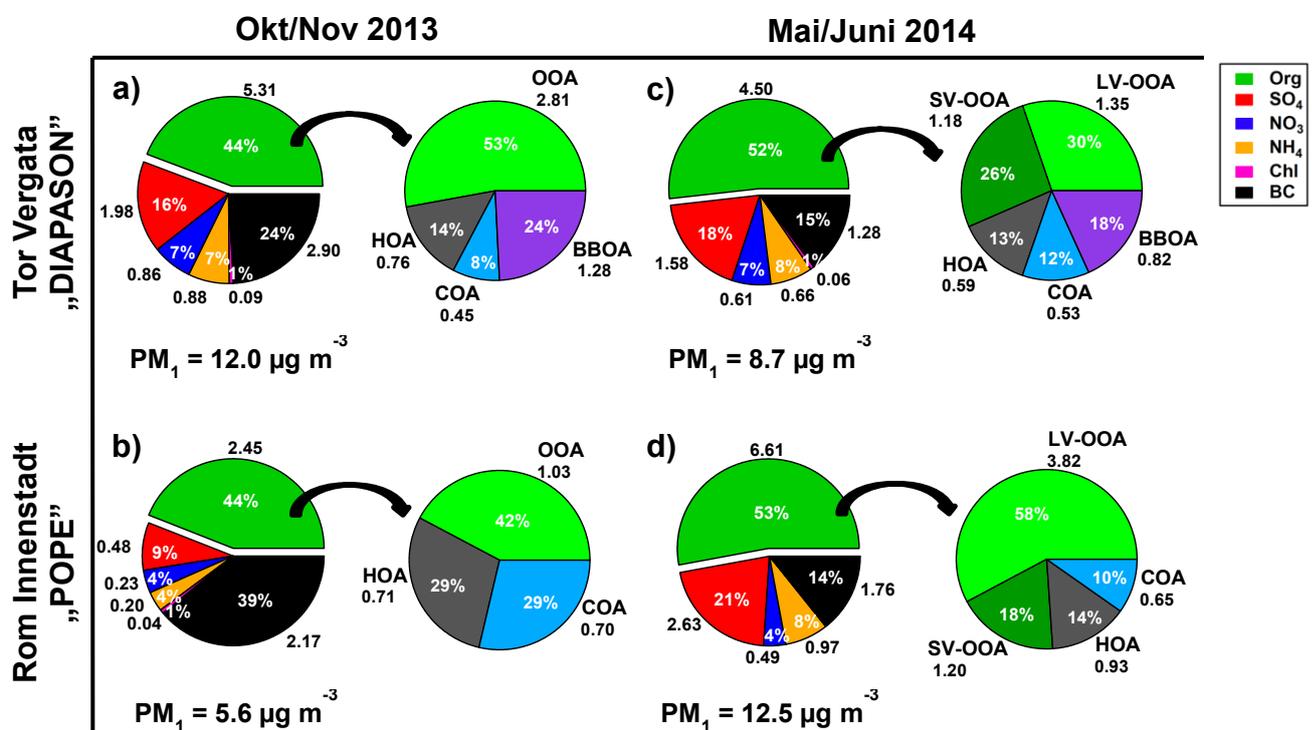


Abbildung 22: Mittlere chemische Zusammensetzung (Konzentration in  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) der nicht-refraktären PM<sub>1</sub>-Fraktion zusammen mit BC (je linke Grafik in a-d) und mittels PMF separierte organische Aerosolfraktion (je rechte Grafik in a-d) für jede Messperiode. PM<sub>1</sub> Angabe beschreibt jeweils die Gesamtmassenkonzentration bestehend aus allen AMS-Spezies und BC. In der organischen Fraktion der POPE-Messungen wurden Beiträge aus Zigarettenemissionen (CSOA) nicht berücksichtigt (siehe Abschnitt 4.9).

### 4.3.3 Partikel lokalen und regionalen Ursprungs

Um eine Abschätzung zu treffen in wie weit eine Region Einfluss auf die eigene Luftqualität nehmen kann, wurde der Beitrag von Partikeln aus lokalem und regionalem Ursprung zur  $PM_{10}$ -Fraktion für Rom bestimmt. „Lokale“ Partikel bezeichnet hierbei solche, die oder deren Vorläufergase vermutlich innerhalb der Metropolregion Rom emittiert wurden. Partikel, deren Quellen weiter entfernt von der Metropolregion angesiedelt sind, werden „regionale“ Partikel genannt. Eine solche Kalkulation könnte beispielsweise nützlich für die Beurteilung von Grenzwertüberschreitungen sein.

Hierzu wurden die  $PM_{10}$ -Spezies unterteilt in „lokal“ (BC, HOA, COA, BBOA, SV-OOA,  $NO_3$ ) und „regional“ (OOA/LV-OOA,  $SO_4$ ). Ammonium ( $NH_4$ ) wurde entsprechend seiner molaren Konzentration in Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat anteilig den „lokalen“ bzw. „regionalen“ Partikeln zugeordnet. Um keine Verzerrung durch kurzzeitige Ereignisse zu erhalten, wurden für diese Abschätzung die Staub-Perioden und lokale Zigarettenemissionen nicht berücksichtigt. Es ist anzumerken, dass  $NO_3$  nicht ausschließlich aus lokalen Emissionen stammen muss, sondern dass es auch antransportiert werden kann. Da es sich jedoch meist sehr schnell aus den Vorläufersubstanzen bildet, wird davon ausgegangen, dass die Zuordnung zu „lokal“ für eine grobe Einschätzung gerechtfertigt ist. Da der Beitrag von  $NO_3$  zur  $PM_{10}$ -Konzentration während aller Messungen lediglich bei 4 - 7 % lag (Abbildung 22), kann durch eine teilweise falsche Zuordnung kein erheblicher zusätzlicher Fehler resultieren. Auch die strikte Zuordnung von (LV-)OOA zu „regional“ kann einen Fehler verursachen. Während POPE2013 zeigt OOA beispielsweise nur eine mäßige Korrelationen mit  $SO_4$ , dafür aber eine etwas bessere mit  $NO_3$ . Dies könnte auf einen Anteil eines eher lokal erzeugten Aerosols hindeuten oder auf den Antransport von  $NO_3$  (Abbildung 15) und wird zur Ungenauigkeit der Abschätzung beitragen.

In Tabelle 4.6 ist für jede der vier Messkampagnen der Beitrag der „lokalen“ und der „regionalen“ Partikel gegenübergestellt. Während der Messkampagnen betrug die Fraktion „lokaler“ Partikel 42 - 70 % und die der „regionalen“ 30 - 58 % der Gesamt- $PM_{10}$ -Konzentration. Im Herbst 2013 wurden höhere absolute Konzentrationen von „lokalem“  $PM_{10}$  in der suburbanen im Vergleich zur urbanen Umgebung beobachtet. Dies könnte durch sehr unterschiedliche meteorologische Bedingungen während der verschiedenen Messperioden bedingt sein. Wie bereits in Abschnitt 4.3.1 dargelegt, herrschten im Vergleich zu POPE2013 während DIAPASON2013 eher Bedingungen, welche die Schadstoff-Akkumulation in

Bodennähe begünstigen. Ein Vergleich der relativen Konzentrationen von „lokalem“ PM<sub>1</sub> zeigt jedoch höhere Beiträge in der Innenstadt. Besonders deutlich zeigen sich Unterschiede der Konzentrationen der „regionalen“ Partikel für 2013. „Regionales“ PM<sub>1</sub> betrug während POPE2013 weniger als 25 % des für DIAPASON2013 abgeschätzten „regionalen“ PM<sub>1</sub>. An dieser Stelle zeigt sich erneut der starke Einfluss der Luftmassenherkunft auf die Konzentration „regionaler“ Partikel.

Im Gegensatz zu den Messungen in 2013 haben während der unterschiedlichen Messperioden in 2014 ähnlichere meteorologische Bedingungen (z. B. TKE, BLH; Tabelle 4.5) geherrscht, wodurch sie vergleichbarer sind. Es wurden entsprechend ähnliche absolute Konzentrationen von „lokalem“ PM<sub>1</sub> an beiden Standorten beobachtet. Ein höherer Einfluss von „regionalem“ PM<sub>1</sub> in der Innenstadt, könnte auf einen Unterschied in der Luftmassenherkunft hinweisen.

Tabelle 4.6: Abschätzung der Beiträge von Partikeln aus "lokalem" und "regionalem" Ursprung zur PM<sub>1</sub>-Fraktion für jede Messkampagne. Zeiträume der Staubadvektionen sowie Zigarettenemissionen wurden nicht berücksichtigt.

|              | „lokales“ PM <sub>1</sub> / µg m <sup>-3</sup><br>(Beitrag zu PM <sub>1</sub> / %) | „regionales“ PM <sub>1</sub> / µg m <sup>-3</sup><br>(Beitrag zu PM <sub>1</sub> / %) |
|--------------|--|---|
| DIAPASON2013 | 6,5 (47)   | 7,3 (53)  |
| POPE2013     | 3,9 (70)   | 1,7 (30)  |
| DIAPASON2014 | 4,7 (59)   | 3,3 (41)  |
| POPE2014     | 5,2 (42)   | 7,3 (58)  |

Es lässt sich keine allgemeine Tendenz für den Beitrag von „lokalem“ und „regionalem“ PM<sub>1</sub> zwischen den beiden Jahreszeiten und den Messorten feststellen. Obwohl die Grenzschichthöhen in 2013 deutlich niedriger als die in 2014 waren, war die Konzentration bzw. der Anteil von „lokalem“ PM<sub>1</sub> nicht generell zu dieser Zeit höher, wie man es erwarten könnte. Teilweise könnte der zusätzliche Beitrag von frisch gebildeter Organik (SV-OOA) im Frühjahr den verdünnenden Effekt der höheren Grenzschicht kompensiert haben. Generell zeigt diese Abschätzung, dass für die Luftqualität in Rom antransportiertes Aerosol und solches, das seine Quellen in der ferneren Umgebung hat, gleichermaßen eine Rolle spielen. Somit hat eine Region nur in einem gewissen Rahmen Einfluss auf die eigene Luftqualität, da sie die Menge an antransportiertem Aerosol nicht selbstständig regulieren kann.

#### 4.4 Saharastaub: Beitrag zur Fraktion grober Partikel

Während beider DIAPASON-Messkampagnen wurde eine über mehrere Tage andauernde Saharastaub-Advektion am Messort beobachtet. Innerhalb des EC-LIFE+ Projekts DIAPASON wurden unterschiedliche Methoden zur Identifizierung und zur Charakterisierung der Staubevents eingesetzt. Die Detektion von bodennahem Staub sowie die zeitliche Eingrenzung des Staubevents erfolgten anhand der Staubvorhersagemodelle SKIRON (Kallos et al., 1997) und BSC-DREAM8b (Basart et al., 2012; Perez et al., 2006a; Perez et al., 2006b) sowie durch Messungen mit einem Polarisations-LIDAR-Ceilometer (s. Abschnitt 4.1). Mittels PIXE-Analysen von 1h-Filterproben wurde der Beitrag der Staubpartikel zum Hintergrundaerosol quantifiziert (s. Abschnitt 4.1). Anhand dieser Informationen wurden die Messperioden in Staub-beeinflusste („dust“) und Staub-unbeeinflusste („no dust“) Intervalle unterteilt. Bezüglich der Charakterisierung eines Staubevents beschränkt sich der mit MoLa aufgenommene Datensatz auf Partikelgrößenverteilungen und die Partikelgrößenfraktionen ( $PM_{10}$ ,  $PM_{2,5}$ ,  $PM_1$ ).

Um den Beitrag von Saharastaub zum Gesamtaerosol abzuschätzen, wurde die Massenkonzentration der groben Partikelfraktion ( $PM_{10-2,5}$ ) herangezogen, da Staubpartikel typischerweise zu einem großen Anteil in diese Größenmode fallen (s. Abschnitt 2). In Abbildung 23 sind die Zeitreihen von  $PM_{10-2,5}$  während DIAPASON2013 und DIAPASON2014 dargestellt. Perioden während der Staubevents sind dabei farblich hervorgehoben (gelb). Für den Zeitraum während eines Staubevents („dust“) und während der sogenannten Hintergrund-Perioden („no dust“) wurden mittlere  $PM_{10-2,5}$ ,  $PM_{10}$  und  $PM_1$  Konzentrationen berechnet und anschließend miteinander verglichen (Tabelle 4.7).

Tabelle 4.7: Übersicht der klassifizierten „dust“ und „no dust“ Perioden während DIAPASON2013 und DIAPASON2014. Die Mittelwerte und zugehörigen Standardabweichungen für die Partikelfraktionen  $PM_{10-2,5}$ ,  $PM_{10}$  und  $PM_1$  sind für die definierten Perioden dargestellt.

|  | DIAPASON2013         |                      | DIAPASON2014         |                      |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|  | Dust                 | No dust              | Dust                 | No dust              |
| <b>Periode</b>                                       | 23.10. -01.11.13     | 02.11. - 07.11.13    | 20.05. -26.05.14     | 27.05. -04.06.14     |
| <b><math>PM_{10-2,5} / \mu\text{g m}^{-3}</math></b> | $5,4 \pm 3,1$        | $3,0 \pm 2,5$        | $15,4 \pm 5,9$       | $5,5 \pm 2,8$        |
| <b><math>PM_{10} / \mu\text{g m}^{-3}</math></b>     | $28 \pm 10$          | $11 \pm 6$           | $22 \pm 7$           | $11 \pm 5$           |
| <b><math>PM_1 / \mu\text{g m}^{-3}</math></b>        | $20 \pm 9$           | $6,3 \pm 4,1$        | $7,0 \pm 3,3$        | $5,0 \pm 3,5$        |
|  | (71% von $PM_{10}$ ) | (57% von $PM_{10}$ ) | (32% von $PM_{10}$ ) | (45% von $PM_{10}$ ) |

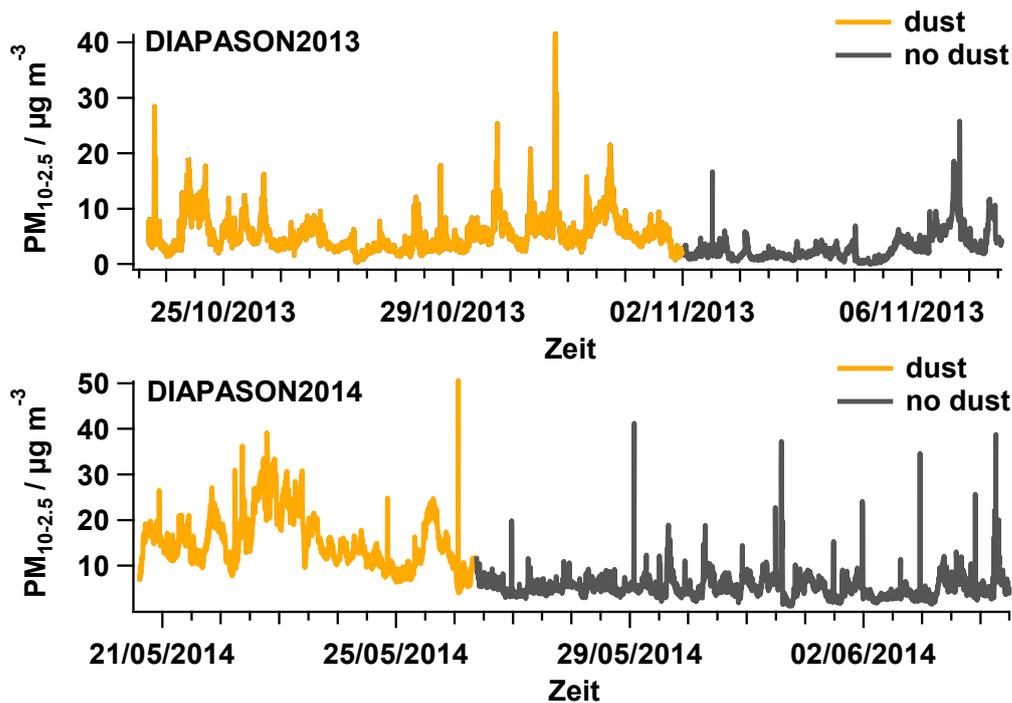


Abbildung 23: Zeitreihen von  $PM_{10-2,5}$  während DIAPASON2013 und DIAPASON2014. In Gelb gekennzeichnet sind jeweils Zeiträume während eines Staubevents („dust“) und in grau Hintergrundperioden („no dust“).

Während DIAPASON2013 wurde ein Staubevent vom Kampagnenstart bis einschließlich 01.11.13 beobachtet. Im Vergleich zu den Hintergrundbedingungen („no dust“) waren während dieser Zeit  $PM_{10-2,5}$  Konzentrationen um 80 % höher.  $PM_{10}$  Konzentrationen waren sogar um 150 % höher, wobei 71 % der Masse in der  $PM_1$ -Fraktion zu finden war. Während der „no dust“-Periode trug  $PM_1$  57 % zu der  $PM_{10}$ -Fraktion bei. Diese vergleichsweise hohe  $PM_1$ -Konzentration während des Staubevents zeigt sich auch in den Partikelgrößenverteilungen gemessen mit dem APS (Abbildung 24, untere blaue Kurve). Hier ist zusätzlich zu einer Mode mit einem Maximum bei einem Partikeldurchmesser von  $\sim 2 \mu\text{m}$  eine deutliche Mode bei Durchmessern  $< 1 \mu\text{m}$  erkennbar. Ein signifikanter Beitrag von Saharastaub zur  $PM_1$ -Fraktion wurde bereits in früheren Messungen in der mediterranen Region beobachtet (Hildebrandt et al., 2011). Da in dieser Betrachtung von konstanten Hintergrundbedingungen ausgegangen wird, könnte die Beobachtung erhöhter  $PM_1$ -Konzentrationen während des Staubevents auch durch die Ankunft unterschiedlicher Luftmassen in den beiden Messintervallen begründet sein. Generell ist zu beachten, dass ein Vergleich der  $PM$ -Konzentrationen während und außerhalb des Staubevents nur bedingt möglich ist, da bereits ein zeitlich begrenztes Staubevent ein Indikator für einen Luftmassenwechsel ist und somit nicht von konstanten Hintergrundbedingungen auszugehen

ist. Aus diesem Grund wird in Abschnitt 4.4.1 diskutiert, ob das Auftreten der Staubpartikel und der Luftmassenwechsel einen Einfluss auf die Chemie der nicht-refraktären submikrometer Partikel hat.

Während DIAPASON2014 wurde Staub in der Zeit vom 20. Mai (13 Uhr) bis zum 26. Mai (9 Uhr) detektiert. Im Vergleich zu der Hintergrundperiode war  $PM_{10-2,5}$  um 180 % höher. Der Beitrag von  $PM_1$  zu  $PM_{10}$  lag bei 31 % während des Staubevents bzw. bei 48 % während der „no dust“-Periode. Der Beitrag des Staubs zur Partikelgrößenverteilung ist in Abbildung 24 gezeigt (untere rote Kurve). Das Maximum der Verteilung liegt hier bei einem aerodynamischen Durchmesser  $D_{ae} \sim 2 \mu m$  und erstreckt sich über einen Bereich von ca. 600 nm bis zu ca.  $10 \mu m$ . Anders als bei der Größenverteilungen aus den Messungen aus 2013 ist hier nur eine breite Verteilung zu sehen anstatt zwei Moden mit Maxima bei ca. 600 nm und  $3 \mu m$ .

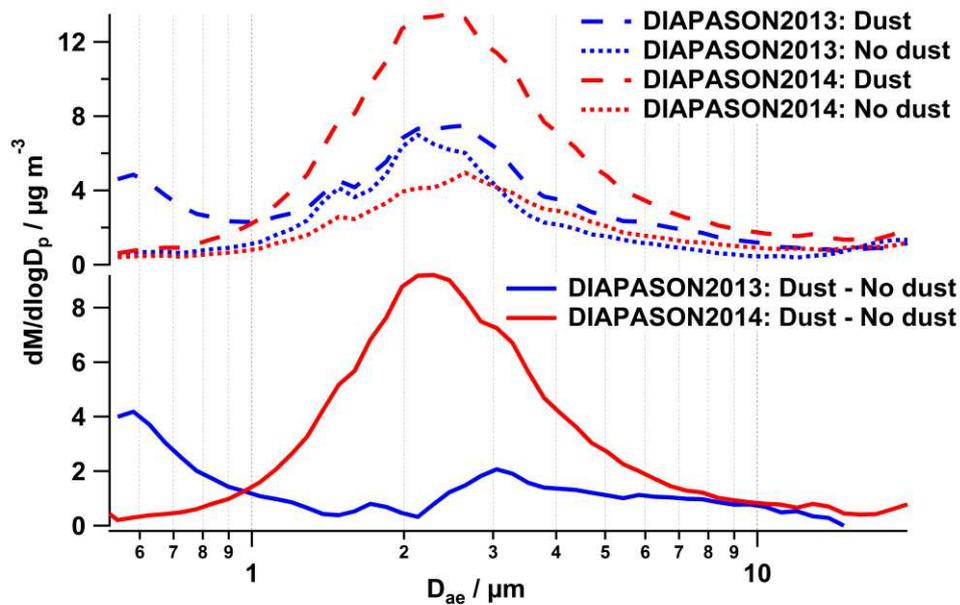


Abbildung 24: Mit einem APS gemessene Partikelmassenverteilung ( $dM/d\log D_p$ ) während „dust“ (gestrichelte Linien) und „no dust“ (gepunktete Linien) Perioden (obere Grafik) für DIAPASON2013 (blau) und DIAPASON2014 (rot). Aus der Differenz dieser Partikelgrößenverteilungen „dust – no dust“ kann eine Abschätzung der Größenverteilung der Staubpartikel für beide DIAPASON-Kampagnen getroffen werden (untere Grafik).  $D_{ae}$  ist der aerodynamische Partikeldurchmesser.

Ausgehend von dem Beitrag des Saharastaubs zur groben Partikelfraktion ( $PM_{10-2,5}$ ) war das Staubevent, welches während der Messungen in 2014 stattfand, stärker ausgeprägt. Hier wird der mittlere Beitrag von Staub zur  $PM_{10-2,5}$ -Konzentration auf ca.  $10 \mu g m^{-3}$  abgeschätzt, wohingegen während der Messungen in 2013 dieser Beitrag im Mittel bei nur  $2,4 \mu g m^{-3}$  lag.

Wird die Ausprägung des Staubevents basierend auf absoluten  $PM_{10}$ -Konzentrationen und unter Berücksichtigung des Hintergrunds bewertet, war das Staubevent während DIAPASON2013 im Vergleich zu DIAPASON2014 stärker ausgeprägt ( $17$  statt  $11 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Diese Ergebnisse spiegeln die Beobachtungen aus der Studie von Gobbi et al. (2013) wider, in der von  $PM_{10}$ -Konzentrationen im Bereich  $12 - 16 \mu\text{g m}^{-3}$  während Staub-Advektionen in den Jahren 2001-2004 berichtet wird. Auch wenn es während der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen in beiden Jahren nicht zu einer Überschreitung der von der EU festgelegten  $PM_{10}$ -Grenzwerte (s. Abschnitt 2) kam, zeigt sich hier der Einfluss weit entfernter Partikelquellen auf lokale Partikelkonzentrationen.

#### **4.4.1 Einfluss der Staubadvektionen auf die chemische Zusammensetzung der nicht-refraktären $PM_1$ -Fraktion**

Der Datensatz der MoLa-Messungen enthält keine direkten Informationen über die chemischen Eigenschaften des Mineralstaubs. Anhand der AMS-Daten wurde jedoch überprüft, ob das Auftreten der Staubpartikel einen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der nicht-refraktären Partikel  $< 1\mu\text{m}$  hat. Beispielsweise könnten leicht flüchtige organische Verbindungen aus der  $PM_1$ -Fraktion reduziert werden, dadurch dass diese verdampfen und anschließend auf dem Mineralstaub kondensieren (Umverteilungseffekt, engl. *redistribution*) und somit in einem anderen Partikelgrößenbereich zu finden sind (Falkovich et al., 2004). Somit wäre eine Abreicherung der organischen Fraktion in den AMS-Daten während der Staubadvektionen denkbar. Auch sollte untersucht werden, ob sich der Luftmassenwechsel (Abbildung 20), welcher das Ende des Staubevents während DIAPASON2013 bedingte, in der chemischen Zusammensetzung der Partikel bemerkbar macht.

In Abbildung 25 ist die chemische Zusammensetzung der nicht-refraktären  $PM_1$ -Fraktion für „dust“ und „no dust“ Perioden während DIAPASON2013 und DIAPASON2014 gezeigt. Für die Messungen aus dem Jahr 2013 zeigen sich Unterschiede in den absoluten Konzentrationen. Konsistent mit den Ergebnissen der optischen Messungen mit dem EDM und der Partikelmassenverteilung gemessen mit dem APS (s. Abbildung 24 und Tabelle 4.7) lagen während der Staub-Advektion höhere  $PM_1$ -Konzentrationen vor. Diese höhere  $PM_1$ -Konzentration während der Staubadvektion könnte durch die eher kontinental geprägte Luftmassenherkunft bedingt sein (Abbildung 20). Die nach dem Zeitraum des Staubevents

ankommenden Luftmassen hatten lange Aufenthaltszeiten über dem Atlantik und sind dadurch weniger durch kontinentale Emissionen geprägt. Die relative Zusammensetzung der Partikel ist jedoch in beiden Jahren nahezu gleich während der „dust“ und „no dust“ Perioden. Somit hatten die Staubevents und auch der für 2013 beschriebene Luftmassenwechsel offenbar keinen signifikanten Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der nicht-refraktären PM<sub>1</sub>-Fraktion.

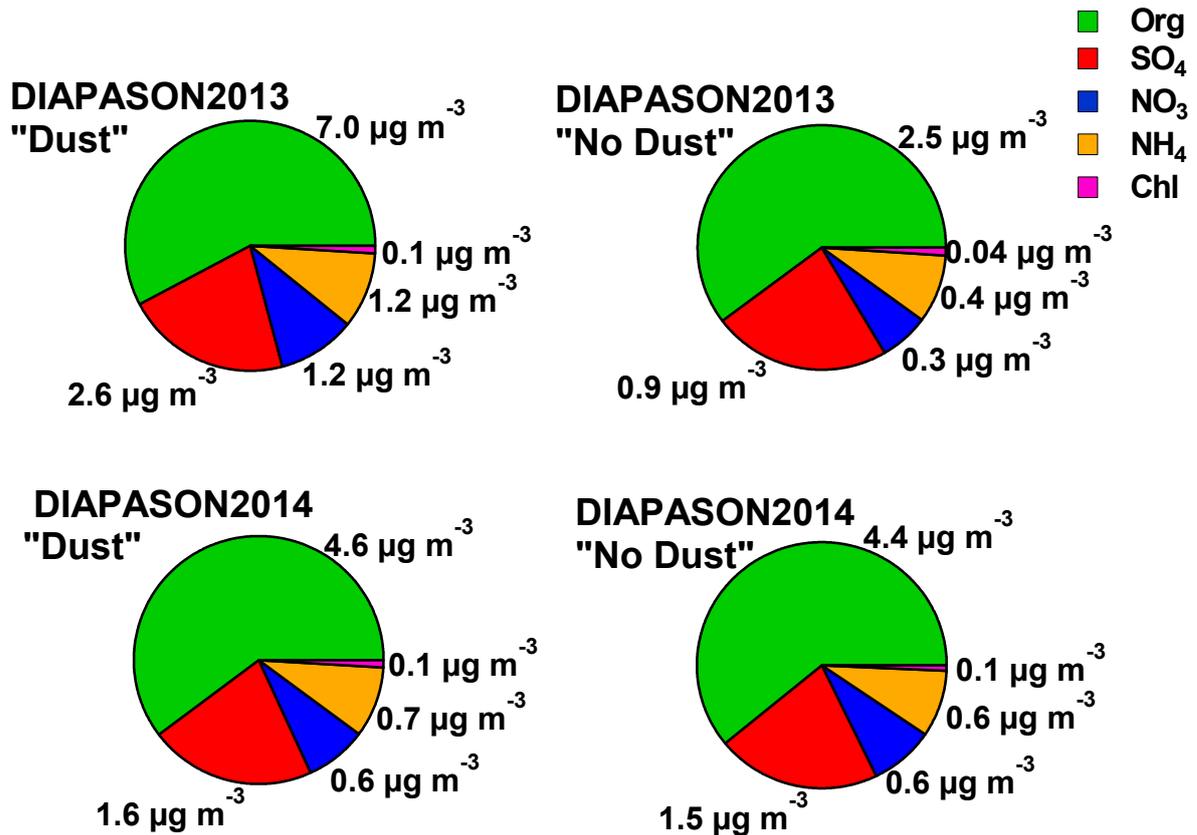


Abbildung 25: Vergleich der mittleren chemischen Zusammensetzung der nicht-refraktären PM<sub>1</sub>-Fraktion während "dust" (links) und "no dust" (rechts) Zeiträumen für DIAPASON2013 (oben) und DIAPASON2014 (unten).

Um auszuschließen, dass Unterschiede der meteorologischen Bedingungen potentielle Unterschiede der Partikelzusammensetzung kompensiert haben, wurden meteorologische Parameter für die Intervalle „dust“ und „no dust“ getrennt voneinander für beide Jahre betrachtet (Tabelle 4.8). Nur während DIAPASON2013 lassen sich geringe Unterschiede in der lokalen Windrichtung, Windgeschwindigkeit und im Luftdruck beobachten. Während der „dust“-Periode ist die dominierende Windrichtung Südost, während der „no dust“ Periode dominieren Winde mit erhöhten Geschwindigkeiten aus Süden. Generell sind die Unterschiede jedoch nicht stark ausgeprägt und es wird davon ausgegangen, dass die

Beobachtung der vergleichbaren chemischen Zusammensetzungen nicht durch Kompensationseffekte hervorgerufen wurde. Somit wird vermutet, dass bei solch wenig ausgeprägten Staubadvektionen Umverteilungseffekte zumindest keinen signifikanten Einfluss auf das lokale nicht-refraktäre PM<sub>1</sub>-Aerosolgemisch haben.

Tabelle 4.8: Meteorologische Variablen gemittelt über "dust" und "no dust" Zeiträume für DIAPASON2013 und DIAPASON2014 inklusive der Standardabweichungen. Zusätzlich sind in Klammern mittlere Tagestiefst- und -höchstwerte (Min/Max) gezeigt.

|                                 | DIAPASON2013            |                        | DIAPASON2014            |                         |
|---------------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                                 | Dust                    | No dust                | Dust                    | No dust                 |
| Lokale Windrichtung*            | SE                      | S                      | SW                      | SW                      |
| Windgeschw. / m s <sup>-1</sup> | 1,5 ± 0,8<br>(0,3/3,3)  | 2,7 ± 1,6<br>(0,5/6,7) | 2,4 ± 1,5<br>(0,3/5,5)  | 2,6 ± 1,7<br>(0,4/6,7)  |
| Temperatur / °C                 | 18 ± 3<br>(14/22)       | 17 ± 3<br>(13/21)      | 20 ± 3<br>(15/24)       | 18 ± 3<br>(13/23)       |
| Druck / hPa                     | 1007 ± 3<br>(1006/1009) | 997 ± 8<br>(994/1001)  | 1004 ± 2<br>(1002/1005) | 1001 ± 2<br>(1000/1002) |
| Rel. Luftfeuchte / %            | 80 ± 11<br>(60/90)      | 76 ± 10<br>(57/90)     | 61 ± 15<br>(44/82)      | 61 ± 16<br>(37/82)      |

\* Windrichtung mit der größten relativen Häufigkeit.

## 4.5 Sekundäres und gealtertes Aerosol: Charakteristika und saisonale Unterschiede

Der Einfluss der meteorologischen Bedingungen hat sich besonders in den Charakteristika des auf sekundären Ursprung hindeutenden Aerosols bemerkbar gemacht. Während der Messkampagnen im Frühling gab es zum einen Hinweise für die Neubildung von Partikeln (engl. *new particle formation*, NPF) und zum anderen konnte mittels PMF gegenüber den Ergebnissen aus den Herbst-Kampagnen ein zusätzlicher Faktor, der auf SOA hindeutet, abgetrennt werden. In den folgenden zwei Abschnitten werden diese Beobachtungen beschrieben und diskutiert.

### 4.5.1 Partikelneubildung in urbaner Umgebung

Wie bereits in Kapitel 2 angesprochen, können sich bei geeigneten Bedingungen durch die Oxidation von Vorläufergasen und Kondensation der entstehenden weniger flüchtigen Substanzen sekundäre Partikel bilden. In den letzten Jahren wurde in zahlreichen Studien die Neubildung von Partikeln auch in urbanen Regionen beobachtet (z.B. Alam et al., 2003; Brines et al., 2015; Minguillon et al., 2015; Shi et al., 2001; Zhang et al., 2004a). Es zeigte sich, dass ein Anstieg der Partikelanzahlkonzentration (PNC) am frühen Nachmittag charakteristisch für sogenannte NPF-Events ist (Reche et al., 2011).

Die Untersuchung solcher NPF-Events ist häufig jedoch nur sehr eingeschränkt möglich, da sich das Messinstrument mit dem Luftpaket bewegen müsste (Lagrange'sche Messung), um das Anwachsen der Partikel zu verfolgen. Die Beobachtung von NPF-Events während stationärer Messungen ist somit oft beeinflusst durch Unterschiede in den zu unterschiedlichen Zeiten ankommenden Luftpaketen. Mit den in MoLa enthaltenen Messinstrumenten lassen sich Partikelanzahlgrößenverteilungen ab einem Partikeldurchmesser von ca. 6 nm messen. Die frisch entstandenen Partikel sind jedoch kleiner (Holmes, 2007) als der zugängliche Größenbereich des Instruments und somit können nur bereits weiter angewachsene Partikel detektiert werden.

Zur Untersuchung potentieller NPF-Events wurden die Verläufe der mit dem FMPS aufgenommenen Größenverteilungen der Partikelanzahlkonzentration genauer inspiziert. In Abbildung 26 sind die mittleren Tagesgänge der größen aufgelösten und der totalen

Partikelanzahlkonzentration (PNC) für jede Kampagne dargestellt. Während der Messungen in Okt/Nov 2013 (Abbildung 26, links) wurden maximale PNCs ausschließlich während der typischen Hauptverkehrszeiten am Morgen und Abend beobachtet. In den Mai/Juni 2014 Messungen ist ein zusätzliches Maximum um 13 - 15 Uhr (DIAPASON2014) bzw. 14 - 15 Uhr (POPE2014) sichtbar (Abbildung 26, rechts). Auch zeigen sich Unterschiede zwischen den Messungen im Vorort (DIAPASON) und denen in der Innenstadt (POPE). Während die PNCs im Anschluss an den morgendlichen Berufsverkehr im Vorort wieder auf ein vergleichbares Konzentrationsniveau sinken, wie es auch vor dem Berufsverkehr herrschte, bleiben die Konzentrationen in der Innenstadt erhöht. Dies resultiert vermutlich aus den höheren Hintergrundkonzentrationen aufgrund der höheren Verkehrsdichte in der Innenstadt. Es zeigt sich, dass die PNCs während Okt/Nov 2013 im Vergleich zu Mai/Juni 2014 generell erhöht waren. Diese Beobachtung wurde bereits in Abschnitt 4.3.2 diskutiert. Im Folgenden wird das Auftreten eines PNC-Maximums am frühen Nachmittag während der Mai/Juni 2014 Messungen näher untersucht.

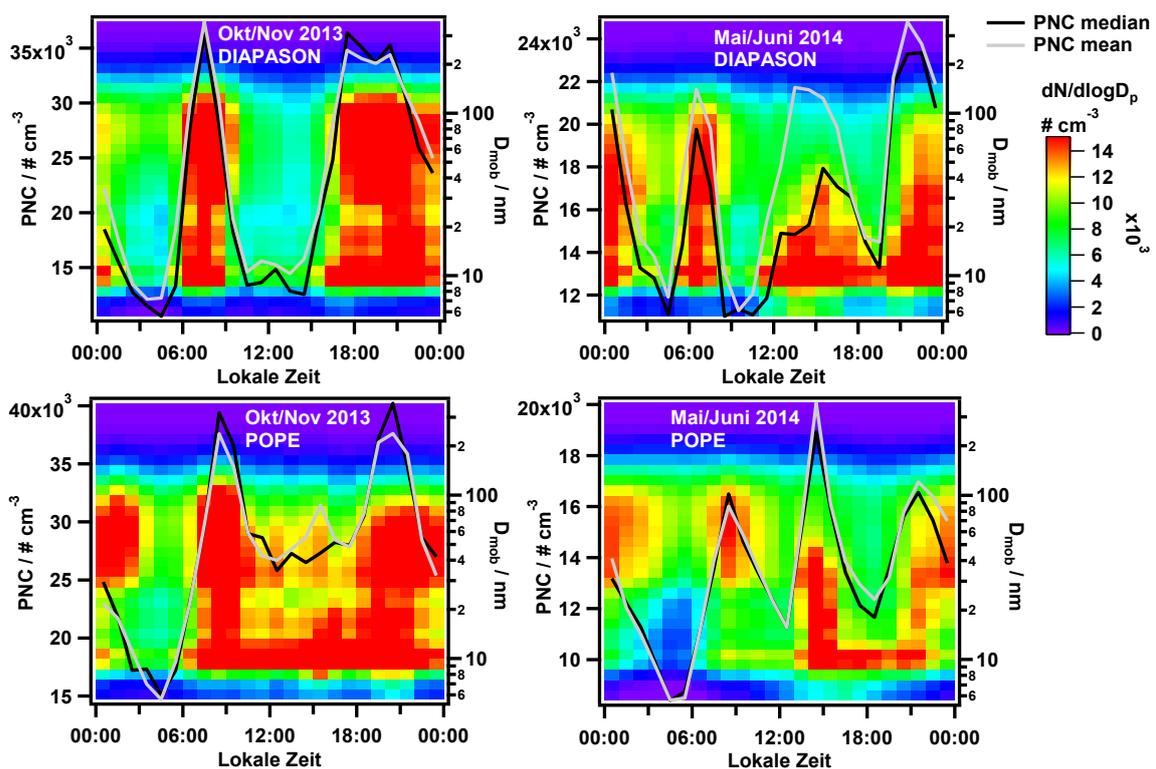


Abbildung 26: Mittlere Tagesgänge der Partikelanzahlkonzentration (PNC) und der Partikelanzahlverteilung für DIAPASON- (oben) und POPE- (unten) Messungen in 2013 (links) und 2014 (rechts). Die Größenverteilung der Partikelanzahlkonzentration (farbkodiert für  $dN/d\log D_p$ ) ist auf der rechten Achse für den Mobilitätsdurchmesser  $D_{\text{mob}}$  dargestellt. Der „PNC mean“ (arithmetisches Mittel, grau) und der „PNC median“ (Median, schwarz) sind gezeigt (linke Achse).

Mittlere Größenverteilungen der PNC für den Zeitraum der maximalen PNC am frühen Nachmittag wurden jeweils für DIAPASON2014 und POPE2014 berechnet (Abbildung 27, durchgezogene Linien). Zusätzlich wurde die mittlere Partikelanzahlgrößenverteilung für einen als Hintergrund definierten Zeitraum (10 - 11 Uhr), der jeweils kurz vor dem Anstieg der PNC am Mittag liegt, berechnet (Abbildung 27, gestrichelte Linien). Im Vergleich zum Hintergrund ist während der Mittagszeit (gekennzeichnet als NPF) eine deutliche Erhöhung der Partikelmode bei Durchmessern von 7 - 15 nm zu beobachten. Dieses Auftreten ultrafeiner Partikel am frühen Nachmittag, wenn Verkehrsemissionen typischerweise ein lokales Minimum erreicht haben und somit nicht verantwortlich für die erhöhten PNCs sind, wurde bereits in urbanen Regionen mit hoher Sonneneinstrahlung beobachtet und in Verbindung mit Partikelneubildung gebracht (Brines et al., 2015; Minguillon et al., 2015; Reche et al., 2011). Anders als bei DIAPASON2014 tritt in der NPF-Partikelgrößenverteilung von POPE2014 eine weitere Mode bei größeren Durchmessern ( $D_p \sim 15 - 50$  nm) auf, die vermutlich durch erhöhte Hintergrundkonzentrationen in der Innenstadt hervorgerufen wird.

Für die mittleren Tagesgänge der mit dem CPC (Kondensationskeimzähler) gemessenen totalen PNCs wird in der Abbildung 26 sowohl das arithmetische Mittel („PNC mean“, grau) als auch der Median („PNC median“, schwarz) dargestellt. Während der POPE2014-Messungen liegt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen „PNC mean“ und „PNC median“ vor ( $R^2 = 0,97$ ). Dies deutet auf eine geringe Variabilität der PNC zwischen den einzelnen Tagen hin. Auch während der Mittagszeit liegt diese hohe Übereinstimmung vor, was auf ein tägliches Stattfinden der NPF-Events schließen lässt. Des Weiteren konnte in der gesamten Zeitreihe der größen aufgelösten und totalen PNC an jedem einzelnen Tag ein Maximum am frühen Nachmittag festgestellt werden. Es wurde untersucht, ob die Zigarettenemissionen, die auch zur Mittagszeit ihr Maximum erreichen, einen Beitrag zu diesen Beobachtungen leisten. Dies ließ sich jedoch ausschließen, da kein Unterschied zwischen den Tagesgängen der PNC an Werktagen (mit Zigarettenemissionen) und dem Wochenende (keine Zigarettenemissionen) festgestellt werden konnte. Somit liegt es nahe, dass es während der Mai/Juni 2014 Messungen in der Innenstadt von Rom jeden Mittag zur Bildung neuer Partikel kam.

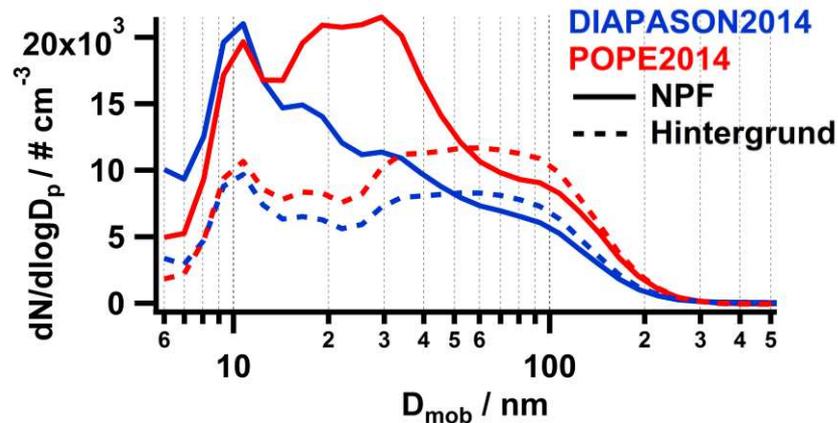


Abbildung 27: Mittlere Partikelanzahlgrößenverteilung ( $dN/d\log D_p$ ) für den Zeitraum maximaler PNC am frühen Nachmittag (DIAPASON2014: 13-15 Uhr, POPE2014: 14-15 Uhr, durchgezogene Linien) und während Hintergrundbedingungen (10-11 Uhr, gestrichelte Linien) für DIAPASON2014 (blau) und POPE2014 (rot) gemessen mit dem FMPS.  $D_{\text{mob}}$ : Mobilitätsdurchmesser.

Anderes wurde bei den DIAPASON2014-Messungen beobachtet. Die Tagesgänge von „PNC mean“ und „PNC median“ zeigen deutliche Unterschiede während des frühen Nachmittags (Abbildung 26). Diese Diskrepanz deutet auf eine hohe Variabilität der PNC zu dieser Tageszeit hin. Eine Untersuchung der gesamten Zeitreihe der größen aufgelösten und der totalen PNC zeigt, dass es nicht an jedem Tag zur Bildung neuer Partikel am frühen Nachmittag kam. Dies ist vermutlich bedingt durch Unterschiede in den herrschenden meteorologischen Bedingungen und/oder bereits vorhandener Partikeloberflächen, welche die Partikelneubildung unterdrücken können (z. B. Kulmala und Kerminen, 2008). Um einen möglichen Einfluss der meteorologischen Bedingungen auf die Partikelneubildung zu untersuchen, wurden alle Messtage während DIAPASON2014 in „NPF“ und „nicht-NPF“ Tage eingeteilt. Dazu wurden jeweils die mittleren PNCs für einen Hintergrund-Zeitraum (10 - 11 Uhr,  $\text{PNC}_{\text{bg}}$ ) mit den PNCs in jenem Zeitraum, in dem typischerweise die NPF beobachtet wurden (11 - 16 Uhr,  $\text{PNC}_{\text{nuc}}$ ), verglichen. Empirisch wurde ein Kriterium entwickelt, das die Klassifizierung der Tage in „NPF“ und „nicht-NPF“ erlaubt: Tage an denen Partikelneubildung beobachtet wurde, zeigen ein Verhältnis der Partikelanzahlkonzentrationen  $\text{PNC}_{\text{nuc}}/\text{PNC}_{\text{bg}} \geq 1,5$ , wohingegen Tage an denen keine signifikante Neubildung von Partikeln detektiert wurde  $\text{PNC}_{\text{nuc}}/\text{PNC}_{\text{bg}} \leq 1$  aufweisen. Alle anderen Tage ( $1 < \text{PNC}_{\text{nuc}}/\text{PNC}_{\text{bg}} < 1,5$ ) gelten als „undefiniert“. Um sicherzustellen, dass die beobachtete Zunahme der Partikelanzahlkonzentration an „NPF“-Tagen auch tatsächlich in Verbindung mit einem Konzentrationsanstieg von Partikeln mit geringen Durchmessern ( $D_p \leq 25 \text{ nm}$ ) steht, wurden zusätzlich die größen aufgelösten Partikelanzahlkonzentrationen

überprüft. Ein Tag (24.05.16), der fälschlicherweise anhand der Definition als „NPF“-Tag klassifiziert worden wäre, wurde daraufhin in die Gruppe der „undefinierten“ Tage sortiert. Insgesamt wurden auf diese Weise sechs Tage als „NPF“, sechs Tage als „undefiniert“ und zwei Tage als „nicht-NPF“ eingestuft.

Für verschiedene Variablen, die womöglich einen Einfluss auf das Auftreten dieser NPF-Events haben, wurden Mittelwerte über den Zeitraum 10 bis 16 Uhr (typische Beobachtungszeitraum der Partikelneubildung plus eine vorangegangene Stunde) gebildet und anschließend basierend auf der Klassifizierung je ein Gesamtmittelwert für NPF und nicht-NPF Tage berechnet (Tabelle 4.9). NPF Tage zeichnen sich im Vergleich zu nicht-NPF Tagen durch leicht erhöhte Temperaturen, Sonneneinstrahlung, Ozonkonzentration und niedrige relative Feuchte aus. Die Assoziation von NPF-Events mit erhöhter Sonneneinstrahlung (Pikridas et al., 2015; Shi et al., 2001), niedriger relativer Feuchte (Kulmala und Kerminen, 2008) und erhöhten Ozonkonzentrationen (Harrison et al., 2000) deckt sich mit denen aus anderen Studien. Das Vorhandensein von Staubpartikeln scheint während unserer Studie (DIAPASON2014) keinen negativen Einfluss auf die Partikelneubildung gehabt zu haben. Von den als NPF klassifizierten Tagen lagen 3 Tage (50 %) innerhalb des Saharastaub-Zeitraums, jedoch keiner von den nicht-NPF Tagen. Generell lässt sich basierend auf diesen Messungen der Effekt, dass präexistierende Partikeloberflächen die Partikelneubildung reduzieren, der in vielen Studien gezeigt wurde (z. B. Kerminen et al., 2001), nicht beobachten. Während Perioden, die als nicht-NPF klassifiziert wurden, war die vorhandene Partikeloberfläche sogar kleiner als während NPF-Perioden. Offenbar sind hier die Unterschiede in vorhandener Partikeloberfläche während NPF und nicht-NPF Perioden nicht ausgeprägt genug, um einen signifikanten Effekt auszulösen.

Im Unterschied zu der Studie von Zhang et al. (2004a) konnte hier keine Beziehung zwischen NPF-Events und erhöhten Sulfat-, Nitrat- und Ammoniumkonzentrationen nachgewiesen werden. Jedoch konnten während der NPF-Perioden leicht erhöhte Organikkonzentrationen beobachtet werden, die auf einen Anstieg der auf SOA hindeutenden Spezies (SV-OOA, LV-OOA) zurückzuführen sind. Eine genauere Untersuchung der Konzentrationen von SV-OOA und LV-OOA zeigt jedoch, dass an NPF-Tagen generell die Konzentrationen dieser Spezies erhöht waren und nicht nur während des typischen Zeitraums der Partikelneubildung. Die Tagesgänge beider PMF-Faktoren zeigen zwar ein lokales Maximum während der Mittagszeit (s. Abschnitt 4.5.2), es ist aber kein signifikanter Unterschied zwischen den Tagesgängen für NPF und nicht-NPF Tage sichtbar. Basierend auf den beobachteten Änderungen der

Partikelgrößenverteilung wurde abgeschätzt wie groß der Massenbeitrag der frisch gebildeten Partikel während der DIAPASON2014-Messungen war. Hier zeigte sich, dass diese Partikel weniger als 1 % zu PM<sub>1</sub> beitragen. Somit ist es nicht überraschend, dass die NPF-Events keinen signifikanten Einfluss auf die mit dem AMS gemessene chemische Partikelzusammensetzung haben.

Tabelle 4.9: Übersicht von Variablen, die Hinweise auf Unterschiede der atmosphärischen Bedingungen liefern. Es wurde jeweils über Tage gemittelt, die als „NPF“, „nicht-NPF“ und als „undefiniert“ klassifiziert wurden. Zusätzlich sind die Kriterien zur Klassifizierung der Tage gezeigt. Für jeden Tag und jede Variable wurde der Mittelwert über den Zeitraum 10-16 Uhr berechnet und abhängig der jeweiligen Klassifizierung wurde ein Gesamtmittelwert mit zugehöriger Standardabweichung<sup>a</sup> bestimmt. Zur leichteren Orientierung werden Maximalwerte in Rot und Minimalwerte in Grün dargestellt.

|  | <b>NPF</b>                    | <b>undefiniert</b>             | <b>Nicht-NPF</b>            |
|--|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| <b>Klassifizierung</b>                                     | $PNC_{nuc}/PNC_{bg} \geq 1,5$ | $1 < PNC_{nuc}/PNC_{bg} < 1,5$ | $PNC_{nuc}/PNC_{bg} \leq 1$ |
| <b>Anzahl Tage</b>   | 6                             | 6                              | 2                           |
| <b>Regen<sup>b</sup> / mm</b>                              | 0 (0)                         | 0,7 (1)                        | 2,3 (1)                     |
| <b>Tage mit Staub</b>                                      | 3                             | 3                              | 0                           |
| <b>Total PNC / 10<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup></b>          | 25 ± 9                        | 13 ± 3                         | 12 (11; 13)                 |
| <b>Temperatur / ° C</b>                                    | 23 ± 2                        | 22 ± 2                         | 20 (20; 20)                 |
| <b>Rel. Feuchte / %</b>                                    | 43 ± 6                        | 46 ± 9                         | 56 (53; 59)                 |
| <b>Strahlung / W m<sup>-2</sup></b>                        | 780 ± 80                      | 700 ± 190                      | 670 (522; 810)              |
| <b>O<sub>3</sub> / ppb</b>                                 | 54 ± 4                        | 47 ± 6                         | 48 (48; 49)                 |
| <b>Organik / µg m<sup>-3</sup></b>                         | 3,9 ± 2,4                     | 3,6 ± 1,0                      | 2,9 (1,3; 4,6)              |
| <b>SV-OOA / µg m<sup>-3</sup></b>                          | 0,9 ± 0,6                     | 0,8 ± 0,3                      | 0,7 (0,2; 1,2)              |
| <b>LV-OOA / µg m<sup>-3</sup></b>                          | 1,8 ± 0,9                     | 1,6 ± 0,5                      | 1,4 (0,8; 2,1)              |
| <b>NO<sub>3</sub> / µg m<sup>-3</sup></b>                  | 0,30 ± 0,17                   | 0,29 ± 0,12                    | 0,38 (0,20; 0,56)           |
| <b>SO<sub>4</sub> / µg m<sup>-3</sup></b>                  | 1,61 ± 0,42                   | 1,47 ± 0,39                    | 1,67 (1,33; 2,01)           |
| <b>NH<sub>4</sub> / µg m<sup>-3</sup></b>                  | 0,58 ± 0,21                   | 0,54 ± 0,15                    | 0,59 (0,41; 0,77)           |
| <b>Partikeloberfläche / µm<sup>2</sup> cm<sup>-3</sup></b> | 19 ± 11                       | 25 ± 19                        | 15 (15; 15)                 |

<sup>a</sup> Da nur 2 Tage als nicht-NPF Tage klassifiziert wurden, werden hier statt der Standardabweichung beide Einzelwerte in Klammern angegeben, die in den Mittelwert eingegangen sind.

<sup>b</sup> Akkumulierte Regenmenge (10 - 16 Uhr). Anzahl an Regentagen in Klammern.

Generell muss festgestellt werden, dass die Datenmenge nicht ausreichend ist, um die treibenden Kräfte der Partikelneubildung statistisch hinreichend robust zu untersuchen. Die Beobachtung, dass an beiden Messorten ausschließlich in den Messungen während Mai/Juni eine Konzentrationserhöhung kleiner Partikel am frühen Nachmittag stattgefunden hat, liefert

jedoch deutliche Hinweise für eine Beziehung zwischen NPF-Events und meteorologischen Bedingungen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Partikelneubildung in Rom durch erhöhte Temperaturen und Sonneneinstrahlung gesteuert wurde. Auch während der MEGAPOLI-Messungen in Paris wurden NPF-Events ausschließlich im Sommer beobachtet (Pikridas et al., 2015). Eine weitere mögliche Abhängigkeit lässt sich aus dem Vergleich der Häufigkeiten der NPF-Events in der Innenstadt (POPE2014) und dem Vorort (DIAPASON2014) ableiten. Während im Vorort nur an 43 % der Messtage NPF-Events beobachtet wurden, traten diese in der Innenstadt täglich auf. Dies könnte zum Beispiel auf höhere Konzentrationen von Vorläuferspezies hindeuten und/oder durch die höheren Temperaturen (Tabelle 4.5) in der Innenstadt hervorgerufen worden sein.

Auch in einer Langzeitstudie von Costabile et al. (2010), die in der Umgebung von Rom durchgeführt wurde, wurden besonders im Frühjahr erhöhte Konzentrationen gealterter Partikel aus der Nukleationsmode (bis zu 30 nm) beobachtet. Hier zeigte sich eine Abhängigkeit von der Windrichtung: NPF-Events wurden nur beobachtet, wenn der Messort in der Abluftfahne von Rom lag (Brines et al., 2015). Im Gegensatz dazu konnte für die DIAPASON2014-Messungen kein Zusammenhang zwischen Windrichtung und dem Auftreten von NPF-Events gefunden werden. Während der NPF-Perioden lag der Messort Tor Vergata nicht windabwärts von Rom. Es wird vermutet, dass im Vergleich zu der stärker abgelegenen Messumgebung in der Studie von Costabile et al. (2010), die auch als regionale Hintergrundmessstation bezeichnet wird, in Tor Vergata höhere Konzentrationen an Vorläufergasen vorlagen und somit das Auftreten von NPF-Events hauptsächlich von lokalen meteorologischen Bedingungen abhängt.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass saisonbedingte Unterschiede einen erheblichen Einfluss auf die Entstehung von Partikeln ausüben. Nur während der Messungen in Mai/Juni, jedoch nicht während derer in Okt/Nov, konnten Anzeichen von NPF-Events festgestellt werden. Zusätzlich zeigte sich ein Unterschied in der Häufigkeit des Auftretens dieser NPF-Events abhängig von der Messumgebung. Während in der Innenstadt NPF-Events jeden Mittag beobachtet wurden, traten diese nur an 43 % der Messtage im Vorort auf, was vermutlich durch unterschiedliche Vorläuferspezies-Konzentrationen bedingt ist.

### **4.5.2 Zusammensetzung der sekundären organischen Aerosolfraktion**

In Abschnitt 4.5.1 wurde bereits die Beobachtung einer meteorologisch bedingten Beeinflussung der sekundären Aerosolfraktion diskutiert, die sich durch Partikelneubildung während der Mai/Juni Messungen andeutete. Einen weiteren Hinweis auf saisonal bedingte Unterschiede der Eigenschaften der Partikel liefert die PMF-Analyse der organischen Aerosolfraktion. Für alle durchgeführten Kampagnen wurden Faktoren gefunden, die auf das Vorhandensein von SOA hindeuten. Aus den Daten der Messungen im Herbst (DIAPASON2013, POPE2013) konnte jeweils ein Faktor (OOA) separiert werden, der SOA zugeordnet wird, während für die Frühjahrmessungen (DIAPASON2014, POPE2014) jeweils zwei (SV-OOA, LV-OOA) unterschiedliche auf SOA hindeutende Faktoren abgetrennt werden konnten. In Abschnitt 4.2.3.1 wurden die spezifischen Merkmale der Massenspektren dieser Faktoren (OOA, LV-OOA, SV-OOA) bereits ausführlich erläutert. Im Folgenden werden die Eigenschaften dieser Aerosoltypen beleuchtet und die saisonalen Unterschiede diskutiert.

Kampagnenspezifische mittlere OOA-Beiträge lagen während der Messungen in Rom im Bereich 42 - 76 % (Abbildung 22). Die Beobachtungen, dass die Zusammensetzung der SOA-Fraktion durch meteorologische Bedingungen beeinflusst wird, wurden auch an anderen Messorten gemacht. Beispielsweise wurde während der MEGAPOLI Wintermessung in Paris ebenfalls nur ein OOA-Faktor gefunden (Crippa et al., 2013a), während der Messungen am gleichen Ort jedoch im Sommer konnten auch SV-OOA und LV-OOA separiert werden (Crippa et al., 2013b). Diese Beobachtung ist damit zu erklären, dass im Sommer typischerweise ein größerer dynamischer Bereich der Temperatur, der Ozonkonzentration und der Sonnenstrahlung existiert, der eine größere Variabilität im Oxidationsgrad von OOA begünstigt (Jimenez et al., 2009). Generell soll an dieser Stelle wiederholt darauf hingewiesen werden, dass es sich bei OOA, SV-OOA und LV-OOA nicht um unterschiedliche Aerosoltypen handelt, sondern alle drei Faktoren je einen Oxidationsgrad aus einem Kontinuum oxidierteter Aerosolspezies beschreiben. Zu jeder Jahreszeit existiert ein Gemisch unterschiedlich stark gealterter Aerosole. Dies zeigt sich bevorzugt in der wärmeren Jahreszeit, wenn die meteorologischen Bedingungen schnellere und effizientere Oxidationsprozesse von Vorläufersubstanzen ermöglichen, wodurch es zu erhöhten

Konzentrationen frisch gebildeter Partikel aus der lokalen Umgebung kommen und ein weiterer Faktor (SV-OOA) abgetrennt werden kann.

Wie bereits erläutert (Abschnitt 4.2.3.1), ist ein markantes Unterscheidungsmerkmal der beiden Faktoren SV-OOA und LV-OOA unterschiedliche Anteile von f43 und f44. Abbildung 28 zeigt die Auftragung von f44 gegen f43 für alle OOA-Faktoren, die während der vier Kampagnen identifiziert wurden. Zusätzlich ist mit gestrichelten Linien ein Bereich angedeutet, in den, basierend auf einer Vielzahl an atmosphärischen Messungen, OOA-Faktoren typischerweise fallen (gemäß Ng et al., 2010).

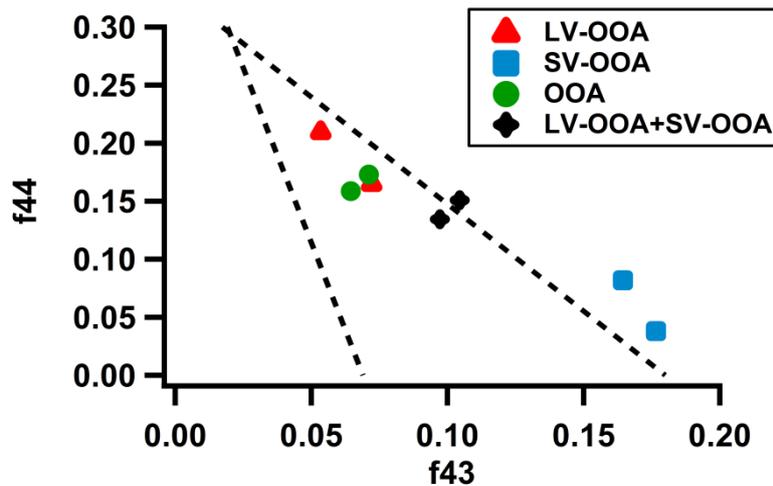


Abbildung 28: Auftragung von f44 gegen f43 für alle OOA-Faktoren, die durch die PMF-Analyse der organischen Aerosolfraktion während aller durchgeführten Messkampagnen erhalten wurden. OOA (grün) wurde während DIAPASON2013 und POPE2013, SV-OOA (blau) und LV-OOA (rot) während DIAPASON2014 und POPE2014 erhalten. Zusätzlich wird eine Kombination aus LV-OOA und SV-OOA (schwarz) gezeigt. Die gestrichelten Linien definieren den Bereich in dem typischerweise OOA-Spezies aus Umgebungsluftmessungen gefunden werden (gemäß Ng et al., 2010).

Es zeigt sich, dass LV-OOA (rot; aus DIAPASON2014 und POPE2014) und OOA (grün; aus DIAPASON2013 und POPE2013) ähnliche Anteile von f44 und f43 aufweisen, was auf Ähnlichkeiten bezüglich des Oxidationsgrads hindeutet. Beide liegen in einem Bereich mit relativ hohen f44- (ca. 0,16 – 0,21) und eher niedrigen f43- (ca. 0,05 – 0,07) Anteilen. Dies spricht für ein hohes Maß an Oxidation und somit ein stark gealtertes Aerosol. Im Gegensatz dazu ist SV-OOA (blau; aus DIAPASON2014 und POPE2014) bei niedrigen f44- (ca. 0,04 – 0,08) und sehr hohen f43- (0,16 – 0,18) Anteilen angesiedelt, was auf ein eher frisches, weniger oxidiertes Aerosol hindeutet. Die Tatsache, dass die beiden SV-OOA Faktoren außerhalb des angedeuteten Dreiecks liegen, könnte als Hinweis auf ein besonders frisches Aerosol gewertet werden, jedoch würde dies vermutlich zu einer Überinterpretation der PMF-

Lösungen führen. Höchstwahrscheinlich zeigt sich darin eher die Unsicherheit der Analysemethode bzw. die Variabilität der Ergebnisse unterschiedlicher Messungen. Um den Oxidationsgrad der gesamten OOA-Fraktion gemessen in Herbst und Frühjahr vergleichen zu können, wurden die beide Faktoren LV-OOA und SV-OOA zu einem gemeinsamen Faktor kombiniert (LV-OOA+SV-OOA, schwarz). Hier zeigt sich im Vergleich zu OOA ein höherer  $f_{43}$  Anteil und somit kann gefolgert werden, dass während der DIAPASON2014 und POPE2014 Messungen ein größerer Anteil eines frischeren, weniger oxidierten Aerosols vorlag als während der Messungen im Herbst (DIAPASON2013, POPE2013).

