

Untersuchung gesundheitsrelevanter Aerosole mit Schwerpunkt auf Emissionen aus Kochaktivitäten

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktorin der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie, Geographie und
Geowissenschaften der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Julia Pikmann

geb. in Odessa (Ukraine)

Mainz, 2023

1. Gutachter:

2. Gutachter:

Tag der mündlichen Prüfung: 27.03.2023

Kurzzusammenfassung

Luftverschmutzung führt neben Effekten auf das Erdklima auch zu negativen Auswirkungen auf die Gesundheit, mit erhöhter Anzahl an Erkrankungen und Zunahme der Sterblichkeit. Drei Thematiken mit Bezug zu Aerosolen und Gesundheit wurden im Rahmen dieser Dissertation bearbeitet.

Zur Optimierung der Aerosolprobenahme wurde der AERTRACC-Sammler (engl. *AERosol and TRACe gas Collector*) entwickelt, der ermöglicht, verschiedene Aerosoltypen separat auf eigenen Probenträgern zu sammeln. Dies erlaubt nach anschließender offline-Analyse der Proben die klarere Zuordnung identifizierter Substanzen zu einzelnen Aerosoltypen. Zur Trennung werden spezifische Sammelbedingungen, basierend auf den mit dem mobilen Aerosolforschungslabor MoLa in Echtzeit erfassten Messgrößen, für jeden Aerosoltyp definiert und für einen automatisierten Sammelprozess kontinuierlich mit den MoLa Echtzeit-Messdaten abgeglichen. Im Feldeinsatz konnten durch passende Sammelbedingungen die Emissionen eines holzbefeuerten Pizzaofens getrennt vom semi-urbanen Hintergrundaerosol gesammelt werden. Die Anreicherung der Pizzaofenemissionen auf den dazugehörigen Proben lag gegenüber dem Hintergrundaerosol mindestens beim 92-Fachen und folglich können mit dem AERTRACC verschiedene Aerosoltypen zuverlässig separiert werden.

Zur Untersuchung von Emissionen aus Kochaktivitäten, einer wichtigen Quelle für Innenraum-aerosole, wurden verschiedene Gerichte mit unterschiedlichen Zutaten und Zubereitungsarten zubereitet und die Emissionen bezüglich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften in Echtzeit mit den MoLa-Messgeräten untersucht. Die Emissionsdynamik während der Zubereitung der Gerichte zeigte zwei Systematiken, eine kontinuierliche Konzentrationszunahme mit der Temperatur des Garguts sowie kurzzeitige Konzentrationszu- und -abnahmen durch unterschiedliche Kochaktivitäten. Zur Quantifizierung der Emissionen wurden Emissionsfaktoren für die Zubereitung der einzelnen Gerichte für die unterschiedlichen Messgrößen bestimmt. Die untersuchten Partikel der non-refraktären PM₁-Fraktion, analysiert mit dem Aerosolmassenspektrometer, bestanden fast ausschließlich aus organischen Substanzen. Ein Vergleich der Massenspektren von Emissionen bei der Zubereitung der Gerichte mit dem Massenspektrum von Rapsöl zeigte, dass die Emissionen vermutlich hauptsächlich aus Öl bzw. Fett bestehen. Durch die kombinierte Auftragung von Indikatoren, wie der Signalintensitäten einzelner m/z normiert auf die Gesamtintensität des Organikanteils, in geeigneten Diagrammen konnte die Beurteilung geeigneter Marker für Kochemissionen verbessert und neue identifiziert werden. Auf zwei Weihnachtsmärkten wurden Emissionen mit Fokus auf Kochemissionen untersucht und mittels statistischer Analyse drei Aerosoltypen identifiziert, von denen zwei den lokalen Emissionen zugeordnet werden konnten, deren Konzentrationen die Anwendbarkeit der im Labor bestimmten Emissionsfaktoren auf Umgebungsaerosole zeigte.

Bedingt durch den Mangel an medizinischen Masken zu Beginn der COVID-19-Pandemie (engl. *coronavirus disease 2019*) gab es die Notwendigkeit, Masken aus Haushaltsmaterialien herzustellen. Als wissenschaftlicher Beitrag hierzu wurde eine systematische Untersuchung von 48 Materialien zur Eignung als Masken zum Schutz vor Aerosolpartikeln durchgeführt und die Filtereffizienz und der Druckabfall in Abhängigkeit unterschiedlicher Parameter im relevanten Partikelgrößenbereich von 30 nm bis zu 10 µm untersucht. Basierend auf der hierbei ermittelten linearen Abhängigkeit des Druckabfalls und der multiplikativen Abhängigkeit der Transmission von der Lagenanzahl können für beliebige Materialkombinationen die Gesamtfiltereffizienz und der -druckabfall durch Messungen der einlagigen Materialien berechnet werden. Eine wichtige Voraussetzung für einen zuverlässigen Schutz durch Masken ist ein dichter Sitz im Gesicht. Messungen zeigten, dass bereits bei einem Loch-Flächenanteil von 2% die Filtereffizienz um 50 – 80% je nach Partikelgröße abnahm.

Abstract

In addition to effects on the earth's climate, air pollution also leads to negative effects on human health, with an increased number of illnesses and an increased mortality. Three topics related to aerosols and health were addressed in this work.

To optimize aerosol sampling, the AERTRACC (AERosol and TRACe gas Collector) was developed, which allows different aerosol types to be collected separately on their own sampling media. After subsequent offline analysis of the samples, this allows a clearer assignment of identified substances to individual aerosol types. For separation, specific sampling conditions are defined for each aerosol type, based on the variables measured in real time with the mobile aerosol research laboratory MoLa, which were continuously compared with the MoLa real-time data for an automated sampling process. In a field experiment, suitable sampling conditions allowed emissions from a wood-fired pizza oven to be collected separately from the semi-urban background aerosol. The enrichment of the pizza oven emissions on the associated samples was at least 92-fold compared to the background aerosol, and consequently the AERTRACC can be used to reliably separate different aerosol types.

To investigate emissions from cooking activities, an important source of indoor aerosols, different dishes with different ingredients and preparation methods were prepared and the emissions were characterized in terms of their physical and chemical properties in real time with the MoLa instruments. The emission dynamics during the preparation of the dishes showed two systematics, a continuous concentration increase with the temperature of the cooked food and short-term concentration increases and decreases due to different activities during the cooking process. To quantify the emissions, emission factors were determined for the preparation of each dish for the individual measured variables. The non-refractory PM₁ fraction of the measured particles, analyzed with the aerosol mass spectrometer, consisted almost exclusively of organic substances. A comparison of the mass spectra of emissions during the preparation of the dishes with the one of rapeseed oil showed that the emissions presumably consisted mainly of oil or fat. Combined plotting of indicators, such as the signal intensities of individual m/z normalized to the total organic signal intensity, in adequate diagrams improved the assessment of suitable markers for cooking emissions and allowed the identification of new ones. At two Christmas markets, emissions with focus on cooking emissions were measured and by means of statistical analysis three aerosol types could be identified, two of which could be assigned to local emissions, whose concentrations showed the applicability of the emission factors determined in the laboratory to ambient aerosols.

Due to the shortage of medical masks at the beginning of the COVID-19 pandemic (coronavirus disease 2019), there was a need to produce masks from household materials. As a scientific contribution to this, a systematic investigation of 48 materials was carried out to determine their suitability as mask materials for protection against aerosol particles, and the filter efficiency and pressure drop were investigated dependent on various parameters in the relevant particle size range from 30 nm to 10 μm . Based on the linear dependence of the pressure drop and the multiplicative dependence of the transmission on the number of layers determined during the measurement, the total filter efficiency and total pressure drop can be calculated for any combination of materials by measuring the single-layer materials. An important requirement for effective protection by masks is a tight fit on the face. Measurements showed that for a hole area fraction of only 2% the filter efficiency decreased by 50 – 80% depending on the particle size.

Danksagung

- für elektronische Version entfernt -

- für elektronische Version entfernt -

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	I
Abstract.....	II
Danksagung.....	III
1 Einleitung	1
2 Theoretische und methodische Grundlagen der Aerosolforschung.....	4
2.1 Atmosphärisches Aerosol: Quellen, Prozesse und Auswirkungen.....	4
2.1.1 Quellen und Bildungsprozesse	4
2.1.2 Partikelabscheidemechanismen	6
2.1.3 Auswirkungen auf Klima und Gesundheit.....	8
2.2 Instrumentelle Aerosolanalytik.....	10
2.2.1 Online- und offline-Aerosolanalytik.....	10
2.2.2 Das mobile Aerosolforschungslabor MoLa	11
2.2.3 Aerosolmassenspektrometrie.....	14
2.2.4 Massenspektrometrie mit chemischer Ionisation	16
2.2.5 Probenahme von Aerosolen	19
2.2.6 Optischer Partikelzähler	20
2.2.7 Kondensationspartikelzähler	21
2.2.8 Differentieller Mobilitätsanalysator.....	22
3 Methodik zur Datenauswertung	23
3.1 Auswertung der Messdaten der MoLa-Instrumente	23
3.1.1 Grenzen und Unsicherheiten der Berechnung der Partikelmassenkonzentrationen... 24	
3.2 Auswertung der AMS-Messdaten	25
3.2.1 Grenzen und Unsicherheiten der AMS-Datenauswertung	25
3.3 Identifizierung einzelner Aerosoltypen organischen Aerosols mittels Positiver Matrix Faktorisierung	26
3.3.1 Unsicherheit der PMF-Ergebnisse.....	27
3.4 Auswertung der CIMS-Messdaten	28
3.4.1 Grenzen und Unsicherheiten der CIMS-Datenauswertung	28
4 Entwicklung eines durch online-Messungen gesteuerten Sammlers zum separaten Sammeln von Aerosolen aus verschiedenen Quellen	30
4.1 Stand der Forschung	30
4.2 Konzipierung des Sammlers.....	32
4.3 Aufbau des AERTRACC-Sammlers	33
4.4 Software zur Steuerung des AERTRACC-Sammlers.....	34

4.5	Probenträger – Auswahl und Handhabung.....	36
4.5.1	Filter zum Sammeln der Partikelphase	36
4.5.2	Thermodesorptionsröhrchen zum Sammeln der Gasphase	37
4.6	Analyse der Probenträger	38
4.7	Charakterisierung des Systems	39
4.7.1	Partikeltransporteffizienz.....	39
4.7.2	Zeitversatz zwischen Aerosolmessung und -sammlung	39
4.8	Einsatz des AERTRACC-Sammlers im Feld.....	40
4.8.1	Messaufbau und Durchführung	41
4.8.2	Charakterisierung des gemessenen Aerosols	41
4.8.3	Analyse der Filterproben und Thermodesorptionsröhrchen.....	44
4.8.4	Bewertung der gewählten Sammelkriterien.....	47
4.9	Diskussion	52
5	Charakterisierung der Emissionen aus Kochvorgängen.....	54
5.1	Stand der Forschung	54
5.2	Laboruntersuchungen von Kochemissionen.....	56
5.2.1	Beschreibung der Messreihe und des Messaufbaus	56
5.2.2	Besonderheiten bei der Datenauswertung.....	59
5.2.3	Dichte und RIE-Werte für AMS-Organik zur Berechnung der PM ₁ -Konzentration aus den AMS-Messungen	59
5.2.4	Untersuchung der Emissionsdynamik.....	62
5.2.5	Charakterisierung der Partikelgrößenverteilungen	66
5.2.6	Emissionsfaktoren – eine integrale Emissionsbetrachtung	73
5.2.7	Filteranalyse mittels Iodid-CIMS	75
5.2.8	Chemische Charakterisierung der Kochemissionspartikel mittels AMS	80
5.3	Untersuchung der Emissionen von Weihnachtsmärkten	92
5.3.1	Messtandorte	92
5.3.2	Besonderheiten bei der Datenanalyse.....	93
5.3.3	Untersuchung der Emissionen der Weihnachtsmärkte	93
5.3.4	PMF-Analyse der AMS-Organikdaten	98
5.3.5	Anwendung der Emissionsfaktoren aus den Labormessungen auf die Weihnachtsmarktdaten	102
5.4	Diskussion und Einordnung der Messergebnisse	103
6	Filtereffizienz verschiedener Haushaltsstoffe zur Verwendung in selbsthergestellten Atemmasken in Abhängigkeit unterschiedlicher Einflüsse.....	108
6.1	Stand der Forschung	108

6.2	Beschreibung der Messreihe und des Messaufbaus	110
6.2.1	Apparativer CPC-Aufbau	110
6.2.2	Messdurchführung und Auswertung für den CPC-Aufbau	111
6.2.3	Apparativer SMPS-OPC-Aufbau	113
6.2.4	Messdurchführung und Auswertung für den SMPS-OPC-Aufbau	113
6.2.5	Untersuchte Materialien und Masken	115
6.2.6	Messung des Druckabfalls.....	116
6.3	Filtereffizienz verschiedener Haushaltsmaterialien	116
6.3.1	Abhängigkeit der Filtereffizienz von der Partikelgröße für verschiedene Materialien 116	
6.3.2	Einfluss der Anströmgeschwindigkeit und Lagenanzahl auf die Filtereffizienz und den Druckabfall	119
6.3.3	Beurteilung der Güte eines Filtermaterials anhand des Filterqualitätsfaktors	121
6.3.4	Einfluss der Fadenzahl und Materialdichte auf die Filtereffizienz	122
6.3.5	Einfluss der elektrostatischen Abscheidung auf die Filtereffizienz.....	122
6.3.6	Einfluss des Sitzes der Masken auf die Filtereffizienz.....	124
6.4	Diskussion und Einordnung der Messergebnisse	125
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	127
	Abkürzungsverzeichnis.....	133
	Anhang – Ergänzende Abbildungen und Tabellen.....	135
	Literaturverzeichnis	164
	Publikationen in Fachzeitschriften.....	187
	Konferenzbeiträge	187

1 Einleitung

Die Untersuchung von Aerosolen in der Atmosphäre ist aufgrund des Einflusses auf die Luftqualität und Gesundheit der Menschen sowie das Erdklima ein relevantes Forschungsthema (IPCC, 2021; WHO, 2021b). Viele Zusammenhänge und Auswirkungen sind noch unvollständig erforscht und erfordern eine weitere Untersuchung von chemischen und physikalischen Eigenschaften der Aerosole, ein besseres Verständnis von Quellemissionen sowie von Bildungs- und Transformationsprozessen in der Atmosphäre.

Die Beeinträchtigung der menschlichen Gesundheit durch Aerosolpartikel kann durch direkte Übertragung von Krankheitserregern erfolgen, d. h. Bakterien, Viren und Pilzen, und durch Einatmen gesundheitsschädlicher Substanzen, die gesundheitliche Beeinträchtigungen hervorrufen. Emittenten von potentiellen Krankheitserregern und gesundheitsschädlichen Substanzen sind allgegenwärtig, einschließlich des Menschen selbst, der z. B. Erreger über Aerosolpartikel übertragen kann. Die gesundheitliche Gefahr hängt hierbei unter anderem von der inhalierten Dosis und Dauer der Exposition ab. Die hervorgerufenen Krankheiten lassen sich in Infektionskrankheiten, wie Tuberkulose und virale Infekte verschiedenster Art, Atemwegserkrankungen, wie Asthma und Pneumonitis, und Krebs einteilen (Srikanth et al., 2008). Des Weiteren können auch Allergien ausgelöst werden (Shiraiwa et al., 2017).

Durch die zunehmende Luftverschmutzung mit steigenden Partikel- und Spurengaskonzentrationen, wie Ozon und Stickoxide, nimmt sowohl die Zahl der Erkrankungen sowie die Sterblichkeit zu. Auch hier hängen die Auswirkungen von der Konzentration und Zusammensetzung des Aerosols ab. Hierbei ist es eine Herausforderung, bei der häufig chemisch komplexen sowie zeitlich und örtlich variablen Zusammensetzung der Aerosolpartikel die Auswirkungen abzuschätzen. Eingeatmete Schadstoffe können zu erhöhtem oxidativen Stress führen, der wiederum verschiedene Atemwegserkrankungen und Krebs auslösen kann (Shiraiwa et al., 2017; Xu et al., 2022). Etwa 4,3 Millionen Tode jährlich weltweit sind auf Luftverschmutzung durch zu hohe $PM_{2,5}$ -Konzentrationen (engl. *particulate matter*, Masse der Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser kleiner $2,5 \mu m$) und Ozonkonzentrationen zurückzuführen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass weltweit über die Hälfte der Bevölkerung in einem urbanen Umfeld lebt, wo eine hohe Dichte anthropogener Emissionsquellen häufig zu einer schlechten Luftqualität führt. Laut GBD (engl. *Global Burden of Disease Study*) liegt Luftverschmutzung auf Platz 5 der Sterblichkeitsrisiken (Cohen et al., 2017; Lelieveld, 2017).

In dieser Arbeit wurde die Untersuchung von Aerosolen mit Bezug auf gesundheitliche Relevanz aus drei unterschiedlichen Perspektiven durchgeführt: der Verbesserung der Aerosolprobenahme zum gezielten Sammeln einzelner Aerosolarten aus unterschiedlichen Quellen separat voneinander, die Charakterisierung von Emissionen aus Kochaktivitäten als eine gesundheitsrelevante Aerosolart und eine systematische Untersuchung verschiedener Materialien zur Eignung als Masken zum Schutz vor Aerosolpartikeln. Auf diese drei Thematiken wird im Folgenden separat eingegangen.

Die Untersuchung von Aerosolen verschiedener Quellen stellt hohe Anforderungen an die Analytik, die nur unzureichend mit einzelnen Instrumenten erfüllt werden können. Für eine detaillierte chemische Charakterisierung werden in der Regel offline-Instrumente eingesetzt, d. h. es wird zunächst das Aerosol gesammelt und anschließend analysiert. Dieses Vorgehen ermöglicht eine Identifikation einzelner Substanzen, jedoch zu Lasten der zeitlichen Auflösung, welche durch die Sammelzeit für die notwendige Probemenge bestimmt wird. Dadurch können identifizierte Substanzen nur eingeschränkt einzelnen Quellen oder Aerosolarten zugeordnet werden, da während

dem Sammelzeitraum durch z. B. Windrichtungswechsel verschiedene Aerosolarten auf der gleichen Probe gesammelt werden könnten. Dagegen können mit online-Messinstrumenten in Echtzeit dynamische Prozesse und zeitlich eng begrenzte Emissionen untersucht werden, jedoch häufig mit eingeschränkten Möglichkeiten zur Identifikation einzelner Substanzen (Hallquist et al., 2009; Heard, 2006; Parshintsev und Hyötyläinen, 2015).

Um die Vorteile beider Messansätze miteinander zu kombinieren, bzw. ihre Nachteile zu umgehen, wurde in dieser Arbeit der AERTRACC-Sammler (engl. *AERosol and TRACe gas Collector*) entwickelt, der basierend auf online-Messdaten verschiedene Aerosolarten getrennt auf separaten Probenträgern sammelt, die anschließend offline analysiert werden können. Hierbei werden für die einzelnen Aerosolarten Sammelbedingungen definiert, die kontinuierlich mit den online-Messdaten des mobilen Aerosolforschungslabors MoLa abgeglichen werden. Basierend auf der Auswertung wird der Sammelprozess automatisch gesteuert. Die Partikel- und Gasphase wird auf Filtern und Thermodesorptionsröhrchen gesammelt, die in dieser Arbeit mit dem Iodid-CIMS (engl. *chemical ionization mass spectrometry*) mit thermischer Desorption als Probenzuführungsmethode analysiert wurden. Der Aufbau, die Funktionsweise und der Einsatz dieses Sammlers im Feld werden in Kapitel 4 beschrieben.

Einen wesentlichen Teil ihrer Zeit verbringen die meisten Menschen in Innenräumen und sind damit über lange Zeiträume den dortigen Aerosolen ausgesetzt (Goldstein et al., 2021; Liu et al., 2022). Die Zusammensetzung dieser Aerosole ist eine Mischung aus atmosphärischem Aerosol, das in die Innenräume z. B. durch Lüften gelangt, sowie dem Aerosol, das dort durch verschiedene Quellen emittiert wird. Solche sind unter anderem Putzen, Staubsaugen, Rauchen sowie Ausdünstungen aus Möbeln, Baumaterialien und ähnlichem (Marval und Tronville, 2022). Einen der wichtigsten Beiträge zum Aerosol in Innenräumen, aber auch mit substantiellem Beitrag zum atmosphärischen Aerosol, liefert das Kochen (Abdullahi et al., 2013). Hierbei handelt es sich um eine komplexe Emissionsquelle mit einer hohen Vielfalt, aber auch hohen Dynamik und hohen Unterschieden in den Konzentrationen der emittierten Substanzen, die vor allem von den verwendeten Zutaten und der Zubereitungsart abhängig sind (Abdullahi et al., 2013; Marc et al., 2018; Zhang et al., 2010).

Um die Auswirkungen dieser Emissionen auf ihren Beitrag zur Luftverschmutzung besser zu verstehen und damit eine Grundlage zum Verständnis ihres Einflusses auf die Gesundheit zu legen, wurden in dieser Arbeit in einer Labormessreihe Emissionen aus der Zubereitung 19 verschiedener Gerichte mit unterschiedlichen Zutaten und Zubereitungsarten systematisch analysiert (Kapitel 5). Während der Zubereitung wurden die chemischen und physikalischen Eigenschaften der emittierten Aerosolpartikel in Echtzeit mit MoLa analysiert und zusätzlich Filterproben gesammelt. Anhand der Daten wurde die Emissionsdynamik für unterschiedliche Messgrößen untersucht, darunter auch für die Partikelgrößenverteilungen, und Emissionsfaktoren für die einzelnen Gerichte zur Bestimmung der Gesamtemissionen ermittelt. Die Zusammensetzung der Aerosolpartikel wurde mithilfe des HR-ToF-AMS (engl. *high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer*, DeCarlo et al., 2006) in Echtzeit und der Filteranalyse mittels Iodid-CIMS charakterisiert (Lee et al., 2014; Lopez-Hilfiker et al., 2014). Weiterhin wurden Messungen auf Weihnachtsmärkten in Ingelheim und Bingen durchgeführt, um Emissionen aus Kochaktivitäten unter atmosphärischen Bedingungen zu untersuchen. Zur Identifizierung verschiedener Aerosolbeiträge wurden die Daten mittels eines mathematischen Algorithmus, der Positiven Matrix Faktorisierung (PMF), analysiert. Darüber hinaus wurde anhand der Weihnachtsmarktmessungen überprüft, ob mittels der in den Labormessungen ermittelten Emissionsfaktoren die während des Weihnachtsmarkts in Bingen gemessenen Konzentrationen reproduziert werden können. Die Ergebnisse dieser umfangreichen Messungen werden in Kapitel 5 präsentiert.

Eine besondere Klasse gesundheitsrelevanter (Innenraum-)Aerosole stellen Krankheitserreger wie Bakterien und Viren dar, die durch die COVID-19-Pandemie (engl. *coronavirus disease 2019*) in den Fokus von Öffentlichkeit und Forschung gelangten. COVID-19 wird verursacht durch das Virus SARS-CoV-2 (engl. *severe acute respiratory syndrome coronavirus type 2*), für das die mittlerweile bestätigte Vermutung bestand, dass es sich über Aerosolpartikel überträgt. Daher wurde das Tragen von Masken als eine der Maßnahmen zum Schutz vor Infektionen beschlossen. Masken sollen durch Abscheidung von virushaltigen Partikeln in der Atemluft die freigesetzte Viruslast reduzieren und so Infektionen vermeiden oder zumindest durch eine verringerte Viruslast zu einem mildereren Krankheitsverlauf führen (Wang et al., 2021; WHO, 2020, 2021a). Durch den hohen Bedarf an medizinischen Masken entstand zu Beginn der Pandemie eine Knappheit an Masken, sodass zunächst ein Teil der Masken aus zur Verfügung stehenden Haushaltsmaterialien selbst angefertigt wurde.

Zu diesem Zeitpunkt gab es nur wenige belastbare Informationen zur Eignung von Haushaltsmaterialien als Maskenmaterial zum Schutz vor Aerosolpartikeln. Aufgrund der hohen Aktualität und Relevanz sowie der geeigneten verfügbaren Instrumentation und Expertise wurden alle anderen Forschungsarbeiten unterbrochen und eine breitangelegte Messreihe mit 44 unterschiedlichen Haushaltsmaterialien und 4 kommerziellen Masken durchgeführt. Hierbei wurden die Filtereffizienz und der Druckabfall in Abhängigkeit unterschiedlicher äußerer Parameter untersucht. Die Anforderungen an eine Maske zum Schutz vor Infektionen mit einem guten Sitz im Gesicht sowie der Abscheidung von Partikeln im Bereich von 10 nm bis zu 1000 µm wurde mit Messungen im relevanten Größenbereich von 30 nm bis zu 10 µm berücksichtigt (Bake et al., 2019; Lawrence et al., 2006). Als Parameter wurden die Partikelgröße, Anströmgeschwindigkeit, die Lagenanzahl, die Lochgröße im Material stellvertretend für einen guten Sitz im Gesicht sowie die elektrische Ladung der Partikel variiert. Die durchgeführten Messungen und Ergebnisse sind in Kapitel 6 vorgestellt.

Im Folgenden werden zunächst relevante Grundlagen der Aerosolforschung und instrumentellen Aerosolanalytik vorgestellt (Kapitel 2). Eine Zusammenfassung der durchgeführten Untersuchungen und Ergebnisse befindet sich in Kapitel 7.

2 Theoretische und methodische Grundlagen der Aerosolforschung

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten Grundlagen über Aerosole, ihre Auswirkungen auf Klima und Gesundheit, Mechanismen zur Partikelabscheidung, die relevant für die Filtration von Partikeln und die Partikelprobenahme sind, vorgestellt. Weiterhin werden die Grundlagen der instrumentellen Aerosolanalytik und die Funktionsweise einzelner für diese Arbeit besonders relevanter Messinstrumente erklärt.

2.1 Atmosphärisches Aerosol: Quellen, Prozesse und Auswirkungen

Atmosphärische Aerosole sind Dispersionen von Partikeln, fest oder flüssig, in der Umgebungsluft, mit Auswirkungen auf Luftqualität, Klima und Gesundheit. Die Größe der Partikel liegt in einem Größenbereich von ca. 0,002 bis über 100 µm Durchmesser und umspannt damit mehr als fünf Größenordnungen. Diese Partikel können abhängig von ihrer Größe über verschieden lange Zeiträume, von Sekunden bis hin zu Wochen, in der Atmosphäre verbleiben. Aerosole werden von einer Vielzahl an Quellen emittiert und durchlaufen in der Atmosphäre unterschiedliche physikalische und chemische Prozesse, sodass sie räumlich und zeitlich sehr variabel sind (Hinds, 1999).

2.1.1 Quellen und Bildungsprozesse

Quellen für Aerosolpartikel können natürlicher oder anthropogener Art sein. Natürliche Quellen sind Wüsten, Ozeane, Vulkane sowie Flora und Fauna. Unter anderem werden Mineralstaub, Seesalz und Bioaerosole, wie Pollen, Bakterien und Pflanzenpartikel, emittiert. Anthropogene Aerosolquellen sind unter anderem die Verbrennung fossiler Brennstoffe und Biomasse sowie Hochtemperatur-Prozesse und mechanische Prozesse wie landwirtschaftliche Aktivitäten. Die Emissionen bestehen dabei aus Ruß, organischen sowie anorganischen Verbindungen, wie Nitrat, Sulfat, Ammonium und Wasser (Colbeck und Lazaridis, 2014). Der Massenanteil anthropogener Aerosolpartikel liegt global bei unter 10% bis 50%, kann jedoch auf lokaler Ebene höher ausfallen, z. B. in der Nähe von Emissionsquellen. Neben den Aerosolpartikeln werden auch gasförmige Substanzen emittiert, sogenannte *volatile organic compounds* (VOCs), die eine Quelle für Aerosolpartikel sein können. Ein Großteil der VOCs wird dabei von Pflanzen freigesetzt.

Es wird zwischen primären und sekundären Aerosolpartikeln unterschieden. Primäre Aerosolpartikel werden direkt von der Quelle in die Atmosphäre emittiert, während sekundäre Aerosolpartikel nach chemischen Reaktionen in der Gasphase entstehen. Hierbei werden neue Partikel gebildet oder Gase auf bereits bestehende Partikel abgeschieden (engl. *gas-to-particle conversion*). Ein wesentlicher Anteil der Aerosolpartikel, sowohl anthropogen als auch natürlich, ist sekundären Ursprungs.

Eine Größe, die das Verhalten von Aerosolpartikeln maßgeblich beeinflusst, ist die Partikelgröße. Sie verändert sich dynamisch durch unterschiedliche Prozesse in der Atmosphäre, durch die die Partikel anwachsen oder schrumpfen können. Das Wachstum von Partikeln findet durch Kondensation von Dämpfen in der Atmosphäre auf bestehende Partikel und durch Koagulation der Partikel miteinander statt. Durch Verdampfen von Substanzen können die Partikel auch wieder schrumpfen. Insgesamt ist die Änderung der Partikelgröße als dynamischer Vorgang zu betrachten (Hinds, 1999). Die unterschiedlichen Prozesse und Quellen mit Einfluss auf die Partikelanzahl- und Volumengrößenverteilungen sind in Abbildung 1 dargestellt.

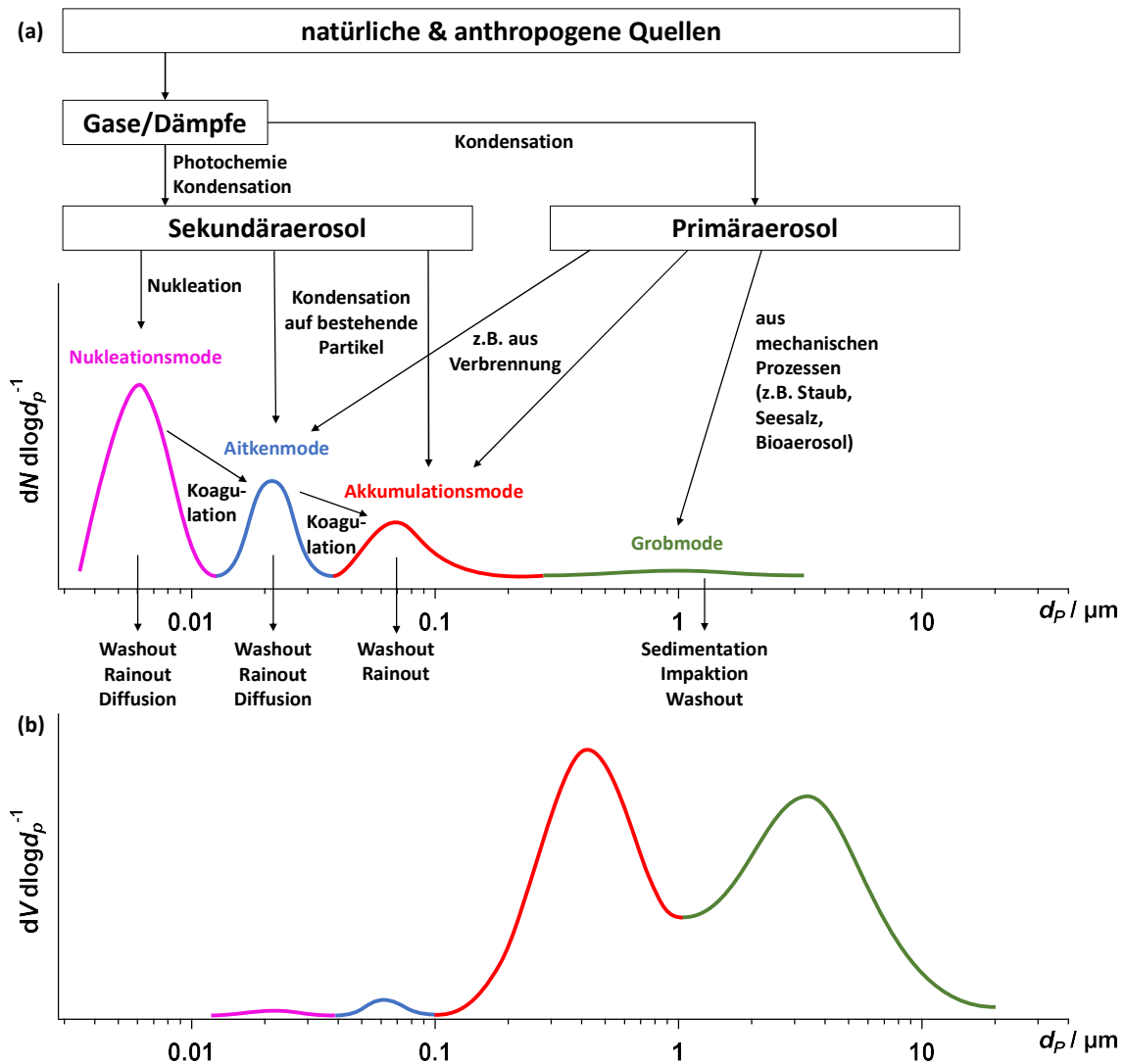


Abbildung 1: Quellen sowie Bildungs- und Entfernungsprozesse atmosphärischer Aerosolpartikel und die resultierende schematische (a) Partikelanzahl- und (b) Volumengrößenverteilung (in Anlehnung an Colbeck und Lazaridis, 2014).

Die Art der Emissionen und nachfolgende Prozesse bestimmen die Partikelgröße, die unterschiedlichen Partikelmoden zugeordnet werden kann. Zur Nukleationsmode gehören Partikel mit Modendurchmesser von etwa 12 nm, die durch Bildung neuer Partikel aus Gasmolekülen bzw. übersättigten Gasen entstehen. Quellen sind hierbei z. B. Verbrennungsprozesse. Dabei herrschen in Quellnähe sehr hohe Anzahlkonzentrationen, die jedoch durch Koagulation schnell abnehmen. Die Aitkenmode schließt Partikel mit Modendurchmesser von etwa 40 nm ein, die nach der Nukleation durch Kondensation von Dämpfen und durch Koagulation angewachsen sind. Der Modendurchmesser der Akkumulationsmode liegt bei ungefähr 80 nm. Diese Partikel entstehen durch Koagulation kleinerer Partikel sowie weiterer Kondensation von Dämpfen auf bestehende Partikel. Sie stammen meist aus Verbrennungsprozessen und sekundärem Aerosol, das durch photochemische Prozesse entstanden ist. Namensgebend ist hierbei die Akkumulation der Partikel in der Atmosphäre aufgrund wenig effektiver Abscheideprozesse für diese Partikelgröße. Für die bisher genannten Moden sind auch die Emissionen von Gasen relevant, da sie Vorläufer zur Bildung von sekundären Aerosolpartikeln sind. Partikel der Grobmode weisen einen Modendurchmesser von etwa 1 μm auf und werden hauptsächlich durch mechanische Prozesse erzeugt und emittiert, anthropogen z. B. aus Landwirtschaft oder Minenbetrieb, oder natürlich z. B. als Seesalz aus der

Gischt und resuspendiertem Mineralstaub. Hier gibt es nur einen geringen Massenaustausch mit den vorhergehenden Moden (Colbeck und Lazaridis, 2014; Hinds, 1999).

Vor allem Partikel der Grobmode werden durch Impaktion auf Oberflächen und durch Sedimentation abgeschieden sowie durch Niederschlag ausgewaschen (engl. *washout*). Kleinere Partikel werden vorwiegend durch Diffusion abgeschieden oder dienen nach Koagulation zu größeren Partikeln als Nukleationskeime für Regentropfen sowie als Eiskeime und werden durch Niederschlag abgeschieden (engl. *rainout*) (Hinds, 1999).

Der Hauptanteil der Partikelmasse befindet sich in der Akkumulations- und Grobmode (Abbildung 1b). Das Verhältnis variiert abhängig von den umliegenden Emissionsquellen und vorherrschenden atmosphärischen Bedingungen. Zur Gesamtpartikelanzahl und -oberfläche tragen hauptsächlich die Partikel der Nukleations- und Aitkenmode bei.

Partikel bis 100 nm Durchmesser werden als ultrafeine Partikel (UFP) bezeichnet, die zunehmend Forschungsinteresse wecken, da diese Partikel tief in die Lunge eindringen und sich hierdurch besonders negativ auf die Gesundheit auswirken können (Baron et al., 2011). Für Grenzwerte und Messnetzwerke relevante Größen sind die Partikelfraktionen $PM_{2,5}$ und PM_{10} , die die Massenkonzentration aller Partikel mit aerodynamischen Durchmesser kleiner 2,5 μm bzw. 10 μm umfassen (Colbeck und Lazaridis, 2014).

Neben der Untersuchung von atmosphärischen Aerosolpartikeln rücken Aerosole in Innenräumen in den Fokus der Forschung, da die meisten Menschen einen Großteil ihrer Zeit dort verbringen und damit über lange Zeiträume diesen Aerosolen ausgesetzt sein können (Marval und Tronville, 2022; Marć et al., 2018). Das Innenraum-Aerosol stammt aus verschiedenen Quellen, dem Eindringen von atmosphärischem Aerosol von außen nach innen, der Ausgasung von Baumaterialien, Möbeln und ähnlichem, und aus menschlichen Aktivitäten wie Kochen, Putzen und Rauchen. Dabei kann es auch zur Bildung von sekundären Aerosolpartikeln kommen (Abbatt und Wang, 2020; Goldstein et al., 2021; Liu et al., 2022). Durch verschiedene Aktivitäten im Innenraum können die Aerosolkonzentrationen in den Innenräumen über denen in der Außenluft liegen, sodass Innenraum-Aerosole zusammen mit den langen Expositionszeiten eine hohe gesundheitliche Relevanz haben (Goldstein et al., 2021; Marval und Tronville, 2022). Die Zusammensetzung ist dabei sehr komplex aufgrund der verschiedenen Quellen und Innenraumaktivitäten, die zum Innenraum-Aerosol beitragen. Einige relevante Stoffklassen sind hierbei Terpene, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Alkohole, Phthalate, Fettsäuren und Isoprene. Von außen können troposphärisches Ozon und Stickoxide eindringen, die wiederum mit VOCs reagieren können (Abbatt und Wang, 2020; Goldstein et al., 2021; Marć et al., 2018).

2.1.2 Partikelabscheidemechanismen

Die Abscheidung von Partikeln auf Oberflächen erfolgt abhängig von Partikelgröße und anderen Gegebenheiten durch verschiedene Mechanismen. Die nachfolgend beschriebenen Prozesse gelten für die Filtration von Aerosolpartikeln, in Transportleitungen bei der Probenahme oder in der Lunge beim Einatmen von Aerosolen. Im Folgenden werden die relevantesten Mechanismen vorgestellt.

Abscheidung durch Interzeption erfolgt, wenn ein Partikel einer Stromlinie um z. B. eine Filterfaser folgt und der Abstand zwischen der Stromlinie und der Faser kleiner als der Partikelradius ist, sodass das Partikel die Faser berührt und an ihr haften bleibt. Die Impaktion von Partikeln auf Oberflächen beruht auf der Trägheit der Partikel, die einer Stromlinie um eine Faser herum nicht folgen können und auf die Faser treffen. Die Abscheidung durch Sedimentation erfolgt aufgrund der

Gravitationskraft. Diese bewirkt eine nach unten gerichtete Bewegung der Partikel bis zum Auftreffen auf eine Oberfläche. Dieser Effekt trägt meist wenig zur Abscheidung der Partikel in Filtern bei. Die Diffusion von Partikeln beruht auf der Brownschen Bewegung und führt zu einem zufälligen Abweichen der Partikel von der Stromlinie und dem Auftreffen auf eine Oberfläche. Weiterhin können Partikel durch elektrostatische Aufladung abgeschieden werden. Hierbei weisen Partikel und Oberfläche entweder gegensätzliche Ladungen auf oder nur einer der beiden ist geladen und der andere neutral, sodass durch das elektrische Feld des einen ein Dipol beim anderen induziert wird und sich daraus eine Anziehung ergibt.

Die Größenabhängigkeit dieser Effekte ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Die Effizienz dieser Mechanismen hängt maßgeblich von der Partikelgröße, der Anströmgeschwindigkeit, der Ladung und den Eigenschaften des Filters ab. Die Abscheidung großer Partikel beruht vor allem auf Interzeption, Impaktion und Sedimentation. Kleine Partikel werden vorwiegend durch Diffusion abgeschieden. Die elektrostatische Abscheidung ist ebenfalls für kleine Partikel effizienter, hängt aber auch von der Ladung des Partikels und der Oberfläche ab.

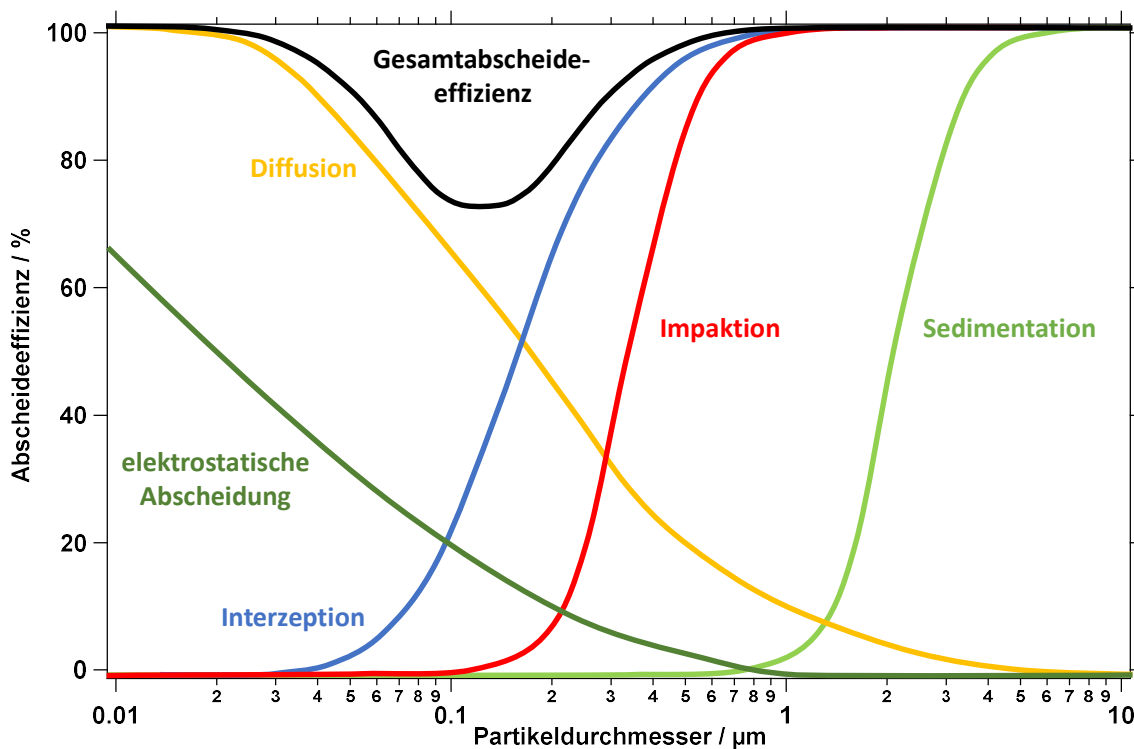


Abbildung 2: Effizienz verschiedener Abscheidemechanismen und die resultierende Gesamtabseideeffizienz in Abhängigkeit von der Partikelgröße (angelehnt an Hinds, 1999).

Die resultierende Gesamtabseideeffizienz E_{Ges} ergibt sich aus der Kombination aller Abscheidemechanismen (Gleichung 2-1), wobei abhängig von der Partikelgröße d_p , Anströmgeschwindigkeit v und Ladung q einzelne Mechanismen dominieren können. Hierbei ist E_{IZ} die Abscheideeffizienz durch Interzeption, E_I durch Impaktion, E_D durch Diffusion, E_G durch Gravitation und E_{ES} durch elektrostatische Abscheidung.

$$E_{Ges} = 1 - [(1 - E_{IZ}(d_p)) \cdot (1 - E_I(d_p, v)) \cdot (1 - E_D(d_p, v)) \cdot (1 - E_G(d_p, v)) \cdot (1 - E_{ES}(d_p, v, q))] \quad 2-1$$

Im Allgemeinen ergibt sich für Partikel der Akkumulationsmode ein Minimum der Effizienz, das im Bereich von 0,05 – 0,5 μm Durchmesser liegt. Hier sind die Partikel zu groß, um effizient durch

Diffusion und elektrostatische Abscheidung entfernt zu werden, aber zu klein für eine effiziente Abscheidung durch Impaktion, Interzeption und Sedimentation.

Neben der Partikelgröße beeinflusst auch die Anströmgeschwindigkeit des Aerosols auf den Filter die Effizienz der Abscheidemechanismen und damit auch die Position des Minimums der Abscheidekurve. Die Abscheidung durch Impaktion nimmt mit der Anströmgeschwindigkeit zu, während Diffusion, elektrostatische Abscheidung und Sedimentation bei kleinen Anströmgeschwindigkeiten effektiver sind. Die Interzeption ist unabhängig von der Anströmgeschwindigkeit. Allgemein gilt, je kleiner die Anströmgeschwindigkeit, umso mehr verschiebt sich das Minimum zu größeren Partikeldurchmessern.

Weiterhin relevant, vor allem beim Sammeln von Partikeln auf Filtern, ist der Druckabfall der Luft am Filter. Dieser entsteht durch den Luftwiderstand an den einzelnen Fasern und ist dabei proportional zur Materialdicke und Anströmgeschwindigkeit und antiproportional zur Faserdicke (Hinds, 1999).

2.1.3 Auswirkungen auf Klima und Gesundheit

Aerosole beeinflussen auf unterschiedliche Weise das Klima auf der Erde. Sie verändern die Strahlungsbilanz sowie die Wolkenbildung und -eigenschaften und damit letztendlich den Strahlungsantrieb. Es wird davon ausgegangen, dass diese Effekte zusammen einen negativen Beitrag zur Energiebilanz der Erde leisten und damit bisher die Erderwärmung um einen Teil gemildert haben (IPCC, 2021).

Die Aerosolpartikel beeinflussen direkt die Strahlungsbilanz der Erde, da eintreffende Strahlung an ihnen gestreut, reflektiert und ggfs. von ihnen absorbiert wird. Einen indirekten Effekt auf das Klima haben sie, indem sie als Wolkenkondensationskeime fungieren, aus welchen Wolkentropfen entstehen. Dadurch erhöht sich die Tröpfchenanzahlkonzentration in den Wolken. Bei gleichem Wassergehalt der Wolke führt dies zu kleineren Tropfen, sodass die Wolken optisch dichter sind und damit eine höhere Wolkenalbedo aufweisen. Weiterhin wird die Niederschlagswahrscheinlichkeit reduziert und die Wolken haben eine längere „Lebensdauer“ (Colbeck und Lazaridis, 2014; Quaas et al., 2009).

Die Informationen über die Wechselwirkung zwischen den Aerosolen und dem Klima weisen eine große Unsicherheit bezüglich des Einflusses auf den Strahlungsantrieb auf, sodass Vorhersagen in Bezug auf Klimaveränderungen nur eingeschränkt möglich sind. Ein Grund hierfür ist, dass die Effekte abhängig von der Partikelgröße, Anzahlkonzentration und chemischen Zusammensetzung sind, die beeinflusst von anthropogenen und natürlichen Quellen zusätzlich ständigen Veränderungen unterliegen (Haapala, 2012).

Neben klimatischen Effekten können Aerosolpartikel einen negativen Einfluss auf die Gesundheit haben, da als Folge von Luftverschmutzung Krankheiten hervorgerufen werden können, und führen laut Berechnung der WHO (*World Health Organization*) zu jährlich 3,3 Millionen vorzeitigen Toden (GBD 2019 Risk Factors Collaborators, 2021). Dabei ist die Sterblichkeit in urbanen Umgebungen um 50% höher gegenüber der in ländlichen Gebieten, da in ersteren aufgrund einer Ballung anthropogener Emissionsquellen die Luftqualität erheblich schlechter sein kann (Lelieveld et al., 2015). Diese gesundheitlichen Auswirkungen sind vor allem Herz-Kreislauf-Erkrankungen, wie Bluthochdruck und Herzrhythmusstörungen, und Atemwegserkrankungen, wie Asthma, Bronchitis und Pneumonitis (Pope et al., 2004; Pope und Dockery, 2006; Vincent, 2010). Ursachen für die Erkrankungen können Substanzen sein, die zur Bildung von freien Radikalen führen. Diese können oxidativen Stress und die Bildung reaktiver sauerstoffhaltiger Spezies auslösen, die wiederum

Entzündungen hervorrufen können (Kreyling et al., 2006). Des Weiteren können Bioaerosole, unter anderem Bakterien, Viren, Pollen und Sporen, Infektionen, Allergien und Atemwegserkrankungen auslösen (Shiraiwa et al., 2017).

Die gesundheitlichen Auswirkungen sind dabei abhängig von der chemischen Aerosolzusammensetzung und der damit verbundenen biologischen Wirksamkeit sowie dem Abscheideort in den Atemwegen. Die Atemwege können in drei Bereiche unterteilt werden, die oberen Atemwege einschließlich Mund, Nase, Rachen und Kehlkopf, dann den Bereich der Luftröhre und Bronchien und zuletzt die Bronchiolen und Alveolen (Vincent, 2010). Die Abscheidung erfolgt gemäß den Mechanismen, wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, und ist abhängig von der Partikelgröße. Die Partikelfractionen werden daher abhängig von ihrer Größe unterteilt in inhalierbar, thorakal und lungengängig. Die inhalierbaren Partikel werden in den oberen Atemwegen abgeschieden und sind in der Regel im Durchmesser größer 10 μm . Kleinere Partikel können tiefer eingeatmet werden und bis zur Luftröhre und den Bronchien gelangen. Lungengängige Partikel, die bis zu den Bronchiolen und Alveolen gelangen, sind kleiner 1 – 3 μm (Thomas, 2013; Baron et al., 2011).

Die Art und der Grad der Auswirkungen durch eingeatmete Aerosolpartikel ist abhängig von der Konzentration und Dauer der Exposition, der Größe der Partikel und damit dem Depositionsort in den Atemwegen und der Bioaktivität der Substanzen (Baron et al., 2011). Als größte Risikofaktoren für die Gesundheit gelten Partikel der $\text{PM}_{2,5}$ -Fraktion, darunter besonders die PAK sowie troposphärisches Ozon und Stickoxide (Lelieveld, 2017; Shiraiwa et al., 2017). Zunehmend im Fokus der Wissenschaft liegen UFP, die aufgrund ihrer Größe besonders tief in die Lunge eindringen können. Gegenüber größeren Partikeln weisen sie eine deutlich größere Oberfläche auf und rufen stärkere Reaktionen bzw. Entzündungen hervor als größere Partikel mit der gleichen Gesamtmasse. Zudem können sie über die Lunge hinaus im Körper zu anderen Organen transportiert werden (Marval und Tronville, 2022).

Durch die zunehmende Dauer, die Menschen in Innenräumen verbringen, rücken Innenraum-Aerosole und ihre gesundheitlichen Auswirkungen immer mehr in den Fokus der Forschung. Diese bestehen aus einer Mischung von Bioaerosolen, darunter Pilze, Bakterien und Viren, und nicht-biologischen Substanzen aus der Außenluft, von z. B. Verbrennungsprozessen und Innenraumaktivitäten wie Kochen und Putzen.

Um die Luftverschmutzung zu überwachen und zu vermindern, gibt es gesetzliche Grenzwerte für PM und einige Spurengase. In Deutschland gilt für PM_{10} , der inhalierbaren Partikelfraktion, als Jahresgrenzwert eine Konzentration von $40 \mu\text{g m}^{-3}$ und für $\text{PM}_{2,5}$, der lungengängigen Partikelfraktion, eine Konzentration von $25 \mu\text{g m}^{-3}$ (Umweltbundesamt, 2022). Die empfohlenen Werte der WHO sind mit $15 \mu\text{g m}^{-3}$ (PM_{10}) und $5 \mu\text{g m}^{-3}$ ($\text{PM}_{2,5}$) nochmals strenger (WHO, 2021b). Über 90% der Bevölkerung lebt jedoch in Gebieten, in welchen eine $\text{PM}_{2,5}$ -Grenze von $10 \mu\text{g m}^{-3}$ überschritten wird (Lelieveld, 2017). Für Stickstoffdioxid liegt der Jahresgrenzwert bei $10 \mu\text{g m}^{-3}$ und für Ozon der maximale 8-Stunden-Grenzwert bei $100 \mu\text{g/m}^3$.

2.2 Instrumentelle Aerosolanalytik

Die Charakterisierung von Aerosolen ist durch die Vielzahl relevanter Messgrößen anspruchsvoll. Neben der komplexen chemischen Zusammensetzung, auch innerhalb einzelner Partikel, sind Aerosolpartikel gekennzeichnet durch Größen wie Anzahl- und Massenkonzentration, Partikelgrößenverteilung, Form, Morphologie und Phase. Ausgehend davon wurden verschiedene Messmethoden entwickelt, um die chemische Zusammensetzung von Aerosolbestandteilen sowie ihre physikalischen Eigenschaften zu untersuchen (Forbes, 2020; Johnston und Kerecman, 2019).

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung von Aerosolen in Echtzeit. Im Folgenden wird zunächst auf die wesentlichen Merkmale von online- und offline-Aerosolanalytik eingegangen. Im Weiteren wird das als Messplattform genutzte mobile Aerosolforschungslabor MoLa vorgestellt und auf einzelne Messtechniken, die einen Schwerpunkt in dieser Arbeit darstellen, eingegangen.

2.2.1 Online- und offline-Aerosolanalytik

Im Allgemeinen können Analysemethoden in zwei Kategorien eingeordnet werden, in online- und offline-Methoden. Bei offline-Methoden werden zunächst Aerosolproben gesammelt, die anschließend z. B. im Labor analysiert werden. Bei online-Methoden erfolgt die Analyse des Aerosols in Echtzeit, ohne Sammeln von Proben und in der Regel ohne die Möglichkeit einer z. B. chromatographischen Auftrennung der Probe nach einzelnen Substanzen vor der Analyse (Parshintsev und Hyötyläinen, 2015). Die Wahl der Analysemethode ist abhängig von der Fragestellung und bietet entsprechend unterschiedliche Vor- und Nachteile.

Mithilfe von offline-Analysen können detaillierte Informationen über die gesammelte Probe erhalten werden, da hierbei alle zur Verfügung stehenden analytischen Methoden angewandt werden können. Vor allem mit Filtern können eine Vielzahl an Analysen durchgeführt werden, sodass unterschiedliche Eigenschaften untersucht werden können. Durch Verlängerung von Sammelzeiten können auch bei geringen Umgebungskonzentrationen detaillierte Analysen durchgeführt werden, allerdings zu Lasten der Zeitauflösung. Zur Analyse werden die Analyten vom Probenträger ins Messgerät überführt. Dies kann je nach Filtermedium z. B. über eine Extraktion mittels Lösungsmitteln oder thermische Desorption stattfinden. Je nach Methode ist dies häufig mit höherem Zeitaufwand und Probenverlusten verbunden sowie möglicher Kontamination der Probe durch den zusätzlichen Arbeitsschritt gegenüber der online-Analytik. Problematisch beim Arbeiten mit Proben kann hierbei die Entstehung positiver und negativer Artefakte sein durch unter anderem Verflüchtigung von Substanzen und Reaktion der Analyten mit z. B. Ozon (Hallquist et al., 2009; Heard, 2006; Timkovsky et al., 2015).

Ein wichtiger Vorteil der online-Analyse gegenüber offline-Methoden ist ihre hohe zeitliche Auflösung. Dadurch können zeitliche begrenzte Emissionen, Tagesgänge und allgemein schnelle Veränderungen der chemischen Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften des Aerosols erfasst werden. Dies ist für die Charakterisierung der Emissionsdynamik von Quellen notwendig. Weiterhin kann mit solchen Geräten, die häufig tragbar bzw. transportabel sind, durch mobile Messungen die räumliche Verteilung von Aerosolen untersucht werden. Hierbei entfallen Artefakte durch Probenlagerung und -vorbereitung. Diese Methoden liefern jedoch, gegenüber den offline-Methoden, zumeist weniger detaillierte Informationen zur chemischen Zusammensetzung und anderen Aerosoleigenschaften (Parshintsev und Hyötyläinen, 2015; Pratt und Prather, 2012).

Die Massenspektrometrie (MS) liefert eine große Informationsdichte zusammen mit einer hohen Empfindlichkeit und Genauigkeit und ist daher ein wichtiges Werkzeug für die chemische Analyse

von Aerosolbestandteilen. In Kombination mit verschiedenen Probenzuführungs- und Ionisationstechniken können unterschiedliche Aspekte der chemischen Zusammensetzung sowie möglicher Bildungs- und Reaktionsmechanismen untersucht werden (Forbes, 2020; Johnston und Kerecman, 2019).

Weit verbreitete offline-Methoden in Kombination mit Massenspektrometern nutzen eine vorangehende chromatographische Auftrennung der Analyten, wodurch die Identifizierung und strukturelle Untersuchung einzelner Substanzen deutlich erleichtert wird. Meist wird jedoch nur ein Bruchteil der Analyten identifiziert. Die bekanntesten Techniken sind hierbei GC-MS (engl. *gas chromatography mass spectrometry*) und HPLC-MS (engl. *high performance liquid chromatography mass spectrometry*) (Forbes, 2020).

Die Aerosolmassenspektrometrie (AMS) ist eine weit verbreitete online-Messtechnik zur Einzelpartikel- und Ensembleanalyse von Aerosolpartikeln. Sie liefert die Informationen zur Aerosolzusammensetzung, aber durch starke Fragmentierung sind diese wenig detailliert (Canagaratna et al., 2007). Zur alternierenden Analyse der Gas- und Partikelphase eines Aerosols wurde das FIGAERO-CIMS (engl. *Filter Inlet for Gases and AEROsols chemical ionization mass spectrometer*) entwickelt (Lopez-Hilfiker et al., 2014), welches für online- und offline-Analysen verwendet wird. Aufgrund der sanfteren Ionisation gegenüber dem AMS ist hier eine Identifikation einzelner Substanzen möglich. Das in dieser Arbeit verwendete AMS und FIGAERO-CIMS werden im Kapitel 2.2.3 und 2.2.4 näher erläutert.

Weiterhin gibt es online-Instrumente, die die Massenkonzentration einzelner Substanzen oder Substanzklassen bestimmen können, z. B. von Ruß (engl. *black carbon*, BC) oder PAK, oder Volumenmischungsverhältnisse verschiedener Spurengase, wie CO₂ und NO_x, messen. Ebenso können auch physikalische Eigenschaften, wie die Partikelanzahl- und -massenkonzentration in Echtzeit bestimmt werden.

2.2.2 Das mobile Aerosolforschungslabor MoLa

Das mobile Aerosolforschungslabor MoLa (Abbildung 3), entwickelt am Max-Planck-Institut für Chemie (MPIC), bietet die Möglichkeit, stationäre Messungen mit einfachem und schnellem Standortwechsel sowie mobile Messungen während der Fahrt durchzuführen. Es ist konzipiert zur Untersuchung von physikalischen und chemischen Eigenschaften der Partikel- und Gasphase von bodennahen Aerosolen mit hoher Zeitauflösung (1 s – 1 min), sodass auch dynamische Prozesse erfasst und charakterisiert werden können. Konkrete Einsatzmöglichkeiten sind Kartierungsmessungen zur Messung der räumlichen Verteilung von Schadstoffen (Fachinger et al., 2021), quasi-Lagrange'sche Messung zur Untersuchung von Verdünnungs- und Transformationsprozessen innerhalb eines Luftpakets (von der Weiden-Reinmüller et al., 2014) und stationäre Messungen zur Charakterisierung von Quellemissionen (Diesch et al., 2013; Faber et al., 2015). Eine detaillierte Beschreibung des mobilen Aerosolforschungslabors ist in Drewnick et al. (2012) zu finden.

Eine Vielzahl an Messgrößen kann mit den eingebauten Messinstrumenten gemessen werden. Die Partikelanzahl- und Partikelmassenkonzentration wird für die Fraktionen PM₁, PM_{2,5} und PM₁₀ gemessen sowie die Partikelgrößenverteilung im Durchmesserbereich 5,6 nm – 32 µm unter Verwendung verschiedener Messprinzipien. Eine chemische Charakterisierung der PM₁-Fraktion der Aerosolpartikel erfolgt mittels AMS mit Bestimmung der Massenkonzentrationen von Organik, Ammonium, Chlorid, Nitrat und Sulfat. Des Weiteren wird die Massenkonzentration von BC und PAK, ebenfalls in PM₁, gemessen. In der Gasphase werden Mischungsverhältnisse wichtiger Spurengase

(CO, CO₂, H₂O, O₃, NO_x, NO, NO₂, SO₂) bestimmt. Neben Aerosolmessgrößen werden auch meteorologische Variablen erfasst. Weiterhin wurde ein im Rahmen dieser Arbeit entwickelter Aerosolsammler AERTRACC (Kapitel 4) eingesetzt, der durch Verwendung der MoLa-Messdaten verschiedene Aerosole auf getrennten Probenträgern sammelt. Eine Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Messgeräte findet sich in Tabelle 1.

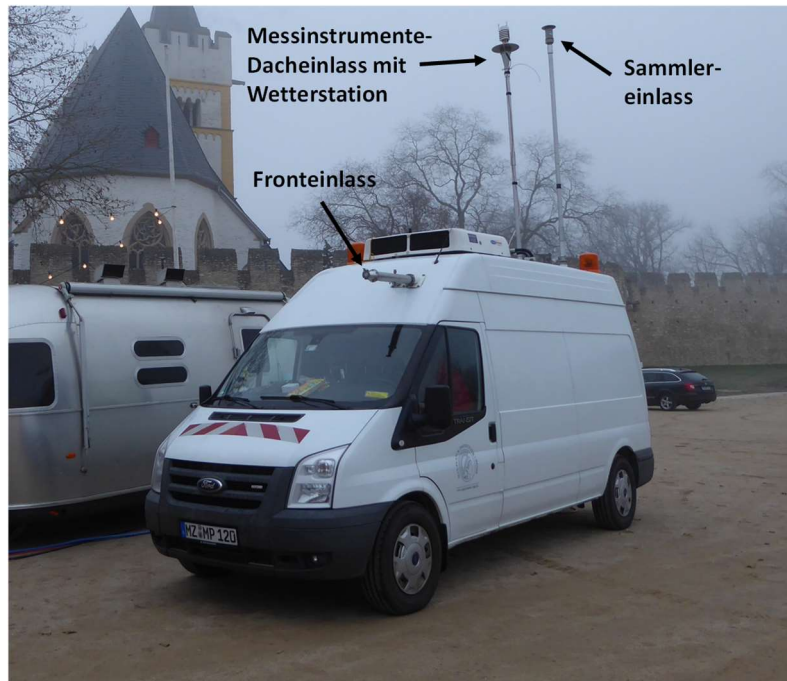


Abbildung 3: Das mobile Aerosolforschungslabor MoLa mit zusätzlichem Einlass für den Betrieb des entwickelten Aerosolsammlers AERTRACC.

Mit den unterschiedlichen Messinstrumenten werden für nicht-sphärische Partikel unterschiedliche Äquivalenzdurchmesser bestimmt, die dem Durchmesser eines sphärischen Partikels gleichen Volumens unter den gleichen Bedingungen entsprechen. Mit dem AMS bei der Flugzeitmessung im Vakuum wird der vakuum-aerodynamische Durchmesser (d_{va}) bestimmt. Weiterhin für diese Arbeit relevant ist der optische Durchmesser (d_{op}) und der Mobilitätsdurchmesser (d_{mob}). Details zur Umrechnung von einem Äquivalenzdurchmesser zu einem anderen finden sich in DeCarlo et al. (2004).

Die Messinstrumente sind in einem Ford Transit mit einem zulässigen Gesamtgewicht von 3,85 t untergebracht, umgebaut für einen Einsatz als mobiles Labor. Für mobile und stationäre Messungen ist eine autonome Stromversorgung über ein an den Fahrzeugmotor gekoppeltes Generatorsystem möglich. Um Kontaminationen durch eigene Abgase zu vermeiden, steht eine Abgasabsaugung zur Verfügung.

Für die Ansaugung des Aerosols stehen zwei Einlässe zur Verfügung, ein Dacheinlass mit bis zu 10 m Höhe für stationäre Messungen und ein Fronteinlass über der Fahrerkabine für mobile Messungen in 2,2 m Höhe. Das Einlasssystem ist für minimale Transportverluste durch Diffusion, Impaktion und Sedimentation ausgelegt, die im für die einzelnen Instrumente relevanten Partikelgrößenbereich unter 10% liegen (von der Weiden et al., 2009). Die Probenahme für Gase erfolgt über einen Teflonschlauch, der parallel zum Einlass für die Partikelmessungen verläuft. Über einen Laptop wird die Datenaufnahme und -anzeige für die Messinstrumente gesteuert. Für das AMS steht ein eigener Rechner für die rechenintensive Datenverarbeitung zur Verfügung.

Tabelle 1: Messinstrumente des MoLa, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, mit Angabe des gemessenen Partikelgrößenbereichs, Messprinzips und Zeitauflösung.