Neben Unterschieden in der Zusammensetzung der SOA-Fraktion, die sich durch Unterschiede der  $f_{44}$ - und  $f_{43}$ -Verhältnisse der LV-, SV- und OOA-Faktoren andeuten, können anhand der Tagesgänge (Abbildung 29) der Faktoren-Konzentrationen auch unterschiedliche Dynamiken festgestellt werden. Die OOA-Faktoren zeigen wie erwartet keinen spezifischen Tagesgang (Abbildung 29, grün), da sich vermutlich in der näheren Umgebung keine ihrer Quellen befinden. Diese Beobachtung unterstreicht den gealterten Charakter des Aerosols und lässt vermuten, dass dieses Aerosol eher regionalen, also weiter entfernten Ursprungs ist. Die Faktoren LV-OOA (rot) und SV-OOA (blau) aus DIAPASON2014 (Abbildung 29, mittig) und POPE2014 (Abbildung 29, unten) lassen einen gering ausgeprägten Tagesgang erahnen. Für LV-OOA zeigt sich eine schwache Konzentrationserhöhung (hauptsächlich in POPE2014) am Nachmittag, vermutlich angetrieben durch verstärkte photochemische Oxidation in der Atmosphäre, während SV-OOA eher in der Nacht erhöht ist. Diese Antikorrelation der SV-OOA Konzentration mit der Lufttemperatur könnte darauf hinweisen, dass die Variation von SV-OOA durch ein thermodynamisches Gleichgewicht angetrieben wird und es bei geringeren Temperaturen zur vermehrten Kondensation der Substanzen kommt (Gas/Partikel-Partitionierung, s. Abschnitt 2) (Wang et al., 2016). Ähnliche Tagesgänge von LV-OOA und SV-OOA wurden z. B. auch in Crippa et al. (2014) und Wang et al. (2016) beobachtet. Die Tatsache, dass LV-OOA und OOA zwar ein ähnliches Oxidationslevel (Abbildung 28), jedoch unterschiedliche Tagesgang-Profile aufweisen, zeigt wahrscheinlich die Unsicherheit der PMF-Analyse, könnte aber auch ein Resultat der stärkeren Photochemie im Frühjahr sein. Wie bereits weiter oben beschrieben, symbolisiert jeder Faktor einen Extremwert aus einem Kontinuum an unterschiedlichen Oxidationslevels. Im Falle der Messungen aus 2013, in denen nur ein einziger OOA-Faktor abgetrennt werden konnte, ist vermutlich der Tagesgang stärker

„verwischt“ als während der Messungen in 2014, in denen zwei OOA-Faktoren abgetrennt wurden.

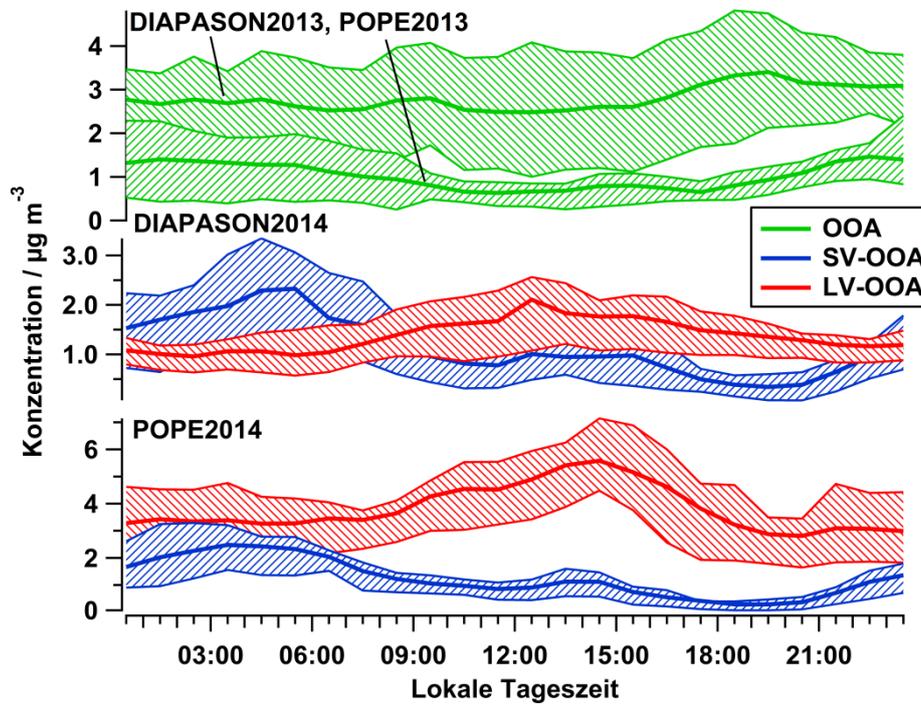


Abbildung 29: Tagesgänge der OOA-Faktoren: OOA aus DIAPASON2013 und POPE2013 (grün, oben), SV-OOA (blau) und LV-OOA (rot) aus DIAPASON2014 (mittig) und POPE2014 (unten). Gezeigt sind mittlere Konzentrationen (Linien) sowie jeweils die zugehörigen 25%- und 75%-Quantilen (Flächen).

Zusammengefasst deuten sowohl die aus den Massenspektren gewonnen Informationen (f44, f43; Abbildung 28) als auch die Tagesgänge (Abbildung 29) der Faktoren für OOA und LV-OOA auf ein stark gealtertes Aerosol hin, während SV-OOA eher in Verbindung mit einem frischeren Aerosol gebracht wird. Anhand bivariaten Polargraphen (technische Details und allgemeine Interpretationsansätze s. Abschnitt 4.2.1) wurde überprüft, ob es für die unterschiedlichen OOA-Faktoren (aus DIAPASON2013 und DIAPASON2014) auch Hinweise auf unterschiedliche Quellregionen gibt (Abbildung 30).

Beim Vergleich der Polargraphen von LV-OOA und SV-OOA (Abbildung 30a) zeigen sich deutliche Unterschiede. Die Konzentration von SV-OOA erreicht ein Maximum bei niedrigen Windgeschwindigkeiten, was auf lokale Quellen hindeutet. Im Gegensatz dazu, zeigt LV-OOA kaum eine Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit. Nur während erhöhter Windgeschwindigkeiten aus Südwest (aus Richtung Tyrrhenischem Meer) können leicht erhöhte LV-OOA Konzentrationen beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass LV-OOA

nicht aus Quellen in der näheren Umgebung des Messorts stammte, sondern eher über weite Strecken antransportiert wurde. Sulfat, ein typischer Marker für gealtertes sekundäres Aerosol (s. Abschnitt 4.2.3.1), zeigt ein ähnliches Muster im Polargraphen und verdeutlicht damit die Eigenschaften eines gealterten, antransportierten Aerosols für LV-OOA. Der Polargraph von SV-OOA hingegen zeigt deutliche Ähnlichkeiten mit dem von  $\text{NO}_3$  und zum Teil auch mit dem von  $\text{NH}_4$ . Nitrat wird häufig als Marker für semi-volatiles Aerosol verwendet (DeCarlo et al., 2010; Lanz et al., 2007) und wird somit in Verbindung mit einem frisch gebildeten Aerosol gebracht. SV-OOA,  $\text{NH}_4$  und  $\text{NO}_3$  zeigen alle ein Konzentrationsmaximum bei nördlicher Windrichtung bei niedrigen Windgeschwindigkeiten, was gegebenenfalls als Hinweis auf eine lokale Quelle frischen Aerosols gedeutet werden kann. Teilweise kann im Polargraphen von  $\text{NH}_4$  auch ein ähnliches Muster wie in denen von LV-OOA und  $\text{SO}_4$  wiedergefunden werden. Auch  $\text{NH}_4$  zeigt höhere Konzentrationen während erhöhter Windgeschwindigkeiten aus Südwest.

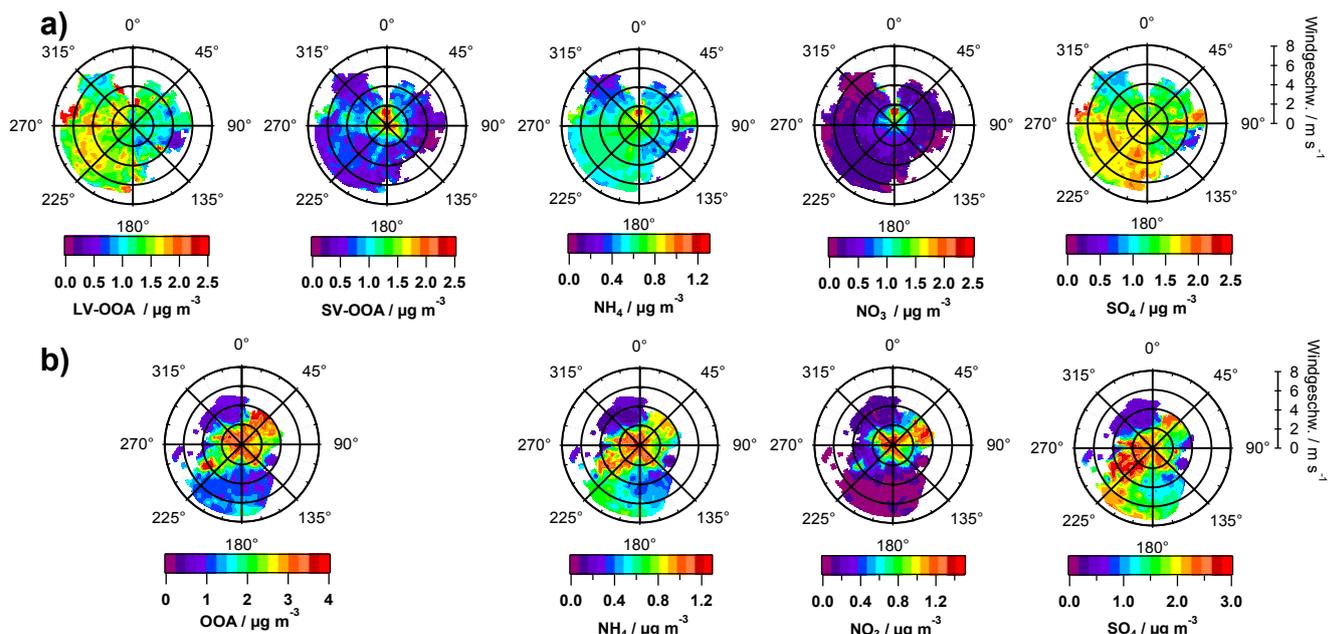


Abbildung 30: Polargraphen der Spezieskonzentration (farbkodiert) in Abhängigkeit der lokalen Windrichtung ( $^\circ$ ) und der Windgeschwindigkeit ( $\text{m s}^{-1}$ ) für a) LV-OOA, SV-OOA,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_3$  und  $\text{SO}_4$  aus den DIAPASON2014-Messungen und b) OOA,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_3$  und  $\text{SO}_4$  aus den DIAPASON2013-Messungen.

Der aus den DIAPASON2013-Messungen erzeugte Polargraph von OOA zeigt erhöhte Konzentrationen verbunden mit nordöstlichen, aber auch während südwestlichen Windrichtungen (Abbildung 30b). Bei niedrigen Windgeschwindigkeiten können erhöhte Konzentrationen unabhängig von der vorherrschenden Windrichtung beobachtet werden. Im

Unterschied zu den DIAPASON2014-Messungen ist das Profil des OOA-Polargraphen hier auch teilweise in den Polargraphen von  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_3$  und  $\text{SO}_4$  zu erkennen. Erhöhte  $\text{NH}_4$ - und  $\text{SO}_4$ -Konzentrationen werden bevorzugt während südwestlicher Windrichtung beobachtet. Erhöhte  $\text{NO}_3$ -Konzentrationen treten bevorzugt während Perioden mit nordöstlicher Windrichtung auf. Basierend auf diesen Polargraphen ist kein deutlicher Trend für die Herkunft der Aerosoltypen erkennbar. Diese Beobachtung ist konsistent mit der Annahme, dass während der Messungen im Herbst 2013 hauptsächlich ein stark gealterter OOA-Typ identifiziert wurde, der abhängig von der Luftmassenherkunft mit unterschiedlichen Mengen an  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_3$  und  $\text{SO}_4$  auftrat.

Zusammenfassend zeigt sich, dass bei erhöhter Temperatur und Sonneneinstrahlung ein größerer Anteil von SOA aus einem weniger oxidierten, frischeren, eher lokal gebildetem Aerosol gefunden wurde. Der stärker oxidierte, gealterte Anteil des auf SOA hindeutenden Aerosols hat einen eher regionalen Charakter. Insgesamt zeigen die Rom-Messungen, dass Partikel aus sekundären Bildungsprozessen einen großen Beitrag (42 – 76 %) zur nicht-refraktären  $\text{PM}_{10}$ -Fraktion leisten. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit den Beobachtungen aus anderen Studien (z. B. Aiken et al., 2010; Mohr et al., 2012; Sun et al., 2011) überein.

### 4.6 Partikel aus Biomassenverbrennung

Emissionen aus Biomasseverbrennung tragen einen nicht vernachlässigbaren Anteil zur globalen Luftverschmutzung bei (z. B. Keywood et al., 2013; Lelieveld et al., 2015). Partikel aus Biomasseverbrennungen können über weite Strecken transportiert werden, was dazu führen kann, dass Partikel aus Waldbränden und landwirtschaftlichen Verbrennungen in urbanen Regionen detektiert werden (Reche et al., 2012). Eine zusätzliche Partikelquelle ist das Heizen mit Biomasse, das sich der Zeit in europäischen Städten wieder weiter verbreitet (Fuller et al., 2013).

Im Zuge der PMF-Analysen der organischen Partikelfraktion wurde in den Datensätzen von DIAPASON2013 und DIAPASON2014 ein Faktor identifiziert, der mit Biomasseverbrennung in Verbindung gebracht wird. Die Identifikationsmerkmale des BBOA Faktors (biomass burning OA) wurden bereits in Abschnitt 4.2.3.1 beschrieben. Der Vergleich der BBOA-Massenspektren aus DIAPASON2013 und DIAPASON2014 (s. Abbildung 12) resultierte in einer Korrelation mit  $R^2 = 0,86$ , wohingegen der Vergleich mit dem BBOA-Spektrum aus Mohr et al. (2012) deutlich schwächere Korrelationen ( $R^2 = 0.57 - 0.59$ ) ergab. Dies spiegelt die Komplexität und Variabilität des zugeordneten Aerosols wider. Aufgrund der milden Temperaturen während unserer Messungen in beiden Jahreszeiten ist davon auszugehen, dass BBOA hauptsächlich durch Verbrennungen von landwirtschaftlichen Grünabfällen oder Waldbränden geprägt ist und weniger durch das Heizen mit Biomasse. Während der DIAPASON2013-Messungen (25.10.2013) wurde ein sehr ausgeprägtes Biomasseverbrennungs-Ereignis sogar visuell detektiert. Dieses konnte auf Emissionen von Verbrennungen in den nahegelegenen Albaner Bergen zurückgeführt werden. Dieses Event wurde während der Identifizierung des BBOA Faktors verwendet: Nur ein Faktor, der dieses Event enthält, wurde mit Biomasseverbrennung in Verbindung gebracht.

Während dieses Ereignisses wurden maximale BBOA-Konzentrationen bis zu  $75 \mu\text{g m}^{-3}$  beobachtet und  $\text{PM}_{10}$ -Konzentrationen stiegen auf über  $150 \mu\text{g m}^{-3}$  (Abbildung 31a, oben). Auch konnte zu dieser Zeit eine Veränderung in der Größenverteilung der Partikelanzahlkonzentration beobachtet werden (Abbildung 31a, unten): Während des Verbrennungseignisses kommt es zu einem deutlichen Konzentrationsanstieg von Partikeln mit Durchmessern von ca. 50 - 250 nm.

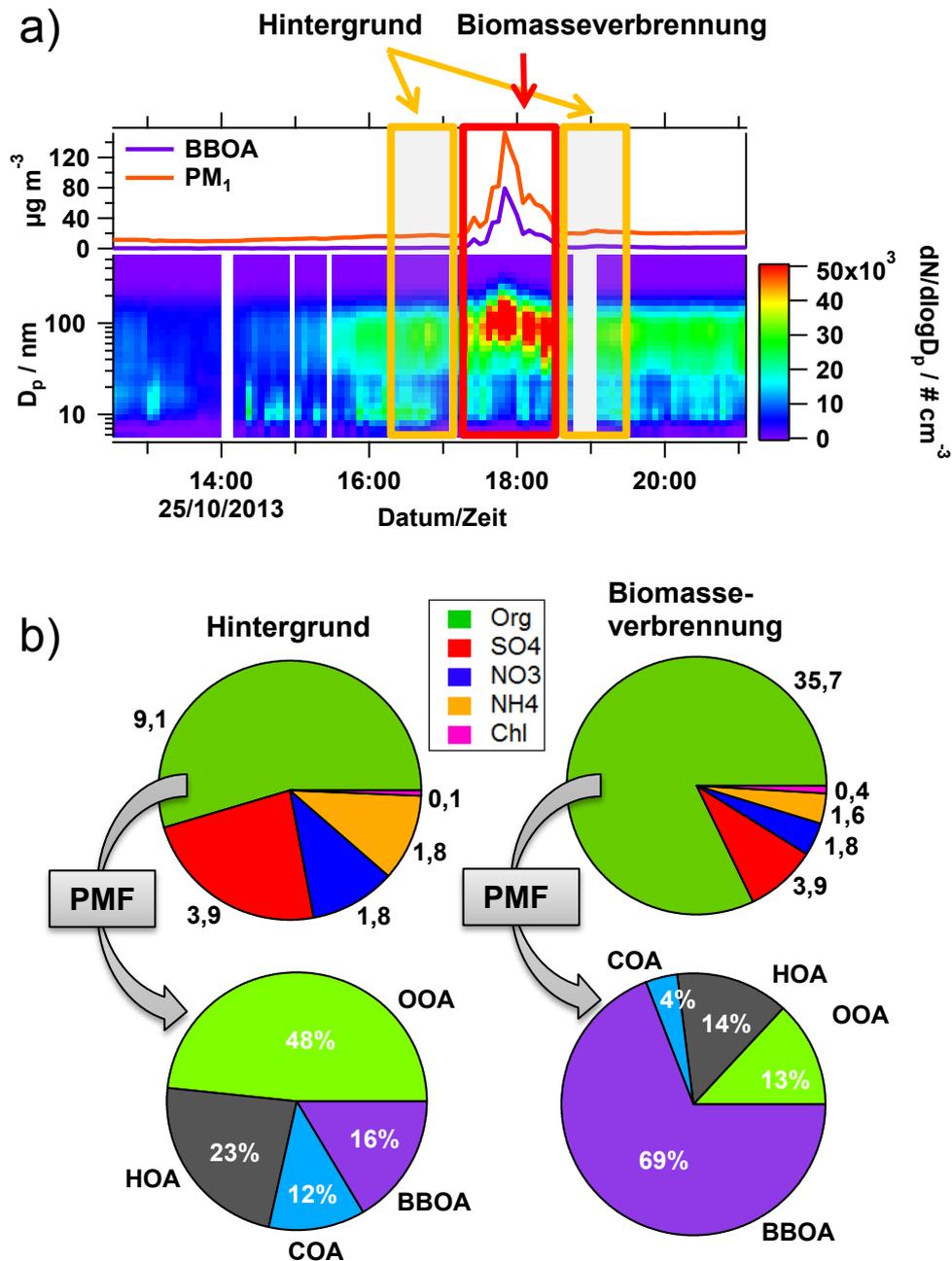


Abbildung 31: Einfluss des Biomasseverbrennungs-Events auf die Zusammensetzung der AMS PM<sub>1</sub>-Fraktion. a) Zeitliche Definition des Events und eines Hintergrunds anhand der Zeitreihen von BBOA, PM<sub>1</sub> und der mit dem FMPS gemessenen Partikelgrößenverteilung. b) Zusammensetzung der nicht-refraktären PM<sub>1</sub>-Fraktion (in  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), sowie die durch PMF-Analyse separierte Zusammensetzung der OOA-Fraktion.

Wie in Abbildung 31 angedeutet, wurde dieses Ereignis zeitlich anhand der Zeitreihen von BBOA, PM<sub>1</sub> und Partikelanzahlgrößenverteilung eingegrenzt und es wurde je eine Hintergrundperiode vor und nach dem Biomasseverbrennungs-Event definiert. Der Vergleich der Zusammensetzung der nicht-refraktären PM<sub>1</sub>-Fraktion während des Events und der

Hintergrundperiode zeigt einen massiven Anstieg des organischen Aerosols um mehr als Faktor 3. Die Auftrennung von OA in unterschiedliche Aerosoltypen zeigt, dass während des Verbrennungsereignisses die organische Aerosolfraction durch BBOA dominiert wird (Abbildung 31). Generell verdeutlicht dieses ein Beispiel, welchen Einfluss landwirtschaftliche Brände zumindest teilweise auf Konzentration und Zusammensetzung des Umgebungsaerosols haben können.

Mit Hilfe von Polargraphen wurde untersucht, ob die beobachtete Konzentration von BBOA eine Abhängigkeit von Windrichtung und -geschwindigkeit zeigt, die auf die Position möglicher Quellen hindeuten könnte (Abbildung 32). Während DIAPASON2013 sind hauptsächlich in südöstlicher Richtung erhöhte BBOA-Konzentrationen zu erkennen. Dies könnte durch die Verbrennung von landwirtschaftlichen Grünabfällen in den Albaner Bergen verursacht sein, die am 25.10.2013 beobachtet und bereits angesprochen wurden (s. oben). Für DIAPASON2014 zeichnet sich keine bestimmte Herkunft des von Biomasseverbrennung beeinflussten Aerosols ab. Es kann jedoch vermutet werden, dass es sich eher um lokale Quellen handelt, da erhöhte BBOA-Konzentrationen hauptsächlich bei sehr niedrigen Windgeschwindigkeiten beobachtet werden.

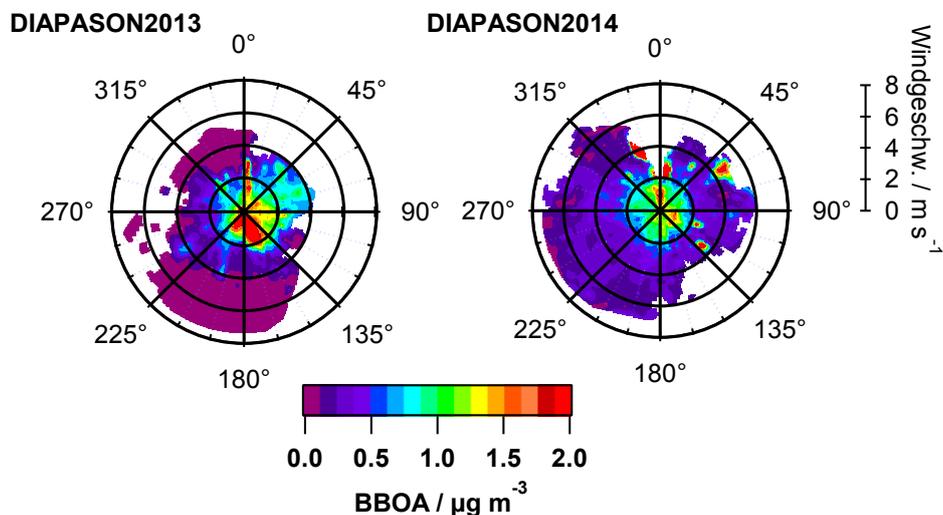


Abbildung 32: BBOA-Konzentration in Abhängigkeit der Windrichtung (in  $^{\circ}$ ) und der Windgeschwindigkeit (in  $\text{m s}^{-1}$ ) für DIAPASON2013 (links) und DIAPASON2014 (rechts).

Die Datensätze der POPE-Messungen zeigen keine Anzeichen für Aerosol, das durch Biomasseverbrennung erzeugt wurde. Das ist nicht sehr verwunderlich, da innerhalb Roms das Verbrennen von Grünabfällen sowie das Heizen mit Biomasse untersagt sind. In einer Studie von Gariazzo et al. (2016) wurde jedoch bereits der Beitrag von Emissionen aus

Biomasseverbrennung zur lokalen Luftverschmutzung in Rom mit einem Maximum während der kalten Jahreszeit nachgewiesen. Offenbar waren während der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen im Herbst 2013 und Frühling 2014 die Emissionen aus Biomasseverbrennung um die Stadt herum so gering, dass sie zwar in der suburbanen Umgebung noch gut mit PMF aus dem gesamten organischen Aerosol abtrennbar waren, jedoch in der Innenstadt bereits nicht mehr identifiziert werden konnten. Auch haben Alterungsprozesse möglicherweise dazu geführt, dass Partikel aus Biomasseverbrennung ihren typischen BBOA-Fingerabdruck verloren haben (Bougiatioti et al., 2014), sodass sie bei Ankunft am POPE-Messort nicht mehr von den typischen SOA-Spezies (d. h. in POPE2013: OOA bzw. in POPE2014: LV-OOA, SV-OOA) unterschieden werden konnten.

Generell zeigen die Ergebnisse der Messungen während DIAPASON, dass Biomasseverbrennung eine bedeutsame Quelle für Aerosole darstellt und einen signifikanten Beitrag (18 – 24 % von OA) in der suburbanen Umgebung im Herbst und Frühling leistete. Wir gehen davon aus, dass diese Emissionen hauptsächlich auf landwirtschaftliche Aktivitäten zurückzuführen sind, und dass Heizaktivitäten aufgrund der milden Temperaturen während der Messperioden eher eine untergeordnete Rolle spielen.

## 4.7 Verkehrsemissionen: Charakteristische Tagesgänge

Besonders in Großstädten, wie Rom, haben Verkehrsemissionen einen großen Einfluss auf die Luftqualität. Die PMF-Analyse der organischen Partikelfraktion lieferte für jede der vier Kampagnen einen Faktor HOA (hydrocarbon-like OA), der in Verbindung mit Verkehrsemissionen gebracht wird. Die zeitlichen Verläufe der Massenkonzentration von HOA zeigen enge Korrelationen mit denen von BC ( $R^2 \approx 0,7$ ),  $\text{NO}_x$  ( $0,6 < R^2 < 0,73$ ) und PAH ( $0,45 < R^2 < 0,7$ ). Besonders charakteristisch sind die Tagesgänge der Verkehrsemissionen-Marker, welche die typischen Hauptverkehrszeiten widerspiegeln, exemplarisch dargestellt für DIAPASON2013 in Abbildung 33. Hier zeigen sich sehr gute Übereinstimmungen ( $R^2 > 0,85$ ) der Verläufe der Tagesgänge für HOA, BC,  $\text{NO}_x$  und PAH. Zusätzlich wurde der Tagesgang von  $\text{PM}_{10}$  in Abbildung 33 dargestellt. Auch dieser zeigt ein Maximum während maximaler Konzentrationen der Verkehrs-Marker. Dies zeigt wie sehr Verkehrsemissionen zur Konzentration von  $\text{PM}_{10}$  beitragen und verdeutlicht somit die hohe Relevanz dieser Emissionen im Hinblick auf urbane Luftverschmutzung.

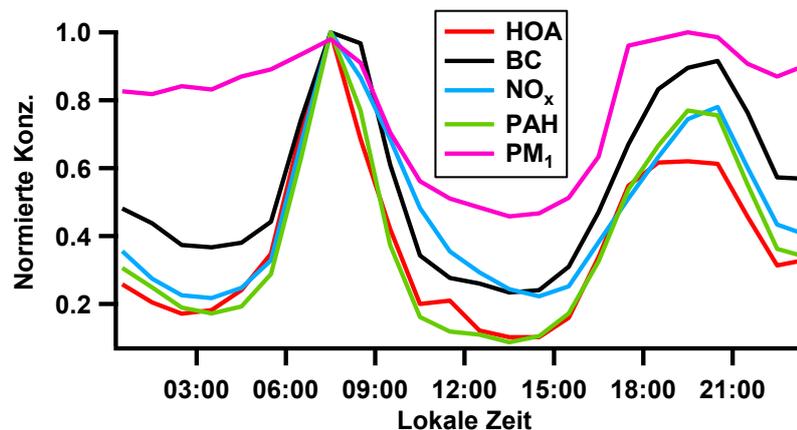


Abbildung 33: Vergleich mittlerer Tagesgänge der typischen Verkehrsmarker HOA, BC,  $\text{NO}_x$ , PAH und  $\text{PM}_{10}$  normiert auf die jeweils höchste Konzentration am Beispiel der DIAPASON2013-Messungen.

Ein Vergleich der HOA-Tagesgänge der verschiedenen Messkampagnen zeigt abhängig von Saison und Ort Unterschiede (Abbildung 34). Unabhängig von Messort und Jahreszeit wird am Morgen jeweils ein schmalerer Peak und am Abend ein breiterer Peak beobachtet, jeweils zu den typischen Berufsverkehrszeiten. Außer während DIAPASON2013 bleiben die HOA-Konzentrationen in der Nacht erhöht, weshalb die Dauer des typischen erhöhten Verkehrsaufkommens am Abend nicht genau eingegrenzt werden kann. Die beobachteten Unterschiede im Verlauf der HOA-Konzentration zwischen Morgen und Abend sind

größtenteils auf die Dynamik der Grenzschicht zurückzuführen. Die stetige Erhöhung der Grenzschicht im Verlauf des Vormittags führt zu einer klaren Isolation des Morgenpeaks. Während der Verkehr am Ende der Stoßzeit langsam abnimmt, kommt es zusätzlich zu einer Verdünnung der Emissionen. Im Gegensatz dazu nimmt am Abend die Verdünnung ab, da die Grenzschichthöhe typischerweise sinkt. Dies hat zur Folge, dass die sinkenden Verkehrsemissionen kompensiert werden und somit der Peak der HOA-Konzentration verbreitert wird. Offensichtlich übt auch die Jahreszeit einen Einfluss auf den Tagesgang von HOA aus. Während Okt/Nov liegt das abendliche Maximum von HOA bei ca. 19 - 20 Uhr, wohingegen es während Mai/Juni 2014 zur Mitternacht verschoben ist. Diese Beobachtung ist vermutlich hauptsächlich auf unterschiedliche Grenzschichtdynamiken während der verschiedenen Jahreszeiten zurückzuführen.

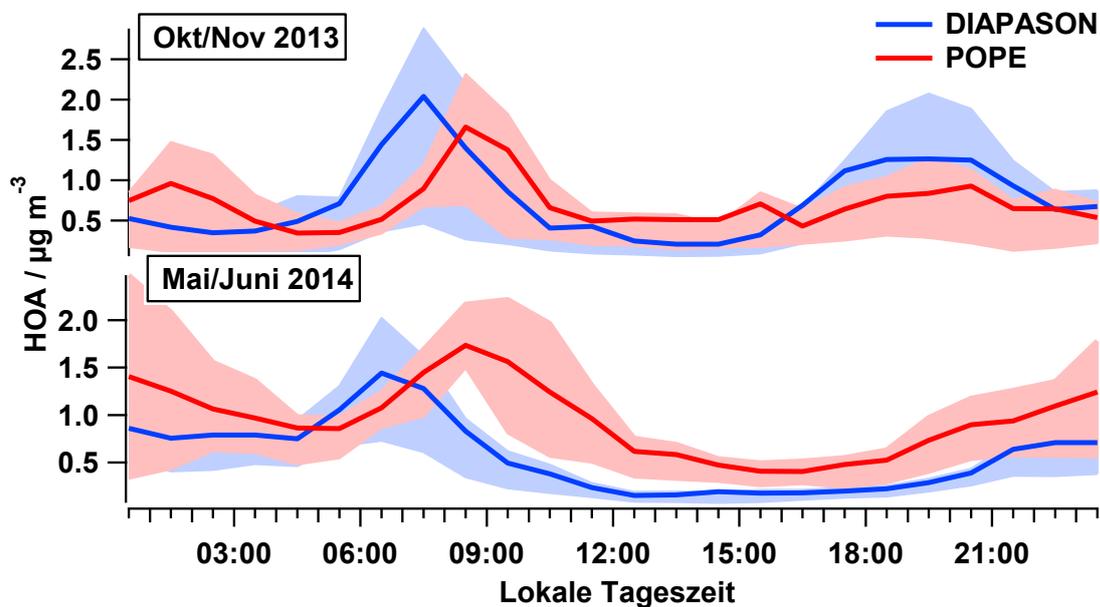


Abbildung 34: Tagesgänge der HOA-Massenkonzentration gemessen im Okt/Nov 2013 (oben) und im Mai/Juni 2014 (unten) in der suburbanen (blau, DIAPASON) und der urbanen (rot, POPE) Umgebung. Gezeigt sind mittlere Konzentrationen (Linien) sowie jeweils das zugehörigen 25%- und 75%-Quantil (Flächen).

Ein weiterer Unterschied im Verlauf der HOA-Tagesgänge lässt sich jeweils zwischen den beiden Messorten feststellen. In beiden Jahren ist die maximale HOA-Konzentration am Morgen etwa um eine Stunde zwischen Tor Vergata (DIAPASON) und Rom Innenstadt (POPE) verschoben. Dies lässt sich damit erklären, dass der morgendliche Berufsverkehr aufgrund der Pendler im Vorort bereits früher startet als in der Innenstadt. Diese Beobachtung wurde mit den Ergebnissen der MEGAPOLI Sommerkampagne in Paris verglichen. Hier

wurde kein deutlicher zeitlicher Unterschied der maximalen HOA-Konzentration zwischen den suburbanen und urbanen Messstandorten beobachtet (Freutel et al., 2013).

Für die vier durchgeführten Messkampagnen in Rom lag der Beitrag von HOA zur organischen PM<sub>1</sub>-Fraktion bei 13 - 29 % (Abbildung 22). Dies entspricht einer mittleren HOA-Konzentrationen im Bereich 0,59 – 0,93 µg m<sup>-3</sup> (Abbildung 22) mit 2 - 3-mal höheren Konzentrationen während der Hauptverkehrszeiten. Während 2013 wurden vergleichbare absolute HOA-Konzentrationen in der suburbanen (0,76 ± 1,04 µg m<sup>-3</sup>)<sup>4</sup> und der urbanen Umgebung (0,71 ± 0,72 µg m<sup>-3</sup>)<sup>4</sup> beobachtet, und das, obwohl es deutliche Variationen in der PM<sub>1</sub>-Konzentration gab. 2014 wurden höhere Konzentrationen in der Innenstadt (0,93 ± 0,73 µg m<sup>-3</sup>)<sup>4</sup> als im Vorort (0,59 ± 0,60 µg m<sup>-3</sup>)<sup>4</sup> gemessen. Generell war jedoch der Beitrag von verkehrsbedingten Luftschadstoffen (PAH, NO<sub>x</sub>, BC, HOA) in der Innenstadt höher als in der Vorstadt.

---

<sup>4</sup> Mittlere Konzentrationen gebildet über die gesamte Messdauer einer Kampagne mit zugehöriger Standardabweichung.

## 4.8 Identifizierung von Partikeln aus Kochemissionen

Die PMF-Analyse des organischen Aerosols lieferte für alle vier Messkampagnen einen Faktor (COA, cooking OA), der mit Kochemissionen in Verbindung gebracht wird. Die Identifikationsmerkmale des COA Faktors wurden bereits in Abschnitt 4.2.3.1 ausführlich behandelt. Die erhaltenen COA-Massenspektren (s. Anhang A) wurden mit denen aus Faber et al. (2013) und Mohr et al. (2012) verglichen, wobei Pearson-Korrelationskoeffizienten von  $R^2 = 0,63 - 0,93$  resultierten.

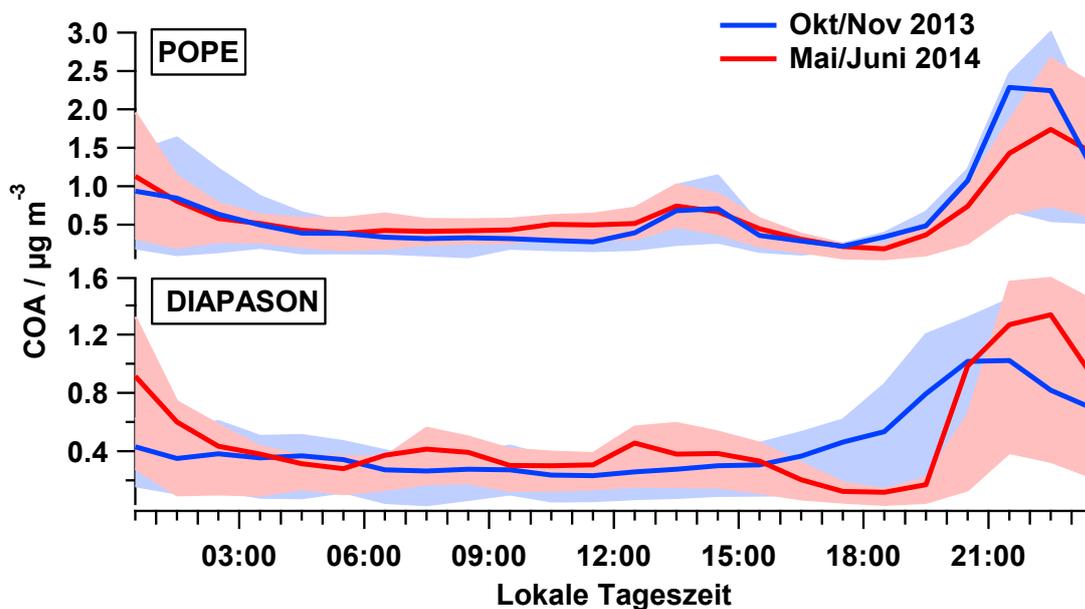


Abbildung 35: Tagesgänge der COA Massenkonzentration gemessen in Rom (oben, POPE) und in der suburbanen Umgebung (unten, DIAPASON) während beider Jahreszeiten. Gezeigt sind mittlere Konzentrationen (Linien) sowie jeweils das zugehörigen 25%- und 75%-Quantil (Flächen).

Die COA-Konzentrationen weisen charakteristische Tagesgänge auf, die besonders bei den Messungen in Rom (POPE2013, POPE2014) sehr ausgeprägt sind (Abbildung 35). Hier zeigen sich jeweils zwei Maxima: Ein kleines in der Mittagszeit gegen 13 - 14 Uhr, sowie ein Maximum mit höheren Konzentrationen am Abend gegen 21 - 22 Uhr. Dieser Tagesgang von COA ist vergleichbar mit denen aus anderen Messungen in urbanen Regionen (z. B. Allan et al., 2010; Mohr et al., 2012), die jeweils höchste COA Konzentrationen am späten Abend (ca. 22 Uhr) und einen kleineren Peak am frühen Nachmittag (ca. 14 - 15 Uhr) zeigen. Dieses charakteristische Muster entsteht aus der Kombination von Quellstärke und Grenzschichtdynamik. Zur Mittagszeit ist typischerweise die Grenzschicht höher als am Abend, wodurch es zu einer stärkeren Verdünnung der Kochemissionen kommt. Womöglich

war die Quellstärke am Abend in der Messumgebung im Vergleich zum Mittag auch zusätzlich erhöht.

Im Vergleich zu den Tagesgängen aus der Innenstadt ist das Muster der COA-Tagesgänge während der Messungen in der suburbanen Umgebung (Tor Vergata, DIAPASON) weniger stark ausgeprägt. Für beide Jahre ist ein Maximum am Abend gut sichtbar, jedoch deutet sich nur für DIAPASON2014 ein Peak am Mittag an. Dies kann mehrere Gründe haben. Zum einen kann eine unzureichende Auftrennung der beiden Faktoren COA und HOA während der PMF-Analyse das Muster „verwischt“ haben. Für eine unvollkommene Auftrennung der beiden Faktoren und einen Einfluss von HOA könnte die erhöhte COA-Konzentration am frühen Morgen während der Messungen aus 2014 (Abbildung 35 unten, rote Linie) sprechen. Zum anderen reflektiert das Fehlen eines „Mittagspeaks“ wahrscheinlich hauptsächlich die geringe Quellstärke. Während in der urbanen Umgebung sehr viele Restaurants in der Nähe des Messorts angesiedelt sind und es zu verstärkten Kochaktivitäten kommt, sind Quellen von Kochemissionen in der Nähe der suburbanen Messstation kaum zu finden. In einem Abstand von ca. 250 m befindet sich zwar eine Cafeteria, die am Mittag auch warmes Essen serviert, offenbar wurden unsere Messungen jedoch nicht signifikant von den Kochemissionen beeinträchtigt.

Für beide DIAPASON-Kampagnen wurde anhand von Polargraphen überprüft, ob sich Hinweise über die Lage der Hauptquellen der Kochemissionen finden lassen (Abbildung 36). Der Polargraph für DIAPASON2013 zeigt einen auffälligen Bereich erhöhter COA-Konzentrationen in südöstlicher Richtung. Dies könnte auf den Ort Frascati, ein touristischer Anziehungspunkt mit vielen Restaurants in ca. 4 km Entfernung vom Messort, hindeuten. Für DIAPASON2014 scheinen die COA-Quellen stärker verstreut zu sein. Erhöhte Konzentrationen sind jedoch ebenfalls in südöstlicher Richtung zu finden. Beide Polargraphen zeigen, dass erhöhte COA-Konzentrationen hauptsächlich bei niedrigen Windgeschwindigkeiten auftreten und somit das gemessene COA aus lokalen Quellen stammt. Diese Beobachtung stützt die Klassifizierung des COA-Beitrags als „lokales“ Aerosol (s. Abschnitt 4.3.3).

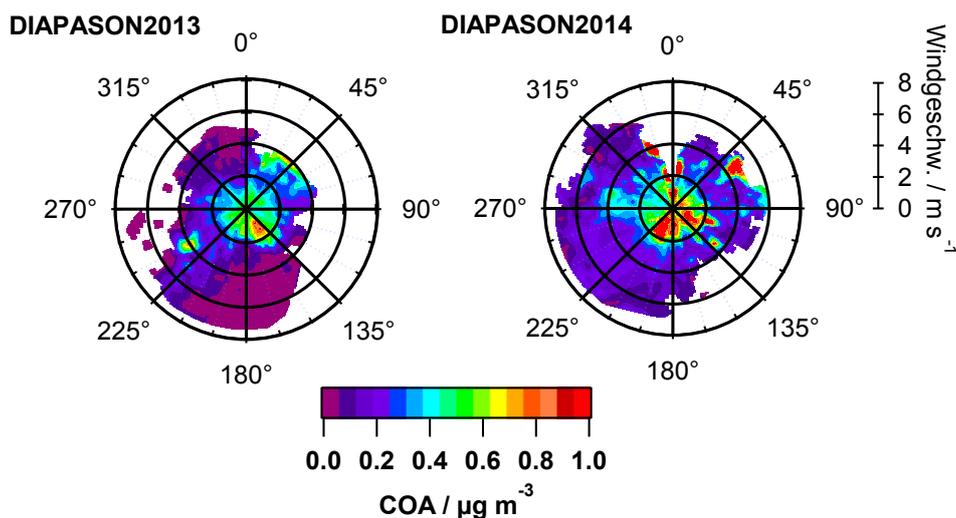


Abbildung 36: COA-Konzentration in Abhängigkeit der Windrichtung (in  $^\circ$ ) und der -geschwindigkeit (in  $\text{m s}^{-1}$ ) für DIAPASON2013 (links) und DIAPASON2014 (rechts).

Absolute Konzentrationen von COA waren in der Innenstadt von Rom (2013:  $0,70 \pm 1,00 \mu\text{g m}^{-3}$ , 2014:  $0,65 \pm 0,69 \mu\text{g m}^{-3}$ )<sup>5</sup> im Vergleich zu der suburbanen Messregion (2013:  $0,45 \pm 0,50 \mu\text{g m}^{-3}$ , 2014:  $0,53 \pm 1,29 \mu\text{g m}^{-3}$ )<sup>5</sup> zu beiden Jahreszeiten erhöht (Abbildung 22). Der Beitrag von Kochemissionen zum organischen Aerosol betrug in der Innenstadt 10 - 29 % und in der suburbanen Umgebung 8 - 12 % (Abbildung 22). In der Stadt stieg während typischer Mittag-/Abendessenszeiten der Beitrag von COA zur OA-Fraktion auf 35 %/53 % (POPE2013) und 9 %/25 % (POPE2014). Ähnliches wurde während der MEGAPOLI-Messungen in Paris beobachtet. Hier steuerte COA im Mittel 11 - 17 % und während der Mittagszeit bis zu 34 % zur organischen Aerosolmasse bei (Crippa et al., 2013a). Während der Abendessenszeiten stieg in der Innenstadt der Beitrag von COA zur  $\text{PM}_{10}$ -Fraktion (AMS-Spezies + BC) auf bis zu 30 % (POPE2013) bzw. 13 % (POPE2014). Diese Messungen zeigen deutlich, dass besonders in urbanen Regionen während typischer Essenszeiten ein erheblicher Anteil des Aerosols durch Kochemissionen erklärt werden kann.

<sup>5</sup> Mittlere Konzentrationen gebildet über die gesamte Messdauer einer Kampagne mit zugehöriger Standardabweichung.

## 4.9 Zigarettenemissionen: Beitrag zum lokalen organischen Aerosol und Identifizierung eines neuen Markers

In den AMS-Datensätzen aus den Messungen in der Innenstadt von Rom (POE2013, POPE2014) wurde mittels PMF ein Faktor CSOA (cigarette smoke OA) identifiziert, der in Verbindung mit Zigarettenemissionen gebracht werden konnte (Abschnitt 4.2.3). Im Massenspektrum des CSOA-Faktors konnten auf Nikotin hinweisende Merkmale festgestellt werden, von denen in bisherigen AMS-Studien nicht berichtet wurde. In Abschnitt 4.9.1 erfolgt eine Beschreibung der Identifizierung des CSOA-Faktors sowie eine Diskussion der zeitlichen Dynamik der CSOA-Konzentration und der Emissionsstärke der Quelle. In Abschnitt 4.9.2 wird die allgemeine Anwendbarkeit der identifizierten Nikotin-Marker zur Identifizierung von Zigarettenemissionen in AMS-Datensätzen untersucht und diskutiert.

### 4.9.1 Identifizierung und Charakterisierung von CSOA

Das Auftreten eines auf Zigarettenrauch hindeutenden Faktors (CSOA) in den AMS-Daten der POPE-Messungen war nicht verwunderlich, da in der direkten Umgebung des Messorts regelmäßig geraucht wurde. Der Beitrag von CSOA zum submikrometer Aerosol wurde bei dem allgemeinen Kampagnenüberblick in Abschnitt 4.3 sowie der mittleren chemischen Aerosolzusammensetzung aus Abbildung 22 nicht berücksichtigt, da er als lokale Kontamination (Abschnitt 4.2.1) angesehen wird. Die Verbindung zwischen dem PMF-Faktor und Zigarettenemissionen konnte aufgrund sehr charakteristischer Merkmale in der zeitlichen Dynamik der Konzentration des Faktors und der großen Ähnlichkeit des Massenspektrums zu denen aus Labormessungen von Zigarettenemissionen (Faber et al., 2013) hergestellt werden.

Die Massenspektren von CSOA, extrahiert aus den POPE2013- und POPE2014-Daten (Abbildung 37), zeigen große Ähnlichkeiten miteinander ( $R^2 = 0,7$ ). Zwei sehr charakteristische Signale sind bei  $m/z$  42 ( $C_2H_4N^+$ ) und  $m/z$  84 ( $C_5H_{10}N^+$ ) zu finden, die typischerweise in EI-Massenspektren von Nikotin beobachtet werden (NIST: <http://webbook.nist.gov>, Original: Japan AIST/NIMC Database- Spectrum MS-NW-5705, letzter Zugriff 22.11.2016). Ein weiteres Fragmentation von Nikotin ist in den NIST-Spektren bei  $m/z$  133 ( $C_9H_{11}N^+$ ) zu finden. Da die AMS-Datenanalyse mittels PMF auf einen Bereich bis  $m/z$  130 beschränkt wurde, taucht dieses Nikotin-Fragment nicht in den CSOA-Spektren auf. Bei einer wiederholten Analyse konnte jedoch auch bei  $m/z$  133 das Ion ( $C_9H_{11}N^+$ )

zumindest in Zeitenabschnitten mit maximalen CSOA-Konzentrationen identifiziert werden. Da dessen Beitrag zum Massenspektrum jedoch weitaus geringer ist als die der Fragmentationen bei  $m/z$  42 und  $m/z$  84 (höchstens 25 % von  $C_5H_{10}N^+$ ), eignet es sich weniger zur Identifizierung von Zigarettenemissionen.

Das Fragmentation  $C_5H_{10}N^+$  (N-Methylpyrrolidin) bei  $m/z$  84, welches das größte Signal im EI-Standardspektrum von Nikotin darstellt, entsteht durch die Spaltung des Nikotin-Moleküls in zwei Heterozyklen (Jacob III und Byrd, 1999). Im NIST-Spektrum hat das Fragment bei  $m/z$  42 relativ zu dem bei  $m/z$  84 eine Intensität von  $< 15$  %. Es resultiert aus der weiteren Spaltung des N-Methylpyrrolidin-Fragments. Die chemischen Strukturen beider Nikotin-Fragmentationen sind in Abbildung 37 skizziert. Da Nikotin einer der Hauptbestandteile partikulärer Zigarettenemissionen ist (Rogge et al., 1994), können seine Fragmente als Marker für Zigarettenrauch dienen. In anderen AMS-Studien wurde bereits Zigarettenrauch in Umgebungsluft identifiziert (Faber et al., 2013; Fröhlich et al., 2015) und in Laborexperimenten untersucht (Faber et al., 2013; Tang et al., 2012). Auch wurde die Detektion von Nikotin in AMS-Daten erwähnt (Jayne et al., 2000). Jedoch wurde in der Literatur noch nicht von der Identifizierung der Nikotinfragmente bei  $m/z$  42 ( $C_2H_4N^+$ ) und  $m/z$  84 ( $C_5H_{10}N^+$ ) aus Datensätzen von HR-AMS-Messungen berichtet. In Abschnitt 4.9.2 erfolgt eine detaillierte Untersuchung, ob diese beiden Fragmentationen als Marker für Zigarettenemissionen geeignet sind. An dieser Stelle sei bereits vorweggenommen, dass das Nikotin-Fragment bei  $m/z$  84 bessere Marker-Eigenschaften aufweist, weshalb dieses vorwiegend während der PMF-Analyse als CSOA-Marker verwendet wurde. Während der Vergleich der Zeitreihe von  $C_5H_{10}N^+$  mit CSOA in beiden POPE-Datensätzen Korrelationen von  $R^2 > 0,9$  lieferte, wurden für  $C_2H_4N^+$  und CSOA etwas schwächere Korrelationen ( $0,83 < R^2 < 0,9$ ) beobachtet.

Der Vergleich der beiden identifizierten CSOA-Massenspektren aus POPE2013 und POPE2014 mit denen aus Faber et al. (2013) zeigt eine gute Übereinstimmung ( $0,65 < R^2 < 0,96$ ). Auch können Unterschiede zwischen den CSOA-Spektren aus POPE2013 und POPE2014 festgestellt werden (Abbildung 37). Am größten ist der Unterschied der relativen Beiträge von  $CO_2^+$  ( $m/z$  44, pink) und der aus dem Signal von  $CO_2^+$  berechneten Fragmentationen ( $CO^+$ ,  $H_2O^+$ ,  $HO^+$ ), welcher bereits in Abschnitt 4.2.3.1 aufgezeigt wurde. Vermutlich sind die unterschiedlichen  $CO_2^+$ -Beiträge auf ein Artefakt in der PMF-Analyse oder auf unzureichende Korrektur des Kohlenstoffdioxids der Luft zurückzuführen. Basierend auf den relativen Beiträgen des  $CO_2^+$ -Fragments, kann dies zu einem potentiellen Fehler der

Berechnung der CSOA-Massenkonzentration von maximal 10 % führen. Das auf Nikotin hindeutende Ion bei  $m/z$  84 wurde zuvor aufgrund einer konservativen Auswahl von Ionen, welche während der AMS-Datenanalyse an die Rohmassenspektren angefügt werden, nicht in den CSOA- und den Laborspektren von Zigarettenemissionen von Faber et al. (2013) identifiziert. Die Signalintensitäten der  $C_xH_yN_w^+$ -Spezies sind häufig sehr niedrig und neigen dazu durch die Signale ihrer Nachbarionen (bei gleichem nominalen  $m/z$ ) künstlich erhöht zu werden. Aus diesem Grund werden in vielen AMS-Auswertungen diese Ionen nicht oder nur vereinzelt berücksichtigt. Durch eine erneute Analyse der Daten aus der Laborstudie von Zigarettenemissionen mit Einbeziehung des Ions  $C_5H_{10}N^+$  konnte das Vorhandensein von dem Nikotin-Marker auch hier klar nachgewiesen werden (P. Faber, pers. Kommunikation, 2016).

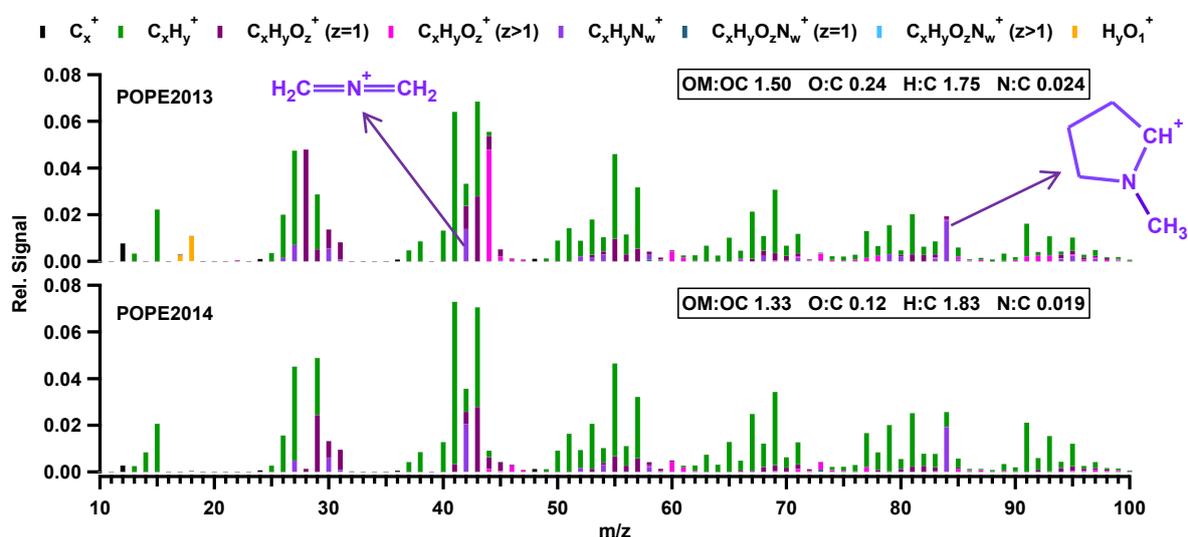


Abbildung 37: Mittlere nach Ionengruppen aufgelöste normierte Massenspektren der organischen Partikelfraktion der CSOA-Faktoren für POPE2013 (oben) und POPE2014 (unten). Es sind jeweils die Elementverhältnisse gezeigt. Die chemischen Strukturen der vorgeschlagenen Fragmentionen bei  $m/z$  42 ( $C_2H_4N^+$ ) und 84 ( $C_5H_{10}N^+$ ) sind dargestellt.

Neben den charakteristischen Masselinien in den Massenspektren, die eine Verbindung zwischen CSOA und einem durch Zigarettenemissionen beeinflussten Aerosol nahelegen, gibt die zeitliche Variation der Konzentration des Faktors während der beiden POPE-Messungen weitere deutliche Hinweise auf dessen Quelle. Die Massenkonzentration von CSOA zeigt in beiden Jahren einen klaren Tagesgang (Abbildung 38a). Der Tagesgang der CSOA-Konzentration zeigt jeweils sehr starke Korrelationen ( $R^2 = 0,98$  für POPE2013 und POPE2014) mit dem Tagesgang des Markerions  $C_5H_{10}N^+$  (Abbildung 38a). Der Tagesgang des Signals von  $C_2H_4N^+$  folgt minimal weniger dem von CSOA ( $R^2 = 0,91 - 0,97$ ). In beiden

Jahren erfolgt ein deutlicher Anstieg der CSOA-Konzentration ab ca. 6 Uhr am Morgen und es wurden maximale Konzentrationen am Vormittag beobachtet. Gegen ca. 18 Uhr wurden wieder vergleichbar niedrige Konzentrationen von CSOA erreicht, wie sie vor dem Anstieg am Morgen vorlagen. Somit reflektiert der CSOA-Tagesgang die typische Länge eines Arbeitstags am Messort. Die Tagesgänge von CSOA und dem Markerion aus POPE2014 wirken im Vergleich zu denen aus POPE2013 geglättet. Dies resultiert aus einer besseren Statistik durch die längerer Messdauer in 2014 (s. Tabelle 4.1). Aus diesem Grund wurde der Wochengang von CSOA nur für 2014 dargestellt (Abbildung 38b). Hier können deutliche Unterschiede zwischen Arbeitstagen und dem Wochenende beobachtet werden. Dieser Unterschied begründet sich darin, dass am Wochenende die Administration des Krankenhauses, in deren Innenhof gemessen wurde, geschlossen war und somit hier nur wenig geraucht wurde. Die Beobachtung, dass der CSOA-Tagesgang sehr gut mit den Arbeitszeiten und somit den Zigarettenemissionen am Messort korreliert, bestätigt die Plausibilität der Zuordnung des Faktors zu Zigarettenrauch.

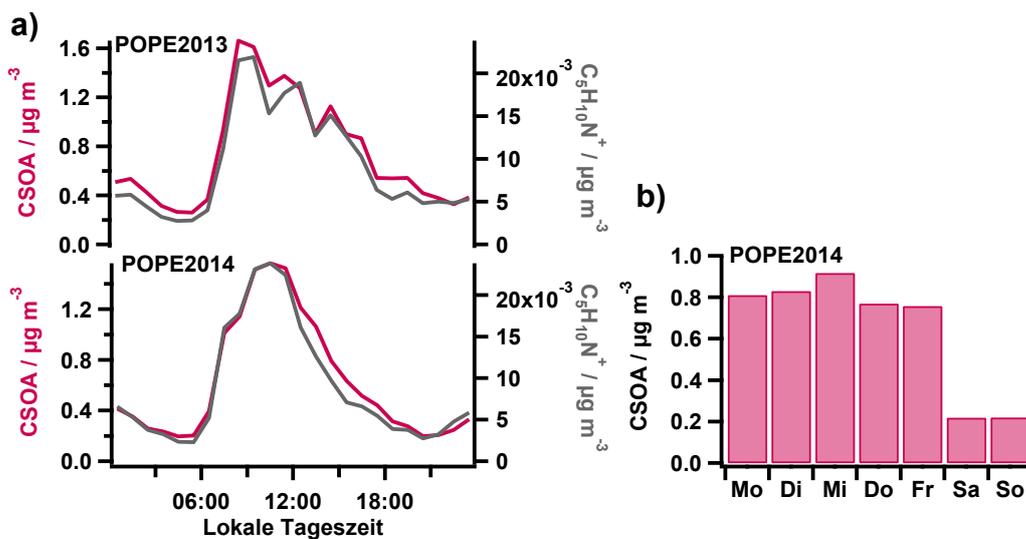


Abbildung 38: a) Tagesgänge der Massenkonzentration des CSOA-Faktors und Markerions  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$  für POPE2013 (links oben) und POPE2014 (links unten). b) Wochengang der CSOA-Konzentration für POPE2014 (rechts).

Während der Messungen in der Innenstadt von Rom (POPE2013, POPE2014) konnten 9 - 24 % ( $0,62 - 0,76 \mu\text{g m}^{-3}$ ) des organischen submikrometer Aerosols auf die Emission von Zigaretten zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu konnte keine Indikation für Partikel aus Zigarettenrauch in den Datensätzen der DIAPASON-Messungen gefunden werden. Dies verdeutlicht den starken Einfluss von Zigarettenemissionen auf die Partikelkonzentration und

-zusammensetzung in der näheren Umgebung von Rauchern. Ähnliches wurde auch in den Studien von Faber et al. (2013) und Fröhlich et al. (2015) gezeigt.

### **4.9.2 $m/z$ 84 und 42: Potenzielle Nikotin-Marker in HR-AMS-Massenspektren**

Wie bereits im letzten Abschnitt und in Abschnitt 4.2.3.1 beschrieben, wurden in den Spektren von CSOA Signale bei  $m/z$  42 ( $C_2H_4N^+$ ) und  $m/z$  84 ( $C_5H_{10}N^+$ ) beobachtet, die auf charakteristische Nikotin-Fragmentationen zurückgeführt werden konnten. In diesem Abschnitt wird untersucht, in wie weit sich diese Fragmentationen als zuverlässige Marker für Zigarettenemissionen in HR- (engl. *high resolution*) und UMR- (engl. *unit mass resolution*) AMS-Messungen eignen und welche Einschränkungen es hierbei gibt.

Bei der Untersuchung der Eignung von Nikotin als Marker für Zigarettenemissionen ist zu beachten, dass Nikotin sowohl in der Partikel- als auch der Gasphase vorkommt. Nikotin kann in drei unterschiedlichen Formen vorliegen, wobei jedoch nur die Form als freie Base, sowie die einfach protonierte Form von Relevanz sind (Pankow, 2001). Einfach protoniertes Nikotin liegt in der Partikelphase vor. In Form der freien Base kann es zwischen der Gas- und der Partikelphase partitionieren. Zu welchen Anteilen Nikotin in der Partikelphase vorliegt, wird maßgeblich von Bedingungen wie beispielsweise dem pH-Wert des Aerosols, der Luftfeuchte und dem Vorhandensein von Kondensationsoberflächen beeinflusst (Hager und Niessner, 1997). Aufgrund der Partitionierung zwischen den beiden Phasen, ist eine Quantifizierung von Zigarettenemissionen basierend auf der Konzentration von partikulärem Nikotin nicht sehr zuverlässig. Jedoch könnte sich Nikotin als zuverlässiger Marker zur Identifizierung von Zigarettenemissionen eignen und womöglich auch eine Abschätzung dieses Beitrags erlauben. Für AMS-Messungen wäre es ein großer Vorteil, wenn allein basierend auf der Massenkonzentration der Markerverbindung ein potenzieller Beitrag von Zigarettenemissionen abgeschätzt werden könnte. Somit könnten Einflüsse von Zigarettenemissionen bereits ohne eine aufwendige PMF-Analyse in AMS-Datensätzen aufgedeckt werden.

Wie spezifisch die Markerspezies für Zigarettenemissionen sind, wird anhand der Signale von  $m/z$  42 und  $m/z$  84 in den Massenspektren unterschiedlicher Faktor-Massenspektren, also auch solcher die nicht Zigarettenemissionen zugeordnet sind, untersucht. Hierzu dienen die PMF-

Ergebnisse der POPE2013-, POPE2014- und DIAPASON2013-Daten<sup>6</sup>. Hierbei wurden die prozentualen Beiträge von  $m/z$  42 ( $f_{42}$ ),  $C_2H_4N^+$  ( $f_{C_2H_4N}$ ),  $m/z$  84 ( $f_{84}$ ) und  $C_5H_{10}N^+$  ( $f_{C_5H_{10}N}$ ) zur Gesamtorganik für jeden einzelnen Faktor berechnet und anschließend für jeden Aerosoltyp gemittelt (Abbildung 39).

Es zeigt sich, dass  $f_{42}$  und  $f_{84}$  einen Beitrag von ca. 3,4 % bzw. 2,3 % in den CSOA-Spektren und von 1,8 - 2,9 % bzw. 0,2 - 0,6 % in den Spektren der restlichen „nicht-CSOA Faktoren“ (HOA, COA, BBOA, OOAs (beinhaltet OOA, LV-OOA und SV-OOA)) liefern. Demnach kann tatsächlich ein Unterschied in  $f_{42}$  und  $f_{84}$  in UMR-Spektren zwischen CSOA und den nicht-CSOA Faktoren beobachtet werden, der jedoch wenig ausgeprägt ist.

Für  $f_{C_5H_{10}N}$  wird der deutlichste Unterschied beobachtet: Während das Ion einen mittleren Beitrag zur Gesamtorganik von 1,8 % in den CSOA-Spektren hat, ist der mittlere Beitrag  $< 0,1$  % in den nicht-CSOA-Spektren. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Unsicherheiten der Beiträge von  $f_{C_5H_{10}N}$  in den Massenspektren von HOA und COA hauptsächlich durch höhere Anteile des Ions in den Spektren aus DIAPASON2013 resultieren (Abbildung 39). Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass auch in der suburbanen Umgebung zumindest geringe Beiträge von Zigarettenemissionen vorlagen. Da für DIAPASON2013 jedoch kein CSOA-Faktor abgetrennt wurde, würden potenzielle Beiträge dieser Emissionen auf andere Faktoren verteilt werden, weshalb womöglich erhöhte  $f_{C_5H_{10}N}$  in den Faktorspektren aus DIAPASON2013 auftreten. Es könnte jedoch auch sein, dass es sich hierbei um die Unsicherheit der Zuordnung mittels PMF handelt, und dass in den POPE-Datensätzen das Ion verstärkt dem CSOA-Faktor zugeordnet wurde. Für  $f_{C_2H_4N}$  werden die geringsten Unterschiede zwischen CSOA- und nicht-CSOA-Faktoren beobachtet.