Messgerät	Messgröße	Messprinzip	Größenbereich	Zeitauf- lösung
HR-ToF-AMS ^a	Größenaufgelöste (d_{va}) chemische Zusammen- setzung	Massenspektrome- trische Detektion nach Verdampfung und Elektronenstoßionisa- tion	40 nm – 1 μ m	15 – 30 s
Aethalometer ^b	Massenkonzentration von elementarem Kohlenstoff (BC)	Optische Messung bei bis zu 7 Wellenlängen	10 nm – 1 μ m	1 s
MAAP ^c	Massenkonzentration von elementarem Kohlenstoff (BC)	Optische Messung mit einer Kombination aus Streuungs- und Absorptionsmessung	10 nm – 1 μ m	120 s
PAS ^d	Massenkonzentration oberflächennaher PAK	Photoelektrische Messung nach UV- Ionisation ($\lambda = 222$ nm)	10 nm – 1 μ m	12 s
CPC ^e	Partikelanzahlkonzentration	Streulichtdetektion nach kondensations- basiertem Partikelwachstum	5 nm – 3 μ m	1 s
FMPS ^f	Partikelgrößenverteilung (d_{mob})	Bestimmung der elektrischen Mobilität	5,6 – 560 nm (32 Kanäle)	1 s
OPC ^g	Partikelgrößenverteilung (d_{op})	Optische Messung des Streulichts	0,25 – 32 μ m (31 Kanäle)	6 s
EDM ^h	Partikelmassenkonzentration	Optische Messung des Streulichts, Berechnung aus der Größenverteilung mit empirischen Annahmen	PM ₁ , PM _{2.5} , PM ₁₀	6 s
Airpointer ⁱ	Volumenmischungs- verhältnisse von CO, O ₃ , NO/NO ₂ /NO _x , SO ₂	IR-Absorption (CO), UV-Absorption (O ₃), Chemolumineszenz (NO/NO _x), UV-Fluoreszenz (SO ₂)		4 s
Licor ^j	Volumenmischungs- verhältnisse von CO ₂ und H ₂ O	IR-Absorption		1 s
NOx Monitor ^k	Volumenmischungs- verhältnisse von NO ₂ , NO und NO _x	UV-Absorption		5 s
Wetterstation ^l	Windrichtung und -geschwindigkeit, Niederschlag, Temperatur, Druck, relative Luftfeuchtigkeit	Ultraschallmessung, akustische Detektion, kapazitive und resistive Messung		1 s

Tabelle 1: Messinstrumente des MoLa, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, mit Angabe des gemessenen Partikelgrößenbereichs, Messprinzips und Zeitauflösung (Fortsetzung).

Messgerät	Messgröße	Messprinzip	Größenbereich	Zeitauf- lösung
AERTRACC-Sammler	Separate Sammlung verschiedener Aerosolarten	Trennung der Aerosole basierend auf Sammelbedingungen und Abgleich mit MoLa-Daten	PM ₁ , PM ₁₀	

^aHigh-resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer, Aerodyne Research, Inc., USA.

^bAethalometer, Modell AE33, Magee Scientific, USA.

^cMulti-Angle Absorption Photometer, Carusso Modell 2012, Thermo Electron Corporation, USA.

^dPhotoelektrischer Aerosol-Sensor, EcoChem Modell PAS 2000, Ansyco, Deutschland.

^eWater-based Condensation Particle Counter, Modell 3787, TSI, Inc., USA.

^fFast Mobility Particle Sizer Spectrometer, Modell 3091, TSI, Inc., USA.

^gOptical Particle Counter, Modell 1.109, Grimm Aerosol Technik, Deutschland.

^hEnvironmental Dust Monitor, EDM 180, Grimm Aerosol Technik, Deutschland.

ⁱAirpointer, Recordum Messtechnik GmbH, Österreich.

^jLi-cor, Modell LI-840, LI-COR, Inc., USA.

^kNO₂/NO/NO_x Monitor, Modell 405 nm, 2B Technologies, USA.

^lWetterstation, Modell WTX520, Vaisala, Finnland.

2.2.3 Aerosolmassenspektrometrie

Eine viel verwendete Methode zur online-Analyse von Aerosolpartikeln mittels Einzelpartikel- oder Ensemblemessungen, ist die Aerosolmassenspektrometrie (Canagaratna et al., 2007; Forbes, 2020). In dieser Arbeit wurde das HR-ToF-AMS der Firma Aerodyne, Inc. verwendet (DeCarlo et al., 2006), mit welchem die chemische Zusammensetzung von Aerosolpartikeln quantitativ untersucht werden kann. Mittels der hochaufgelösten Massenspektren ist die Unterscheidung unterschiedlicher Ionen mit gleichem Masse-zu-Ladung-Verhältnis (m/z) möglich.

Das AMS besteht aus dem Einlass, der Flugzeitkammer, einem Verdampfungs- und Ionisationsbereich und dem Massenanalysator mit Detektor (Abbildung 4). Zunächst gelangen die Aerosolpartikel über eine kritische Düse, die einen konstanten Volumenfluss von ca. 0,1 l min⁻¹ gewährleistet, und die aerodynamische Linse in den Hochvakuumbereich des AMS. Das Vakuum im nachfolgenden Bereich wird mithilfe von Turbomolekularpumpen aufrechterhalten. Die aerodynamische Linse fokussiert den Partikelstrahl mit einer Transmission von 100% für eine Partikelgröße von 70 – 500 nm und etwa 50% bei 20 nm und 1 µm (Canagaratna et al., 2007; Zhang et al., 2004). Durch den Eintritt ins Vakuum erfahren die Partikel eine massenabhängige Beschleunigung und gelangen durch den Skimmer, an dem die Partikelphase von der Gasphase weitgehend abgetrennt wird, in die Flugzeitkammer. Dort wird die Flugzeit der Partikel, die von der Partikelgröße abhängig ist, vom Chopper, einer rotierenden Scheibe mit Schlitz zum Modulieren des Partikelstrahls, bis zum Detektor bestimmt. Anhand der gemessenen Flugzeit wird die Partikelgröße berechnet. Anschließend wird das Aerosolpartikel auf einem Wolfram-Heizelement bei etwa 600 °C thermisch verdampft und die Dampfmoleküle mittels Elektronenstoßionisation (EI) bei 70 eV ionisiert. Die entstandenen Ionen werden mithilfe der Ionenoptik fokussiert und mit einem Extraktor orthogonal zu ihrer ursprünglichen Flugrichtung ins Flugzeitmassenspektrometer überführt. Dort werden die Ionen abhängig von ihrem m/z aufgetrennt und mit einem MCP-Detektor (engl. *micro channel plate*) detektiert. Hierbei stehen zwei Betriebsmodi für das Flugzeitmassenspektrometer zur Verfügung. Beim V-Modus verläuft die Flugbahn der Ionen vom Extraktor zum Reflektor und anschließend zum Detektor, woraus sich eine V-förmige Flugbahn ergibt (rote Spur in Abbildung 4). Beim W-Modus wird die Flugbahn verlängert, indem die Ionen drei Mal reflektiert werden (blaue

Spur in Abbildung 4) und einer W-förmigen Flugbahn folgen. Mit zunehmender Flugbahnlänge wird die Massenauflösung verbessert, jedoch auf Kosten der Empfindlichkeit des Instruments. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das AMS für eine möglichst hohe Empfindlichkeit und Zeitauflösung im V-Modus betrieben.

Durch die Verdampfungs- und Ionisationsbedingungen können nur nicht-refraktäre Bestandteile der Aerosolpartikel, d. h. solche, die bei 600 °C im Vakuum schnell verdampfen, untersucht werden. Die Analyse refraktärer Bestandteile, wie Ruß, Seesalz und Mineralstaub, ist nicht möglich.

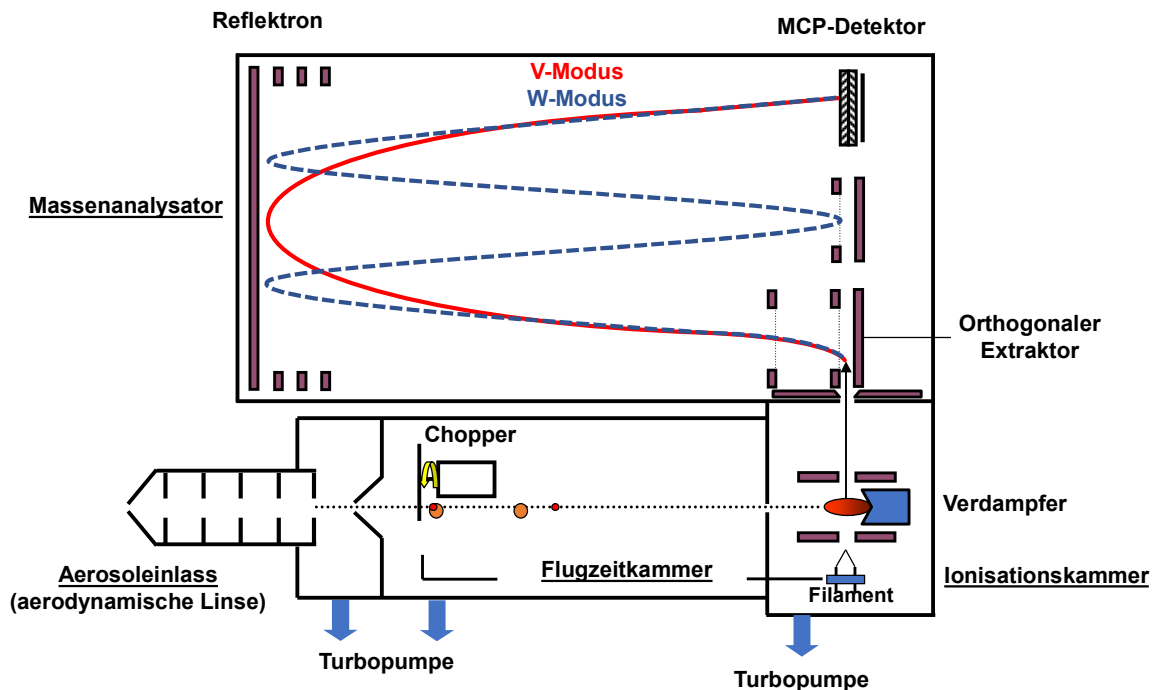


Abbildung 4: Schematische Darstellung des verwendeten HR-ToF-AMS (modifiziert nach Drewnick et al., 2005).

Mithilfe des Choppers kann das AMS in zwei unterschiedlichen Modi messen. Im Massenspektrum-Modus (MS-Modus) werden Ensemble-Massenspektren ohne Information über die Partikelgröße gemessen. Hierbei wird ein gemittelttes Massenspektrum über alle im Messzeitraum erfassten Partikel erhalten. Dafür wechselt der Chopper alternierend zwischen zwei Positionen, *open* und *closed*. Durch Blockieren des Partikelstrahls mit dem Chopper wird ein Massenspektrum des instrumentellen Hintergrunds erfasst (*closed*-Signal). Bei unblockiertem Partikelstrahl wird ein Gesamtmassenspektrum aufgenommen, bestehend aus dem Partikel- und Hintergrundsignal (*open*-Signal). Die Differenz beider Signale liefert den quantitativen Beitrag des Partikelsignals (*diff*-Signal).

Für eine größen aufgelöste Messung wird der PToF-Modus (engl. *particle time-of-flight*) eingesetzt, der auf der größenabhängigen Beschleunigung der Partikel beim Eintreten in den Hochvakuumbereich beruht. Über eine definierte Flugstrecke vom Chopper zum Verdampfer wird die Flugdauer der Partikel bestimmt, die vom vakuum-aerodynamischen Partikeldurchmesser (d_{va}) abhängt. Mithilfe des Choppers, in dem sich zwei Schlitzöffnungen befinden, wird der Partikelstrahl in Partikelpakete unterteilt, die mit einer definierten Startzeit die Flugzeitkammer passieren. Die Massenspektren für das Partikelpaket werden zeitaufgelöst gemessen, sodass das Partikelsignal in Abhängigkeit von der Partikelflugzeit erhalten wird und in eine Größenverteilung umgerechnet werden kann. Aufgrund der Schlitzbreite passieren nur 2% des Partikelstrahls die Flugzeitkammer, sodass bei geringen Partikelmassenkonzentrationen oder kurzen Mittelungszeiten das Messsignal stark verrauscht ist.

Mit dem AMS ist die quantitative Analyse der messbaren Spezies Organik, Sulfat, Nitrat, Ammonium und Chlorid (kurz Org, SO_4 , NO_3 , NH_4 und Chl) möglich, wenn die jeweiligen Substanzen nicht-refraktär sind. Die quantitative Aerosolmassenspektrometrie ist in Canagaratna et al. (2007) ausführlich beschrieben. Die Quantifizierung der Bestandteile ist aufgrund der reproduzierbaren Fragmentierung durch die Elektronenstoßionisation möglich. Die entstehenden Fragmentionen werden anhand einer Fragmentierungstabelle den Spezies zugeordnet (Allan et al., 2004).

Die Massenkonzentration der Spezies C_s berechnet sich anhand der Summe der Ionenintensitäten $I_{s,i}$ aller zur Spezies s zugeordneten Fragmentionen i unter Berücksichtigung der relativen Ionisationseffizienz der Spezies (RIE_s) und der Ionisationseffizienz von Nitrat (IE_{NO_3}), die durch eine Kalibrierung bestimmt wird (Canagaratna et al., 2007):

$$C_s = \frac{MW_{NO_3} \cdot AB_{corr} \cdot 10^{12}}{CE_s \cdot RIE_s \cdot IE_{NO_3} \cdot Q \cdot N_A} \cdot \sum_i I_{s,i} \quad 2-2$$

Hierbei ist MW_{NO_3} das Molekulargewicht von Nitrat (62 g mol^{-1}), AB_{corr} der Airbeam-Korrekturfaktor (siehe unten), CE_s die Partikelsammeleffizienz (engl. *collection efficiency*), Q die Einlassflussrate ($1,3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), N_A die Avogadro-Konstante ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) und 10^{12} ein Einheiten-Umrechnungsfaktor.

Das Airbeam-Signal ist das Signal im Massenspektrum verursacht durch den Stickstoff und Sauerstoff bei m/z 28 und m/z 32, deren Konzentration in der Luft konstant ist, sodass es als Referenz verwendet werden kann. Der Airbeam-Korrekturfaktor dient zum Ausgleich von Veränderungen in der Detektionseffizienz und Schwankungen der Einlassflussrate, die sich anhand von Änderungen des Airbeam-Signals zeigen. Diese Korrektur basiert auf der Annahme, dass das Verhältnis von IE_{NO_3} zum Airbeam-Signal zwischen den Kalibrierungen konstant ist (Canagaratna et al., 2007; Hings, 2006).

Mit dem CE-Wert werden Partikelverluste innerhalb des AMS berücksichtigt. Hierbei werden Verluste vor allem durch Abprallen der Partikel von der Verdampferoberfläche sowie Verluste am Einlass berücksichtigt, da nicht-sphärische Partikel durch die aerodynamische Linse schwächer fokussiert und deshalb in geringem Umfang detektiert werden (Huffman et al., 2005). Je nach Messung wurden in dieser Arbeit unterschiedliche CE-Werte verwendet.

2.2.4 Massenspektrometrie mit chemischer Ionisation

Zur detaillierten Charakterisierung von VOCs und Partikeln, auch in Echtzeit (Eichler et al., 2015; Graus et al., 2010), findet die chemische Ionisation in Verbindung mit der Massenspektrometrie (CIMS) breite Anwendung. Die chemische Ionisation der Analyten beruht auf einer Ion-Molekül-Reaktion. Hierbei wird der Analyt durch Kollision mit primären Reaktandionen eines zuvor ionisierten Reaktandgases, wodurch ein Elektron, Proton oder Ion auf den Analyten übertragen wird, ionisiert. Aufgrund einer geringeren Überschussenergie ist dies eine sanftere Ionisationsmethode, bei der es weniger Fragmentierung gibt als bei der Elektronenstoßionisation, wie beim AMS, und erleichtert dadurch die Identifikation einzelner Substanzen (Gross, 2013). Je nach verwendetem Reaktand entstehen positive oder negative Analytionen. Die Wahl des Reaktanden ist abhängig von den zu untersuchenden Analyten. In dieser Arbeit wurde Iodid, als Negativ-Ionen-CIMS, zur Analyse polarer Substanzen verwendet. Je nach Polarität der zu untersuchenden Analyten können auch Nitrat- und Acetat-Ionen als Reaktand verwendet werden (Lee et al., 2014).

Die Analyse von Proben erfolgte in dieser Arbeit mittels thermischer Desorption mit verschiedenen Einlässen, darunter auch der FIGAERO-Einlass. Das verwendete FIGAERO-HRToF-CIMS der Firma Aerodyne Inc. (USA) ist detailliert in Yatavelli et al. (2012) und Lopez-Hilfiker et al. (2014) beschrieben. Im Folgenden wird daher nur auf den grundlegenden Aufbau und die Grundlagen der Messmethode eingegangen.

Die Hauptbestandteile des in dieser Arbeit verwendeten CIMS sind der Einlass zur thermischen Desorption der Probe, die Ionenquelle, wo der Reaktand ionisiert wird, die Reaktionskammer, in welcher der Analyt durch Reaktandionen ionisiert wird, die Kollisionszelle und der Massenanalysator mit Detektor.

Der FIGAERO-Einlass mit zwei separaten Anschlüssen (Abbildung 5) wurde zur Probenahme der Gas- und Partikelphase atmosphärischer Aerosole für Echtzeit-Messungen entwickelt, sodass während der Analyse der Gasphase die Partikelphase parallel auf einem Filter gesammelt wird. Über eine bewegliche Schiene wird zwischen beiden Einlässen gewechselt und gesteuert, welche der Phasen in die Reaktionskammer geleitet wird. Die gesammelte Partikelphase wird zur Analyse mittels erhitztem Stickstoffstrom thermisch desorbiert und in die Reaktionskammer zur Ionisation überführt. Durch eine Temperaturrampe beim Heizen des Trägergases werden Substanzen mit abnehmendem Dampfdruck nacheinander desorbiert, sodass hier die Substanzen entsprechend ihres Dampfdrucks vor der Analyse aufgetrennt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der FIGAERO-Einlass zur offline-Analyse gesammelter Filterproben genutzt.

Für Filterproben mit einer hohen gesammelten Partikelmasse ($> 2 \mu\text{g}$) wurde ein in der Werkstatt des MPIC angefertigter *Split-Flow*-Einlass zur Verdünnung der desorbierten Analyten eingesetzt (Abbildung A1), damit das CIMS nicht durch zu hohe Analytmengen überladen und möglicherweise kontaminiert wird. Dieser *Split-Flow*-Einlass besteht aus einem Halter für den Filter, durch den der erhitzte Stickstoff geleitet wird. Der Filterhalter ist über einen Flanschadapter am CIMS befestigt, der eine kritische Düse enthält, sodass ein konstanter Volumenstrom ins CIMS gelangt. Über eine zusätzliche Öffnung am Filterhalter kann ein überschüssiger Fluss herausgeleitet werden. Die Verdünnung ergibt sich aus dem Verhältnis der Eingangsstickstoff-Flussrate zur Flussrate durch die kritische Düse. Für die Analyse von Thermodesorptionsröhrchen, auf welchen die Gasphase gesammelt wurde (Details in Kapitel 2.2.5 und 4.5.2), wurde ein separater Einlass gefertigt, in dem die Röhrchen in einen Heizblock eingespannt werden, um die Röhrchen selbst aufzuheizen. Auch hier wird über einen beheizten Stickstofffluss die Probe desorbiert und ins CIMS überführt.

Vorteile der thermischen Desorption als Probenzuführungstechnik sind, dass keine vorangehende Probenvorbereitung notwendig ist und die Gefahr einer Kontamination, durch z. B. Lösungsmittel bei einer Extraktion, verringert wird. Substanzen mit geringem Dampfdruck und geringer thermischer Stabilität können dabei jedoch nur eingeschränkt analysiert werden (Bates et al., 2008; Mercier et al., 2012).

Für die chemische Ionisation wurde Methyljodid als Reaktand verwendet. Ein Permeationsröhrchen befüllt mit dem Reaktanden wird von Stickstoff umspült, das über eine radioaktive ^{210}Po Poloniumquelle geleitet und durch dessen Strahlung ionisiert wird. Die entstandenen Ionen werden in die Reaktionskammer überführt, in welcher die Analyten über sekundäre Ionenbildung ionisiert werden.

Mit dem Iodid-CIMS können sauerstoffhaltige Moleküle im Bereich $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$ untersucht werden, darunter Säuren, Alkohole und Peroxide, und es wird daher zur Analyse von OVOCs (engl. *oxygenated volatile organic compounds*) verwendet. Weiterhin ist auch die Analyse atmosphärischer Gase, wie HCOOH , HCN und HNO_3 , möglich (Riva et al., 2019).

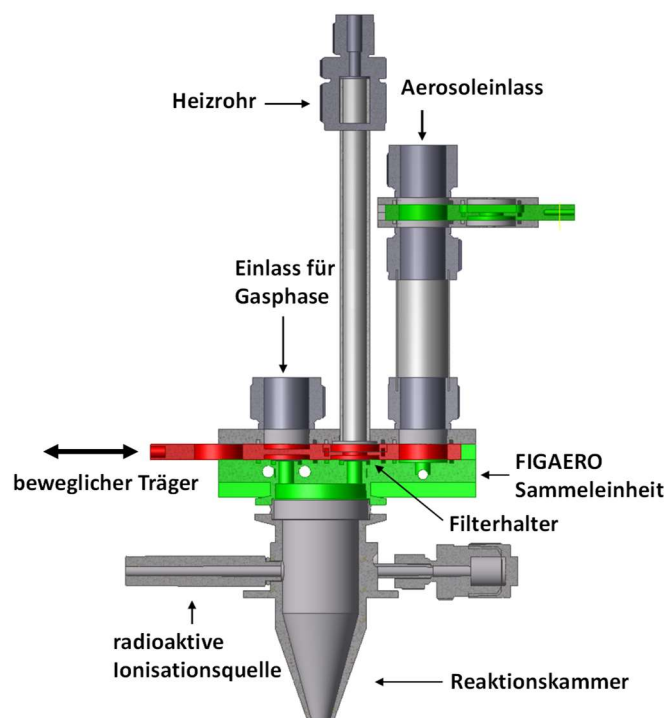


Abbildung 5: Schematische Darstellung des FIGAERO (modifiziert nach Lopez-Hilfiker et al., 2014).

In der Reaktionskammer können unterschiedliche Reaktionen ablaufen, wie die nukleophile Addition, Deprotonierung und Ligandsubstitution. Weiterhin sind auch Fragmentierungen der Analyten möglich, jedoch deutlich geringer als bei der EI. Bei Iodid, einer schwachen Base, findet vorwiegend die nukleophile Addition durch Anlagerung des Iodids an den Analyten statt (Gleichung 2-3) (Lee et al., 2014). Die Ionisationseffizienz für unterschiedliche Substanzen hängt von der jeweiligen Bildungsenthalpie mit Iodid ab, die vor allem abhängig ist von der Polarität und Polarisierbarkeit von Analyt und Reaktand (Caldwell et al., 1989).



Nach der Ionisation werden in einer Kollisionszelle, abhängig von der gewählten Spannung, ein Teil der entstandenen Ionen gespalten, um die Interpretation der Massenspektren zu vereinfachen. Mittels Ionenoptik und Extraktor wird der Ionenstrahl fokussiert und in das Flugzeitmassenspektrometer überführt, dessen allgemeine Funktionsweise im vorherigen Abschnitt 2.2.3 erläutert wurde. Details zum verwendeten HR-ToF mit API (engl. *atmospheric-pressure interface*) sind in Bertram et al. (2011) und Junninen et al. (2010) beschrieben.

2.2.5 Probenahme von Aerosolen

Zur korrekten Charakterisierung von Aerosolen ist eine repräsentative Probenahme, möglichst ohne Veränderung und Verluste der Probe, die wichtigste Voraussetzung. Hierbei stehen zum Sammeln der Partikel- und Gasphase unterschiedliche Sammelmedien zur Verfügung, deren Wahl von der analytischen Fragestellung und der verwendeten Analyseverfahren abhängt (Vincent, 2010).

Das Sammeln der Partikelphase erfolgt vorwiegend auf Filtern aufgrund der einfachen Handhabung, geringen Kosten und hohen Flexibilität. Die heutzutage erhältlichen Filter ermöglichen eine nahezu vollständige Abscheidung für alle Partikelgrößen. Durch Verwendung von Zyklonen und Impaktoren vor dem Filter kann eine gewünschte Partikelfraktion, z. B. PM_{10} oder $PM_{2,5}$, gesammelt werden.

Die Abscheidung von Partikeln auf Filtern sowie Partikelverluste in den Transportleitungen erfolgt gemäß der beschriebenen Abscheidemechanismen (Kapitel 2.1.2). Um Sammelverluste zu minimieren, sollten Transportleitungen möglichst leitfähig, kurz und gerade sein und zum Sammeln großer Partikel horizontale Leitungen vermieden werden (Baron et al., 2011).

Durch unterschiedliche Materialien, Formen und Porengrößen stehen Filter mit unterschiedlichen Sammeleigenschaften zur Verfügung. Wichtige Kriterien bei der Auswahl der Filterart sind dessen thermische und mechanische Stabilität, Anfälligkeit für Artefakte, Druckabfall bei erforderlichen Flussraten, Adsorptionsfähigkeit von Wasser, relevant für gravimetrische Messungen, sowie Kosten.

Häufig eingesetzte Filterarten sind Faserfilter, Membranfilter und Kapillarporenfilter. Der Fokus hier liegt auf den in dieser Arbeit verwendeten Faser- und Membranfiltern. Bei Faserfiltern handelt es sich um eine Matte aus zufällig angeordneten Fasern, aus z. B. Quarz, Glas oder Polymeren, an welchen die Abscheidung vorwiegend durch Interzeption, Impaktion und Diffusion erfolgt. In dieser Arbeit wurden Quarzfaserfilter verwendet, da sie relativ inert sind und durch die hohe thermische Stabilität organische Spurenverbindungen vor der Probenahme durch Ausheizen bei 550 – 700 °C entfernt werden können. Sie weisen eine hohe Filtereffizienz bei vergleichsweise geringem Druckabfall auf und sind preiswert. Zu beachten sind bei ihnen mögliche positive Artefakte durch Adsorption von VOCs. Membranfilter, in dieser Arbeit aus dem Polymer PTFE (Polytetrafluorethylen), haben eine porenartige Struktur mit verworrenen Poren, in welchen Partikel durch Anhaften an die gewundene Struktur gesammelt werden. Mit diesen Filtern werden hohe Sammeleffizienzen, jedoch bei hohen Druckabfällen, erreicht. Der Porendurchmesser liegt meist in einem Bereich von 0,02 – 10 µm. Vorteile dieser Filter sind geringe Kontaminationen und eine zu vernachlässigende Adsorption von Wasserdampf. Bei beiden Filterarten können negative Artefakte durch Verdampfen auftreten (Baron et al., 2011; Parshintsev und Hyötyläinen, 2015).

Die repräsentative Probenahme von Gasen stellt eine große Herausforderung dar. Das Sammeln in Kanistern und auf Adsorbentien findet hierbei breite Anwendung. Kanister ermöglichen kurze Sammelzeiten, jedoch können Kondensation, Matrixeffekte und Analytverluste an den Kanisterwänden nicht ausgeschlossen werden. Zudem ist die Handhabung bezüglich der Reinigung und Vorbereitung aufwendig (Wang et al., 2016; Woolfenden, 2010a).

Aufgrund der genannten Nachteile wird das Sammeln mit Adsorbentien häufig präferiert und findet bei der Analyse von Innenraumluft breite Anwendung. In Form von Thermodesorptionsröhrchen (engl. *thermal desorption tubes*, TDT) sind die Proben einfach zu lagern und zu transportieren und können wiederverwendet werden (Schieweck et al., 2018). Bei der Probenahme wird zwischen passivem Sammeln durch Diffusion des Analyten in die Röhrchen und aktivem Sammeln, indem ein definierter Volumenstrom durch das Adsorbentienmaterial geleitet wird, unterschieden (Dettmer und Engewald, 2003).

Anforderungen an den Adsorber sind eine passende Adsorptionsstärke für die zu untersuchende Substanzgruppe, Inertheit und geringe Artefaktbildung, thermische und mechanische Stabilität und geringe Aufnahme von Wasser, da dieses die weitere Analyse negativ beeinflussen kann. Die Stärke des Adsorbers wird passend zur Flüchtigkeit der Analyten gewählt. Bei einem zu starken Adsorber könnte der Analyt nicht mehr desorbiert werden, während bei einem zu schwachen Adsorber der Analyt nicht adsorbiert wird oder das Durchbruchvolumen klein ausfällt (Dettmer und Engewald, 2003; Woolfenden, 2010b). Das Durchbruchvolumen ist das Volumen, das durch den Adsorber strömen kann, bevor die Analytkonzentration im austretenden Gasvolumen 5% der Anfangskonzentration überschreitet. Solange das Durchbruchvolumen bei der Probenahme nicht überschritten wird, ist eine quantitative Analyse möglich (Brown und Crump, 2013; Dettmer und Engewald, 2003).

Um eine große Bandbreite an Flüchtigkeit abzudecken, werden häufig mehrere Adsorber verwendet, die in aufsteigender Adsorberstärke beim Sammeln der Probe angeordnet werden. Zur Desorption wird die Flussrichtung umgekehrt, damit Substanzen von den schwächeren Adsorbieren nicht irreversibel auf den stärkeren Adsorbieren gebunden werden. Als Adsorber gibt es vier Materialtypen, poröse organische Polymere, Aktivkohle, Kohlenstoff-Molekularsiebe und graphitierter Ruß (engl. *graphitized carbon black*, GCB) (Dettmer und Engewald, 2003; Woolfenden, 2010b). In dieser Arbeit wurde eine Kombination aus Tenax TA, einem organischen Polymer, und Carbograph 5TD, einem GCB, verwendet.

Wie auch bei Filterproben können sich bei TDTs positive und negative Artefakte bilden (Subramanian et al., 2004; Timkovsky et al., 2015). Sie können durch Reaktion adsorbierter Substanzen mit reaktiven Gasen, wie Ozon, gebildet werden und die Tendenz zu solchen Reaktionen ist abhängig vom verwendeten Adsorber und beispielsweise bei Tenax stärker ausgeprägt als bei den GCBs (Woolfenden, 2010b).

Allgemein gilt, dass durch entsprechende Handhabung der Proben, wie das Tragen von Handschuhen und Lagerung der Proben bei möglichst geringen Temperaturen, Kontaminationen und Artefakte reduziert werden können (Dettmer und Engewald, 2003). Um systematische Fehler bei der Probenahme zu reduzieren, werden Blindproben genommen, die wie die normalen Proben gleich gehandhabt werden, ausgenommen der Probenahme selbst, so dass Einflüsse durch die Vorbereitung und Lagerung der Proben bei der Datenanalyse durch Abziehen der Blindwerte berücksichtigt werden können (Baron et al., 2011).

2.2.6 Optischer Partikelzähler

Mithilfe der Lichtstreuung kann die Größe von Partikeln bestimmt werden und wird in optischen Partikelzählern (engl. *optical particle counter*, OPC) genutzt, um Partikelanzahlgrößenverteilung von Aerosolpartikeln zu messen.

Hierbei werden die Partikel in das Gerät überführt und im Messvolumen fokussiert, das von einem Laser beleuchtet wird. Die Aerosolpartikel streuen das einfallende Licht, welches über einen bestimmten Bereich von der Optik erfasst wird und mittels entsprechender Spiegel auf den Detektor fokussiert wird. Durch Verwendung von Spiegeln, die einen breiten Streuwinkelbereich erfassen, kann ein hoher Anteil des Streulichts auf den Detektor fokussiert werden, wodurch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert wird und die untere Grenze der detektierbaren Partikelgrößen herabgesenkt wird. Am Detektor, einer Photodiode, kann anhand der Signalintensität die Partikelgröße bestimmt werden. Die Signalintensität ist hierbei abhängig von der Partikelgröße und

wird darüber hinaus auch von der Partikelform und dem komplexen Brechungsindex des Partikels beeinflusst.

Der zugrundeliegende Zusammenhang wird durch die Mie-Theorie beschrieben, die gültig ist, wenn die Partikelgröße im Größenbereich der Wellenlänge des verwendeten Lichts liegt und die Partikel sphärisch sind. Hierbei wirkt sich die Partikelzusammensetzung über den Brechungsindex auf den gemessenen optischen Partikeldurchmesser aus. Bei unbekannter Zusammensetzung bzw. unbekanntem Brechungsindex sind daher die Messungen mit größeren Unsicherheiten verbunden.

Die Partikelanzahlkonzentration ergibt sich aus der Volumenflussrate und der Zählrate der Lichtimpulse. Aus den Partikelanzahlkonzentrationen und Partikelgrößen, die den einzelnen Größenkanälen zugeordnet werden, ergibt sich die Anzahlgrößenverteilung. Mit diesem Messprinzip können Partikel mit einem Durchmesser ab etwa 100 nm erfasst werden (Heim et al., 2008; Hinds, 1999). Für das in der Arbeit verwendete OPC-Modell liegt der messbare Größenbereich bei 0,25 – 32 μm .

2.2.7 Kondensationspartikelzähler

Ein häufig verwendetes Instrument zur Messung von Partikelanzahlkonzentrationen bei hoher zeitlicher Auflösung ist der Kondensationspartikelzähler (engl. *condensation particle counter*, CPC). Damit ist es möglich, Partikel mit einem Durchmesser ab wenigen Nanometern zu zählen, indem durch Kondensation einer Arbeitsflüssigkeit auf die Partikel diese zu Tröpfchen anwachsen und anschließend groß genug sind, um optisch über Streulichtmessung detektiert zu werden. CPCs sind damit eine sinnvolle Ergänzung zu beispielsweise OPCs, die solche kleinen Partikel nicht erfassen können, da die Intensität des an diesen Partikeln gestreuten Lichts zu gering ist.

Der im Folgenden beschriebene Aufbau bezieht sich auf den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Wasser-CPC, der aus dem Konditionierer, dem Wachstumsbereich und am Ende dem Detektor besteht. Durch den Konditionierer und den Wachstumsbereich führt ein Rohr aus porösem Material, das mit der Arbeitsflüssigkeit, in diesem Fall Wasser, gesättigt ist. Die angesaugten Aerosolpartikel werden zunächst im Konditionierer auf 20 °C temperiert und mit Wasserdampf aus dem umgebenden porösen Rohr gesättigt. Im Wachstumsbereich werden die benetzten Wände auf 60 °C geheizt, um den Wasser-Dampfdruck zu erhöhen. Durch die hohe Diffusionsfähigkeit des Wasserdampfs erreicht dieser die Mitte des Luftstroms schneller, als die Temperaturleitfähigkeit des Trägergases zu einem Temperatúrausgleich zwischen den warmen Wänden und dem kalten Luftstrom bzw. den kalten Partikeln führt. Das Ziel ist, in der Mitte des Luftstroms eine Übersättigung zu erreichen. Dadurch wachsen die Partikel durch heterogene Kondensation des Wasserdampfs auf ihnen auf einen Durchmesser größer 1 μm an. Im Detektionsbereich werden die angewachsenen Partikel über Lichtstreuung, ähnlich wie beim OPC, detektiert und gezählt (Hering et al., 2005; Hinds, 1999).

Die Partikelanzahl bleibt durch dieses Vorgehen unverändert. Die Übersättigungsrate gibt den kleinstmöglichen detektierbaren Partikeldurchmesser vor, den Kelvin-Durchmesser, ab dem die Flüssigkeit auf den Partikeln zu kondensieren beginnt. Die untere Grenze für den in dieser Arbeit verwendeten CPC liegt bei etwa 5 nm und ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Partikel (Hinds, 1999; Petäjä et al., 2006).

2.2.8 Differentieller Mobilitätsanalysator

Ein Instrument zur Selektion von Partikeln einer festgelegten Größe ist der differentielle Mobilitätsanalysator (engl. *differential mobility analyzer*, DMA), der Partikel anhand ihrer elektrischen Mobilität selektiert. Das grundlegende Funktionsprinzip ist, dass geladene Partikel in einer Luftströmung ein quer zur Strömung anliegendes elektrisches Feld durchqueren und dabei, abhängig von ihrer elektrischen Mobilität, unterschiedlich schnell zu den Elektroden wandern. Hierbei legen sie eine unterschiedlich lange Strecke zurück, bevor sie eine der Elektroden erreichen. Die elektrische Mobilität ist abhängig von der Partikelgröße (Hinds, 1999).

Im DMA passieren die Aerosolpartikel zunächst einen Neutralisator, der die Ladungsverteilung der Partikel in ein Boltzmann-Ladungsgleichgewicht bringt. Damit erhalten die Partikel eine bekannte, definierte Ladungsverteilung abhängig von der Partikelgröße (Wiedensohler, 1988). Hierfür werden meist radioaktive oder, wie in dieser Arbeit, Röntgenquellen verwendet, die freie Ladungsträger in hoher Konzentration erzeugen. Anschließend gelangen die Aerosolpartikel in einen zylindrisch aufgebauten Kondensator mit einer zentralen Stab-Elektrode, an der eine variable Spannung im Bereich von 20 V – 10 kV angelegt wird, umgeben von einer geerdeten Röhre als Gegenelektrode. Dazwischen strömt ein laminarer Fluss partikelfreier Luft und der Aerosolstrom wird ringförmig außen eingeleitet. Am unteren Ende des Stabs befindet sich eine kleine Öffnung, durch die ein kleiner Teil des Luftstroms aus dem DMA geleitet wird. Nur Partikel mit passender elektrischer Mobilität können über diese Öffnung den DMA verlassen. Partikel mit höherer Mobilität (kleinere Partikel) erreichen den Stab vor der Öffnung und Partikel mit kleinerer Mobilität (größere Partikel) wandern über die Öffnung hinaus. Die gewünschte Partikelgröße wird durch die am Stab angelegte Spannung definiert.

Der DMA wird zur Erzeugung von monodispersen Aerosolpartikeln für z. B. Kalibrierungen sowie in Kombination mit dem CPC als SMPS (engl. *scanning mobility particle sizer*) zur Messung der Partikelanzahlgrößenverteilung verwendet. Durch Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration für einen kleinen Partikelgrößenbereich wird die Partikelanzahl für einzelne Größenkanäle ermittelt und über Veränderung der Spannung kann der gewünschte Größenbereich erfasst werden. Die Information aller Größenkanäle zusammen ergibt die Anzahlgrößenverteilung (Hinds, 1999). Die Funktionsweise des in dieser Arbeit verwendeten FMPS folgt ebenfalls diesem Prinzip.

Beim Vergleich von Partikelanzahlgrößenverteilungen, die mit unterschiedlichen Messprinzipien gemessen wurden, z. B. mit OPC und FMPS, ist zu berücksichtigen, dass die gemessenen Partikeldurchmesser über unterschiedliche Partikeleigenschaften ermittelt wurden und damit nicht direkt verglichen werden können, sondern erst nach entsprechender Umrechnung (DeCarlo et al., 2004).

3 Methodik zur Datenauswertung

Im Folgenden werden Methoden zur Auswertung der Messdaten für die MoLa-Geräte (Kapitel 3.1) und das AMS (Kapitel 3.2) vorgestellt. Die PMF-Analyse der AMS-Organikdaten wird in ihrer allgemeinen Funktionsweise beschrieben (Kapitel 3.3). Abschließend wird die Auswertung der CIMS-Daten vorgestellt (Kapitel 3.4). Zu den jeweiligen Methoden werden die Grenzen und Unsicherheiten der erhaltenen Daten diskutiert.

3.1 Auswertung der Messdaten der MoLa-Instrumente

Die Aufnahme und Echtzeitdarstellung der Daten aller MoLa-Messgeräte, ausgenommen dem AMS, erfolgte über zwei hauseigene Softwares, beschrieben in Drewnick et al. (2012). Zur Auswertung wurden die Daten unter Berücksichtigung der Transportzeit in den Einlassleitungen zu den jeweiligen Instrumenten auf eine gemeinsame 1 s-Zeitachse gebracht. Die Daten wurden mithilfe des gruppeninternen Auswerteprogramms PANDA (*PANel for Data Analysis*), erstellt von Friederike Fachinger innerhalb der Auswertenumgebung Igor Pro (Version 7 und 8, Wavemetrics, USA), bearbeitet. Nach Entfernung ungültiger Messwerte (Kalibrierungen, Fehlfunktionen von Geräten) wurden die Daten auf 15 s (Laboruntersuchungen der Kochemissionen, Kapitel 5.2) bzw. 30 s (Weihnachtsmarkt-Messungen, Kapitel 5.3) gemittelt; für die Analyse der Messungen von Pizzaofenemissionen beim Feldeinsatz des Sammlers (Kapitel 4.7.2) wurden 1 s-Daten verwendet. Für repräsentative Mittelwerte mussten dabei für jeden Mittelungszeitraum mindestens 70% der zugrundeliegenden 1 s-Datenpunkte vorhanden sein. Anschließend wurden die Daten auf die Standardbedingungen $T = 20\text{ °C}$ und $p = 1013,25\text{ hPa}$ normiert.

Für die Berechnung der Partikelgrößenverteilungen und -massenkonzentrationen der Fraktionen PM_{10} , $PM_{2.5}$ und PM_{10} wurden die FMPS- und OPC-Daten, die zusammen einen Größenbereich von 5,6 nm – 32 μm abdecken, zusammengeführt. Hierzu wurden die OPC-Daten von optischen in geometrische Durchmesser umgerechnet unter Verwendung eines größenabhängigen effektiven Brechungsindex. Für Partikel der Akkumulationsmode wurde ein Brechungsindex von 1,55 (Fachinger et al., 2021) verwendet, für Seesalz ein Wert von 1,544 (Hinds, 1999) und für Mineralstaub der Wert 1,56 – i0,006 (Seinfeld und Pandis, 2016). Für Partikeldurchmesser kleiner 0,7 μm wird davon ausgegangen, dass alle Partikel der Akkumulationsmode angehören; Partikel mit Durchmessern größer 3 μm werden der Grobmode (Seesalz und Mineralstaub) zugerechnet; für Partikel im Zwischenbereich wird der anzahlmäßige Anteil loglinear interpoliert. Eine detaillierte Beschreibung der Umrechnung ist im Anhang von Drewnick et al. (2020) zu finden. Für die Grobmode wurde ein Partikelanzahlanteil von Mineralstaub für die Weihnachtsmarkt- und Pizzaofen-Messungen von 0,9 und 0,95 geschätzt, während der restliche Anteil entsprechend auf Seesalz entfiel. Bei der Untersuchung der Kochemissionen im Labor wurde für die Akkumulations- und Grobmode von Öltröpfchen ausgegangen, mit einem Brechungsindex von 1,47 für das verwendete Rapsöl (Krist, 2013), und einem anzahlmäßigen Anteil der Salzpartikel von 5% in der Grobmode.

Nach Umrechnung der OPC-Daten wurden diese mit den FMPS-Daten zusammengeführt. Aus vorangehenden Messungen ist bekannt, dass das FMPS in den Kanälen ab etwa 100 – 200 nm die Partikelanzahlkonzentration unterschätzt (Levin et al., 2015). Daher wurde ab diesem Partikelgrößenbereich für jeden FMPS-Größenkanal ein Skalierungsfaktor für die Partikelanzahlkonzentration bestimmt. Hierfür wurde vom letzten FMPS-Maximum zu den ersten OPC-Größenkanälen eine Lognormalverteilung angefitet, an die die FMPS-Daten skaliert wurden. Die Skalierung wurde für jeweils sinnvoll gemittelte Zeitabschnitte bestimmt und auf alle einzelnen

Datenpunkte in diesem Zeitraum angewandt. Für die Feldmessung mit Einsatz des AERTRACC-Sammlers wurden der gesamte Zeitraum gemittelt (Kapitel 4.8.4), bei den Kochmessungen über den einmaligen Zubereitungszeitraum (Kapitel 5.2) und für die Messungen auf den Weihnachtsmärkten (Kapitel 5.3) wurden für die einzelnen Tage über die Zeiträume, als der Weihnachtsmarkt geöffnet bzw. geschlossen war, separat gemittelt. Anschließend wurden die FMPS-Daten mit den OPC-Daten zusammengeführt, indem überlappende Partikelgrößenbereiche gemittelt wurden.

Die Massenkonzentration für PM_{10} , $PM_{2.5}$ und PM_{10} wurde aus den zusammengeführten Größenverteilungsdaten mit einer größenabhängigen Dichte berechnet. Die verwendeten Dichtewerte für Seesalz und Mineralstaub waren $2,17 \text{ g cm}^{-3}$ (Baron et al., 2011) und $2,7 \text{ g cm}^{-3}$ (Hinds, 1999). Für die Akkumulationsmode wurde die Dichte ρ_{AM} aus den AMS- und BC-Daten in Anlehnung an Salcedo et al. (2006) berechnet (Gleichung 3-1).

$$\rho_{AM} = \frac{c_{NO_3^-} + c_{SO_4^{2-}} + c_{NH_4^+} + c_{Cl^-} + c_{Organik} + c_{BC}}{\frac{c_{NO_3^-} + c_{SO_4^{2-}} + c_{NH_4^+}}{1,75} + \frac{c_{Cl^-}}{1,52} + \frac{c_{Organik}}{\rho_{Organik}} + \frac{c_{BC}}{1,77}} \quad 3-1$$

Hierbei sind $c_{NO_3^-}$, $c_{SO_4^{2-}}$, $c_{NH_4^+}$, c_{Cl^-} und $c_{Organik}$ die Massenkonzentrationen der jeweiligen AMS-Spezies und c_{BC} die für BC und $\rho_{Organik}$ die Dichte der Organik.

Für die Weihnachtsmarkt-Messungen wurden aufgrund der besseren Zeitauflösung die Aethalometer-Daten für die Bestimmung der BC-Konzentration verwendet, während für die Pizzaofen- und Kochemissionsmessungen die MAAP-Daten verwendet wurden, da vor allem bei den Grillexperimenten das Aethalometer die BC-Konzentrationen unterschätzte. Die Organik-Dichte $\rho_{Organik}$ wurde gemäß der Parametrisierung von Kuwata et al. (2012) bestimmt (Gleichung 3-2).

$$\rho_{Organik} = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^{-3}} \cdot \frac{12 + 1 \cdot (H/C) + 16 \cdot (O/C)}{7 + 5 \cdot (H/C) + 4,15 \cdot (O/C)} \quad 3-2$$

Hierbei sind H/C und O/C die jeweiligen Elementverhältnisse, die aus den AMS-Messungen erhalten wurden (Kapitel 3.2). Für die Berechnung der Dichte wurden nur die Datenpunkte der Elementverhältnis-Zeitreihen verwendet, für die die dazugehörige Organikkonzentration größer $1 \mu\text{g m}^{-3}$ war, da bei kleineren Konzentrationen eine starke Unsicherheit der Werte beobachtet wurde.

3.1.1 Grenzen und Unsicherheiten der Berechnung der Partikelmassenkonzentrationen

Die Unsicherheit der berechneten Massenkonzentrationen wurde anhand der Unsicherheit für die Bestimmung der Dichte und der Berechnung des Partikelvolumens abgeschätzt. Für die Organikdichte wird von Kuwata et al. (2012) eine Unsicherheit von 12% angegeben. Da die untersuchten Partikel bei allen Messungen meist von organischen Substanzen dominiert waren, wird für die Gesamtunsicherheit der Dichte, einschließlich Anorganik und BC, ein Wert von 15% angenommen. Die Unsicherheit für das Partikelvolumen wurde auf 30% geschätzt und schließt dabei das Umrechnen der OPC-Daten von optischen in geometrische Durchmesser und das Skalieren der FMPS-Daten mit ein. Über eine multiplikative Fehlerfortpflanzung für die Berechnung der Partikelmassenkonzentrationen ergibt sich eine Gesamtunsicherheit von 35%.

Die Partikelverluste in den Einlassleitungen von MoLa und dem Küchenaufbau wurden mit dem *Particle Loss Calculator* von von der Weiden et al. (2009) abgeschätzt und waren für beide vernachlässigbar, weshalb sie in der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt wurden.

3.2 Auswertung der AMS-Messdaten

Die Auswertung der Massenspektren und PToF-Daten erfolgte mit der Software SQUIRREL (Version 1.63I) und PIKA (Version 1.23I) innerhalb der Auswertumgebung Igor Pro (Version 7 und 8, Wavemetrics, USA). In SQUIRREL wurden eine m/z -Kalibrierung, Grundlinien- und *Airbeam*-Korrektur durchgeführt. Mithilfe von Messungen mit partikelfreier Luft für etwa 15 min vor jedem Experiment wurden mögliche Hintergrundeffekte korrigiert. Vor jeder Messung wurde weiterhin eine m/z - und *Single Ion*-Kalibrierung, eine Bestimmung der detektierten Signalfläche für ein einzelnes detektiertes Ion, durchgeführt. Diese Standardprozeduren sind in Hings (2006) ausführlich beschrieben.

Die Ionisationseffizienz des AMS und die RIE-Werte von Ammonium und Sulfat wurden mittels regelmäßiger Kalibrierungen mit Ammoniumnitrat- und Ammoniumsulfat-Partikeln bestimmt und lagen im Bereich von 4,01 – 4,24 und 1,26 – 1,37. Für die relative Ionisationseffizienz von Nitrat und Chlorid wurden die Standardwerte von 1,1 und 1,3 für alle Messungen beibehalten.

Aufbauend auf den Daten aus SQUIRREL wurden mit PIKA die hochaufgelösten AMS-Daten verarbeitet und einzelne Ionen, die aus Molekülen, Molekülfragmenten oder reinen Elementen bestehen können, identifiziert und quantifiziert. Die Auswertung erfolgte nach dem Standardprozedere mit Bestimmung der Breite und Form der Massenlinien (Jimenez Research Group Wiki, 2009).

Die Elementverhältnisse für die organischen Aerosolpartikel wurden in PIKA mithilfe der verbesserten Methode von Canagaratna et al. (2015) bestimmt. Die Elementverhältnisse für die Kochemissionen abzüglich des Hintergrunds wurden gemäß dem Vorgehen von Celik et al. (2020) berechnet. Für die Berechnung wurden nur Datenpunkte, für die die dazugehörige Organikkonzentration größer $1 \mu\text{g m}^{-3}$ war, verwendet, da bei kleineren Konzentrationen starkes Rauschen der Werte beobachtet wurde. Für die Kochmessungen wurden aus den Mittelwerten der drei Experiment-Durchgänge ein Mittelwert und die dazugehörige Standardabweichung berechnet.

Die erhaltenen Zeitreihen der Massenkonzentrationen wurden unter Berücksichtigung des Luftdrucks von der Massenflussrate auf die Volumenflussrate umgerechnet und anschließend auf Standardbedingungen normiert ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1013,25 \text{ hPa}$).

Für die Diskussion der Zeitreihen und Massenspektren wurden die hochaufgelösten PIKA-Daten verwendet. Abweichungen von den Standardwerten für die *Collection Efficiency* ($CE = 0,5$) und relative Ionisationseffizienz der Organik ($RIE_{\text{Org}} = 1,4$) (Canagaratna et al., 2007) werden an den entsprechenden Stellen genannt und diskutiert. Zur Auswertung der PToF-Daten wurden die Nominalmassendaten verwendet.

3.2.1 Grenzen und Unsicherheiten der AMS-Datenauswertung

Mit dem AMS sind quantitative Messungen des nicht-refraktären Partikelanteils möglich, d. h. es werden nur bei einer Temperatur von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ schnell ($100 - 200 \mu\text{s}$) verdampfbare Substanzen quantitativ gemessen. Dadurch können Mineralstaub, Seesalz, Ruß, Asche und Metalloxide nicht erfasst werden (Canagaratna et al., 2007). Die Identifikation und Quantifizierung einzelner, insbesondere organischer, Substanzen ist durch die starke Fragmentierung, bedingt durch den Verdampfungsprozess und die Elektronenstoß-Ionisation, nur sehr eingeschränkt möglich. Stattdessen werden die Fragmente anhand typischer Fragmentierungsmuster den einzelnen AMS-Spezies zugeordnet, die dann quantifiziert werden.

Als Anhaltspunkt für eine Identifikation einzelner Substanzen können EI-Massenspektren aus Datenbanken verwendet werden, jedoch ist der Vergleich nur eingeschränkt möglich, da durch die zusätzliche Energie aus dem Verdampfungsprozess bei hohen Temperaturen die Analyten stärker fragmentiert werden als durch die Elektronenstoß-Ionisation allein (Alfarra et al., 2004; Allan et al., 2004; Canagaratna et al., 2007). Bisher wurden nur wenige Substanzen identifiziert, die als Marker für bestimmte Aerosolarten oder Analytengruppen verwendet werden können, wie Levoglukosan für Biomasseverbrennung (Schneider et al., 2006), Nikotin für Zigarettenrauch (Struckmeier et al., 2016) und PAK (Dzepina et al., 2007; Marr et al., 2006).

Beim Vergleich der AMS- mit anderweitig gemessenen PM_{10} -Massenkonzentrationen ist die größenabhängige Transmission der Partikel durch die aerodynamische Linse zu beachten. Im Bereich von 70 – 500 nm liegt die Transmission bei 100%, bei 20 nm und 1 μm bei etwa 50% (Canagaratna et al., 2007; Zhang et al., 2004).

Die Unsicherheit der AMS-Massenkonzentration ist von unterschiedlichen Parametern abhängig und wurde basierend auf Bahreini et al. (2009) auf etwa 30% geschätzt. Dabei berücksichtigt wurde eine Unsicherheit von 10% für die Ionisationseffizienz und von 10 – 20% für die RIE der einzelnen AMS-Spezies. Vor allem der RIE-Wert der Organik ist dabei maßgeblich von der Aerosolzusammensetzung abhängig, sodass hier die Unsicherheit mit 20% am größten ist. Des Weiteren wurde für die *Collection Efficiency* eine Unsicherheit von 30% angenommen, für die Flussrate von 5% und für die Transmission durch die aerodynamische Linse 10%.

Zur Qualitätskontrolle wurden die Massenkonzentrationen der AMS-Spezies zusammen mit den BC-Massenkonzentrationen („AMS+BC“) mit den PM_{10} -Konzentrationen aus den FMPS- und OPC-Daten mittels linearer Korrelationen verglichen. Bei diesem Vergleich ist zu beachten, dass mit dem AMS nur der nicht-refraktäre Teil der Aerosolpartikel gemessen wird und lediglich BC als refraktärer Bestandteil mitberücksichtigt wird. Dagegen werden vom FMPS und OPC auch der refraktäre Teil der Aerosolpartikel erfasst.

3.3 Identifizierung einzelner Aerosoltypen organischen Aerosols mittels Positiver Matrix Faktorisierung

Um weitere Informationen über die Zusammensetzung organischer Aerosolpartikel und möglichen Quellen zu erhalten, wurde die Methode der Positiven Matrix Faktorisierung, kurz PMF (Paatero und Tapper, 1994; Paatero, 1997), auf die AMS-Organikdaten angewandt. Es wird dabei davon ausgegangen, dass die Gesamtorganik aus verschiedenen Bestandteilen (Faktoren) besteht, die ein konstantes Profil, d. h. Massenspektrum, aufweisen und einen zeitlich variablen Beitrag zur Gesamtorganik liefern. Die Faktoren entsprechen dabei unterschiedlichen Aerosoltypen, die aus verschiedenen Quellen stammen oder unterschiedliche Alterungsgrade aufweisen.

Der PMF-Algorithmus verwendet die AMS-Datenmatrix, welche die Zeitreihe der Massenspektren über den Experimentzeitraum enthält, und sucht nach Faktorisierungs-Lösungen mit kleinstmöglichen Residuen zwischen der Summe der gefundenen Faktoren und dem Gesamtmassenspektrum. Als Ergebnis sind nur Massenspektren und Zeitreihen mit positiven Beiträgen möglich, da ein negativer Beitrag physikalisch nicht sinnvoll wäre. Die einzige Anforderung an den verwendeten Datensatz ist, dass eine zeitliche Variation in der relativen Zusammensetzung und Konzentration der gemessenen Aerosolpartikel vorliegt. Der Algorithmus benötigt keine Vorabinformationen über die Massenspektren oder zeitlichen Verläufe einzelner Faktoren, sondern ermittelt die Faktoren rein mathematisch für eine vom Nutzer festgelegte Anzahl von Faktoren, wobei mehrere mathematisch gleichwertige Lösungen gefunden werden können. Aus diesen

Lösungen muss der Nutzer durch sorgfältigen Vergleich mit anderen verfügbaren Informationen, wie Zeitreihen anderer Messgrößen und Referenzmassenspektren, eine physikalisch sinnvolle Lösung wählen (Lanz et al., 2007; Ulbrich et al., 2009). Detaillierte Informationen zur Anwendung von PMF auf AMS-Daten finden sich in Ulbrich et al. (2009) und Zhang et al. (2011).

Für die Auswertung der durchgeführten Messungen wurden die erforderlichen zweidimensionalen Datenmatrices mit den Zeitreihen der Massenspektren und die dazugehörigen Fehlermatrices in PIKA erstellt, gemäß Ulbrich et al. (2009) und DeCarlo et al. (2010). Bei den Pizzaofenmessungen wurden die HR-Massenspektren bis m/z 115 verwendet und bei den Weihnachtsmarktmessungen bis m/z 95, da sonst keine Lösung gefunden wurde. Negative Werte in der Datenmatrix wurden auf 0 gesetzt und nur die Hauptisotope der Ionen für die weitere Auswertung berücksichtigt, damit ein Ion nicht zusätzlich gewichtet wird (Mohr et al., 2012). Die Fehlermatrix enthält die Summe der Fehler aus der Zählstatistik und dem elektronischen Rauschen für jedes Ion in der Datenmatrix (DeCarlo et al., 2010). Für jedes Ion wird ein Minimalfehler angenommen, sodass dieses nicht durch eine zu kleine Unsicherheit übermäßig gewichtet wird.

Für die komplexe Anwendung der PMF-Analyse wurde das PMF Evaluation Tool (PET, Version 3.07 C) verwendet (Ulbrich et al., 2009). Ionen mit einem Signal-zu-Rauschverhältnis kleiner 0,2 wurden aus der Datenmatrix entfernt und für Ionen mit einem Verhältnis kleiner 2 wurde der Fehler mit dem Faktor 2 multipliziert, sodass das entsprechende Ion bei der Analyse schwächer gewichtet wurde. Um die vom Ion CO_2^+ über die Fragmentierungstabelle abgeleiteten Ionensignale von CO^+ , H_2O^+ , HO^+ und O^+ und damit das Signal von CO_2^+ nicht mehrfach zu gewichten, wurden die Fehler dieser fünf Ionen jeweils mit $\sqrt{5}$ multipliziert. (Ulbrich et al., 2009)

Die PMF-Analysen wurden mit den vorbereiteten Daten- und Fehlermatrices durchgeführt. Hierbei wurden üblicherweise Lösungen für 1 – 8 Faktoren berechnet, jeweils mit unterschiedlichen Rotationsparametern (f_{peak} , -1 bis 1, $\Delta = 0,1$) und Startwerten ($seed$, 0 bis 50, $\Delta = 1$). Die erhaltenen Lösungen wurden basierend auf Vergleichen mit Referenzmassenspektren aus der AMS-Datenbank (Ulbrich et al., 2022) und Zeitreihen anderer Messinstrumente beurteilt und interpretiert.

3.3.1 Unsicherheit der PMF-Ergebnisse

Die Unsicherheit der gewählten PMF-Lösung kann auf unterschiedlichen Wegen abgeschätzt werden, zum einen aus einer Bootstrap-Berechnung und zum anderen aus der Variation des f_{peak} - und $seed$ -Wertes (Zhang et al., 2011).

Mithilfe der Bootstrap-Methode wird die Unsicherheit der gewählten Lösung für die Massenspektren und Zeitreihen untersucht, indem für eine festgelegte Anzahl an Variationen ($n = 50$ für diese Arbeit) des ursprünglichen Datensets die PMF-Berechnung durchgeführt wird. Bei diesen Variationen werden zufällig einzelne Bereiche der Datenmatrix durch andere Bereiche der Datenmatrix ersetzt. Die erhaltenen Lösungen werden mit der ursprünglichen Lösung verglichen und die Unsicherheit als 1σ -Standardabweichung angegeben (Ulbrich et al., 2009).

Weiterhin wurde die Unsicherheit basierend auf den Lösungen durch Änderung des f_{peak} - und $seed$ -Wertes für die gewählte Anzahl an Faktoren untersucht. Der $seed$ -Wert gibt einen pseudo-zufälligen Startpunkt für die PMF-Berechnung vor, sodass die Möglichkeit, dass mehrere lokale Minima im Lösungsraum vorhanden sind, berücksichtigt wird. Über Variation des f_{peak} -Wertes wird der Rotations-Freiheitsgrad der Lösung untersucht (Ulbrich et al., 2009). Aus der Variation beider Werte kann über die Gleichungen 3-3 und 3-4 die Unsicherheit für die Zeitreihen Δ_{TS} und Massenspektren Δ_{MS} der gefundenen Faktoren abgeschätzt werden. Dabei wurden nur die physikalisch sinnvollen

Lösungen berücksichtigt. Die Unsicherheit entspricht dabei der 1σ -Standardabweichung. Das Vorgehen ist in von der Weiden-Reinmüller (2012) detailliert beschrieben.

$$\Delta_{TS} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\sigma_{p,i}}{\bar{x}_{p,i}}}{n} \quad 3-3$$

$$\Delta_{MS} = \frac{\sum_{i=1}^n \sigma_{p,i}}{\sum_{i=1}^n \bar{x}_{p,i}} \quad 3-4$$

Hierbei ist n die Anzahl der m/z bzw. Zeitintervalle, $\bar{x}_{p,i}$ der Mittelwert für ein m/z bzw. Zeitintervall und $\sigma_{p,i}$ die Standardabweichung für ein m/z bzw. Zeitintervall.

3.4 Auswertung der CIMS-Messdaten

Die CIMS-Daten wurden mittels der Software Tofware 3.2.3 (Aerodyne Inc., USA) sowie mit von Lasse Moormann im Hause erstellten Prozeduren in Igor Pro (Version 8, Wavemetrics, Inc.) ausgewertet. Hierbei wurde eine Massenkalibrierung, eine Grundlinien-Korrektur, eine Korrektur der Form und Breite der Massenlinie und eine Hintergrundkorrektur anhand der Blindproben durchgeführt. Anschließend wurden die im Massenspektrum detektierten Ionen identifiziert. Dafür wurde anhand des m/z der detektierten Anionen die Summenformel bestimmt und basierend auf Literaturrecherchen die Substanz identifiziert, die am wahrscheinlichsten zu dieser Summenformel gehört. Die Signalintensität der identifizierten Ionen wurde auf die gemessene Iodid-Signalintensität und das jeweilige Sammelvolumen der Proben normiert. Im Falle einer Analyse mit *Split-Flow*-Einlass wurde entsprechend der Verdünnungsfaktor berücksichtigt. Die Datenauswertung der Rohdaten wurde von Lasse Moormann durchgeführt und das Vorgehen detailliert in Moormann (2021) beschrieben.

Bei der Feldmessung mit dem AERTRACC-Sammler (Kapitel 4.7.2) wurden die Ionensignalintensitäten für alle Hintergrund- und Pizzaofen-Proben jeweils gemittelt, für die PM_{1-} und PM_{10} -Filter getrennt voneinander. Für die Labormessungen von Kochemissionen wurde der Median der Ionensignalintensität über alle Gerichte berechnet, da es durch die unterschiedliche Aerosolzusammensetzung und -konzentration bei den verschiedenen Gerichten eine hohe Streuung der Werte gab. Eine Quantifizierung der Substanzen wurde nicht durchgeführt, da hierbei für jede Substanz eine eigene Kalibrierung notwendig wäre (siehe Kapitel 3.4.1).

3.4.1 Grenzen und Unsicherheiten der CIMS-Datenauswertung

Die Ionisation beim CIMS ist schonender als beim AMS, sodass Fragmentierung von Ionen zwar in sehr geringem Maße stattfindet, aber nicht ausgeschlossen werden kann. Mit Iodid als Reaktand können polare Moleküle im Bereich von $C_3 - C_{20}$ analysiert werden (Lee et al., 2014). Die Überführung der Probe ins CIMS findet mittels thermischer Desorption statt. Dabei kann es zu Verlusten durch unvollständige Desorption der Analyten, zur Abscheidung der desorbierten Analyten in den Leitungen oder zu Artefakten durch Desorption von Substanzen, die nicht von der Probe stammen, kommen (Gross, 2013). Ebenso kann die Desorption inter- und intramolekulare Reaktionen der Analyten auslösen und damit zur Bildung von Artefakten führen, z. B. durch Zersetzung von Glukose und Aminosäuren (Lien und Nawar, 1974; Prey et al., 1977).

Die Identifikation der detektierten Ionen erfolgt ausgehend von der Summenformel, wobei anhand dieser eine eindeutige Identifikation selten möglich ist. Basierend auf einem passenden

Zusammenhang mit in der Literatur erwähnten Emissionsquellen, chemisch sinnvoller Strukturformel, thermischer Stabilität und Dampfdruck wurden die wahrscheinlicheren Verbindungen gewählt, jedoch können die Isomere der Substanz nicht ausgeschlossen werden.

Eine weitere Einschränkung ist die Quantifizierung identifizierter Analyten, da für jede Substanz aufgrund unterschiedlicher Ionisationseffizienzen eine eigene Kalibrierung durchgeführt werden müsste, wie auch von Moormann (2021) beschrieben. Die Ionisationseffizienz ist dabei abhängig von der Polarität und Wasserstoffbindungsmöglichkeit des Analyten, wobei Unterschiede von über drei Größenordnungen möglich sind (Lee et al., 2014). Aufgrund des hohen Aufwands wurde keine Quantifizierung der Substanzen für diese Arbeit durchgeführt.

Im Rahmen von Labormessungen wurde die Reproduzierbarkeit der integrierten Ionensignalintensität anhand verschiedener Kalibriersubstanzen bestimmt. Sie liegt für Filterproben bei 10% und für TDT bei 62%. Verschiedene Faktoren können dabei Einfluss auf die Reproduzierbarkeit haben, wie die Vorbereitung der Probenträger durch Ausheizen, Lagerung, Abweichungen in der Befüllung der selbstgepackten Thermodesorptionsröhrchen und mögliche Konkurrenzreaktionen in der Reaktionskammer.

Zusätzlich ist zu beachten, dass die Ionisationseffizienz der Poloniumquelle über einen Zeitraum von 138 Tagen um die Hälfte sinkt sowie der Detektor im CIMS mit der Zeit altert und weniger empfindlich wird. Dies wurde durch Normierung der Ionensignalintensitäten auf die Iodid-Signalintensitäten während der jeweiligen Messung korrigiert.