Hieraus ergibt sich, dass für den Nachweis von Zigarettenemissionen in AMS-Datensätzen das Ion  $C_5H_{10}N^+$  spezifischer als das Ion  $C_2H_4N^+$  ist. Auch zeigen die Ergebnisse, dass eine Identifizierung von Zigarettenemissionen aus den HR- im Vergleich zu den UMR-Massenspektren deutlich vereinfacht ist. In den UMR-Massenspektren erschweren die Ionen, die bei gleicher nominalen Masse wie die Nikotin-Fragmentionen auftreten, eine Identifizierung von Zigarettenemissionen anhand der vorgeschlagenen Markerionen. Da sich

---

<sup>6</sup> DIAPASON2014-Daten wurden hier nicht berücksichtigt, da die DIAPASON2014 PMF-Analyse auf einem Datensatz basiert, in dem die Nikotin-Markerionen nicht berücksichtigt wurden. Später wurden die Ionen noch nachträglich angefügt, jedoch wurde keine erneute PMF-Analyse durchgeführt, da kein CSOA-Faktor erwartet wurde.

das Ion  $C_5H_{10}N^+$  bei  $m/z$  84 als geeignetster Marker für Zigarettenrauch herausgestellt hat, werden dessen Eigenschaften näher analysiert.

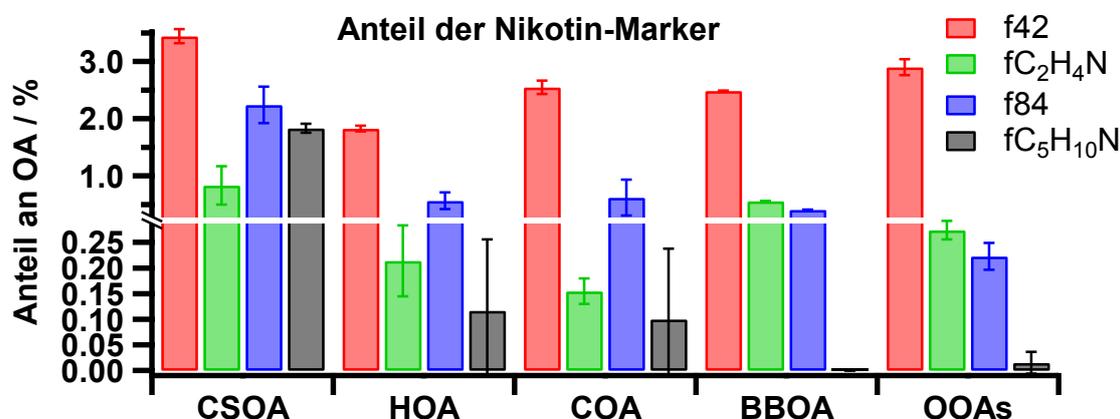


Abbildung 39: Mittlerer prozentualer Beitrag von  $m/z$  42 (f42, rot),  $C_2H_4N^+$  (fC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N, grün),  $m/z$  84 (f84, blau) und  $C_5H_{10}N^+$  (fC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N, schwarz) zur OA-Fraktion der PMF-Faktoren aus POPE2013, POPE2014 und DIAPASON2013. OOAs beinhaltet OOA, LV-OOA und SV-OOA. Es ist jeweils die Standardabweichung angegeben.

Die Massenspektren bei  $m/z$  84 werden anhand eines exemplarischen Rohspektrums untersucht (Abbildung 40a). Das Spektrum wurde zu einem Zeitpunkt aufgenommen, der nicht durch Zigarettenrauch beeinflusst war. Die Nachbarionen des Markerions  $C_5H_{10}N^+$  ( $m/z$  84,08) sind  $C_5H_8O^+$  ( $m/z$  84,06) und  $C_6H_{12}^+$  ( $m/z$  84,09). Es zeigt sich, dass die Nähe der Nachbarionen zum Markerion zu Interferenzen führen kann, wodurch sich dessen angefülltes Signal künstlich erhöht. Die Massenauflösung ( $R \approx 2000$  im verwendeten  $V$ -Modus) des Instruments ist nicht ausreichend, um die Signale der Ionen  $C_5H_8O^+$ ,  $C_5H_{10}N^+$  und  $C_6H_{12}^+$  vollständig voneinander zu trennen. Es ist somit zu vermuten, dass mit steigender Signalintensität der Nachbarionen die Wahrscheinlichkeit für künstlich erhöhte  $C_5H_{10}N^+$ -Signale steigt. Mit Beiträgen von 0,2 - 0,7 % zum Gesamtionensignal sind die Nachbarionen ( $C_5H_8O^+$ ,  $C_6H_{12}^+$ ) signifikant in den Massenspektren der POA Faktoren (HOA, COA, BBOA), die nicht in Verbindung mit Zigarettenrauch stehen („POA<sub>noCSOA</sub>“), vertreten (Abbildung 40b). Am stärksten sind die Interferenzen für COA, da hier das Nachbarion  $C_5H_8O^+$  sehr hohe Beiträge zeigt. Vergleichsweise geringe Anteile sind in den OOA-Faktoren zu beobachten (~ 0,1 %, Abbildung 40b), weshalb potenzielle Interferenzen durch OOA in den folgenden Betrachtungen vernachlässigt wurden.

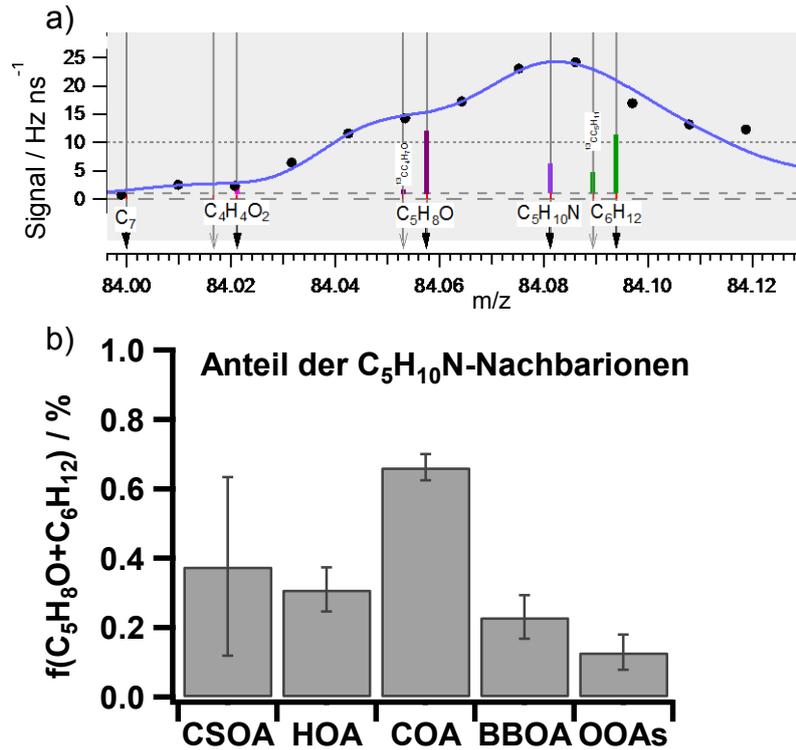


Abbildung 40: a) Ausschnitt der Signalintensität eines Rohmassenspektrums (Punkte) bei  $m/z$  84 für einen Zeitpunkt ohne Anwesenheit von Zigarettenrauch. Farbige Striche stellen Signalintensitäten der an das Rohspektrum angefütteten Ionen dar. b) Prozentualer Anteil der Summe der Ionen  $C_5H_8O^+$  und  $C_6H_{12}^+$  ( $f(C_5H_8O + C_6H_{12})$ ) an der OA-Fraktion gemittelt für die PMF-Faktoren aus POPE2013, POPE2014, DIAPASON2013 und DIAPASON2014. OOAs beinhaltet OOA, LV-OOA und SV-OOA. Es ist jeweils die Standardabweichung angegeben.

In den Daten der DIAPASON2013- und DIAPASON2014-Messungen wurden keine Indikationen für zigarettenbeeinflusstes Aerosol festgestellt. Auch kann ausgeschlossen werden, dass in der direkten Umgebung des Messstandorts geraucht wurde. Somit kann angenommen werden, dass in diesen Datensätzen  $C_5H_{10}N^+$ -Signale nahezu ausschließlich durch Interferenzen mit den Nachbarionen ( $C_5H_8O^+$ ,  $C_6H_{12}^+$ ) künstlich erzeugt wurden. Basierend auf dieser Annahme, wird die Abhängigkeit zwischen der Konzentration von  $POA_{noCSOA}$  und detektiertem  $C_5H_{10}N^+$ -Signal jeweils für DIAPASON2013 und DIAPASON2014 untersucht. Hierzu wurden für die  $POA_{noCSOA}$ -Konzentrationen feste Konzentrationsintervalle festgelegt und jeweils über diese Intervalle  $POA_{noCSOA}$ - und  $C_5H_{10}N^+$ -Konzentrationen berechnet. Das hieraus resultierte Ergebnis wird am Beispiel von DIAPASON2013 in Abbildung 41 demonstriert. Bis zu einer Konzentration von  $POA_{noCSOA} \approx 10 \mu\text{g m}^{-3}$  konnte ein ungefähr linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration von angefüttetem  $C_5H_{10}N^+$  und  $POA_{noCSOA}$  beobachtet werden ( $R^2 = 0,93$  -

0,96). Ab einer Konzentration von  $\text{POA}_{\text{noCSOA}} \approx 10 \mu\text{g m}^{-3}$  sinken die Interferenzen für  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$ , da die Anpassung der Ionen an das Rohspektrum zuverlässiger verläuft. Basierend hierauf und auf den relativen Signalintensitäten von  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$  in den CSOA-Spektren (POPE2013: 1,8 %, POPE2014: 1,9 %, Abbildung 37) wurde eine  $\text{POA}_{\text{noCSOA}}$ -abhängige Nachweisgrenze (NWG) für CSOA bestimmt (Abbildung 41, rechte Achse). Für DIAPASON2013 bzw. DIAPASON2014 ergibt sich damit eine  $\text{POA}_{\text{noCSOA}}$ -abhängige Nachweisgrenze für CSOA von 10 bzw. 4 %. Das heißt die CSOA-Konzentration muss mindestens 10 bzw. 4 % der  $\text{POA}_{\text{noCSOA}}$ -Konzentration betragen damit die Nachweisgrenze überschritten wird. Unter Bedingungen mit vernachlässigbaren  $\text{POA}_{\text{noCSOA}}$ -Konzentrationen ( $\text{POA}_{\text{noCSOA}} \approx 0$ ) liegt die Nachweisgrenze von CSOA bei 80 (DIAPASON2013) bzw. 40  $\text{ng m}^{-3}$  ((DIAPASON2014). Zusammenfassend resultiert unter konservativer Betrachtung der Ergebnisse, dass die CSOA-Konzentration mindestens 10 % von  $\text{POA}_{\text{noCSOA}}$  bzw. für den Fall  $\text{POA}_{\text{noCSOA}} \approx 0$  80  $\text{ng m}^{-3}$  betragen muss, damit die Nachweisgrenze überschritten wird. Diese Nachweisgrenzen für CSOA gelten nur für eine Identifizierung des Aerosoltyps, die ausschließlich auf der Verwendung des Markers beruht.

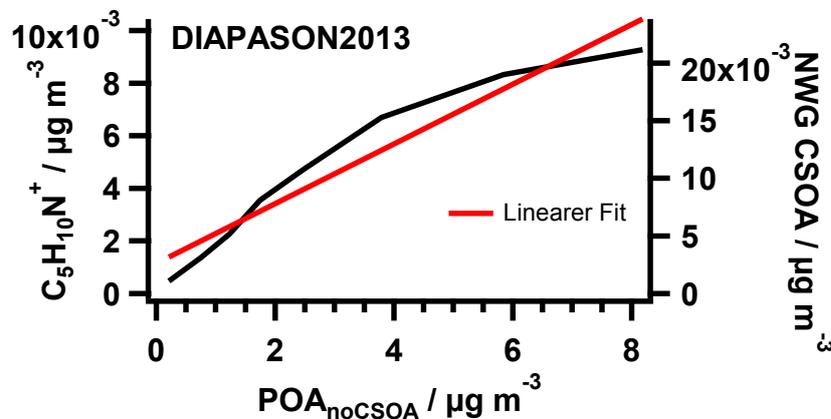


Abbildung 41: Auftragung von  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$  (links) bzw. der daraus berechneten Nachweisgrenze für CSOA (rechts) gegen die Konzentration von nicht durch Zigaretten beeinflusstem POA ( $\text{POA}_{\text{noCSOA}}$ ) für den Konzentrationsbereich  $\text{POA}_{\text{noCSOA}} < 10 \mu\text{g m}^{-3}$  am Beispiel von DIAPASON2013. In Rot ist der lineare Fit der Datenpunkte gezeigt.

Eine ähnliche Betrachtung wurde auch für das zweite Markerion bei  $m/z$  42 ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$ ) durchgeführt. Wie jedoch schon weiter oben beschrieben, ist dieses Ion weniger spezifisch für Zigarettenemissionen. Es scheint zwar zu weniger Interferenzen mit dessen Nachbarionen zu kommen, stattdessen resultieren seine Signale in den Spektren anderer Faktoren vermutlich dadurch, dass es tatsächlich ebenfalls ein Fragment anderer Verbindungen darstellt. Da der Beitrag von  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$  jedoch in CSOA-Spektren im Vergleich zu den restlichen Aerosolspezies

erhöht ist (Abbildung 39), kann es in Kombination mit  $C_5H_{10}N^+$  als Nikotin-Marker verwendet werden.

Aus den Betrachtungen ergibt sich, dass unter bestimmten Voraussetzungen für AMS-Messungen der Beitrag von Zigarettenemissionen direkt aus der Konzentration von  $C_5H_{10}N^+$  abgeschätzt werden kann. Die Bedingungen hierfür sind, dass hochaufgelöste Massenspektren zu Verfügung stehen, und dass der Anteil der Partikel aus Zigarettenemissionen mehr als 10 % von der Summe der restlichen Partikel aus primären Erzeugungsmechanismen ( $POA_{noCSOA}$ ) beträgt. Zusätzlich muss beachtet werden, dass sich aufgrund der Gas-/Partikel-Partitionierung von Nikotin, der Anteil von Nikotin in der Partikelphase ändern kann.

Nach einer Studie von Rogge et al. (1994), liegen urbane Hintergrundkonzentrationen von Zigarettenemissionen bei ca. 1 % von  $PM_{10}$ . Mit der Annahme, dass typischerweise ca. 50 % von  $PM_{10}$  durch organisches Aerosol erklärt und davon wiederum ca. 50 % auf OOA entfallen, würde der Beitrag von Zigarettenemissionen zu POA bei ca. 4 % liegen. Wie weiter oben erläutert, müsste der Anteil von CSOA ca. 10 % von  $POA_{noCSOA}$  betragen, um oberhalb der Nachweisgrenze zu liegen. Somit würde die CSOA Nachweisgrenze oberhalb der in urbaner Umgebung erwarteten Konzentrationen an Zigarettenemissionen liegen. Durch eine bessere Massenauflösung des Messinstruments, wodurch die Interferenzen des Markerions  $C_5H_{10}N^+$  mit seinen Nachbarionen sinken würden, könnten Zigarettenemissionen im Bereich von 1 % von  $PM_{10}$  nachgewiesen werden. Während der POPE2013- bzw. POPE2014- Messungen lag die Konzentration von CSOA im Vergleich zu  $POA_{noCSOA}$  bei 44 % bzw. 48 % und somit deutlich über der hier bestimmten Nachweisgrenze. Auch während Messungen auf dem Jungfraujoch, bei denen ein hauptsächlich auf Zigarettenrauch zurückgeführter Aerosoltyp (7 – 12 % von OA) identifiziert wurde (Fröhlich et al., 2015), sowie bei Messungen im Mainzer Fußballstadion (Faber et al., 2013) lagen die Konzentrationen der Zigarettenemissionen oberhalb der hier bestimmten Nachweisgrenze. Es wird damit gerechnet, dass, sobald sich Raucher in der direkten Umgebung des AMS-Standorts befinden, CSOA-Beiträge mittels des Markers identifiziert werden können. Generell eignen sich  $C_2H_4N^+$  ( $m/z$  42) und besonders  $C_5H_{10}N^+$  ( $m/z$  84) zur Identifizierung eines CSOA-Faktors in der PMF-Analyse. Es ist demnach lohnenswert, diese Ionen in das Fitting von HR-AMS-Datensätzen aufzunehmen, die möglicherweise durch Zigarettenrauch beeinflusst sind. In zukünftigen Laborstudien sollte überprüft werden, wie robust die Signalintensität der Markerionen ist und in wieweit Alterungsprozesse diese beeinflussen. Auch könnten im W-Modus (höhere Auflösung) Untersuchungen zu den Interferenzen zwischen  $C_5H_{10}N^+$  und dessen Nachbarionen hilfreich

sein. Da jedoch das AMS während Feldmesskampagnen eher selten im *W*-Modus (niedrigeren Sensitivität) betrieben wird, erscheinen generell Studien im *V*-Modus sinnvoller.

## 4.10 Ausblick - Messungen atmosphärischer Aerosole in Rom

Die Messungen in Rom haben verdeutlicht, wie entscheidend sowohl meteorologische Bedingungen als auch die Emissionsstärke der Aerosolquellen für die Konzentration von Luftschadstoffen und ablaufende atmosphärische Prozesse sind. Aufgrund der kurzen Messdauern können die hier diskutierten Ergebnisse nur als Momentaufnahmen gewertet werden.

Um die innerhalb Roms gemessenen Schadstoffkonzentrationen im Kontext von Studien aus anderen Großstädten zu betrachten, wurden in Tabelle 4.10 die Massenkonzentrationen von  $\text{NH}_4$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3$ , Organik, BC und die Mischungsverhältnisse von  $\text{NO}_x$ , die in verschiedenen Städten weltweit und zu unterschiedlichen Jahreszeiten gemessen wurden, zusammengefasst. Es zeigt sich, dass in Rom ähnliche mittlere Massenkonzentrationen von  $\text{PM}_{10}$  (Summe aus  $\text{NH}_4$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3$ , Organik und falls gemessen BC) beobachtet wurden wie in anderen Europäischen Städten (Paris, London), aber auch wie in New York, Los Angeles und Tokio. Im Vergleich zu diesen Städten, in denen die mittlere Massenkonzentration im Bereich von  $\sim 5 - 20 \mu\text{g m}^{-3}$  lag, wurden in Mexiko Stadt ( $\sim 30 \mu\text{g m}^{-3}$ ) und in Peking ( $\sim 80 \mu\text{g m}^{-3}$ ) deutlich höhere Konzentrationen gemessen. Generell ist anzumerken, dass sich die Natur der Messorte stark voneinander unterscheidet. Manche Messungen wurden direkt in der Innenstadt durchgeführt, andere in Vororten mit geringerem Verkehrsaufkommen. Wie bereits ausführlich anhand der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen besprochen, haben meteorologische Bedingungen einen starken Einfluss auf die beobachteten Aerosol- und Spurengaskonzentrationen. Dies zeigt sich beispielsweise in den  $\text{NO}_x$ -Werten, die in der gleichen Stadt jeweils höher in der kälteren im Vergleich zu der wärmeren Jahreszeit waren. Weiterhin muss beachtet werden, dass aufgrund der kurzen Messperioden alle aufgeführten Ergebnisse nur eine Momentaufnahme der herrschenden Bedingungen darstellen, die ggfs. erheblich von der jeweiligen großräumigen meteorologischen Situation abhängig sein können.

Um ein allgemeingültigeres Bild der atmosphärischen Bedingungen im urbanen und suburbanen Rom (und genauso in anderen Städten) zeichnen zu können, müssten kontinuierliche Messungen über deutlich längere Zeiträume hinweg durchgeführt werden. Zusätzlich müssten die Messungen im urbanen und suburbanen Umfeld simultan und nicht aufeinanderfolgend durchgeführt werden. Generell wäre eine höhere Flächenabdeckung durch viele Messstationen von Vorteil. Basierend auf solchen Datensätzen könnte ein viel deutlicheres Bild des Einflusses der meteorologischen Bedingungen und dem Vorhandensein

unterschiedlicher Aerosolquellen auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften atmosphärischer Aerosolpartikel entstehen. Es könnten möglicherweise quantitative Zusammenhänge zwischen lokalen Aerosolkonzentrationen und den beeinflussenden Variablen herausgearbeitet werden. Da jedoch die Durchführung solcher umfassenden Messungen einen sehr hohen Kosten- und Personalaufwand bedingt und die Auswertung solcher komplexen Datensätze noch sehr zeitaufwändig ist, werden meistens nur kurzandauernde Intensiv-Messkampagnen durchgeführt. Da nur die Konzentrationen sehr weniger Luftschadstoffe gesetzlich geregelt sind, werden auch von den Messnetzen nur wenige Parameter kontinuierlich erfasst. Würde sich in Zukunft als Folge neuer Schadstoff-Richtlinien die Datenlage verbessern oder würden neue Messgeräte auf den Markt kommen, die für einen Dauerbetrieb geeignet sind und zusätzliche Informationen liefern, könnten Abhängigkeiten zwischen Aerosolkonzentration, meteorologischen Bedingungen und Umgebungsart besser untersucht und quantifiziert werden.

Für zukünftige Messkampagnen dieser Art könnte die Instrumentenausstattung des mobilen Aerosolforschungslabors erweitert werden. Zum einen wäre die Implementierung eines Ceilometers (Wolkenhöhenmesser) zur Erfassung von Wolken- und Aerosolschichten von Vorteil. Während der Rom-Messkampagnen hat sich der Einfluss der Grenzschichthöhe auf die Partikelkonzentration deutlich bemerkbar gemacht. Zum anderen wären zusätzliche Instrumente zur Charakterisierung der Gasphase eine denkbare Erweiterung. Interessant wären Messungen der gasförmigen Vorläufersubstanzen von Partikeln, wie beispielsweise flüchtige organische Verbindungen (engl. *volatile organic compounds*, VOC) und Schwefelsäure, um weitere Erkenntnisse über die Zusammenhänge zwischen Gas- und Partikelphase zu erlangen. Um eine tiefergehende chemische Charakterisierung der Aerosolpartikel zu ermöglichen, könnten zusätzlich Filterproben gesammelt werden, die mittels analytischer offline-Methoden wie z. B. Gas- und Flüssigkeitschromatographie untersucht werden könnten. Im Gegensatz zu den Messungen mit dem Aerosolmassenspektrometer könnten mit diesen Methoden Informationen über die molekulare Zusammensetzung der Partikel erhalten werden. Somit würden die Vorteile der zeitlich hochauflösenden Messungen mit dem AMS durch die Vorteile der hohen chemischen Spezifität von offline Analysen ergänzt werden und es könnten umfassendere Erkenntnisse über die Zusammensetzung und die Prozesse von Aerosolpartikeln gesammelt werden. Auch könnte der Anschluss an Modellrechnungen dazu dienen, Zusammenhänge der gemessenen Aerosoleigenschaften zu den Quellen und Senken klarer herzustellen.

Tabelle 4.10: Auflistung ausgewählter Ergebnisse von Messungen aus unterschiedlichen Großstädten weltweit. Gezeigt sind Mittelwerte über die angegebenen Messzeiträume, sowie in Klammern die niedrigsten und höchsten beobachteten Werte. N/A: nicht verfügbar. Die Tabelle wurde ganz konkret aus Freutel et al. (2013) entnommen und mit den Ergebnissen aus dieser Arbeit ergänzt.

| Stadt, Land                    | Messzeitraum                | NH <sub>4</sub> / $\mu\text{g m}^{-3}$ | SO <sub>4</sub> / $\mu\text{g m}^{-3}$ | NO <sub>3</sub> / $\mu\text{g m}^{-3}$ | Org / $\mu\text{g m}^{-3}$ | BC (od. EC <sup>a</sup> ) / $\mu\text{g m}^{-3}$ | NO <sub>x</sub> / ppb |
|--------------------------------|-----------------------------|--|--|--|----------------------------|--|-----------------------|
| Rom, Italien<br>(diese Studie) | Okt/Nov 2013 <sup>b</sup>   | 0,2–0,9 (<NWG <sup>c</sup> –2,8)       | 0,5–2,0 (0,01–4,8)                     | 0,2–0,9 (0,01–3,8)                     | 2,5–5,3 (0,1–98)           | 2,2–2,9 (<NWG–15,2)                              | 29–36 (<NWG–201)      |
|                                | Mai/Jun 2014 <sup>b</sup>   | 0,7–1,0 (<NWG–3,0)                     | 1,6–2,6 (0,2–6,3)                      | 0,5–0,6 (0,02–6,8)                     | 4,5–6,6 (0,7–55)           | 1,3–1,8 (0,3–11,0)                               | 9–13 (<NWG–93)        |
| London,<br>England             | Okt 2006 <sup>d</sup>       | (~0-7)                                 | (~0-11,5)                              | (~0-13)                                | (~0-19)                    | (~0-10)  | 29-109 (~0-420)       |
|                                | Okt/Nov 2007 <sup>d</sup>   | (~0-11)                                | (~0-10)                                | (~0-27)                                | (~0-54)                    | (~0-15)  | 26-166 (~0-600)       |
| Paris,<br>Frankreich           | Jan/Feb 2010 <sup>e,f</sup> | 2 (~0-10)                              | 2-3 (~0-20)                            | 4-5 (~0-27)                            | 5-6 (~0-30)                | 1-2 (~0-16)                                      | (~0-200)              |
|                                | Jul 2009 <sup>e,g</sup>     | 0,4-0,6 (<NWG-5,7)                     | 1,3-1,4 (<NWG-17,3)                    | 0,3-0,4 (<NWG-13,7)                    | 2,6-3,9 (0,05-442,4)       | 0,7-1,4 (<NWG-16,2)                              | 7-17 (<NWG-185)       |
| New York<br>City, USA          | Jan/Feb 2004 <sup>h</sup>   | 1,65 (<NWG-9,11)                       | 2,41 (0,34-9,74)                       | 2,58 (0,06-19,61)                      | 4,80 (<NWG-33,75)          | N/A  | (~10 - 210)           |
|                                | Jul/Aug 2001 <sup>h</sup>   | 1,70 (<NWG-12,46)                      | 3,85 (0,01-54,26)                      | 0,68 (<NWG-9,55)                       | 5,98 (<NWG-64,95)          | N/A  | N/A                   |
|                                | Jul/Aug 2009 <sup>i</sup>   | 1,28 (0,06-3,67)                       | 2,82 (0,13-12,1)                       | 0,49 (0,03-4,44)                       | 6,34 (1,03-27,7)           | 0,70 (<NWG-6,21)                                 | (~0 - 180)            |
| Los Angeles<br>Basin, USA      | Jun-Aug 2009 <sup>j</sup>   | (~0-7)                                 | (~0-14)                                | (~0-15)                                | (~1-20)                    | N/A  | (~10-120)             |
| Tokio,<br>Japan                | Jan/Feb 2004 <sup>k</sup>   | 2,7 (~0-7)                             | 1,8 (~0-4)                             | 3,9 (~0-11)                            | ~7 (~0-17)                 | N/A  | 38,4 (22,2–58,0)      |
|                                | Jul/Aug 2003 <sup>k</sup>   | 1,9 (~0-5)                             | 3,2 (~0-8)                             | 1,5 (~0-10)                            | ~7 (~1-17)                 | N/A  | 14 (9,5-20,6)         |
| Mexiko<br>Stadt,<br>Mexiko     | Apr 2003 <sup>l</sup>       | 2,2 (<NWG-14,8)                        | 3,1 (<NWG-22,7)                        | 3,7 (0,1-49,0)                         | 21,6 (1,3-106,5)           | 3,4 (0,2-52,7)                                   | 31                    |
|                                | Mär 2006 <sup>m</sup>       | 2,0 (~0-10)                            | 3,6 (~0-17)                            | 3,5 (~0-26)                            | 17,3 (~0-82)               | 4,2 (~0-24)                                      | N/A                   |
| Peking,<br>China               | Jul 2006 <sup>n</sup>       | 13,1 (0,27-42,7)                       | 20,3 (0,23-82,3)                       | 17,3 (0,5-79,2)                        | 28,1 (1,2-99,9)            | N/A  | N/A                   |

<sup>a</sup> EC: Elementarer Kohlenstoff. <sup>b</sup> Angabe des Bereichs der Kampagnenmittelwerte für die Messungen DIAPASON und POPE in 2013 bzw. 2014; die niedrigsten und höchsten Werte beziehen sich auf den Bereich der niedrigsten und höchsten Werte beobachtet während der Messungen DIAPASON und POPE in 2013 bzw. 2014.

<sup>c</sup> Nachweisgrenze. <sup>d</sup> REPARTEE Kampagne, (Allan et al., 2010; Harrison et al., 2012). Werte für NO<sub>x</sub> und O<sub>3</sub> resultieren aus Messungen an drei Messorten.

<sup>e</sup> Angabe des Bereichs der Mittelwerte gemessen an drei Messorten; niedrigste und höchste Werte beziehen sich auf den Bereich der niedrigsten und höchsten Werte beobachtet an den drei Messorten. <sup>f</sup> MEGAPOLI Wintermessungen, (Crippa et al., 2012). <sup>g</sup> MEGAPOLI Sommermessungen, (Freutel et al., 2013).

<sup>h</sup> PMTACS-NY, (Drewnick et al., 2004; Weimer et al., 2006). <sup>i</sup> (Sun et al., 2011). <sup>j</sup> PACO, (Hersey et al., 2011).

<sup>k</sup> (Jimenez et al., 2009; Takegawa et al., 2006). Für NO<sub>x</sub> und O<sub>3</sub> sind statt Mittelwerte der Median und Perzentile (25 und 75 %) angegeben.

<sup>l</sup> MCMA-2003, (Dunlea et al., 2007; Salcedo et al., 2006). <sup>m</sup> MILAGRO, (Aiken et al., 2009). <sup>n</sup> (Sun et al., 2010).

## **5 Entwicklung eines automatisierten Impaktor-AMS-Systems zur Analyse organischer Bestandteile grober Partikel**

Staubpartikel können eine Oberfläche zur Adsorption organischer Spezies bilden (Falkovich et al., 2004; Russell et al., 2002). So kann Staub einerseits als Transportvehikel für Schadstoffe und andererseits als potenzielle Oberfläche für chemische Reaktionen fungieren (Lederer et al., 2016). Durch das Aufkondensieren organischer Verbindungen auf Mineralstaub ändern sich die Eigenschaften der Mineralstaubpartikel. Dies kann beispielsweise die Fähigkeit des Partikels Licht zu streuen oder als Wolkenkeim zu fungieren beeinflussen (Russell et al., 2002). Neben klimarelevanten Effekten kann die Adsorption von Schadstoffen auf Mineralstaub auch wichtige Gesundheitsauswirkungen haben (Falkovich et al., 2004). Die direkte Analyse organischer Verbindungen auf Staubpartikeln ist aufgrund der typischerweise großen Durchmesser dieser Partikel, jenseits der Transmissionseffizienz des Einlasssystems, mit dem AMS nicht möglich. Um organische Beschichtungen auf Mineralstaub mit dem AMS messen zu können, wurde daher eine Kombination aus einem beheizbaren Impaktor und dem AMS entwickelt. Der Impaktor dient hierbei zur Sammlung der Staubpartikel und zur Probenvorbereitung möglicherweise adsorbierter organischer Bestandteile, die anschließend mit dem AMS detektiert werden.

In den folgenden Abschnitten wird der Prozess ausgehend von der Entwicklung und Dimensionierung über die Charakterisierung bis hin zum Feldeinsatz des Impaktor-AMS-Systems beschrieben.

## 5.1 Entwicklung des Impaktor-AMS-Systems

### 5.1.1 Konzeptentwicklung zur Analyse verdampfbarer Substanzen auf der Oberfläche von Mineralstaub

In dieser Arbeit wurde eine Methode entwickelt mit dem Ziel die adsorbierten organischen Spezies so zu präparieren, dass eine Analyse trotz der für das AMS Einlasssystem zu großen Durchmesser der Mineralstaubpartikel mit dem AMS möglich wird. Im ersten Schritt müssen die Staubpartikel gesammelt werden. Dies soll mittels eines Impaktors geschehen, der Partikel abhängig ihres aerodynamischen Durchmessers sammelt (Abschnitt 5.1.2). Aufgrund der erwarteten geringen Menge an adsorbierter Organik, ist vor der Analyse eine Anreicherung notwendig. Über die Sammeldauer mit dem Impaktor kann die Anreicherung flexibel angepasst werden. Im nächsten Schritt soll der Impaktor geheizt werden, um verdampfbare Spezies von der Oberfläche der Staubpartikel zu verdampfen. Der entstehende Dampf soll mittels eines Keim-Aerosols, auf dem er kondensieren kann, ins AMS überführt werden. Der Prozess bestehend aus Probenahme, Probenvorbereitung und Analyse soll aus einem kontinuierlich ablaufenden 3-Phasen-Zyklus bestehen:

- 1) **Sammelphase:** Über einen definierten Zeitraum werden mit einem Impaktor Partikel aus der Umgebungsluft gesammelt (Abbildung 42a).
- 2) **Analysephase:** Der Impaktor wird geheizt. Gleichzeitig wird das Keim-Aerosol erzeugt und durch das Impaktortvolumen zum AMS geleitet (Abbildung 42b).
- 3) **Abkühlphase:** Kühle, gefilterte Luft wird durch den Impaktor gesaugt.

Um die Staubpartikel, die vorwiegend in der Grobstaubmode auftreten, effizient von dem Umgebungsaerosol abzutrennen, wurde für den Impaktor eine untere Abscheidegrenze von ca. 2  $\mu\text{m}$  gewählt (s. Abschnitt 5.1.2). Hierdurch wird sichergestellt, dass der größte Anteil gesammelter Partikel der Grobstaubmode und somit während einer Saharastaub-Advektion dem Saharastaub zuzuordnen ist. Weiterhin sollte der Impaktor mit einer hohen Flussrate betrieben werden können, um in möglichst kurzer Zeit ausreichend Probenmaterial zu sammeln. Da der Impaktor nicht nur zur Partikelsammlung, sondern auch zur Probenvorbereitung dienen soll, muss er zusätzlich beheizbar sein. Somit ist bei der Wahl des Werkstoffs und der Dimensionierung des Impaktors darauf zu achten, dass eine effektive Erwärmung der gesammelten Partikel möglich ist.

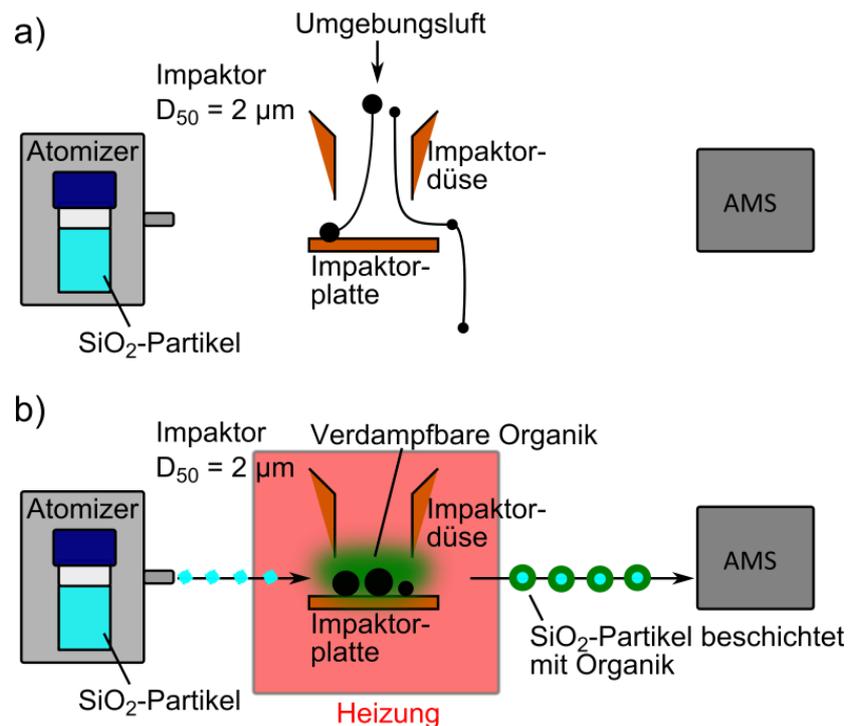


Abbildung 42: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips des Impaktor-AMS-Systems während a) der Sammelphase und b) der Analysephase.

Die Anforderung an das Keim-Aerosol ist, dass es das AMS möglichst verlustfrei erreicht und dort möglichst keinen Beitrag zum Messsignal liefert. Als Keim-Aerosol wurden daher sphärische Siliciumdioxid-Partikel<sup>7</sup> mit einem geometrischen Durchmesser von 100 nm gewählt. Diese Partikel sind refraktär und somit praktisch unsichtbar für das AMS. Mit einem Durchmesser von 100 nm sind ihre Transportverluste sehr gering und sie werden optimal ins AMS überführt.

Der Aufbau des Impaktor-AMS-Systems muss so ausgelegt sein, dass zwischen „normalen“ AMS-Messungen des Umgebungsaerosols und der Messung innerhalb der Analysephase des Impaktors gewechselt werden kann. Da während einer Messkampagne die meiste Zeit das Umgebungsaerosol analysiert werden soll, müssen die Phasen, in denen die Impaktor-AMS-Messungen stattfinden, relativ kurz sein.

Eine weitere Anforderung an den Aufbau ist, dass ein kontinuierlicher Betrieb über eine längere Periode (z. B. Messkampagne) möglich ist. Hierzu sollen alle Komponenten des Systems automatisch angesteuert und überwacht werden.

<sup>7</sup> Siliciumdioxid-Partikel wurden als Suspension in Wasser von micromod Partikeltechnologie GmbH bezogen.

### 5.1.2 Dimensionierung und Aufbau eines Impaktors für Grobstaubpartikel

In einem Impaktor wird ein mit Partikeln beladener Luftstrom (z. B. Umgebungsluft) durch eine Düse in Richtung einer ebenen Platte geleitet. An dieser Prallplatte wird eine abrupte 90° Kurve in den Strömungslinien erzeugt (Abbildung 43). Partikel, deren Trägheit einen bestimmten Wert überschreiten, können den Strömungslinien nicht folgen und impaktieren auf der Platte. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass alle Partikel, die die Platte berühren, dort haften bleiben. Partikel mit einer geringeren Trägheit folgen den Strömungslinien und verlassen den Impaktor wieder. Ein Impaktor eignet sich somit zur Separierung von zwei Partikelfractionen in Abhängigkeit des aerodynamischen Partikeldurchmessers. Die Partikelgröße, bei der eine Abscheideeffizienz von 50 % vorliegt, wird als *cut-off* bzw.  $D_{50}$  bezeichnet.

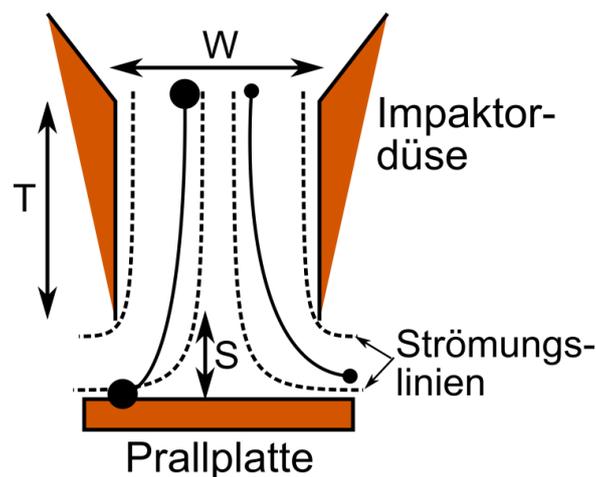


Abbildung 43: Querschnitt eines Impaktors mit Strömungslinien und Partikeltrajektorien (in Anlehnung an Marple und Willeke (1976)).

Impaktoren können ein- oder mehrstufig sein, eine runde oder schlitzförmige Düse haben. Der während dieser Arbeit entwickelte Impaktor ist einstufig und hat eine einzelne runde Düse. Aus diesem Grund wird sich im Folgenden ausschließlich auf diesen Impaktortyp konzentriert.

Die Abscheideeffizienzkurve (engl. *collection efficiency curve*) beschreibt die Abscheidewahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Partikelgröße. Sie sollte möglichst scharf sein, um eine definierte Trennung zwischen impaktierenden und nicht-impaktierenden Partikeln zu erzielen. Eine theoretische Bestimmung dieser Abscheideeffizienzkurve erfordert

das numerische Lösen gekoppelter Gleichungen (Marple und Willeke, 1976). Hier wird basierend auf solchen theoretischen Analysen ein Impaktor mit dem gewünschten  $D_{50}$  bei einer bestimmten Flussrate dimensioniert.

- 1) Festlegung des gewünschten Impaktor *cut-offs*: Wie bereits weiter oben beschrieben, wurde ein *cut-off* von  $D_{50} = 2 \mu\text{m}$  ( $D_{ac}$ ) gewählt, um eine Trennung zwischen Partikeln aus der Grobstaubmode und denen mit kleineren Durchmessern zu erzielen.
- 2) Bestimmung des Düsendurchmessers: Anhand von Abbildung 44 können für den gewünschten *cut-off* bei einer bestimmten Reynoldszahl  $Re$  die benötigte Anzahl an Düsen, die Flussrate und der Düsendurchmesser abgeschätzt werden.

Die Reynoldszahl ist eine dimensionslose Größe, die als das Verhältnis von Trägheitskräften zu Reibungskräften innerhalb einer Strömung definiert ist. Theoretische Überlegungen zeigen schärfste Abscheidungskurven für Reynoldszahlen im Bereich  $Re = 500 - 3000$ . Schlechtere Abscheidungscharakteristika werden bei niedrigeren Reynoldszahlen durch eine dicke viskose Grenzschicht über der Impaktorprallplatte hervorgerufen. Strömungen mit einer viel höheren Reynoldszahl ( $Re = 25000$ ) führen zu einer sehr dünnen Grenzschicht am Staupunkt der Impaktorprallplatte, wodurch es zur Impaktion kleiner Partikel innerhalb dieser Regionen kommen kann.

Ein Impaktor mit einem *cut-off*  $D_{50} = 2 \mu\text{m}$  und einer einzelnen Düse, der mit einer hohen Flussrate  $Q$  (ca.  $30 \text{ L min}^{-1}$ ) betrieben wird, benötigt nach Abbildung 44 (rot markierte Parameter) einen Düsendurchmesser von  $W = 0,4 \text{ cm}$ . Ein *cut-off* von  $2 \mu\text{m}$  lässt sich bei einer so hohen Flussrate durch eine Düse nur bei einer relativ hohen Reynoldszahl  $Re \approx 10000$  erreichen, was nach Marple und Willeke (1976) noch ausreichend gute Abscheidecharakteristika erlaubt.



Partikelgröße  $D_p$  entspricht. Die Stokeszahl hier gibt das Verhältnis des Partikel-Bremswegs (engl. *particle stopping distance*) zum Düsendurchmesser  $W$  des Impaktors an:

$$Stk = \frac{\rho_p C D_p^2 v_0}{9 \eta W}$$

Mit Hilfe von Abbildung 45 erhält man für  $Re = 10000$  für den *cut-off* (Effizienz  $E = 0,5$ ) eine *cut-off* Stokeszahl  $\sqrt{Stk_{50}} \approx 0,45$ . Durch Umformen der Gleichung der Stokeszahl erhält man für den *cut-off* Durchmesser  $D_{50}$ :

$$D_{50} \sqrt{C} = \sqrt{Stk_{50}} \sqrt{\frac{9 \eta W}{\rho_p v_0}} = 0,45 \sqrt{\frac{9 \cdot 1,83 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{ms}} \cdot 4 \cdot 10^{-3} \text{m}}{1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 39,8 \frac{\text{m}}{\text{s}}}} = 1,83 \cdot 10^{-6} \text{m}$$

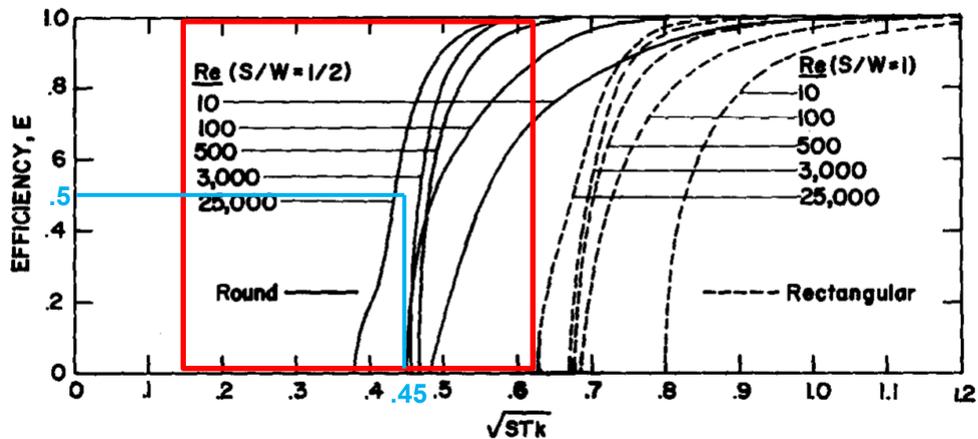


Abbildung 45: Effekt der Reynoldszahl auf theoretische Abscheideeffizienzkurven  $E$  (Marple und Willeke, 1976). Der Bereich, der für Impaktoren mit runden Düsen gilt, ist rot markiert. In blau eingezeichnet ist die für eine Reynoldszahl von  $\sim 10000$  geltende Stokeszahl bei einer Abscheideeffizienz von 0,5.

- 5) Zur Berechnung der Cunningham-Korrektur  $C$  wird zunächst der statische Druck  $p_2$  über der Impaktorplatte berechnet. Hierzu wird angenommen, dass der Druckverlust innerhalb der Düse dem dynamischen Druck des strömenden Gases entspricht:

$$p_2 = p_1 - \frac{1}{2} \rho_g v_0 = 1013 \cdot 10^2 \text{Pa} - \frac{1}{2} \cdot 1,205 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 39,8 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 101276 \text{Pa} \approx 1 \text{atm}$$

Hierbei ist  $p_1$  der statische Druck am Impaktor-Einlass (Umgebungsdruck).

- 6) Mit Hilfe einer Parametrisierung (Marple und Willeke, 1976) lässt sich für den Druck  $p_2$  und den in Schritt 4 berechneten *cut-off* Durchmesser die Cunningham Slip-Correction bestimmen:

$$C = 1 + \frac{0,163}{D_p} + \frac{0,0549}{D_p} \exp(-6,66 \cdot D_p)$$

Wobei  $D_{50}$  in  $\mu\text{m}$  und  $p$  in atm angegeben werden:

$$C = 1 + \frac{0,163}{1,83 \mu\text{m} \cdot 1 \text{ atm}} + \frac{0,0549}{1,83 \mu\text{m} \cdot 1 \text{ atm}} \exp(-6,66 \cdot 1,83 \mu\text{m} \cdot 1 \text{ atm}) = 1,09$$

- 7) Mit diesem Korrekturfaktor  $C$  kann nun der *cut-off*  $D_{50}$  des Impaktors bestimmt werden:

$$D_{50} \cdot C = 1,83 \cdot 10^{-6} \text{ m} \rightarrow D_{50} = 1,75 \mu\text{m}$$

Der *cut-off* des Impaktors liegt somit bei einem aerodynamischen Durchmesser von  $1,75 \mu\text{m}$ . Da die Entwicklung des Impaktors vorwiegend auf das Sammeln von Mineralstaubpartikeln abzielt, wird dieser aerodynamische Durchmesser für Mineralstaub in einen geometrischen Durchmesser  $D_p$  umgerechnet. Hier wird als mittlere Dichte von Mineralstaub  $\rho_p = 2,45 \text{ g cm}^{-3}$  angenommen (Kaaden et al., 2009):

$$D_{p,50}(\text{Mineralstaub}) = D_{50} \sqrt{\frac{\rho_0}{\rho_p}} = 1,75 \mu\text{m} \sqrt{\frac{1 \text{ g cm}^{-3}}{2,45 \text{ g cm}^{-3}}} = 1,1 \mu\text{m}$$

Hierbei wurde die Cunningham-Korrektur nicht berücksichtigt, da sie bei kleinen Änderungen des Partikeldurchmessers vernachlässigbar ist.

Neben dem Düsendurchmesser  $W$  sind weitere geometrische Faktoren bei der Dimensionierung eines Impaktors zu beachten. Für gute Abscheidecharakteristika sollen die Düsenlänge  $T$  und der Abstand zwischen Düsenende und Prallplatte  $S$  größer als der Durchmesser sein ( $T \geq W; S \geq W$ ). Für den hier gebauten Impaktor wurden  $T = 5 \text{ mm}$  und  $S = 7 \text{ mm}$  gewählt (Abbildung 46a). Ein konischer Einlass vor der Düse soll Partikelverluste verhindern, die durch eine abrupte Verengung resultieren können.

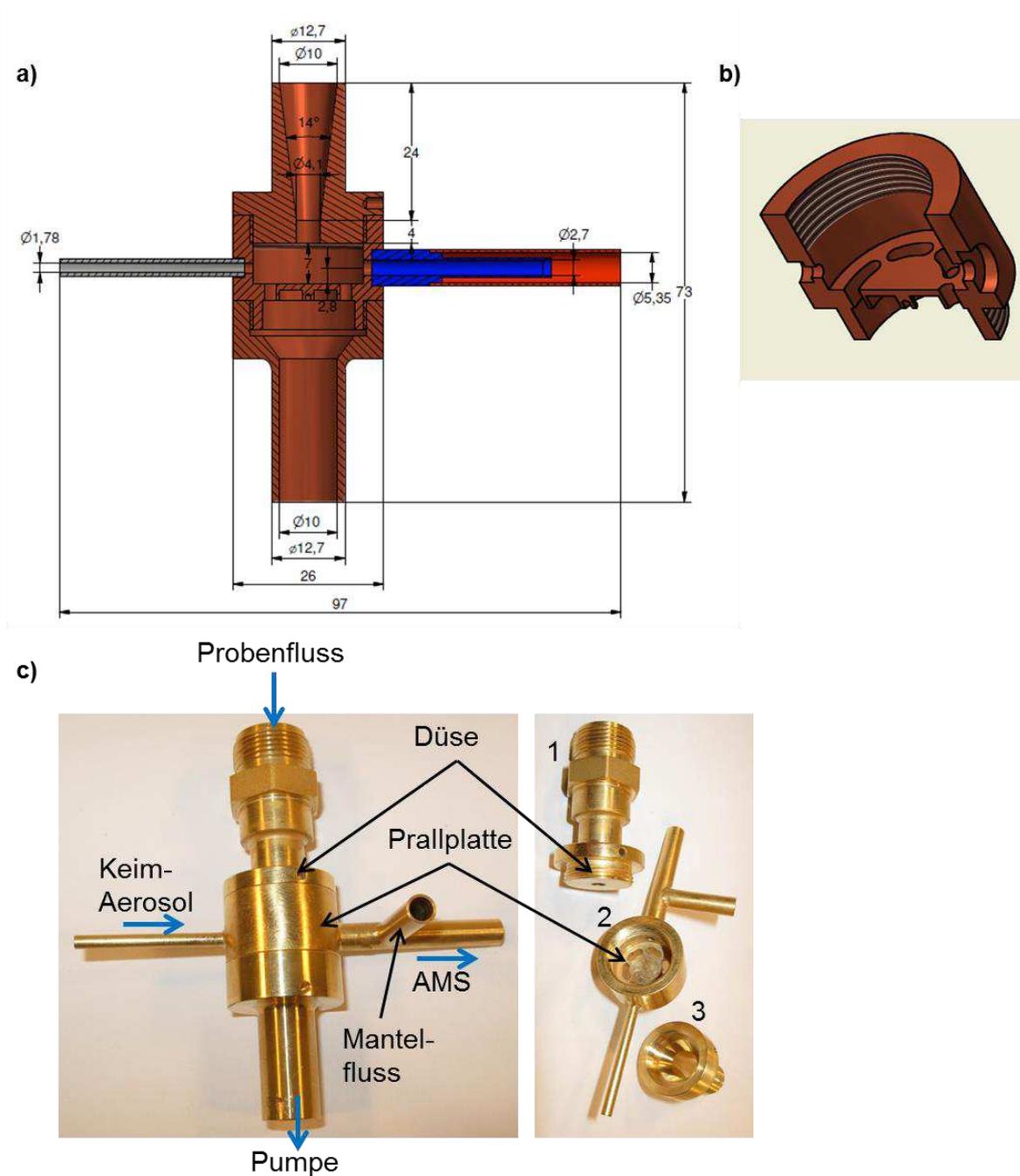


Abbildung 46: Bestandteile des Impaktors. a) Technische Zeichnung des Querschnitts des Impaktors inklusive der Maße (mm). b) 3-D Darstellung des aufgeschnittenen Impaktors mit Prallplatte. c) Foto des zusammengebauten Impaktors (links) und der einzelnen Bauteile (rechts). Die Flussrichtungen sind mit blauen Pfeilen gekennzeichnet.

Der in der mechanischen Werkstatt des Max-Planck-Instituts für Chemie gebaute Impaktor besteht aus drei Einzelteilen, die miteinander verschraubt werden (Abbildung 46). Bauteil 1 enthält die Impaktordüse mit einem Durchmesser  $W = 4$  mm. Das Aerosol gelangt über einen konischen Teil mit einem Öffnungswinkel von  $18,5^\circ$  in diese Düse. Bauteil 2 besteht aus der Prallplatte und Rohren für die Verbindung zum Aerosolgenerator (Abbildung 46a, grau

markiert) sowie zum AMS (blau markiert). Der zum AMS führende Ausgang wurde so konzipiert, dass es einen zusätzlichen Anschluss für einen Mantelfluss gibt. Die Prallplatte ist über kleine Stege mit dem Außenmantel des Impaktors verbunden (Abbildung 46b, c). Da die Prallplatte nicht direkt, sondern der Impaktor von außen geheizt wird, ist eine gute Wärmeleitung erforderlich. Aus diesem Grund wurde als Werkstoff für den Impaktor Kupfer<sup>8</sup> gewählt. Damit die Oberfläche des Impaktors chemisch möglichst inert ist, wurde sie vergoldet. Bauteil 3 ist der Anschluss zur Pumpe.

### 5.1.3 Aufbau und Automatisierung des Impaktor-AMS-Systems

Um den Aufbau des Impaktor-AMS-Systems möglichst kompakt und transportabel zu gestalten, wurden alle Bauteile bis auf das AMS in ein Aluminiumgestell integriert (Abbildung 47), das in das mobile Aerosolforschungslabor MoLa eingebaut werden kann. Das System enthält zwei baugleiche Impaktoren, die alternierend betrieben werden können, so dass während einer der Impaktoren in der Analysephase ist, der zweite Impaktor weiter beprobt werden kann.

Das Aerosol wird den Impaktoren über einen senkrechten Probeneinlass zugeführt, der unmittelbar oberhalb der Impaktoren mittels eines Y-Stücks aufgeteilt wird. Die Flussrate (30 L min<sup>-1</sup>) wird durch eine kritische Düse von einer Drehschieberpumpe<sup>9</sup> geregelt. Das Aufheizen des Impaktors für die Analysephase auf knapp 300 °C (Dauer 5 min) erfolgt mit Hilfe eines Mantels aus Aluminium, in den vier Heizpatronen<sup>10</sup> (Durchmesser = 6,5 mm, Länge = 40 mm, Spannung = 230 V, Leistung = 100 W) eingelassen sind. Am Heizmantel ist ein Temperaturfühler<sup>11</sup> angebracht. Dieser wird sowohl für die Temperaturerfassung als auch für die Temperaturregelung verwendet. Das Keim-Aerosol wird mit einem Aerosolgenerator<sup>12</sup> erzeugt, in einem mit Silicagel gefülltem Aerosoltrockner getrocknet und anschließend in den Impaktor überführt. Überschüssiges Keim-Aerosol wird in einem HEPA-Filter abgeschieden. Die Flussrate durch den Impaktor während der Analysephase setzt sich zusammen aus der AMS-Flussrate (0,1 L min<sup>-1</sup>) und einem Hilfsfluss (0,4 L min<sup>-1</sup>), der die Aufenthaltszeit des

---

<sup>8</sup> Physikalisch relevante Daten von Kupfer: Wärmeleitfähigkeit = 400 W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, spezifische Wärmekapazität = 385 J kg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, Dichte = 8,92 g cm<sup>-3</sup> (20 °C)

<sup>9</sup> Drehschieber Vakuumpumpe, Rietschle V-VTE 10

<sup>10</sup> Hersteller: Maxi watt

<sup>11</sup> Thermoelement Typ K (LT-2-2000-K) von Therma

<sup>12</sup> Atomizer, Grimm, Model 7.8225

Aerosols in den Rohrleitungen und dadurch Diffusionsverluste vermindern soll. Ein bei Bedarf zuschaltbarer (variabler) Mantelfluss soll die Diffusion des aus dem Impaktor ausströmenden Aerosol-Dampf-Gemischs zu den Rohrwänden minimieren. Es zeigte sich jedoch, dass dieser Mantelfluss Verluste an die Rohrwände nicht reduzieren konnte (s. hierzu Abschnitt 5.2.2). Zum Abkühlen des Impaktors zwischen Analysephase und erneuter Sammelphase wird kühle, partikelfreie Luft mit einer Flussrate  $Q = 30 \text{ L min}^{-1}$  durch den Impaktor gepumpt. Neben den bereits genannten Bauteilen enthält das System 13 elektrisch steuerbare Ventile. Abhängig davon, ob Aerosol oder partikelfreie Luft befördert wird, werden Kugel- oder Magnetventile in den Leitungen eingesetzt. Sämtliche Leitungen bestehen aus Edelstahlrohren. Der Aufbau wurde so konzipiert, dass „normale“ AMS-Messungen des Umgebungsaerosols und Impaktor-AMS-Messungen im Wechsel möglich sind.

Um einen kontinuierlichen und automatisierten Betrieb des Systems zu ermöglichen, wurde eine speicherprogrammierbare Steuerungseinheit<sup>13</sup> (SPS) verwendet. Mit dieser SPS und einer zugehörigen Software<sup>14</sup> zum Erstellen von Ablaufplänen ist es möglich, sämtliche für das Impaktor-AMS-System verwendete Bauteile flexibel zu steuern und deren Zustand auszulesen. Im Anhang in Abbildung C2 ist das Schaltprogramm dargestellt, das für den Feldeinsatz des Impaktor-AMS-Systems (Abschnitt 5.3) erstellt wurde. Eine weitere Software<sup>15</sup> dient der Aufzeichnung der Betriebszustände aller Komponenten und der Impaktor-Temperatur. Die Temperatur beider Impaktoren sowie die Schaltzustände der wichtigsten Ventile wurden zusätzlich mit dem AMS aufgezeichnet. Die Installation der Steuerungseinheit und der zugehörigen elektronischen Komponenten (Relais, Messumformer, Netzgeräte, etc.) erfolgte in zwei Verteilerkästen. Einer der Kästen enthält alle 230 V Komponenten, der andere enthält lediglich noch Komponenten mit Niederspannung. Es wurde ein Überwachungs-Display angefertigt und in den Aufbau integriert, welches den Zustand jedes elektrischen Bauteils mittels einer LED-Leuchte anzeigt.

---

<sup>13</sup> LOGO! Basic (0BA7)

<sup>14</sup> LOGO! Soft Comfort

<sup>15</sup> LOGO!Monitor

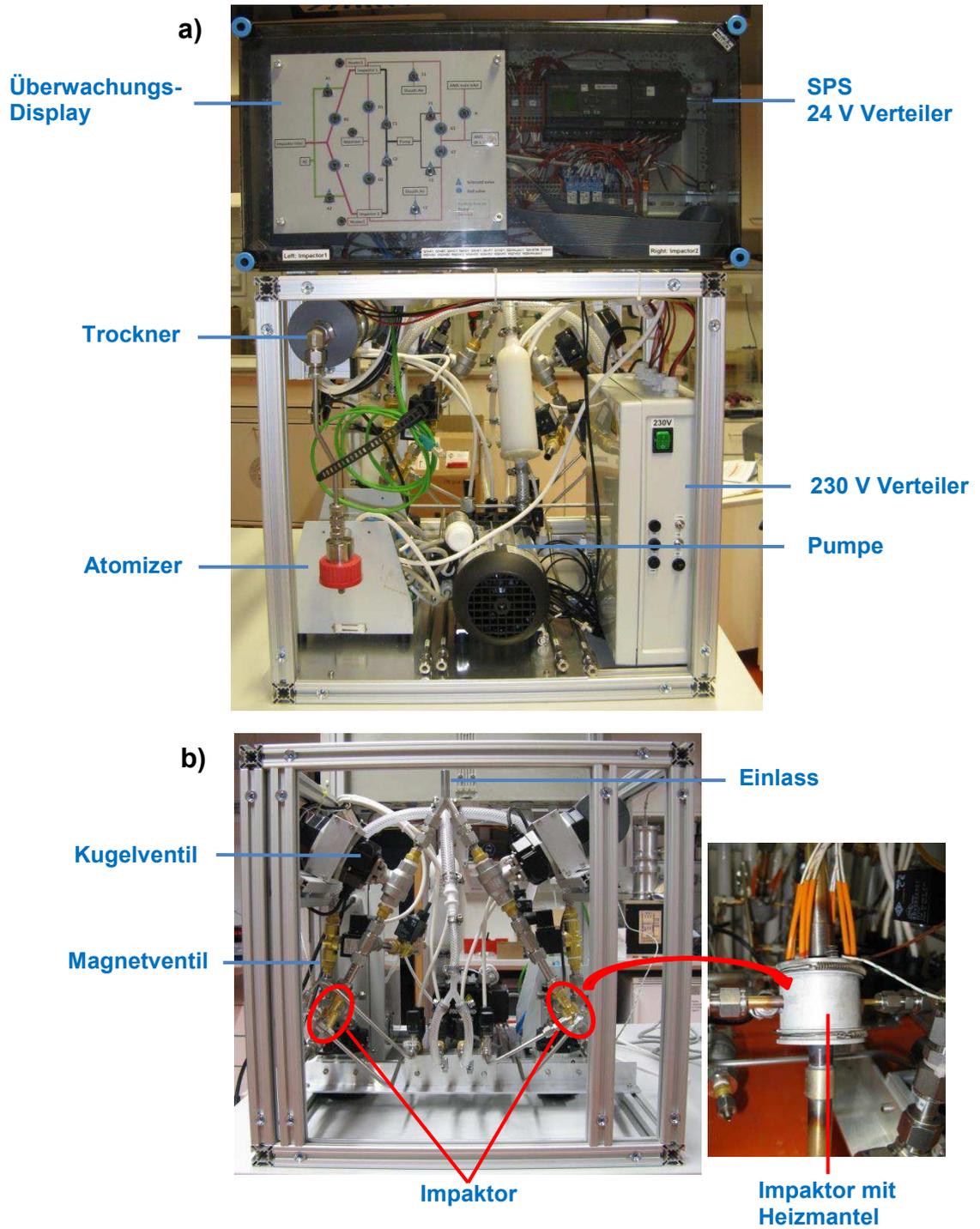


Abbildung 47: Fotos der a) Vorderseite und b) Rückseite des Impaktor-Systems.

## 5.2 Charakterisierung und Optimierung des Impaktor-AMS-Systems

### 5.2.1 Abscheideeffizienz des Impaktors

Der in Abschnitt 5.1.2 berechnete *cut-off* des entwickelten Impaktors wurde im Labor experimentell überprüft. Hierzu wurde ein Aufbau konzipiert, der parallel die größen aufgelöste Messung eines Testaerosols direkt und nach Passieren des Impaktors ermöglicht.