4 Entwicklung eines durch online-Messungen gesteuerten Sammlers zum separaten Sammeln von Aerosolen aus verschiedenen Quellen

In komplexen Umgebungen, wie Städten oder Industrieanlagen, besteht das Aerosol aus einer vielfältigen Mischung verschiedener Substanzen, zusammengesetzt aus Beiträgen unterschiedlicher Emissionsquellen und verändert durch atmosphärische Prozesse. Für eine detaillierte Charakterisierung von Aerosolen ist eine Anreicherung auf Probenträgern erforderlich. Dabei ist aufgrund einer Durchmischung verschiedener Aerosoltypen die Untersuchung der Emissionen aus einzelnen Quellen sehr erschwert.

Als Beitrag zur Lösung dieser Problematik wurde der AERTRACC-Sammler (*AERosol and TRACe gas Collector*) zum separaten Sammeln unterschiedlicher Aerosolarten durch Nutzung von online-Messdaten zur Steuerung des Sammelvorgangs entwickelt. Diese Trennung erfolgt durch Definition individueller Sammelbedingungen für jede Aerosolart basierend auf den MoLa-Messgrößen und einem kontinuierlichen Abgleich dieser Sammelbedingungen mit den online-Daten zur automatischen Steuerung des Sammlers.

Im Folgenden wird die Konzipierung des Sammlers, dessen Aufbau und Funktionsweise, die Charakterisierung sowie der Einsatz im Feld vorgestellt. Die Analyse der Proben wurden mittels CIMS sowie die dazugehörige Methodenentwicklung von Lasse Moormann im Rahmen seiner Masterarbeit durchgeführt. Die Beschreibung des AERTRACC-Sammlers mit allen wesentlichen Ergebnissen wurde bereits in *Atmospheric Measurement Techniques* als Preprint publiziert (Pikmann et al., 2022).

4.1 Stand der Forschung

Zur chemischen Analyse von Aerosolbestandteilen steht eine Vielzahl an Methoden zur Verfügung, unterteilt in offline-Methoden, bei welchen zuerst die Proben gesammelt und diese anschließend analysiert werden, und online-Methoden, die das Aerosol in Echtzeit untersuchen, ohne es vorher zu sammeln. Beide Analysearten bieten Vor- und Nachteile und die Wahl der Methode ist abhängig von der jeweiligen Fragestellung.

Das Anreichern von Partikeln und VOCs auf einem Probenträger bietet im Anschluss die Möglichkeit detaillierte offline-Analysen durchzuführen. Mittels verschiedener Analysemethoden können unterschiedliche Eigenschaften der Aerosolbestandteile untersucht werden. Von Nachteil ist bei diesem Ansatz, dass die Zeitauflösung hierbei auf die notwendige Sammelzeit, um ausreichend Probenmaterial zu sammeln, beschränkt ist. Zusätzlich sind Artefakte durch Lagerung und Probenaufbereitung möglich (Hallquist et al., 2009; Heard, 2006; Parshintsev und Hyötyläinen, 2015).

Die Elementzusammensetzung von Aerosolpartikeln kann mit Methoden wie ICP-MS (engl. *inductively coupled plasma mass spectrometry*) und XRF (engl. *x-ray fluorescence*) untersucht werden (Bhowmik et al., 2022; Ebert et al., 2016). Die Analyse einzelner Partikel bezüglich ihrer Elementzusammensetzung und der Verteilung der Elemente im Partikel sowie der Partikelmorphologie ist mit Methoden wie SIMS (engl. *secondary ion mass spectrometry*) and SEM (engl. *scanning electron microscope*) möglich (Bai et al., 2018; Laskin et al., 2018).

Zur Identifizierung funktioneller Gruppen der organischen Aerosolbestandteile werden Methoden wie FTIR (engl. *Fourier-transform infrared spectroscopy*) und NMR (engl. *nuclear magnetic resonance spectroscopy*) angewandt (Faber et al., 2017; Gilardoni, 2017). Eine detaillierte chemische Analyse

wird häufig durch die Kombination chromatographischer Auftrennung der Analyten mit anschließender molekül-spezifischer Identifikation, wie der durch Massenspektrometrie, mit Methoden wie GC-MS und HPLC-MS ermöglicht. Dies ist jedoch meist nur für einen Teil der Aerosolpartikel, abhängig von der Analysemethode, möglich. (Forbes, 2020). Für den Feldeinsatz wurden in den letzten Jahren semi-online-Methoden entwickelt. Hierbei wird zunächst eine Probe des Aerosols gesammelt und anschließend automatisch analysiert, wobei die zeitliche Auflösung durch die notwendige Sammelzeit eingeschränkt ist. So ist z. B. beim TAG (engl. *thermal desorption aerosol gas chromatography*), das durch eine chromatographische Auftrennung der Analyten detailliertere Informationen über die Partikelbestandteile liefert, die zeitliche Auflösung auf 1 h beschränkt (Williams et al., 2006).

Zur Analyse dynamischer Aerosolprozesse sowie zeitlich begrenzter Emissionen werden online-Methoden verwendet. Durch Kopplung solcher Methoden mit Massenspektrometern können umfangreiche chemische Informationen über die Aerosolbestandteile erhalten werden. In den letzten Jahren wurden Instrumente mit einer hohen zeitlichen Auflösung von wenigen Sekunden entwickelt. Mit Methoden wie CHARON-PTR-MS (engl. *chemical analysis of aerosol online proton-transfer-reaction mass spectrometer*, Eichler et al., 2015; Piel et al., 2019) und EESI-ToF (engl. *electrospray ionization time-of-flight mass spectrometer*, Lopez-Hilfiker et al., 2019; Pagonis et al., 2021) können einzelne organische Bestandteile der Aerosolpartikel in Echtzeit analysiert werden. Die Molekülgruppen, die analysiert werden können, hängen vor allem von der Probenzuführung und der Ionisationsmethode ab. Aufgrund der unterschiedlichen Ionisationseffizienzen einzelner Substanzen können die Substanzmengen meist erst nach entsprechender Kalibrierung für diese Substanzen quantifiziert werden.

Eine weit verbreitete Methode ist die Aerosolmassenspektrometrie, welche die chemische Partikelzusammensetzung mit hoher Zeitauflösung analysiert, jedoch ist aufgrund der starken Fragmentierung während des Verdampfungs- und Ionisationsprozesses die Identifikation einzelner Substanzen nur sehr eingeschränkt möglich (Canagaratna et al., 2007; Hallquist et al., 2009). Für Einzelpartikelmessungen werden Instrumente wie das PALMS (engl. *particle analysis by laser mass spectrometry*) oder RSMS (engl. *rapid single-particle mass spectrometer*, Galvão et al., 2018) oder ALABAMA (engl. *aircraft-based laser ablation aerosol mass spectrometer*, Brands et al., 2011) eingesetzt, bei denen Verdampfung und Ionisation mit einem einzelnen intensiven Laserpuls durchgeführt werden. Quantitative Informationen über die Zusammensetzung von Partikel-Ensembles liefert z. B. das HR-ToF-AMS (engl. *high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer*, DeCarlo et al., 2006), bei dem eine Kombination von thermischer Verdampfung und Elektronenstoß-Ionisation zum Einsatz kommt. Ein Instrument, mit dem sowohl Einzelpartikel- als auch Ensemble-Messungen möglich sind, ist das in den letzten Jahren entwickelte Aerosolmassenspektrometer ERICA (engl. *ERC Instrument for Chemical composition of Aerosols*; ERC – *European Research Council*, Hünig et al., 2022), welches beide oben genannten Typen von Aerosolmassenspektrometern kombiniert.

Ein möglicher Ansatz zur Verknüpfung von online- mit offline-Methoden stammt von Bein et al. (2009). Hierbei werden durch Nutzung von online-Messungen eines Instruments Aerosole verschiedener Quellen oder Art getrennt voneinander gesammelt, z. B. um die Toxizität unterschiedlicher Aerosoltypen anschließend separat zu charakterisieren und zu vergleichen. Mit dem RSMS, einem Einzelpartikel-Aerosolmassenspektrometer, wurden bei Vorabmessungen über einige Tage Aerosolpartikel gemessen und anhand der gesammelten Daten verschiedene Aerosoltypen identifiziert. Die Annahme ist hierbei, dass verschiedene Aerosoltypen bzw. Partikel aus verschiedenen Emissionsquellen ein jeweils für sie charakteristisches Massenspektrum besitzen.

Anhand dieser charakteristischen Massenspektren sollen die unterschiedlichen Aerosoltypen während der Feldmessung unterschieden und getrennt voneinander zu entsprechenden Sammlern geleitet werden. Eine nachfolgende Datenanalyse ergab, dass einzelne Partikeltypen mit bestimmten Windrichtungen und Tageszeiten korrelierten. Hierbei konnten als Quellen Verkehr, Kochen, Beheizen privater Gebäude sowie gealtertes Aerosol aus Landwirtschaft und photochemischen Prozessen identifiziert werden (Bein et al., 2015).

4.2 Konzipierung des Sammlers

Für das getrennte Sammeln unterschiedlicher Aerosoltypen, z. B. aus unterschiedlichen Quellen oder Prozessen, sollen die MoLa-online-Messdaten verwendet werden. Diese werden mit vorab definierten Sammelkriterien abgeglichen, sodass der Sammelprozess automatisch gesteuert werden kann. Leitgedanke war, ein möglichst flexibles System sowohl im Aufbau als auch in der Steuerung für einen vielseitigen Einsatz bei Feldmessungen zu entwickeln.

Eine allgemeine Voraussetzung bei der Konzipierung des Sammlers ist, dass die Aerosoleigenschaften der unterschiedlichen Aerosolarten, die getrennt gesammelt werden sollen, anhand vorausgehender Messungen bekannt sind. Diese Informationen über die Aerosoleigenschaften sind notwendig, um die Sammelbedingungen für die einzelnen Aerosolarten definieren zu können.

Der Sammler soll in MoLa mit einem eigenen, in der Höhe variierbaren, Einlass neben dem Dach-Einlass für die Messinstrumente eingebaut werden, damit über beide Einlässe möglichst die gleichen Luftpakete beprobt werden. Für das getrennte Sammeln unterschiedlicher Aerosoltypen müssen mehrere Probenahmestränge individuell angesteuert werden können.

Für eine umfangreiche Charakterisierung der Aerosole ist eine Analyse der Partikel- und Gasphase notwendig. Die Probenträger sollen universell für verschiedene Sammelszenarien geeignet sein, mit einfacher Handhabung für die Vorbereitung, Lagerung und anschließende Analyse. Aufgrund von häufigen Unterschieden in der Zusammensetzung von groben und feinen Partikeln sollte die Probenahme beider Fraktionen möglich sein.

Für eine Trennung basierend auf den online-Daten der MoLa-Messgeräte und der automatischen Steuerung des Sammlers wird eine Software mit Zugriff auf die Messdaten und direkter Steuerung des Sammlers benötigt. Eine effektive Separierung der Aerosole soll anhand der jeweiligen Aerosoleigenschaften durch flexible Sammelbedingungen aus der Kombination von MoLa-Messgrößen erzielt werden. Zusätzlich soll das Sammeln auch manuell aktiviert und deaktiviert werden können.

Eine wichtige Voraussetzung hierbei ist, dass die Auswertung der Sammelbedingungen abgeschlossen sein sollte, bevor das Aerosol die Probenträger erreichen würde. Hierfür sollte die Transportzeit des Aerosols zu den MoLa-Messgeräten und dessen Analyse kürzer sein als die Transportzeit zu den Probenträgern.

Der Aufbau des Sammlers, die erstellte Software und Auswahl der Sammelmedien wird in den folgenden Kapiteln 4.3, 4.4 und 4.5 vorgestellt.

4.3 Aufbau des AERTRACC-Sammlers

Mit dem AERTRACC-Sammler können bis zu vier verschiedene Aerosolarten getrennt auf Quarz- oder PTFE-Filter für die Partikelphase und auf TDT für die Gasphase beprobt werden. Dabei können Partikel bis zu einem aerodynamischen Durchmesser von $1\ \mu\text{m}$ (PM_1) und $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) gesammelt werden. Die Steuerung des Sammelvorgangs erfolgt mithilfe einer entsprechenden Software.

In Abbildung 6 ist ein Foto des Sammlers, eingebaut in MoLa, sowie dessen schematischer Aufbau gezeigt. Um die Partikelverluste zu minimieren, wurden beim Aufbau die Sammelleitungen möglichst vertikal angeordnet und Kurven vermieden. Der Sammler verfügt über einen eigenen Dacheinlass mit einem PM_{10} -Einlasskopf (Digital, Schweiz, Einlassflussrate $30\ \text{L min}^{-1}$), dessen Höhe auf die Höhe des MoLa-Dacheinlasses mit entsprechenden Rohren angepasst werden kann. Der Abstand zwischen beiden Einlässen beträgt $0,5\ \text{m}$.

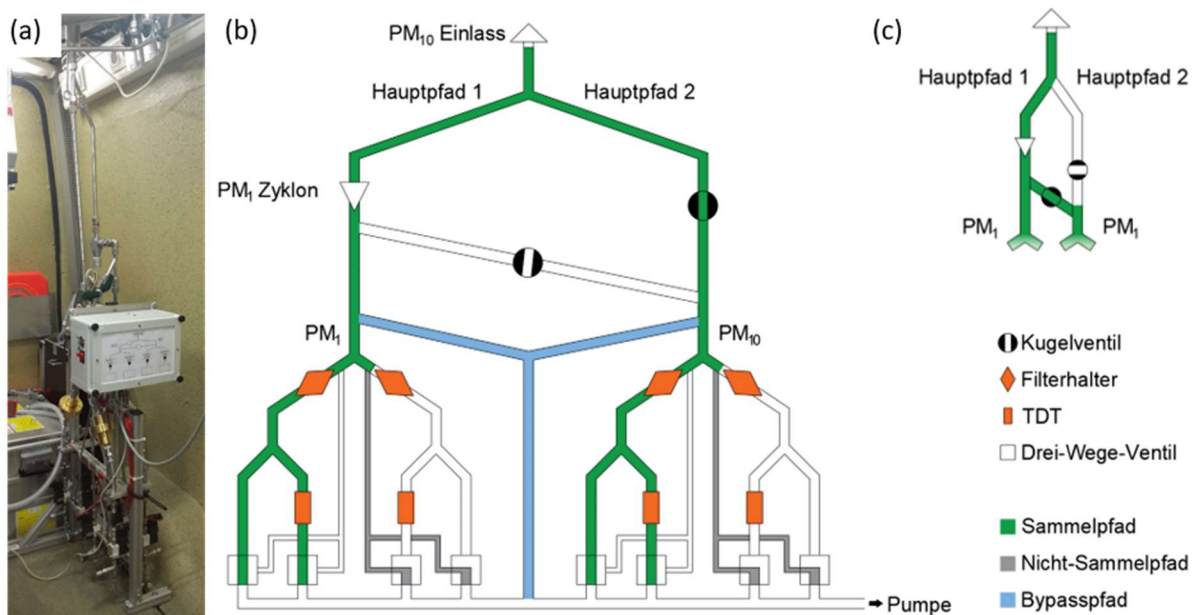


Abbildung 6: (a) Foto und (b+c) Schema des AERTRACC-Sammlers, (b) $\text{PM}_1+\text{PM}_{10}$ -Sammelmodus und (c) PM_1 -Sammelmodus; in grün die aktiven Sammelpfade, in grau die Nicht-Sammelpfade und in blau der Bypasspfad.

Innerhalb von MoLa teilt sich die AERTRACC-Einlassleitung in zwei Hauptpfade auf, die sich jeweils teilen in insgesamt vier Sammelpfade. Im Hauptpfad 1 befindet sich ein PM_1 -Zyklon (URG, USA, Flussrate $16,7\ \text{L min}^{-1}$). Hinter dem PM_1 -Zyklon ist eine Querverbindung zwischen beiden Hauptpfaden. In dieser Querverbindung und dem Hauptpfad 2 befinden sich jeweils ein Kugelventil, mit welchen zwischen zwei Sammelmodi geschaltet werden kann. Im $\text{PM}_1+\text{PM}_{10}$ -Sammelmodus können jeweils zwei PM_1 - und PM_{10} -Proben (Abbildung 6b, Querverbindung geschlossen) und im PM_1 -Sammelmodus über alle vier Sammelpfade PM_1 -Proben gesammelt werden (Abbildung 6c, Querverbindung offen und Hauptpfad 2 ebenfalls mit PM_1 -Zyklon verbunden).

In jedem der Sammelpfade befindet sich ein Filterhalter zum Sammeln der Partikelphase und dahinter ein TDT für die Gasphase. Die Filterhalter bestehen aus Aluminium mit Goldbeschichtung für Filter mit $25\ \text{mm}$ Durchmesser, angefertigt in der Mechanischen Werkstatt des Instituts. Mittels einer vergoldeten Unterlegscheibe mit $9,5\ \text{mm}$ Öffnungsdurchmesser hinter dem Filter wird der Filter nur im Bereich dieser Öffnung beaufschlagt, die dem Desorptionsbereich bei der Analyse mit dem Iodid-CIMS entspricht. Die Flussrate in jedem Sammelstrang ist auf $4,2$ bzw. $7,5\ \text{L min}^{-1}$ begrenzt, sofern alle Sammelstränge verwendet werden, d. h. einem Viertel der notwendigen Flussraten für das PM_1 -Zyklon bzw. den PM_{10} -Dacheinlass.

Hinter dem Filterhalter teilt sich der Sammelfluss in einen Strang mit dem TDT und einem TDT-Bypass-Fluss (Abbildung 6b, grüner Pfad). Diese Verzweigung ist notwendig, da die möglichen Flussraten für die TDT mit $10 - 200 \text{ mL min}^{-1}$ deutlich kleiner sind als die Flussraten für die Filter. Der Fluss durch die Filter ist somit die Summe der Flussraten durch das TDT und den TDT-Bypass. Die Filterhalter und TDT können mithilfe von Ultratorr-Verschraubungen (Swagelok Company, USA) schnell und ohne Werkzeug gewechselt werden.

Parallel zu den Sammelpfaden befindet sich ein Nicht-Sammelpfad, der einen kontinuierlichen Luftstrom durch Sammler gewährleistet, wenn nicht gesammelt wird (Abbildung 6b, grauer Pfad). Über Drei-Wege-Magnetventile (VT307, SMC, Japan) sind die Sammel- und Nicht-Sammelpfade mit der Drehschieberpumpe (V-VTE 10, Gardner Denver, Inc., USA) verbunden. Diese Ventile können schnell zwischen dem Sammel- und Nicht-Sammelpfad schalten, sodass das gewünschte Aerosol unmittelbar gesammelt wird, sobald die Sammelbedingungen erfüllt sind.

Zur Einstellung der Flussraten befinden sich hinter den Magnetventilen Nadelventile (Nupro SS-4HS V51, Swagelok, USA) für Filterflussraten und Präzisionsnadelventile (HF-1300-SS-L-1/4-S, Hamlet, Deutschland) für die TDT-Flussraten. Die Magnet- und Nadelventile befinden sich hinter den Probenträgern, um mögliche Partikelverluste zu vermeiden.

Zusätzlich gibt es zu jedem Hauptpfad einen abgezweigten Bypasspfad, der direkt über ein Nadelventil mit der Pumpe verbunden ist (Abbildung 6b, blauer Pfad). Hierüber können die notwendigen Flussraten für das PM_{10} -Zyklon und den PM_{10} -Einlass unabhängig von den Flussraten durch die einzelnen Sammelpfade eingestellt werden.

Der Sammler ist in ein Aluprofilgerüst (Maytec, Deutschland) integriert für einen einfachen Einbau in das Forschungslabor MoLa. Alle Leitungen bestehen aus Edelstahlrohren, mit einem Außendurchmesser von $1 \frac{1}{4}$ Zoll für den Dacheinlass, $\frac{1}{2}$ Zoll innerhalb von MoLa flussaufwärts der Filterhalter und $\frac{1}{4}$ Zoll flussabwärts der Filterhalter. Die gesamte Elektronik zur Steuerung des Sammlers ist in einem Elektronikgehäuse am Sammler untergebracht. Das Schalten der Magnetventile erfolgt über Relais in Verbindung mit einer individuell gefertigten Relaiskarte, die über eine RS232-Schnittstelle mit dem MoLa-Rechner verbunden ist. Die notwendigen Befehle für die Relaiskarte werden von der AERTRACC-Software (Kapitel 4.4) ausgegeben. Die Front des Elektronikgehäuses beinhaltet eine LED-Anzeige, die die aktiven Sammelpfade anzeigt. Die Stromversorgung für die Elektronik erfolgt über einen 230V-Anschluss.

4.4 Software zur Steuerung des AERTRACC-Sammlers

Die AERTRACC-Software bildet die Schnittstelle zwischen dem Sammler und den MoLa-Messgeräten und ermöglicht die Bedienung des Sammlers. Sie ist in die MoLa-Datenaufnahme für einen direkten Zugriff auf die aufgenommenen Messdaten integriert. Über eine Benutzeroberfläche (Abbildung 7a) können die Sammelbedingungen basierend auf den MoLa-Messgrößen für das getrennte Sammeln verschiedener Aerosole definiert werden. Diese Bedingungen werden kontinuierlich mit den gemessenen Daten abgeglichen und die Sammelpfade automatisch passend geschaltet. Das Hauptfenster ist unterteilt in zwei Bereiche. Im oberen Bereich wird der Betriebs- und Sammelmodus ausgewählt und im unteren Bereich befinden sich vier Boxen für die vier Sammelstränge zur Definition der jeweiligen Sammelbedingungen.

Als Betriebsmodus (*Operation Mode*) kann automatisches und manuelles Sammeln gewählt werden. Beim automatischen Sammeln erfolgt der Sammelvorgang anhand der eingestellten Sammelbedingungen. Beim manuellen Sammeln startet und beendet der Benutzer das Sammeln per

4 Entwicklung eines durch online-Messungen gesteuerten Sammlers zum separaten Sammeln von Aerosolen aus verschiedenen Quellen

Knopfdruck und hat die Möglichkeit, den Sammelvorgang zeitlich oder über die gesammelte Masse auf den Filtern, berechnet aus den MoLa-EDM-Daten, zu begrenzen. Als Sammelmodus (*Sampling Mode*) stehen der PM₁-Modus, in dem PM₁-Filterproben über alle vier Sammelpfade gesammelt werden, und der PM₁+PM₁₀-Modus zur Auswahl, in dem über jeweils zwei Sammelstränge PM₁- und PM₁₀-Proben gesammelt werden. Bei Auswahl des Sammelmodus müssen dabei die Kugelventile entsprechend passend eingestellt werden (Abbildung 6b und 6c).

Beim automatischen Sammeln legt der Nutzer Bedingungen zum gezielten Sammeln einer Aerosolart für jeden einzelnen Sammelpfad individuell fest. Dafür werden MoLa-Messgrößen genutzt, wie z. B. die Partikelanzahl- oder Spurengaskonzentrationen, GPS-Koordinaten und meteorologische Variablen. Zusätzlich können auch feste Zeiträume über Datum und Uhrzeit festgelegt werden sowie die akkumulierte Sammelzeit und die gesammelte Partikelmasse auf den Filtern als Kriterien genutzt werden. Als Sammelbedingung können bis zu vier Messgrößen, mit jeweils einer oberen und unteren Grenze, über Boolesche Operatoren (AND, OR und NOT) im Eingabefeld *Formula* verknüpft werden. Dadurch können komplexe Sammelbedingungen mit einer hohen Flexibilität definiert werden. Ein mögliches Sammel szenarium, basierend auf einer vor Kurzem durchgeführten MoLa-Messung, wäre es, mit MoLa an einem Standort zu messen, an dem abhängig von der Windrichtung Verkehrs- und Biomasseverbrennungsemissionen gemessen werden können. Diese beiden Emissionen könnten über passende Sammelbedingungen getrennt gesammelt werden. Für Aerosole aus Biomasseverbrennung könnten die Sammelbedingungen „passende Windrichtung AND hohe BC-Konzentration AND hohe PM₁-Massenkonzentration“ sein, für die Verkehrsemissionen wäre es „passende Windrichtung AND hohe Partikelanzahlkonzentration AND niedrige PM₁-Massenkonzentration“. Als Sammelbedingung für das Hintergrundaerosol würden die genannten Messgrößen mit niedrigen Konzentrationen und dem restlichen Windrichtungsbereich verwendet werden.

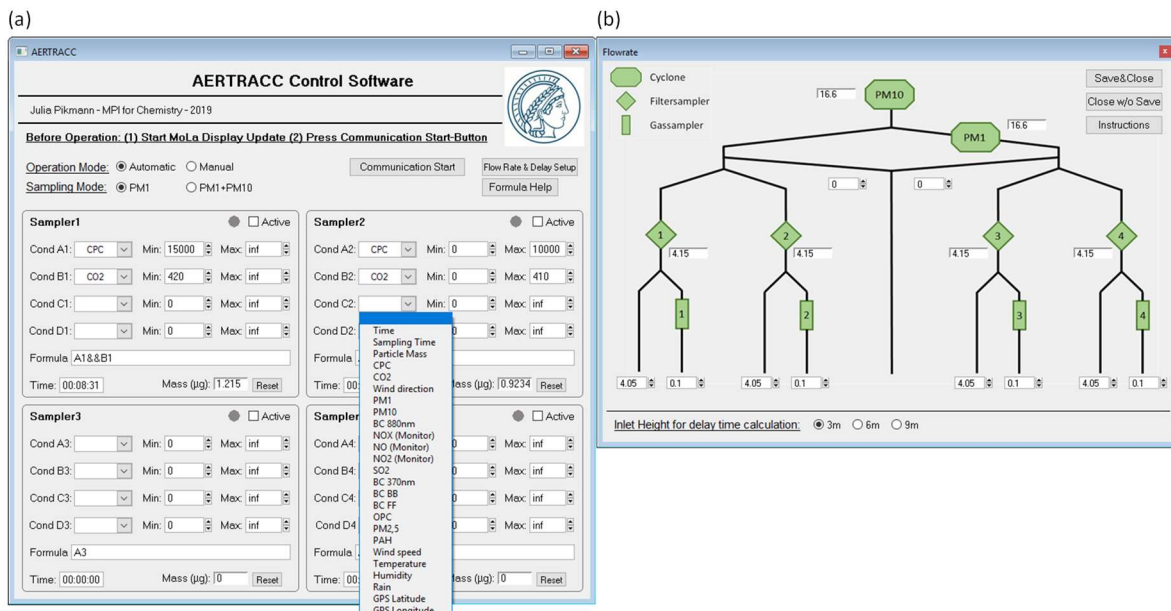


Abbildung 7: Benutzeroberfläche zur Steuerung des Sammlers (a) mit dem Hauptfenster und (b) dem Flussratenfenster.

Nach dem Festlegen der Sammelbedingungen werden diese fortlaufend jede Sekunde mit den Online-Messdaten abgeglichen, sobald der jeweilige Sammelpfad über das Kontrollkästchen *Active* aktiv geschaltet wurde. Während er aktiv ist, können die Bedingungen nicht verändert werden. Über dieses Kontrollkästchen wird im manuellen Modus das Sammeln direkt aktiviert und deaktiviert

(Abbildung A2). Eine Farb-Anzeige neben der *Active*-Schaltfläche zeigt an, ob gesammelt wird (grün), nicht gesammelt wird (rot) oder der Sammelpfad inaktiv (grau) ist.

Zu Beginn des Sammlerbetriebs wird über den Schaltknopf *Communication Start* die Verbindung zwischen Rechner und Sammler hergestellt. Über den Schaltknopf *Flowrate Scheme* wird das Flussraten-Fenster aufgerufen (Abbildung 7b), in welchem die an den Nadelventilen eingestellten Flussraten eingetragen werden. Dabei werden zur Kontrolle die resultierenden Flussraten am PM₁₀-Einlass und PM₁-Zyklon angezeigt. Darüber hinaus wird dort die aktuell gewählte Einlasshöhe ausgewählt, die relevant ist für die Korrektur des Zeitversatzes zwischen der Aerosolmessung mit Auswertung der Sammelbedingungen und dem entsprechenden Schalten der Sammelflüsse. Hierauf wird im Kapitel 4.7.2 detailliert eingegangen.

Für jeden einzelnen Sammelstrang gibt es je eine Anzeige der aktuellen akkumulierten Sammelzeit und der gesammelten Masse auf den Filtern, die über einen *Reset*-Schaltknopf beim Wechseln der Probenträger zurückgesetzt werden. Die gesammelte Masse auf den Filtern wird berechnet aus der gemessenen EDM-Massenkonzentrationen, der Flussrate durch den Filter, eingetragen im Flussraten-Fenster, und der akkumulierten Sammelzeit. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die gemessenen EDM-Konzentrationen bei Messungen nahe einer Quelle weniger zuverlässig sein können, wenn viele Partikel kleiner 0,25 µm vorhanden sind. Alle vom Benutzer und der Software durchgeführten Aktivitäten werden mit einem Zeitstempel protokolliert, zusammen mit dem dazugehörigen Sammlerpfad, der jeweiligen Aktivität, Sammelzeit und -bedingungen sowie der auf den Filtern gesammelten Masse.

4.5 Probenträger – Auswahl und Handhabung

Der AERTRACC Sammler wurde konzipiert, um gleichzeitig Partikel- und Gasphase von Aerosolen zu sammeln. Als Probenträger wurden Filter und TDT gewählt, die ohne weitere Probenaufbereitung mittels thermischer Desorption mit einem CIMS zur Analyse verwendet werden können. Dadurch können die Proben ohne weitere Probenaufbereitung analysiert werden, sodass Probenkontamination und -verluste gering bleiben (Ras et al., 2009).

4.5.1 Filter zum Sammeln der Partikelphase

Zum Sammeln der Partikelphase wurden Quarzfilter (Typ Qm-A, Whatman GmbH, Deutschland) und PTFE-Membranfilter (Type 11803, Sartorius, Deutschland) mit einem Durchmesser von 25 mm verwendet. Quarzfilter bieten eine hohe Filtrationseffizienz bei geringem Druckabfall, sind inert und können zusätzlich bei hohen Temperaturen ausgeheizt werden, um sie vor ihrem Einsatz von organischen Kontaminationen zu befreien. PTFE-Filter bieten ebenso eine hohe Filtrationseffizienz und sind hydrophob, jedoch mit hohem Druckabfall (Baron et al., 2011). Vor ihrer Verwendung wurden die Quarzfilter für 24 h bei 500 °C und die PTFE-Filter für 24 h bei 200 °C und unter Vakuum (50 hPa) ausgeheizt. Die Filter wurden zwischen ausgeheizter Aluminiumfolie, einzeln in luftdicht verschlossenen Petrischalen gelagert. Nach dem Sammeln wurden die Proben bei -18 °C jeweils in denselben Behältern bis unmittelbar vor der Analyse gelagert.

Übliche Flussraten für das Sammeln auf Filtern liegen bei bis zu 7,5 L min⁻¹, limitiert durch die Flussraten für den PM₁₀-Einlass bzw. das PM₁-Zyklon. Die gesammelte Masse sollte 2 µg nicht überschreiten, um eine Überladung und Kontamination des CIMS zu vermeiden. Die eingestellten Flussraten sollten sich dabei an den zu erwartenden Konzentrationen und der verfügbaren Sammeldauer orientieren.

4.5.2 Thermodesorptionsröhrchen zum Sammeln der Gasphase

Für die Gasphase wurden TDT als Probenträger verwendet. Diese sind mit einem Adsorber gefüllt, auf welchem flüchtige Verbindungen adsorbiert und für die Analyse mittels thermischer Desorption wieder freigesetzt werden. Dies bietet den Vorteil einer einfachen Probenahme und Analyse ohne weitere Probenaufbereitungsschritte. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die verwendeten TDT selbst hergestellt.

Bei der Auswahl des Adsorbermaterials wurde berücksichtigt, dass für einen möglichst vielfältigen Einsatz der Röhrchen ein breiter Flüchtigkeitsbereich der reversibel adsorbierbaren Substanzen abgedeckt wird, weshalb zwei Adsorber kombiniert wurden. Als schwacher Adsorber für schwerer flüchtige $C_8 - C_{32}$ -Verbindungen wurde Tenax TA und als starker Absorber Carbograph 5TD für leichter flüchtige $C_3 - C_7$ -Verbindungen gewählt. Beide Adsorber sind hydrophob, welches eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz bei den Kochexperimenten (Kapitel 5) war, thermisch stabil bis $350\text{ }^\circ\text{C}$ und vergleichsweise inert (Dettmer und Engewald, 2002, 2003; Harper, 2000; Woolfenden, 2010b).

Ein schematischer Aufbau der hergestellten TDT ist in Abbildung 8 gezeigt. Die Herstellung der Röhrchen orientierte sich am gängigen Aufbau von TDT (Woolfenden, 1997). Bei der Befüllung wurde bei der Reihenfolge der Adsorber beachtet, dass in Sammelrichtung das Aerosol die Adsorber in aufsteigender Adsorberstärke durchströmt. Die Desorptionsrichtung für die Analyse ist entgegengesetzt der Sammelrichtung (Woolfenden, 2010b).