#### EXPERIMENTELLER AUFBAU

Als Testaerosol wurde Arizona Test Dust<sup>16</sup> (ATD) verwendet, welches ähnliche Eigenschaften besitzt wie Mineralstaub. Mittels eines akustischen Staubgenerators (ACOUFLAG = Acoustical fluidization aerosol generator; Kandler und Schütz, 2004) wurde ATD trocken zerstäubt. Dieser Staubgenerator besteht aus einem Frequenzgenerator (Lautsprecher), der einen mit dem Testaerosol beladenen Filter zum Schwingen bringt. Das Aerosol wird durch die Schwingungen aufgewirbelt und durch einen Luftstrom weiter transportiert.

In Abbildung 48 ist der experimentelle Aufbau zur Charakterisierung des Impaktor *cut-offs* gezeigt. Das von dem Staubgenerator generierte Testaerosol wird an einem Y-Stück auf zwei Leitungen verteilt, an deren Enden sich je ein optischer Partikelzähler (OPC, s. Tabelle 3.1) befindet. Eine der Leitungen (1) führt über den Impaktor, während die andere Leitung (2) eine Referenz bildet. Der als OPC<sub>Imp</sub> bezeichnete optische Partikelzähler befindet sich hinter dem Impaktorbauteil. OPC<sub>Ref</sub> befindet sich an gleicher Position eines symmetrischen Aufbaus, jedoch ist hier der Impaktor durch ein Rohrstück ersetzt. Die Gesamtflussrate  $Q = 30 \text{ L min}^{-1}$  durch den Impaktor bzw. die Referenzleitung setzt sich jeweils zusammen aus der OPC-Flussrate ( $1,2 \text{ L min}^{-1}$ ) und einem Zusatzfluss ( $28,8 \text{ L min}^{-1}$ ). Der Zusatzfluss wird durch eine Pumpe erzeugt und jeweils über ein Nadelventil eingestellt. Die Probenahme für die optischen Partikelzähler erfolgt isokinetisch durch ein Edelstahlrohr das in den Gasstrom ragt und ein kurzes Stück eines elektrisch leitfähigen Silikonschlauchs. Für alle anderen Bauteile (Ausnahme Impaktor) oberhalb des T-Stücks wurden  $\frac{1}{2}$ “ Rohre aus Edelstahl zur Vermeidung elektrostatischer Verlusteffekte verwendet. Der gesamte Aufbau wurde auf Dichtigkeit

---

<sup>16</sup> ISO 12103-1, A2 Fine Test Dust

überprüft. Das Experiment wurde so symmetrisch wie möglich aufgebaut, um eine gute Vergleichbarkeit zwischen der Impaktor- und der Referenzleitung zu gewährleisten. Aus dem Verhältnis der gemessenen Partikelkonzentrationen von  $OPC_{Imp}$  und  $OPC_{Ref}$  kann so die Abscheideeffizienz des Impaktors für jede Partikelgröße bestimmt werden.

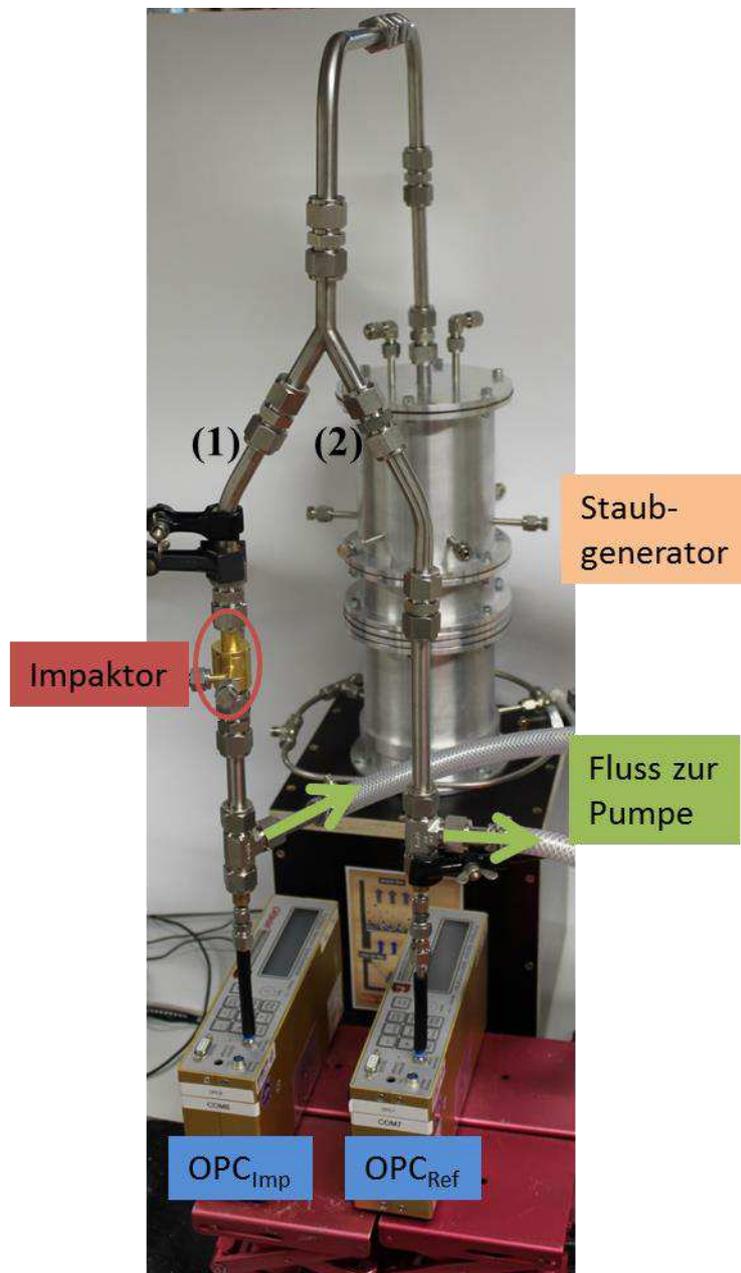


Abbildung 48: Experimenteller Aufbau zur Untersuchung des Impaktor *cut-offs*.

Um eine Vergleichbarkeit beider optischen Partikelzähler zu gewährleisten, wurden innerhalb einer Messreihe zusätzlich Messungen ohne den Impaktor durchgeführt. Der Impaktor wurde dann durch ein Stück  $\frac{1}{2}$ "-Rohr ersetzt. Aus dieser Messung konnten die Effizienzen beider Partikelzähler bestimmt werden und gegebenenfalls ein größen aufgelöster Korrekturfaktor

angewendet werden. Zwischen den Messungen wurde das Impaktorbauteil gereinigt. Der Staubgenerator wurde vor jeder Messung neu mit ATD bestückt, um möglichst gleiche Bedingungen der Partikelgeneration zu schaffen. Es wurde darauf geachtet, dass die generierte Konzentration von Partikeln nicht so hoch ist, dass es zu Koinzidenz innerhalb der OPCs kommt.

### *IMPAKTOR-ARTEFAKTE*

*Bouncing*, also das Abprallen von Partikeln von der Impaktoroberfläche, sowie *blow-off*, das Mitreißen von bereits abgeschiedenen Partikeln, führen zur Reduktion der Effizienz der Sammlung von Proben mit Impaktoren (Marple und Willeke, 1976). Das Ausmaß von *bouncing* und *blow-off* Effekten ist abhängig von der Größe und Art des Partikels und den Eigenschaften der Impaktionsoberfläche. Je trockener Partikel und Impaktionsoberfläche, desto ausgeprägter sind beide Effekte (Marple und Willeke, 1976). Da sowohl ATD Partikel als auch die Impaktorprallplatte sehr trocken sind, können beide Effekte Quellen für Partikelverluste darstellen. Um *bouncing* und *blow-off* Effekte zu erkennen, wurden zusätzliche Messungen mit einer mit Vakuumfett behandelten Impaktorprallplatte durchgeführt. Hier muss angemerkt werden, dass das Auftragen von Fett auf die Prallplatte während des regulären Betriebs des Impaktor-AMS-Systems nicht möglich ist. Während des Heizvorgangs käme es zum Verdampfen des Fetts und eine Analyse organischer Partikelbestandteile wäre unmöglich.

### *BESTIMMUNG DER ABSCHIEDEFFIZIENZEN*

Die im Folgenden beschriebenen Messergebnisse resultieren jeweils aus einer Messreihe bestehend aus fünf Einzelmessungen à je 10 Minuten Messdauer: Ohne Impaktor | mit trockenem Impaktor | mit gefettetem Impaktor | mit trockenem Impaktor | ohne Impaktor. In der Auswertung der OPC-Messungen wurden Verhältnisse aus 1 min Mittelwerten von  $OPC_{Imp}$  und  $OPC_{Ref}$  berechnet. Hieraus wurde jeweils für Messungen bei gleichen Bedingungen (ohne Impaktor, trockener Impaktor, gefetteter Impaktor) ein mittleres Gesamtverhältnis und die zugehörige Standardabweichung bestimmt (Bsp. s. Abbildung 49a). Aufgrund der relativ hohen Anzahlkonzentration generierter Partikel ( $> 1000 \text{ \# cm}^{-3}$  pro Kanal summiert über 10 min Messdauer) und der daraus resultierenden robusten Zählstatistik, trägt der zählstatistische Fehler nur einen kleinen Teil ( $< 3 \%$ ) zum Gesamtfehler der Messungen bei. Zu den weiteren Unsicherheiten der Messungen zählen beispielsweise räumliche oder zeitliche Inhomogenitäten des Aerosols, der Flüsse und der

Partikeltrajektorien durch den Messaufbau. Da sich diese Unsicherheiten jedoch nicht quantitativ bestimmen lassen und der zählstatistische Fehler in fast allen Fällen erheblich kleiner als diese Einflüsse ist, wird die Standardabweichung als Abschätzung der Unsicherheit der Messwerte dargestellt.

Das Verhältnis  $OPC_{Imp}$  durch  $OPC_{Ref}$  gibt die Transmissionseffizienz durch den Impaktor an. Da für Partikeldurchmesser  $D_{op} > 6 \mu m$  die Partikelanzahl sehr gering war und die unteren zwei Größenkanäle des optischen Partikelzählers generell mit einer sehr großen Unsicherheit behaftet sind (Information des Geräteherstellers), wird im Folgenden nur der Bereich  $0,35 \mu m < D_{op} < 6 \mu m$  der Größenverteilung betrachtet. Die Messungen ohne Impaktor (Abbildung 49a, schwarze Linien) wurden zur Korrektur unterschiedlicher Messeffizienzen der OPCs genutzt.

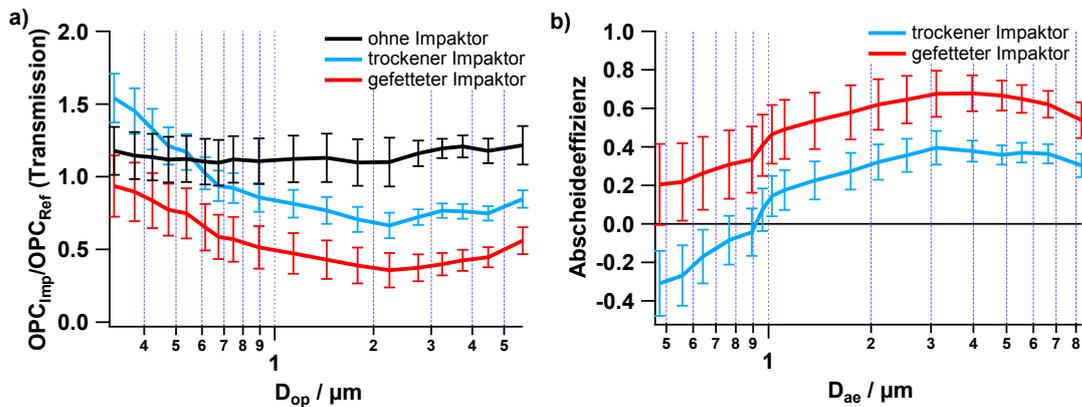


Abbildung 49: a) Beispiel der mittleren Verhältnisse  $OPC_{Imp}$  durch  $OPC_{Ref}$  und deren Standardabweichungen für Messungen ohne Impaktor (schwarz), mit trockenem Impaktor (blau) und mit gefettetem Impaktor (rot) bei einer Flussrate von  $30 \text{ L min}^{-1}$ .  $D_{op}$  ist der optische Partikeldurchmesser. b) Für OPC Detektions-Effizienzen korrigierte Abscheideeffizienzen inklusive der Standardabweichung aufgetragen gegen den aerodynamischen Partikeldurchmesser ( $D_{ae}$ ).

Da sich der *cut-off* eines Impaktors auf den aerodynamischen Partikeldurchmesser ( $D_{ae}$ ) bezieht, wurden die gemessenen optischen in aerodynamische Durchmesser umgerechnet. Die optischen Durchmesser wurden zunächst mit Hilfe des „BH-Mie-Rechner“ von Vetter (2004) in geometrische Durchmesser  $D_e$  umgerechnet. Hierzu wurde ein Brechungsindex der ATD Partikel von 1,55 angenommen, der nahe an dem von Jiang et al. (2011) beschriebenen liegt. Aus dem Äquivalentdurchmesser wurde schließlich der aerodynamische Durchmesser  $D_{ae}$  berechnet (Hinds, 1999):

$$D_{ae} = D_e \left( \frac{\rho_p}{\rho_0 \chi} \right)^{1/2}$$

Hierbei ist  $\rho_p = 2,65 \text{ g cm}^{-3}$  die Dichte der ATD Partikel (Jiang et al., 2011),  $\rho_0 = 1 \text{ g cm}^{-3}$  die Einheitsdichte und  $\chi = 1,3$  (Moehler et al., 2008) der *dynamic shape factor*, ein Korrekturfaktor für den Effekt der Partikelform auf die Partikelbewegung, von ATD. Im Anhang in Tabelle B1 sind für die ersten 15 Größenkanäle des optischen Partikelzählers die Ergebnisse der Umformung der optischen in aerodynamische Durchmesser gezeigt.

Abbildung 49b zeigt die so berechneten für OPC Effizienzen korrigierten Abscheidekurven für die in Abbildung 49a dargestellten Messungen mit trockenem Impaktor (blau) und mit gefettetem Impaktor (rot). Bis zu einem Partikeldurchmesser von ca.  $D_{ae} = 1 \text{ }\mu\text{m}$  ist die gemessene Abscheideeffizienz für die Messung mit trockenem Impaktor negativ. Das bedeutet, dass für diesen Partikelgrößenbereich der  $\text{OPC}_{\text{Imp}}$  mehr Partikel detektiert als der  $\text{OPC}_{\text{Ref}}$ . Unter der Annahme, dass es sich hier nicht um einen Gerätefehler handelt, muss davon ausgegangen werden, dass im Impaktor kleine Partikel erzeugt werden. Dies könnte durch Zerfallen größerer Partikel in kleine Partikel beim Aufprall auf die Impaktorplatte und anschließendem *bouncing* resultieren (persönliche Mitteilung von Dominik van Pinxteren, 2016). Oberhalb von  $D_{ae} = 1 \text{ }\mu\text{m}$  steigt die Abscheideeffizienz an, jedoch nur bis maximal 0,4 für Partikel mit Durchmessern  $D_{ae} \approx 3 \text{ }\mu\text{m}$ . Das bedeutet, dass auch für Partikel mit Durchmessern, die weit oberhalb des theoretisch bestimmten *cut-offs*  $D_{50} \approx 2 \text{ }\mu\text{m}$  des Impaktors liegen, keine guten Abscheideeffizienzen erzielt werden. Der Effekt des Partikel *blow-offs* könnte hierfür ein Grund sein, wobei angemerkt werden muss, dass die Bestimmung der Abscheidekurven mit ATD Partikeln einen Grenzfall darstellt, da diese Partikel deutlich trockener sind als Mineralstaubpartikel unter atmosphärischen Bedingungen. Somit kann angenommen werden, dass Impaktor-Artefakte wie *bouncing* und *blow-off* hier maximal sind.

Durch das Fetten der Prallplatte sollten solche Artefakte minimiert werden. In der Abscheidekurve für die Messung mit gefetteter Prallplatte (Abbildung 49b, rot) werden keine negativen Abscheideeffizienzen beobachtet. Bereits Partikel, deren Durchmesser weit unterhalb des theoretischen *cut-offs* liegen, scheinen den Impaktor nicht verlustfrei zu durchqueren. Während offenbar das Phänomen des *bouncings* und Partikelzerfall durch das Fett unterdrückt werden kann, wird jedoch auch hier keine ausreichende Abscheidung großer Partikel erreicht. Eine maximale Abscheideeffizienz von  $\sim 0,7$  wird für Partikel mit einem Durchmesser  $D_{ae} \approx 4 \text{ }\mu\text{m}$  beobachtet. Generell ist anhand beider Abscheidekurven die Ermittlung eines klar ersichtlichen *cut-offs* des konstruierten Impaktors nicht möglich. Die Effekte, die hier beobachtet werden, lassen starke Turbulenzen innerhalb des Impaktors vermuten, die zu einer Verstärkung von Partikel *bouncing* und *blow-off* führen und generell

erhöhte Partikelverluste innerhalb des gesamten Impaktortolumens verursachen könnten. Die hohe Reynoldszahl ( $Re \approx 10\,000$ ) des Impaktors (s. Abschnitt 5.1.2) deutete bereits bei der Entwicklung des Impaktors auf eine nicht optimale Abscheidekennlinie hin. Da in der Theorie jedoch auch für höhere Reynoldszahlen (z. B.  $Re \approx 25\,000$ ) ausreichend gute Abscheidecharakteristika vorausgesagt werden (s. Abbildung 45), wurde dies in Kauf genommen, um eine möglichst effiziente Partikelanreicherung durch hohe Flussraten zu erzielen.

Um zu testen, welchen Einfluss die Flussrate durch den Impaktor bzw. die Reynoldszahl auf die Abscheidecharakteristika des Impaktors hat, wurden Abscheidekurven bei unterschiedlichen Flussraten mit gleichem Messschema wie oben beschrieben aufgenommen. In Abbildung 50a sind die Abscheideeffizienzen aus Messungen mit Flussraten im Bereich 25 bis  $35\text{ L min}^{-1}$  dargestellt. Hier wurde zum Zwecke der Übersichtlichkeit auf die Darstellung der Standardabweichungen verzichtet. Generell zeigt sich der Trend, dass mit sinkender Flussrate die Kurven zu „verbesserten“ Abscheideeffizienzen verschoben werden. Auch bei einer Flussrate von  $Q = 25\text{ L min}^{-1}$  werden jedoch weiterhin negative Abscheideeffizienzen beobachtet und bei keiner der Messungen wird eine vollständige Abscheidung großer Partikel erreicht. Bei sämtlichen Messungen ist ein Sprung bei einem Durchmesser von ca.  $0,9\text{ }\mu\text{m}$  in der Abscheidekurve zu sehen. Diese Sprünge in den Größenverteilungen scheinen ein Artefakt der Messinstrumente zu sein, da sie auch bei der Messung anderer Partikeltypen (PSL,  $\text{MgCO}_3$ ) beobachtet wurden. Vermutlich sind sie das Ergebnis des internen Algorithmus, der verschiedene Annahmen zur Größenverteilung trifft. Dies kann insbesondere für die Größenkanäle kleiner Partikeldurchmesser zu einer künstlich erhöhten Anzahlkonzentration führen (Gerätehersteller, pers. Kommunikation). Es wurde vom Gerätehersteller darauf hingewiesen, dass sich aufgrund dieses internen Algorithmus optische Partikelzähler nicht gut für Quell-Messungen eignen, da sie optimiert sind für Messungen der Umgebungsluft. Da jedoch keine geeignetere Methode zur Verfügung stand, wurden die Abscheidecharakteristika mit dieser Methode untersucht.

Um die Abscheidevorgänge innerhalb des Impaktors besser zu verstehen, wurde die Flussrate von  $30\text{ L min}^{-1}$  weiter reduziert auf 10 und  $3\text{ L min}^{-1}$ . Anschließend wurden die Impaktorbauteile auf Partikelablagerungen untersucht (Abbildung 50b). Es zeigte sich, dass es zu ungewollten Partikelverlusten, insbesondere an der Impaktordüse, kommt. Das Muster, welches die dort abgelagerten Partikel erzeugen, unterscheidet sich für die Flussraten 30 und  $10\text{ L min}^{-1}$  deutlich. Bei einer Flussrate von  $3\text{ L min}^{-1}$  sind praktisch keine Partikelverluste an

der Düse mehr sichtbar. Offenbar ändern sich die Partikeltrajektorien innerhalb des Impaktors abhängig von der Flussrate. Auch an dem Pumpenanschluss-Bauteil gehen Partikel verloren. Auf der Prallplatte impaktieren die Partikel wie erhofft sehr zentral. In Abbildung 50b sind zusätzlich die aus den jeweiligen Messungen resultierten Abscheidekurven dargestellt. Hier ist anzumerken, dass keine Korrektur für potenzielle Unterschiede der Detektions-Effizienzen durchgeführt wurde. Es zeigt sich erneut, dass es mit sinkender Flussrate zu weniger *bouncing* kommt. Bei einer Flussrate von  $3 \text{ L min}^{-1}$  gehen kleine Partikel offenbar verstärkt verloren. Die zu erwartende Verschiebung des *cut-offs* zu höheren Partikeldurchmessern bei Reduzierung der Flussrate deutet sich in den Abscheidekurven an. Bei einer Flussrate von  $3 \text{ L min}^{-1}$  ist die Steigung der Kurve bis zu einem Durchmesser  $D_{ae} = 2 \text{ }\mu\text{m}$  noch sehr flach, während sie bei  $30 \text{ L min}^{-1}$  bereits bei kleineren Partikeln erhöht ist.

Die Ergebnisse zeigen, dass der hier entwickelte Impaktor keine optimalen Abscheidecharakteristika aufweist. Auch wenn einige Eigenschaften der gemessenen Abscheidekurven möglicherweise auf die interne Korrektur der Messinstrumente zurückzuführen sind, zeigen die Partikelverluste an der Impaktordüse und am Pumpenanschluss deutlich, dass der Impaktor nicht für hohe Flussraten geeignet ist. Die Messungen haben aufgezeigt, dass durch Reduzierung der Flussrate bzw. der Reynoldszahl Partikelverluste reduziert werden können. Auch zeigen Berechnungen mit dem *particle loss calculator* (von der Weiden et al., 2009), dass es bei einer Flussrate von  $30 \text{ L min}^{-1}$  bereits innerhalb des  $\frac{1}{2}$ “-Zuleitungsrohrs zu erheblichen Partikelverlusten (8 % Verlust für Partikel mit einem Durchmesser von  $2 \text{ }\mu\text{m}$  auf einer Rohrlänge von 1 m) kommen kann. Hierauf wird in Abschnitt 5.3 genauer eingegangen. Für die Bestimmung der Abscheidekurve haben diese Verluste jedoch praktisch keinen Einfluss, da sie gleichermaßen auf den Seiten von  $\text{OPC}_{\text{Imp}}$  und  $\text{OPC}_{\text{Ref}}$  ablaufen und somit das Verhältnis der Partikelanzahlkonzentrationen zwischen beiden Partikelzählern nicht beeinflussen.

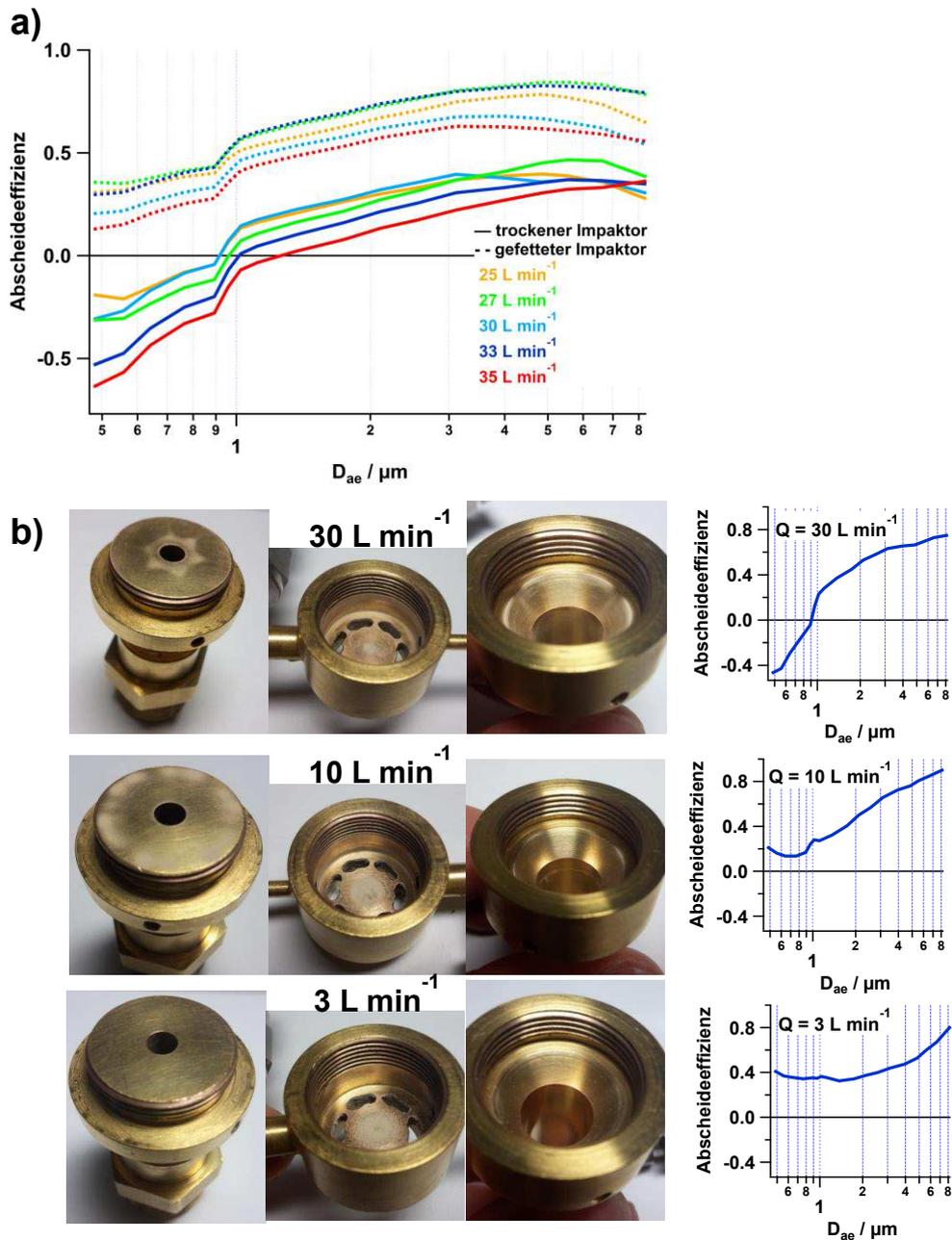


Abbildung 50: Einfluss der Flussrate durch den Impaktor. a) Abscheidekurven gewonnen aus Messungen mit trockenem (durchgezogene Linien) und gefettetem Impaktor (gestrichelte Linien) bei Variation der Flussrate. b) Fotos von Impaktorbauteilen (Düse, Prallplatte, Pumpenanschluss) nach der Messung von ATD bei den Flussraten 30, 10 und 3 L min<sup>-1</sup> (links). Aus den Messungen resultierte Abscheidekurven (rechts).

#### ANSÄTZE ZUR VERBESSERUNG DER ABSCHIEDCHARAKTERISTIK

Basierend auf der Erkenntnis, dass der Betrieb des Impaktors mit einer Flussrate  $Q = 30 \text{ L min}^{-1}$  eine zu hohe Reynoldszahl  $R_e$  verursacht, wodurch es zu hohen Verlusten und einer geringen Abscheideeffizienz kommt, wurde eine neue Version des Impaktors (Impaktor V2) entwickelt (Tabelle 5.1). Um Turbulenzen in der Düse zu vermeiden und Partikelverluste

innerhalb der ½“-Zuleitungsrohre deutlich zu verringern, wurde eine Reynoldszahl von ca.  $R_e = 3000$  angestrebt. Damit der *cut-off* bei dieser Reynoldszahl unverändert bleibt, wurde der Düsendurchmesser  $W$  auf 2,2 mm reduziert und der Impaktor mit einer Flussrate von  $5 \text{ L min}^{-1}$  betrieben. Der Übergang zwischen ½“-Rohr und Impaktordüse wurde zusätzlich durch eine Verlängerung des konischen Teils vor der Düse optimiert und das Pumpenanschluss-Bauteil wurde so angepasst, dass dort Partikelverluste minimiert werden sollten.

Tabelle 5.1: Übersicht der Impaktor-Versionen mit jeweiliger Betriebsflussrate ( $Q$ ), Düsendurchmesser ( $W$ ), Düse-Prallplatte-Abstand ( $S$ ), Verhältnis aus Düse-Prallplatte-Abstand und Düsendurchmesser ( $S/W$ ) und der Düsenlänge ( $T$ ).

|             | $Q / \text{L min}^{-1}$ | $W / \text{mm}$ | $S / \text{mm}$ | $S/W$ | $T / \text{mm}$ | Weitere Veränderungen     |
|-------------|-------------------------|-----------------|-----------------|-------|-----------------|---------------------------|
| Impaktor V1 | 30                      | 4               | 7               | 1,8   | 4               |                           |
| Impaktor V2 | 5                       | 2,2             | 7               | 3,2   | 3               | Pumpenanschluss optimiert |
| Impaktor V3 | 5                       | 2,2             | variabel        | 1,4   | 3               |                           |

Analog zum bereits beschriebenen Prozedere wurden Abscheidekurven für Impaktor V2 (Abbildung 51, grüne Linien) bestimmt und mit denen von Impaktor V1 (blaue Linien) verglichen. Auch hier wird keine S-förmige Abscheidekurve mit einem klar definierten *cut-off* erhalten, stattdessen steigt die Abscheideeffizienz ab einem Durchmesser  $D_{ae} \approx 1 \mu\text{m}$  kontinuierlich mit steigendem Partikeldurchmesser an. Im Vergleich zu der Abscheidekurve von Impaktor V1 werden im Bereich kleiner Partikeldurchmesser keine negativen Abscheideeffizienzen beobachtet. Somit führt die neue Impaktorgestalt zur Unterdrückung von *bouncing* und Zerfall der Partikel. Jedoch kommt es weiterhin zu ungewollten Partikelverlusten innerhalb des Impaktorsvolumens. Eine relative Abscheideeffizienz von 0,5 wird für Partikel mit einem Durchmesser  $D_{ae} \approx 2 \mu\text{m}$  erreicht. Durch Auftragen von Fett auf die Prallplatte wird zum einen der Verlust kleiner Partikel verstärkt, zum anderen wird die Abscheidekurve zu höheren Effizienzen verschoben. Hier wird eine Abscheideeffizienz von 0,5 bereits bei einem Durchmesser  $D_{ae} < 1 \mu\text{m}$  erreicht. Das Auftragen von Fett scheint hier keine positive Auswirkung auf die Abscheidecharakteristika zu haben, sondern die ungewollte Abscheidung kleiner Partikel auf der Prallplatte zu erhöhen.

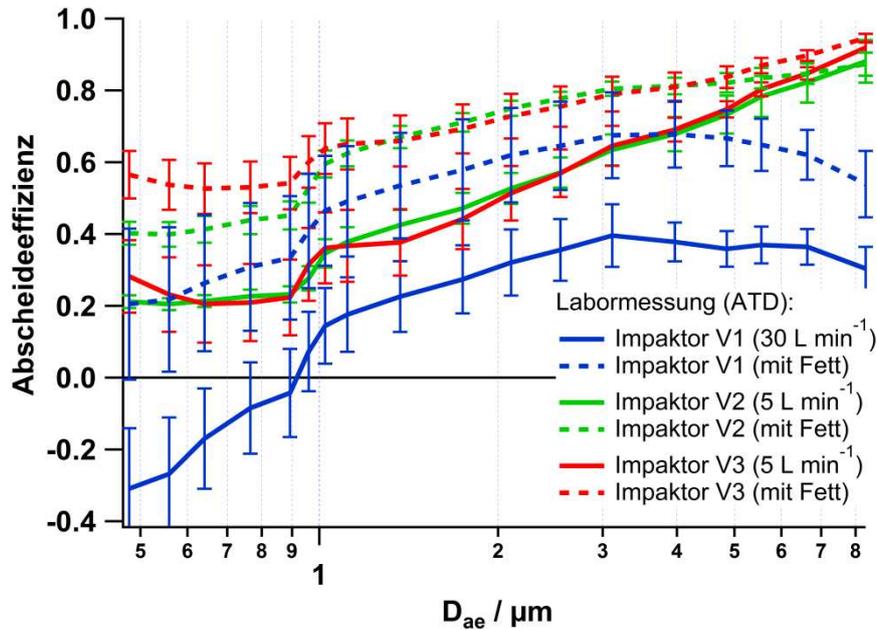


Abbildung 51: Vergleich der relativen Abscheideeffizienzen der unterschiedlichen Impaktorversionen. Die Impaktoren wurden jeweils mit der für den *cut-off*  $D_{50} = 2 \mu\text{m}$  vorgesehene Flussrate betrieben. Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar.

Der Impaktor V2 hat ein Verhältnis von Düsen-Prallplatte-Abstand zu Düsendurchmesser  $S/W$  von 3,2 (Tabelle 5.1). Es wird jedoch empfohlen, dass  $S/W \geq 1$ , aber nicht viel größer als 1 sein soll (Gomez-Moreno et al., 2002). Um auszuschließen, dass ein zu großes  $S/W$  Verhältnis die Abscheideeigenschaften negativ beeinflusst, wurde eine dritte Version des Impaktors mit  $S/W = 1,4$  (Impaktor V3) gebaut. Die Abscheidekurven aus Abbildung 51 (rote Linien) zeigen, dass der verringerte Düsen-Prallplatte-Abstand keinen Einfluss auf das Ergebnis hat. Die Abscheidekurven für die Messungen mit gefetteter Prallplatte unterscheiden sich zwar etwas im Bereich kleiner Partikeldurchmesser, jedoch liegt diese Differenz im Bereich beobachteter Unsicherheiten.

Die Experimente zur Bestimmung der Abscheidecharakteristika des Impaktors wurden mit einer Außenluftmessung auf dem Institutsgelände abgeschlossen. Hierzu wurde der Aufbau aus Abbildung 48 ohne Aerosolgenerator verwendet. Aufgrund der geringen Anzahlen von Partikeln aus der Grobstaubmode in der Außenluft, wurden die Messungen über mehrere Stunden (mindestens 3 h) durchgeführt. Während der Messung mit Impaktor V1 wurden an  $\text{OPC}_{\text{Ref}}$  praktisch keine Partikel aus der Grobstaubmode detektiert. Dies kann ein Resultat hoher Partikelverlusten innerhalb der Rohre durch turbulente Strömungen sein oder/und es waren während der Messung kaum große Partikel in der Umgebungsluft vorhanden. In den Messungen mit Impaktor V2 und V3 wurden geringe Partikelanzahlkonzentrationen bei

einem Durchmesser von  $D_{ae} \approx 2 \mu\text{m}$  von  $< 5 \# \text{cm}^{-3}$  beobachtet. Diese Messungen sind somit aufgrund der Zählstatistik bereits mit großen Unsicherheiten behaftet. Es wurde für beide Impaktor-Versionen je eine Messung ohne Impaktor, eine mit trockenem Impaktor und eine mit gefettetem Impaktor durchgeführt (Abbildung 52). Auch für atmosphärische Partikel ergibt sich keine S-förmige Abscheidekurve. Bis auf einen Knick bei  $D_{ae} \approx 0,9 \mu\text{m}$ , der vermutlich durch ein OPC-Messartefakt zu Stande kommt, steigt die Abscheideeffizienz kontinuierlich mit steigendem Partikeldurchmesser an. Abscheideeffizienzen von 0,5 werden bereits bei einem Durchmesser  $D_{ae} \approx 1 \mu\text{m}$  beobachtet. Lediglich für die Messung mit Impaktor V2 ohne Fett ist eine Abscheideeffizienz von 0,5 bei einem Durchmesser  $D_{ae} \approx 2 \mu\text{m}$  zu beobachten. Da bereits im letzten Abschnitt diskutiert wurde, dass sich Impaktor V2 und V3 hinsichtlich der Abscheidecharakteristika nicht signifikant unterscheiden, sind diese Unterschiede vermutlich auf die Unsicherheit der Messungen zurückzuführen.

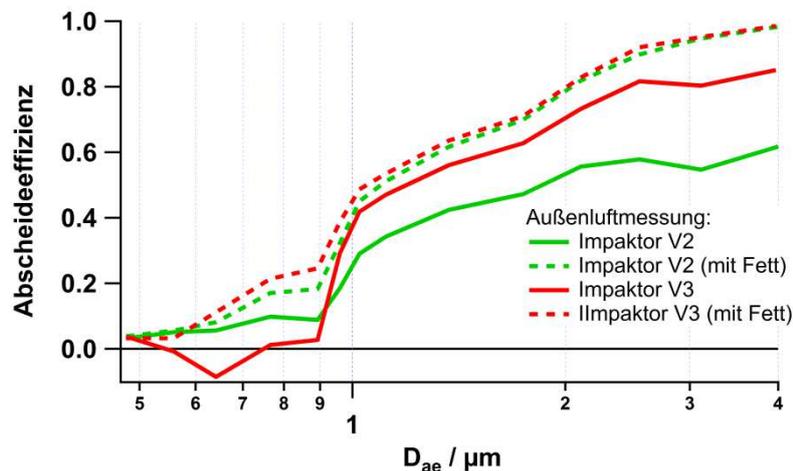


Abbildung 52: Betrieb von Impaktor V2 und Impaktor V3 an der Außenluft.

Abschließend ist festzustellen, dass der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Impaktor auch nach mehrfachen Optimierungsversuchen noch große Schwächen hinsichtlich seiner Abscheidecharakteristika aufweist. Durch eine Verringerung der Reynoldszahl konnten Artefakte wie *bouncing*, Partikelzerfall und Partikelverluste aufgrund turbulenter Strömungen verringert werden. Abscheidekurven mit einem definierten *cut-off* wie sie laut Theorie zu finden sein sollten, konnten jedoch weder bei der Messung von Arizona Test Dust noch der Messung von Umgebungsluft erzielt werden. Entweder hat das entwickelte Impaktor-Design Schwächen, die nicht durch kleine Änderungen der Dimensionen ausgeräumt werden konnten oder die Messgeräte (OPC) sind nicht geeignet, um direkt an einer Partikelquelle, die nicht das typische Umgebungsaerosol emittiert, zu messen.

Wie in Abschnitt 5.3 präsentiert, konnten bei einem Feldeinsatz von Impaktor V1 trotz der hier beschriebenen Einschränkungen Partikel erfolgreich gesammelt und analysiert werden.

### **5.2.2 Bestimmung der Wiederfindungsrate, Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenze**

Neben der Bestimmung der Sammeleffizienz des Impaktors ist für die Bewertung von Impaktor-AMS-Messergebnissen eine Charakterisierung der Wiederfindungsrate (*WFR*) und der Nachweisgrenze (*NWG*) des Systems erforderlich. Auch muss die Reproduzierbarkeit der Messungen bestimmt werden. Die Wiederfindungsrate wird hier definiert als das Verhältnis auf der Impaktor-Prallplatte deponierter Organikmasse ( $Org_{Imp}$ ) und der mit dem AMS detektierten Organikmasse ( $Org_{AMS}$ ):

$$WFR = \frac{Org_{Imp}}{Org_{AMS}}$$

Klassischerweise ist die Nachweisgrenze eines Systems definiert als der Wert, der um drei Standardabweichungen des Untergrundwerts (Signal ohne Analyt) über dessen Mittelwert liegt. Wie sich im Verlauf des Kapitels zeigen wird, kann für das Impaktor-AMS-System die Nachweisgrenze nicht analog bestimmt werden.

Die Wiederfindungsrate des Impaktor-AMS-Systems und damit auch die Nachweisgrenze wird hauptsächlich beeinflusst durch die Effizienz mit der die zu untersuchenden Substanz verdampft, die Effizienz mit der der Dampf auf das Keim-Aerosol ( $SiO_2$ -Partikel) kondensiert und die Effizienz mit der die beschichteten  $SiO_2$ -Partikel zum AMS transportiert werden. Zusätzlich ist die Wiederfindung abhängig von der Gesamteffizienz, mit der die Organik im AMS detektiert wird. Diese setzt sich hauptsächlich aus der Transmissionseffizienz der aerodynamischen Linse und der Ionisationseffizienz zusammen. Da das Keim-Aerosol aus Partikeln mit einem Durchmesser von 100 nm besteht, sollte es die aerodynamische Linse verlustfrei passieren.

#### *EIGENSCHAFTEN DES KEIM-AEROSOLS*

Die Nachweisgrenze des Impaktor-AMS-Systems wird beeinflusst durch den Untergrund des Systems. Dieser wird größtenteils bestimmt durch das potenzielle Signal, dass das Keim-Aerosol ohne Aufkondensieren einer Probe im AMS verursacht. Für den Betrieb des Systems

wurden standardmäßig 0,1 mL der SiO<sub>2</sub>-Stammsuspension (50 mg mL<sup>-1</sup>) in 80 mL Reinstwasser (~ 18 MΩ cm spezifischer Widerstand) suspendiert. Der vom Hersteller angegebene Durchmesser der SiO<sub>2</sub>-Partikel ( $D_p = 100$  nm) wurde im Labor überprüft. Hierzu wurde das mit einem Aerosolgenerator (Modell 3076 von TSI) erzeugte Aerosol über zwei Diffusionsstrecken getrocknet und anschließend mittels eines SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*)-Systems vermessen. Das System bestand aus einer Kombination eines differenziellen Mobilitätsanalysators (DMA, Modell 3080 von TSI) und einem Kondensationskeimzähler (CPC, Modell 3025 von TSI).

Bei dieser Messung zeigte sich, dass neben den SiO<sub>2</sub>-Partikeln bei dem erwarteten Durchmesser eine hohe Konzentration kleiner Partikel mit maximalen Konzentrationen bei einem Durchmesser  $D_{mob} \approx 10$  nm detektiert werden, die ebenfalls beim Vernebeln von reinem Wasser zu finden sind. Vermutlich handelt es sich bei diesen Partikeln um Rückstände aus dem Wasser, die trotz der hohen Reinheit noch zurückbleiben.

Während ein Aerosol aus vernebeltem reinem Wasser kein messbares Signal im AMS erzeugt, liefern AMS-Messungen der SiO<sub>2</sub>-Suspension ein Organiksignal im Bereich einiger  $\mu\text{g m}^{-3}$ , obwohl laut Hersteller den Partikeln keine Zusätze hinzugefügt werden. Um auszuschließen, dass es sich bei der beobachteten Organik um Verunreinigungen des Messsystems handelt, wurden sämtliche Bauteile mehrfach gereinigt und auch gegen andere ausgetauscht, was zu keiner Reduzierung des Organik-Untergrunds führte. Wahrscheinlich handelt es sich bei der beobachteten Organik um Rückstände aus dem Herstellungsprozess der Partikel.

Zum Test, ob sich die SiO<sub>2</sub>-Partikel reinigen lassen, wurden sie durch ein Thermodenuder (TSI, Modell 3065) geleitet und dahinter Partikelanzahlkonzentration (CPC, TSI, Modell 3786) und parallel nicht-refraktäres Aerosol (AMS) gemessen. Bei einer Temperaturerhöhung von Raumtemperatur auf 200 °C sinkt die gemessene Organikkonzentration um ca. 50 %. Aufgrund thermophoretischer Verluste sinkt die PNC bei dieser Temperaturänderung um ca. 20 %. Wird das Organiksignal in Relation zur PNC betrachtet, ist daher eine Organikabreicherung (rel. Reinigungseffizienz) von ca. 30 % zu beobachten. Eine Temperaturerhöhung auf 300 °C erzielte eine relative Reinigungseffizienz von 45 %. Weitere Temperaturerhöhungen zeigten keine weitergehenden Effekte mehr. Insgesamt zeigte sich, dass mit Hilfe des Thermodenuders die Organik aus der SiO<sub>2</sub>-Suspension zwar reduziert,

jedoch nicht vollständig entfernt werden kann. Somit müssen Impaktor-AMS-Messwerte für den Organik-Untergrund korrigiert werden.

Darüber hinaus wurde untersucht, ob sich ein anderer Partikeltyp besser als Keim-Aerosol eignen könnte. Beispielsweise könnten auch Salze (z. B. NaCl, FeSO<sub>4</sub>) verwendet werden. Da diese jedoch nicht monodispers vorliegen, müssen mit Hilfe eines differenziellen Mobilitätsanalysators (DMA) Partikel der gewünschten Größe separiert werden, was zu sehr geringen PNC führt und mit einem hohen instrumentellen Aufwand verbunden ist. Weiterhin erzeugen auch die meisten Salze ein Signal im AMS. So kommt es mit NaCl-Partikeln zu Reaktionen am Verdampfer, die einen hohen Hintergrund erzeugen (Drewnick et al., 2015). Bei der Verwendung von FeSO<sub>4</sub>-Partikel wird zwar keine Organik erzeugt, aber es kann zu Interferenzen der FeSO<sub>4</sub>-Signale mit zumessender Organik kommen.

#### *EXPERIMENTELLER AUFBAU ZUR UNTERSUCHUNG DER WFR, REPRODUZIERBARKEIT UND NWG*

Für die experimentelle Bestimmung der Wiederfindungsrate, Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenze wurden die Anschlüsse ober- und unterhalb des Impaktors mit einem Blindstopfen verschlossen, um das Ein- und Ausbauen des Impaktors zu erleichtern. Die Position der Blindstopfen wurde so gewählt, dass sich der freie Dampfraum im Impaktor praktisch nicht ändert. Der Impaktor wurde für die Labormessungen manuell mit Probesubstanz belegt (s. u.). Das Aerosol, das den Impaktor verlässt, wurde mittels AMS analysiert. Zur Identifikation möglicher thermophoretischer Verluste wurden die SiO<sub>2</sub>-Partikel mittels CPC (TSI, Modell 3080) gezählt, der hinter einem DMA (TSI, Modell 3080) angeordnet war um die kleinen Partikel abzuscheiden (Abbildung 53).

Die Heizung des Impaktors wurde so geregelt, dass eine maximale Temperatur des Heizmantels von 300 °C nicht überschritten wird. Zur Temperaturerfassung ist anzumerken, dass das Thermoelement mit einer Schraube am Heizmantel befestigt ist. Durch leicht abweichende Kontakte zwischen Thermoelement und Heizmantel kann sich die Effektivität der Temperaturerfassung leicht ändern, wodurch teilweise bei gleicher Heizdauer unterschiedliche maximale Temperaturen (Bereich 280 - 300 °C) registriert wurden.

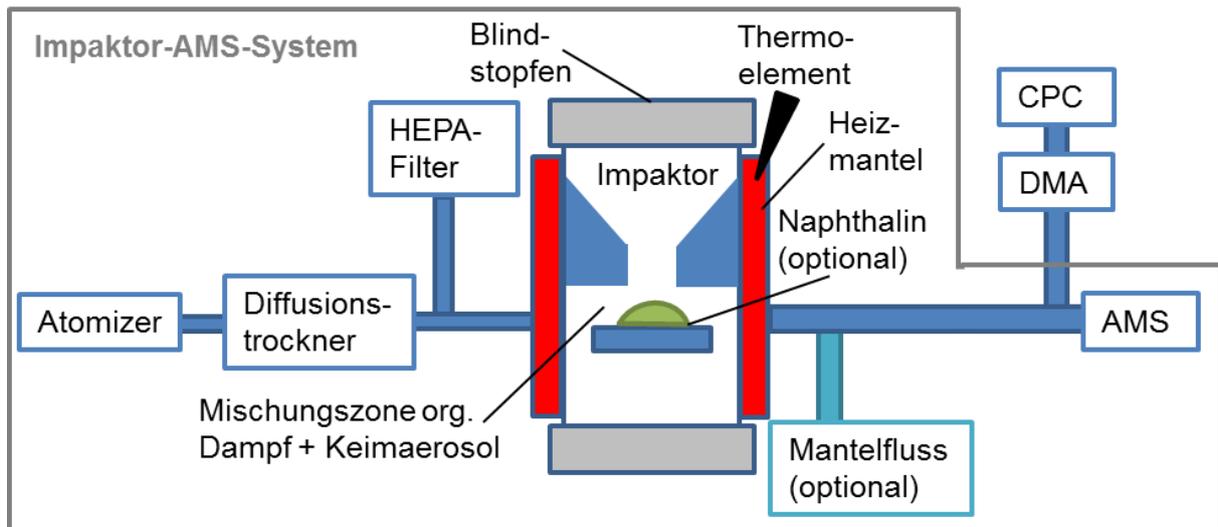


Abbildung 53: Aufbauschema der Apparatur zur Bestimmung der Wiederfindungsrate und der Nachweisgrenze des Impaktor-AMS-Systems. Der graue Kasten markiert den Teil des Aufbaus, welcher dem regulären Aufbau entspricht.

Jede im Folgenden diskutierte Messung wurde nach dem gleichen Ablaufschema durchgeführt:

- Untergrundbestimmung bei Raumtemperatur (10 min)
- Aufheizen des Impaktors bis max. 300 °C (5 min)
- Messen des Aerosols bis Impaktortemperatur  $T \leq 80$  °C

Die AMS-Daten wurden mit einer zeitlichen Auflösung von 30 s aufgenommen. Es wurde jeweils für 15 s im MS-Modus und für 15 s im PToF-Modus gemessen. An jedem Messtag wurden mit dem AMS eine  $m/z$ -Kalibration, eine Baseline-Bestimmung und eine  $SI$ -Kalibration durchgeführt. Filtermessungen von partikelfreier Luft wurden in regelmäßigen Abständen durchgeführt und zur Korrektur des Instrumentenhintergrunds verwendet. Für alle Daten wurde ein konstanter  $CE$  von 0,5 angewendet. Eine  $IE$ -Kalibration wurde jeweils vor und nach den Messungen durchgeführt. Zur Korrektur der Daten wurde der Mittelwert aus beiden Kalibrationen verwendet. Auch der Temperaturverlauf des Impaktors wurde mit dem AMS-Rechner aufgezeichnet.

Die CPC-Daten wurden mit einem externen Messrechner mit der *Aerosol Instrument Manager*® Software (TSI, Inc.) aufgenommen. Die Uhrzeiten beider Rechner wurden falls erforderlich synchronisiert. Für alle aufgenommenen Daten wurden 30 s Mittelwerte berechnet.

*BESTIMMUNG DES UNTERGRUNDS DES KEIM-AEROSOLS*

Zur Charakterisierung des Untergrunds des Impaktor-AMS-Systems, welcher auf organische Verunreinigungen des Keim-Aerosols zurückzuführen ist, wurden Messungen der SiO<sub>2</sub>-Suspension durchgeführt. Hierbei wurde eine Suspension mit einer SiO<sub>2</sub>-Partikelanzahlkonzentration von  $\sim 1 \cdot 10^{11} \text{ # mL}^{-1}$  verwendet, die im Folgenden als 1-fach konzentrierte Suspension bezeichnet wird. Hier ist anzumerken, dass durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels (Wasser) während des Betriebs des Aerosolgenerators, sich die Konzentration der Suspension langsam erhöht.

Nach dem oben beschriebenen Schema wurden hintereinander fünf Messungen der SiO<sub>2</sub>-Suspension durchgeführt. In Abbildung 54 sind der Verlauf der Organikkonzentration, der PNC und der Temperatur dargestellt. Sowohl die Daten jeder einzelnen Messung (helle Linien), als auch der daraus berechnete Mittelwert (intensive Linien) werden dargestellt. Die eingezeichneten Flächen geben den Bereich an, der alle Messwerte umfasst. Um eine bessere Vergleichbarkeit der Organikkonzentration und der PNC herzustellen, wurden alle Konzentrationen normiert auf die Konzentration zum Zeitpunkt, bevor die Heizung eingeschaltet wurde (markiert mit Konz. = 1 in Abbildung 54). Es zeigt sich, dass während der Heizphase des Impaktors die detektierte Organik und die Partikelanzahl absinken. Vermutlich kommt es während des Heizvorgangs des Impaktors zu thermophoretischen Verlusten wie es bereits bei den Messungen mit dem Thermodenuder beobachtet wurde (s. o.). Beim Durchqueren des beheizten Impaktors wird das Aerosol und auch das Rohr, welches Impaktor und AMS verbindet, erwärmt. Da Edelstahl kein guter Wärmeleiter ist, ist nach ca. 20 cm Rohrlängentfernung zum Impaktor kaum noch ein Einfluss der Impaktortemperatur bemerkbar. Offenbar baut sich zwischen Partikeln und Rohrwand ein Temperaturgradient auf, der bewirkt, dass die Partikel verstärkt auf die Wände diffundieren und so für die Messung verloren gehen. Die Konzentration der Organik und der Partikelanzahl zeigen einen etwas unterschiedlichen Verlauf. Zwar beginnen beide Konzentrationen zur gleichen Zeit zu sinken, jedoch erreichen sie zu unterschiedlichen Zeiten ein Minimum. Das Minimum der Organikkonzentration wird bei maximaler Temperatur beobachtet. Die PNC sinkt nach Erreichen der maximalen Temperatur des Impaktors noch ca. 1 min weiter. Weiterhin unterscheiden sich die normierten Konzentrationen am Minimum: Die PNC sinkt um ca. 20 %, die Organik um ca. 40 %. Diese Beobachtung zeigt, dass hier zwei unterschiedliche Prozesse stattfinden. Für das Absinken der PNC während erhöhter Temperaturen sollte ausschließlich die thermophoretische Diffusion der SiO<sub>2</sub>-Partikel auf kühlere Oberflächen

verantwortlich sein. Die Organikkonzentration wird neben thermophoretischer Diffusion zusätzlich durch die Verdampfung beeinflusst sein.

Die Standardabweichungen der gemittelten Variablen deuten auf eine gute Reproduzierbarkeit des Organik-Untergrunds bei konstanter Konzentration der  $\text{SiO}_2$ -Suspension hin. Vor dem Heizen liegt die Variation der Organikkonzentration bei maximal 2 %. Auch der Temperaturverlauf des Impaktors während der Heiz- und Abkühlphase ist mit einer Standardabweichung  $< 2 \text{ }^\circ\text{C}$  gut reproduzierbar.

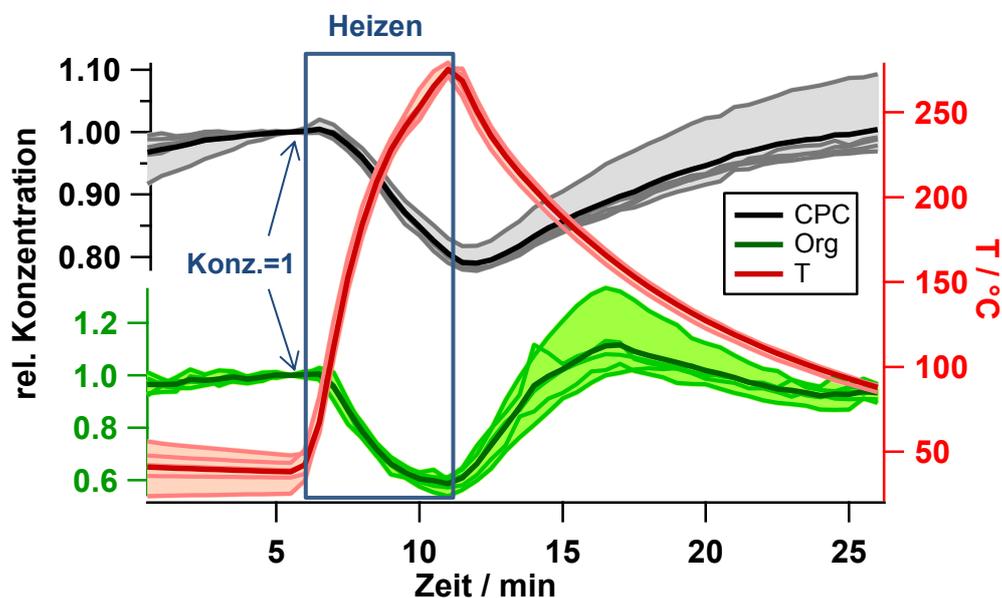


Abbildung 54: Untergrund-Bestimmung der  $\text{SiO}_2$ -Suspension. Darstellung des Verlaufs der normierten Partikelanzahlkonzentration (schwarz), der normierten Organikkonzentration (grün) und der Temperatur (rot). Für jede Variable sind jeweils die Kurven der fünf Einzelmessungen (helle Linien) und der daraus bestimmte Mittelwert (intensive Linien) dargestellt. Die farbigen Flächen beschreiben den Bereich, der alle Messdaten umfasst.

Der Verlauf der Organikkonzentration während der Messungen des Keim-Aerosols zeigt eine starke Temperatur-Abhängigkeit. Auch hat sich herausgestellt, dass mit steigender Konzentration der  $\text{SiO}_2$ -Suspension der relative Abfall der Organikkonzentration während des Heizens sinkt. Bei einer 40-fach erhöhten Keim-Aerosolkonzentration sinkt die Organikkonzentration beispielsweise nur noch um ca. 5 %, während die am CPC beobachteten relativen Partikelverluste (20 - 30 %) offenbar unabhängig von der  $\text{SiO}_2$ -Konzentration sind. Für die folgenden Messungen bei denen Probesubstanz auf den Impaktor aufgetragen wird, muss der hier bestimmte Verlauf des Organik-Untergrunds bei fehlender

Probesubstanz berücksichtigt werden. Nur Signale, die oberhalb des Untergrunds liegen, werden als Probesignal gewertet. Da sich der Verlauf der Konzentration des Organik-Untergrunds abhängig von der Konzentration der SiO<sub>2</sub>-Suspension ändert, muss dieser in regelmäßigen Abständen bestimmt werden.

#### *BESTIMMUNG DER WIEDERFINDUNGSRATE UND REPRODUZIERBARKEIT*

Für die Bestimmung der Wiederfindungsrate wurde eine bekannte Menge einer Substanz auf die Prallplatte aufgetragen. Als Substanz wurde Naphthalin<sup>17</sup> gewählt, da es mit einem Siedepunkt von 218 °C bei den erreichbaren Impaktor-Temperaturen (< 300 °C) verdampfbar ist und eine gute Löslichkeit in Ether hat, was die Überführung auf die Prallplatte erleichtert. Aus einer Naphthalin-Ether-Lösung (10 mg mL<sup>-1</sup>) wurde mit einer 50 µL Injektionsspritze das benötigte Volumen entnommen und auf die Prallplatte aufgetragen. Nachdem sich der Ether verflüchtigt hatte, wurde der mit Naphthalin bestückte Impaktor wieder in den Aufbau integriert und Messungen nach dem oben genannten Schema durchgeführt.

In Abbildung 55a ist der Verlauf der gemessenen Konzentration der Organik während eines Impaktorheizzyklus nach Auftragung von 400 µg Naphthalin auf die Prallplatte dargestellt. Die Messung wurde fünfmal wiederholt. Von Messung zu Messung ist eine leichte Erhöhung der Organikkonzentration zu beobachten. Dies resultiert aus der langsamen Aufkonzentrierung der SiO<sub>2</sub>-Suspension durch Verdampfen von Wasser (s. o.). Um diesen Effekt für die Auswertung zu korrigieren und eine bessere Vergleichbarkeit der Einzelmessungen herzustellen, werden die Datenreihen auf der y-Achse so verschoben, dass sie zum Zeitpunkt vor dem Aufheizen die gleiche Konzentration aufweisen (Abbildung 55b, blaue Kurven). Das gleiche wird für eine Untergrundmessung (Abbildung 55b, gelbe Kurve) durchgeführt, die direkt vor der Messung des Naphthalins erfolgte und zur Korrektur des Untergrunds während des Heizprozesses verwendet wird. Die Konzentration des Untergrunds wurde darüber hinaus im Bereich während des Heizvorgangs individuell für jede Naphthalin-Messung so skaliert, dass Untergrund und Messwert bei maximaler Temperatur gleich sind. Diese Korrektur konnte angewendet werden, da bereits vor Erreichen der Maximaltemperatur keine erhöhten Organikkonzentrationen mehr beobachtet wurden und somit ausschließlich der Untergrund gemessen wurde. Das durch Naphthalin resultierende Organiksignal ergibt sich nach Abzug des Untergrunds (Abbildung 55c, hellgrüne Kurven). Ab einer Impaktor-

---

<sup>17</sup> Naphthalene for synthesis von Merck, CAS: 91-20-3, Sdp. 218 °C (1013 hPa).

Temperatur von ca. 160 °C ist eine Erhöhung der Organik zu beobachten. Offenbar kommt es ab diesem Zeitpunkt zum Verdampfen des Naphthalins. Ab ca. 270 °C, das heißt noch vor Erreichen der maximalen Temperatur, ist die Organikkonzentration wieder auf das Untergrundniveau gesunken.

Aus den fünf Einzelmessungen wurden eine mittlere korrigierte Organikkonzentration (Abbildung 55c, dunkelgrüne Kurve) und die zugehörige empirische Standardabweichung der Stichprobe bestimmt. Ein Kasten markiert den Bereich der Zeitreihe, der zur Evaluierung der Wiederfindungsrate verwendet wurde. Dieser Bereich umfasst die aufsteigende Flanke des Peaks und endet bei Erreichen der maximalen Temperatur. Über diesen Bereich wurde die Organikkonzentration aufsummiert. Um daraus die detektierte Organikmasse zu erhalten, wurde die Organikkonzentration mit der Dauer eines Messpunkts (30 s) und der Gesamtflussrate durch den Impaktor ( $0,7 \text{ L min}^{-1}$ ) multipliziert. Hieraus resultiert eine mittlere detektierte Organikmasse von  $0,01 \text{ } \mu\text{g}$ . Um eine Aussage über die Wiederholbarkeit (Kellner et al., 2004) der Messungen zu treffen, wurde die relative Standardabweichung der detektierten Organikmassen bestimmt, welche für die durchgeführten Messungen 8 % beträgt. Somit kann angenommen werden, dass bei konstanten Bedingungen die Wiederholbarkeit von Impaktor-AMS-Messungen im Bereich von ca. 10 % liegt. Wie weiter oben beschrieben, lässt sich aus dem Verhältnis detektierte Organik ( $Org_{AMS}$ ) zur aufgetragenen Naphthalinmenge ( $Org_{Imp}$ ) die Wiederfindungsrate ( $WFR$ ) bestimmen. Es zeigt sich, dass die mittlere Wiederfindungsrate für die Messungen von  $400 \text{ } \mu\text{g}$  Naphthalin bei  $25 \pm 2 \text{ ppm}$  liegt. Dieses Ergebnis deutet auf sehr hohe Verluste des verdampften Naphthalins hin. Offenbar kondensiert nur ein sehr geringer Anteil der Organik auf der Oberfläche der  $\text{SiO}_2$ -Partikel, der größte Anteil geht an die Wandoberflächen der Rohre verloren.

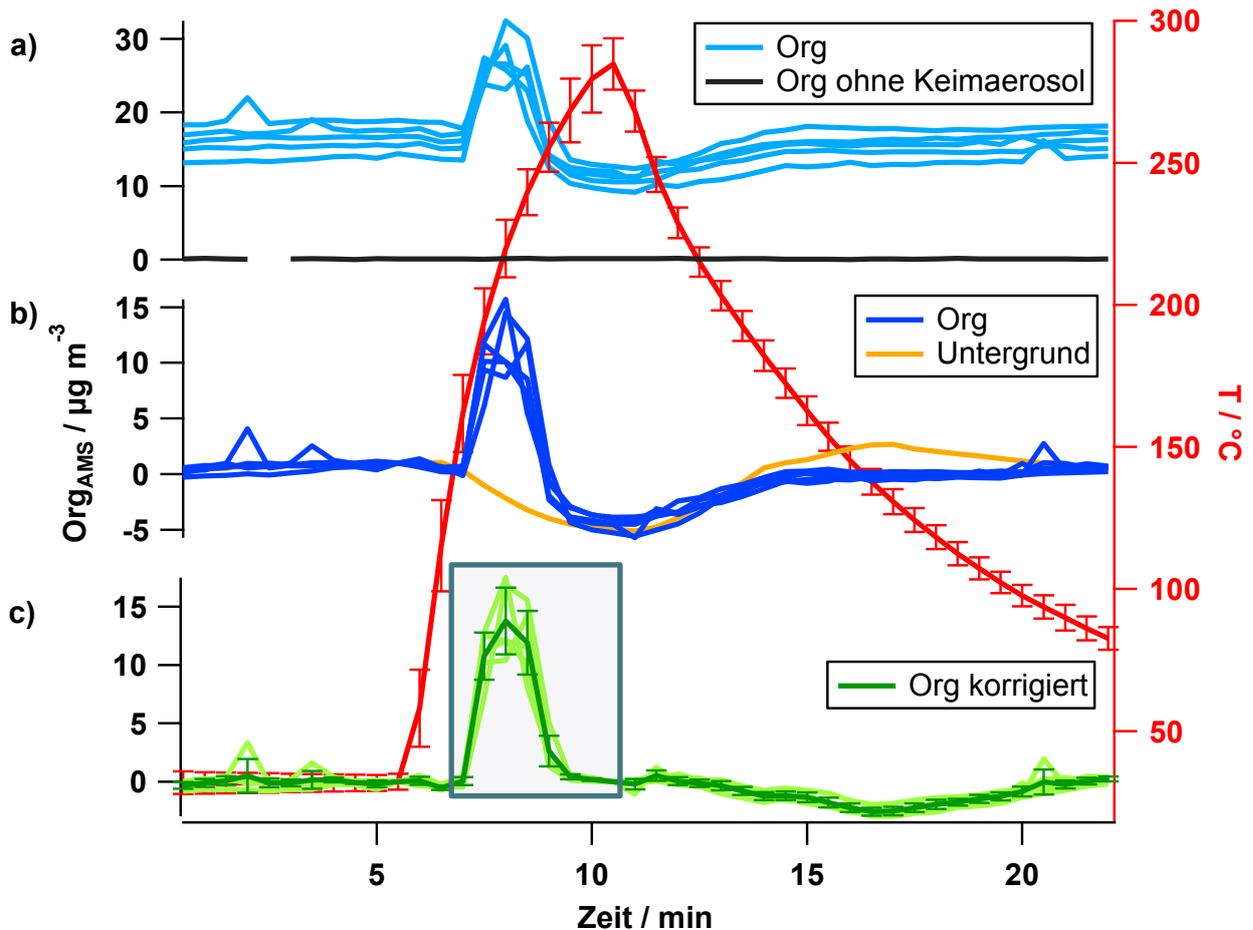


Abbildung 55: Impaktor-AMS-Messung von 400  $\mu\text{g}$  Naphthalin. Darstellung des Temperaturverlaufs (rot), der gemessenen Organikkonzentrationen  $\text{Org}_{\text{AMS}}$  (a, hellblau), der gemessenen Organikkonzentrationen  $\text{Org}_{\text{AMS}}$  bei einer Messung ohne Keimaerosol (a, schwarz), der auf der y-Achse verschobenen  $\text{Org}_{\text{AMS}}$  (b, dunkelblau) und dem Untergrund (b, gelb) und der korrigierten  $\text{Org}_{\text{AMS}}$  während wiederholter Messzyklen (c, grün). Die mittlere korrigierte  $\text{Org}_{\text{AMS}}$  inklusive Standardabweichung ist in dunkelgrün dargestellt. Der für die weitere Auswertung verwendete Datenbereich ist durch einen Kasten markiert.

Um sicherzustellen, dass die detektierte Organik ausschließlich durch Kondensation auf den  $\text{SiO}_2$ -Partikeln das AMS erreicht, wurde die  $\text{SiO}_2$ -Suspension durch reines Wasser ersetzt. Wie in den vorigen Messungen wurden 400  $\mu\text{g}$  Naphthalin auf die Prallplatte aufgetragen und ein Messzyklus gestartet. Hier zeigte sich, dass bei fehlendem Keim-Aerosol keinerlei Organik detektiert wurde (Abbildung 55a, schwarze Linie). Generell zeigt dieses Experiment, dass das Konzept der Impaktor-AMS-Methode grundsätzlich funktioniert. Dies bestätigen auch die im PToF-Modus aufgenommenen Daten. Steigt die Organikkonzentration im MS-Modus, zeigt sich eine deutliche Mode bei einem Partikeldurchmesser  $D_{\text{va}} \approx 170$  nm. Basierend auf der Dichte ( $\rho = 2 \text{ g cm}^{-3}$ ) der  $\text{SiO}_2$ -Partikel wäre mit einem Maximum bei einem Durchmesser  $D_{\text{va}} \approx 200$  nm zu rechnen. Ungeachtet dessen bestätigen die PToF-

Ergebnisse, dass die detektierte Organik auf den Transport durch das Keim-Aerosol zurückzuführen ist.

Um auszuschließen, dass das Verdampfen des Naphthalins im Impaktor einen Einfluss auf dessen im AMS gemessenes Fragmentierungsmuster hat, wurde zum Vergleich Naphthalin in Ether gelöst, über einen Aerosolgenerator vernebelt und direkt mit dem AMS gemessen. Bis auf die zusätzlichen Signale, die durch das Lösungsmittel Ether im Massenspektrum beobachtet wurden, sind beide Naphthalin-Massenspektren vergleichbar. Es kann also ausgeschlossen werden, dass es zu Reaktionen (z. B. Oxidation) des Naphthalins im Impaktor kommt.

Weitere Versuche wurden durchgeführt, um zum einen die Nachweisgrenze (NWG) zu bestimmen und die Linearität zwischen aufgetragener Probemenge und Messsignal zu überprüfen (Punkt 1) und zum anderen um potenzielle Abhängigkeiten der Wiederfindungsrate zu finden und wenn möglich diese zu verbessern (Punkte 2 - 4).

#### 1) Kalibration der Probemenge und des Messsignals

Im Folgenden wird eine Kalibration aufgetragener Probemenge und gemessenem Signal durchgeführt. Hierzu wurden hintereinander Messungen mit Naphthalinmengen im Bereich von 50 bis 1000  $\mu\text{g}$  analog zur bereits beschriebenen Prozedur durchgeführt. Erst ab einer aufgetragenen Masse von 200  $\mu\text{g}$  Naphthalin wurde während des Heizens des Impaktors ein deutlich erhöhtes Organiksignal detektiert. Aus dieser Beobachtung wird abgeleitet, dass die NWG für die Messung von Naphthalin bei der hier verwendete Keim-Aerosol-Konzentration bei ca. 200  $\mu\text{g}$  Naphthalin liegt. In Abbildung 56 ist die gemessene Organikmasse ( $Org_{AMS}$ ) gegen die auf den Impaktor aufgetragene Naphthalinmenge ( $Org_{Imp}$ ) dargestellt und es deutet sich ein linearer Zusammenhang an (schwarze Linie).

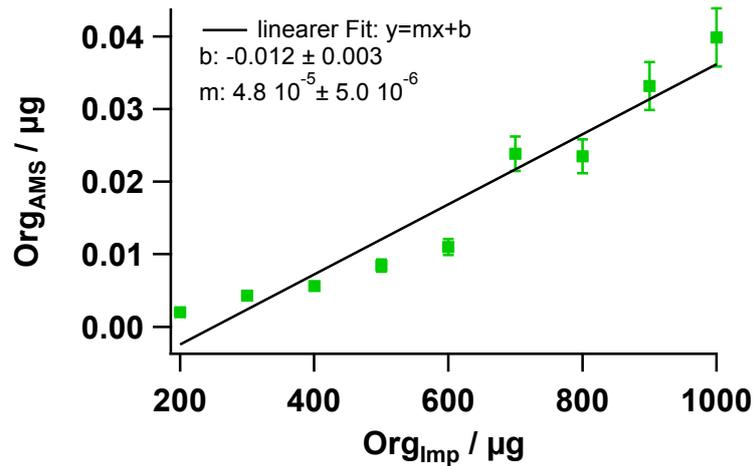


Abbildung 56: Naphthalin-Konzentrationsreihe: Auftragung der Masse der gemessenen Organik  $Org_{AMS}$  gegen die aufgetragene Naphthalin-Masse  $Org_{Imp}$  (grüne Marker). Linearer Fit der Datenpunkte (schwarze Linie). Fehlerbalken stellen einen abgeschätzten relativen Fehler der detektierten Organikkonzentration von 10 % dar.

Es wurde ein relativer Fehler des Organiksignals von 10 % angenommen, der aus den Erfahrungen der wiederholten Messungen von 400 µg Naphthalin abgeschätzt wurde. Aus dem linearen Fit kann somit der Kalibrationsfaktor von  $4,8 \cdot 10^{-5}$  (Steigung der Geraden) und die Unsicherheit der Kalibration  $6,1 \cdot 10^{-6}$  für die Messung von Naphthalin abgelesen werden. Generell kann das Ergebnis der Kalibration positiv gewertet werden, da nur durch den beobachteten linearen Zusammenhang zwischen  $Org_{AMS}$  und  $Org_{Imp}$  Rückschlüsse auf unbekannte Probemengen gezogen werden.

## 2) Variation der SiO<sub>2</sub>-Konzentration

In einem weiteren Experiment wurde überprüft, welchen Einfluss das Keim-Aerosol auf die Wiederfindungsrate hat. Hierzu wurde bei konstanter aufgetragener Naphthalinmasse (400 µg) die Konzentration der verwendeten SiO<sub>2</sub>-Suspensionen variiert. Die Messungen wurden mit einer 1-fach (0,1 mL SiO<sub>2</sub> in 80 mL H<sub>2</sub>O), 10-fach und 40-fach konzentrierten Suspension durchgeführt. Im Vergleich zu der Messung mit der 1-fach konzentrierten Suspension, wird durch eine 10-fache bzw. 40-fache Erhöhung der SiO<sub>2</sub>-Konzentration eine um den Faktor 5 bzw. 10 erhöhte Wiederfindungsrate beobachtet. Die Anzahlkonzentration der 100 nm Partikel gemessen mit dem CPC zeigte merkwürdigerweise auch nur eine 5- bzw. 10-fache Erhöhung. Es ist unklar, weshalb die Erhöhung der SiO<sub>2</sub>-Konzentration nicht direkt proportional zur gemessenen Partikelanzahlkonzentration ist. Es kann nur gemutmaßt werden, dass der durch das Wasser verursachte Untergrund hierbei eine Rolle spielt.

Generell zeigen die Ergebnisse, dass der Verlust von Organik an die Wandoberflächen die Wiederfindungsrate kontrolliert. Es findet ein konkurrierender Prozess zwischen der Kondensation des Dampfes auf der Oberfläche des Keim-Aerosols und der Rohrwände statt. Wird die bereitgestellte Partikelanzahl erhöht, verschiebt sich das Verhältnis aus Partikel- zu Wandoberfläche zu Gunsten der Partikeloberfläche und die Wiederfindungsrate steigt. Es wurde abgeschätzt, dass das Verhältnis Partikel- zu Wandoberfläche auf einem 20 cm  $\frac{1}{4}$ “-Rohrabschnitt bei einer 1-fach konzentrierten  $\text{SiO}_2$ -Suspension bei ca. 1:500 000 liegt. Da die  $\text{SiO}_2$ -Konzentration nicht beliebig erhöht werden kann, da ansonsten die kritische Düse des AMS verstopfen und zusätzlich der Untergrund steigen würde, lässt sich die Wiederfindungsrate auf diese Weise nicht drastisch verbessern.

### 3) Nutzung eines Mantelflusses

Ein weiterer Versuch, die Wiederfindungsrate zu erhöhen, bestand darin, das aus dem Impaktor austretende Aerosol mit einem zusätzlichen Luftstrom im Zentrum des Rohrs zu halten, um die Kondensation auf die Wand zu minimieren. Das aus dem Impaktor austretende Röhrrchen war bereits so konzipiert, dass ein Mantelfluss zugeschaltet werden kann. In Abbildung 46 ist zu sehen, dass das aus dem Impaktor austretende Rohr (blau) in einem Rohr mit einem größeren Durchmesser (rot) endet durch das Luft geleitet werden kann. Das Zuschalten eines Mantelflusses ( $0,2 \text{ L min}^{-1}$  bzw.  $0,4 \text{ L min}^{-1}$  gefilterte Druckluft) erzielte jedoch keine verbesserte Wiederfindungsrate. Stattdessen sank die Wiederfindungsrate mit steigender Verdünnung des Aerosols.

### 4) Minimierung des Verdampfungsvolumens

Schließlich wurde der Einfluss des zur Verfügung stehenden Verdampfungsvolumens auf die Wiederfindungsrate untersucht. Es sollte ausgeschlossen werden, dass das Naphthalin bereits im Impaktor oberhalb/unterhalb der Prallplatte verloren geht. Dazu wurde der Impaktor durch ein Stück  $\frac{1}{4}$ “-Edelstahlrohr ausgetauscht. In dieses Rohrstück wurde Naphthalin aufgetragen. Da der Heizmantel auf den Impaktor angepasst ist, wurde ein Heißluftgebläse zum Erhitzen des Rohrstücks verwendet. Es zeigte sich, dass das Volumen des Impaktors nicht die Wiederfindungsrate beeinflusst.

Die Versuche zur Bestimmung der Wiederfindungsrate und der Nachweisgrenze zeigen deutlich, dass es zu extremen Verlusten der auf den Impaktor aufgetragenen Organik in den Rohrleitungen zwischen Impaktor und AMS kommt. Zwar kondensiert ein geringer Teil

(einige ppm) der im Impaktor verdampften Organik auf dem Keim-Aerosol, jedoch geht der größte Anteil verloren. Der Effekt der Kondensation des Aerosols auf die Rohrwände ist so stark, dass nur noch Spuren der aufgetragenen Organik das AMS erreichen. Hier zeigte sich, dass die von dem Keim-Aerosol zur Verfügung gestellte Kondensationsoberfläche im Vergleich zu der Wandoberfläche so gering ist, dass keine effektive Kondensation auf das Keim-Aerosol erzielt werden kann. Eine Erhöhung der SiO<sub>2</sub>-Konzentration wirkte sich zwar positiv auf die Wiederfindungsrate aus, aber da die Konzentration des Keim-Aerosols nicht beliebig erhöht werden kann, müsste eine andere Methode gefunden werden, welche die Kondensation auf den Wänden verhindert. Auch wurde gezeigt, dass das Keim-Aerosol ein erhebliches Untergrundsignal im AMS erzeugt. Die Tatsache, dass trotz der geringen Wiederfindungsrate detektierbare Organiksignale auftreten, ist der hohen Empfindlichkeit des AMS zuzuschreiben.

### 5.3 Feldeinsatz des Impaktor-AMS-Systems

Das Impaktor-AMS-System wurde während der DIAPASON2014-Messkampagne in Rom fertiggestellt und ab dem 26.05.2014 12 Uhr kontinuierlich bis zum Ende der POPE2014-Kampagne betrieben. Es zeigte sich, dass das System zuverlässig und robust über mehrere Wochen automatisch betrieben werden kann, ohne dass manuell in den Messzyklus eingegriffen werden muss. In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der Impaktor-Messungen während des Feldeinsatzes kurz vorgestellt werden. Da sich im Zuge der nach der Kampagne durchgeführten Charakterisierungsexperimente herausstellte, dass das System Schwächen hinsichtlich der Abscheideeffizienz und der Wiederfindungsrate aufweist, werden die Messergebnisse nur sehr vorsichtig interpretiert.

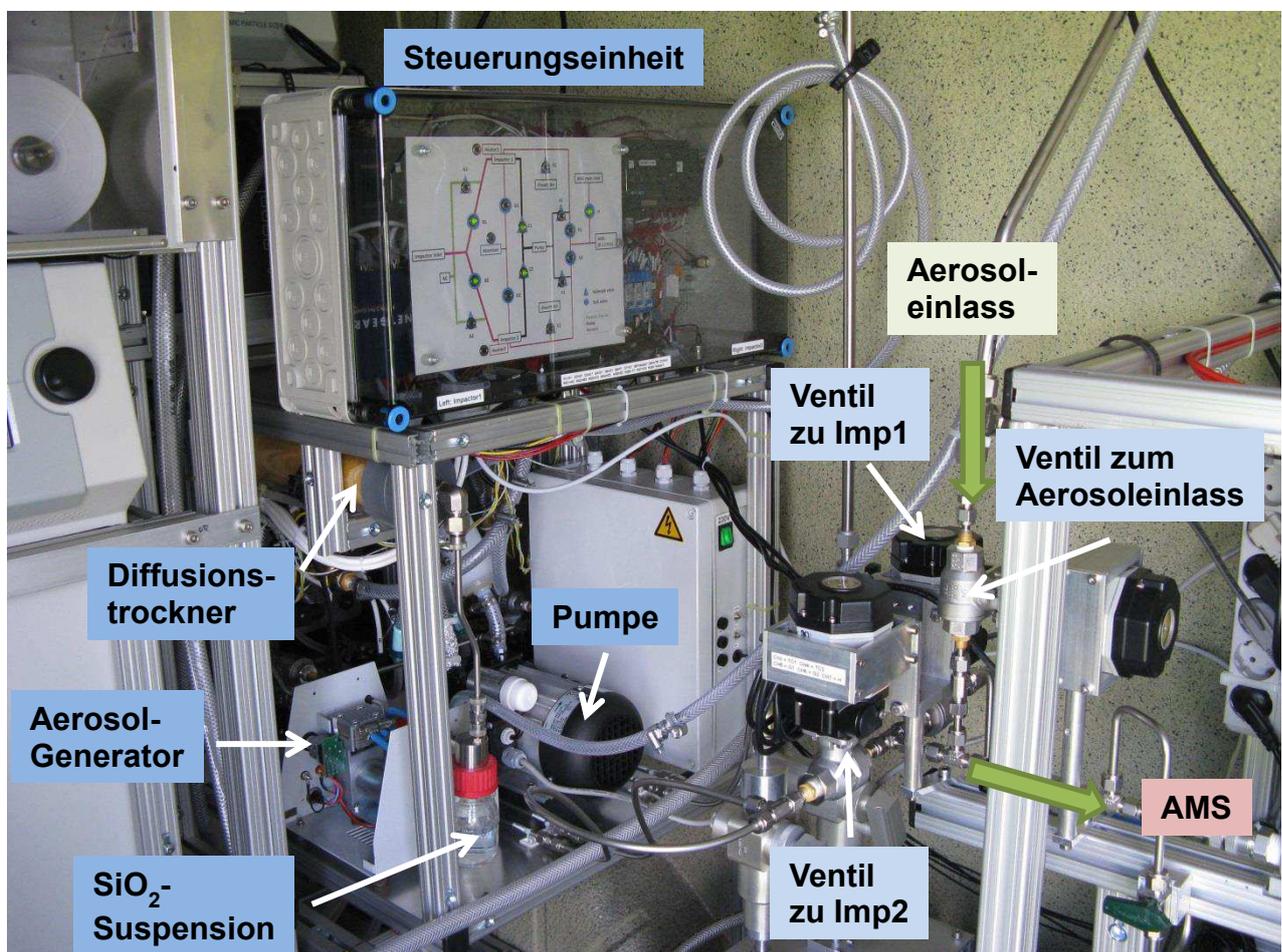


Abbildung 57: Foto des in MoLa integrierten Impaktor-AMS-Systems während DIAPASON2014 und POPE2014. Die Impaktoren befinden sich im hinteren Teil des Aufbaus und sind aus diesem Blickwinkel nicht sichtbar (vgl. Abbildung 47).

Das Impaktor-AMS-System war während der Kampagnen im mobilen Aerosolforschungslabor MoLa eingebaut (Abbildung 57). Die Beprobung des Impaktors

erfolgte durch einen zusätzlichen Dacheinlass, der sich auf gleicher Höhe (7 m) mit der Wetterstation und dem Standardaerosoleinlass befand. Der Diffusionstrockner wurde bei Bedarf neu mit Silicagel bestückt und die SiO<sub>2</sub>-Suspension wurde erneuert.

#### *MESSZYKLUS DES IMPAKTOR-AMS-SYSTEMS*

In Abbildung 58 ist schematisch die zeitliche Abfolge der Messzyklen des Impaktor-AMS-Systems während der Feldmesskampagnen dargestellt. Das genaue Schaltprogramm des Impaktor-AMS-Systems ist im Anhang dokumentiert (Abbildung C2). Die Ventile werden so geschaltet, dass sich Messungen der Umgebungsluft (lila) und Messungen während der Analysephasen der Impaktoren (Imp1, Imp2) abwechseln. Jeder Impaktorzyklus betrug insgesamt 6 h und setzt sich zusammen aus:

- 1) **Sammelphase (grün):** Über 5,5 h wurde Umgebungsluft mit einer Flussrate von 30 L min<sup>-1</sup> durch den Impaktor gesaugt.
- 2) **Analysephase (rot):** Über 10 min wurde das Aerosol aus dem Impaktor mit dem AMS gemessen. In dieser Zeit wurden die SiO<sub>2</sub>-Partikel mittels des Aerosolgenerators generiert. Innerhalb der ersten 2 min dieser Phase erfolgte eine Untergrund-Messung der SiO<sub>2</sub>-Partikel. Im Anschluss wurde der Impaktor über 5 min geheizt. Hierbei wurden Temperaturen von ca. 280 °C erreicht. Nachdem die Heizung ausgeschaltet war, wurde während des Abkühlens des Impaktors für weitere 3 min gemessen, um langsam verdampfende Spezies zu detektieren.
- 3) **Abkühlphase:** Innerhalb von 20 min wurde der Impaktor auf Raumtemperatur gekühlt. Hierzu wurde kalte, partikelfreie Luft mit einer Flussrate von 30 L min<sup>-1</sup> durch den Impaktor geleitet.

Die Impaktoren wurden alternierend betrieben, sodass sich alle 3 h einer der beiden in der Analysephase befand und die AMS-Messungen der Umgebungsluft für 10 min unterbrochen wurden.

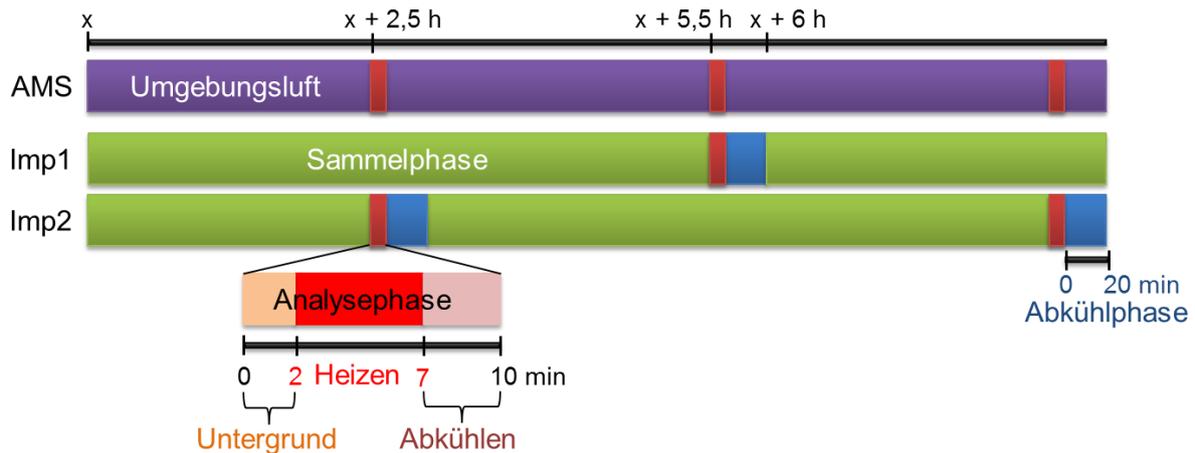


Abbildung 58: Zeitliche Abfolge des Impaktor-AMS-Zyklus während DIAPASON2014 und POPE2013. Das AMS (oben) misst außerhalb der Impaktor-Analysephasen (rot) Umgebungsluft (lila). Die Zyklen von Impaktor 1 (Imp1) und Impaktor 2 (Imp2) sind um 3 h gegeneinander verschoben und bestehen je aus Sammelpphase (grün, 5,5 h), Analysephase (rot, 10 min) und einer Abkühlphase (blau, 20 min).

#### DATENANALYSE

Die Impaktor-AMS-Daten wurden mittels der in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Prozedur ausgewertet. Die Bereiche während des Aufheizens des Impaktors, in denen erhöhte Organikkonzentrationen beobachtet wurden, werden im Folgenden als „Impaktor-Event“ bezeichnet. Die restlichen AMS-Spezies ( $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4$ , Chl) zeigten während der Impaktor-Events keine erhöhten Signale. Aus diesem Grund wird sich im Folgenden auch nur auf die organische Fraktion konzentriert.

Wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben, muss für die einzelnen Impaktor-Events der Untergrund, der durch das Keim-Aerosol erzeugt wird, abgezogen werden. Zu Beginn der DIAPASON2014-Kampagne wurden hierzu zwei Untergrundmessungen der  $\text{SiO}_2$ -Partikel durchgeführt, welche gemittelt wurden. Es stellte sich heraus, dass es zu leichten Unterschieden im Verlauf des Untergrunds beim Aufheizen des Impaktors zwischen Laborexperiment und Feldeinsatz kommt. Dies könnte bedingt sein durch leicht abweichende Verrohrungen und veränderte Temperaturbedingungen innerhalb von MoLa ( $\sim 35$  °C) im Vergleich zum Labor ( $\sim 22$  °C). Aus diesem Grund erfolgte die Korrektur der DIAPASON2014- und POPE2014-Impaktor-Daten basierend auf den in MoLa bestimmten Untergrundwerten.

Analog zu den Charakterisierungsexperimenten wurden leichte Veränderungen des Untergrunds durch Aufkonzentrieren der Suspension während des Betriebs (s. Abschnitt

5.2.2) und Erneuern der SiO<sub>2</sub>-Suspension in der Korrektur berücksichtigt. Die Daten wurden entsprechend der in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Methode für den durch das Keim-Aerosol verursachten Untergrund korrigiert.

Zur Bestimmung der Organikkonzentration eines Impaktor-Events wurde die Summe der korrigierten Messpunkte gebildet. Um aus der gemessenen Massenkonzentration  $c(Org)$  die Masse  $m(Org)$  verdampfter und detektierter Organik zu bestimmen, muss die Dauer der Mittelung ( $t_{AMS} = 0,5 \text{ min}$ ) und die Gesamtflussrate durch den Impaktor ( $Q_{Analyse} = 0,5 \text{ L min}^{-1}$ ) während der Analysephase berücksichtigt werden:

$$m(Org) = c(Org) \cdot t_{AMS} \cdot Q_{Analyse}$$

Aus der bestimmten Masse  $m(Org)$  kann basierend auf der Sammeldauer ( $t_{Sammel} = 330 \text{ min}$ ), der Flussrate ( $Q_{Sammel} = 30 \text{ L min}^{-1}$ ) und der Wiederfindungsrate ( $WFR \approx 10^{-5}$ ) die Konzentration der Organik in der Außenluft  $c(Org_{Amb})$  bestimmt werden:

$$c(Org_{Amb}) = \frac{m(Org)}{t_{Sammel} \cdot Q_{Sammel} \cdot WFR}$$

Da nicht davon auszugehen ist, dass die während der Feldmessungen detektierte Organik die gleiche Wiederfindungsrate wie Naphthalin aufweist, wurde nur die Größenordnung der aus den Labormessungen bestimmten WFR und nicht der exakte Wert ( $2,5 \cdot 10^{-5}$ ) zur Bestimmung von  $c(Org_{Amb})$  verwendet. In der Realität wird die gesammelte Organik vermutlich abweichende Eigenschaften (z. B. Siedepunkte) haben, welche die Wiederfindungsrate beeinflussen. Da nur ein grober Vergleich der Impaktor-Ergebnisse mit denen aus der Literatur gezogen werden soll, wird dieser Aspekt hier nicht berücksichtigt. Weiterhin bleiben bei der Bestimmung von  $c(Org_{Amb})$  Partikelverluste aufgrund der eingeschränkten Abscheideeffizienz des Impaktors sowie Transportverluste im Einlasssystem unbeachtet.

Zur Korrektur der Massenspektren aus den Impaktor-AMS-Messungen wurde ein mittleres Untergrund-Massenspektrum (Temperaturbereich 110 – 180 °C) berechnet (Abbildung C1). Für jedes einzelne Impaktor-Event wurde das Massenspektrum zum Zeitpunkt maximaler Organikkonzentration bestimmt und für den Untergrund korrigiert. Das Untergrund-Massenspektrum wird vor jeder Korrektur so skaliert, dass Unterschiede der SiO<sub>2</sub>-Konzentration berücksichtigt werden.

### ERGEBNISSE

Der Einsatz des Impaktor-AMS-Systems während DIAPASON2014 und POPE2014 zeigte, dass die hier entwickelte Methode grundsätzlich funktioniert. Trotz der eingeschränkten Abscheideeffizienz des Impaktors und der sehr niedrigen Wiederfindungsrate werden deutliche Organiksignale während des Heizvorgangs beobachtet. In Abbildung 59 ist die Zeitreihe der Organikkonzentration der Impaktor-Messungen während DIAPASON2014 dargestellt. Wegen der großen Spannweite der gemessenen Werte wurde eine logarithmische Darstellung der Organikkonzentration (y-Achse) gewählt. Zusätzlich sind die Zeitreihen von BBOA und der Grobstaubfraktion ( $PM_{10-2,5}$ ) gezeigt. Die Zeitreihen wurden entsprechend der Impaktor-Messungen angepasst auf jeweils 5,5 h Mittelwerte.

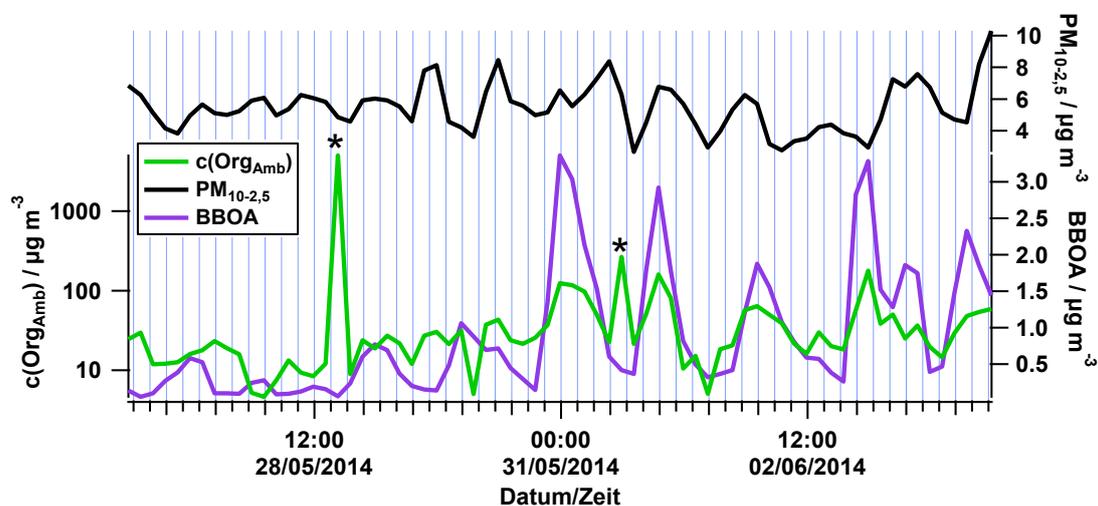


Abbildung 59: Aus den während DIAPASON2014 durchgeführten Impaktor-Messungen bestimmte Zeitreihe der Organikkonzentration  $c(Org_{Amb})$  (grün). Zusätzlich ist die Zeitreihe der Konzentration von BBOA (lila) und  $PM_{10-2,5}$  (schwarz) dargestellt. \*: Zeitpunkte mit auffälligen Massenspektren.

Die aus den Impaktor-Messungen berechneten Konzentrationen der gesammelten Organik in der Umgebungsluft erstrecken sich über einen Bereich von  $4,6$  bis  $5000 \mu\text{g m}^{-3}$  und damit über drei Größenordnungen. Verantwortlich für diesen breiten Konzentrationsbereich ist hauptsächlich das Impaktor-Event am Nachmittag des 28.05.2014 (mit \* markiert). Wird diese Impaktor-Messung als Ausreißer gewertet, liegt die mittlere beobachtete Konzentration bei  $(40 \pm 40) \mu\text{g m}^{-3}$ . Für die Impaktor-Messungen aus POPE2014 werden mittlere Organikkonzentrationen  $c(Org_{Amb})$  von  $(32 \pm 22) \mu\text{g m}^{-3}$  beobachtet. Im Vergleich zu Messungen an unterschiedlichen Orten in der Schweiz, bei denen in der  $PM_{10-2,5}$ -Fraktion Organikkonzentrationen von  $0$  bis  $2,6 \mu\text{g m}^{-3}$  beobachtet wurden (Hueglin et al., 2005), sind die hier bestimmten Konzentrationen deutlich erhöht. Sillanpaa et al. (2006) berichten von

Organikbeiträgen zur  $PM_{10-2,5}$ -Fraktion in urbanen europäischen Regionen im Bereich von 10 - 30 %. Ausgehend von der mittleren  $PM_{10-2,5}$  Konzentration während der Impaktor-Messungen aus DIAPASON2014 ( $5,5 \mu\text{g m}^{-3}$ ) müsste die Organik in dieser Partikelfraktion bei ca.  $0,5$  bis  $1,6 \mu\text{g m}^{-3}$  liegen. Mit der angewendeten Methode kommt es offenbar zu einer Überschätzung des mittleren Organikbeitrags um ca. eine Größenordnung. Durch die sehr geringe Wiederfindungsrate, die mit einer großen Unsicherheit behaftet ist und zusätzlich durch die Unsicherheiten in der Abscheideeffizienz und der Transporteffizienz durch den Einlass, sind die Ergebnisse aus den Impaktor-Messungen ebenfalls sehr unsicher. Insbesondere die letzten beiden Faktoren sollten jedoch eher zu einer Unterschätzung der Organik führen.

Der Verlauf der Zeitreihe von  $c(Org_{Amb})$  wurde mit denen unterschiedlicher externer Messvariablen verglichen, um mögliche Zusammenhänge aufzudecken. Hier dargestellt wurden nur jene Messvariablen, die zumindest teilweise einen ähnlichen zeitlichen Verlauf aufweisen (Abbildung 59). Ein Vergleich der Zeitreihen der Konzentration von Impaktor-Organik  $c(Org_{Amb})$  und  $PM_{10-2,5}$  zeigt kaum Ähnlichkeit. Teilweise treten Maxima und Minima zur gleichen Zeit auf wie z. B. Maxima am Nachmittag. Einen etwas ähnlicheren zeitlichen Verlauf weisen die Konzentrationen von  $c(Org_{Amb})$  und BBOA auf. Besonders ab dem 31.05.2014, als höhere BBOA-Konzentrationen beobachtet wurden, zeigen sich vergleichbare Muster in den Zeitreihen. Eventuell leisteten in diesem Zeitraum Partikel, die bei Verbrennungsprozessen entstanden sind, einen großen Beitrag zu den mit dem Impaktor gesammelten Partikeln.

Zwei Peaks aus der Impaktor-Organik Zeitreihe stechen deutlich aufgrund ihrer hohen Konzentrationen, sowie einer extremen Abweichung des zeitlichen Verlaufs im Vergleich zu  $PM_{10-2,5}$  und BBOA hervor (Abbildung 59, markiert mit \*). Der, zeitlich betrachtet, erste dieser beiden markierten Peaks erreicht eine Konzentration von  $\sim 5000 \mu\text{g m}^{-3}$ . Es ist unklar, wodurch eine so hohe Organikkonzentration hervorgerufen werden könnte. Eine grobe Abschätzung zeigt, dass selbst große primäre biologische Partikel wie z. B. Pollen unrealistisch hohe Konzentrationen haben müssten. Um ein solches Signal zu erzeugen, müssten 15 Pollen mit Durchmessern  $D_p = 100 \mu\text{m}$  und einer Dichte  $\rho = 1,05 \text{ g cm}^{-3}$  (beide Größen beziehen sich auf Extremwerte für Pollen, Hinds, 1999) oder 120000 Pollen mit Durchmessern  $D_p = 5 \mu\text{m}$  gesammelt und vollständig verdampft werden, sowie ausschließlich zum Organiksignal beitragen. Da Partikel mit einem Durchmesser von  $100 \mu\text{m}$  bereits im Einlasssystem verloren gehen, ist beides unrealistisch.

Um Einblicke in die chemische Zusammensetzung der mit dem Impaktor verdampften Organik zu erhalten, wurden Massenspektren der einzelnen Events betrachtet. In Abbildung 60 sind exemplarisch drei Massenspektren aus den DIAPASON2014 Impaktor-AMS-Messungen dargestellt.

■  $C_x^+$  ■  $C_xH_y^+$  ■  $C_xH_yO_z^+$  (z=1) ■  $C_xH_yO_z^+$  (z>1) ■  $C_xH_yO_zN_w^+$  (z=1)

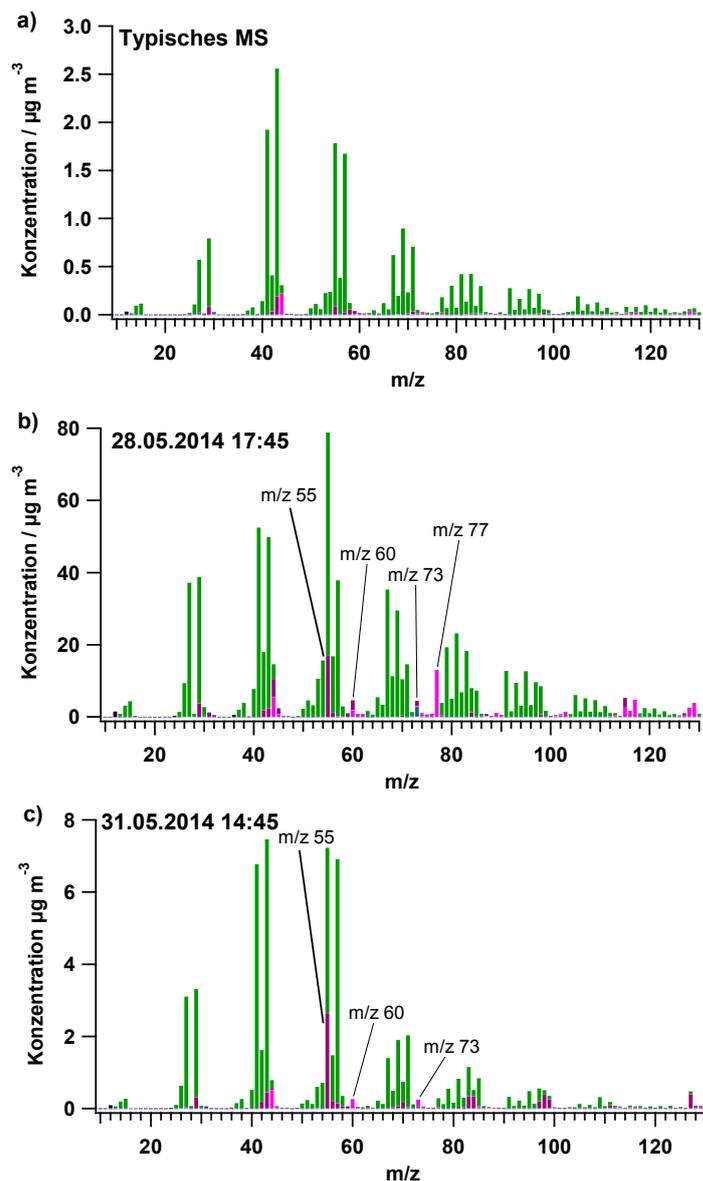


Abbildung 60: Beispiele für Massenspektren aufgenommen während Impaktor-Events (DIAPASON2014). a) Massenspektrum, welches für die Messungen typisches Fragmentierungsmuster zeigt. b, c) Massenspektren, die während erhöhter Organikkonzentrationen aufgenommen wurden.

Zwischen den einzelnen Impaktor-Events wurden kaum Variationen in den Massenspektren beobachtet. So gut wie alle Massenspektren zeigen das in Abbildung 60a gezeigte Fragmentierungsmuster. Diese Massenspektren enthalten die Fragmentionen  $C_nH_{2n+1}^+$  und

$C_nH_{2n-1}^+$ , die typischerweise in Massenspektren von submikrometer Partikeln aus Verkehrsemissionen (HOA, s. Abschnitt 4.2.3.1), aber auch z. B. beim Teeren von Straßen (Faber et al., 2015), beobachtet werden. Basierend auf dem Verlauf der Zeitreihe wurde erwartet, dass die Massenspektren denen von BBOA ähneln (s. Abschnitt 4.2.3.1). Dies konnte jedoch nicht bestätigt werden. Auch die, während POPE2014 aufgenommenen Impaktor-Massenspektren, zeigen das gleiche „typische“ Fragmentierungsmuster. Da während POPE2014 kein Beitrag von Biomasseverbrennung zum Umgebungsaerosol festgestellt werden konnte, festigt sich die Vermutung, dass dieses Fragmentierungsmuster nicht spezifisch für Impaktor-Messungen von Partikeln aus Biomasseverbrennung sein kann. Während POPE2014 folgt die  $c(Org_{Amb})$ -Zeitreihe größtenteils den Zeitreihen primärer Partikeltypen wie BC, HOA, COA und CSOA.

Die Massenspektren der zwei Impaktor-Events bei denen außergewöhnlich hohe Organikkonzentrationen beobachtet wurden, zeigen ein etwas abweichendes Fragmentierungsmuster (Abbildung 60b, c). Beide Spektren zeigen einen höheren Anteil oxidierter Spezies (O:C ist ca. um Faktor 6 erhöht) wie beispielsweise bei  $m/z$  55 und größere Ähnlichkeiten zu den Massenspektren der Faktoren BBOA und COA. In beiden Massenspektren ist ein Beitrag der Fragmentationen bei  $m/z$  60 ( $C_2H_4O_2^+$ ) und 73 ( $C_3H_5O_2^+$ ) zu erkennen, die als Marker für Biomasseverbrennung gelten. Die Massenspektren wurden jedoch beide zu Zeiten aufgenommen, in denen kein erhöhter BBOA-Beitrag im Umgebungsaerosol beobachtet wurde. Auffällig sind auch weitere oxidierte Spezies bei höheren  $m/z$  (z. B.  $C_3H_9O_2^+$  bei  $m/z$  77 in Abbildung 60b), die jedoch auf keinen bestimmten Partikeltyp zurückgeführt werden konnten. Basierend auf den Massenspektren kann geschlussfolgert werden, dass die zwei sehr hohen Organiksignale im Vergleich zu den restlichen Signalen durch einen „untypischen“ Partikeltypen erzeugt wurden.

Generell kann, basierend auf den durch die Impaktor-Messungen gewonnenen Massenspektren, kaum ein Rückschluss auf die Art der gemessenen Partikel gezogen werden. Die Massenspektren unterscheiden sich zwar in ihren absoluten Signalintensitäten, jedoch zeigen sie bis auf wenige Ausnahmen alle ein vergleichbares Fragmentierungsmuster. Es wird vermutet, dass diese geringe Variabilität auf mehreren Gründen basiert:

- 1) Es wird nur ein eingeschränkter Partikelgrößenbereich betrachtet, dessen untere Grenze bestimmt wird durch den Impaktor *cut-off* und dessen obere Grenze durch Transmissionsverluste im Impaktoreinlass bei ca. 5  $\mu m$  liegt.

2) Die Effektivität der Partikelabscheidung ist nicht nur von der Partikelgröße, sondern auch von der Oberflächenbeschaffenheit der Partikel abhängig. Je „klebriger“ ein Partikel ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass es auf der Prallplatte haften bleibt.

3) Die Detektion der Organik erfolgte immer bei vergleichbaren Impaktor-Temperaturen (ca. 150 - 170 °C). Dies weist auf ähnliche Dampfdrücke der gemessenen Spezies hin. Es könnte also sein, dass nur die leicht flüchtige Fraktion (z. B. kurzkettige Alkane) verdampft und gemessen wurde.

Die Feldmessungen haben gezeigt, dass ein kontinuierlicher Betrieb des Impaktor-AMS-Systems grundsätzlich möglich ist. Alle Bauteile haben zuverlässig und robust über die gesamte Messkampagne funktioniert. Es konnten deutliche Organiksignale während der Analysephase beobachtet werden. Das bedeutet also, dass Partikel erfolgreich auf der Prallplatte gesammelt und organische Verbindungen verdampft wurden und auf dem Keim-Aerosol rekondensiert sind. Um ausreichend hohe Signale während der Impaktor-Events zu messen, wurden die Impaktoren über einen Zeitraum von 5,5 Stunden beprobt. Die Sammelphase könnte deutlich verkürzt werden, wenn die Abscheideeffizienz des Impaktors und die Wiederfindungsrate innerhalb der Analysephase erhöht werden könnten. Wie sich im Zuge der Charakterisierungsarbeiten (Abschnitt 5.2) herausstellte, kann die Abscheideeffizienz durch einen niedrigeren Sammelfluss erhöht werden. Zusätzlich werden dadurch auch Partikelverluste innerhalb des Impaktoreinlasses deutlich reduziert. Die Wiederfindungsrate ist die größte Schwachstelle des Systems, da sie sich nicht erheblich durch einfache Maßnahmen optimieren lässt. Auch ist die erhaltene chemische Information über die gesammelten Partikel sehr eingeschränkt. Offenbar erreicht hauptsächlich nur die sehr flüchtige Organikfraktion das AMS. Der Feldeinsatz konnte die Schwächen (Wiederfindungsrate) und die Stärken (technische Robustheit der Methode) des Systems unter realen Messbedingungen aufdecken.

## 5.4 Ausblick - Impaktor-AMS-System

Das in dieser Arbeit neu entwickelte Impaktor-AMS-System zur Untersuchung organischer Bestandteile aus der Grobstaubmode muss weiter optimiert werden, um als analytische Methode einsetzbar zu sein.

Unter anderem muss die Abscheideeffizienz des Impaktors verbessert werden. Bei einer Weiterentwicklung des Impaktors sollte darauf geachtet werden, dass die Reynoldszahl  $R_e < 3000$  ist, um turbulente Verluste zu reduzieren und eine scharfe Abscheidekurve zu erhalten. Damit weiterhin bei höheren Flussraten gearbeitet werden kann, könnte ein Impaktor mit mehreren identischen Düsen entwickelt werden, es könnte aber auch eine Schlitzdüse verwendet werden. Über die Länge dieses Schlitzes kann bei konstanter Reynoldszahl  $R_e$  und gleichem *cut-off* die Flussrate relativ flexibel angepasst werden.

Die größte Schwachstelle des Systems, die Wiederfindungsrate, muss erheblich verbessert werden. Es konnte gezeigt werden, dass bei einer Erhöhung der Konzentration des Keim-Aerosols eine leichte Verbesserung beobachtet wurde: Je größer die angebotene Partikeloberfläche im Vergleich zu der der Rohrwände ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass verdampfte Organik auf den Partikeln kondensiert. Da jedoch die Partikelanzahl nicht beliebig erhöht werden kann, muss ein Weg gefunden werden, um den Konkurrenzprozess, Kondensation auf der Wandoberfläche, zu minimieren. Um die thermophoretische Diffusion des Aerosols auf die Wände zu verringern, müsste der Temperaturgradient zwischen warmem Aerosol und kühleren Wänden reduziert und/oder das Aerosol durch eine andere Methode von der Kondensation auf die Wände abgehalten werden. Es wurde versucht mittels eines Mantelflusses, der das aus dem Impaktor austretende Aerosol umspült, die Kondensation auf die Wände zu reduzieren. Hierdurch konnte jedoch keine Verbesserung festgestellt werden. Womöglich könnte eine aktive Kühlung dieses Mantelflusses die Effizienz der Kondensation des Dampfes auf das Keim-Aerosol erhöhen.

Um den Untergrund des Impaktor-AMS-Systems zu reduzieren, sollte ein Keim-Aerosol verwendet werden, das keine Organiksignale im AMS erzeugt. Hierzu eignen sich Partikeltypen, die bei 600 °C stabil sind und einen geeigneten Durchmesser (~ 100 nm) aufweisen. Viele synthetisch erzeugte Partikel, die diesen Kriterien entsprechen würden, sind jedoch entweder mit zusätzlichen Substanzen versetzt, die eine Agglomeration der Partikel verhindern sollen oder, wie im Fall der in dieser Arbeit verwendeten SiO<sub>2</sub>-Partikel, können sie noch organische Rückstände aus dem Syntheseprozess enthalten.

Eine denkbarer Ansatz, um online organische Bestandteile aus der Grobstaubmode zu analysieren, wäre, dass die Partikel statt mit einem Impaktor in einem Lösungsmittel gesammelt werden. Abhängig von dem verwendeten Lösungsmittel (z. B. Ether, Wasser) könnten verschiedene Spezies gelöst, anschließend mit einem Aerosolgenerator vernebelt und mit dem AMS analysiert werden. Somit könnten die Einschränkungen und die großen Verluste, die durch den Verdampfungs- und den Kondensationsprozess entstehen, möglicherweise umgangen werden.

Könnte das System weiter optimiert werden, hätte es im Vergleich zu den typischen analytischen Methoden zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Grobstaubmode einige Vorteile. Würden die notwendigen Sammelzeiten des entwickelten Impaktor-AMS-System reduziert werden, könnten *quasi-online* Analysen der organischen Fraktion durchgeführt werden. So könnten typische Artefakte, die durch die Probelagerung entstehen, und auch der zeitliche Aufwand der chemischen Analyse reduziert oder gar ganz vermieden werden.

## 6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung des atmosphärischen Aerosols in einem urbanen Umfeld. Hierbei wurde ein Schwerpunkt auf die Bestimmung des Einflusses vorhandener Emissionsquellen und meteorologischer Bedingungen auf die Konzentration, Zusammensetzung und Bildungsprozesse von Aerosolpartikeln gesetzt. Die Arbeit unterteilt sich in eine ausführliche Beschreibung und Diskussion der Messergebnisse, die während mehrerer Feldmesskampagnen entstanden sind und ein Zusatzprojekt, das aus der Entwicklung eines Systems zur Detektion organischer Bestandteile in der Grobstaubmode bestand.

Im Oktober/November 2013 und im Mai/Juni 2014 wurden je aufeinanderfolgende Messungen in einem Vorort (Tor Vergata) im Zentrum von Rom durchgeführt. Das mobile Aerosolforschungslabor MoLa wurde hierbei als stationäre Messplattform eingesetzt. Die durchgeführten Messungen umfassen die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Aerosolpartikeln, einige Spurengase und meteorologische Variablen. Die chemische Zusammensetzung von submikrometer Partikeln wurde mit einem hochauflösenden Aerosolmassenspektrometer (HR-ToF-AMS) sowie zwei weiteren Instrumenten untersucht. Die organische Aerosolfraktion wurde mit Hilfe des PMF-Algorithmus im Hinblick auf unterschiedliche Emissionsquellen umfassend charakterisiert. Hierbei konnten die PM<sub>1</sub>-Quellen Straßenverkehr, Biomasseverbrennung, Kochaktivitäten und sekundäre Bildungsprozesse separiert werden. Zusätzlich wurden im urbanen Rom Zigarettenemissionen als markante Quelle organischen Aerosols beobachtet und es konnten charakteristische Marker im Massenspektrum identifiziert werden. Zur Untersuchung der meteorologischen Beeinflussung der Aerosolfraktion wurden meteorologische Messgrößen, Wetterkarten und Rückwärtstrajektorien (HYSPLIT, FLEXPART) herangezogen. Anhand von bivariaten Polargraphen wurden Abschätzungen über Ursprung bzw. Herkunft von unterschiedlichen Partikeltypen getroffen.

Die Messkampagnen fanden in Kooperation mit dem EC-LIFE+ Projekt DIAPASON statt, welches sich mit der Entwicklung von Strategien zur Beurteilung des Beitrags von Saharastaub zu PM<sub>10</sub>-Konzentrationen befasst. In beiden Jahren wurde am suburbanen Messort der Einfluss einer Saharastaub-Advektion auf PM<sub>10</sub>-Konzentrationen detektiert und untersucht. Im Vergleich zum Hintergrund konnte ein PM<sub>10</sub>-Anstieg von 150 % (2013) bzw. 100 % (2014) beobachtet werden, was einem mittleren absoluten Anstieg von 12 - 17  $\mu\text{g m}^{-3}$

entspricht. Es konnte gezeigt werden, dass das Auftreten von Mineralstaub keinen signifikanten Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der nicht-refraktären PM<sub>1</sub>-Fraktion hatte.

Ein Vergleich der Ergebnisse aus beiden Jahreszeiten ergab, dass während Oktober/November die Luftqualität verstärkt durch primäre Emissionen (z. B. BC, NO<sub>x</sub>, PAH) und generell erhöhte Partikelanzahlkonzentrationen bestimmt wurde, wohingegen im Mai/Juni ein stärkerer Einfluss sekundärer Partikel (SO<sub>4</sub>, gealtertes OA) und Ozon beobachtet wurde. Zusätzlich konnte in der wärmeren Jahreszeit am frühen Nachmittag, außerhalb der Hauptverkehrszeiten, das Entstehen neuer Partikel nachgewiesen werden. Die Ausprägung der Partikelneubildung war in der urbanen im Vergleich zu der suburbanen Umgebung verstärkt. Vermutlich ist hierfür das größere Vorkommen von Vorläufersubstanzen entscheidend. Ein weiterer auf meteorologische Bedingungen zurückgeführter Effekt wurde in der SOA-Fraktion beobachtet. Höhere Temperaturen und stärkere Sonneneinstrahlung führten dazu, dass während Mai/Juni zwei unterschiedlich stark oxidierte OOA-Typen (ein weniger oxidiertes, frischeres SV-OOA und ein stark oxidiertes, gealtertes LV-OOA) mittels PMF separiert werden konnten. Im Gegensatz dazu, wurde während der Messungen in Oktober/November nur ein einziger stark oxidiertes OOA-Faktor identifiziert. Die Untersuchung der Abhängigkeit von Spezies-Konzentration, Windrichtung und Windgeschwindigkeit gab zusätzlich Hinweise auf unterschiedliche Entstehungsorte der OOA-Faktoren.

Deutliche Unterschiede konnten zwischen den beiden Messumgebungen festgestellt werden. In der Innenstadt von Rom waren die Konzentrationen typischer Marker anthropogener Emissionen (CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, PAH, HOA, COA) erhöht. Die absoluten Konzentrationen von POA waren jedoch am suburbanen Messort erhöht. Hier offenbart sich der starke Einfluss von Partikeln aus Biomasseverbrennung (BBOA), der an diesem Messort einen Anteil von 24 % (2013) bzw. 18 % (2014) des organischen Aerosols erklärt. Ein großer Anteil dieser Partikel schien aus Verbrennungen von Grünschnitt in den nahe gelegenen Albaner Bergen zu resultieren. In der Innenstadt konnten keine Hinweise auf Biomasseverbrennung gefunden werden. Vermutlich führen Alterungsprozesse der organischen Fraktion dazu, dass Partikel aus Biomasseverbrennung bis zu ihrer Ankunft im Zentrum Roms nicht mehr von sekundärem organischem Aerosol zu unterscheiden sind.

An beiden Messorten und zu beiden Jahreszeiten wurden Partikel, die in Verbindung mit Koch- und Verkehrsaktivitäten stehen, beobachtet. Beide Partikeltypen zeigten deutliche Tagesgänge mit Maxima während typischer Essens- bzw. Hauptverkehrszeiten. Im Vergleich zur urbanen Umgebung wurde das Maximum von HOA am Morgen bereits früher in der suburbanen Umgebung erreicht. Verantwortlich dafür ist wahrscheinlich, dass der Verkehr in den Vororten startet und dann langsam Richtung Innenstadt voranschreitet. Den Erwartungen entsprechend, zeigte sich ein deutlich stärkerer Einfluss von COA in der Innenstadt (2013: + 50 %, 2014: +23 %). Auch konnte nur hier ein Maximum am Mittag im Tagesgang beobachtet werden.

Aus den Messungen in der Innenstadt von Rom wurde aus der OA-Fraktion ein PMF-Faktor (CSOA) separiert, der in Verbindung mit Zigarettenemissionen steht. Innerhalb der CSOA-Massenspektren wurden die Nikotin-Fragmentionen  $C_2H_4N^+$  ( $m/z$  42) und  $C_5H_{10}N^+$  ( $m/z$  84) identifiziert. Besonders das Ion bei  $m/z$  84 (N-Methylpyrrolidin) erwies sich als charakteristischer Marker für Zigarettenemissionen und seine Anwendbarkeit zur Identifizierung von Beiträgen von Zigarettenemissionen in AMS-Datensätzen wurde ausführlich untersucht und diskutiert. Es sollte herausgefunden werden, ob es möglich ist, einen Beitrag von Zigarettenemissionen ohne die Durchführung einer PMF-Analyse zu identifizieren. Generell bedarf es hochaufgelöster Massenspektren, um das Nikotin-Fragment als Marker zu verwenden. Eine detaillierte Untersuchung der Masselinie  $m/z$  84 in den Massenspektren der unterschiedlichen PMF-Faktoren zeigte, dass es zu Interferenzen zwischen  $C_5H_{10}N^+$  und Nachbarionen, die vorwiegend in den Spektren von POA-Partikeltypen auftauchen, kommen kann. Um CSOA ausschließlich basierend auf dem Markerion zu identifizieren, muss sein Beitrag mindestens 10 % von der Summe von COA, HOA und BBOA betragen. Ist das Vorkommen dieser Partikeltypen vernachlässigbar, ergab sich eine CSOA-Nachweisgrenze von ca.  $80 \text{ ng m}^{-3}$ . Generell zeigten die Ergebnisse, dass die Massenauflösung des HR-AMS nicht ausreicht, um typische urbane Hintergrundkonzentrationen von Zigarettenemissionen allein anhand von  $C_5H_{10}N^+$  zu identifizieren. Zusätzlich ist aufgrund der Gas/Partikel-Partitionierung von Nikotin eine quantitative Analyse basierend allein auf dieser Verbindung mit relativ großen Unsicherheiten behaftet. Für eine mögliche Identifizierung von Zigarettenemissionen aus der nahen Umgebung ist das Anfitten der Nikotin-Markerionen  $C_2H_4N^+$  ( $m/z$  42) und  $C_5H_{10}N^+$  ( $m/z$  84) in HR-ToF-AMS-Datensätzen jedoch empfehlenswert.

Eine Abschätzung über den Anteil von  $PM_{10}$  emittiert aus lokalen Quellen und  $PM_{10}$ , welches von außerhalb in die Stadt transportiert wird, ergab Beiträge von 42 - 70 % und 30 - 58 %. Somit kann davon ausgegangen werden, dass etwa die Hälfte der gemessenen Partikelkonzentration in Rom „lokal“ erzeugt ist.

Während für einzelne Aerosoltypen klare saisonale und ortsspezifische Unterschiede beobachtet wurden, kann keine generelle Schlussfolgerung für die Konzentration des Gesamtaerosols gezogen werden. Ob in der suburbanen oder der urbanen Umgebung höhere Aerosolkonzentrationen vorliegen, ist abhängig von meteorologischen Bedingungen sowie dem Beitrag sekundärer Aerosole und lokaler Emissionen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zusätzlich ein System zur Detektion organischer Bestandteile in der Grobstaubmode entwickelt, welches aus der Kombination eines automatisierten Impaktors und dem AMS besteht. Das Funktionsprinzip dieses Systems ist, dass grobe Partikel mit dem Impaktor gesammelt werden (*cut-off* ca. 2  $\mu\text{m}$ ) und anschließend der Impaktor bis ca. 300 °C geheizt wird, sodass flüchtige Verbindungen evaporieren. Mit Hilfe eines Keim-Aerosols, das als Kondensationsoberfläche dient, werden die verdampften Spezies zum AMS transportiert und dort analysiert. Das System wurde so konzipiert, dass sämtliche nötigen Schritte automatisch gesteuert werden, damit es für kontinuierliche Messungen eingesetzt werden kann. Ein Einsatz dieses neu entwickelten Systems während der Messkampagnen in 2014 konnte zeigen, dass die Methode grundsätzlich funktioniert. Über ca. drei Wochen wurde das System ohne Komplikationen durchgehend betrieben. Jedoch mussten lange Sammelperioden (5,5 h) in Kauf genommen werden, um ausreichend hohe Organikkonzentrationen im AMS zu detektieren. Die chemische Zusammensetzung der detektierten Organik zeigte praktisch keine Variationen und deutete darauf hin, dass ausschließlich sehr leicht verdampfbare Spezies (z. B. kurzkettige Alkane) gemessen wurden. Charakterisierungsexperimente im Labor offenbarten, dass das Impaktor-AMS-System einige Schwächen hat.

Die Abscheidecharakteristika des entwickelten Impaktors wurden mit Arizona Test Dust untersucht. Es stellte sich heraus, dass der Impaktor keine klare Abscheidekennlinie aufweist. Die hohe Betriebsflussrate (30 L  $\text{min}^{-1}$ ) und die daraus resultierende hohe Reynoldszahl ( $\sim 10\,000$ ) führte zu starken Partikelverlusten in den Leitungen und zu typischen Impaktor-Artefakten (z. B. *bouncing*). Mit dem Ziel, die Eigenschaften des Impaktors zu verbessern, wurde ein Impaktor gebaut, der, bei gleichbleibendem theoretischen *cut-off*, bei einer

niedrigeren Reynoldszahl ( $\sim 3000$ ) betrieben wird. Hierdurch konnten die Abscheidecharakteristika zwar verbessert werden, jedoch wurden auch hier nicht die Abscheidekennlinien, wie sie laut Theorie zu erwarten wären, erreicht. Ein großes Problem bei der Bestimmung des *cut-offs* war die zur Verfügung stehende Messmethode. Es wurde entgegen ursprünglicher Erwartungen deutlich, dass sich optische Partikelzähler (OPCs) nicht für solche Messungen unmittelbar an der Quelle eignen, da sie interne Annahmen treffen, die nur für typisches Umgebungsaerosol gelten.

Die größte Schwäche des Systems besteht in der sehr niedrigen Wiederfindungsrate. Zur Bestimmung der Wiederfindungsrate wurden bekannte Mengen Naphthalin auf die Impaktorprallplatte aufgetragen, verdampft, mit dem Keim-Aerosol (100 nm SiO<sub>2</sub>-Partikel, erzeugt durch Vernebeln einer Suspension in Wasser) zum AMS transportiert und dort gemessen. Hierbei kam es zu hohen Verlusten von Dampf und SiO<sub>2</sub>-Partikeln in den Leitungen, sodass die Wiederfindungsrate im Bereich von 10 ppm lag. Offenbar ist die Konkurrenz der Wandoberfläche zur Partikeloberfläche so groß, dass der größte Anteil des Dampfes auf den Wänden anstatt auf dem Keim-Aerosol kondensiert. Es wurden unterschiedliche Ansätze getestet, um die Wiederfindungsrate zu erhöhen. Einen positiven Einfluss hatte die Erhöhung der Konzentration des Keim-Aerosols. Die Keim-Aerosol-Konzentration kann jedoch nicht beliebig erhöht werden. Zum einen trägt sie durch Verunreinigungen, die nicht vollständig entfernt werden konnten, zum Organik-Untergrund bei und zum anderen würde die kritische Düse des AMS verstopfen.

Die während des Feldeinsatzes mit dem Impaktor-AMS-System gemessene Organikkonzentration zeigte teilweise einen ähnlichen zeitlichen Verlauf mit Partikeln aus Biomasseverbrennung (suburbanes Umfeld) bzw. mit den primär erzeugten anthropogenen Spezies wie HOA (urbanes Umfeld). Um in weiteren Messungen sinnvoll eingesetzt zu werden, müsste das System jedoch grundlegend optimiert werden.

## Literaturverzeichnis

Aiken, A. C., DeCarlo, P. F., Kroll, J. H., Worsnop, D. R., Huffman, J. A., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Mohr, C., Kimmel, J. R., Sueper, D., Sun, Y., Zhang, Q., Trimborn, A., Northway, M., Ziemann, P. J., Canagaratna, M. R., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Dommen, J., Duplissy, J., Metzger, A., Baltensperger, U., und Jimenez, J. L.: O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 4478-4485, 2008.