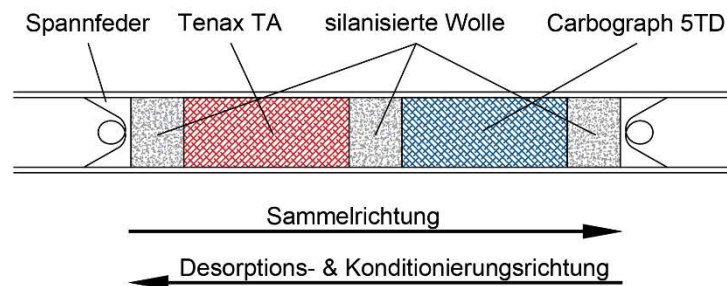


Abbildung 8: Schematischer Aufbau der Thermodesorptionsröhrchen.

Für die TDT wurden 89 mm lange Edelstahlröhrchen mit $\frac{1}{4}$ Zoll Außendurchmesser verwendet. Sie wurden vor dem Befüllen mit den Adsorbieren nacheinander in 4%igen Lösungen der Reiniger Merck Extran Alkaline und Merck Extran Neutral (Merck KGaA, Deutschland) in einem Ultraschallbad für 3 h gereinigt und anschließend im TC-20 Konditioniergerät (Markes International Ltd., Großbritannien) bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ unter einem Stickstofffluss (Reinheit 99,9999%, 90 mL min^{-1}) für 4 h ausgeheizt. Zum Befüllen wurden jeweils 150 mg der Adsorber Tenax TA und Carbograph 5TD verwendet.

Mit Stopfen aus silanisierter Glaswolle (Serva, Deutschland) wurde sichergestellt, dass die Adsorber in den Röhrchen fixiert sind, und mit einem Stopfen in der Mitte, dass die beiden Adsorber voneinander getrennt bleiben. Zum Fixieren der Glaswolle an den Enden der TDT wurden Edelstahlfedern eingesetzt (Supelco, USA). Alle beschriebenen Materialien wurden zunächst in einem Vakuumofen bei ca. 50 mbar und $200\text{ }^\circ\text{C}$ für 3 h ausgeheizt. Zum luftdichten Verschließen der TDT wurden Messingverschlusskappen mit Teflonklemmringsen verwendet.

Nach dem Befüllen wurden die TDT vor der ersten Nutzung im TC-20 Konditioniergerät für 24 h unter Stickstofffluss ausgeheizt, für die Wiederverwendung nur für 4 h. Die Lagerung der TDT erfolgt mit Verschlusskappen in luftdicht verschlossenen Behältern nach dem Ausheizen bei $5\text{ }^\circ\text{C}$ und nach dem Sammeln bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$.

Die empfohlenen Flussraten beim Sammeln mit TDT liegen bei 10 – 200 mL min⁻¹, um eine Diffusion von Substanzen in die Röhrchen zu vermeiden und gleichzeitig eine zuverlässige Adsorption flüchtiger Substanzen zu gewährleisten (Markes International Ltd., 2014; Woolfenden, 1997). Das Sammelvolumen wurde auf 4 L begrenzt, um Durchbrucheffekte von Substanzen durch die TDT gering zu halten.

4.6 Analyse der Probenträger

Für die Analyse der Filterproben und TDT wurde das Iodid-HR-ToF-CIMS (engl. *High Resolution Time of Flight Chemical Ionization Mass Spectrometer*, Aerodyne Research Inc., USA) mit thermischer Desorption verwendet. Das CIMS bietet durch sanfte Ionisation der Analyten und hochaufgelöste Massenspektren die Möglichkeit, einzelne Substanzen innerhalb der Probe zu identifizieren. Durch die hohe Empfindlichkeit sind dabei bereits kleine Analytmengen ausreichend, sodass die notwendigen Sammelzeiten möglichst gering gehalten werden können (Aljawhary et al., 2013; Yatavelli et al., 2012). Als Reagenz für die chemische Ionisation wurde Iodid verwendet, womit selektiv polare Substanzen analysiert werden (Lee et al., 2014).

Für die Erzeugung von Iodidionen wird ein selbst-gefertigtes Permeationsröhrchen befüllt mit Methyljodid (Permeationsrate 450 ng min⁻¹ bei 30 °C) von einem wasserfreien Stickstoffstrom (Reinheit 99,9999%) umspült und durch die Strahlung einer Alpha-Poloniumquelle (NRD Static Control, USA) ionisiert. Das entstandene Iodid wird mit einer Flussrate von 2,2 L min⁻¹ in die Reaktionskammer überführt. Für die Analyse werden von den Filtern die gesammelten Partikel im FIGAERO-Einlass (Aerodyne Research Inc., USA) thermisch mit erhitztem Stickstoff als Transportgas (Reinheit 99,9999%, 1,9 L min⁻¹) desorbiert und ebenfalls in die Reaktionskammer überführt. Bei Filterproben mit einer gesammelten Partikelmasse größer 2 µm wird der *Split-Flow*-Einlass verwendet. Die thermische Desorption bei TDT findet mit einer speziell angefertigten Thermodesorptionseinheit (siehe Kapitel 2.2.4) bei einem Stickstofffluss von 0,12 L min⁻¹ statt. Das Temperaturprogramm für das Transportgas beginnt bei 25 °C für 3 min, anschließend wird mit einer Heizrate von 17,5 °C min⁻¹ auf 200 °C geheizt und diese Temperatur für 20 min gehalten. Eine detaillierte Beschreibung der Methode findet sich in Moormann (2021).

Bei den meisten Ionen gab es keinen Unterschied in den gemessenen Signalintensitäten zwischen der Verwendung von PTFE- und Quarzfiltern, mit Ausnahme für vereinzelte Ionen mit Intensitätsunterschieden von über einer Größenordnung. Hierbei wird angenommen, dass auf beiden Filterarten Partikel gleich gut abgeschieden und durch die hohen Desorptionstemperaturen gleich gut desorbiert werden. Unterschiede zwischen den Ionensignalintensitäten bei verschiedenen Filterarten können auftreten, wenn gasförmige Substanzen aufgrund ihrer Polarität bevorzugt eher auf den polaren Quarzfiltern oder unpolaren PTFE-Filtern adsorbiert werden.

Die Reproduzierbarkeit der Ionensignalintensität wurde mittels Laborexperimenten bestimmt und beträgt 10% für Filter- und 62% für TDT-Proben. Hierbei wurden Proben mit der gleichen Menge desselben Aerosols beaufschlagt, indem dieses Aerosol auf mehreren Filtern und TDT gleichzeitig parallel gesammelt wurde. Zur Bestimmung der Gesamtreproduzierbarkeit wurde die Standardabweichung über alle Proben für die einzelnen Substanzen, die auch in der Feldmessung identifiziert wurden (Kapitel 4.8.3), berechnet und diese Standardabweichungen über alle Substanzen gemittelt.

4.7 Charakterisierung des Systems

4.7.1 Partikeltransporteffizienz

Zur Abschätzung der Partikeltransporteffizienz innerhalb des AERTRACC-Einlasses und der -Leitungen wurden die Verluste mithilfe des *Particle Loss Calculator* (von der Weiden et al., 2009) berechnet, einem Programm zur Berechnung von Transporteffizienzen innerhalb von Einlass- und Rohrssystemen unter Berücksichtigung der Transportmechanismen Diffusion, Sedimentation und Trägheitsdeposition. Dabei werden die Dimensionen und Geometrie des Einlasssystems sowie die Volumenflussraten berücksichtigt und daraus der größenabhängige Transportverlust berechnet. Für diese Berechnung wurde eine Partikeldichte von 1 g cm^{-3} angenommen.

Die berechneten Verluste beim Partikeltransport durch den AERTRACC-Einlass und -Leitungen bis zu den Filtern liegen unter 10% für Partikel im Durchmesserbereich $10 \text{ nm} - 7 \mu\text{m}$. Die größenabhängigen Partikelverluste sind in Abbildung 9 beispielhaft gezeigt für eine Einlasshöhe von 6 m für den PM_{1-} sowie $\text{PM}_{1+\text{PM}_{10}}$ -Sammelmodus. Im Bereich von $35 \text{ nm} - 3,5 \mu\text{m}$, wo meist der Hauptanteil der Partikelmasse zu finden ist, liegen die Verluste unter 2%. Die berechneten größenabhängigen Transportverluste wurden auch auf eine typische semi-urbane Größenverteilung, einer Mischung aus frisch emittiertem Aerosol und ländlichem Hintergrundaerosol, angewandt, um den daraus resultieren Massenverlust abzuschätzen. Dieser ist sowohl für PM_{1} als auch PM_{10} kleiner als 1%. Daraus folgt, dass die Partikelverluste innerhalb von AERTRACC-Einlass und -Leitungen vernachlässigbar sind.

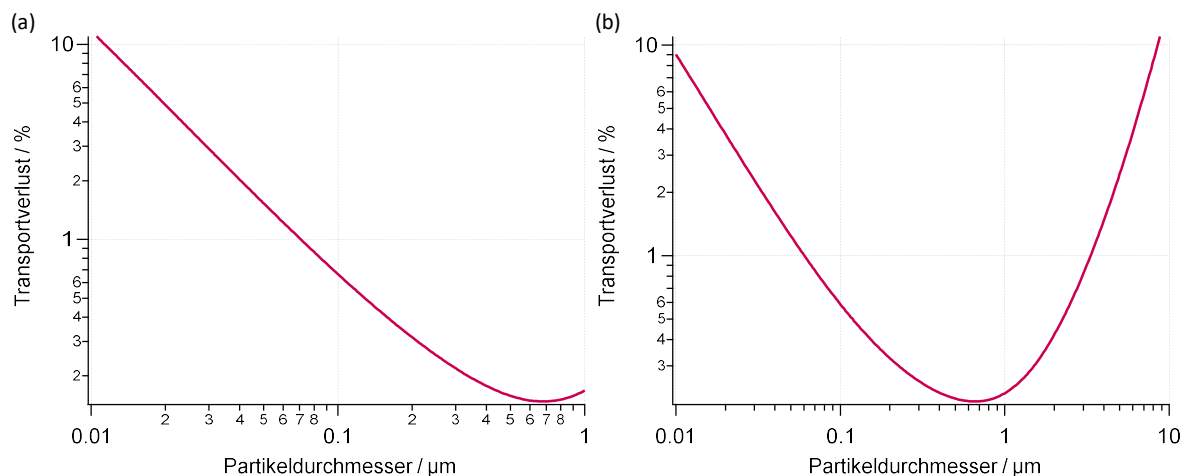


Abbildung 9: Partikelverluste beim Aerosoltransport durch AERTRACC-Einlass und -Leitungen bis zu den Filtern für den (a) PM_{1-} sowie (b) $\text{PM}_{1+\text{PM}_{10}}$ -Sammelmodus.

4.7.2 Zeitversatz zwischen Aerosolmessung und -sammlung

Eine Besonderheit bei der Konzipierung des Sammlers ist, dass die Messung des Aerosols mit den MoLa online-Instrumenten und die Auswertung der Sammelbedingungen meist abgeschlossen ist, bevor das Aerosol die Probenträger erreicht. Dies ist möglich, da die Flussrate durch den MoLa-Einlass (80 L min^{-1}) höher ist als die durch den Sammlereinlass (30 L min^{-1} bzw. $16,7 \text{ L min}^{-1}$ im $\text{PM}_{1+\text{PM}_{10}}$ - bzw. PM_{1} -Sammelmodus), bei gleichen Einlasslängen und Querschnitten. Dadurch ist bereits vor dem Sammeln bekannt, ob das Aerosol die definierten Bedingungen erfüllt und gesammelt werden soll.

4 Entwicklung eines durch online-Messungen gesteuerten Sammlers zum separaten Sammeln von Aerosolen aus verschiedenen Quellen

Um diese Zeitverzögerung zwischen Analyse und Sammeln zu berücksichtigen, wurde sie für jedes Instrument einzeln bestimmt. Sie ergibt sich aus der Differenz zwischen der Transport- und Analysezeit nach Eintritt des Aerosols in den MoLa-Einlass und der Aerosoltransportzeit vom Einlass bis zu den Probeträgern.

Für jedes Messinstrument wurde die Dauer vom Eintritt eines Aerosols in den MoLa-Einlass bis zur Datenausgabe durch definierte kurze Partikel- und Gaskonzentrationserhöhungen bestimmt. Dies wurde bei den verschiedenen Einlasshöhen 3 m, 6 m und 9 m durchgeführt. Als Aerosole wurde dabei Zigarettenrauch sowie Gase, die von den MoLa-Messgeräten gemessen werden, verwendet. Die Messung bei verschiedenen Einlasshöhen zeigte, dass die gemessene Dauer, vom Eintritt in den Einlass bis zur Datenausgabe, sich zusammensetzt aus der von der Einlasshöhe abhängigen Transportzeit zu den Messgeräten und der Mess- und Ausgabezeit der Messgeräte selbst, die unabhängig von der Einlasshöhe ist. Separat dazu wurden die Transportzeiten anhand der Flussrate und Leitungsgeometrie rechnerisch bestimmt, die mit den gemessenen Zeiten übereinstimmten. Aufgrund dieser Übereinstimmung konnten für den Sammler die Aerosoltransportzeiten vom Einlass bis zu den Probenrägern ebenfalls rechnerisch bestimmt werden.

Für die Wetterstation wurde die Zeitverzögerung für die Windparameter, Windgeschwindigkeit und Windrichtung mithilfe eines variablen, künstlich generierten Luftstroms gemessen. Für Messgeräte, für die keine Messung möglich war, wurden die berechneten Transportzeiten und die Zeitauflösung als Mess- und Ausgabezeit des Geräts addiert. Für das GPS wurde die Zeitauflösung als Mess- und Ausgabezeit verwendet.

Die resultierende Zeitverzögerung, gerundet auf volle Sekunden, ist für verschiedene Einlasshöhen und Sammelmodi in Tabelle A1 und Tabelle A2 gezeigt. Für Einlasshöhen zwischen den Messeinlasshöhen 3 m, 6 m und 9 m wurde entsprechend interpoliert, da die Einlasshöhe in Abständen von 1 m Länge variiert werden kann. Aus den Tabellen geht hervor, dass mit zunehmender Einlasshöhe die Zeitverzögerung zwischen Messung und Aerosolsammeln zunimmt. Im $PM_{1+PM_{10}}$ -Sammelmodus, mit höheren Sammler-Einlassflussraten als im PM_{1} -Sammelmodus, sind die Zeitverzögerungen bei kurzen Einlässen mit 3–5 m Einlasshöhe für die meisten Messinstrumente verschwindend gering. Dies gilt für Messinstrumente mit langer Mess- und Ausgabezeit, wie z. B. beim PAS und MAAP, auch bei höheren Einlässen. Für eine Einlasshöhe von 6 m liegen die Zeitverzögerungen bei 4–17 s für den PM_{1} -Sammelmodus und 2–9 s für den $PM_{1+PM_{10}}$ -Sammelmodus, ausgenommen der Instrumente ohne Zeitverzögerung.

Die Zeitverzögerungen für alle Messgeräte wurden in der AERTRACC-Software implementiert und werden anhand der ausgewählten Einlasshöhe im Flussraten-Fenster (Abbildung 7b) automatisch angewandt.

4.8 Einsatz des AERTRACC-Sammlers im Feld

Die Funktionsfähigkeit des AERTRACC-Sammlers wurde im Rahmen einer Feldmessung getestet, indem Emissionen eines holzbeheizten Pizzaofens beprobt wurden. Ziel war es, diese Emissionen mithilfe passend gewählter Sammelbedingungen getrennt vom semi-urbanen Hintergrundaerosol zu sammeln.

4.8.1 Messaufbau und Durchführung

Die Feldmessung fand am 21. Juli 2021 auf dem Gelände des Max-Planck-Instituts für Chemie statt, welches sich vom Mainzer Stadtzentrum etwa 4 km weit in Richtung Südsüdwest befindet. Als Emissionsquelle wurde ein mit Rotbuche-Holzscheiten befeuerter Pizzaofen, mit einem kleinen Schornstein auf 4 m Höhe, betrieben. In 100–150 m Entfernung vom Messstandort im Richtungsbereich vom Westen bis Norden befanden sich größere Verkehrsstraßen, die durch einen schmalen Baumstreifen vom Messstandort abgegrenzt waren. MoLa mit eingebautem AERTRACC befand sich 13 m windabwärts des Pizzaofens. Die Einlässe für die online-Messgeräte und den Sammler befanden sich ebenfalls auf 4 m Höhe über Grund. Während der Messung waren alle in Tabelle 1 gelisteten Geräte in Betrieb. Das HR-ToF-AMS wurde mit einer Zeitauflösung von 15 s im V-Modus für größtmögliche Empfindlichkeit betrieben.

Der Wind kam an diesem Tag vorwiegend aus Nordost bis Ostnordost, sodass eine der größeren Straßen sowie teilweise die städtische Umgebung windaufwärts gegenüber dem Messstandort war. Über den gesamten Messzeitraum wurde jedoch zumindest zeitweise Wind aus allen Windrichtungen beobachtet. An diesem Tag war sonniges Wetter mit wenigen Wolken. Die Umgebungstemperatur stieg während der Messung von 21 °C auf 24 °C, während die relative Feuchtigkeit von 42% auf 35% abnahm.

Für die Messung wurde der Pizzaofen zunächst auf 400 °C aufgeheizt und anschließend Pizzen darin gebacken. Über die gesamte Messdauer von 3,5 h war der Pizzaofen in Betrieb. Anhand einer 30-minütigen Vorabmessung, während der Ofen betrieben wurde, wurden die Messgrößen als Sammelbedingungen identifiziert und ausgewählt, die einen deutlichen Unterschied zwischen Pizzaofen- und Hintergrundaerosol gezeigt haben. Die hieraus abgeleitete Sammelbedingung für Pizzaofenemissionen war eine OPC-Partikelanzahlkonzentration größer 250 cm^{-3} , kombiniert mit dem Windrichtungssektor $45^\circ - 90^\circ$. Zum Sammeln des Hintergrundaerosols galt als Bedingung eine OPC-Partikelanzahlkonzentration kleiner 200 cm^{-3} und der Windrichtungssektor $135 - 360^\circ$.

Die Flussraten zum Sammeln auf den Filtern und den TDT betrug 5 L min^{-1} und $0,12 \text{ L min}^{-1}$. Als Begrenzung der Sammelzeit und der gesammelten Masse auf den Filtern wurden 25 min und $2 \mu\text{g}$ festgelegt, um nicht das Durchbruchvolumen der TDT zu überschreiten und die Filter für die Analyse nicht zu überladen. Während der Feldmessung wurden insgesamt je vier Filter und TDT mit Pizzaemissionen gesammelt und jeweils zwei mit Hintergrundemissionen. Dabei war jeweils die Hälfte der Filterproben PM_{1-} und PM_{10-} -Proben. Für spätere Korrekturen wurden jeweils zwei Filter und TDT als Blindproben genommen.

4.8.2 Charakterisierung des gemessenen Aerosols

Zunächst wurden im Rahmen einer PMF-Analyse des organischen Aerosols, gemessen mit dem AMS, die während der Feldmessungen vorherrschenden Aerosolarten COA (engl. *cooking organic aerosol*), BBOA (engl. *biomass burning organic aerosol*) und OOA (engl. *oxidized organic aerosol*) identifiziert. Diese Lösung wurde anhand der typischen Markerionen und über den Abgleich der Faktoren-Zeitreihen mit Zeitreihen anderer Messgrößen identifiziert. In Abbildung 10 sind die Zeitreihen und Massenspektren der gefundenen PMF-Faktoren dargestellt.

4 Entwicklung eines durch online-Messungen gesteuerten Sammlers zum separaten Sammeln von Aerosolen aus verschiedenen Quellen

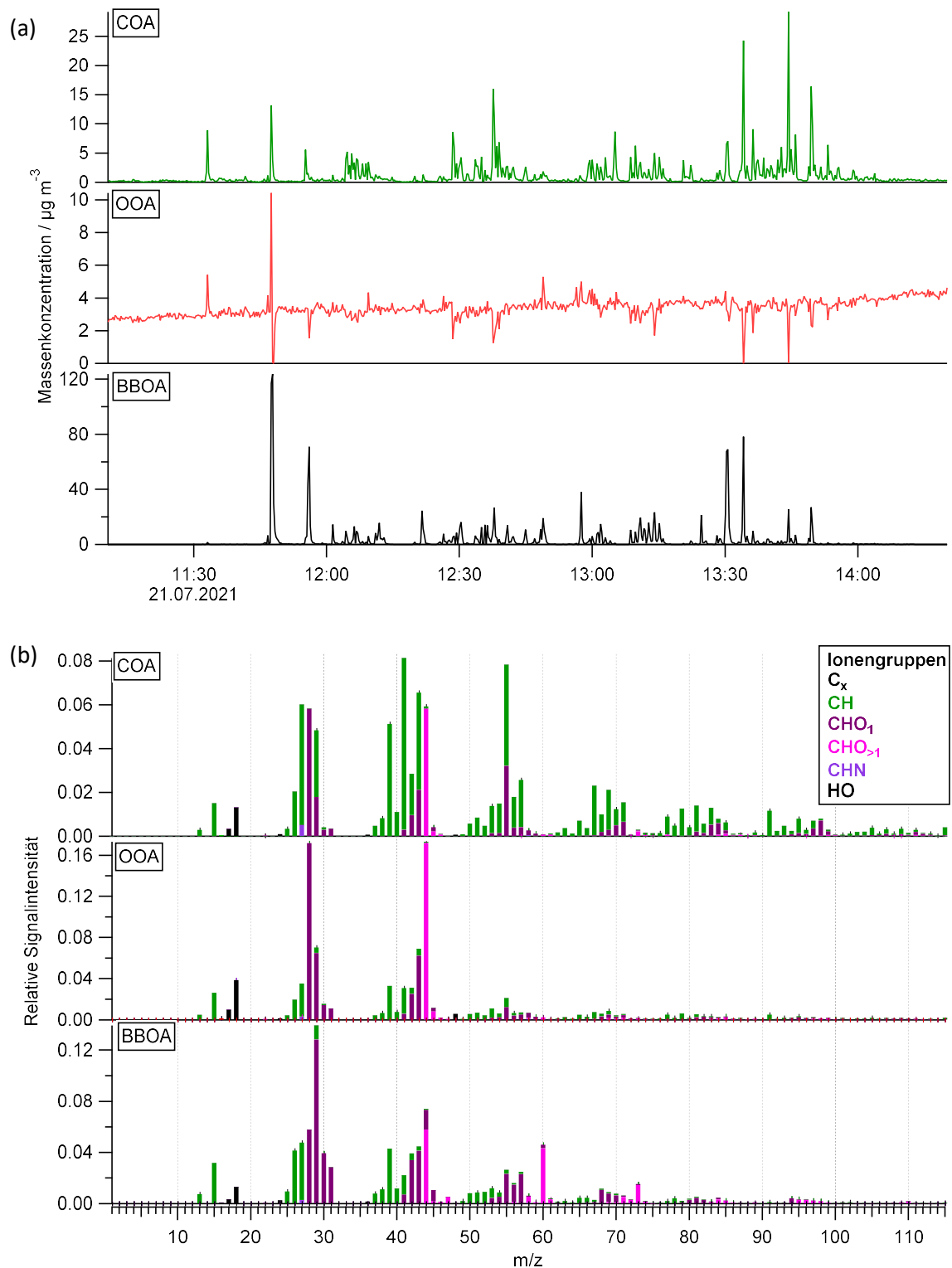


Abbildung 10: (a) Zeitreihen und (b) Massenspektren der 3-Faktor-Lösung (COA, OOA, BBOA) der PMF-Analyse.

Im Massenspektrum des BBOA-Faktors liegen deutlich erhöhte Signalintensitäten bei m/z 60 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^+$) und m/z 73 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$) vor, die auf Levoglukosan, einen Marker für Biomasse-Verbrennung, hindeuten (Schneider et al., 2006). Beim Massenspektrum des OOA-Faktors ist eine hohe Signalintensität bei m/z 44, die auf das Ion CO_2^+ aus der thermischen Dekarboxylierung oxidierter organischer Verbindungen zurückzuführen ist. Zudem liegen keine weiteren intensiven Signale bei anderen m/z vor, die auf eine andere Aerosolart hindeuten (Ng et al., 2010). Diese

Aerosolart wird meist mit Hintergrundaerosol in Verbindung gebracht. Beim COA-Massenspektrum ist eine hohe Signalintensität bei m/z 55 ($C_4H_9^+$ und $C_3H_5O^+$), anders als bei den anderen Faktoren, und zusammen mit einem hohen Verhältnis (3,12) für die Signale bei m/z 55 zu m/z 57 sind dies Hinweise für COA (Mohr et al., 2012; Sun et al., 2011). Die Korrelation der PMF-Massenspektren mit Referenz-Massenspektren aus der AMS-Spektrendatenbank (Ulbrich et al., 2022) unterstützt die Zuordnung der Massenspektren zu den jeweiligen Aerosolarten (Abbildung A3) mit gemittelten Pearson-Korrelationskoeffizienten (R) von 0,86 für BBOA, 0,92 für OOA und 0,90 für COA.

Die Zeitreihen für BBOA und COA zeigen deutliche zeitliche Variationen während des Messzeitraums mit teilweise ähnlichem Verlauf. Dies deutet darauf hin, dass beide Aerosolarten von Quellen stammen, die sich an der gleichen Stelle befinden: Holzverbrennung und Pizzabacken im Pizzaofen. Die OOA-Zeitreihe zeigt über den gesamten Messzeitraum einen relativ konstanten Verlauf und deutet darauf hin, dass es sich um Hintergrundaerosol handelt.

Im Weiteren wurden die Zeitreihen der PMF-Faktoren mit den Zeitreihen verschiedener MoLa-Messgrößen abgeglichen. Aufgrund der unmittelbaren Nähe des Messstandorts zur Emissionsquelle, dem Pizzaofen, sind die zeitlichen Variationen der Aerosol- und Spurengaskonzentrationen durch veränderte Strömungsbedingungen vermutlich höher als durch Änderungen der Quellstärke. Die Konzentrationen der drei identifizierten Aerosolarten sowie der MoLa-Messgrößen BC, PAK und Sulfat wurden in Abhängigkeit von der Windrichtung betrachtet, um die Abhängigkeit von Quellen, die in einer Windrichtung relativ zu MoLa stehen, zu bestimmen (Abbildung 11).

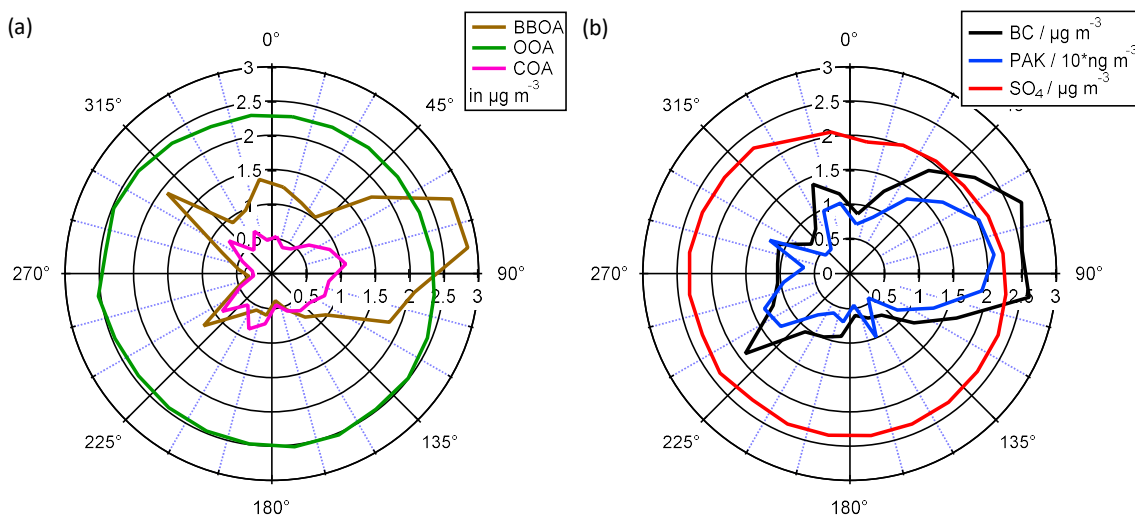


Abbildung 11: Windrichtungsabhängige Konzentrationen für die (a) organischen Aerosolarten sowie (b) BC, PAK und Sulfat gemittelt über 15°-Windsektoren. Der Pizzaofen befand sich dabei in Richtung 70° relativ zu MoLa.

Für BBOA und COA ist eine deutliche Windrichtungsabhängigkeit der Emissionen zu erkennen mit einem Maximum der Konzentrationen für die Windrichtung 60–90° passend zum Standort des Pizzaofens, der sich in Richtung 70° relativ zu MoLa befand. Ebenso lagen für BC und PAK die Konzentrationsmaxima in gleicher Richtung und unterstützen die Annahme, dass das BBOA und COA vom Pizzaofen emittiert werden (Fachinger et al., 2017). Dagegen war die OOA-Konzentration für alle Windrichtungen nahezu konstant. Bei Sulfat, welches meist im Zusammenhang mit sekundären oxidierten Aerosolpartikeln steht, gab es ebenfalls keine Abhängigkeit von der Windrichtung (Sun et al., 2011). Beide Größen können daher dem Hintergrundaerosol zugeordnet werden.

4.8.3 Analyse der Filterproben und Thermodesorptionsröhrchen

Während der Feldmessung wurden basierend auf den gewählten Sammelbedingungen Pizzaofen- und Hintergrundaerosol getrennt voneinander auf Filtern und TDT gesammelt und mittels Iodid-CIMS analysiert. Die gemessenen Ionensignalintensitäten wurden auf das jeweilige Sammelvolumen normiert. Ein Vergleich der Signalintensitäten der identifizierten Ionen zeigte nur geringe Unterschiede zwischen PM₁- und PM₁₀-Filterproben (Abbildung A4). Deshalb ist davon auszugehen, dass das der Großteil der Partikelmasse in PM₁ enthalten ist, sodass im Weiteren nur auf die Ergebnisse der PM₁-Filter eingegangen wird.

Zur Beurteilung, welche der identifizierten Substanzen aus den Pizzaofen- und welche aus dem Hintergrundaerosol stammen, wurde für ausgewählte Ionen das Verhältnis der Ionensignalintensität von Pizzaofen- zu Hintergrundproben für die Filter und TDT berechnet (Abbildung 12). Die Fehler für die Signalverhältnisse ergeben sich aus einer Gaußschen Fehlerfortpflanzung der Fehler für die Signalintensitäten der Quell- und Hintergrundproben für die einzelnen Ionen. Als Fehler für die Signalintensität der Ionen wurde der größere Fehler gewählt, entweder der Fehler der Reproduzierbarkeit mit 10% und 62% für die Filter- und TDT-Proben (siehe Kapitel 4.6) oder der Fehler aus der Gaußschen Fehlerfortpflanzung der Standardabweichung der gemittelten Signalintensitäten der Proben und Blindproben.

Mit Unterstützung einer Literaturrecherche wurden die identifizierten Ionen dem Hintergrund- und Quellaerosol zugeordnet. Zum Hintergrundaerosol gehören gealtertes Aerosol und Verkehrsemissionen und zum Quellaerosol Emissionen von Biomasseverbrennung und Kochen. Ionen, die dem Hintergrund- und Quellaerosol zugeordnet werden können, wurden in die Gruppe „gemischt“ eingeordnet. Für einen Vergleich wurden zusätzlich die mittleren Verhältnisse der Ionenintensitäten für die drei Aerosolgruppen berechnet. Die dazugehörigen Fehler entsprechen dem Standardfehler aus den gemittelten Signalverhältnissen der einzelnen Ionen.

Die identifizierten Substanzen zu den untersuchten Ionen der Filter- und TDT-Proben und die verwendeten Abkürzungen sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 aufgelistet. Bei einigen Ionen können der jeweiligen Summenformel verschiedene Substanzen zugeordnet werden, die ebenfalls in der Liste aufgeführt sind. Die Details zur Ionenzuordnung sowie die Summenformeln und exakten m/z sind in Tabelle A3 und Tabelle A4 aufgeführt. Die Unterschiede zwischen den identifizierten Ionen von den Filter- und TDT-Proben ergeben sich aus der unterschiedlichen Flüchtigkeit der Emissionen und auch der Selektivität des Adsorbers.

Bei den Filterproben (Abbildung 12a) liegt für Substanzen, die Verkehrsemissionen oder gealtertem Aerosol und damit dem Hintergrundaerosol zugeordnet wurden, das Verhältnis der Signalintensität der untersuchten Ionen von den Pizzaofen- zu Hintergrundproben bei etwa eins. Durch eine gleichmäßige Verteilung dieses Aerosols über alle Windrichtungen, ohne eine unmittelbare Quelle, befinden sich diese Substanzen, z. B. Methansulfonsäure und Schwefelsäure, in vergleichbarer Menge sowohl auf den Pizzaofen- als auch Hintergrundfiltern.

Dagegen stammen Substanzen mit einem hohen Verhältnis von bis zu 92 zwischen den Signalintensitäten von Pizzaofen- zu Hintergrundfiltern tendenziell aus Kochemissionen und Biomasseverbrennung. Vor allem die Substanzen Levoglukosan und Pyroglutaminsäure, die Marker für Emissionen aus Biomasseverbrennung und Kochvorgängen sind, weisen für die Pizzaofen- gegenüber den Hintergrundfiltern eine über 82- und 92-fach höhere Signalintensität auf. Für Substanzen, die sowohl aus dem Quellaerosol als auch dem Hintergrundaerosol stammen und der

4 Entwicklung eines durch online-Messungen gesteuerten Sammlers zum separaten Sammeln von Aerosolen aus verschiedenen Quellen

gemischten Gruppe zugeordnet wurden, lagen die Signalverhältnisse bei 0,6 – 10. Sie stammen damit zum Teil aus den Pizzaofenemissionen und zum Teil aus dem Hintergrundaerosol.

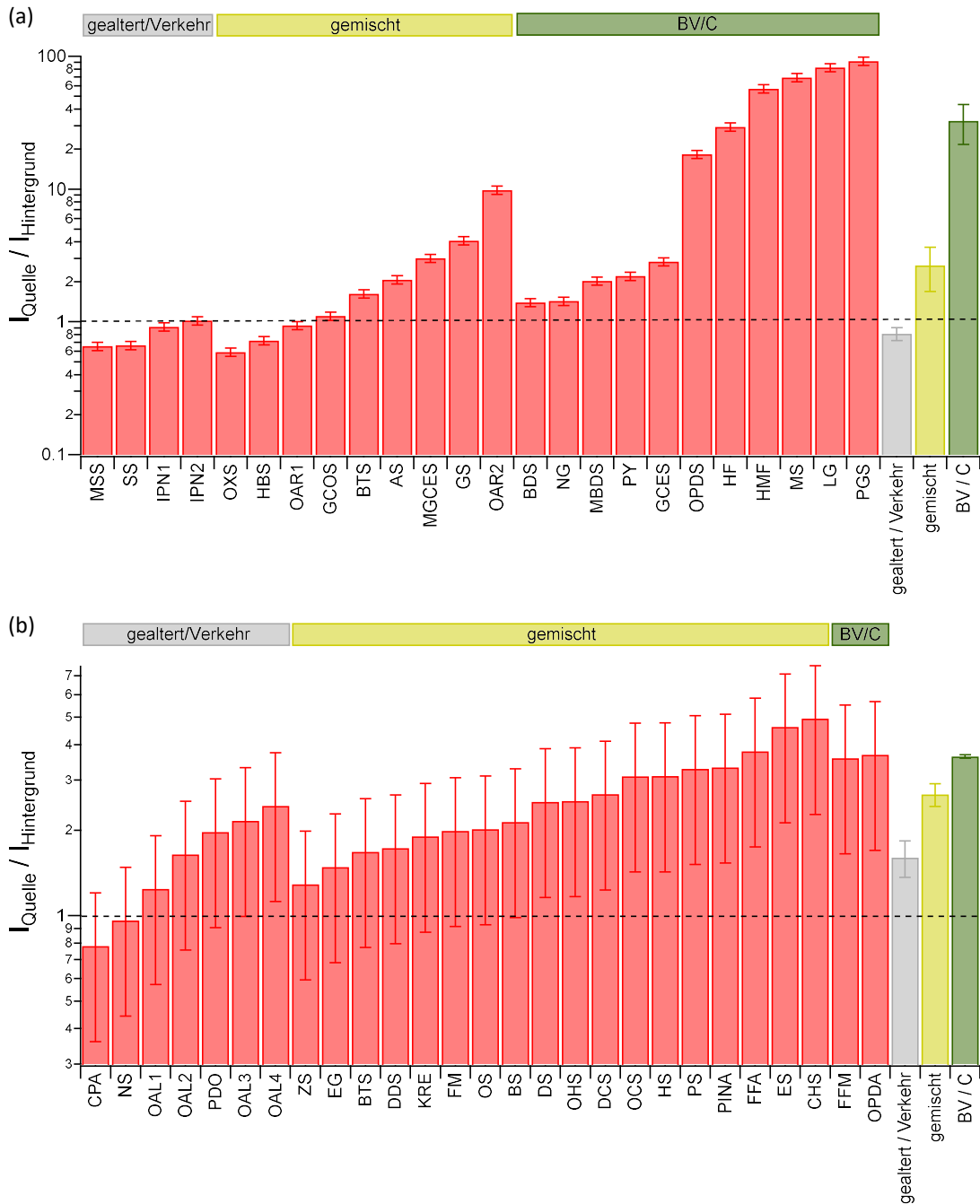


Abbildung 12: Verhältnis der Ionensignalintensität aus den Massenspektren der Pizzaofen- zu Hintergrundaerosolproben für (a) Filter- und (b) TDT. Hierbei ist eine Auswahl an Verbindungen mit Angabe potentieller Emissionsquellen dargestellt (erstellt von Lasse Moormann). Die Abkürzungen zu den Substanzen sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 aufgeführt.

4 Entwicklung eines durch online-Messungen gesteuerten Sammlers zum separaten Sammeln von Aerosolen aus verschiedenen Quellen

Tabelle 2: Ausgewählte Verbindungen aus der Filteranalyse und dazugehörige Abkürzungen für Abbildung 12a.

Akronym	Zugeordnete Substanz	Akronym	Zugeordnete Substanz
AS	Ascorbinsäure, Hydroxyfuran	MBDS	Methylbutendisäure
BDS	Butendisäure	MGCES	Methylglycerinsäure
BTS	Brenztraubensäure	MS	Monosaccharid
GCES	Glycerinsäure	MSS	Methansulfonsäure
GCOS	Glycolsäure	NG	Nitroguaiacol
GS	Glutarsäure	OAR1	oxidierte Aromaten ^b , 3-Methylglutarsäure
HBS	2-Hydroxybutandisäure	OAR2	Oxidierte Aromaten ^b
HF/FA	Hydroxyfurfural, Furansäure	ODPS	Oxopropandial, Oxoacrylsäure
HMF	Hydroxymethylfurfural	OXS	Oxalsäure
IPN1	oxidiertes Isoprennitrat ^a	PGS	Pyroglutaminsäure
IPN2	oxidiertes Isoprennitrat ^a	PY	Pyranosen ^c
LG	Levoglukosan, Galactane, Mannosan	SS	Schwefelsäure

^aOxidiertes Isoprennitrat, das nicht eindeutig identifiziert werden kann anhand der Summenformel, mit zwei unterschiedlichen Summenformeln für IPN1 und IPN2.

^bOxidierte Aromaten, die nicht eindeutig identifiziert werden können anhand der Summenformel, mit zwei unterschiedlichen Summenformeln für OAR1 und OAR2.

^cSammelbegriff für Substanzen einer Gruppe der Saccharide.

Tabelle 3: Ausgewählte Verbindungen aus der TDT-Analyse und dazugehörige Abkürzungen für Abbildung 12b.

Akronym	Zugeordnete Substanz	Akronym	Zugeordnete Substanz
ES	Essigsäure	NS	Nonansäure
BS	Butansäure, Propionsäuremethylester	OAL1	oxidiertes Alkan ^a
BTS	Brenztraubensäure	OAL2	oxidiertes Alkan ^a
CHS	Cyclohexansäure	OAL3	Alkyldiol ^a
CPA	β-Caryophyllenaldehyd	OAL4	oxidiertes Alkan ^a
DCS	Decensäure, Pinandiol, Linalooloxid	OCS	Oxocarbonsäure
DDS	Dodecansäure, Methylundecansäure	ODPA	Oxopropanedial, Oxoacrylsäure
DS	Dekansäure	OHS	Oxohexansäure, Acetessigeste, Methyloxopentansäure
EG	Ethylenglycol	OS	Octansäure
FFA	Furfurylalkohol, 2-Furfurylalkohol	PDO	Propandiol, Hydroxyaceton
FFM	N-Formylformamid, Nitroethen	PINA	<i>Pinalic-3-acid, Limonic acid</i> ^b
FM	Formamid	PS	Propionsäure
HS	Hexansäure, Cyclopentansäure	ZS	Zuckersäure
KRE	Kresol		

^aOxidierte Alkane, die anhand der Summenformel nicht eindeutig identifiziert werden können, mit vier unterschiedlichen Summenformeln für OAL1, OAL2, OAL3 und OAL4.

^bEs waren keine deutschen Trivialnamen verfügbar, sodass die englischen Trivialnamen verwendet wurden.

Die Signalverhältnisse für Substanzen, die den Quellemissionen zugeordnet wurden, liegen im Mittel mit 3,3 und deutlich über den gemittelten Signalverhältnissen für den Hintergrund mit 0,8 und die gemischte Gruppe mit 3. Anhand des höchsten beobachteten Verhältnisses von 92 für Pyroglutaminsäure kann davon ausgegangen werden, dass die Pizzaofenemissionen in mindestens 92-fach höherer Menge auf den Pizzaofen- gegenüber den Hintergrundfiltern gesammelt wurden und damit eine effektive Abtrennung der Quellemissionen vom Hintergrundaerosol auf den Filtern erzielt wurde.

Bei den TDT-Proben (Abbildung 12b) konnten nur zwei Substanzen anhand einer Literatursuche alleinig den Quellemissionen zugeordnet werden. Für sie liegen die Signalverhältnisse bei etwa 3,6. Dagegen waren für Substanzen, die Verkehrs- und gealtertem Aerosol zugeordnet wurden, die Signalverhältnisse teilweise kleiner, aber auch größer als eins mit bis zu 2,4. Sie stammen vermutlich teilweise aus dem Hintergrundaerosol und auch möglicherweise aus den Pizzaofenemissionen. Die meisten mittels Literatursuche identifizierten Substanzen, die sowohl zum Quell- als auch Hintergrundaerosol zugeordnet werden können, wurden in die Gruppe „gemischt“ eingeordnet. Bei den TDT-Proben ist der Unterschied zwischen den mittleren Verhältnissen der Ionen aus dem Quell- und dem Hintergrundaerosol kleiner als bei den Filterproben.

Bei den TDT-Proben wurden nur wenige Substanzen gefunden, die alleine dem Quellaerosol, sprich Koch- und Biomassenverbrennungsemissionen, zugeordnet werden konnten. Dabei wurden auch keine spezifischen Marker für die Pizzaofenemissionen identifiziert, so wie es für die Filterproben mit Levoglukosan und Pyroglutaminsäure der Fall war. Durch die hohe Anzahl an Substanzen, die sowohl aus dem Quell- als auch aus dem Hintergrundaerosol stammen konnten, ist es auch möglich, dass die Ionensignalverhältnisse für Substanzen aus Quellemissionen kleiner sind, wenn diese Substanzen bereits im Hintergrundaerosol vorliegen.

4.8.4 Bewertung der gewählten Sammelkriterien

Nach der Durchführung der Feldmessung bestand die Möglichkeit anhand der zeitlich hochaufgelösten online-Daten zu untersuchen, ob durch eine andere Definition der Sammelbedingungen als die gewählten eine bessere Trennung zwischen Quellemissionen und Hintergrundaerosol hätte erzielt werden können. Dabei wurden einfachere oder ähnlich komplexe Sammelkriterien für den Vergleich gewählt. Die Bewertung der Trenneffizienz der Aerosole erfolgt durch Vergleich der mittleren Konzentrationsverhältnisse gemessener Aerosolgrößen sowie der potentiellen Sammelzeiten für das sich hierdurch hypothetisch ergebende Quell- und Hintergrundaerosol.

Die Sammelbedingungen während der Feldmessung war eine Verknüpfung der mittels OPC gemessenen Partikelanzahlkonzentration (OPC-PAZ) mit der Windrichtung (*Wind + OPC*). Für den Vergleich wurde als Sammelbedingung eine Verknüpfung der Messgrößen CPC-PAZ (Partikelanzahlkonzentration gemessen mit dem CPC) und Windrichtung (*Wind + CPC*) sowie als einfachere Bedingungen nur die Windrichtung (*Wind*) und stabile Windbedingungen (*Stabiler Wind*) gewählt. Stabile Windbedingungen lagen vor, wenn der Wind für einen vorangehenden Zeitraum von mindestens 8 s aus dem gewählten Windsektor kam. Diese Grenze wurde aus der mittleren Windgeschwindigkeit während der Messung und dem Abstand zwischen Quelle und Einlass berechnet.

Darüber hinaus wurden Sammel szenarien unter Verwendung der AMS-Daten definiert, um zu überprüfen, ob durch die potentielle Verwendung dieser Daten für die Steuerung des Sammlers die Aerosoltypen besser getrennt werden können. Als Sammelbedingungen wurden die

4 Entwicklung eines durch online-Messungen gesteuerten Sammlers zum separaten Sammeln von Aerosolen aus verschiedenen Quellen

Signalintensitäten einzelner m/z gewählt, normiert auf die Gesamtintensität des Organik-Anteils des Massenspektrums, z. B. f_{55} für den Signalanteil bei m/z 55. Die Verknüpfung der Windrichtung mit f_{55} ($Wind + f_{55}$) sowie mit f_{55} und dem Verhältnis f_{55}/f_{57} ($Wind + f_{55} + f_{55}/f_{57}$) wurden gewählt basierend auf bekannten Markern für COA. Die Kombination der Windrichtung mit f_{60} ($Wind + f_{60}$) wurde als Sammelszenarium für BBOA gewählt (siehe Kapitel 5.2.8). Die Grenzwerte für diese drei Szenarien wurden basierend auf bekannten Literaturwerten für die jeweiligen Aerosolarten gewählt (Elser et al., 2016; Mohr et al., 2009; Mohr et al., 2012; Saarikoski et al., 2012; Sun et al., 2011; Xu et al., 2020). Eine Übersicht der Sammelszenarien ist in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4: Verschiedene Sammelszenarien zur Bewertung der Trenneffizienz.

Sammelszenario	Quellaerosol	Hintergrundaerosol
<i>Wind</i>	Windrichtung 45 – 90°	Windrichtung 135 – 360°
<i>Stabiler Wind</i>	Windrichtung 45 – 90° für 8 s	Windrichtung 135 – 360° für 8 s
<i>Wind + CPC</i>	Windrichtung 45 – 90° AND CPC-PAZ > 20.000 cm ⁻³	Windrichtung 135 – 360° AND CPC-PAZ < 15,000 cm ⁻³
<i>Wind + OPC</i>	Windrichtung 45 – 90° AND OPC-PAZ > 250 cm ⁻³	Windrichtung 135 – 360° AND OPC-PAZ < 200 cm ⁻³
<i>Wind + f_{55}</i>	Windrichtung 45 – 90° AND $f_{55} > 0,07$	Windrichtung 135 – 360° AND $f_{55} < 0,05$
<i>Wind + $f_{55} + f_{55}/f_{57}$</i>	Windrichtung 45 – 90° AND $f_{55} > 0,07$ AND $f_{55}/f_{57} > 2$	Windrichtung 135 – 360° AND $f_{55} < 0,05$ AND $f_{55}/f_{57} < 1,5$
<i>Wind + f_{60}</i>	Windrichtung 45 – 90° AND $f_{60} > 0,01$	Windrichtung 135 – 360° AND $f_{60} < 0,005$

Zur Bewertung der Effektivität der Aerosoltrennung wurden die Massenkonzentrationen von PAK, BC, AMS-Organik und PM₁ sowie die CPC-PAZ und OPC-PAZ gewählt, da diese Messgrößen während der Messung deutlich von den Pizzaofenemissionen beeinflusst waren, sowie die Massenkonzentrationen der PMF-Faktoren BBOA, OOA und COA. Für diese Messgrößen wurde das Verhältnis der Konzentrationen für Quell- und Hintergrundaerosol berechnet (Abbildung 13a). Die Konzentrationen wurden jeweils gemittelt über die Zeiträume, in welchen die unterschiedlichen Sammelbedingungen für den jeweiligen Aerosoltyp erfüllt waren. Darüber hinaus wurde die jeweilige potentielle Sammelzeit für das Quell- und Hintergrundaerosol bestimmt (Abbildung 13b).

Für das *Wind*-Sammelszenario sind die Verhältnisse zwischen der gemittelten Quell- und Hintergrundkonzentration am kleinsten und daher die Trennung beider Aerosoltypen am schwächsten, die potentielle Sammelzeit dagegen am längsten. Dies zeigt, dass nur die Windrichtung als alleiniges Sammelkriterium zu unspezifisch ist. Durch schnelle Windrichtungswechsel kann es vorkommen, dass die Quellemissionen den Einlass nicht erreichen, obwohl diese Sammelbedingung erfüllt ist. Folglich würde dabei teilweise Hintergrundaerosol ohne eine Beimischung von Quellaerosol gesammelt werden.

Die Wahl von stabilen Windbedingungen als Sammelkriterium führt zu einer Verbesserung der Trennung beider Aerosoltypen gegenüber dem *Wind*-Sammelszenario, einhergehend mit der kürzesten potentiellen Sammelzeit, sodass längere Messzeiträume notwendig wären, um ausreichend Probenmaterial zu sammeln. Beim *Wind + CPC*-Szenario sind die Verhältnisse von Quell- zu Hintergrundaerosol je nach Messgröße, mit Ausnahme für die PAZ-Messgrößen, kleiner als beim

Stabiler Wind-Szenario. Dafür sind die Sammelzeiten höher, aber deutlich kleiner als beim *Wind*-Szenario, vor allem für das Quellaerosol.

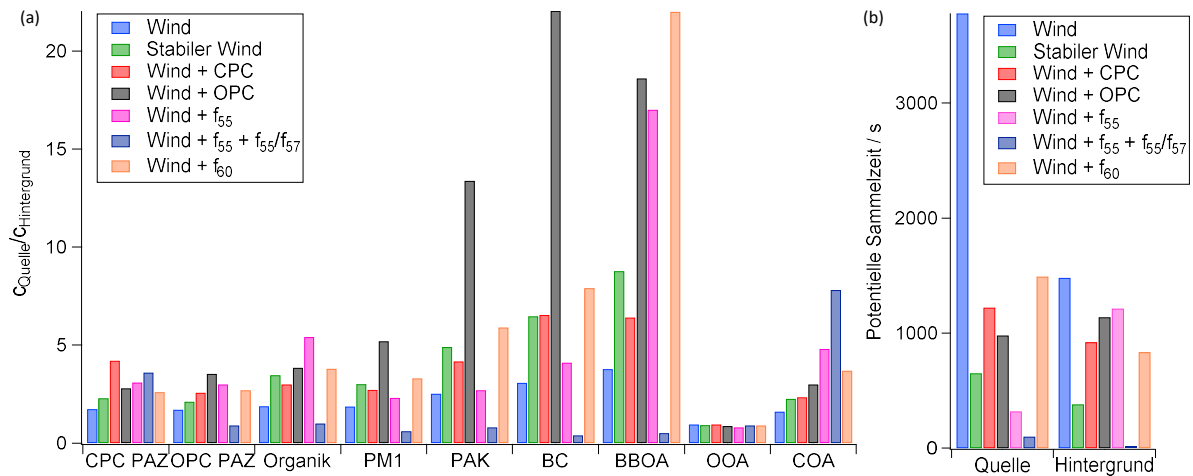


Abbildung 13: (a) Verhältnis der gemittelten Massenkonzentrationen sowie PAZ für Quell- und Hintergrundaerosol für die verglichenen Sammel szenarien und (b) die dazugehörigen potentiellen akkumulierten Sammelzeiten.

Die beste Trennung zwischen Quell- und Hintergrundaerosol für alle Messgrößen, ausgenommen der AMS-basierten, ergibt sich mithilfe des *Wind + OPC*-Szenarios und zeigt sich anhand der höchsten Verhältnisse für alle Messgrößen bis auf CPC-PAZ. Die mögliche Sammelzeit ist dabei ähnlich wie beim *Wind + CPC*-Szenario. Die Verwendung von OPC-PAZ als zusätzliches Sammelkriterium zur Windrichtung führt vor allem zu einem höheren Verhältnis bei massenbezogenen Messgrößen. Da der OPC größere Partikel misst ($d_p = 0.25 - 32 \mu\text{m}$), wird dadurch eher die emittierte Partikelmasse erfasst. Der CPC dagegen zählt kleinere Partikel ($d_p = 0,005 - 3 \mu\text{m}$) und erfasst die Gesamtanzahl der emittierten Partikel einschließlich der kleinen Partikel, die nur wenig zur Gesamtpartikelmasse beitragen. Da bei der Analyse der Filter vor allem die gesammelte Partikelmasse relevant ist, ist die Kombination aus Windrichtung mit OPC-PAZ gegenüber CPC-PAZ vorteilhafter.

Die Verwendung von AMS-Daten für die Steuerung des Sammelprozesses kann das gezielte Sammeln bestimmter Aerosoltypen verbessern. Für COA waren die Verhältnisse beim *Wind + f_{55}* -Szenario höher als beim *Wind + OPC*-Szenario und nochmals höher mit dem *Wind + $f_{55} + f_{55}/f_{57}$* -Szenario, da die Sammelkriterien sehr spezifisch für COA sind. Die potentiellen Sammelzeiten für die Quellemissionen waren vor allem beim zweitgenannten Szenario kürzer als beim *Wind + OPC*-Szenario aufgrund der spezifischen Sammelkriterien und vermutlich durch die kürzere Emissionsdauer von COA im Vergleich zu BBOA. Mit dem *Wind + f_{60}* -Szenario wurde die beste Separierung von BBOA erzielt mit Sammelzeiten, die vergleichbar sind mit den Sammelzeiten beim *Wind + OPC*-Szenario.

Um in einer möglichst kurzen Messzeit die notwendige Partikelmasse oder das notwendige Sammelvolumen für die nachfolgende Analyse zu sammeln, sind lange potentielle Sammelzeiten wünschenswert. Bei Szenarien mit z. B. sehr spezifischen Sammelkriterien wie bei *Stabiler Wind* und *Wind + $f_{55} + f_{55}/f_{57}$* wären lange Messzeiten in der Nähe der Quelle notwendig, um die erforderlichen Probenmengen zu sammeln.

Weiterhin wurde untersucht, ob durch die Wahl eines schmaleren Windsektors innerhalb des gewählten Quell-Windbereichs von $45 - 90^\circ$ im Rahmen des *Wind*-Szenarios eine bessere Trennung zwischen Quell- und Hintergrundaerosol erzielt werden könnte, im Vergleich zum *Wind + OPC*-Szenario. Dafür wurden auch hier die Verhältnisse der gemittelten Quell- und

4 Entwicklung eines durch online-Messungen gesteuerten Sammlers zum separaten Sammeln von Aerosolen aus verschiedenen Quellen

Hintergrundaerosolkonzentration für die verschiedenen Messgrößen berechnet. Dies wurde für eine Unterteilung des ursprünglichen Sektors in drei, fünf und sieben Untersektoren betrachtet (Tabelle 5, Tabelle 6 und Tabelle 7). Dabei sind die Verhältnisse für die ursprünglichen Sammelszenarien *Wind* und *Wind + OPC* zum Vergleich farblich hervorgehoben mit aufgeführt.

Tabelle 5: Verhältnisse der gemittelten Konzentrationen der Quell- und Hintergrundaerosole sowie die potentielle Sammelzeit des Quellaerosols für den in drei Untersektoren aufgeteilten Windsektor zusammen mit den Werten für den nicht geteilten Windsektor und das *Wind+OPC*-Sammelszenario.

	45 – 60°	60 – 75°	75 – 90°	<i>Wind (45 – 90°)</i>	<i>Wind + OPC</i>
BC (ng m ⁻³)	2,7	3,3	3,1	3,1	22,0
CPC (cm ⁻³)	1,5	1,9	1,8	1,7	2,8
PAK (ng m ⁻³)	2,1	2,6	2,9	2,5	13,4
PM ₁ (µg m ⁻³)	2,3	2,9	2,4	2,5	5,2
Organik (µg m ⁻³)	1,7	2,0	2,0	1,9	3,5
OPC (cm ⁻³)	1,6	1,8	1,8	1,7	22,0
BBOA (µg m ⁻³)	3,6	5,6	5,6	4,9	1,3
OOA (µg m ⁻³)	3,5	3,5	3,5	3,5	3,7
COA (µg m ⁻³)	1,2	1,7	1,9	1,6	1,0
Sammelzeit (s)	1198	1273	1087	3779	979

Tabelle 6: Verhältnisse der gemittelten Konzentrationen der Quell- und Hintergrundaerosole sowie die potentielle Sammelzeit des Quellaerosols für den in fünf Untersektoren aufgeteilten Windsektor zusammen mit den Werten für den nicht geteilten Windsektor und das *Wind+OPC*-Sammelszenario.

	45 – 54°	54 – 63°	63 – 72°	72 – 81°	81 – 90°	<i>Wind (45 – 90°)</i>	<i>Wind + OPC</i>
BC (ng m ⁻³)	2,7	2,8	3,5	3,1	3,1	3,1	22,0
CPC (cm ⁻³)	1,4	1,7	1,9	1,9	1,7	1,7	2,8
PAK (ng m ⁻³)	2,1	2,4	2,6	2,9	2,6	2,5	13,4
PM ₁ (µg m ⁻³)	2,4	2,3	3,0	2,6	2,2	1,7	5,2
Organik (µg m ⁻³)	1,7	1,8	2,0	2,2	1,7	1,9	3,5
OPC (cm ⁻³)	1,6	1,6	1,9	2,0	1,4	1,7	22,0
BBOA (µg m ⁻³)	3,3	4,1	6,0	6,5	4,5	4,9	1,3
OOA (µg m ⁻³)	3,5	3,5	3,5	3,5	3,6	3,5	3,7
COA (µg m ⁻³)	1,2	1,5	1,6	2,0	1,8	1,6	1,0
Sammelzeit (s)	700	757	759	733	609	3779	979

4 Entwicklung eines durch online-Messungen gesteuerten Sammlers zum separaten Sammeln von Aerosolen aus verschiedenen Quellen

Tabelle 7: Verhältnisse der gemittelten Konzentrationen der Quell- und Hintergrundaerosole sowie die potentielle Sammelzeit des Quellaerosols für den in sieben Untersektoren aufgeteilten Windsektor zusammen mit den Werten für den nicht geteilten Windsektor und das *Wind+OPC*-Sammelszenario.

	45 – 51°	51 – 58°	58 – 64°	64 – 71°	71 – 77°	77 – 84°	84 – 90°	<i>Wind</i> (45 – 90°)	<i>Wind+ OPC</i>
BC (ng m ⁻³)	2,8	2,4	3,1	3,7	3,0	2,8	3,5	3,1	22,0
CPC (cm ⁻³)	1,4	1,6	1,8	1,9	1,9	1,8	1,7	1,7	2,8
PAK (ng m ⁻³)	2,1	2,1	2,4	2,9	2,7	2,6	3,0	2,5	13,4
PM ₁ (µg m ⁻³)	2,3	2,3	2,9	2,8	2,8	2,3	2,2	1,7	5,2
Organik (µg m ⁻³)	1,7	1,5	2,0	2,0	2,2	1,8	1,8	1,9	3,5
OPC (cm ⁻³)	1,6	1,5	1,7	1,8	2,0	1,7	1,4	1,7	22,0
BBOA (µg m ⁻³)	3,2	3,1	5,8	5,3	6,9	5,1	4,7	4,9	1,3
OOA (µg m ⁻³)	3,5	3,5	3,5	3,6	3,5	3,6	3,5	3,5	3,7
COA (µg m ⁻³)	1,1	1,2	1,9	1,5	2,0	1,8	1,9	1,6	1,0
Sammelzeit (s)	527	497	607	511	555	466	395	3779	979

Durch die Aufteilung in drei Windsektoren kann gegenüber dem nicht geteilten Windsektor eine Verbesserung der Verhältnisse von Quell- zu Hintergrundaerosol um bis zu 16% erreicht werden. Bei weiterer Aufteilung in fünf und sieben Windsektoren können teilweise weitere Verbesserungen erzielt werden mit bis zu 20% bzw. 22% höheren Verhältnissen. Dies führt jedoch zu einer Verteilung der maximalen Verhältniswerte verschiedener Messgrößen auf unterschiedliche Windsektoren, so dass kein einzelner Windsektor gegenüber den anderen bevorzugt werden könnte. Folglich liefern alle drei Ansätze zur weiteren Aufteilung in kleinere Windsektoren ein vergleichbares Ergebnis.

Ein möglicher Grund für diese Verteilung über mehrere Sektoren ist, dass der Transport des Aerosols zum Sammlereinlass nicht geradlinig ist und einzelne Luftpakete nicht den gleichen Weg zum Einlass zurücklegen und damit auch leicht unterschiedliche Transportzeiten haben können. Auch durch unterschiedliche Zeitaufösungen der Messgeräte werden Änderungen der Konzentrationen zu unterschiedlichen Zeiten detektiert, sodass es zu dieser Verteilung der Maxima auf verschiedene Sektoren kommen kann. Zusätzlich ist bei den AMS-Messungen zu berücksichtigen, dass durch die *closed*-Messung nur in der Hälfte der Messzeit Umgebungsaerosol gemessen wird und Konzentrationsänderungen während der *closed*-Messung nicht erfasst werden.

Im Vergleich zum *Wind+OPC*-Szenario konnten trotz der schmalen Windsektoren keine höheren Verhältnisse und damit keine effektivere Trennung der Aerosoltypen erreicht werden. Darüber hinaus kommt es mit zunehmender Aufteilung in kleinere Windsektoren zu einer abnehmenden potentiellen Sammelzeit, so dass insgesamt längere Messungen notwendig wären, um die erforderliche Partikelmasse für die Filteranalyse zu sammeln.

Folglich führt die Verwendung schmalere Windsektoren für die Quellemissionen nicht zwangsläufig zu einer besseren Trennung von Quell- und Hintergrundaerosol. Zusätzlich müsste die Windrichtung für das Quellaerosol sehr genau bekannt sein. Insgesamt zeigt der Vergleich der verschiedenen Sammel Szenarien, dass die Kombination der Windrichtung mit einer von Quellemissionen beeinflussten Messgröße zu einer effektiveren und effizienteren Trennung der verschiedenen Aerosoltypen führt. Voraussetzung dafür ist jedoch, dass die Eigenschaften der zu beprobenden Aerosoltypen bekannt sind und dass diese Aerosole, z. B. das Quellaerosol vom Hintergrundaerosol, mindestens anhand einer Messgröße voneinander unterschieden werden können. Dafür sollte in Testmessungen bestimmt werden, welche Messgrößen und Windrichtungen für die Trennung geeignet und welche oberen bzw. unteren Grenzen für die jeweiligen Messgrößen sinnvoll sind. Ebenso sollten auch Besonderheiten der Emissionsquellen berücksichtigt werden, wie z. B. zeitliche Begrenzungen, in welchen die Emissionen stattfinden.

4.9 Diskussion

Der AERTRACC-Sammler wurde entwickelt, um Emissionen in komplexen Umgebungen gezielt zu beproben. Mit ihm können unterschiedliche Aerosoltypen, z. B. aus unterschiedlichen Quellen oder aus einer Quelle und das Hintergrundaerosol, getrennt auf eigenen Probenträgern gesammelt werden, sodass identifizierte Substanzen den entsprechenden Quellen zugeordnet werden können.

Im Rahmen einer Feldmessung wurden Pizzaofenemissionen separat vom Hintergrundaerosol gesammelt. Die Trennschärfe lag bei mindestens 1:92, d. h. auf den Pizzaofen-Probenträgern wurde die 92-fache Luftmenge mit Quellemissionen gesammelt im Vergleich zu den Hintergrund-Probenträgern. Die hohe Anreicherung des Quellaerosols auf den Filtern und die gleiche Anreicherung von Substanzen, die dem Hintergrundaerosol zugeordnet wurden, auf den Quell- und Hintergrundproben zeigt die erfolgreiche Trennung beider Aerosolarten. Für identifizierte Substanzen, die auf den TDT gesammelt wurden, waren die Signalintensitätsverhältnisse kleiner 5, da hier keine spezifischen Markersubstanzen für die Pizzaofenemissionen identifiziert oder gesammelt wurden. Die ermittelte Trennschärfe ist damit abhängig von den identifizierten Substanzen und ihrer Spezifität bezüglich der untersuchten Emissionen.

Die nachträgliche Auswertung der Messdaten und der Vergleich mit den Ergebnissen hypothetischer anderer Sammel Szenarien verdeutlicht, dass die Verwendung simpler Sammelkriterien zwar zu längeren Sammelzeiten für den gleichen Messzeitraum führen kann, jedoch die Trennung des Quell- von dem Hintergrundaerosol schwächer ist. Je spezifischer die Sammelbedingungen definiert sind, z. B. die Wahl stabiler Windbedingungen statt nur der Windrichtung, und die Kriterien passend zu den Emissionen gewählt werden, in diesem Fall die Windrichtung in Kombination mit der OPC-Partikelanzahlkonzentration, umso höher waren die Verhältnisse der Konzentrationen des Quell- zu dem Hintergrundaerosol.

Folglich wird eine gezieltere Anreicherung des gewünschten Aerosoltypes erreicht, wenn die Sammelkriterien möglichst spezifisch gewählt werden, unter der Bedingung, dass eine ausreichend lange Sammelzeit während des Messzeitraums erzielt wird. Deshalb sind vorausgehende Messungen zur Identifikation der Aerosoleigenschaften eine wichtige Voraussetzung zur Definition der Sammelkriterien. Bei der Wahl der Messgrößen sollte zusätzlich berücksichtigt werden, dass die Zeitauflösung der verwendeten Messgrößen geeignet ist, Veränderungen in Aerosolkonzentrationen ausreichend schnell zu erfassen.