Aiken, A. C., Salcedo, D., Cubison, M. J., Huffman, J. A., DeCarlo, P. F., Ulbrich, I. M., Docherty, K. S., Sueper, D., Kimmel, J. R., Worsnop, D. R., Trimborn, A., Northway, M., Stone, E. A., Schauer, J. J., Volkamer, R. M., Fortner, E., de Foy, B., Wang, J., Laskin, A., Shutthanandan, V., Zheng, J., Zhang, R., Gaffney, J., Marley, N. A., Paredes-Miranda, G., Arnott, W. P., Molina, L. T., Sosa, G., und Jimenez, J. L.: Mexico City aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0) - Part 1: Fine particle composition and organic source apportionment, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6633-6653, 2009.

Aiken, A. C., de Foy, B., Wiedinmyer, C., DeCarlo, P. F., Ulbrich, I. M., Wehrli, M. N., Szidat, S., Prevot, A. S. H., Noda, J., Wacker, L., Volkamer, R., Fortner, E., Wang, J., Laskin, A., Shutthanandan, V., Zheng, J., Zhang, R., Paredes-Miranda, G., Arnott, W. P., Molina, L. T., Sosa, G., Querol, X., und Jimenez, J. L.: Mexico city aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0) - Part 2: Analysis of the biomass burning contribution and the non-fossil carbon fraction, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5315-5341, 2010.

Alam, A., Shi, J. P., und Harrison, R. M.: Observations of new particle formation in urban air, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 108, 2003.

Alessandrini, E. R., Stafoggia, M., Faustini, A., Gobbi, G. P., und Forastiere, F.: Saharan dust and the association between particulate matter and daily hospitalisations in Rome, Italy, *Occup Environ Med*, 70, 432-434, 2013.

Alfarra, M. R., Coe, H., Allan, J. D., Bower, K. N., Boudries, H., Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Garforth, A. A., Li, S. M., und Worsnop, D. R.: Characterization of urban and rural organic particulate in the lower Fraser valley using two Aerodyne aerosol mass spectrometers, *Atmos. Environ.*, 38, 5745-5758, 2004.

Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Szidat, S., Sandradewi, J., Weimer, S., Lanz, V. A., Schreiber, D., Mohr, M., und Baltensperger, U.: Identification of the mass spectral signature of organic aerosols from wood burning emissions, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 5770-5777, 2007.

Allan, J. D., Delia, A. E., Coe, H., Bower, K. N., Alfarra, M. R., Jimenez, J. L., Middlebrook, A. M., Drewnick, F., Onasch, T. B., Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., und Worsnop, D. R.: A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data, *J. Aerosol. Sci.*, 35, 909-922, 2004.

Allan, J. D., Williams, P. I., Morgan, W. T., Martin, C. L., Flynn, M. J., Lee, J., Nemitz, E., Phillips, G. J., Gallagher, M. W., und Coe, H.: Contributions from transport, solid fuel burning and cooking to primary organic aerosols in two UK cities, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 647-668, 2010.

Baldauf, R., Devlin, R., Gehr, P., Giannelli, R., Hassett-Sipple, B., Jung, H., Martini, G., McDonald, J., Sacks, J., und Walker, K.: Ultrafine particle metrics and research considerations: review of the 2015 UFP workshop, *Int. J. Environ. Res. Publ. Health.*, 13, 1054, 2016.

Balkanski, Y., Schulz, M., Claquin, T., und Guibert, S.: Reevaluation of mineral aerosol radiative forcings suggests a better agreement with satellite and AERONET data, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 81-95, 2007.

Basart, S., Perez, C., Nickovic, S., Cuevas, E., und Maria Baldasano, J.: Development and evaluation of the BSC-DREAM8b dust regional model over Northern Africa, the Mediterranean and the Middle East, *Tellus Ser. B-Chem. Phys. Meteorol.*, 64, 2012.

Birmili, W., Ruckerl, R., Hoffmann, B., Weinmayr, G., Schins, R., Kuhlbusch, T. A. J., Vogel, A., Weber, K., Franck, U., Cyrus, J., und Peters, A.: Ultrafine aerosol particles in ambient air: Perspectives to elucidate their health effects, *Gefahrst. Reinhalt. Luft*, 74, 492-500, 2014.

Boucher, O., Randall, D., Artaxo, P., Bretherton, C., Feingold, G., Forster, P., Kerminen, V.-M., Kondo, Y., Liao, H., Lohmann, U., Rasch, P., Satheesh, S. K., Sherwood, S., Stevens, B., und Zhang, X. Y.: 2013: Clouds and Aerosols. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.

Bougiatioti, A., Stavroulas, I., Kostenidou, E., Zarnpas, P., Theodosi, C., Kouvarakis, G., Canonaco, F., Prévôt, A. S. H., Nenes, A., Pandis, S. N., und Mihalopoulos, N.: Processing of biomass-burning aerosol in the eastern Mediterranean during summertime, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 4793-4807, 2014.

Brines, M., Dall'Osto, M., Beddows, D. C. S., Harrison, R. M., Gomez-Moreno, F., Nunez, L., Artinano, B., Costabile, F., Gobbi, G. P., Salimi, F., Morawska, L., Sioutas, C., und Querol, X.: Traffic and nucleation events as main sources of ultrafine particles in high-insolation developed world cities, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 5929-5945, 2015.

Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Ghertner, D. A., Herndon, S., Shi, Q., Jimenez, J. L., Silva, P. J., Williams, P., Lanni, T., Drewnick, F., Demerjian, K. L., Kolb, C. E., und Worsnop, D. R.: Chase studies of particulate emissions from in-use New York City vehicles, *Aerosol Sci. Technol.*, 38, 555-573, 2004.

Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Jimenez, J. L., Allan, J. D., Alfarra, M. R., Zhang, Q., Onasch, T. B., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A., Delia, A., Williams, L. R., Trimborn, A. M., Northway, M. J., DeCarlo, P. F., Kolb, C. E., Davidovits, P., und Worsnop, D. R.: Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the Aerodyne aerosol mass spectrometer, *Mass Spectrom. Rev.*, 26, 185-222, 2007.

Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., Kroll, J. H., Chen, Q., Kessler, S. H., Massoli, P., Ruiz, L. H., Fortner, E., Williams, L. R., Wilson, K. R., Surratt, J. D., Donahue, N. M., Jayne, J. T., und Worsnop, D. R.: Elemental ratio measurements of organic compounds using aerosol mass spectrometry: characterization, improved calibration, and implications, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 253-272, 2015.

Carslaw, D. C., Beevers, S. D., Ropkins, K., und Bell, M. C.: Detecting and quantifying aircraft and other on-airport contributions to ambient nitrogen oxides in the vicinity of a large international airport, *Atmos. Environ.*, 40, 5424-5434, 2006.

Costabile, F., Amoroso, A., und Wang, F.: Sub- $\mu\text{m}$  particle size distributions in a suburban Mediterranean area. Aerosol populations and their possible relationship with HONO mixing ratios, *Atmos. Environ.*, 44, 5258-5268, 2010.

Crippa, M., DeCarlo, P. F., Slowik, J. G., Mohr, C., Heringa, M. F., Chirico, R., Poulain, L., Freutel, F., Sciare, J., Cozic, J., Di Marco, C. F., Elsasser, M., José, N., Marchand, N., Abidi, E., Wiedensohler, A., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., Nemitz, E., Zimmermann, R., Jaffrezo, J. L., Prévôt, A. S. H., und Baltensperger, U.: Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12, 22535-22586, 2012.

Crippa, M., DeCarlo, P. F., Slowik, J. G., Mohr, C., Heringa, M. F., Chirico, R., Poulain, L., Freutel, F., Sciare, J., Cozic, J., Di Marco, C. F., Elsasser, M., Nicolas, J. B., Marchand, N., Abidi, E., Wiedensohler, A., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., Nemitz, E., Zimmermann, R., Jaffrezo, J. L., Prevot, A. S. H., und Baltensperger, U.: Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 961-981, 2013a.

Crippa, M., El Haddad, I., Slowik, J. G., DeCarlo, P. F., Mohr, C., Heringa, M. F., Chirico, R., Marchand, N., Sciare, J., Baltensperger, U., und Prevot, A. S. H.: Identification of marine and continental aerosol sources in Paris using high resolution aerosol mass spectrometry, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 118, 1950-1963, 2013b.

Crippa, M., Canonaco, F., Lanz, V. A., Aijala, M., Allan, J. D., Carbone, S., Capes, G., Ceburnis, D., Dall'Osto, M., Day, D. A., DeCarlo, P. F., Ehn, M., Eriksson, A., Freney, E., Ruiz, L. H., Hillamo, R., Jimenez, J. L., Junninen, H., Kiendler-Scharr, A., Kortelainen, A. M., Kulmala, M., Laaksonen, A., Mensah, A., Mohr, C., Nemitz, E., O'Dowd, C., Ovadnevaite, J., Pandis, S. N., Petaja, T., Poulain, L., Saarikoski, S., Sellegri, K., Swietlicki, E., Tiitta, P., Worsnop, D. R., Baltensperger, U., und Prevot, A. S. H.: Organic aerosol components derived from 25 AMS data sets across Europe using a consistent ME-2 based source apportionment approach, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 6159-6176, 2014.

DeCarlo, P. F., Kimmel, J. R., Trimborn, A., Northway, M. J., Jayne, J. T., Aiken, A. C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K. S., Worsnop, D. R., und Jimenez, J. L.: Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer, *Anal. Chem.*, 78, 8281-8289, 2006.

DeCarlo, P. F., Ulbrich, I. M., Crouse, J., de Foy, B., Dunlea, E. J., Aiken, A. C., Knapp, D., Weinheimer, A. J., Campos, T., Wennberg, P. O., und Jimenez, J. L.: Investigation of the sources and processing of organic aerosol over the Central Mexican Plateau from aircraft measurements during MILAGRO, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5257-5280, 2010.

DIAPASON: [http://www.diapason-life.eu/index.php?option=com\\_content&view=article&id=171&Itemid=466&lang=en](http://www.diapason-life.eu/index.php?option=com_content&view=article&id=171&Itemid=466&lang=en), letzter Zugriff: 18.11.2016.

Diesch, J. M., Drewnick, F., Klimach, T., und Borrmann, S.: Investigation of gaseous and particulate emissions from various marine vessel types measured on the banks of the Elbe in Northern Germany, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 3603-3618, 2013.

Dionisi, D., Barnaba, F., Costabile, F., Liberto, L. D., Gobbi, G. P., und Wille, H.: Retrieval of aerosol parameters from continuous H24 Lidar-ceilometer measurements, The 27th International Laser Radar Conference, New York, 2016.

Drewnick, F., Schwab, J. J., Jayne, J. T., Canagaratna, M., Worsnop, D. R., und Demerjian, K. L.: Measurement of ambient aerosol composition during the PMTACS-NY 2001 using an aerosol mass spectrometer. Part I: Mass concentrations, *Aerosol Sci. Technol.*, 38, 92-103, 2004.

Drewnick, F., Hings, S. S., DeCarlo, P., Jayne, J. T., Gonin, M., Fuhrer, K., Weimer, S., Jimenez, J. L., Demerjian, K. L., Borrmann, S., und Worsnop, D. R.: A new time-of-flight aerosol mass spectrometer (TOF-AMS) - instrument description and first field deployment, *Aerosol Sci. Technol.*, 39, 637-658, 2005.

Drewnick, F., Hings, S. S., Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., und Borrmann, S.: Aerosol quantification with the Aerodyne aerosol mass spectrometer: detection limits and ionizer background effects, *Atmos. Meas. Tech.*, 2, 33-46, 2009.

Drewnick, F., Boettger, T., von der Weiden-Reinmueller, S. L., Zorn, S. R., Klimach, T., Schneider, J., und Borrmann, S.: Design of a mobile aerosol research laboratory and data processing tools for effective stationary and mobile field measurements, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 1443-1457, 2012.

Drewnick, F., Diesch, J. M., Faber, P., und Borrmann, S.: Aerosol mass spectrometry: particle-vaporizer interactions and their consequences for the measurements, *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 3811-3830, 2015.

Dunlea, E. J., Herndon, S. C., Nelson, D. D., Volkamer, R. M., San Martini, F., Sheehy, P. M., Zahniser, M. S., Shorter, J. H., Wormhoudt, J. C., Lamb, B. K., Allwine, E. J., Gaffney, J. S., Marley, N. A., Grutter, M., Marquez, C., Blanco, S., Cardenas, B., Retama, A., Ramos Villegas, C. R., Kolb, C. E., Molina, L. T., und Molina, M. J.: Evaluation of nitrogen dioxide chemiluminescence monitors in a polluted urban environment, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2691-2704, 2007.

Duplissy, J., DeCarlo, P. F., Dommen, J., Alfarra, M. R., Metzger, A., Barmpadimos, I., Prevot, A. S. H., Weingartner, E., Tritscher, T., Gysel, M., Aiken, A. C., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Worsnop, D. R., Collins, D. R., Tomlinson, J., und Baltensperger, U.: Relating hygroscopicity and composition of organic aerosol particulate matter, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 1155-1165, 2011.

Erel, Y., Dayan, U., Rabi, R., Rudich, Y., und Stein, M.: Trans boundary transport of pollutants by atmospheric mineral dust, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 2996-3005, 2006.

Faber, P., Drewnick, F., Veres, P. R., Williams, J., und Borrmann, S.: Anthropogenic sources of aerosol particles in a football stadium: real-time characterization of emissions from cigarette smoking, cooking, hand flares, and color smoke bombs by high-resolution aerosol mass spectrometry, *Atmos. Environ.*, 77, 1043-1051, 2013.

Faber, P., Drewnick, F., und Borrmann, S.: Aerosol particle and trace gas emissions from earthworks, road construction, and asphalt paving in Germany: emission factors and influence on local air quality, *Atmos. Environ.*, 122, 662-671, 2015.

Falkovich, A. H., Schkolnik, G., Ganor, E., und Rudich, Y.: Adsorption of organic compounds pertinent to urban environments onto mineral dust particles, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 109, 19, 2004.

Freutel, F., Schneider, J., Drewnick, F., von der Weiden-Reinmuller, S. L., Crippa, M., Prevot, A. S. H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Sarda-Estève, R., Burkhardt, J. F., Eckhardt, S., Stohl, A., Gros, V., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J. F., Borbon, A., Haeffelin, M., Morille, Y., Beekmann, M., und Borrmann, S.: Aerosol particle measurements at three stationary sites in the megacity of Paris during summer 2009: meteorology and air mass origin dominate aerosol particle composition and size distribution, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 933-959, 2013.

Fröhlich, R., Cubison, M. J., Slowik, J. G., Bukowiecki, N., Canonaco, F., Croteau, P. L., Gysel, M., Henne, S., Herrmann, E., Jayne, J. T., Steinbacher, M., Worsnop, D. R., Baltensperger, U., und Prévôt, A. S. H.: Fourteen months of on-line measurements of the non-refractory submicron aerosol at the Jungfraujoch (3580 m a.s.l.) – chemical composition, origins and organic aerosol sources, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 11373-11398, 2015.

Fuller, G. W., Sciare, J., Lutz, M., Moukhtar, S., und Wagener, S.: New directions: time to tackle urban wood burning?, *Atmos. Environ.*, 68, 295-296, 2013.

Fuzzi, S., Baltensperger, U., Carslaw, K., Decesari, S., van der Gon, H. D., Facchini, M. C., Fowler, D., Koren, I., Langford, B., Lohmann, U., Nemitz, E., Pandis, S., Riipinen, I., Rudich, Y., Schaap, M., Slowik, J. G., Spracklen, D. V., Vignati, E., Wild, M., Williams, M., und Gilardoni, S.: Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 8217-8299, 2015.

Gariazzo, C., Argentini, S., Balducci, C., Bogliolo, M. P., Cecinato, A., Cesaroni, G., Cristofari, A., D'Allura, A., Finardi, S., Forastiere, F., Gatto, M. P., Gherardi, M., Gordiani, A., Hänninen, O., Lamberti, M., Pelliccioni, A., Perilli, M., Perrino, C., Porta, D., Radice, P., Romagnoli, P., Sacco, F., Silibello, C., Stafoggia, M., und Tofful, L.: Biomass burning contribution to PAHs concentration in the urban area of Rome. Main findings from the LIFE+ EXPAAH project and further observations., 10th International Conference on Air Quality - Science and Application, Milan, Italy, 2016.

Gobbi, G. P., Angelini, F., Barnaba, F., Costabile, F., Baldasano, J. M., Basart, S., Sozzi, R., und Bolignano, A.: Changes in particulate matter physical properties during Saharan advections over Rome (Italy): a four-year study, 2001-2004, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 7395-7404, 2013.

Gomez-Moreno, F. J., Rosell-Llompart, J., und de la Mora, J. F.: Turbulent transition in impactor jets and its effects on impactor resolution, *J. Aerosol. Sci.*, 33, 459-476, 2002.

Goudie, A. S. und Middleton, N. J.: *Desert dust in the global system*, Springer, Heidelberg, Germany, 2006.

Goudie, A. S.: Desert dust and human health disorders, *Environ. Int.*, 63, 101-113, 2014.

Hager, B. und Niessner, R.: On the distribution of nicotine between the gas and particle phase and its measurement, *Aerosol Sci. Technol.*, 26, 163-174, 1997.

Harrison, R. M., Grenfell, J. L., Savage, N., Allen, A., Clemitshaw, K. C., Penkett, S., Hewitt, C. N., und Davison, B.: Observations of new particle production in the atmosphere of a moderately polluted site in eastern England, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 105, 17819-17832, 2000.

Harrison, R. M., Dall'Osto, M., Beddows, D. C. S., Thorpe, A. J., Bloss, W. J., Allan, J. D., Coe, H., Dorsey, J. R., Gallagher, M., Martin, C., Whitehead, J., Williams, P. I., Jones, R. L., Langridge, J. M., Benton, A. K., Ball, S. M., Langford, B., Hewitt, C. N., Davison, B., Martin, D., Petersson, K. F., Henshaw, S. J., White, I. R., Shallcross, D. E., Barlow, J. F., Dunbar, T., Davies, F., Nemitz, E., Phillips, G. J., Helfter, C., Di Marco, C. F., und Smith, S.: Atmospheric chemistry and physics in the atmosphere of a developed megacity (London): an overview of the REPARTEE experiment and its conclusions, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 3065-3114, 2012.

Haywood, J., Francis, P., Osborne, S., Glew, M., Loeb, N., Highwood, E., Tanré, D., Myhre, G., Formenti, P., und Hirst, E.: Radiative properties and direct radiative effect of Saharan dust measured by the C-130 aircraft during SHADE: 1. Solar spectrum, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 108, 2003.

Hersey, S. P., Craven, J. S., Schilling, K. A., Metcalf, A. R., Sorooshian, A., Chan, M. N., Flagan, R. C., und Seinfeld, J. H.: The Pasadena Aerosol Characterization Observatory (PACO): chemical and physical analysis of the Western Los Angeles basin aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 7417-7443, 2011.

Hildebrandt, L., Kostenidou, E., Lanz, V. A., Prevot, A. S. H., Baltensperger, U., Mihalopoulos, N., Laaksonen, A., Donahue, N. M., und Pandis, S. N.: Sources and atmospheric processing of organic aerosol in the Mediterranean: insights from aerosol mass spectrometer factor analysis, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 12499-12515, 2011.

Hildemann, L. M., Markowski, G. R., und Cass, G. R.: Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 744-759, 1991.

Hinds, W. C.: *Aerosol technology: properties, behaviour, and measurement of airborne particles*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999.

Hings, S. S.: *Characterisation and field deployment of a novel quantitative Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (ToF-AMS)*, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, 2006.

Hoffmann, T., Huang, R. J., und Kalberer, M.: Atmospheric analytical chemistry, *Anal. Chem.*, 83, 4649-4664, 2011.

Holmes, N. S.: A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications, *Atmos. Environ.*, 41, 2183-2201, 2007.

Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C., und Vonmont, H.: Chemical characterisation of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland, *Atmos. Environ.*, 39, 637-651, 2005.

Huffman, J. A., Jayne, J. T., Drewnick, F., Aiken, A. C., Onasch, T., Worsnop, D. R., und Jimenez, J. L.: Design, modeling, optimization, and experimental tests of a particle beam width probe for the Aerodyne aerosol mass spectrometer, *Aerosol Sci. Technol.*, 39, 1143-1163, 2005.

Huffman, J. A., Docherty, K. S., Mohr, C., Cubison, M. J., Ulbrich, I. M., Ziemann, P. J., Onasch, T. B., und Jimenez, J. L.: Chemically-resolved volatility measurements of organic aerosol from different sources, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 5351-5357, 2009.

Jacob III, P. und Byrd, G. D.: Chapter 6 - Use of gas chromatographic and mass spectrometric techniques for the determination of nicotine and its metabolites. In: *Analytical determination of nicotine and related compounds and their metabolites*, Elsevier Science, Amsterdam, 1999.

Jayne, J. T., Leard, D. C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K. A., Kolb, C. E., und D.R.Worsnop: Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles, *Aerosol Sci. Technol.*, 33, 49-70, 2000.

Jiang, R.-T., Acevedo-Bolton, V., Cheng, K.-C., Klepeis, N. E., Ott, W. R., und Hildemann, L. M.: Determination of response of real-time SidePak AM510 monitor to secondhand smoke, other common indoor aerosols, and outdoor aerosol, *J. Environ. Monitor.*, 13, 1695-1702, 2011.

Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin,

C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., Dunlea, E. J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U., und Worsnop, D. R.: Evolution of organic aerosols in the atmosphere, *Science*, 326, 1525-1529, 2009.

Kaaden, N., Massling, A., Schladitz, A., Mueller, T., Kandler, K., Schuetz, L., Weinzierl, B., Petzold, A., Tesche, M., Leinert, S., Deutscher, C., Ebert, M., Weinbruch, S., und Wiedensohler, A.: State of mixing, shape factor, number size distribution, and hygroscopic growth of the Saharan anthropogenic and mineral dust aerosol at Tinfou, Morocco, *Tellus Ser. B-Chem. Phys. Meteorol.*, 61, 51-63, 2009.

Kallos, G., Nickovic, S., Papadopoulos, A., Jovic, D., Kakaliagou, O., Misirlis, N., Boukas, L., Mimikou, N., Sakellaridis, G., Papageorgiou, J., Anadranistakis, E., und Manousakis, M.: The regional weather forecasting system SKIRON: An overview, paper presented at the International Symposium on Regional Weather Prediction on Parallel Computer Environments, University of Athens, Athens, Greece, 15-17 Oct. 1997.

Kampa, M. und Castanas, E.: Human health effects of air pollution, *Environ. Pollut.*, 151, 362-367, 2008.

Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., und Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053-1123, 2005.

Kandler, K. und Schütz, L.: Generation of Aerosol from Dry Soil Samples by Acoustical Fluidization, *J. Aerosol. Sci.*, 35, 977-978, 2004.

Karanasiou, A., Moreno, N., Moreno, T., Viana, M., de Leeuw, F., und Querol, X.: Health effects from Sahara dust episodes in Europe: Literature review and research gaps, *Environ. Int.*, 47, 107-114, 2012.

Karydis, V. A., Kumar, P., Barahona, D., Sokolik, I. N., und Nenes, A.: On the effect of dust particles on global cloud condensation nuclei and cloud droplet number, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 116, 2011.

Kellner, R., Mermet, J. M., Otto, M., Varcárcel, M., und Widmer, H. M.: Analytical Chemistry: a modern approach to analytical science, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.

Kerminen, V. M., Pirjola, L., und Kulmala, M.: How significantly does coagulative scavenging limit atmospheric particle production?, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 106, 24119-24125, 2001.

Keywood, M., Kanakidou, M., Stohl, A., Dentener, F., Grassi, G., Meyer, C. P., Tørseth, K., Edwards, D., Thompson, A. M., Lohmann, U., und Burrows, J.: Fire in the air: biomass burning impacts in a changing climate, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 43, 40-83, 2013.

Kulmala, M. und Kerminen, V.-M.: On the formation and growth of atmospheric nanoparticles, *Atmos. Res.*, 90, 132-150, 2008.

Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H. E., Nieminen, T., Petaja, T., Sipila, M., Schobesberger, S., Rantala, P., Franchin, A., Jokinen, T., Jarvinen, E., Aijala, M., Kangasluoma, J., Hakala, J., Aalto, P. P., Paasonen, P., Mikkilä, J., Vanhanen, J., Aalto, J., Hakola, H., Makkonen, U., Ruuskanen, T., Mauldin, R. L., Duplissy, J., Vehkamäki, H., Back, J., Kortelainen, A., Riipinen, I., Kurten, T., Johnston, M. V., Smith, J. N., Ehn, M., Mentel, T. F., Lehtinen, K. E. J., Laaksonen, A., Kerminen, V. M., und Worsnop, D. R.: Direct Observations of Atmospheric Aerosol Nucleation, *Science*, 339, 943-946, 2013.

Kulmala, M., Petäjä, T., Kerminen, V.-M., Kujansuu, J., Ruuskanen, T., Ding, A., Nie, W., Hu, M., Wang, Z., Wu, Z., Wang, L., und Worsnop, D. R.: On secondary new particle formation in China, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 10, 1-10, 2016.

Kumar, P., Morawska, L., Birmili, W., Paasonen, P., Hu, M., Kulmala, M., Harrison, R. M., Norford, L., und Britter, R.: Ultrafine particles in cities, *Environ. Int.*, 66, 1-10, 2014.

Lanz, V. A., Alfarra, M. R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., und Prevot, A. S. H.: Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1503-1522, 2007.

Lanz, V. A., Prevot, A. S. H., Alfarra, M. R., Weimer, S., Mohr, C., DeCarlo, P. F., Gianini, M. F. D., Hueglin, C., Schneider, J., Favez, O., D'Anna, B., George, C., und Baltensperger, U.: Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10453-10471, 2010.

Lanzinger, S., Schneider, A., Breitner, S., Stafoggia, M., Erzen, I., Dostal, M., Pastorkova, A., Bastian, S., Cyrys, J., Zscheppang, A., Kolodnitska, T., und Peters, A.: Associations between ultrafine and fine particles and mortality in five central European cities - Results from the UFIREG study, *Environ. Int.*, 88, 44-52, 2016.

- Lederer, M. R., Staniec, A. R., Coates Fuentes, Z. L., Van Ry, D. A., und Hinrichs, R. Z.: Heterogeneous reactions of limonene on mineral dust: impacts of adsorbed water and nitric acid, *J. Phys. Chem. A*, 120, 9545-9556, 2016.
- Lelieveld, J., Barlas, C., Giannadaki, D., und Pozzer, A.: Model calculated global, regional and megacity premature mortality due to air pollution, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 7023-7037, 2013.
- Lelieveld, J., Evans, J. S., Fnais, M., Giannadaki, D., und Pozzer, A.: The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale, *Nature*, 525, 367-371, 2015.
- Marple, V. A. und Willeke, K.: Impactor design, *Atmos. Environ.*, 10, 891-896, 1976.
- Middlebrook, A. M., Bahreini, R., Jimenez, J. L., und Canagaratna, M. R.: Evaluation of composition-dependent collection efficiencies for the Aerodyne aerosol mass spectrometer using field data, *Aerosol Sci. Technol.*, 46, 258-271, 2012.
- Middleton, N. J.: Desert dust hazards: A global review, *Aeolian Research*, 24, 53-63, 2017.
- Minguillon, M. C., Brines, M., Perez, N., Reche, C., Pandolfi, M., Fonseca, A. S., Amato, F., Alastuey, A., Lyasota, A., Codina, B., Lee, H. K., Eun, H. R., Ahn, K. H., und Querol, X.: New particle formation at ground level and in the vertical column over the Barcelona area, *Atmos. Res.*, 164, 118-130, 2015.
- Moehler, O., Benz, S., Saathoff, H., Schnaiter, M., Wagner, R., Schneider, J., Walter, S., Ebert, V., und Wagner, S.: The effect of organic coating on the heterogeneous ice nucleation efficiency of mineral dust aerosols, *Environ. Res. Lett.*, 3, 2008.
- Mohr, C., Huffman, J. A., Cubison, M. J., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Kimmel, J. R., Ulbrich, I. M., Hannigan, M., und Jimenez, J. L.: Characterization of primary organic aerosol emissions from meat cooking, trash burning, and motor vehicles with high-resolution aerosol mass spectrometry and comparison with ambient and chamber observations, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 2443-2449, 2009.
- Mohr, C., DeCarlo, P. F., Heringa, M. F., Chirico, R., Slowik, J. G., Richter, R., Reche, C., Alastuey, A., Querol, X., Seco, R., Penuelas, J., Jimenez, J. L., Crippa, M., Zimmermann, R., Baltensperger, U., und Prevot, A. S. H.: Identification and quantification of organic aerosol from cooking and other sources in Barcelona using aerosol mass spectrometer data, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1649-1665, 2012.

- Nava, S., Becagli, S., Calzolari, G., Chiari, M., Lucarelli, F., Prati, P., Traversi, R., Udisti, R., Valli, G., und Vecchi, R.: Saharan dust impact in central Italy: an overview on three years elemental data records, *Atmos. Environ.*, 60, 444-452, 2012.
- Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Jimenez, J. L., Tian, J., Ulbrich, I. M., Kroll, J. H., Docherty, K. S., Chhabra, P. S., Bahreini, R., Murphy, S. M., Seinfeld, J. H., Hildebrandt, L., Donahue, N. M., DeCarlo, P. F., Lanz, V. A., Prevot, A. S. H., Dinar, E., Rudich, Y., und Worsnop, D. R.: Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4625-4641, 2010.
- Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., Chhabra, P. S., Seinfeld, J. H., und Worsnop, D. R.: Changes in organic aerosol composition with aging inferred from aerosol mass spectra, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 6465-6474, 2011.
- O'Dowd, C. D., Hämeri, K., Mäkelä, J. M., Pirjola, L., Kulmala, M., Jennings, S. G., Berresheim, H., Hansson, H. C., Leeuw, G. d., Kunz, G. J., Allen, A. G., Hewitt, C. N., Jackson, A., Viisanen, Y., und Hoffmann, T.: A dedicated study of new particle formation and fate in the coastal environment (PARFORCE): overview of objectives and achievements, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 107, PAR 1-1, 2002.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., und Oberdörster, J.: Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles, *Environ. Health Perspect.*, 113, 823-839, 2005.
- Paasonen, P., Asmi, A., Petaja, T., Kajos, M. K., Aijala, M., Junninen, H., Holst, T., Abbatt, J. P. D., Arneth, A., Birmili, W., van der Gon, H. D., Hamed, A., Hoffer, A., Laakso, L., Laaksonen, A., Richard Leaitch, W., Plass-Dulmer, C., Pryor, S. C., Raisanen, P., Swietlicki, E., Wiedensohler, A., Worsnop, D. R., Kerminen, V.-M., und Kulmala, M.: Warming-induced increase in aerosol number concentration likely to moderate climate change, *Nature Geosci.*, 6, 438-442, 2013.
- Paatero, P. und Tapper, U.: Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, 5, 111-126, 1994.
- Paatero, P. und Hopke, P. K.: Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models, *Analytica Chimica Acta*, 490, 277-289, 2003.
- Pankow, J. F.: A consideration of the role of gas/particle partitioning in the deposition of nicotine and other tobacco smoke compounds in the respiratory tract, *Chem. Res. Toxicol.*, 14, 1465-1481, 2001.

Perez, C., Nickovic, S., Baldasano, J. M., Sicard, M., Rocadenbosch, F., und Cachorro, V. E.: A long Saharan dust event over the western Mediterranean: lidar, sun photometer observations, and regional dust modeling, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 111, 2006a.

Perez, C., Nickovic, S., Pejanovic, G., Baldasano, J. M., und Oezsoy, E.: Interactive dust-radiation modeling: a step to improve weather forecasts, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 111, 2006b.

Pikridas, M., Sciare, J., Freutel, F., Crumeyrolle, S., von der Weiden-Reinmüller, S. L., Borbon, A., Schwarzenboeck, A., Merkel, M., Crippa, M., Kostenidou, E., Psichoudaki, M., Hildebrandt, L., Engelhart, G. J., Petäjä, T., Prévôt, A. S. H., Drewnick, F., Baltensperger, U., Wiedensohler, A., Kulmala, M., Beekmann, M., und Pandis, S. N.: In situ formation and spatial variability of particle number concentration in a European megacity, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 10219-10237, 2015.

Pöschl, U.: Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 7520-7540, 2005.

Pratt, K. A. und Prather, K. A.: Mass spectrometry of atmospheric aerosols—Recent developments and applications. Part II: On-line mass spectrometry techniques, *Mass Spectrom. Rev.*, 31, 17-48, 2012a.

Pratt, K. A. und Prather, K. A.: Mass spectrometry of atmospheric aerosols—Recent developments and applications. Part I: Off-line mass spectrometry techniques, *Mass Spectrom. Rev.*, 31, 1-16, 2012b.

Raes, F., Van Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J. P., Seinfeld, J. H., und Adams, P.: Formation and cycling of aerosols in the global troposphere, *Atmos. Environ.*, 34, 4215-4240, 2000.

Reche, C., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Pey, J., Moreno, T., Rodriguez, S., Gonzalez, Y., Fernandez-Camacho, R., Sanchez de la Campa, A. M., de la Rosa, J., Dall'Osto, M., Prevot, A. S. H., Hueglin, C., Harrison, R. M., und Quincey, P.: New considerations for PM, black carbon and particle number concentration for air quality monitoring across different European cities, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 6207-6227, 2011.

Reche, C., Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Moreno, T., Hillamo, R., Teinila, K., Saarnio, K., Seco, R., Penuelas, J., Mohr, C., Prevot, A. S. H., und Querol, X.: Biomass burning contributions to urban aerosols in a coastal Mediterranean city, *Sci. Total Environ.*, 427, 175-190, 2012.

Rizza, U., Barnaba, F., Miglietta, M. M., Mangia, C., Di Liberto, L., Dionisi, D., Costabile, F., Grasso, F., und Gobbi, G. P.: WRF-Chem model simulations of a dust outbreak over the central

Mediterranean and comparison with multi-sensor desert dust observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 93-115, 2017.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., und Cass, G. R.: Sources of fine organic aerosol. 6. Cigarette smoke in the urban atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1375-1388, 1994.

Russell, L. M., Maria, S. F., und Myneni, S. C. B.: Mapping organic coatings on atmospheric particles, *Geophys. Res. Lett.*, 29, 4, 2002.

Saarikoski, S., Carbone, S., Decesari, S., Giulianelli, L., Angelini, F., Canagaratna, M., Ng, N. L., Trimborn, A., Facchini, M. C., Fuzzi, S., Hillamo, R., und Worsnop, D.: Chemical characterization of springtime submicrometer aerosol in Po Valley, Italy, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 8401-8421, 2012.

Salcedo, D., Onasch, T. B., Dzepina, K., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Huffman, J. A., DeCarlo, P. F., Jayne, J. T., Mortimer, P., Worsnop, D. R., Kolb, C. E., Johnson, K. S., Zuberi, B., Marr, L. C., Volkamer, R., Molina, L. T., Molina, M. J., Cardenas, B., Bernabe, R. M., Marquez, C., Gaffney, J. S., Marley, N. A., Laskin, A., Shutthanandan, V., Xie, Y., Brune, W., Lesher, R., Shirley, T., und Jimenez, J. L.: Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol Mass Spectrometry: results from the CENICA Supersite, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 925-946, 2006.

Schneider, J., Hock, N., Weimer, S., und Borrmann, S.: Nucleation particles in diesel exhaust: composition inferred from in situ mass spectrometric analysis, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6153-6161, 2005.

Schneider, J., Weimer, S., Drewnick, F., Borrmann, S., Helas, G., Gwaze, P., Schmid, O., Andreae, M. O., und Kirchner, U.: Mass spectrometric analysis and aerodynamic properties of various types of combustion-related aerosol particles, *Int. J. Mass Spectrom.*, 258, 37-49, 2006.

Schütz, L.: Long range transport of desert dust with special emphasis on the Sahara, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 338, 515-532, 1980.

Seinfeld, J. H. und Pandis, S. N.: Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2006.

Shi, J. P., Evans, D. E., Khan, A. A., und Harrison, R. M.: Sources and concentration of nanoparticles (< 10 nm diameter) in the urban atmosphere, *Atmos. Environ.*, 35, 1193-1202, 2001.

Shrivastava, M. K., Lane, T. E., Donahue, N. M., Pandis, S. N., und Robinson, A. L.: Effects of gas particle partitioning and aging of primary emissions on urban and regional organic aerosol concentrations, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 113, 2008.

Sibson, R.: A brief description of natural neighbour interpolation. In: *Interpreting Multivariate Data*, Barnett, I. V. (Ed.), Wiley, New York, USA, 1981.

Sillanpaa, M., Hillamo, R., Saarikoski, S., Frey, A., Pennanen, A., Makkonen, U., Spolnik, Z., Van Grieken, R., Branis, M., Brunekreef, B., Chalbot, M. C., Kuhlbusch, T., Sunyer, J., Kerminen, V. M., Kulmala, M., und Salonen, R. O.: Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe, *Atmos. Environ.*, 40, S212-S223, 2006.

Stafoggia, M., Zauli-Sajani, S., Pey, J., Samoli, E., Alessandrini, E., Basagana, X., Cernigliaro, A., Chiusolo, M., Demaria, M., Diaz, J., Faustini, A., Katsouyanni, K., Kelessis, A. G., Linares, C., Marchesi, S., Medina, S., Pandolfi, P., Perez, N., Querol, X., Randi, G., Ranzi, A., Tobias, A., Forastiere, F., und Grp, M.-P. S.: Desert dust outbreaks in Southern Europe: contribution to daily PM10 concentrations and short-term associations with mortality and hospital admissions, *Environ. Health Perspect.*, 124, 413-419, 2016.

Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D., und Ngan, F.: NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 96, 2059-2077, 2015.

Stohl, A., Forster, C., Frank, A., Seibert, P., und Wotawa, G.: Technical note: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART Version 6.2, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2461-2474, 2005.

Struckmeier, C., Drewnick, F., Fachinger, F., Gobbi, G. P., und Borrmann, S.: Atmospheric aerosols in Rome, Italy: sources, dynamics and spatial variations during two seasons, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 15277-15299, 2016.

Stull, R. B.: In: *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*, Atmospheric Sciences Library, Springer, Netherlands, 1988.

Sun, J. Y., Zhang, Q., Canagaratna, M. R., Zhang, Y. M., Ng, N. L., Sun, Y. L., Jayne, J. T., Zhang, X. C., Zhang, X. Y., und Worsnop, D. R.: Highly time- and size-resolved characterization of submicron aerosol particles in Beijing using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Atmos. Environ.*, 44, 131-140, 2010.

Sun, Y., Du, W., Fu, P., Wang, Q., Li, J., Ge, X., Zhang, Q., Zhu, C., Ren, L., Xu, W., Zhao, J., Han, T., Worsnop, D. R., und Wang, Z.: Primary and secondary aerosols in Beijing in winter: sources, variations and processes, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 8309-8329, 2016.

Sun, Y. L., Zhang, Q., Schwab, J. J., Demerjian, K. L., Chen, W. N., Bae, M. S., Hung, H. M., Hogrefe, O., Frank, B., Rattigan, O. V., und Lin, Y. C.: Characterization of the sources and processes of organic and inorganic aerosols in New York city with a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 1581-1602, 2011.

Takegawa, N., Miyakawa, T., Kondo, Y., Jimenez, J. L., Zhang, Q., Worsnop, D. R., und Fukuda, M.: Seasonal and diurnal variations of submicron organic aerosol in Tokyo observed using the Aerodyne aerosol mass spectrometer, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 111, 2006.

Tang, X. C., Zheng, Z. Q., Jung, H. S., und Asa-Awuku, A.: The effects of mainstream and sidestream environmental tobacco smoke composition for enhanced condensational droplet growth by water vapor, *Aerosol Sci Technol.*, 46, 760-766, 2012.

Thomas, R. J.: Particle size and pathogenicity in the respiratory tract, *Virulence*, 4, 847-858, 2013.

Ulbrich, I. M., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Worsnop, D. R., und Jimenez, J. L.: Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2891-2918, 2009.

Vetter, T.: Berechnung der Mie-Streufunktionen zur Kalibrierung optischer Partikelzähler, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, 2004.

von der Weiden-Reinmüller, S. L.: Entwicklung und Anwendung von mobilen Messstrategien und Analysemethoden zur Untersuchung urbanen Aerosols, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, 2012.

von der Weiden-Reinmüller, S. L., Drewnick, F., Zhang, Q. J., Freutel, E., Beekmann, M., und Borrmann, S.: Megacity emission plume characteristics in summer and winter investigated by mobile aerosol and trace gas measurements: the Paris metropolitan area, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 12931-12950, 2014.

von der Weiden, S. L., Drewnick, F., und Borrmann, S.: Particle Loss Calculator – a new software tool for the assessment of the performance of aerosol inlet systems, *Atmos. Meas. Tech.*, 2, 479-494, 2009.

Wang, J., Ge, X., Chen, Y., Shen, Y., Zhang, Q., Sun, Y., Xu, J., Ge, S., Yu, H., und Chen, M.: Highly time-resolved urban aerosol characteristics during springtime in Yangtze River Delta, China: insights from soot particle aerosol mass spectrometry, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 9109-9127, 2016.

Weimer, S., Drewnick, F., Högrefe, O., Schwab, J. J., Rhoads, K., Orsini, D., Canagaratna, M., Worsnop, D. R., und Demerjian, K. L.: Size-selective nonrefractory ambient aerosol measurements during the particulate matter technology assessment and characterization study - New York 2004 winter intensive in New York City, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 111, 2006.

WHO: Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP Project, World Health Organisation, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, 2013.

Yu, K. N., Cheung, Y. P., Cheung, T., und Henry, R. C.: Identifying the impact of large urban airports on local air quality by nonparametric regression, *Atmos. Environ.*, 38, 4501-4507, 2004.

Zhang, J. K., Sun, Y., Liu, Z. R., Ji, D. S., Hu, B., Liu, Q., und Wang, Y. S.: Characterization of submicron aerosols during a month of serious pollution in Beijing, 2013, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 2887-2903, 2014.

Zhang, Q., Stanier, C. O., Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Worsnop, D. R., Pandis, S. N., und Jimenez, J. L.: Insights into the chemistry of new particle formation and growth events in Pittsburgh based on aerosol mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4797-4809, 2004a.

Zhang, Q., Worsnop, D. R., Canagaratna, M. R., und Jimenez, J. L.: Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: insights into sources and processes of organic aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 3289-3311, 2005.

Zhang, X., Smith, K. A., Worsnop, D. R., Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Kolb, C. E., Morris, J., und Davidovits, P.: Numerical characterization of particle beam collimation: part II integrated aerodynamic-lens–nozzle system, *Aerosol Sci. Technol.*, 38, 619-638, 2004b.

## Anhang A: Massenspektren und Zeitreihen von PMF-Faktoren

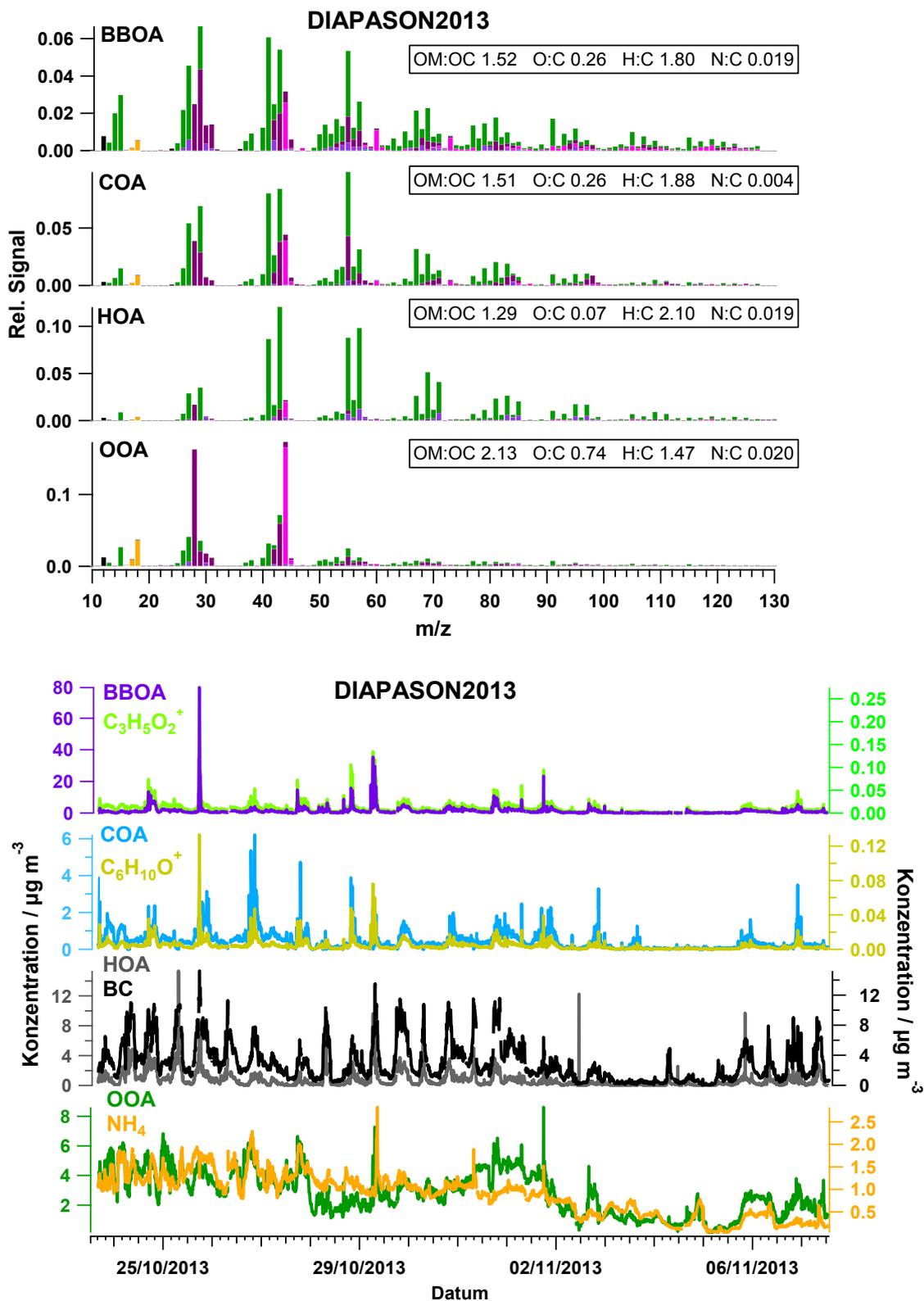


Abbildung A1: Massenspektren der OA-Faktoren inklusive der Elementverhältnisse (oben) und Zeitreihen der OA-Faktoren und ergänzender Variablen (unten) für DIAPASON2013.

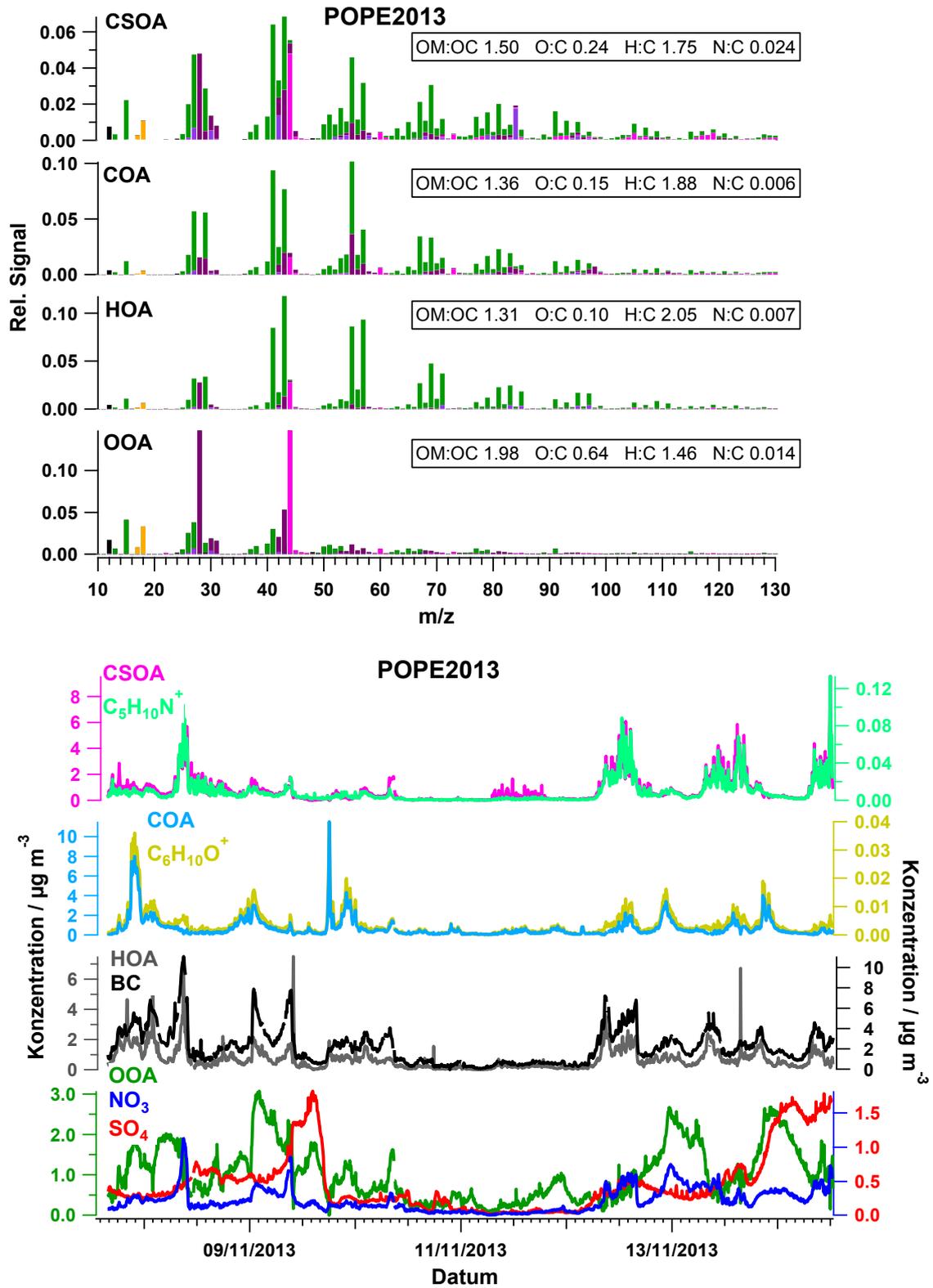


Abbildung A2: Massenspektren der OA-Faktoren inklusive der Elementverhältnisse (oben) und Zeitreihen der OA-Faktoren und ergänzender Variablen (unten) für POPE2013.

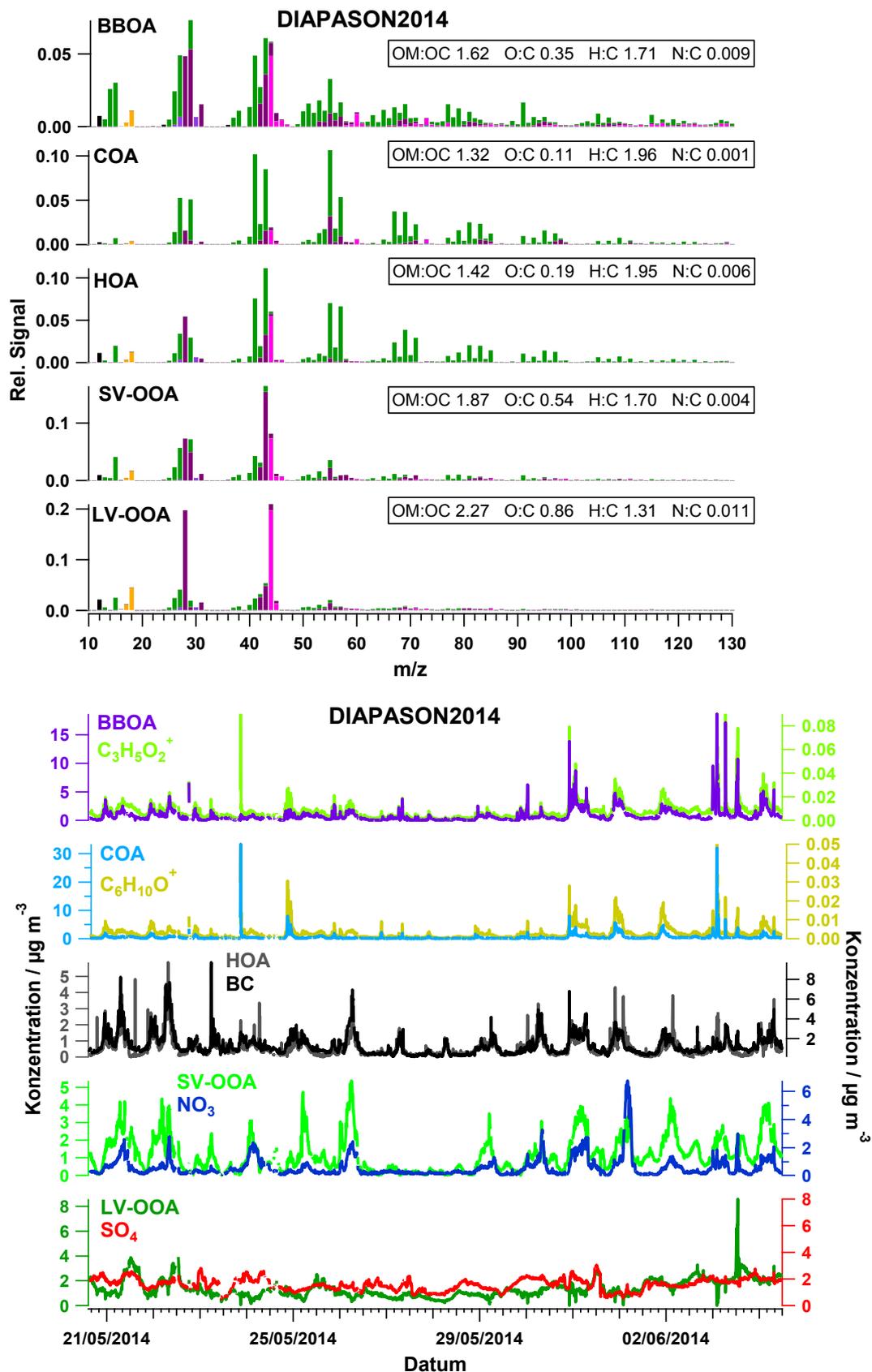


Abbildung A3: Massenspektren der OA-Faktoren inklusive der Elementverhältnisse (oben) und Zeitreihen der OA-Faktoren und ergänzender Variablen (unten) für DIAPASON2014.

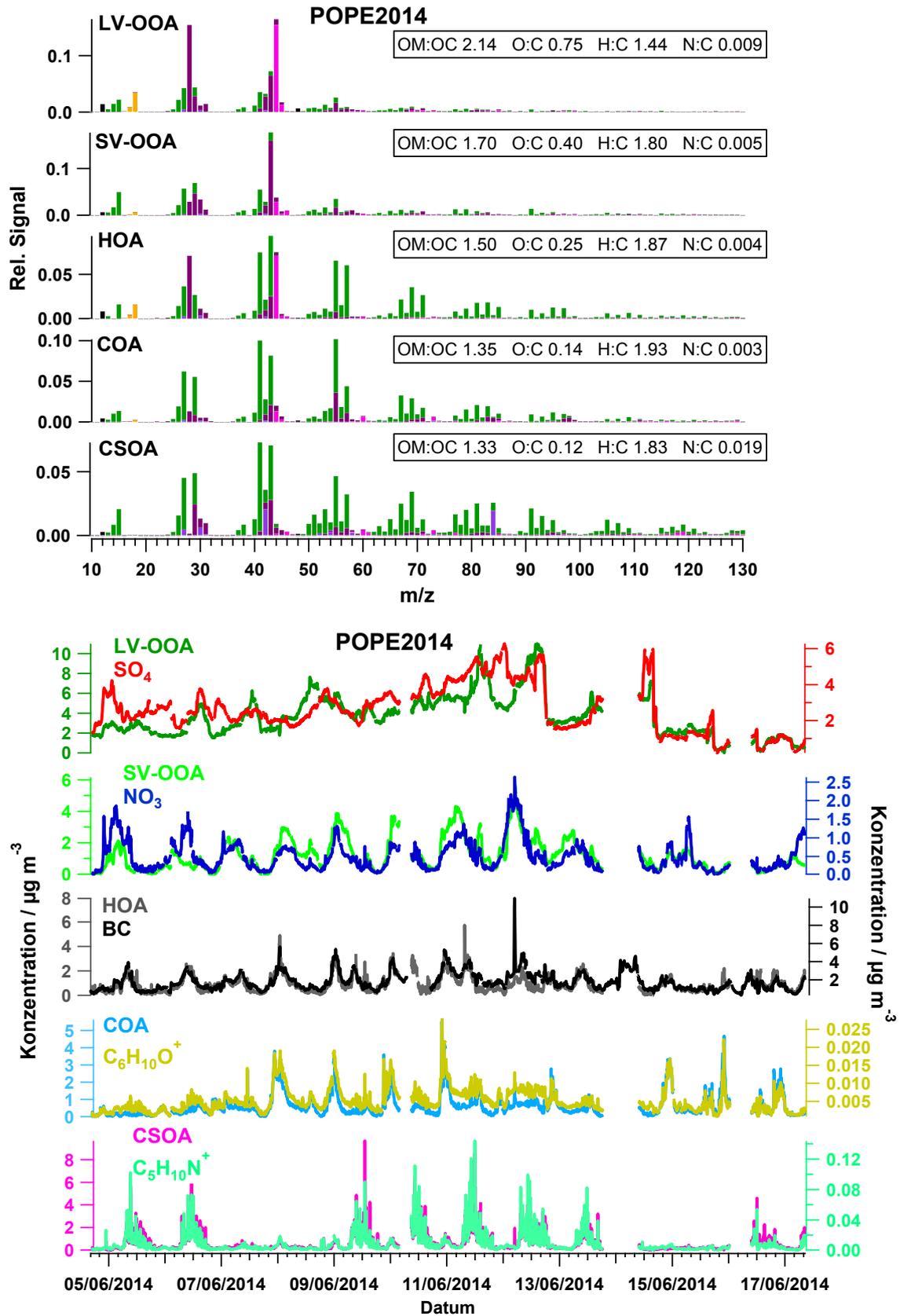


Abbildung A4: Massenspektren der OA-Faktoren inklusive der Elementverhältnisse (oben) und Zeitreihen der OA-Faktoren und ergänzender Variablen (unten) für POPE2014.

## Anhang B: Impaktor-AMS-System: Charakterisierung

Tabelle B1: Vergleich der optischen Durchmesser ( $D_{op}$ ) und der berechneten aerodynamischen Durchmesser ( $D_{ae}$ ) für die ersten 15 Größenkanäle des optischen Partikelzählers.

| Kanäle   | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12  | 13  | 14  | 15  |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| $D_{op}$ | 0,26 | 0,29 | 0,32 | 0,37 | 0,42 | 0,47 | 0,54 | 0,61 | 0,67 | 0,75 | 0,89 | 1,1 | 1,4 | 1,8 | 2,2 |
| $D_{ae}$ | 0,39 | 0,43 | 0,48 | 0,56 | 0,64 | 0,77 | 0,89 | 0,96 | 1    | 1,1  | 1,4  | 1,7 | 2,1 | 2,5 | 3,1 |

## Anhang C: Impaktor-AMS-System: Feldeinsatz

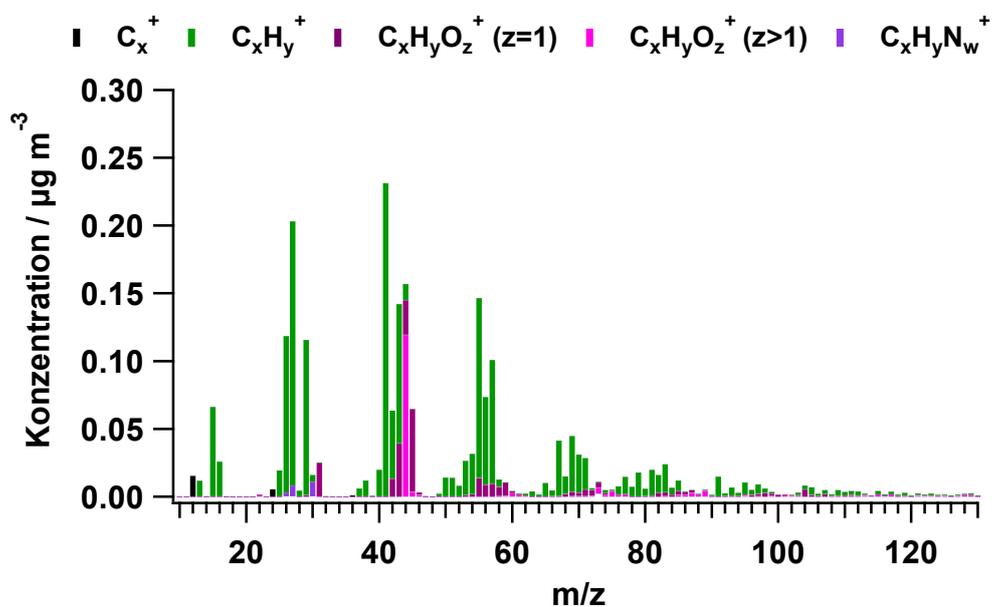


Abbildung C1: Mittleres Massenspektrum der Untergrundmessungen der  $\text{SiO}_2$ -Suspension während DIAPASON2014.

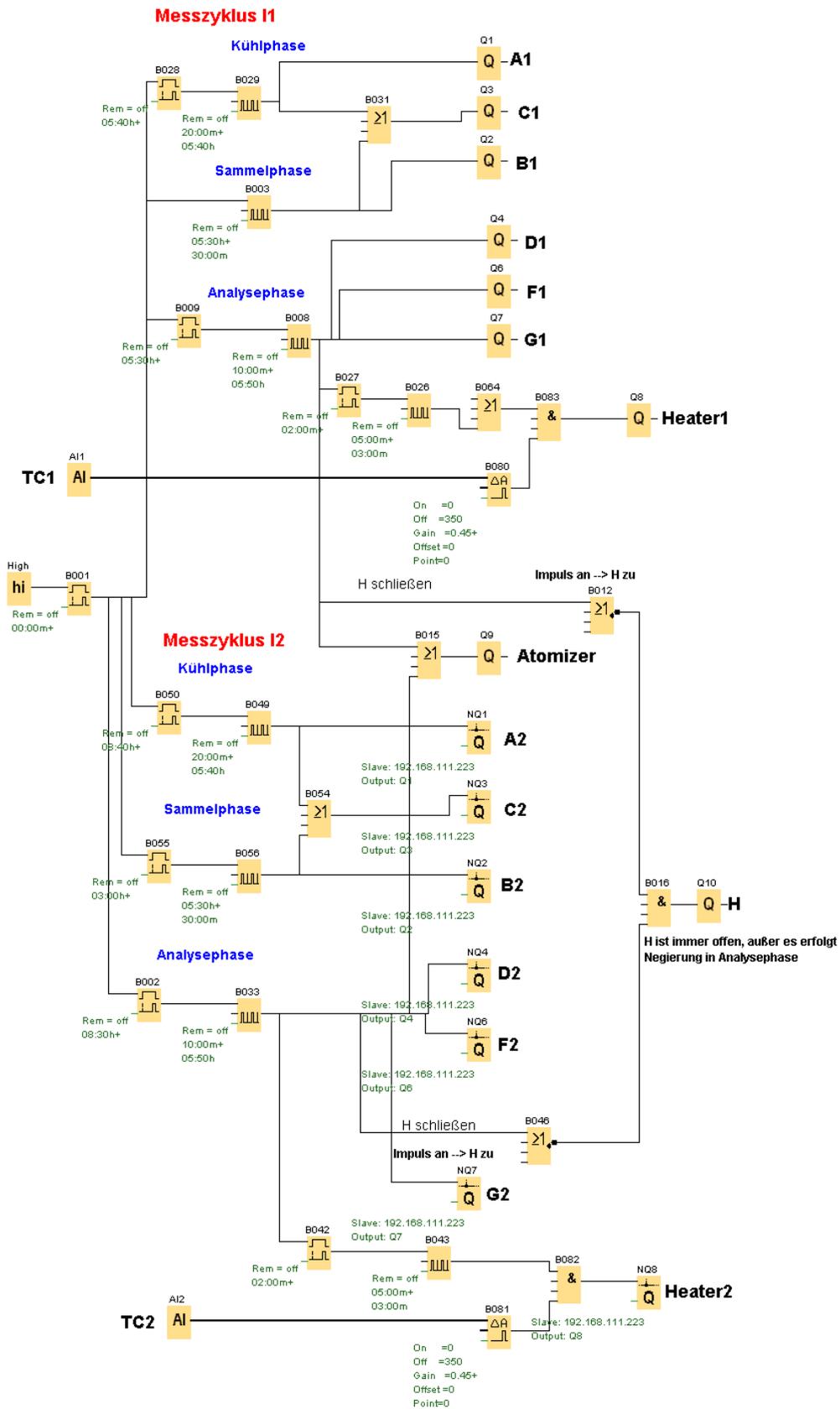


Abbildung C2: SPS-Schaltprogramm erstellt für den Betrieb des Impaktor-AMS-Systems während der Messkampagnen in Rom (exportiert aus LOGOSoftComfort).

## Publikationen / Konferenzbeiträge

**Struckmeier, C.**, Drewnick, F., Fachinger, F., Gobbi, G. P., Borrmann, S.: Atmospheric aerosols in Rome, Italy: sources, dynamics and spatial variations during two seasons, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 15277-15299, 2016.

**Struckmeier, C.**, Faber, P., Fachinger, F., Drewnick, F., Borrmann, S.: Identification and quantification of ambient cigarette-related aerosol using online aerosol mass spectrometry, Posterpräsentation, European Aerosol Conference (EAC), Zürich, 2017 (in Vorbereitung).

**Struckmeier, C.**, Drewnick, F., Fachinger, F.: Air pollutants in Rome: natural and anthropogenic particle sources, Posterpräsentation, VDI/DECHEMA/GDCh Expert Forum on Atmospheric Chemistry – Tropospheric Aerosols, Berlin, 2015.

**Struckmeier, C.**, Drewnick, F., Fachinger, F., Gobbi, G. P., Borrmann, S.: Anthropogenic and natural air pollutants in Rome and the influence of Saharan dust advection events, Vortrag, European Aerosol Conference (EAC), Mailand, 2015.

Gobbi, G.P., Barnaba, F., Basart, S., Bolignano, A., Costabile, F., Di Liberto, L., Dionisi, D., Drewnick, F., Lucarelli, F., Manigrasso, M., Perrino, C., Nava, S., Sauvage, L., Sozzi, R., **Struckmeier, C.**, Wille, H.: An integrated view of Saharan dust advectons: The DIAPASON (LIFE+) experience, Vortrag, European Aerosol Conference (EAC), Mailand, 2015.

**Struckmeier, C.**, Drewnick, F., Böttger, T., Borrmann, S.: A new approach for measurements of non-refractory components on coarse aerosol particles with the AMS, Vortrag, Conference on Earth System Science (ESS), Mainz, 2015.

**Struckmeier, C.**, Drewnick, F., Böttger, T., Borrmann, S.: A new strategy for measurements of non-refractory components on coarse aerosol particles with the AMS, Posterpräsentation, European Research Course on Atmospheres (ERCA), Grenoble, 2015.





# Atmospheric aerosols in Rome, Italy: sources, dynamics and spatial variations during two seasons

Caroline Struckmeier<sup>1</sup>, Frank Drewnick<sup>1</sup>, Friederike Fachinger<sup>1</sup>, Gian Paolo Gobbi<sup>2</sup>, and Stephan Borrmann<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Particle Chemistry Department, Max Planck Institute for Chemistry, Mainz, Germany

<sup>2</sup>Institute of Atmospheric Sciences and Climate, ISAC-CNR, Rome, Italy

<sup>3</sup>Institute for Atmospheric Physics, Johannes Gutenberg University, Mainz, Germany

Correspondence to: Caroline Struckmeier (c.struckmeier@mpic.de) and Frank Drewnick (frank.drewnick@mpic.de)

Received: 22 July 2016 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 5 August 2016

Revised: 14 November 2016 – Accepted: 17 November 2016 – Published: 9 December 2016

**Abstract.** Investigations on atmospheric aerosols and their sources were carried out in October/November 2013 and May/June 2014 consecutively in a suburban area of Rome (Tor Vergata) and in central Rome (near St Peter's Basilica). During both years a Saharan dust advection event temporarily increased PM<sub>10</sub> concentrations at ground level by about 12–17 µg m<sup>-3</sup>. Generally, in October/November the ambient aerosol was more strongly influenced by primary emissions, whereas higher relative contributions of secondary particles (sulfate, aged organic aerosol) were found in May/June. Absolute concentrations of anthropogenic emission tracers (e.g. NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, particulate polycyclic aromatic hydrocarbons, traffic-related organic aerosol) were generally higher at the urban location. Positive matrix factorization was applied to the PM<sub>1</sub> organic aerosol (OA) fraction of aerosol mass spectrometer (HR-ToF-AMS) data to identify different sources of primary OA (POA): traffic, cooking, biomass burning and (local) cigarette smoking. While biomass burning OA was only found at the suburban site, where it accounted for the major fraction of POA (18–24 % of total OA), traffic and cooking were more dominant sources at the urban site. A particle type associated with cigarette smoke emissions, which is associated with a potential characteristic marker peak ( $m/z$  84, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sup>+</sup>, a nicotine fragment) in the mass spectrum, was only found in central Rome, where it was emitted in close vicinity to the measurement location. Regarding secondary OA, in October/November, only a very aged, regionally advected oxygenated OA was found, which contributed 42–53 % to the total OA. In May/June total oxygenated OA accounted for 56–76 % of the OA. Here a fraction (18–26 % of total OA) of a fresher, less oxygenated OA

of more local origin was also observed. New particle formation events were identified from measured particle number concentrations and size distributions in May/June 2014 at both sites. While they were observed every day at the urban location, at the suburban location they were only found under favourable meteorological conditions, but were independent of advection of the Rome emission plume. Particles from sources in the metropolitan area of Rome and particles advected from outside Rome contributed 42–70 and 30–58 % to the total measured PM<sub>1</sub>, respectively. Apart from the general aerosol characteristics, in this study the properties (e.g. emission strength) and dynamics (e.g. temporal behaviour) of each identified aerosol type is investigated in detail to provide a better understanding of the observed seasonal and spatial differences.

## 1 Introduction

Atmospheric aerosol particles remain a major uncertainty, both in estimations of climate change (Boucher et al., 2013) and regarding the impact of air pollution on public health (Heal et al., 2012) and, therefore, are a major topic of current research (Fuzzi et al., 2015). Identifying the sources, properties and concentrations of atmospheric particles is essential for evaluating their effect on climate and health and constitutes a crucial step in finding measures for the improvement of air quality.

Many studies on aerosols and their sources have been carried out in urban environments (e.g. Freutel et al., 2013; Mohr et al., 2012; Zheng et al., 2005), which are character-

ized by high population densities and a large diversity of particle sources. Typical urban aerosol sources include road traffic, cooking and heating activities. Emissions from biomass burning can also be significant, both with a regional origin (e.g. agricultural fires and wildfires; Reche et al., 2012) and from residential wood combustion, which recently has become more prominent in Europe, even in urban environments (Fuller et al., 2013).

Many of these anthropogenic sources emit large amounts of organic material in the fine particle fraction (e.g. Hildebrand et al., 1991). In recent studies of particle source identification (e.g. Allan et al., 2010; Mohr et al., 2012; Reche et al., 2012), positive matrix factorization (PMF) was applied to separate the organic aerosol (OA) fraction into different factors associated with various OA sources, thereby providing indications about the fraction of primary and secondary organic aerosol (POA and SOA; Zhang et al., 2011). Oxygenated organic aerosol (OOA), mainly associated with SOA, is typically found to be the most abundant fraction of OA (Lanz et al., 2010), with concentrations depending on season and location (Zhang et al., 2011). Several studies, mainly from observations during summertime (Lanz et al., 2010), show discrimination of OOA into a fresher and a more aged type of OOA based on different states of oxygenation and/or volatility (Jimenez et al., 2009).

While AMS measurements yield useful information on the age of OA, they cannot provide evidence for new particle formation of fresh secondary aerosol. Indications of such events, however, can be found in physical aerosol properties like particle number concentration or size distribution (e.g. Alam et al., 2003). New particle formation events in urban environments have been investigated previously in several studies (e.g. Alam et al., 2003; Brines et al., 2015; Minguillon et al., 2015; Shi et al., 2001; Zhang et al., 2004) and seem to be responsible for elevated particle number concentrations in southern Europe especially in the early afternoon (Reche et al., 2011).

On the other hand, while the health impact of coarse particles ( $\text{PM}_{10}$ - $\text{PM}_{2.5}$ ) is not yet fully understood (Heal et al., 2012), the association between Saharan dust advections and mortality/hospitalization is quite well demonstrated (Stafoggia et al., 2016). Deserts are large sources for mineral dust, which can strongly contribute to atmospheric  $\text{PM}_{10}$  levels, especially in southern Europe. Measurements performed in the period 2001–2004 during Saharan dust advections over Rome showed a mean Saharan dust contribution of 12–16  $\mu\text{g m}^{-3}$  to daily  $\text{PM}_{10}$  concentrations, leading to an average annual increase of about 2  $\mu\text{g m}^{-3}$  (Gobbi et al., 2013). In the central Mediterranean region, maximum dust concentrations are typically observed from spring to autumn (Barnaba and Gobbi, 2004).

In this study, we investigate the occurrence and properties of ambient aerosol from different types of sources in Rome, which apart from local emissions can be influenced by advected aerosol from continental Europe and the Sahara.

During two different seasons (October/November 2013 and May/June 2014) and at two different locations (city centre and suburb), stationary measurements of chemical and physical properties of aerosols, several trace gases and meteorological variables were performed. Non-refractory components of submicron particles were measured with an Aerodyne high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer (HR-ToF-AMS). To support the identification, strength and temporal behaviour of particle sources, the OA measured with the HR-ToF-AMS was further separated into different factors using PMF.

Based on these measurements, in this work the urban atmosphere of Rome is investigated in terms of particle source identification with a special focus on seasonal and spatial differences, influencing the presence and/or the characteristics of aerosol types in the city area.

## 2 Experimental section

### 2.1 Measurement locations and periods

Measurement results presented in this study were obtained during four intensive field campaigns in the greater Rome area, Italy (Table 1). The city of Rome covers an area of 1300  $\text{km}^2$  and has a population of about 2.9 million residents (about 4.3 million residents within the whole metropolitan area of 5350  $\text{km}^2$ ). Three airports are located in the Rome province, including the largest one in Italy (Fiumicino). Heavy industries are not found in Rome; the economy is mainly based on services, education, construction, tourism, etc. Parks and gardens cover some 34 % of the city area. Rome is characterized by high traffic volume and density: about 50 % of the population commutes every day, mainly by private cars. The cars per capita ratio in the city is 550 per 1000 inhabitants.

Measurements referred to as DIAPASON were performed in October/November 2013 and May/June 2014 at the Institute of Atmospheric Sciences and Climate (CNR-ISAC) in Tor Vergata, Rome. The institute is located in the south-eastern outskirts of the city (41°50'30.2" N, 12°38'51.2" E, 103 m a.s.l., 14 km from central Rome) and considered to be an urban background site. The measurement platform MoLa (see Sect. 2.2) was positioned on a free field with no buildings within a radius of 200 m. A frequently used street is located at approximately 100 m distance in northerly direction. The closest highway (A1) is situated south-westerly at a distance of about 700 m. Single-house suburbs are scattered over this territory, starting some 1 km from the site. Frascati, a town on the Alban Hills, is located at about 4 km distance in south-easterly direction. During both periods measurements at Tor Vergata were supported by the EC-LIFE+ project DIAPASON (Desert-dust Impact on Air quality through model-Predictions and Advanced Sensors Observations), which aims to improve existing tools to as-

**Table 1.** Summary of measurement campaigns and measurement periods. Date format is dd.mm.yyyy.

| Campaign name | Measurement location | Classification   | Measurement period |
|---------------|----------------------|------------------|--------------------|
| DIAPASON2013  | Tor Vergata          | Urban background | 23.10.–07.11.2013  |
| POPE2013      | Central Rome         | Urban            | 07.11.–14.11.2013  |
| DIAPASON2014  | Tor Vergata          | Urban background | 20.05.–04.06.2014  |
| POPE2014      | Central Rome         | Urban            | 04.06.–17.06.2014  |

**Table 2.** Summary of the instruments deployed in MoLa during all measurement periods, together with measured variables.  $D_p$ : particle diameter (defined according to individual instrumental measurement method: optical, aerodynamic or mobility diameter).

| Instrument                                       | Measured variable   |
|--|---|
| Chemical composition of PM <sub>1</sub>          |   |
| Aerosol mass spectrometer (HR-ToF-AMS)           | Organics, sulfate, nitrate, ammonium, chloride (non-refractory) mass concentrations ( $D_p = \sim 70\text{--}800$ nm) |
| Multi-Angle Absorption Photometer (MAAP) PAS2000 | Black carbon (BC) mass concentration<br>Particulate PAH <sup>a</sup> mass concentration                               |
| Physical aerosol properties                      |   |
| Condensation particle counter (CPC)              | Total number concentration ( $D_p > 2.5$ nm)  |
| Fast mobility particle sizer (FMPS)              | Size distribution ( $D_p = 5.6\text{--}560$ nm)   |
| Optical particle counter (OPC) <sup>b</sup>      | Size distribution ( $D_p = 0.25\text{--}32$ μm)   |
| Aerodynamic particle sizer (APS)                 | Size distribution ( $D_p = 0.5\text{--}20$ μm)  |
| Environmental Dust Monitor (EDM)                 | Mass concentration of PM <sub>1</sub> , PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>10</sub>  |
| Trace gas mixing ratios                          |   |
| Airpointer LI-840                                | NO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , NO, SO <sub>2</sub> , CO, O <sub>3</sub><br>H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>     |
| Meteorology                                      |   |
| Meteorological station <sup>c</sup>              | Wind direction, wind speed, temperature, pressure, solar radiation, precipitation, relative humidity                  |

<sup>a</sup> Polycyclic aromatic hydrocarbons. <sup>b</sup> No data collected during DIAPASON2014. <sup>c</sup> Wind direction, wind speed and solar radiation data not useable during POPE measurements.

sess the contribution of Saharan dust to local PM<sub>10</sub> levels (<http://www.diapason-life.eu/>). For this reason measurements were scheduled in periods in which a dust advection event could be expected and was forecasted by a number of dust forecasts such as the DREAM8b (Basart et al., 2012), the SKIRON (Kallos et al., 1997) and the Tel Aviv University (Alpert et al., 2002) models.

The POPE (Particle Observations around St. Peter's) measurement campaigns were conducted during November 2013 and June 2014 in central Rome. Measurements were performed inside a courtyard belonging to the administration of the hospital Santo Spirito (41°54'04.3" N, 12°27'41.5" E, 18 m a.s.l.), which is positioned approximately 600 m from St Peter's Basilica. This urban measurement site is surrounded by highly frequented streets, separated from the courtyard by the four-storey building of the hospital. The surrounding area is a touristic hotspot with frequent religious gatherings (e.g.

festivals, masses) and many restaurants and shops. Especially on Wednesdays, during the papal audience, and on Sundays, if the masses are held at St Peter's or during papal speeches (Angelus), the area attracts numerous visitors.

The distance between the two measurement sites is around 17 km. In both years measurements at Tor Vergata and central Rome were performed consecutively.

## 2.2 Instrumentation

All measurements were performed with a mobile aerosol research laboratory (MoLa; Drewnick et al., 2012). MoLa is based on a regular Ford Transit delivery vehicle equipped with instruments for online measurements of chemical and physical properties of aerosols, important trace gases and meteorological variables (Table 2). A further description, as well as details of the aerosol inlet system, can be found in Drewnick et al. (2012). All results presented in this study

were obtained in stationary measurements, with the aerosol inlet and a meteorological station at 7 m above ground level.

An HR-ToF-AMS (Aerodyne Research, Inc.; DeCarlo et al., 2006) was used to measure particulate mass concentrations of submicron non-refractory organics (Org), sulfate ( $\text{SO}_4$ ), nitrate ( $\text{NO}_3$ ), ammonium ( $\text{NH}_4$ ) and chloride (Chl). The HR-ToF-AMS allows the distinction between different ions at the same nominal mass-to-charge-ratio ( $m/z$ ). The instrument was run in *V*-mode i.e. the ions followed a *V*-shaped trajectory through the mass spectrometer, allowing high sensitivity at slightly lower mass resolution, compared to the higher-resolution mode (*W*-mode).

In the framework of the EC-LIFE+ project DIAPASON additional measurements were performed at the Tor Vergata measurement site, which aimed at assessing the contribution of Saharan dust to PM levels. These measurements included hourly  $\text{PM}_{10}$ , a 3-wavelength nephelometer, 1 h filter sampling for offline PIXE analysis (Lucarelli et al., 2014) and a polarization lidar-ceilometer for the assessment of presence, phase and altitude of aerosol layers (Gobbi et al., 2004). Boundary layer heights were determined from polarization lidar-ceilometer measurements based on the method described by Angelini and Gobbi (2014).

Since the POPE measurements were performed inside a courtyard surrounded by four-storey tall buildings, wind speed, wind direction and solar radiation data are affected and not used for these periods. The time resolution for all measurements is 60 s or better.

### 3 Data preparation and analysis

#### 3.1 General data analysis

All measured variables were corrected for sampling delays and set on a common 1 s time base. Particle losses during the transport through the inlet system were negligible (Drewnick et al., 2012). The data time series were carefully inspected and quality checked. Data affected by instrument calibrations and malfunctions were removed. Measurement periods influenced by local emissions (e.g. moving vehicles in the immediate vicinity of MoLa) were identified based on prominent short peaks in the time series of  $\text{CO}_2$  and particle number concentration (PNC), which significantly exceeded the typical variability and were removed from the data set. After data decontamination, 5 min averages were calculated for all variables, which were used for all following analyses if not otherwise indicated.

Data collected during the DIAPASON2013/POPE2013 and DIAPASON2014/POPE2014 field campaigns are presented in local winter (UTC+1) and local summer (UTC+2) times, respectively. For convenience, DIAPASON2013 data are presented only in wintertime, even though the change from summer- to wintertime was at the fifth day of measurements (27 October 2013). This means data measured prior to

the time change are shifted 1 h backwards with respect to local (summer) time. Diurnal patterns, in particular, dominated by anthropogenic activity patterns (e.g. traffic during rush hour times) could be affected by ignoring the time change. In order to evaluate this possible influence, diurnal cycles measured before and after the time change were compared, but no significant shift of diurnal patterns was observed between the two time periods. Since diurnal cycles are not only modulated by the source emission strengths, but also by boundary layer dynamics, we assume the missing evidence of the time shift in the data is caused by a combination of influence from boundary layer dynamics and the temporal uncertainty of diurnal cycles calculated over only a few days. Additionally, anthropogenic activities could have partially not been instantly adapted to the time change, which would lead to a blurring of the effect of the time change on diurnal cycles.

Polar plots of species concentration as a function of local wind direction and wind speed were generated by averaging species concentrations (60 s data) into bins of  $5^\circ$  wind direction and  $0.5 \text{ m s}^{-1}$  wind speed. The resulting data were smoothed by applying a natural neighbour interpolation (Sibson, 1981). As presented by Yu et al. (2004), such polar plots can provide directional information on sources in the vicinity of a monitoring site. Sources close to the measurement site are typically indicated by concentration decreases with increasing wind speed, while pollutants which are emitted from remote sources or at higher altitudes need higher wind speeds to be transported to the monitoring site (Yu et al., 2004). Similarly, Carslaw et al. (2006) reported the capability of such bivariate polar plots to distinguish between non-buoyancy sources like traffic (decreased pollutant concentration with increasing wind speed) and buoyant plumes emitted from sources like chimney stacks (increased concentrations with increasing wind speed), in which case the plume needs to be brought down to ground level from a higher altitude.

#### 3.2 HR-ToF-AMS data analysis

AMS data evaluation (more details on AMS data quality assurance can be found in the Supplement, Sect. S1) was carried out within Igor Pro 6.37 (Wavemetrics) with the standard AMS data analysis software SQUIRREL 1.55H and PIKA 1.14H. Elemental ratios calculated from organic ion fragments (Aiken et al., 2007) based on the improved calibration method (Canagaratna et al., 2015) were determined using APES light 1.06 (all available at <http://cires1.colorado.edu/jimenez-group/ToFAMSResources/ToFSoftware/>). For all data sets a collection efficiency of 0.5 was applied, which is typical for the given ambient measurement conditions (Canagaratna et al., 2007). The ionization efficiency (IE) of the ion source and the relative ionization efficiency (RIE) for ammonium and sulfate (e.g. Canagaratna et al., 2007) were determined before the DIAPASON and after the POPE campaigns in both years. An additional IE calibration in 2013 after the field measurements showed no general trend in IE values.

**Table 3.** Summary of selected variables measured during DIAPASON (Tor Vergata) and POPE (central Rome) in 2013 and 2014. Values represent total campaign averages, calculated from 5 min averages and their standard deviations. NA: not available.

|   | DIAPASON2013<br>(October/November 2013) | POPE2013<br>(Nov 2013) | DIAPASON2014<br>(May/June 2014) | POPE2014<br>(June 2014) |
|---|---|------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| Temperature (°C)  | 17.6 ± 2.9                              | 16.1 ± 2.8             | 19.0 ± 3.5                      | 24.9 ± 4.5              |
| Rain <sup>a</sup> (mm)  | 46.3 (5)                                | 25.9 (6)               | 6.3 (5)                         | 69.9 (4)                |
| Pressure (hPa)  | 1004 ± 7                                | 1009 ± 6               | 1002 ± 2                        | 1012 ± 4                |
| Solar radiation <sup>b</sup> (W m <sup>-2</sup> )             | 103 ± 26                                | NA                     | 282 ± 55                        | NA                      |
| Rel. humidity (%)   | 78 ± 11                                 | 73 ± 6                 | 61 ± 15                         | 52 ± 16                 |
| Wind speed (m s <sup>-1</sup> )                               | 1.9 ± 1.3                               | NA                     | 2.5 ± 1.6                       | NA                      |
| Daily BLH <sup>c</sup> max. (m)                               | 850 ± 220                               | 900 ± 150              | 1500 ± 450                      | 1560 ± 250              |
| TKE <sup>d</sup> (J kg <sup>-1</sup> )                        | 0.48 ± 0.45                             | 1.8 ± 2.3              | 0.84 ± 0.79                     | 0.68 ± 0.52             |
| PM <sub>10</sub> <sup>e</sup> (μg m <sup>-3</sup> )           | 22 ± 12                                 | 13 ± 7                 | 15 ± 8                          | 17 ± 8                  |
| PM <sub>10-2.5</sub> <sup>e,f</sup> (μg m <sup>-3</sup> )     | 4.5 ± 3.1                               | 4.7 ± 3.2              | 9.3 ± 6.5                       | 7.1 ± 5.7               |
| PM <sub>1</sub> <sup>e</sup> (μg m <sup>-3</sup> )            | 15 ± 10                                 | 6.0 ± 3.6              | 5.8 ± 3.5                       | 7.5 ± 3.8               |
| PM <sub>1</sub> (AMS+BC) <sup>g,i</sup> (μg m <sup>-3</sup> ) | 12 ± 8                                  | 5.6 ± 4                | 8.7 ± 5                         | 12.5 ± 6                |
| PNC <sup>h</sup> (10 <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> )          | 23 ± 15                                 | 27 ± 11                | 18 ± 10                         | 13 ± 5                  |
| NO <sub>x</sub> (ppb)   | 29 ± 27                                 | 36 ± 27                | 9 ± 9                           | 13 ± 8                  |
| CO <sub>2</sub> (ppm)   | 410 ± 20                                | 420 ± 20               | 410 ± 20                        | 420 ± 20                |
| O <sub>3</sub> (ppb)  | 14 ± 14                                 | 8.9 ± 10               | 34 ± 19                         | 35 ± 22                 |
| PAH (ng m <sup>-3</sup> )                                     | 45 ± 54                                 | 45 ± 39                | 10 ± 14                         | 12 ± 11                 |
| Org <sup>i</sup> (μg m <sup>-3</sup> )                        | 5.3 ± 4.5                               | 2.5 ± 1.8              | 4.5 ± 3.2                       | 6.6 ± 3.3               |
| SO <sub>4</sub> (μg m <sup>-3</sup> )                         | 2.0 ± 1.1                               | 0.48 ± 0.44            | 1.6 ± 0.44                      | 2.6 ± 1.3               |
| NO <sub>3</sub> (μg m <sup>-3</sup> )                         | 0.86 ± 0.80                             | 0.23 ± 0.17            | 0.61 ± 0.72                     | 0.49 ± 0.40             |
| NH <sub>4</sub> (μg m <sup>-3</sup> )                         | 0.88 ± 0.48                             | 0.20 ± 0.18            | 0.66 ± 0.27                     | 0.97 ± 0.46             |
| Chl (μg m <sup>-3</sup> )                                     | 0.09 ± 0.16                             | 0.04 ± 0.06            | 0.06 ± 0.13                     | 0.03 ± 0.08             |
| BC (μg m <sup>-3</sup> )                                      | 2.9 ± 2.5                               | 2.2 ± 1.7              | 1.3 ± 1.0                       | 1.8 ± 1.0               |

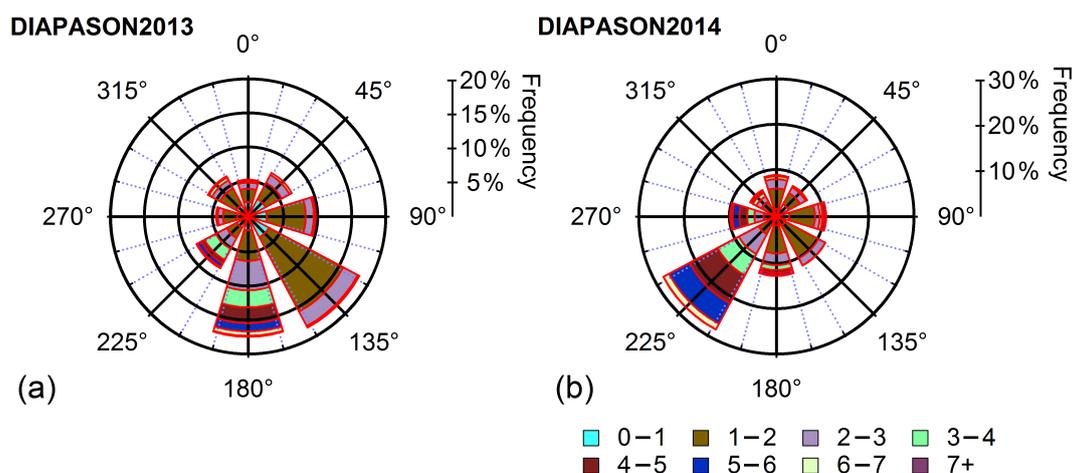
<sup>a</sup> Total accumulated amount of rain during measurements. Numbers of days with rain are given in parentheses. <sup>b</sup> Average and standard deviation of daily means. Only days with 24 h measurements were used (includes 85 % of data). <sup>c</sup> Average and standard deviation of daily boundary layer height (BLH) maxima from polarization lidar-ceilometer. Measurements at the Tor Vergata site provided by the DIAPASON project (DIAPASON, 2016). <sup>d</sup> Turbulent kinetic energy (TKE) calculated from 2 h averages provided by Arpa Lazio Environmental Agency from measurements at 3 sites around Rome (Tor Vergata, Castel di Guido, Boncompagni). <sup>e</sup> PM concentrations from EDM measurements. <sup>f</sup> Difference between PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> (coarse particles). <sup>g</sup> PM<sub>1</sub> concentration based on the sum of AMS species and BC. <sup>h</sup> PNC from CPC measurements. <sup>i</sup> For POPE2013 and POPE2014 corrected for contribution from local cigarette smoke emissions, compare Sect. 4.2.5.

Therefore, the observed variability of the IE values (2013: ~ 10 %, 2014: ~ 20 %) is assumed to stem only from the uncertainty of the calibrations and for each year averages of the determined IE and RIE values were used for data analysis. Measurements of particle free air were carried out multiple times during the campaigns and were used for correction of instrumental background effects.

In order to separate total OA into different aerosol types, PMF (Paatero and Tapper, 1994; Ulbrich et al., 2009) was applied to high-resolution mass spectra of the OA fraction with  $m/z$  below 131. This was done separately for each measurement campaign. The procedure of HR data and error matrices (matrix input sizes can be found in the Supplement) preparation is described in detail in DeCarlo et al. (2010). Isotopes constrained to a fractional signal of their parent ion were excluded from the analysis. Within the PMF Evaluation Tool v2.06 ions with signal-to-noise ratio < 0.2 were removed from data and error matrices, and ions with signal-to-noise ratio between 0.2 and 2 were down-weighted in the

analysis by increasing their estimated error by a factor of 2 (Ulbrich et al., 2009). Particulate CO<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $m/z$  44) and its associated ions at  $m/z$  16, 17, 18 and 28 were down-weighted by a factor of  $\sqrt{5}$  (Ulbrich et al., 2009, Supplement).

In order to find the most reasonable and robust PMF solution, the number of factors (1 to ≤ 10; always at least two more than the final selected solution), the rotational force parameter ( $f$ Peak: -1 to 1;  $\Delta = 0.2$ ) and the starting point (seed: 0 to 50;  $\Delta = 1$ ) were varied (see Ulbrich et al., 2009 for methodological details). Solutions with  $f$ Peak = 0 and seed = 0 turned out to yield robust results for all data sets. The evaluation of potential PMF solutions was based on comparisons of the resulting factor time series with those of co-located measurements (see Sect. 4.2) and of factor mass spectra with those from the literature. Residues, i.e. the contribution of organic mass concentrations not included in any of the factors, accounted for < 1 % of the organics mass concentration in all used PMF solutions and are, therefore, neg-



**Figure 1.** Relative frequency of local wind directions (in °) colour coded with wind speed measured during DIAPASON2013 (left) and DIAPASON2014 (right).

ligible. Mass spectra and time series of each identified PMF factor can be found in the Supplement.

## 4 Results and discussion

### 4.1 Overview: differences between seasons and locations

This section provides a broad overview of the mean conditions of local meteorology and air quality during each measurement campaign (Table 3, Fig. 1) and discusses their seasonal and spatial differences. Figure 2 provides an overview of the relative composition of non-refractory PM<sub>1</sub> plus BC and shows the contribution of different factors related to different sources retrieved from the OA fraction using PMF. In total, seven different PMF factors were identified: OOA (oxygenated OA), SV-OOA (semi-volatile OOA), LV-OOA (low-volatile OOA), HOA (hydrocarbon-like OA), COA (cooking OA), BBOA (biomass burning OA) and CSOA (cigarette smoke OA, see Sect. 4.2.5; considered local contamination and not included in the pie charts in Fig. 2). Here, only a general overview of these different factors focusing on seasonal and spatial differences is given. A more detailed discussion of the various sources associated with these factors is provided in Sect. 4.2.

#### 4.1.1 Meteorology overview

The first period of the DIAPASON2013 campaign (23–31 October 2013) was dominated by high pressure influences and low wind speeds with air masses moving from the Atlantic across northern Africa and the Mediterranean basin. Within this period dust from the Sahara was transported to the Rome area (see Sect. 4.2.1). The second half of DIAPASON2013 (1–7 November 2013) was characterized by a

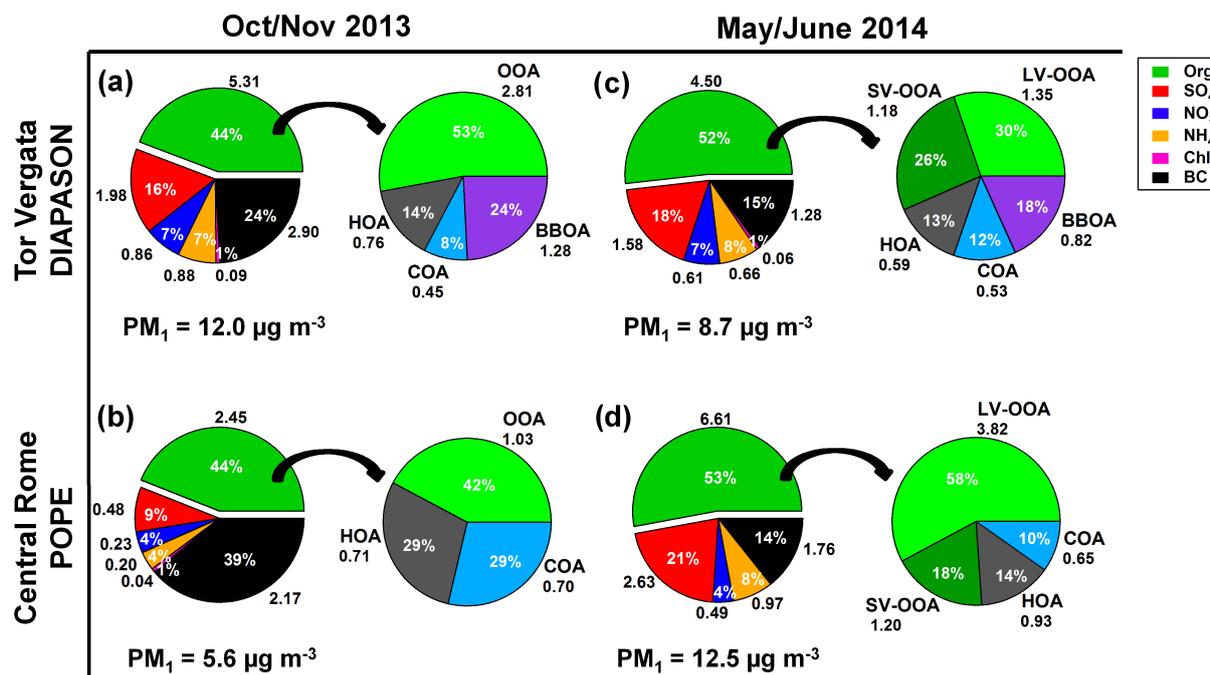
pressure drop and increased wind speed together with some frontal passages leading to precipitation. Both turbulent kinetic energy (TKE), which is a measure of the intensity of turbulence and can be used as an indicator for the mixing efficiency of pollutants in the air (Srivastava and Sarthi, 2002), and boundary layer heights (BLH) were at rather low levels during DIAPASON2013 (Table 3), favouring the accumulation of pollutants.

The first measurement days of POPE2013 (7–9 November 2013) were influenced by changing weather conditions, followed by a low-pressure system centred over Italy (10–14 November 2013) driving N–NW wind conditions and leading to almost daily precipitation events. High TKE levels (almost 3 times higher than those during DIAPASON2013) and slightly increased boundary layer heights (900 m compared to 850 m; Table 3) led to conditions in which dilution of pollutants was more favoured.

During DIAPASON2014 a low-pressure system was located over the Atlantic and northern Africa. Saharan dust was advected to the measurement site during the first week of measurements (Rizza et al., 2016). Some precipitation events occurred during these advections. TKE was slightly higher after the dust advection, favouring the reduction of pollutant concentrations. Boundary layer heights reached around 1500 m (Table 3).

During POPE2014 a period of low pressure over the Atlantic and high pressure over Africa and Europe (4–13 June 2014) was followed by reversed conditions (14–17 June 2014) with some heavy precipitation events. Compared to DIAPASON2014 the boundary layer was slightly higher (1560 m) and TKE was decreased by 20 %.

During DIAPASON2013 local winds were predominantly arriving from south and south-easterly directions, whereas during DIAPASON2014 south-westerly wind directions dominated (Fig. 1; no data available for POPE2013/2014, see



**Figure 2.** Mean chemical composition ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) of non-refractory PM<sub>1</sub> together with BC (left chart in panels a–d) and PMF-separated organic fraction (right chart in panels a–d) for each measurement period. PM<sub>1</sub> values below the pie charts represent total mass concentration of AMS-measured species plus BC. The organic fraction measured in central Rome was corrected for contributions from cigarette smoke in the local environment (Sect. 4.2.5, it was also omitted from the pie charts depicting the PMF-separated organic fraction).

**Table 4.** Estimated contribution of home-made and advected species to total PM<sub>1</sub> for all measurement periods. Dust advection periods and emissions from cigarettes are excluded.

|              | Home-made PM <sub>1</sub><br>( $\mu\text{g m}^{-3}$ )<br>(contribution to<br>PM <sub>1</sub> ; %) | Advected PM <sub>1</sub><br>( $\mu\text{g m}^{-3}$ )<br>(contribution<br>to PM <sub>1</sub> ; %) |
|--------------|---|--|
| DIAPASON2013 | 6.5 (47)  | 7.3 (53)   |
| POPE2013     | 3.9 (70)  | 1.7 (30)   |
| DIAPASON2014 | 4.7 (59)  | 3.3 (41)   |
| POPE2014     | 5.2 (42)  | 7.3 (58)   |

Sect. 2.2). No clear relationship between air mass origin and measured PM<sub>1</sub> mass concentrations was found using HYSPLIT (Stein et al., 2015) and FLEXPART (Stohl et al., 2005) back trajectories for our measurement periods.

#### 4.1.2 Aerosols and trace gases

During both October/November and May/June measurements, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and particulate PAH concentrations (all typically traffic related) were higher in central Rome than in the suburb (Table 3). Cooking-related aerosol (COA) concentrations were found to be generally higher in the city centre (Fig. 2b, d), while traffic-related (HOA) concentra-

tions were strongly increased during 2014 (+58%) at the urban location and were nearly the same at both locations during the 2013 measurements (Fig. 2a, b). All this is consistent with increased primary emissions (cooking, traffic) at the urban site (Fig. 2b, d) compared to the suburban site (Fig. 2a, c). However, total concentrations of organic aerosol predominantly of primary origin (POA) were higher at the suburban location ( $1.9\text{--}2.5\ \mu\text{g m}^{-3}$ ) than at the urban location ( $1.4\text{--}1.6\ \mu\text{g m}^{-3}$ ). This is due to a factor indicating particles from biomass burning (BBOA), which was obtained exclusively at Tor Vergata (Fig. 2a, c). Here, biomass burning seems to be an important particle source, contributing the most abundant fraction (42–51%) of POA. Note that, due to the fact that OOA concentrations are significantly higher in the suburban site in 2013, the relative contribution of POA-related aerosol types (i.e. HOA, COA and BBOA) is lower at the suburban location during this year. However, in order to avoid a bias in the comparison of the more locally generated POA-related aerosol types by advected aerosol mass, we compare the absolute mass concentrations for the different aerosol types at the different measurement locations/times. BC, which is related to primary emissions from both biomass burning and traffic, showed no general trend between the two locations (Table 3). Ratios of HOA/BC (DIAPASON2013: 0.26, POPE2013: 0.33, DIAPASON2014: 0.46, POPE2014: 0.53) were lower during fall 2013, indicating the more dominant contribution of biomass burning emissions to BC during

this time. The fact that contributions from biomass burning to total BC concentrations are non-negligible was also found earlier (e.g. Crippa et al., 2013a). Generally, the HOA/BC ratios were higher at the urban location than at the suburban location in each year. This reflects the stronger influence of traffic emissions and the lower contribution of biomass burning emissions in the city centre.

The influence of increased temperatures and stronger solar radiation during measurements in May/June 2014 (Table 3) is reflected in elevated ozone mixing ratios and the fact that it was possible to extract an additional OOA factor, which was attributed to a fresher, less oxidized aerosol type (SV-OOA, Fig. 2c, d). This SV-OOA is likely the result of quick formation of secondary aerosol from precursors originating from the greater Rome area. Within a continuum of OOA with different degrees of aging/oxidation, SV-OOA (fresh, of rather local origin) and LV-OOA (aged, of more regional origin) are located in the upper and lower ranges, respectively. In contrast, in October/November, only one type of rather aged OOA was found (Fig. 2a, b) due to reduced photochemistry in this season which prevents the quick formation of oxygenated aerosol from precursors emitted in the vicinity.

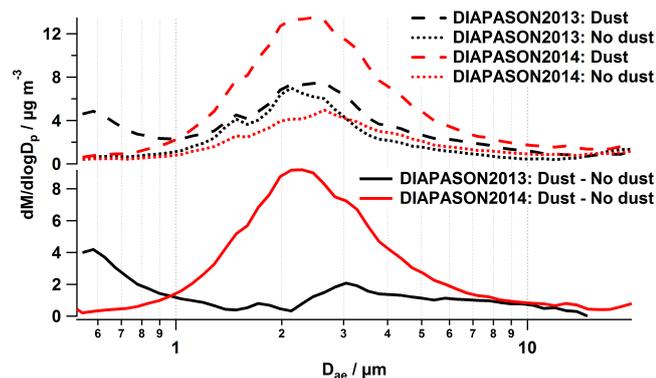
A stronger influence of aged aerosol of predominantly regional origin on the PM<sub>1</sub> fraction was observed for May/June than for October/November: the fraction of OOA (SV-OOA + LV-OOA) to OA, as well as the relative contribution of total organics and sulfate to PM<sub>1</sub>, was higher in the warmer season (Fig. 2c, d). This could be caused by different prevalent air mass origins, though the analysis of back trajectories provided no definite answers on this (see above). The relative fraction of sulfate could also be lower in October/November due to an enhanced contribution of primary particles (Table 3) as a consequence of lower boundary layer heights (which limits the dilution of locally produced aerosols while it does not influence the concentration of transported aerosols) and, potentially, higher emission strength of local sources during the colder season. Consistently, in October/November 2013 at both measurement locations a higher BC fraction was observed compared to May/June, and POA made up a larger fraction of the total measured organics (Fig. 2). Absolute BC concentrations were also enhanced. Additionally, higher concentrations of NO<sub>x</sub> and PAH (increased by a factor of 3) and total particle number concentrations (PNCs) were observed in October/November (Table 3), indicating the accumulation of pollutants during the colder season due to the aforementioned reasons.

#### 4.1.3 Home-made vs. advected PM<sub>1</sub>

For a rough estimate of the contribution of PM<sub>1</sub> originating from sources in the Rome metropolitan area and from advection from outside, PM<sub>1</sub> species were separated into “home-made” (BC, HOA, COA, BBOA, SV-OOA, NO<sub>3</sub>) and “advected” (OOA/LV-OOA, SO<sub>4</sub>) (Table 4). NH<sub>4</sub> was appor-

tioned to home-made and advected PM<sub>1</sub> based on the molar concentrations associated with NO<sub>3</sub> and SO<sub>4</sub>, respectively. Not included in these estimates are dust advection periods and emissions from cigarettes (which were considered as local contaminations). While nitrate is formed quickly, thus strongly contributes to the home-made aerosol fraction, it can also be transported. The resulting fraction of home-made aerosol might, therefore, be slightly biased high, but by a few percent at most due to the small total contribution of nitrate to PM<sub>1</sub>. For the POPE2013 measurements OOA shows only poor correlations with SO<sub>4</sub>, but slightly better ones with NO<sub>3</sub>, suggesting either a local contribution of OOA or the transport of NO<sub>3</sub>. Whatever the case may be, it will contribute to the error of the estimation. During the measurements the fraction of home-made PM<sub>1</sub> accounted for 42–70 % and advected PM<sub>1</sub> accounted for 30–58 % of total (home-made and advected) PM<sub>1</sub> (Table 4). During the 2013 measurements higher absolute concentrations of home-made PM<sub>1</sub> were found at the suburban location than at the urban site, possibly caused by meteorological conditions favouring pollutant accumulation during the respective period (see above). However, due to the large differences in total PM<sub>1</sub>, the relative contribution of home-made PM<sub>1</sub> was higher at the urban location. During 2014, when meteorological conditions (e.g. BLH, TKE; see Table 3) were rather comparable at both locations, similar absolute concentrations of home-made PM<sub>1</sub> were observed at both sites. No general seasonal difference in home-made PM<sub>1</sub> fraction was observed, although BLH was strongly increased during the May/June 2014 compared to the October/November 2013 measurement periods. Partially, this might be due to the additional presence of the home-made species SV-OOA in May/June, which could to some extent have compensated for the dilution effect due to the increased BLH. Altogether, neither a general spatial (DIAPASON vs. POPE) nor a seasonal (October/November vs. May/June) tendency regarding the contribution of home-made and advected PM<sub>1</sub> to total PM<sub>1</sub> was observed. These results indicate that urban air quality in Rome strongly depends on emissions within the city and transport of pollutants to the city, both of which contribute to the urban aerosol concentration.

Independently of measurement season and location, the organics fraction was always found to contribute the largest share of PM<sub>1</sub> (44–53 % of non-refractory PM<sub>1</sub> plus BC, Fig. 2), though its relative composition (primary vs. secondary OA) differed. Regarding absolute PM<sub>1</sub> concentrations (Table 3 from EDM measurements, Fig. 2 from non-refractory components plus BC) neither a general conclusion as to whether aerosol mass concentrations are higher in the city centre or in the suburb nor whether PM<sub>1</sub> concentrations are elevated during any of the two different seasons can be drawn. In the 2013 campaign, total PM<sub>1</sub> mass concentrations were more than doubled at the suburban location compared to the urban location, whereas in the 2014 measurement PM<sub>1</sub> concentrations were increased by a factor of



**Figure 3.** Size-resolved mass distribution ( $dM/d\log D_p$ ) during dust (dashed traces) and no dust (dotted traces) periods (top panel) measured with the APS during DIAPASON2013 (black traces) and DIAPASON2014 (red traces). The difference of the size-resolved mass distributions measured during dust and no dust periods indicate the size distributions of the dust particles measured during both years (bottom panel).  $D_{ae}$  is the aerodynamic particle diameter.

1.4 in central Rome. As discussed above, changes in meteorological conditions are likely one explanation for this result: during DIAPASON2013 meteorological conditions favoured the accumulation of pollutants, whereas the dilution of pollutants was favoured during the POPE2013 measurement period. During DIAPASON2014 and POPE2014, TKE and BLH were rather similar, leading to comparable pollutant dilution effects during the two measurement periods. BLH was higher by around 75 % in May/June compared to October/November 2013, leading to stronger dilution capacities in general. In addition to meteorological conditions (e.g. solar radiation, BLH, TKE, air mass origin), local air quality can be strongly influenced by local emissions from various sources (traffic, cooking, biomass burning). A strong influence of meteorological conditions (air mass origin) on air quality was also observed during the MEGAPOLI campaign in Paris in July 2009, when variations in secondary aerosol concentration were mainly attributed to such factors (Freutel et al., 2013).

#### 4.2 Aerosol sources: identification and characterization

In this section the various aerosol types and sources which were identified from the data obtained during the DIAPASON and POPE measurement campaigns in 2013 and 2014 are discussed in more detail. Each identified aerosol type was characterized in an attempt to determine its contribution to total particulate mass and its seasonal and spatial variability. Furthermore, the potential origin of the identified aerosol types is discussed.

##### 4.2.1 Saharan dust

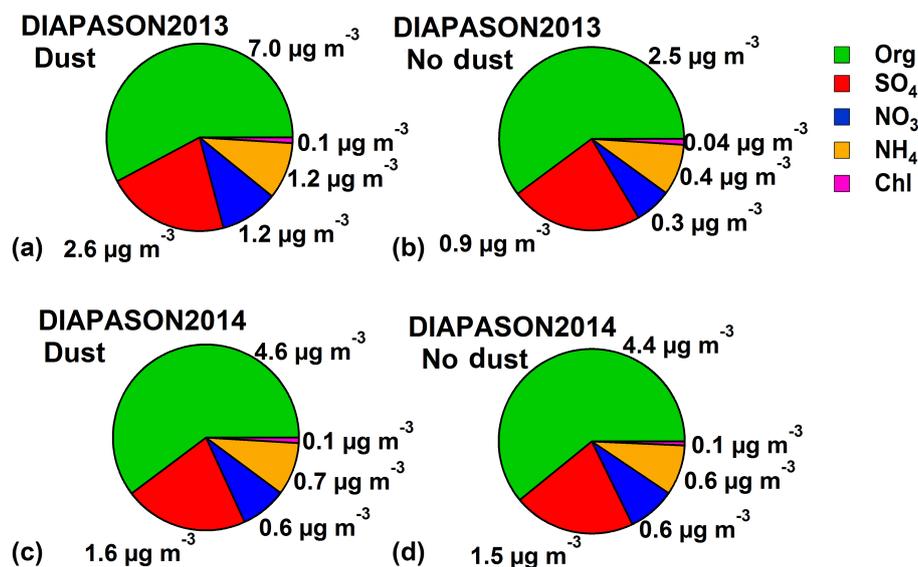
During each DIAPASON field campaign one dust advection event lasting for several days was observed. The identification of the dust events with dust reaching down to the ground was based on dust forecasts provided by the SKIRON model (Kallós et al., 1997) and on co-located polarization lidar-ceilometer measurements (data can be found at [www.diapason-life.eu](http://www.diapason-life.eu)). A PIXE analysis of 1 h filter samples confirmed a significant increase of mineral dust concentrations (i.e. Na, Mg, Si, Al, Ti, K, Ca, Fe; Nava et al., 2012) at ground level during the identified dust periods (Barnaba et al., 2016). Table 5 provides the time intervals of “dust” and “no dust” periods (i.e. background with respect to dust advections) for DIAPASON2013 and DIAPASON2014. Based on these, estimations regarding the contribution of dust to PM levels were made by calculating the coarse particle fraction ( $PM_{10-2.5}$ ) from EDM measurements for the respective periods (Table 5).

During DIAPASON2013, a Saharan dust advection period was observed from the beginning of the measurements (23 October) to 1 November with  $PM_{10-2.5}$  concentrations at ground level being increased by 80 % with respect to background conditions. Total  $PM_{10}$  concentrations were elevated by 150 %, with 71 and 57 % of the mass belonging to  $PM_1$  during the dust event and background periods, respectively. This increase in absolute  $PM_1$  with an increase in the fraction of  $PM_1$  during the dust advection compared to background conditions was also reflected in the particle size distributions (Fig. 3, black traces). The dust event was forecasted by the BSC-DREAM8b model (Basart et al., 2012; Perez et al., 2006a, b), and HYSPLIT (Stein et al., 2015) back trajectories showed dust transport from the Sahara with main dust sources located at 30–33° N, between Morocco (Saharan Atlas) and SW Tunisia (Erg Oriental), in the period 26–28 October 2013, moving along an anticyclonic pattern.

During DIAPASON2014 a dust event was observed from 20 (13:00) to 26 May (09:00). Here, the coarse particle fraction ( $PM_{10-2.5}$ ) increased by 180 % compared to the no dust interval with much smaller fractions of particle mass in  $PM_1$  (31 and 48 % in the dust and no dust periods, respectively). The contribution of dust to the coarse particle fraction with almost no contribution to the submicron fraction is reflected in the difference particle mass size distribution (Fig. 3, bottom panel, red trace), which shows maximum mass concentrations for aerodynamic particle diameters around 2  $\mu\text{m}$  and smaller contributions extending down to  $\sim 600$  nm and up to more than 10  $\mu\text{m}$  particle diameter. Comparing both dust events in terms of particle size, the contribution of the dust advection event during DIAPASON2014 was characterized by a broad particle mass size distribution with maximum concentrations at particle sizes around 2  $\mu\text{m}$ , whereas in 2013 two modes (with maxima around 0.6 and 3  $\mu\text{m}$ ) were observed. Both the BSC-DREAM8b model and HYSPLIT back trajectories showed dust transport from the Sahara to occur

**Table 5.** Summary of dust and no dust periods identified during DIAPASON2013 and DIAPASON2014, including mean values and standard deviation of  $PM_{10-2.5}$ ,  $PM_{10}$  and  $PM_1$  (all from EDM measurements).

|   | DIAPASON2013        |                     | DIAPASON2014        |                     |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|   | Dust                | No dust             | Dust                | No dust             |
| Period                                      | 23.10.–01.11.13     | 02.11.–07.11.13     | 20.05.–26.05.14     | 27.05.–04.06.14     |
| Mean $PM_{10-2.5}$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) | $5.4 \pm 3.1$       | $3.0 \pm 2.5$       | $15.4 \pm 5.9$      | $5.5 \pm 2.8$       |
| Mean $PM_{10}$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )     | $28 \pm 10$         | $11 \pm 6$          | $22 \pm 7$          | $11 \pm 5$          |
| Mean $PM_1$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )        | $20 \pm 9$          | $6.3 \pm 4.1$       | $7.0 \pm 3.3$       | $5.0 \pm 3.5$       |
|   | (71% of $PM_{10}$ ) | (57% of $PM_{10}$ ) | (32% of $PM_{10}$ ) | (45% of $PM_{10}$ ) |

**Figure 4.** Comparison of mean chemical composition of non-refractory  $PM_1$  obtained from AMS measurements during dust (left) and no dust (right) periods during DIAPASON2013 (top) and DIAPASON2014 (bottom).

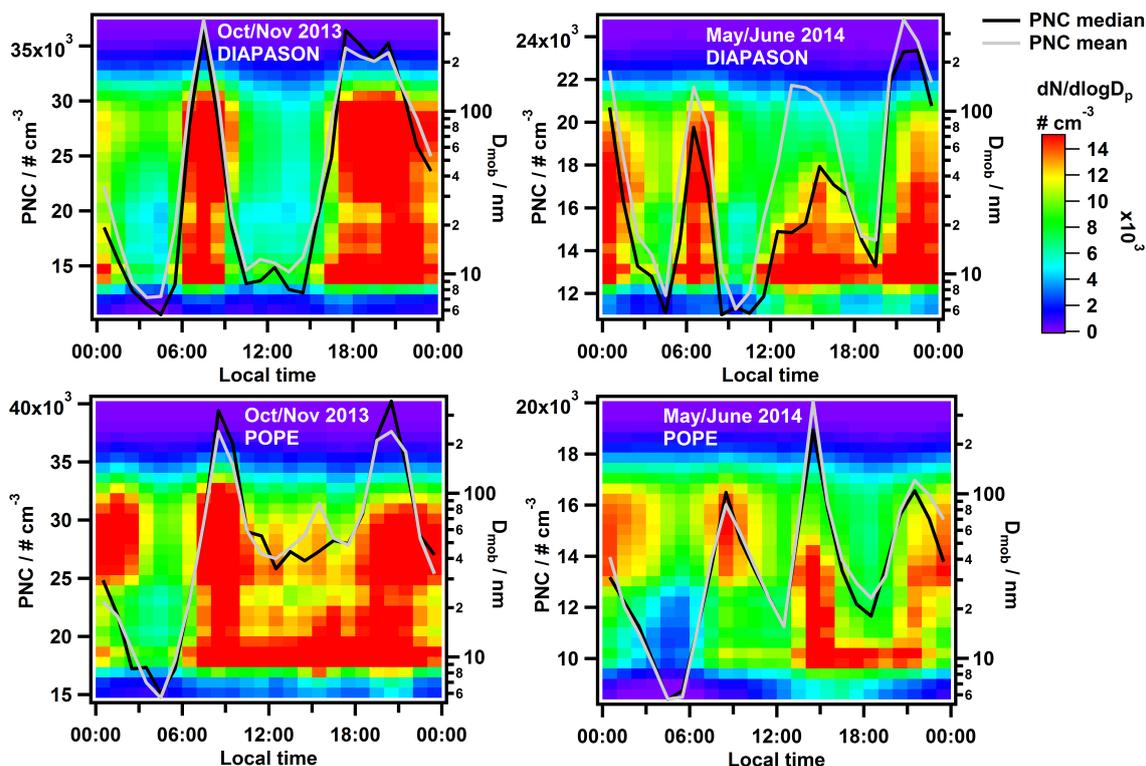
between 19 and 22 May 2014 along a cyclonic pattern, with dust originating (as in October 2013) at 30–35° N between Morocco (Saharan Atlas) and SW Tunisia (Erg Oriental).

With regard to the coarse particle mode ( $PM_{10-2.5}$ ) the dust event during DIAPASON2014 was more distinct. In terms of absolute  $PM_{10}$  concentrations, higher concentrations at ground level were reached during the dust advection measured during DIAPASON2013. However, with respect to the no dust conditions, mean  $PM_{10}$  increases of about 17 and  $11 \mu\text{g m}^{-3}$  were observed during DIAPASON2013 and DIAPASON2014, respectively. This agrees well with the observations made by Gobbi et al. (2013), who reported  $PM_{10}$  concentrations in the order of  $12\text{--}16 \mu\text{g m}^{-3}$  during dust advection events in the period 2001–2004. During both advection events legal  $PM_{10}$  limits of the European Union (daily mean value of  $50 \mu\text{g m}^{-3}$ ) were not exceeded.

AMS data were investigated for potential impacts of Saharan dust advections on the chemical composition of non-refractory submicron particles. Figure 4 presents the mean chemical composition of non-refractory  $PM_1$  measured dur-

ing dust and no dust periods for both DIAPASON campaigns. Only in 2013 differences in absolute mass concentrations were observed, consistent with higher submicron particle concentrations observed in the mass size distributions during this dust event (Fig. 3, bottom panel, black trace). This difference in  $PM_1$  concentration between the dust and no dust period is likely due to differences in air mass origin. Whereas during the dust period air masses preferentially arrived from the Mediterranean region, the no dust period was mainly influenced by air masses from the Atlantic Ocean. However, the relative composition remains nearly the same for both periods in both years. This result suggests that there was no significant influence of the dust advection on the chemical composition of the submicron non-refractory aerosol fraction.

In order to cross-check whether differences in meteorological conditions could have biased these results, and, for example, could have compensated for changes due to the dust affecting non-refractory  $PM_1$ , averages of meteorological variables were calculated for dust and no dust periods. The



**Figure 5.** Average diurnal cycles of particle number concentrations and size distributions for DIAPASON (top) and POPE (bottom) for each year (left: 2013, right: 2014). Image plots of diurnal cycles of the particle number size distributions (colour coded for  $dN/d\log D_p$ ) are shown with the particle diameters on the right axes (mobility particle diameter  $D_{mob}$ ). Mean (grey) and median (black) diurnal cycles of the total particle number concentrations are shown on the left axes. New particle formation at midday was only observed in the May/June 2014 campaigns.

only slight differences found between dust events and background conditions were in local wind directions (SE compared to S in 2013, and SW compared to SSW in 2014) and in wind speeds ( $1.5 \pm 0.8 \text{ m s}^{-1}$  compared to  $2.7 \pm 1.6 \text{ m s}^{-1}$  in 2013). Since these differences are only very minor, we conclude that our observation of comparable chemical composition of non-refractory  $\text{PM}_{10}$  during dust and no dust periods was not caused by any compensating effects.

#### 4.2.2 Secondary and aged aerosol: seasonal influence on formation processes and chemical composition

Seasonal variations of the characteristics of secondary and aged aerosols were identified by investigating new particle formation events and particle chemical composition measured during both POPE and DIAPASON campaigns in October/November 2013 and May/June 2014.

##### New particle formation

Diurnal cycles of size-resolved and total particle number concentrations (PNCs) for the October/November 2013 and May/June 2014 campaigns (Fig. 5) revealed several seasonal differences. During measurements in October/November

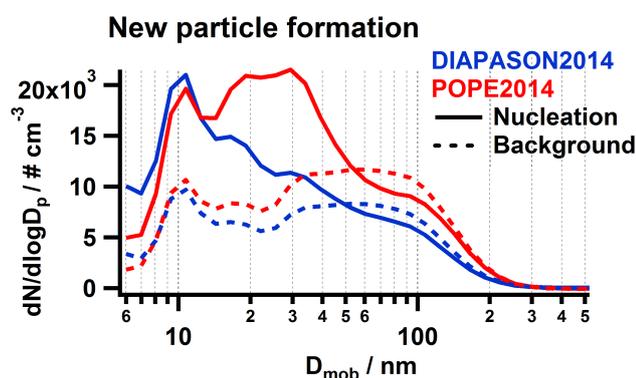
2013 (Fig. 5, left panels), elevated PNCs were only observed during rush hour times in the morning and the evening, whereas in the measurements in May/June 2014, an additional PNC peak occurred with maxima around 13:00–15:00 (DIAPASON2014) and 14:00–15:00 (POPE2014) (Fig. 5, right panels). At the urban site (Fig. 5, bottom panels), PNCs after the morning rush hour remain at an elevated level, likely because of increased background concentrations due to generally higher traffic density in the city centre. PNCs were generally higher in the October/November 2013 than in the May/June 2014 campaigns, as discussed in Sect. 4.1.

Mean particle number size distributions for the period of maximum PNC at midday (Fig. 6; nucleation; solid traces) show a distinct mode at small particle diameters between 7 and 15 nm for the May/June 2014 campaigns (visible in Fig. 5, right panels) compared to the number size distribution measured between 10:00 and 11:00 (Fig. 6; background; dashed traces). Such occurrences of ultrafine particles at midday, when concentrations of particles from traffic are at a relative minimum, thus are not responsible for strongly increased PNC, have been attributed before to new particle formation characteristic for urban areas with high solar radiation (Brines et al., 2015; Minguillon et al., 2015; Reche et

**Table 6.** Variables measured during DIAPASON2014 indicating different ambient conditions on days classified as nucleation, non-defined and non-nucleation days. Total particle number concentrations (PNCs) and the classification criteria and number of respectively classified days are also listed. For each measurement day and presented variable, daily averages for the period 10:00–16:00 were calculated. Here, the mean and standard deviation of these averages are shown with maximum values in bold and minimum values in *italic*.

|   | Nucleation days   | Non-defined days   | Non-nucleation days                                       |
|---|---|--|---|
| Classification  | $\text{PNC}_{\text{nuc}} / \text{PNC}_{\text{bg}} \geq 1.5$ | $1 < \text{PNC}_{\text{nuc}} / \text{PNC}_{\text{bg}} < 1.5$ | $\text{PNC}_{\text{nuc}} / \text{PNC}_{\text{bg}} \leq 1$ |
| Number of days  | 6   | 6  | 2   |
| Rain* (mm)  | <i>0 (0)</i>  | 0.7 (1)  | <b>2.3 (1)</b>  |
| Total PNC ( $10^3 \text{ cm}^{-3}$ )                    | <b><math>25 \pm 9</math></b>                                | $13 \pm 3$   | <i><math>12 \pm 1</math></i>                              |
| Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )                      | <b><math>23 \pm 2</math></b>                                | $22 \pm 2$   | <i><math>20 \pm 0</math></i>                              |
| Rel. humidity (%)                                       | <i><math>43 \pm 6</math></i>                                | $46 \pm 9$   | <b><math>56 \pm 4</math></b>                              |
| Solar radiation ( $\text{W m}^{-2}$ )                   | <b><math>780 \pm 80</math></b>                              | $700 \pm 190$  | <i><math>670 \pm 200</math></i>                           |
| O <sub>3</sub> (ppb)                                    | <b><math>54 \pm 4</math></b>                                | $47 \pm 6$   | <i><math>48 \pm 1</math></i>                              |
| Total PM <sub>1</sub> organics ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) | <b><math>3.9 \pm 2.4</math></b>                             | $3.6 \pm 1.0$  | <i><math>2.9 \pm 2.3</math></i>                           |

\* Total accumulated amount of rain (10:00–16:00). Numbers of days with rain are given in parentheses.



**Figure 6.** Average size distributions of particle number concentrations ( $\text{dN}/\text{dlog}D_p$ ) for maximum PNC at midday (DIAPASON2014: 13:00–15:00; POPE2014: 14:00–15:00; solid traces) and during background conditions (10:00–11:00; dashed traces) from FMPS measurements for DIAPASON2014 (blue) and POPE2014 (red).  $D_{\text{mob}}$  is the mobility diameter.

al., 2011). During POPE2014 an additional mode at larger particle sizes ( $D_p$  approximately 15–50 nm) was found in the particle size distribution measured at midday (Fig. 6), probably originating from increased background levels.

During POPE2014 diurnal cycles of mean (grey) and median (black) PNCs agree very well with each other, even during the midday peak (Fig. 5). This reflects the observed low day-to-day variability during this period for the measurements in central Rome, wherein the corresponding PNC time series a midday peak was observed every single day. Local smoking activities (see Sect. 4.2.5) at the central Rome measurement location did not seem to have biased these results, since no differences in diurnal cycles of PNC for weekdays (smoking activities) and weekends (no smoking activities) have been found. This suggests that the formation of new particles around midday was taking place every day in central Rome during the May/June 2014 measurement period.

Conversely, the diurnal cycle of total PNC measured during DIAPASON2014 shows a clear discrepancy between mean and median values during the midday peak (Fig. 5). This discrepancy is due to the fact that new particle formation events did not occur on all days, probably induced by different meteorological conditions and/or differences in pre-existing particle surface areas (e.g. Kulmala and Kerminen, 2008).

To test whether particular meteorological conditions can promote/suppress new particle formation events, nucleation and non-nucleation days were classified for DIAPASON2014 by comparing PNCs measured during 10:00–11:00 (background conditions,  $\text{PNC}_{\text{bg}}$ ) and 11:00–16:00 (typical nucleation periods,  $\text{PNC}_{\text{nuc}}$ ; Table 6). This classification was cross-checked by verifying whether during classified nucleation days a clear increase in PNC at small particle diameters ( $D_p \leq 25 \text{ nm}$ ) could be observed in the particle number size distributions, and whether it was missing on classified non-nucleation days. Only one potentially falsely classified nucleation day (24 May 2014) was found by checking these criteria and was moved to the class of non-defined days. The classification resulted in 6 nucleation days, 6 non-defined days and 2 non-nucleation days.

Mean values for the time period 10:00 to 16:00 (new particle formation period plus one previous hour) were calculated for each day and averaged according to the above-mentioned classification for the DIAPASON2014 campaign. Table 6 lists PNCs of the classified periods and variables potentially supporting new particle formation. A slight trend of increased temperature, solar radiation and ozone levels and low relative humidity characterizes nucleation days compared to non-nucleation days and non-defined days. This is consistent with previously reported associations between high solar radiation (Pikridas et al., 2015; Shi et al., 2001), low relative humidity (Kulmala and Kerminen, 2008) and increased ozone concentrations (Harrison et al., 2000) with new par-

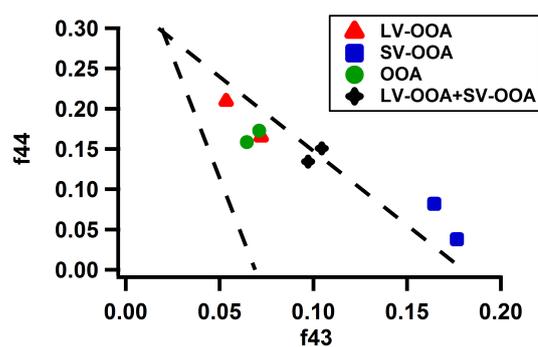
ticle formation events. No relationship between the occurrence of new particle formation and the presence of Saharan dust was observed. In contrast to the findings of Zhang et al. (2004), no increase of sulfate, ammonium and nitrate concentrations was observed in our measurements during periods with new particle formation events. Estimations based on the size distribution measurements during DIAPASON2014 reveal that less than 1 % of  $\text{PM}_{10}$  can be assigned to particles generated by new particle formation. Therefore, it is not surprising that no significant influence of the particle formation events on the AMS-measured chemical particle composition could be observed.

In summary, our data do not provide sufficient statistical evidence to unequivocally determine the driving factors of new particle formation. However, since such indications were only observed in the warmer season at both locations, they are probably linked to higher temperatures and stronger solar radiation. Similar results were obtained from the MEGAPOLI measurements in Paris, where new particle formation was only observed during summer (Pikridas et al., 2015). During the May/June 2014 campaigns, new particle formation events occurred on roughly 43 % of the measurement days at the suburban location, but on each single day in central Rome, potentially due to increased concentrations of precursors and higher prevailing mean temperatures (Table 3). In a long-term measurement study carried out by Costabile et al. (2010), the occurrence of aged nucleation mode particles (up to 30 nm) was observed predominantly in spring in the area of Rome at a regional background site (located more remotely than the Tor Vergata site) in the early afternoon (15:00) when the measurement site was located downwind of Rome (Brines et al., 2015). In contrast, during DIAPASON2014 measurements, no dependency between nucleation events and wind direction was observed, and the site was not located downwind of Rome during nucleation periods. At this measurement location, concentrations of precursors are probably lower than in central Rome; however, they are higher than at a remote background site such as in the study by Costabile et al. (2010). This probably facilitates new particle formation events in the direct vicinity of the site under favourable meteorological conditions, but independent of advection of air masses from central Rome.

### Secondary and aged aerosol

Because of extremely low mass contributions from freshly formed particles to total particle mass, new particle formation had no influence on the measured total organics mass concentrations. However, a general seasonal difference in the composition of the oxygenated organic aerosol (OOA) as determined in the PMF analysis was found, as discussed in the following.

OOA, an aerosol type with increased oxygenation level, typically dominates the OA fraction. It is assumed to be mainly formed in the atmosphere from gaseous biogenic



**Figure 7.**  $f_{44}$  vs.  $f_{43}$  plotted for each OOA factor obtained from PMF analysis of the organic fraction of HR-AMS data. OOA factors (green markers) resulted from DIAPASON2013 and POPE2013 measurements; SV-OOA (blue markers) and LV-OOA factors (red markers) were found during DIAPASON2014 and POPE2014 measurements. The recombination of the factors LV-OOA and SV-OOA for both DIAPASON2014 and POPE2014 is also shown (black markers). The dashed lines represent the triangular space in which measured ambient OOA components typically cluster according to Ng et al. (2010).

and anthropogenic precursors by photochemical oxidation, thus indicating SOA. Additionally, some OOA may originate from atmospheric aging of POA. Generally, aging processes are reflected in an increased degree of aerosol oxidation (Jimenez et al., 2009), leading to a larger fraction of  $m/z$  44 ( $\text{CO}_2^+$ ) in the aerosol mass spectra, generated by thermal decomposition of carboxylic acids in the AMS (Alfarra et al., 2004). Additionally, a prominent peak in OOA mass spectra occurs at  $m/z$  43 ( $\text{C}_3\text{H}_7^+$  and  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ ). Under conditions for which sufficient freshly oxidized organic aerosol is available in the ambient air, PMF can separate the OOA into two factors. These factors differ in their relative fractions of  $m/z$  44 and  $m/z$  43 ( $f_{44}$  and  $f_{43}$ , ratio of  $m/z$  44 and  $m/z$  43 signal, respectively, to the total signal of organics), which reflects their different degrees of oxidation. The factor associated with higher  $f_{43}$  indicates a less oxidized, fresher, more locally produced semi-volatile OA (SV-OOA), whereas a higher  $f_{44}$  indicates a stronger oxidized, more aged low-volatile OA (LV-OOA; Ng et al., 2010).

During our measurements the relative contribution of OOA to total organics varied between 42 and 76 %, with slightly higher contributions during the warm period (Fig. 2). However, the main seasonal difference was found in the composition of the OOA fraction. During the October/November 2013 campaign only one type of OOA was found, whereas for May/June 2014 PMF analysis resulted in two OOA-factors, SV-OOA and LV-OOA. This is typically only observed during summer conditions, when the dynamic range of temperature, ozone concentration and solar radiation is large, which is assumed to be the main driving force for the variability of the OOA volatilities (Jimenez et al., 2009). Similar observations were made during the MEGAPOLI

measurements in Paris, where only one factor describing OOA was identified in winter (Crippa et al., 2013a), whereas during summer SV-OOA and LV-OOA could be separated (Crippa et al., 2013b).

The ratio of  $f_{44}$  to  $f_{43}$  gives an indication of the mean aging level of the aerosol (Fig. 7; Ng et al., 2010). LV-OOA (from DIAPASON2014 and POPE2014, red markers) and OOA (from DIAPASON2013 and POPE2013, green markers) fall into the same region in the  $f_{44}$  vs.  $f_{43}$  plot (Fig. 7), indicating similar aging stages. SV-OOA (from DIAPASON2014 and POPE2014, blue markers) shows a much higher fraction of  $m/z$  43 together with a decreased  $m/z$  44 fraction, which suggests a low-oxidized, less aged particle type. The recombined LV-OOA+SV-OOA (black markers in Fig. 7) shows a stronger contribution of  $f_{43}$  compared to OOA, indicating an overall higher fraction of less oxidized organic aerosol in the warmer season. We assume that LV-OOA (and OOA) is mainly advected and consists of strongly processed material, whereas the low oxidation level of SV-OOA suggests a fresh, more locally produced aerosol which was quickly formed from regional precursors as a consequence of increased photochemistry during this season.

This hypothesis is tested by the use of polar plots, which connect species concentration with information on local wind direction and speed, thereby indicating the origin of a certain type of aerosol (see Sect. 3.1). Figure 8a shows the colour-coded concentration of SV-OOA, LV-OOA,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_3$  and  $\text{SO}_4$  depending on wind direction and speed obtained during the DIAPASON2014 measurements. SV-OOA concentrations are increased during low wind speed conditions, indicating nearby, no-buoyance sources. In contrast, LV-OOA concentrations are almost independent of wind speed with only slightly increased concentrations during periods of high wind speed with mainly south-westerly wind directions (direction of the Tyrrhenian Sea). This suggests that LV-OOA is not associated with sources located in the vicinity of the measurement site, but long-range transported to the site, e.g. over the ocean or from central Europe. The polar plot characteristics of  $\text{NO}_3$ , which is often used as a tracer for semi-volatile aerosol (DeCarlo et al., 2010; Lanz et al., 2007), show strong similarities to the ones of SV-OOA (Fig. 8a). Furthermore,  $\text{SO}_4$  and LV-OOA show polar plot patterns similar to each other (Fig. 8a), confirming the characteristics of an aged, regionally transported aerosol. The polar plot of  $\text{NH}_4$  shows a hotspot at low wind speeds in a northerly direction, which is also reflected in the patterns of SV-OOA and  $\text{NO}_3$ . Increased  $\text{NH}_4$  concentrations are also observed at higher wind speeds with south-westerly wind directions, agreeing with the polar plot patterns of LV-OOA and  $\text{SO}_4$ .

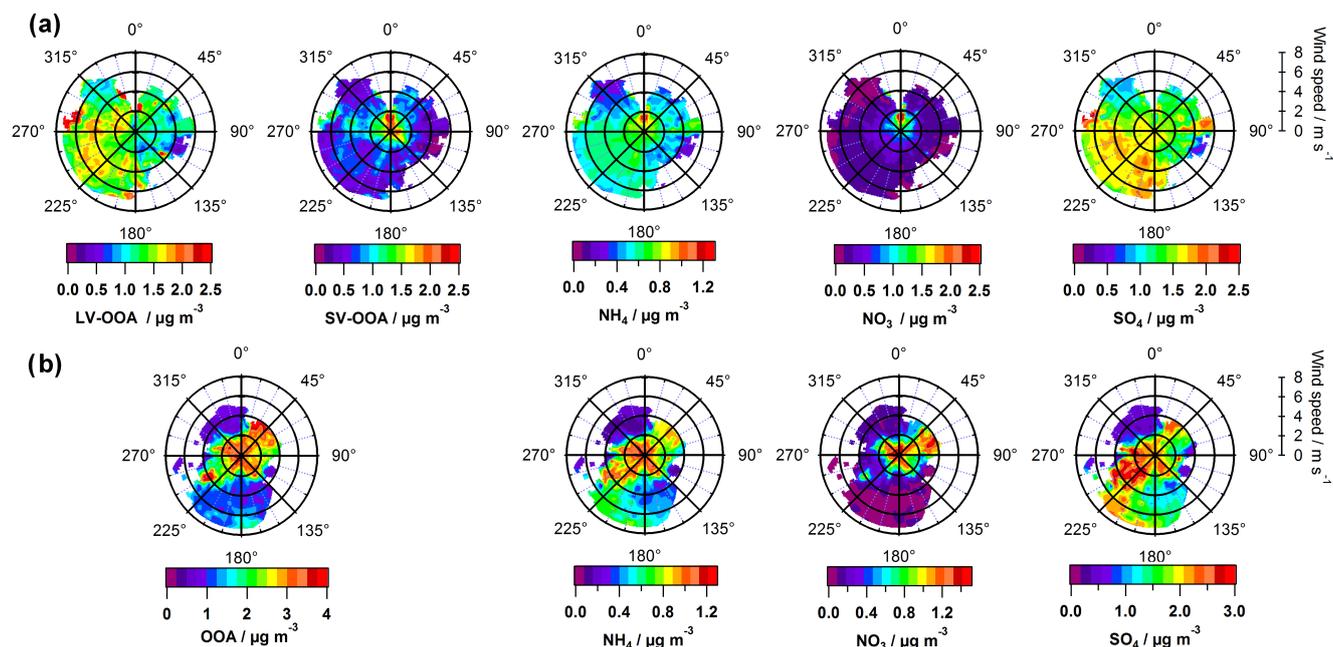
The polar plot of OOA obtained for DIAPASON2013 shows increased concentrations, particularly during periods of north-easterly, but also south-westerly, wind directions (Fig. 8b). During conditions of low wind speed, OOA concentrations are increased independently of the prevail-

ing wind direction. In contrast to the findings for DIAPASON2014, for this data set similar polar plot characteristics as for OOA were observed partly in the plots of  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4$  and  $\text{SO}_4$  (Fig. 8b). Elevated  $\text{NH}_4$  and  $\text{SO}_4$  concentrations were mainly measured during times with south-westerly wind directions, whereas for  $\text{NO}_3$  an increase for north-easterly directions was observed. Based on the polar plot characteristics no consistent trend indicating the degree of aging, the source or the formation process of the OOA fraction can be observed, consistent with the assumption of advection of a rather aged type of OOA together with different amounts of  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$  and  $\text{NH}_4$ , depending on air mass history.

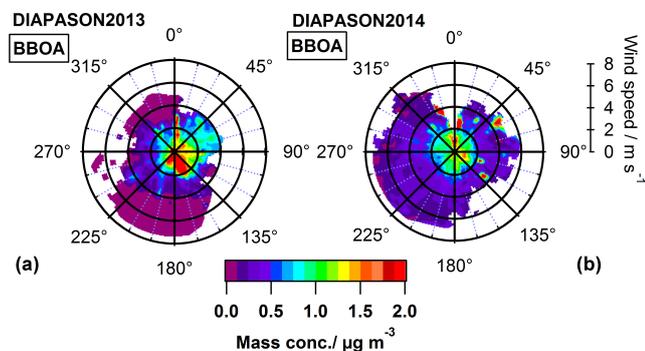
#### 4.2.3 Particles from biomass burning

The type of primary organic aerosol at Tor Vergata identified from PMF analysis, which had the largest share during both measurement periods, was attributed to biomass burning (biomass burning OA, BBOA). BBOA was identified by comparison with the time series of known ion fragments of levoglucosan ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$  ( $m/z$  73) and  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^+$  ( $m/z$  60); Schneider et al., 2006) and by correlating the BBOA mass spectra with those presented by Mohr et al. (2012). With Pearson's  $R^2 = 0.57$ – $0.59$  rather poor correlations were obtained, which demonstrates the complexity and the potential variations of the BBOA mass spectra due to aging processes and differences in source processes (e.g. different burning conditions or fuels; Weimer et al., 2008). The mean BBOA mass concentration was  $1.28 \mu\text{g m}^{-3}$  (24 % of total OA) in October/November 2013 and  $0.82 \mu\text{g m}^{-3}$  (18 % of total OA) in May/June 2014, respectively (Fig. 2). Increased BBOA concentrations during the colder season probably result from stronger agricultural burning activities (green waste burning) and potentially domestic heating, as well as from lower boundary layer heights. However, due to the moderate temperatures during the October/November 2013 measurements, we do not expect strong contributions from domestic heating. In the evening of 25 October 2013 during a strong, visually detectable biomass burning event, which could be related to green waste burning in the nearby Alban Hills, maximum concentrations of BBOA were obtained (up to  $75 \mu\text{g m}^{-3}$ ). This event was used during the identification of the PMF solution, since only a PMF factor showing a concentration increase during the period of this event could be considered to be attributed to biomass burning emissions.

The origin of BBOA emissions was further investigated by relating BBOA mass concentrations to local wind direction and speed (see Sect. 3.1). The resulting polar plots (Fig. 9) indicate BBOA particles mainly arriving from south-easterly directions during DIAPASON2013. During this measurement period agricultural fires were frequently observed in the Alban Hills (Frascati vineyard area), which are located in this direction. Additionally, BBOA was observed during conditions of north-easterly winds and higher wind speeds (up to



**Figure 8.** Polar plots of (a) submicron LV-OOA, SV-OOA, NH<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub> and SO<sub>4</sub> concentration (colour coded) obtained from DIAPASON2014 measurements and (b) submicron OOA, NH<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub> and SO<sub>4</sub> concentration obtained from DIAPASON2013 measurements as a function of local wind direction (°) and speed (m s<sup>-1</sup>).



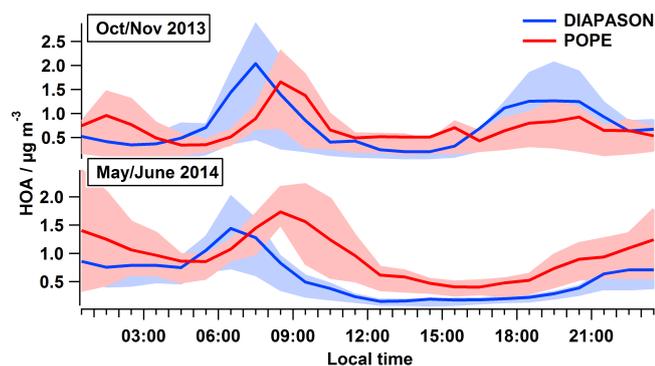
**Figure 9.** Submicron BBOA mass concentrations (colour coded) as a function of local wind direction (°) and speed (m s<sup>-1</sup>) for DIAPASON2013 (left) and DIAPASON2014 (right).

4 m s<sup>-1</sup>), possibly resulting from residential wood burning in a densely populated urban periphery area (Borghesiana). The polar plot of BBOA obtained from DIAPASON2014 measurements hardly points to any preferential direction of BBOA origin. Since elevated BBOA concentrations were mainly reached during low wind speed conditions, emissions from rather local sources is suggested.

BBOA was not identified in the measurements in the city centre of Rome, even not in PMF solutions with a large number of factors (8). Since green-waste burning and domestic heating with biomass are forbidden in central Rome, biomass-burning-related particles are probably not emitted in

the local environment. However, the contribution of biomass burning and domestic heating to the urban air pollution of Rome (especially during wintertime) was reported by Garizzzo et al. (2016). Apparently, during our measurements in late spring and autumn the contribution of particles emitted outside the suburban area is too small to be identified with PMF and/or aging processes during the transport of the particles lead to a loss of the BBOA fingerprint (Bougiatioti et al., 2014). Furthermore, during the MEGAPOLI measurements in Paris, emissions from biomass burning were identified in the organic aerosol fraction (Crippa et al., 2013a). In contrast to our measurements, in Paris, BBOA was only found during the wintertime campaign (January/February) and was also found at the measurement location in the city centre, probably generated by local domestic wood burning (Crippa et al., 2013a).

In summary, the results from both DIAPASON measurements show that particles from biomass burning significantly (18–24 % of total OA) contributed to local air pollution in the suburban area in late autumn as well as in late spring. Agricultural fires and possibly wildfires are probably their most important sources, since heating activities are assumed to be quite low at these times due to the moderate temperature conditions (Table 3).



**Figure 10.** Diurnal cycles of HOA mass concentrations obtained from measurements at Tor Vergata (blue: DIAPASON) and central Rome (red: POPE) during both seasons. Mean concentrations (traces) and the corresponding 25th and 75th percentiles (shaded areas) are shown.

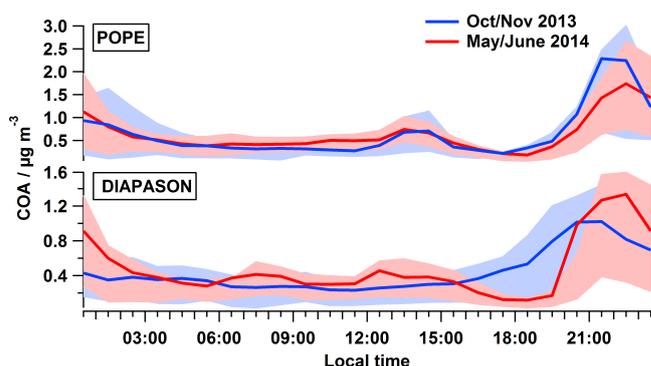
#### 4.2.4 Emissions related to traffic and cooking activities

At both measurement locations, during both seasons particles from traffic-related as well as cooking-related emissions were detected.

Indications of traffic-related emissions can be found in several measured variables showing a distinct diurnal pattern with peaks during the morning and evening rush hours. The time series and diurnal pattern of HOA (hydrocarbon-like organic aerosol), a PMF factor that is typically associated with traffic emissions, show good agreement with the respective patterns of species like BC,  $\text{NO}_x$  and PAH (diurnal cycles  $R^2 > 0.85$ ) for all four campaigns. Correlations of complete campaign time series of HOA with BC result in good agreements ( $R^2 \approx 0.7$ ).

In the diurnal cycles of HOA, seasonal and spatial differences can be observed (Fig. 10). Independent of season and measurement location, a short peak occurs during the morning rush hour and a broader peak starts during the evening rush hour. During all field campaigns except DIAPASON2013, HOA concentrations remain high throughout the night. Thus, the exact period of the evening rush hour cannot be clearly isolated. These differences in the forms of the HOA peaks in the morning and evening rush hour are mainly controlled by boundary layer dynamics together with the diurnal cycle of traffic-related emissions (rush hour times). A seasonal difference is observed in the HOA evening rush hour peak, which occurs around midnight in May/June but around 19:00–20:00 in October/November. This shift and the broadening of the HOA peak in May/June 2014 is probably driven by the different boundary layer dynamics during the two seasons.

For both measurement years a time shift of the morning peak between Tor Vergata and central Rome (later by about one hour) can be observed. Since similar diurnal temperature profiles measured at the suburban and the urban loca-



**Figure 11.** Diurnal cycles of COA mass concentrations observed in central Rome (top: POPE) and the suburban site (bottom: DIAPASON) during both seasons. Mean concentrations (traces) and the corresponding 25th and 75th percentiles (shaded areas) are shown.

tion also suggest similar boundary layer dynamics, the observed shift possibly results from traffic starting in the suburbs earlier in the morning and continuing slowly towards the city centre. In contrast to our observations, no distinct shift of the morning rush hour peak was observed between the two suburban and the urban measurement locations from BC measurements during the MEGAPOLI summer campaign in Paris (Freutel et al., 2013).

Mean HOA mass concentrations for the individual measurement campaigns range between  $0.59$  and  $0.93 \mu\text{g m}^{-3}$ . During the 2013 measurements (October/November) similar concentrations were obtained at the suburban site ( $0.76 \pm 1.04 \mu\text{g m}^{-3}$ ) and central Rome ( $0.71 \pm 0.72 \mu\text{g m}^{-3}$ ), whereas in 2014 higher concentrations were reached in central Rome ( $0.93 \pm 0.73 \mu\text{g m}^{-3}$ ) compared to the suburb ( $0.59 \pm 0.60 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Overall, the contribution of traffic-related emissions (e.g. HOA,  $\text{NO}_x$ , PAH) to local air pollutant levels was higher in central Rome, as already discussed in Sect. 4.1.

A factor associated with cooking emissions, COA (cooking OA), was obtained by PMF analysis of the OA measured at both locations and during both seasons. The COA mass spectra show prominent peaks at  $m/z$  41 and 55 (Allan et al., 2010; Lanz et al., 2007) and a smaller contribution of  $m/z$  60 and 73 (Mohr et al., 2009). Our COA mass spectra correlated well with those found by Faber et al. (2013) and Mohr et al. (2012) with  $R^2 = 0.63$ – $0.93$ .

The COA diurnal cycles observed in central Rome (Fig. 11, upper panel) are consistent with results from previous studies (e.g. Allan et al., 2010; Mohr et al., 2012), showing highest concentrations in the late evening (around 22:00) and a smaller peak around midday (14:00–15:00). This pattern is generated by a combination of source strengths and boundary layer dynamics, with a typically increased boundary layer height during lunchtime compared to dinnertime.

In contrast, diurnal cycles of the COA factors measured at the suburban location in 2013 and 2014 (Fig. 11, lower panel)

both show a peak in the evening, but only during DIAPASON2014 a slight and barely significant COA concentration increase was observed during lunchtime. This could be due to an insufficient separation of the COA and HOA factors during PMF analysis, which is also demonstrated in the COA morning peak of the DIAPASON2014 measurements. However, the missing midday peak also reflects the generally low abundance of cooking-related OA at the suburban measurement location. While there are strong cooking activities and a large abundance and closeness of restaurants around the central Rome site, potential sources in the immediate vicinity of the suburban site are scarce. At a distance of around 250 m from our monitoring site, a cafeteria served hot meals for lunch, but apparently our measurements were not strongly affected by its emissions.

Consistently, absolute mass concentrations of cooking-related emissions were higher at the central Rome site ( $0.70 \pm 1.00$ ,  $0.65 \pm 0.69 \mu\text{g m}^{-3}$  in 2013 and 2014, respectively) compared to the suburban measurement location ( $0.45 \pm 0.50$ ,  $0.53 \pm 1.29 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Ranging between 8 and 29 % of the total OA concentrations, cooking activities contribute significantly to (sub-) urban air pollution. During mealtimes the contribution of COA to total organics can be very high. For example, during lunch-/dinnertimes in central Rome, COA contributions to total organics were 35 % / 53 % (POPE2013) and 9 % / 25 % (POPE2014). Similar observations were made during the MEGAPOLI winter measurements in Paris, where COA contributed on average 11–17 % to total OA (up to 35 % during lunchtimes; Crippa et al., 2013a).

#### 4.2.5 Cigarette smoking emissions

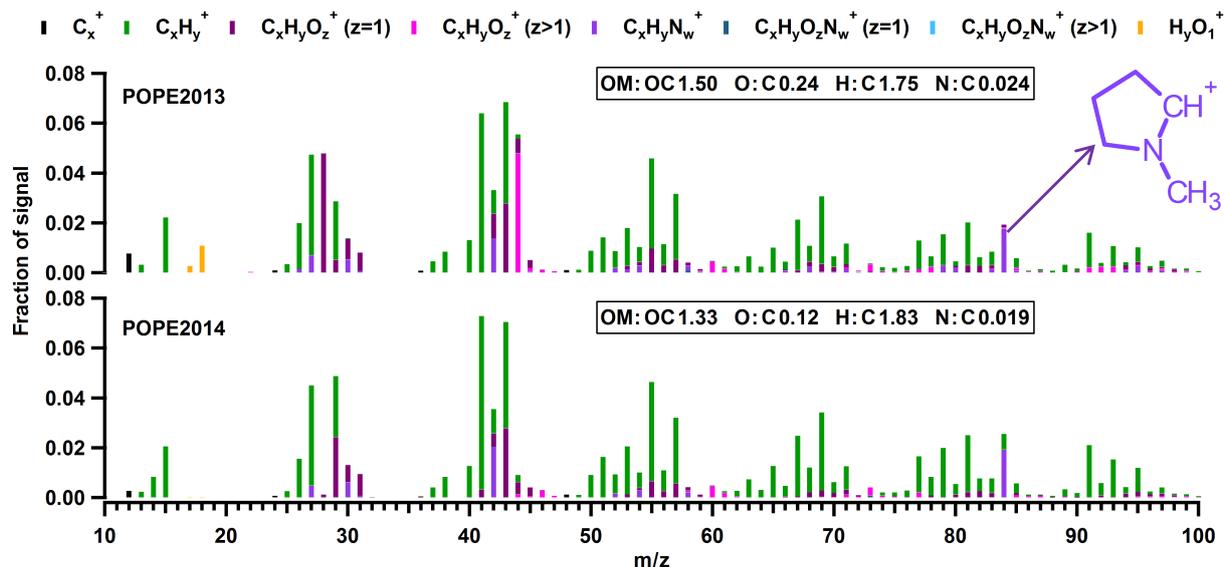
For both POPE campaigns in central Rome PMF analysis of the organic aerosol fraction resulted in a factor which could be associated with cigarette smoke (CSOA; excluded from Fig. 2). This was not very surprising, since cigarette smoking took place in the direct vicinity of the measurement location. The mass spectra of CSOA from both years show good correlation with each other ( $R^2 = 0.7$ ; Fig. 12). Very characteristic for the CSOA spectra is a peak at  $m/z$  84 from  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$  and a peak at  $m/z$  42 resulting from the ion  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$  (Fig. 12). Both ions are typically observed in EI mass spectra of nicotine (NIST: <http://webbook.nist.gov>, origin: Japan AIST/NIMC Database- Spectrum MS-NW-5705).  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$  (*N*-methylpyrrolidine), which shows the strongest signal in the EI mass spectrum of nicotine, is generated by cleavage of the nicotine molecule into two heterocycles (Jacob and Byrd, 1999). Since nicotine is one of the most abundant particulate compounds identified in cigarette smoke samples (Rogge et al., 1994), its fragments are suitable tracers for cigarette emissions. While cigarette smoke-related aerosol has been found in AMS measurements previously (Faber et al., 2013; Fröhlich et al., 2015) and the detection of nicotine from cigarette smoke was mentioned

(Jayne et al., 2000), to our knowledge, the identification of the nicotine fragment *N*-methylpyrrolidine from analysis of HR-ToF-AMS data is reported here for the first time. The time series of  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$  was used during the evaluation of the PMF results as tracer for CSOA, yielding good correlations ( $R^2 > 0.9$ ) with the time series of CSOA. The correlation of the time series of  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$  with CSOA is slightly poorer ( $0.83 < R^2 < 0.9$ ). Additionally, since the difference of the contribution of the ion  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$  to the mass spectra of CSOA compared to the mass spectra of other factors is less pronounced than for the ion  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$  the latter seems to be more specific for cigarette emissions than  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$ . This is why the use of  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$  as a tracer ion for cigarette emissions was favoured over the ion  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$ .

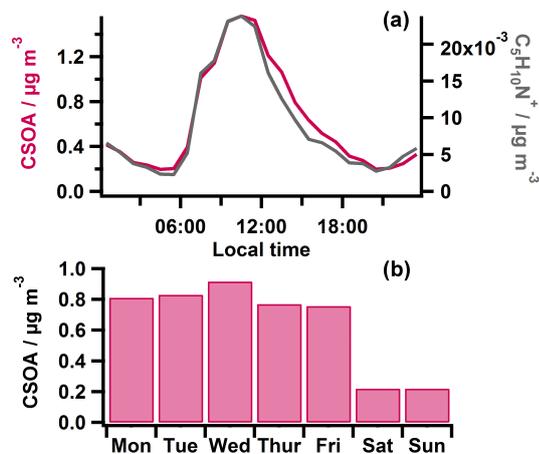
The CSOA mass spectra from both POPE campaigns show reasonable to very good agreement with CSOA mass spectra reported by Faber et al. (2013) ( $0.65 < R^2 < 0.96$ ). Some differences are observed between the mass spectra obtained for POPE2013 and POPE2014 in the relative fraction of  $\text{CO}_2^+$  and its related ions, which also affects the observed elemental ratios (Fig. 12). This results in a potential error in CSOA concentrations of less than 10 % and is probably due to a PMF artefact and/or insufficient correction for gas phase  $\text{CO}_2$ . Comparison with mass spectra of cigarette smoke obtained in the laboratory (Faber et al., 2013) shows a contribution of  $\text{CO}_2^+$  more similar to the POPE2013 measurements. Further laboratory work to obtain more robust source spectra is needed to better constrain the expected f44 in CSOA mass spectra. Due to the low intensity of the N-containing ions and a conservative selection of ions which were fitted in the mass spectra reported by Faber et al. (2013), the nicotine fragment ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$ ) was not observed in their measurements of cigarette smoke. However, after reanalysis of the mass spectra with integration of the  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$  ion in the fitting procedure, a contribution of the nicotine tracer ion is clearly visible (P. Faber, personal communication, 2016).

Furthermore, the time series of mass concentration of the CSOA factor clearly support its attribution to cigarette smoking emissions. The diurnal cycle of the CSOA factor strongly correlates with typical working hours at the measurement location and with the diurnal cycle of the marker fragment  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$  ( $R^2 = 0.98$  for POPE2013 and POPE2014), exemplarily shown for POPE2014 in Fig. 13 (top). Averaged CSOA mass concentrations for each day of the week (Fig. 13; bottom) show distinct differences between working days and weekends, when the administration of the hospital where the measurements took place was closed, supporting the attribution of this PMF factor to locally emitted CSOA. Very similar observations were made during the POPE2013 measurements.

Particles from cigarette smoke contributed 9–24 % ( $0.62$ – $0.76 \mu\text{g m}^{-3}$ ) to the total organic aerosol mass measured at the location in central Rome. No indications of cigarette emissions were found during the DIAPASON measurements. This result shows a potentially strong influence on air qual-



**Figure 12.** Unit mass resolution spectra of CSOA obtained for the two POPE campaigns, calculated from organic high-resolution mass spectra and colour coded for the different groups of ion fragments. The elemental ratios are shown in boxes. The chemical structure of the suggested ion fragment at  $m/z$  84 ( $C_5H_{10}N^+$ ) is also illustrated.



**Figure 13.** Diurnal cycle of CSOA and the marker fragment  $C_5H_{10}N^+$  (top) and the weekly cycle (bottom) of CSOA mass concentrations obtained from HR-AMS data of POPE2014.

ity in the direct environment of smokers, as also observed by Faber et al. (2013) and Fröhlich et al. (2015). Since in our measurement, CSOA is mostly produced close to the measurement location (i.e. it can be regarded a local contamination), it was not included in the previous analyses of organic aerosol composition (see Sect. 4.1).

$C_5H_{10}N^+$  as a potential CSOA marker ion: The ion  $C_5H_{10}N^+$  was further investigated to assess its applicability and limitations as a tracer for cigarette emissions in AMS data sets. While the nicotine fragment ion  $C_5H_{10}N^+$  ( $m/z$  84.08) seems to be unique to cigarette emissions, the proximity of the ions  $C_5H_8O^+$  ( $m/z$  84.06) and  $C_6H_{12}^+$

( $m/z$  84.09) in the mass spectra causes interferences, since the mass resolution of the instrument ( $R \approx 2000$  in  $V$ -mode) is not sufficient for completely separating the individual ion signals. Mass spectra of the primary organic aerosol PMF factors (HOA, COA, BBOA) which are not related to cigarette emissions ( $POA_{noCSOA}$ ) show significant contributions (0.2 to 0.7 % of total organics mass spectral signal) of the ions  $C_5H_8O^+$  and  $C_6H_{12}^+$ , leading to an artificial increase of the nicotine tracer ion signal. In contrast, for OOA mass spectra the contribution of these ions is comparatively low (0.1 % of total organics mass spectral signal), which is why a potential interference of OOA was neglected in the following considerations.

AMS measurements performed during DIAPASON2013 and DIAPASON2014, which are assumed to be not influenced by local cigarette emissions, were used to quantify the concentration-dependent influence of  $POA_{noCSOA}$  on the nicotine tracer ion  $C_5H_{10}N^+$  due to fitting interferences from the neighbouring ions  $C_5H_8O^+$  and  $C_6H_{12}^+$ . A linear relationship between  $C_5H_{10}N^+$  and  $POA_{noCSOA}$  was observed for a  $POA_{noCSOA}$  concentration range of 0–10  $\mu g m^{-3}$ . Using the mass contribution of  $C_5H_{10}N^+$  to the total CSOA mass spectra (Fig. 12; 1.8 and 1.9 % for POPE2013/2014, respectively), the corresponding ion signals were converted into CSOA detection limits. It was found that, under conservative considerations, CSOA concentrations of at least 10 % of  $POA_{noCSOA}$  are needed to exceed detection limits. During conditions of negligible  $POA_{noCSOA}$  concentrations, a CSOA detection limit of 80  $ng m^{-3}$  was estimated.

The same considerations were made for the ion  $C_2H_4N^+$  to evaluate its applicability as a nicotine tracer. In contrast

to  $C_5H_{10}N^+$ , the ion  $C_2H_4N^+$  seems to be less affected by its neighbouring ions. Therefore, we assume that its occurrence in the mass spectra of different PMF factors not only results from interferences of signals, but that  $C_2H_4N^+$  is also included in non-CSOA factors. However, the contribution of  $C_2H_4N^+$  to the CSOA mass spectra is higher than its contribution to those of other aerosol species (1–2 instead of 0.1–0.6 %). Therefore, we would recommend using  $C_2H_4N^+$  as a second nicotine tracer, but only in combination with  $C_5H_{10}N^+$ .

Based on these estimations, it can be concluded that  $C_5H_{10}N^+$  is a suitable nicotine tracer ion for HR-AMS measurements, which are influenced by local cigarette emissions (i.e. CSOA larger than 10 % of  $POA_{noCSOA}$ ) and can be used to estimate CSOA concentrations or to identify a CSOA factor from PMF analysis. Urban background concentrations of cigarette-related particles in the range of 1 % of  $PM_{10}$ , as reported by Rogge et al. (1994), however, are below the estimated CSOA detection limits. This is still true when considering typical contributions of OOA to total organics (~ 50 %) and of OA to  $PM_{10}$  (also ~ 50 %), leading to a CSOA detection limit of around 2.5 % of  $PM_{10}$ . To identify cigarette smoke contributions in the order of 1 % of  $PM_{10}$ , higher mass spectral resolution is needed to separate the nicotine tracer ion from its neighbouring ions. Nevertheless, the fitting of  $C_5H_{10}N^+$  at  $m/z$  84 and  $C_2H_4N^+$  at  $m/z$  42 could be worthwhile for HR-AMS data sets which are potentially influenced by cigarette-related particles. In future work, it should be investigated how aging processes affect the appearance of the marker ion  $C_5H_{10}N^+$  in the mass spectra.

## 5 Summary and conclusions

Intensive field campaigns have been carried out in October/November 2013 and May/June 2014, each time consecutively at two locations (suburban, urban) in the area of Rome, enabling the study of seasonal and spatial differences of aerosol and trace gas characteristics.

During both years at the suburban location an impact of advected Saharan dust on  $PM_{10}$  levels was detected. With respect to background conditions, increases of  $PM_{10}$  by 150 (2013) and 100 % (2014) were measured, corresponding to average absolute increases of about 12–17  $\mu g m^{-3}$ . No influence of the dust occurrence on the non-refractory  $PM_{10}$  chemical composition was found during the advectations.

At both locations, during the October/November measurements air quality was more strongly influenced by primary emissions (e.g. BC,  $NO_x$ , PAH) with generally increased particle number concentration (PNC), whereas in May/June the contribution from secondary particles (sulfate, aged OA) and ozone was more important. Also in May/June 2014, new particle formation was frequently detected around midday, while in the colder season no distinct increase of PNC took place outside typical rush hour times. The consequence of higher

temperatures plus stronger solar radiation was also visible in the SOA-related fraction of the organic aerosol. In the warmer season two types of OOA (less oxidized, fresher SV-OOA and strongly oxidized, older LV-OOA) were identified, while in the colder season only strongly oxidized OOA was found.

Typical tracers for anthropogenic emissions ( $CO_2$ ,  $NO_x$ , PAH, HOA, COA) were increased at the urban measurement location. However, absolute concentrations of POA were higher at the suburban location, due to a strong contribution from biomass burning OA, which accounted for 1.28  $\mu g m^{-3}$  (24 % of total OA) and for 0.82  $\mu g m^{-3}$  (18 % of total OA) in October/November 2013 and May/June 2014, respectively. To a large degree this was related to agricultural waste burning in the surrounding areas and in October/November 2013 it was potentially also related to residential wood burning in the urban periphery.

Cooking- and traffic-related aerosols were observed at both locations during both seasons. The diurnal cycles of HOA (traffic-related OA) always peaked during rush hour times. A time shift in the morning rush hour peak between the suburban site and central Rome was observed, probably as a consequence of traffic progressing from the suburbs to the city centre. HOA accounted for 0.59 to 0.93  $\mu g m^{-3}$  (13 to 29 % of OA) at the different locations and seasons. COA, as an indicator of cooking activities, showed maximum concentrations during lunch and dinnertimes in central Rome, whereas at the suburban location only during dinnertimes distinct peaks were observed. Average COA mass concentrations of 0.45 to 0.70  $\mu g m^{-3}$  (8 to 29 % of OA) were found, with higher concentrations observed in central Rome compared to the suburban location (2013: +50; 2014: +23 %), as expected due to the higher density of related sources.

A type of OA related to nearby cigarette emissions (CSOA) was detected in central Rome and found to strongly correlate with a characteristic nicotine fragment (*N*-methylpyrrolidine,  $C_5H_{10}N^+$ ) at  $m/z$  84 in the mass spectra. This ion could serve as a suitable tracer for locally emitted cigarette smoke for other data sets. However, in order to identify CSOA based solely on this tracer ion, CSOA must account for at least 10 % of the sum of COA, HOA and BBOA, due to interferences of neighbouring ion signals from these POA types. In the absence of those, a detection limit of 80  $ng m^{-3}$  was found for CSOA. These findings imply that the resolution of the HR-AMS is not sufficient to identify urban background contributions of cigarette emissions (~ 1 % of  $PM_{10}$ , Rogge et al., 1994) based solely on  $C_5H_{10}N^+$ , while fitting of this ion could be worthwhile for HR-AMS data sets, which are potentially influenced by nearby cigarette emissions.

During our measurements submicron aerosol originating from sources in the metropolitan area of Rome and particles being advected from outside (dust periods were excluded) contributed 42–70 and 30–58 % to total measured  $PM_{10}$ , re-

spectively. Thus, during our measurements approximately half of the locally measured PM<sub>1</sub> was home-made.

While for individual aerosol types clear spatial and temporal characteristics were observed and can be understood, no general conclusion can be drawn as to whether total aerosol mass concentrations are generally higher in the suburb or the city centre. Instead, consistently with observations made in the area of Paris (Freutel et al., 2013), it was found that aerosol levels strongly depend on the combination of meteorological conditions (e.g. origin of air masses, dilution capacity within the boundary layer) and contributions of secondary aerosols and local emissions.

## 6 Data availability

Data are available upon request to the contact author Frank Drewnick (frank.drewnick@mpic.de).

**The Supplement related to this article is available online at doi:10.5194/acp-16-15277-2016-supplement.**

*Acknowledgements.* The authors thank F. Barnaba, L. Di Liberto, F. Costabile and D. Dionisi of the DIAPASON team for their support and cooperation during and after the campaigns. We gratefully thank Thomas Böttger, Antonios Dragoneas and the hospital Santo Spirito in Sassia for logistical and technical support during the field campaigns. We also thank the Arpa Lazio Environmental Agency for providing TKE data, the Barcelona Supercomputing Center for providing the BSC-DREAM8b model outputs and NOAA Air Resources Laboratory (ARL) for the provision of the HYSPLIT transport and dispersion model. Franziska Köllner and Daniel Kunkel are gratefully acknowledged for providing the FLEXPART data. We thank anonymous reviewer #2 for helpful comments regarding  $m/z$  42 as a potential nicotine tracer.

The article processing charges for this open-access publication were covered by the Max Planck Society.

Edited by: J. Allan

Reviewed by: three anonymous referees

## References

- Aiken, A. C., DeCarlo, P. F., and Jimenez, J. L.: Elemental analysis of organic species with electron ionization high-resolution mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 79, 8350–8358, 2007.
- Alam, A., Shi, J. P., and Harrison, R. M.: Observations of new particle formation in urban air, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 108, 4093, 2003.
- Alfarra, M. R., Coe, H., Allan, J. D., Bower, K. N., Boudries, H., Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Garforth, A. A.,

- Li, S. M., and Worsnop, D. R.: Characterization of urban and rural organic particulate in the lower Fraser valley using two aerodyne aerosol mass spectrometers, *Atmos. Environ.*, 38, 5745–5758, 2004.
- Allan, J. D., Williams, P. I., Morgan, W. T., Martin, C. L., Flynn, M. J., Lee, J., Nemitz, E., Phillips, G. J., Gallagher, M. W., and Coe, H.: Contributions from transport, solid fuel burning and cooking to primary organic aerosols in two UK cities, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 647–668, doi:10.5194/acp-10-647-2010, 2010.
- Alpert, P., Krichak, S. O., Tsidulko, M., Shafir, H., and Joseph, J. H.: A dust prediction system with TOMS initialization, *Mon. Weather Rev.*, 130, 2335–2345, 2002.
- Angelini, F. and Gobbi, G. P.: Some remarks about lidar data pre-processing and different implementations of the gradient method for determining the aerosol layers, *Ann. Geophys.*, 57, A0218, 2014.
- Barnaba, F. and Gobbi, G. P.: Aerosol seasonal variability over the Mediterranean region and relative impact of maritime, continental and Saharan dust particles over the basin from MODIS data in the year 2001, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2367–2391, doi:10.5194/acp-4-2367-2004, 2004.
- Barnaba, F., Bolignano, A., Di Liberto, L., Morelli, M., Lucarelli, F., Nava, S., Perrino, C., Canepari, S., Basart, S., Costabile, F., Dionisi, D., Ciampichetti, S., Sozzi, R., and Gobbi, G. P.: Desert dust contribution to PM<sub>10</sub> levels in Italy: results from an automated building on and upgrading the relevant European Commission Guidelines in support to the Air Quality Directive 2008/50, *Atmos. Environ.*, submitted, 2016.
- Basart, S., Perez, C., Nickovic, S., Cuevas, E., and Maria Baldasano, J.: Development and evaluation of the BSC-DREAM8b dust regional model over Northern Africa, the Mediterranean and the Middle East, *Tellus B*, 64, 18539, 2012.
- Boucher, O., Randall, D., Artaxo, P., Bretherton, C., Feingold, G., Forster, P., Kerminen, V.-M., Kondo, Y., Liao, H., Lohmann, U., Rasch, P., Satheesh, S. K., Sherwood, S., Stevens, B., and Zhang, X. Y.: Clouds and Aerosols, in: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.
- Bougiatioti, A., Stavroulas, I., Kostenidou, E., Zampas, P., Theodosi, C., Kouvarakis, G., Canonaco, F., Prévôt, A. S. H., Nenes, A., Pandis, S. N., and Mihalopoulos, N.: Processing of biomass-burning aerosol in the eastern Mediterranean during summertime, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 4793–4807, doi:10.5194/acp-14-4793-2014, 2014.
- Brines, M., Dall'Osto, M., Beddows, D. C. S., Harrison, R. M., Gómez-Moreno, F., Núñez, L., Artíñano, B., Costabile, F., Gobbi, G. P., Salimi, F., Morawska, L., Sioutas, C., and Querol, X.: Traffic and nucleation events as main sources of ultrafine particles in high-insolation developed world cities, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 5929–5945, doi:10.5194/acp-15-5929-2015, 2015.
- Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Jimenez, J. L., Allan, J. D., Alfarra, M. R., Zhang, Q., Onasch, T. B., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A., Delia, A., Williams, L. R., Trimborn, A. M., Northway, M. J., DeCarlo, P. F., Kolb, C. E., Davidovits, P., and Worsnop, D. R.: Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer, *Mass Spectrom. Rev.*, 26, 185–222, 2007.

- Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., Kroll, J. H., Chen, Q., Kessler, S. H., Massoli, P., Hildebrandt Ruiz, L., Fortner, E., Williams, L. R., Wilson, K. R., Surratt, J. D., Donahue, N. M., Jayne, J. T., and Worsnop, D. R.: Elemental ratio measurements of organic compounds using aerosol mass spectrometry: characterization, improved calibration, and implications, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 253–272, doi:10.5194/acp-15-253-2015, 2015.
- Carslaw, D. C., Beevers, S. D., Ropkins, K., and Bell, M. C.: Detecting and quantifying aircraft and other on-airport contributions to ambient nitrogen oxides in the vicinity of a large international airport, *Atmos. Environ.*, 40, 5424–5434, 2006.
- Costabile, F., Amoroso, A., and Wang, F.: Sub- $\mu\text{m}$  particle size distributions in a suburban Mediterranean area. Aerosol populations and their possible relationship with HONO mixing ratios, *Atmos. Environ.*, 44, 5258–5268, 2010.
- Crippa, M., DeCarlo, P. F., Slowik, J. G., Mohr, C., Heringa, M. F., Chirico, R., Poulain, L., Freutel, F., Sciare, J., Cozic, J., Di Marco, C. F., Elsasser, M., Nicolas, J. B., Marchand, N., Abidi, E., Wiedensohler, A., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., Nemitz, E., Zimmermann, R., Jaffrezo, J.-L., Prévôt, A. S. H., and Baltensperger, U.: Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 961–981, doi:10.5194/acp-13-961-2013, 2013a.
- Crippa, M., El Haddad, I., Slowik, J. G., DeCarlo, P. F., Mohr, C., Heringa, M. F., Chirico, R., Marchand, N., Sciare, J., Baltensperger, U., and Prevot, A. S. H.: Identification of marine and continental aerosol sources in Paris using high resolution aerosol mass spectrometry, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 118, 1950–1963, 2013b.
- DeCarlo, P. F., Kimmel, J. R., Trimborn, A., Northway, M. J., Jayne, J. T., Aiken, A. C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K. S., Worsnop, D. R., and Jimenez, J. L.: Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer, *Anal. Chem.*, 78, 8281–8289, 2006.
- DeCarlo, P. F., Ulbrich, I. M., Crouse, J., de Foy, B., Dunlea, E. J., Aiken, A. C., Knapp, D., Weinheimer, A. J., Campos, T., Wennberg, P. O., and Jimenez, J. L.: Investigation of the sources and processing of organic aerosol over the Central Mexican Plateau from aircraft measurements during MILAGRO, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5257–5280, doi:10.5194/acp-10-5257-2010, 2010.
- DIAPASON: available at: [http://www.diapason-life.eu/index.php?option=com\\_content&view=article&id=171&Itemid=466&lang=en](http://www.diapason-life.eu/index.php?option=com_content&view=article&id=171&Itemid=466&lang=en), last access: 18 November 2016.
- Drewnick, F., Böttger, T., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Zorn, S. R., Klimach, T., Schneider, J., and Borrmann, S.: Design of a mobile aerosol research laboratory and data processing tools for effective stationary and mobile field measurements, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 1443–1457, doi:10.5194/amt-5-1443-2012, 2012.
- Faber, P., Drewnick, F., Veres, P. R., Williams, J., and Borrmann, S.: Anthropogenic sources of aerosol particles in a football stadium: Real-time characterization of emissions from cigarette smoking, cooking, hand flares, and color smoke bombs by high-resolution aerosol mass spectrometry, *Atmos. Environ.*, 77, 1043–1051, 2013.
- Freutel, F., Schneider, J., Drewnick, F., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Crippa, M., Prévôt, A. S. H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Sarda-Estève, R., Burkhardt, J. F., Eckhardt, S., Stohl, A., Gros, V., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J. F., Borbon, A., Haeffelin, M., Morille, Y., Beekmann, M., and Borrmann, S.: Aerosol particle measurements at three stationary sites in the megacity of Paris during summer 2009: meteorology and air mass origin dominate aerosol particle composition and size distribution, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 933–959, doi:10.5194/acp-13-933-2013, 2013.
- Fröhlich, R., Cubison, M. J., Slowik, J. G., Bukowiecki, N., Canonaco, F., Croteau, P. L., Gysel, M., Henne, S., Herrmann, E., Jayne, J. T., Steinbacher, M., Worsnop, D. R., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: Fourteen months of on-line measurements of the non-refractory submicron aerosol at the Jungfraujoch (3580 m a.s.l.) – chemical composition, origins and organic aerosol sources, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 11373–11398, doi:10.5194/acp-15-11373-2015, 2015.
- Fuller, G. W., Sciare, J., Lutz, M., Moukhtar, S., and Wagener, S.: New Directions: Time to tackle urban wood burning?, *Atmos. Environ.*, 68, 295–296, 2013.
- Fuzzi, S., Baltensperger, U., Carslaw, K., Decesari, S., Denier van der Gon, H., Facchini, M. C., Fowler, D., Koren, I., Langford, B., Lohmann, U., Nemitz, E., Pandis, S., Riipinen, I., Rudich, Y., Schaap, M., Slowik, J. G., Spracklen, D. V., Vignati, E., Wild, M., Williams, M., and Gilardoni, S.: Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 8217–8299, doi:10.5194/acp-15-8217-2015, 2015.
- Gariazzo, C., Argentini, S., Balducci, C., Bogliolo, M. P., Cecinato, A., Cesaroni, G., Cristofari, A., D'Allura, A., Finardi, S., Forastiere, F., Gatto, M. P., Gherardi, M., Gordiani, A., Hänninen, O., Lamberti, M., Pelliccioni, A., Perilli, M., Perrino, C., Porta, D., Radice, P., Romagnoli, P., Sacco, F., Silibello, C., Stafoggia, M., and Tofful, L.: Biomass burning contribution to PAHs concentration in the urban area of Rome, Main findings from the LIFE+ EXPAH project and further observations, 10th International Conference on Air Quality – Science and Application, Milan, Italy, 2016.
- Gobbi, G. P., Barnaba, F., and Ammannato, L.: The vertical distribution of aerosols, Saharan dust and cirrus clouds in Rome (Italy) in the year 2001, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 351–359, doi:10.5194/acp-4-351-2004, 2004.
- Gobbi, G. P., Angelini, F., Barnaba, F., Costabile, F., Baldasano, J. M., Basart, S., Sozzi, R., and Bolignano, A.: Changes in particulate matter physical properties during Saharan advections over Rome (Italy): a four-year study, 2001–2004, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 7395–7404, doi:10.5194/acp-13-7395-2013, 2013.
- Harrison, R. M., Grenfell, J. L., Savage, N., Allen, A., Clemitshaw, K. C., Penkett, S., Hewitt, C. N., and Davison, B.: Observations of new particle production in the atmosphere of a moderately polluted site in eastern England, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 105, 17819–17832, 2000.
- Heal, M. R., Kumar, P., and Harrison, R. M.: Particles, air quality, policy and health, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 6606–6630, 2012.
- Hildemann, L. M., Markowski, G. R., and Cass, G. R.: Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 744–759, 1991.
- Jacob III, P. and Byrd, G. D.: Chapter 6 – Use of gas chromatographic and mass spectrometric techniques for the determination of nicotine and its metabolites, in: *Analytical Determination of*

- Nicotine and Related Compounds and their Metabolites, Elsevier Science, Amsterdam, 1999.
- Jayne, J. T., Leard, D. C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K. A., Kolb, C. E., and Worsnop, D. R.: Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Sub-micron Particles, *Aerosol Sci. Technol.*, 33, 49–70, 2000.
- Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., Dunlea, E. J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimojo, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U., and Worsnop, D. R.: Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere, *Science*, 326, 1525–1529, 2009.
- Kallos, G., Nickovic, S., Papadopoulos, A., Jovic, D., Kakaliagou, O., Misirlis, N., Boukas, L., Mimikou, N., Sakellaridis, G., Papanagiotou, J., Anadranistakis, E., and Manousakis, M.: The regional weather forecasting system SKIRON: An overview, paper presented at the International Symposium on Regional Weather Prediction on Parallel Computer Environments, University of Athens, Athens, Greece, 15–17 Oct., 1997.
- Kulmala, M. and Kerminen, V.-M.: On the formation and growth of atmospheric nanoparticles, *Atmos. Res.*, 90, 132–150, 2008.
- Lanz, V. A., Alfarra, M. R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., and Prévôt, A. S. H.: Source apportionment of sub-micron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1503–1522, doi:10.5194/acp-7-1503-2007, 2007.
- Lanz, V. A., Prévôt, A. S. H., Alfarra, M. R., Weimer, S., Mohr, C., DeCarlo, P. F., Gianini, M. F. D., Hueglin, C., Schneider, J., Favez, O., D'Anna, B., George, C., and Baltensperger, U.: Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10453–10471, doi:10.5194/acp-10-10453-2010, 2010.
- Lucarelli, F., Calzolari, G., Chiari, M., Giannoni, M., Mochi, D., Nava, S., and Carraresi, L.: The upgraded external-beam PIXE/PIGE set-up at LABEC for very fast measurements on aerosol samples, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 318, 55–59, 2014.
- Minguillon, M. C., Brines, M., Perez, N., Reche, C., Pandolfi, M., Fonseca, A. S., Amato, F., Alastuey, A., Lyasota, A., Codina, B., Lee, H. K., Eun, H. R., Ahn, K. H., and Querol, X.: New particle formation at ground level and in the vertical column over the Barcelona area, *Atmos. Res.*, 164, 118–130, 2015.
- Mohr, C., Huffman, J. A., Cubison, M. J., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Kimmel, J. R., Ulbrich, I. M., Hannigan, M., and Jimenez, J. L.: Characterization of Primary Organic Aerosol Emissions from Meat Cooking, Trash Burning, and Motor Vehicles with High-Resolution Aerosol Mass Spectrometry and Comparison with Ambient and Chamber Observations, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 2443–2449, 2009.
- Mohr, C., DeCarlo, P. F., Heringa, M. F., Chirico, R., Slowik, J. G., Richter, R., Reche, C., Alastuey, A., Querol, X., Seco, R., Peñuelas, J., Jiménez, J. L., Crippa, M., Zimmermann, R., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: Identification and quantification of organic aerosol from cooking and other sources in Barcelona using aerosol mass spectrometer data, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1649–1665, doi:10.5194/acp-12-1649-2012, 2012.
- Nava, S., Becagli, S., Calzolari, G., Chiari, M., Lucarelli, F., Prati, P., Traversi, R., Udisti, R., Valli, G., and Vecchi, R.: Saharan dust impact in central Italy: An overview on three years elemental data records, *Atmos. Environ.*, 60, 444–452, 2012.
- Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Jimenez, J. L., Tian, J., Ulbrich, I. M., Kroll, J. H., Docherty, K. S., Chhabra, P. S., Bahreini, R., Murphy, S. M., Seinfeld, J. H., Hildebrandt, L., Donahue, N. M., DeCarlo, P. F., Lanz, V. A., Prévôt, A. S. H., Dinar, E., Rudich, Y., and Worsnop, D. R.: Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4625–4641, doi:10.5194/acp-10-4625-2010, 2010.
- Paatero, P. and Tapper, U.: Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, 5, 111–126, 1994.
- Perez, C., Nickovic, S., Baldasano, J. M., Sicard, M., Rocadenbosch, F., and Cachorro, V. E.: A long Saharan dust event over the western Mediterranean: Lidar, Sun photometer observations, and regional dust modeling, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 111, D15214, 2006a.
- Perez, C., Nickovic, S., Pejanovic, G., Baldasano, J. M., and Oezsoy, E.: Interactive dust-radiation modeling: A step to improve weather forecasts, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 111, D16206, 2006b.
- Pikridas, M., Sciare, J., Freutel, F., Crumeyrolle, S., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Borbon, A., Schwarzenboeck, A., Merkel, M., Crippa, M., Kostenidou, E., Psychoudaki, M., Hildebrandt, L., Engelhart, G. J., Petäjä, T., Prévôt, A. S. H., Drewnick, F., Baltensperger, U., Wiedensohler, A., Kulmala, M., Beekmann, M., and Pandis, S. N.: In situ formation and spatial variability of particle number concentration in a European megacity, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 10219–10237, doi:10.5194/acp-15-10219-2015, 2015.
- Reche, C., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Pey, J., Moreno, T., Rodríguez, S., González, Y., Fernández-Camacho, R., de la Rosa, J., Dall'Osto, M., Prévôt, A. S. H., Hueglin, C., Harrison, R. M., and Quincey, P.: New considerations for PM, Black Carbon and particle number concentration for air quality monitoring across different European cities, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 6207–6227, doi:10.5194/acp-11-6207-2011, 2011.
- Reche, C., Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Moreno, T., Hillamo, R., Teinila, K., Saarnio, K., Seco, R., Penuelas, J., Mohr, C., Prevot, A. S. H., and Querol, X.: Biomass burning contributions to urban aerosols in a coastal Mediterranean City, *Sci. Total Environ.*, 427, 175–190, 2012.
- Rizza, U., Barnaba, F., Miglietta, M. M., Gobbi, G. P., Mangia, C., Di Liberto, L., Dionisi, D., Costabile, F., and Grasso, F.: WRF-Chem model simulations of a dust outbreak over the Central Mediterranean and comparison with multi-sensor desert dust observations, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, doi:10.5194/acp-2016-627, in review, 2016.

- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., and Cass, G. R.: Sources of Fine Organic Aerosol. 6. Cigarette Smoke in the Urban Atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1375–1388, 1994.
- Schneider, J., Weimer, S., Drewnick, F., Borrmann, S., Helas, G., Gwaze, P., Schmid, O., Andreae, M. O., and Kirchner, U.: Mass spectrometric analysis and aerodynamic properties of various types of combustion-related aerosol particles, *Int. J. Mass Spectrom.*, 258, 37–49, 2006.
- Shi, J. P., Evans, D. E., Khan, A. A., and Harrison, R. M.: Sources and concentration of nanoparticles (< 10 nm diameter) in the urban atmosphere, *Atmos. Environ.*, 35, 1193–1202, 2001.
- Sibson, R.: A brief description of natural neighbour interpolation, in: *Interpreting Multivariate Data*, edited by: Barnett, I. V., Wiley, New York, USA, 1981.
- Srivastava, M. K. and Sarthi, P. P.: Turbulent kinetic energy in the atmospheric surface layer during the summer monsoon, *Meteorol. Appl.*, 9, 239–246, 2002.
- Stafoggia, M., Zauli-Sajani, S., Pey, J., Samoli, E., Alessandrini, E., Basagana, X., Cernigliaro, A., Chiusolo, M., Demaria, M., Diaz, J., Faustini, A., Katsouyanni, K., Kelessis, A. G., Linares, C., Marchesi, S., Medina, S., Pandolfi, P., Perez, N., Querol, X., Randi, G., Ranzi, A., Tobias, A., Forastiere, F., and Grp, M.-P. S.: Desert Dust Outbreaks in Southern Europe: Contribution to Daily PM10 Concentrations and Short-Term Associations with Mortality and Hospital Admissions, *Environ. Health Persp.*, 124, 413–419, 2016.
- Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D., and Ngan, F.: NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System, *B. Am. Meteorol. Soc.*, 96, 2059–2077, 2015.
- Stohl, A., Forster, C., Frank, A., Seibert, P., and Wotawa, G.: Technical note: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2461–2474, doi:10.5194/acp-5-2461-2005, 2005.
- Ulbrich, I. M., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Worsnop, D. R., and Jimenez, J. L.: Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2891–2918, doi:10.5194/acp-9-2891-2009, 2009.
- Weimer, S., Alfarra, M. R., Schreiber, D., Mohr, M., Prevot, A. S. H., and Baltensperger, U.: Organic aerosol mass spectral signatures from wood-burning emissions: Influence of burning conditions and wood type, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 113, D10304, 2008.
- Yu, K. N., Cheung, Y. P., Cheung, T., and Henry, R. C.: Identifying the impact of large urban airports on local air quality by nonparametric regression, *Atmos. Environ.*, 38, 4501–4507, 2004.
- Zhang, Q., Stanier, C. O., Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Worsnop, D. R., Pandis, S. N., and Jimenez, J. L.: Insights into the chemistry of new particle formation and growth events in Pittsburgh based on aerosol mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4797–4809, 2004.
- Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Ulbrich, I. M., Ng, N. L., Worsnop, D. R., and Sun, Y.: Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review, *Anal. Bioanal. Chem.*, 401, 3045–3067, 2011.
- Zheng, M., Salmon, L. G., Schauer, J. J., Zeng, L. M., Kiang, C. S., Zhang, Y. H., and Cass, G. R.: Seasonal trends in PM2.5 source contributions in Beijing, China, *Atmos. Environ.*, 39, 3967–3976, 2005.



## Danksagung



## Lebenslauf