Seit Langem sind Filtersammler, die basierend auf Windrichtungsmessungen Partikel auf unterschiedlichen Probenträgern sammeln, kommerziell erhältlich, wie z. B. Partisol™ 2025i (Thermo

FischerTM, Deutschland) und HiVol 3000 XAD (ecotech, Australien). Der Vergleich der Konzentrationen verschiedener Messgrößen für Quell- und Hintergrundaerosol bei verschiedenen Sammelszenarien zeigt jedoch, dass eine Separierung der Aerosoltypen allein mit der Windrichtung als Sammelkriterium schwach ist, da es ein unspezifisches Sammelkriterium ist.

Ein ähnlicher Ansatz, wie beim AERTRACC, zum Sammeln verschiedener Aerosolarten gesteuert durch online-Messungen wurde von Bein et al. (2009) umgesetzt. Das Ziel war, verschiedene Aerosoltypen anhand von Einzelpartikelmessungen mit dem Einzelpartikel-Aerosolmassenspektrometer RSMS getrennt auf eigenen Probenträgern zu sammeln. Hierfür wurden bei Vorabmessungen die Aerosoltypen identifiziert und anhand ihrer Charakteristika Sammelkriterien für jeden Typen festgelegt. Sobald während der Feldmessung die Sammelkriterien für einen Aerosoltyp erfüllt wurden, wurde das Aerosol auf dem entsprechenden Probenträger gesammelt.

Das Funktionsprinzip ist hier sehr ähnlich zum AERTRACC, da basierend auf Sammelkriterien automatisiert und gesteuert durch die Ergebnisse aus einem online-Messverfahren verschiedene Aerosole getrennt gesammelt werden. Im Vergleich zum AERTRACC können detailliertere Informationen zur chemischen Aerosolzusammensetzung als Kriterium verwendet werden. Dadurch können sehr spezifisch bestimmte Aerosolarten gesammelt werden, wenn ihre Eigenschaften vom RSMS erfasst werden können.

Beim AERTRACC dagegen steht eine Vielzahl unterschiedlicher Messgrößen zur Definition von Sammelkriterien zur Verfügung. Neben chemischen Partikeleigenschaften, wie der BC- und PAK-Massenkonzentration, können als physikalische Partikeleigenschaften die Partikelanzahlkonzentration, differenziert nach gemessenem Partikelgrößenbereich, sowie Spurengaskonzentrationen als Sammelkriterien verwendet werden. Zusätzlich können auch meteorologische Kriterien berücksichtigt werden.

Ein Vorteil des AERTRACC gegenüber dem Vorgehen von Bein et al. (2009) ist, dass die Auswertung der Vorabmessungen mit MoLa einfacher und schneller durchzuführen ist, da die Daten weniger komplex sind. So konnten bei der Pizzaofen-Feldmessung die Daten innerhalb von etwa 15 min vor Ort ausgewertet und Sammelbedingungen definiert werden. Die Auswertung von RSMS-Daten, und Aerosolmassenspektrometer-Daten allgemein, ist aufgrund der höheren Komplexität aufwendiger und zeitintensiver. Einschränkend muss bedacht werden, dass das auf einem Zählverfahren basierende Sammelkriterium, wie im Vergleich im vorherigen Kapitel gezeigt, zu einer Verzerrung der massenbasierten Analyse der Proben führen kann.

Mit dem AERTRACC könnten Partikel aus Partikelneubildungsereignissen relativ simpel durch eine Kombination von hohen CPC-PAZ und niedrigen OPC-PAZ als Sammelkriterien, mit gegebenenfalls zusätzlicher Einschränkung auf eine bestimmte Tageszeit, erfasst werden. Dies wäre nicht mit dem Vorgehen von Bein et al. (2009) umsetzbar, da solche kleinen Partikel vom RSMS nicht messbar sind und längere Vorlaufzeiten notwendig sind, sodass zeitlich begrenzte Ereignisse schwieriger erfasst werden können. In dieser Hinsicht bietet der AERTRACC mehr Flexibilität und schnellere „Reaktionsmöglichkeiten“.

Das Funktionsprinzip von AERTRACC lässt sich theoretisch mit allen online-Messgeräten umsetzen, indem mithilfe einer entsprechenden Software das Sammeln des Aerosols anhand ihrer online-Daten automatisiert wird. Eine weitere Beispielanwendung wäre das Verhindern der Beprobung der eigenen Abluftfahne bei mobilen Messungen.

5 Charakterisierung der Emissionen aus Kochvorgängen

Einen Großteil ihrer Zeit verbringen viele Menschen, insbesondere in Industrieländern, in Innenräumen, in denen sie über lange Zeiträume den dortigen Aerosolen ausgesetzt sind. Diese setzen sich zusammen aus dem atmosphärischen Aerosol von außen, das zum Teil in die Innenräume gelangt, und den Emissionen im Innenraum. Eine der wichtigsten Quellen ist dabei die Zubereitung von Essen.

Zur chemischen Charakterisierung der Aerosole und Untersuchung der Emissionsdynamik dieser Emissionen wurden in einer Labormessreihe 19 unterschiedliche Gerichte zubereitet und in Echtzeit mit MoLa die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Aerosols gemessen sowie Filterproben für die Analyse mit dem CIMS gesammelt. Zunächst werden die Messreihe und Besonderheiten der Datenauswertung und anschließend die Ergebnisse vorgestellt. Darüber hinaus werden die Ergebnisse von Messungen auf zwei Weihnachtsmärkten präsentiert.

5.1 Stand der Forschung

Aerosole in Innenräumen sind aufgrund langer Aufenthaltszeiten in Innenräumen und damit auch langer Expositionszeiten ein zunehmend relevanter Forschungsgegenstand (Goldstein et al., 2021; Liu et al., 2022). Eine ihrer wichtigsten Quellen ist das Kochen, bei dem neben VOCs auch feine Partikel ($PM_{2,5}$) und UFP emittiert werden, die aufgrund ihrer Partikelgröße tief in die Lunge eindringen können und daher auch eine besondere gesundheitliche Relevanz haben können (Abdullahi et al., 2013; Marval und Tronville, 2022; Wallace und Ott, 2011). Weiterhin liefern sie einen signifikanten Beitrag zum atmosphärischen Aerosol in urbanen Umgebungen (Abdullahi et al., 2013) mit einem Anteil von 5–25% am organischen Aerosol der PM_1 -Fraktion, insbesondere während den Kochzeiten mittags und am Abend (Crippa et al., 2013; Huang et al., 2010; Mohr et al., 2012; Struckmeier et al., 2016; Sun et al., 2011). Anders als in westlichen Ländern, wo vor allem auf Elektro- oder Gasherden gekocht wird, ist in Entwicklungsländern, wo häufig feste Brennstoffe wie Holz, beim Kochen verwendet werden, die Belastung durch diese Emissionen nochmals höher (Nasir und Colbeck, 2013).

Die Kochemissionen weisen eine komplexe chemische Zusammensetzung auf, die zusammen mit anderen physikalischen Eigenschaften während des Zubereitungsprozesses dynamischen Veränderungen unterliegen. Einen dominanten Einfluss auf die Emissionen hat die Art des Herdes, vor allem, wenn fossile Brennstoffe oder Biomasse verwendet werden, die zu intensiveren Emissionen mit damit verbundenen erhöhten gesundheitlichen Belastungen führen (Abdullahi et al., 2013; Marcé et al., 2018; Nasir und Colbeck, 2013; Zhang et al., 2010).

Untersuchungen einzelner Aspekte der Emissionen aus Kochprozessen haben gezeigt, dass wichtige Einflussfaktoren auf die Zusammensetzung und Menge der emittierten Aerosolpartikel die verwendeten Zutaten, die Zubereitungsart und die Kochtemperatur sind. Beim Vergleich verschiedener Zubereitungsarten, wie Dämpfen, Kochen, Backen, Frittieren, Braten und Grillen, wurden beim Dämpfen und Kochen die geringsten Emissionen beobachtet. Die höchsten Emissionen wurden meist beim Grillen und in etwas kleinerem Ausmaß beim Braten und Frittieren verursacht (Alves et al., 2015b; Lee et al., 2001; Olson und Burke, 2006). Das Frittieren führte zu einer 24-fachen Zunahme der Partikelanzahlkonzentration gegenüber dem Hintergrund, im Vergleich dazu das Dämpfen lediglich zu einer 1,5-fachen (See und Balasubramanian, 2006). Fürs Backen, Braten und Grillen wurden von He et al. (2004) Emissionsraten von $2,01 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}$, $2,45 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}$ und $5,06 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}$ gemessen. Die Partikel, die beim Kochen emittiert werden, sind dominiert durch UFP

und die Größenverteilungen weisen Moden mit Modendurchmessern im Aitken- und Akkumulationsmode-Bereich auf (Buonanno et al., 2009; Wallace et al., 2004; Yeung und To, 2008).

Bei höheren Temperaturen beim Kochen wird eine höhere Partikelanzahl und -masse emittiert (Amouei Torkmahalleh et al., 2012; Buonanno et al., 2009; Klein et al., 2016a; Zhang et al., 2010) und die emittierten Partikel werden größer (Yeung und To, 2008). Weiterhin erzeugte die Zubereitung fetthaltiger Gerichte und solche mit ölbasierten Zubereitungsmethoden, wie Braten und Frittieren, geringfügig höhere Partikelanzahlkonzentrationen, beispielhaft beobachtet von Buonanno et al. (2011) mit Emissionsraten von $7,2 \cdot 10^{10} - 7,7 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ beim Braten von Gemüse gegenüber $8,5 \cdot 10^{10} - 9,6 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ bei Käse, Speck und Schweinefleisch als fettreiches Essen. Dabei ist der Modendurchmesser mit etwa 60 nm bei einer fetthaltigeren Zubereitung größer im Vergleich zu einer weniger fetthaltigen Zubereitung mit etwa 20 nm (Buonanno et al., 2009). Darüber hinaus beeinflusst der Rauchpunkt des verwendeten Öls, der Temperatur, ab welcher eine Rauchentwicklung beim Erhitzen des Öls beginnt, die Emissionsmenge. Bei Ölen mit hohen Rauchpunkten, wie Sonnenblumen- und Sojaöl, wird im Vergleich zu Olivenöl, welches einen tieferen Rauchpunkt hat, eine um Faktor 4 – 9 geringere Partikelmasse emittiert (Gao et al., 2013; Amouei Torkmahalleh et al., 2017).

Hauptbestandteile der Partikelemissionen sind in der Regel Fettsäuren, darunter ungesättigte Fettsäuren wie Öl-, Linol- und Palmitinsäure, sowie gesättigte wie Capron-, Capryl- und Pelargonsäure, Zucker und deren Abbauprodukte, wie Levoglukosan, Mannosan und Galaktosan, sowie Glyceride (Abdullahi et al., 2013; Schauer et al., 2002a; Zhao et al., 2007). Weiterhin wurden auch Verbindungen vieler weiterer Substanzklassen beobachtet, darunter Alkane, Alkene, Aromaten, PAK, Sulfide und Amide (Abdullahi et al., 2013; Marc' et al., 2018). In der Gasphase werden unter anderem Aldehyde, Carbonsäuren und Terpene beobachtet (Cheng et al., 2016; Klein et al., 2016b; Klein et al., 2016a; Peng et al., 2017).

Bei atmosphärischen Messungen mit dem AMS wurde mittels PMF-Analyse COA, abhängig von der Tageszeit, als signifikanter Beitrag zum organischen Aerosol identifiziert. Dabei ähnelt dieses Aerosol anderen primären organischen Aerosolen, vor allem Verkehrsemissionen und HOA (engl. *hydrocarbon-like organic aerosol*) durch den hohen Anteil reiner Kohlenwasserstofffragmente (Mohr et al., 2009; Mohr et al., 2012; Stefenelli et al., 2019). Als primäre Hauptbestandteile wurden hierbei Alkane, Alkene und langkettige Fettsäuren identifiziert, mit den Ionenreihen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ und $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{CO}^+$ (m/z 29, 43, 57, 71, ...), $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}^+$ und $\text{C}_m\text{H}_{2m-1}\text{CO}^+$ (m/z 41, 55, 69, 83, ...) und $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}^+$ (m/z 67, 81, 95, 107, ...) (He et al., 2010). Als Indikatoren für COA in den Massenspektren werden hohe Intensitäten bei m/z 41 und m/z 55 (Allan et al., 2010; Lanz et al., 2007) und ein hohes Verhältnis der Intensitäten bei m/z 55 zu m/z 57 (Mohr et al., 2009; Stefenelli et al., 2019; Sun et al., 2011) verwendet. Bei der Quantifizierung organischer Partikel ist die Wahl des CE- und RIE-Wertes relevant für die Umrechnung der gemessenen Signalintensität in Massenkonzentrationen. Im Rahmen von Vergleichsmessungen von AMS-Daten mit gemessenen Massenkonzentrationen anderer Instrumente wurde häufig eine Überschätzung der Kochemissionen durch das AMS beobachtet, selbst bei einem CE-Wert von 1 mit der Annahme, dass das Aerosol aus flüssigen Tröpfchen besteht. Die RIE-Werte für COA aus Labormessungen lagen im Bereich 1,56 – 6,5 gegenüber dem Standardwert für organische Substanzen von 1,4 (Katz et al., 2021; Reyes-Villegas et al., 2018).

5.2 Laboruntersuchungen von Kochemissionen

5.2.1 Beschreibung der Messreihe und des Messaufbaus

Das Ziel der Labormessreihe war eine möglichst systematische Untersuchung verschiedener Aspekte des Kochens, wie der Zubereitungsart und der verwendeten Zutaten. Hierfür wurden Gerichte gewählt, die größtenteils im Alltag zu Hause in Deutschland gekocht werden und damit repräsentativ für das häusliche Kochverhalten sind. Um mögliche Systematiken herauszuarbeiten, wurden Gerichte mit unterschiedlichen Zutaten und Zubereitungsarten gekocht. Für die Echtzeit-Analyse der Kochemissionen wurde MoLa und zusätzlich der AERTRACC-Sammler zum Sammeln von Filterproben eingesetzt.

Insgesamt wurden 19 verschiedene Gerichte zubereitet (Tabelle 8), darunter sieben Bratgerichte, drei gekochte Gerichte, drei Frittiergerichte, drei Ofengerichte, zwei Gerichte auf dem Gasgrill und eines auf Holzkohle. Darüber hinaus wurden auch die Emissionen von erhitztem reinem Rapsöl, das als Brat- und Marinieröl für alle Gerichte verwendet wurde, untersucht. Zum Würzen wurde, wenn nicht anders erwähnt, nur Salz und Pfeffer verwendet. Die Kochmenge war ausgelegt für ein 4-Personen-Essen. Die genaue Lebensmittelmenge wurde vor jeder Zubereitung abgewogen (Tabelle A5) und für die Berechnung der Emissionsfaktoren verwendet.

Die Messungen wurden mit einem hierzu angefertigten Küchenaufbau in der Fahrzeughalle des MPIC durchgeführt (Abbildung 14). Der Aufbau bestand aus einem Metallgestell mit eingebautem Dunstabzug (Respekta®, CH 44060-60 GA) auf Höhe von 1,57 m und darunter einem Elektro-Einbauherd mit Cerankochfeld (Privileg, 30540 P, Deutschland) auf Höhe von 0,88 m. Die Abluft des Dunstabzugs war über ein Abluftrohr ($l = 150 \text{ cm}$, $d = 15 \text{ cm}$) an die hauseigene Absaugung angeschlossen, die während aller Kochversuche im Betrieb war. Mit einem thermischen Anemometer (VelociCalc 8385-M-D, TSI, Inc., USA) wurde eine Absaugrate von $7,5 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ gemessen. Um die Kochemissionen möglichst vollständig abzusaugen, befanden sich zwischen dem Herd und dem Dunstabzug an allen vier Seiten Plexiglas-Scheiben. Die vordere Scheibe war fürs Kochen leicht angehoben. Für die Backofen- und Grillexperimente wurden zusätzliche Abschirmungen verwendet, um eine möglichst vollständige Absaugung der jeweiligen Emissionen zu erzielen.

Im Verbindungsrohr zwischen dem Dunstabzug und der Absaugung befand sich ein Abgriff für die Probenahme zu MoLa zusammen mit einer Verdünnungseinheit (VKL 10 E, Palas, Deutschland), die mit Druckluft (1 bar) betrieben wurde für eine Verdünnung von 1:13 und mit einer resultierenden Flussrate von 116 L min^{-1} . Hinter der Verdünnungseinheit führte ein Rohr ($l = 1,34 \text{ m}$, $d_{\text{innen}} = 25 \text{ mm}$) zur vorderen MoLa-Probenahmelleitung. Über einen Abzweig nach der Verdünnungseinheit verläuft ein Teflonschlauch parallel zu der Probenahmelleitung für die Partikelmessgeräte zu den Spurengasmessgeräten. Der überschüssige Luftfluss, der der Differenz der Flussrate hinter der Verdünnungseinheit von 116 L min^{-1} und der Gesamtflussrate für die MoLa-Instrumente (80 l min^{-1}) entspricht, wurde über einen Schlauch aus der Fahrzeughalle abgeführt. Zum Sammeln der Kochemissionen für die spätere Analyse mit dem Iodid-CIMS wurde der AERTRACC-Sammler (Kapitel 4) zum Sammeln von PM_{1-} und $\text{PM}_{2,5-}$ Filterproben verwendet. Hierfür wurde ein $\text{PM}_{2,5-}$ Zyklon (Rupprecht & Patashnick Co., Inc., USA, Flussrate $16,7 \text{ L min}^{-1}$) statt des PM_{10-} Einlasskopfs verwendet und der Abzweig zum Sammeln der Proben befand sich vor der Verdünnungseinheit. Für diesen Aufbau ergaben Messungen mit dem SMPS (wie in Kapitel 6.2.2) und OPC (Modell 1.109, Grimmaerosoltechnik, Deutschland), dass die Partikelverluste im Rahmen der Messunsicherheit vernachlässigbar waren.

Tabelle 8: Auflistung aller zubereiteten Gerichte der Messreihe.

Gericht	Zubereitungsart	Zutaten
Bratkartoffeln	Braten	Kartoffeln, Rapsöl
Bratwurst	Braten	Bratwürste, Rapsöl
Schnitzel	Braten	panierte Schnitzel, Rapsöl
Fisch	Braten	Forellen, Mehl zum Panieren, Rapsöl
Spaghetti Bolognese	Braten	Rinderhackfleisch, Karotten, Sellerie, Zwiebeln, Knoblauch, Dosentomaten, frisches Basilikum, Rapsöl Gewürze: Lorbeerblätter, getrockneter Oregano, getrockneter Thymian
Gemüsepfanne	Braten	Zwiebeln, Paprika, Tomaten, Zucchini, braune Champignons, Knoblauchzehen, frisches Basilikum, Sahne, Rapsöl, Gewürz: Paprika
Indisches Curry	Braten	Hähnchenbrust, Kichererbsen, Karotten, Zwiebeln, Ingwer, Knoblauch, Kokosmilch, Rapsöl Gewürze: Kreuzkümmel, Koriander, Mild Madras Currypulver
Pellkartoffeln	Kochen	Kartoffeln
Reis	Kochen	Reis
Nudeln	Kochen	Spaghetti-Nudeln
Kreppel ^a	Frittieren	Kreppelteig, Rapsöl
Pommes frites im Topf	Frittieren	Pommes frites, Rapsöl
Pommes frites in der Fritteuse	Frittieren	Pommes frites, Rapsöl
Pizza	Ofen	Tiefkühlpizzen mit Salami
Ofenkartoffeln	Ofen	Kartoffeln, Rapsöl
Brownies	Ofen	Brownieteig
Steaks	Gasgrill	marinierte Schweinesteaks mit Zwiebeln Gewürz: Paprika
Gemüsespieße	Gasgrill	Gemüsespieße mit Zucchini, Aubergine, Paprika, Pilze, Zwiebeln, Knoblauch, Zitronensaft
Steaks	Holzkohlegrill	marinierte Schweinesteaks mit Zwiebeln Gewürz: Paprika

^aKreppel sind in heißem Fett ausgebackene Gebäckstücke aus Hefeteig. Im deutschsprachlichen Raum sind sie je nach Gebiet auch bekannt als Berliner, Berliner Pfannkuchen und Krapfen.

Alle MoLa-Messinstrumente, wie in Tabelle 1 aufgeführt, ausgenommen die Wetterstation, wurden für diese Labormessungen eingesetzt. Ein weiteres Spurengas-Messgerät (Licor) wurde verwendet, um die CO₂-Konzentration der Druckluft zu messen, die für die Verdünnung eingesetzt wurde. Hiermit und mit der gemessenen Hintergrundkonzentration wurden die durch die Kochemissionen verursachten CO₂-Emissionen bestimmt.

Mithilfe einer Webcam (HD Pro Webcam C920, Logitech, Schweiz) wurde der Kochvorgang, zur Dokumentation aller Aktivitäten während der Zubereitung aufgezeichnet, um sie später mit den gemessenen Zeitreihen abzugleichen und einzelne Aktivitäten mit beobachteten Konzentrationsänderungen in Verbindung zu bringen. Mit einem IR-Thermometer (Fluke 568 IR Thermometer, Fluke Corporation, USA) wurde kontaktlos die Temperatur des Garguts, des Kochgeschirrs oder Ofens während des Kochens gemessen.



Abbildung 14: Küchenaufbau mit Elektroherd und Dunstabzug mit Verbindung zu MoLa und AERTRACC-Sammler (vorne und hinten).

Jedes Gericht wurde drei Mal gekocht und alle Wiederholungen wurden am selben Tag durchgeführt. Jede Wiederholung bestand aus einer vorangehenden 15–20-minütigen Hintergrundmessung, der die Kochmessung möglichst zeitnah folgte. Zwischen den Wiederholungen wurde gewartet, bis die Aerosolkonzentration wieder ein stabiles Hintergrundniveau erreicht hatte, je nach Notwendigkeit wurde der Raum zwischen den Wiederholungen gelüftet. Während des Kochens wurde stichprobenartig die Essenstemperatur und Temperatur der heißen Kochutensilien gemessen.

Zum Sammeln der Proben wurden Quarzfilter (Typ Qm-A, Whatman GmbH, Deutschland) und PTFE-Membranfilter (Type 11803, Sartorius, Deutschland) mit 25 mm Durchmesser verwendet. Das Beprobieren der Emissionen begann in der Regel nach der Aufheizphase z. B. des Ofens oder der Pfanne, wenn die Zubereitung des Gerichts begann. Für das Sammeln der Proben wurden meistens nur bei der ersten Hintergrundmessung Hintergrundproben gesammelt und dann jeweils von allen drei Wiederholungen des Gerichts. Es wurden je Wiederholung je ein TDT-, eine PM_{1-} und $PM_{2,5-}$ Probe gesammelt. Die Sammelflussraten wurden abhängig von der Zubereitungsdauer und den erwarteten Konzentrationen gewählt. Nach dem ersten Durchgang wurde die gesammelte Masse auf den Filtern anhand der FMPS- und OPC- Daten bestimmt. Wenn notwendig, wurden die Flussraten angepasst und eine weitere Hintergrundprobe gesammelt. Die Flussraten lagen im Bereich von $0,02 - 16,7 \text{ L min}^{-1}$ bei einer Sammeldauer von 6–37 min. Die angestrebte Sammelmenge auf den Filtern lag bei etwa $1,5 \mu\text{g}$ Partikelmasse.

5.2.2 Besonderheiten bei der Datenauswertung

Bei der Datenauswertung der Kochexperimente wurden zusätzlich zu den in Kapitel 3.1 beschriebenen Berechnungen zwei weitere durchgeführt, die Berechnung der Kochemissionen durch Subtraktion des Hintergrunds sowie die Berechnung der Emissionsfaktoren verschiedener Messgrößen für jedes einzelne Gericht.

Zur Beurteilung, welche Emissionen durch das Kochen verursacht wurden und welche bereits als Hintergrundaerosol vorlagen, wurde vor jedem Kochdurchlauf eine Hintergrundmessung durchgeführt. Die gemessenen Hintergrundkonzentrationen vor dem Kochdurchlauf wurden gemittelt und von den gemessenen Konzentrationen während des Kochvorgangs subtrahiert. In Einzelfällen, bei denen substantielle Trends der Hintergrundkonzentration beobachtet wurden, wurden diese Veränderungen des Hintergrunds entsprechend berücksichtigt.

Zur Abschätzung der Gesamtemissionen aus dem Kochen unterschiedlicher Gerichte wurden für jedes Gericht die Emissionsfaktoren der verschiedenen Messgrößen berechnet, sowohl für die gesamten Emissionen EF bei einmaliger Zubereitung des Gerichts (Gleichung 5-1, freigesetzte Menge pro Gericht) als auch die Emissionen EF_{norm} pro Kilogramm verkochter Lebensmittel (Gleichung 5-2). Für die Berechnung der Emissionsfaktoren der Spurengase wurden die gemessenen Mischungsverhältnisse in Massenkonzentrationen umgerechnet, unter Berücksichtigung des gemessenen Luftdrucks, der Lufttemperatur und der jeweiligen molaren Masse.

$$EF = c_{Avg} \cdot Q \cdot t \cdot VF \quad 5-1$$

$$EF_{norm} = \frac{c_{Avg} \cdot Q \cdot t \cdot VF}{m_{Gericht}} \quad 5-2$$

Hierbei entspricht c_{Avg} der mittleren Konzentration der Messgröße, Q dem Volumenstrom, der über den Dunstabzug abgesaugt wurde, t der Kochdauer, VF dem Verdünnungsfaktor durch die Verdünnungseinheit und $m_{Gericht}$ der Masse der verwendeten Lebensmittel. Die Emissionsfaktoren wurden für die drei Wiederholungen jedes Gerichts einzeln berechnet, gemittelt und die dazugehörige Standardabweichung berechnet. Die Standardabweichung repräsentiert dabei vor allem die Unsicherheit, die durch die leicht unterschiedliche Zubereitung des gleichen Gerichts zustande kommt. Diese lagen meist bei 30 – 70%, jedoch für einzelne Fälle bei bis zu 1 – 150%, und werden in Abbildung 23, im Kapitel 5.2.6 bei der integralen Emissionsbetrachtung, präsentiert.

5.2.3 Dichte und RIE-Werte für AMS-Organik zur Berechnung der PM₁-Konzentration aus den AMS-Messungen

Zur Bestimmung der PM₁-Massenkonzentration aus den FMPS- und OPC-Daten wurde die Dichte der Akkumulationsmode anhand der AMS- und Ruß-Daten gemäß Kuwata et al. (2012) und Salcedo et al. (2006) berechnet (Gleichungen 3-1 und 3-2). Die sich daraus ergebende Dichte für die Kochexperimente liegt im Bereich von 0,89 – 1,16 g cm⁻³. Zu beachten ist dabei, dass bei den Ofengerichten nur sehr wenige Datenpunkte in die Berechnung miteingeflossen sind, weil nur Datenpunkte verwendet wurden mit AMS-Organik-Konzentrationen größer 1 µg m⁻³ (siehe Kapitel 3.1) und diese Konzentrationen nur für kurze Zeiten, als der Ofen geöffnet wurde, überschritten wurden. Ohne Berücksichtigung der Ofengerichte liegen die berechneten Dichten bei 0,91 – 1,03 g cm⁻³.

Die Dichte von Rapsöl, welches zur Zubereitung aller Gerichte verwendet wurde, ist 0,91 g cm⁻³. Die Dichte der emittierten Partikel der unterschiedlichen Gerichte ist damit im Rahmen der Unsicherheit

von 15% guter Übereinstimmung mit der Dichte von Rapsöl. Es ist davon auszugehen, dass ein großer Teil des Aerosols aus verdampftem und kondensiertem Öl in Form von Tröpfchen besteht. Die mittleren AMS-Massenspektren der unterschiedlichen Gerichte, in welchen Öl verwendet wurde, zeigen eine große Ähnlichkeit zu dem von reinem Rapsöl (siehe Kapitel 5.2.8). Es ist möglich, dass die die Beimischung anderer organischer Substanzen zum Öl zu einer Erhöhung der Dichte der Aerosolpartikel führt. Bei Untersuchung von Kochemissionen von Katz et al. (2021) wurden ähnliche Dichtewerte mit $0,95 - 1,01 \text{ g cm}^{-3}$ bestimmt.

Beim Vergleich der PM_1 -Massenkonzentrationen aus den FMPS- und OPC-Daten mit den AMS+BC-Massenkonzentrationen waren bei den meisten Gerichten letztere deutlich höher. Die AMS+BC-Massenkonzentration wird vor allem von Organik dominiert mit einem Anteil von über 97%, ausgenommen der gekochten Gerichte. Die berechnete Organikmassenkonzentration wiederum wird vor allem durch den gewählten CE- und RIE-Wert beeinflusst (siehe Kapitel 2.2.3). Als CE-Wert wurde 1 gewählt unter der Annahme, dass das emittierte Aerosol vorwiegend aus Öltröpfchen besteht und daher nicht vom Verdampfer abprallt und vollständig verdampft wird (Matthew et al., 2008). Als RIE-Wert für die Organik wurde zunächst der Standardwert von 1,4 verwendet, aber beim Vergleich mit den PM_1 -Massenkonzentrationen aus den FMPS- und OPC-Daten waren die AMS+BC-Massenkonzentrationen kleiner, sodass für jedes Kochexperiment ein neuer RIE-Wert für die Organik berechnet wurde. Durch die Annahme, dass der CE-Wert 1 ist, wird folglich das Produkt aus RIE- und CE-Wert bestimmt.

Die Bestimmung der RIE-Werte erfolgte durch Korrelation der AMS+BC- mit der PM_1 -Zeitreihe durch Anpassung des RIE-Wertes, sodass die Steigung bei 1 liegt. Für die Grillexperimente wurden für die Experimentierphasen „Grill aufheizen“ und „Grillen“ die Werte separat bestimmt, da hier von jeweils unterschiedlichen Emissionsarten ausgegangen wurde. Für die gekochten Gerichte wurde aufgrund der geringen Massenkonzentrationen kein RIE-Wert bestimmt und der Standardwert von 1,4 verwendet.

Die Unsicherheit der RIE-Werte wurde, angelehnt an das Vorgehen von Katz et al. (2021), über eine multiplikative Fehlerfortpflanzung berechnet. Dabei wurde nur der Organik-Anteil des Aerosols berücksichtigt. Die Organik-Massenkonzentration M_{Org} ist abhängig von der Flussrate Q und dem IE-Wert (Gleichung 5-3). Für die Unsicherheit der Flussrate Q wurde 10% angenommen, für die des IE-Werts 15%. Damit ergibt sich eine Unsicherheit $\sigma_{M_{Org}}$ von 18% (Gleichung 5-4).

$$M_{Org} \sim \frac{1}{Q} * \frac{1}{IE} \quad 5-3$$

$$\sigma_{M_{Org}} = \sqrt{0,1^2 + 0,15^2} = 0,18 = 18\% \quad 5-4$$

Die Unsicherheit für die PM_1 -Massenkonzentration M_{PM_1} ist abhängig von der Unsicherheit der Dichte ρ_{PM_1} und der Unsicherheit der zusammengeführten FMPS- und OPC-Größenverteilung und dem hieraus resultierenden PM_1 -Volumen V_{PM_1} (Gleichung 5-5). Für die Unsicherheit der Dichte wurde 12% aus Kuwata et al. (2012) übernommen und 30% für die Berechnung des PM_1 -Volumens angenommen, unter Berücksichtigung der Umrechnung der OPC-Daten, sowie des Skalierens der FMPS-Daten und Zusammenführens beider Größenverteilungen. Die resultierende Unsicherheit $\sigma_{M_{PM_1}}$ beträgt 32% (Gleichung 5-6).

$$M_{PM_1} = \rho_{PM_1} * V_{PM_1} \quad 5-5$$

$$\sigma_{M_{PM_1}} = \sqrt{0,12^2 + 0,3^2} = 0,32 = 32\% \quad 5-6$$

Als Gesamtunsicherheit für die RIE-Wert ergeben sich 29% (Gleichung 5-7).

$$\sigma_{RIE} = \sqrt{0,18^2 + 0,32^2} = 0,37 = 37\% \quad 5-7$$

Weiterhin zu berücksichtigen ist, dass beim AMS im MS-Modus alternierend das *open*- und *closed*-Signal gemessen wird. Dabei ist es möglich, dass schnelle Veränderungen der Massenkonzentration, die durch verschiedene Aktivitäten beim Kochen hervorgerufen werden, bei einer Zeitauflösung von 15 s nicht vollständig erfasst werden, wenn z. B. ein Konzentrationsmaximum in die *closed*-Messung fällt. Dadurch könnten im Mittel die Organik-Konzentrationen unterschätzt werden und damit auch der RIE-Wert.

Für die meisten Gerichte ist der ermittelte RIE-Wert größer 1,4, der Standardwert für AMS-Organik, mit Werten im Bereich 1,53 – 2,52, lediglich bei den Ofengerichten Ofenkartoffeln und Brownies waren die RIE-Werte kleiner, mit 0,8 und 1,03 (Abbildung 15, mit dem RIE-Wert 1,4 als gestrichelte Linie). Die kleinen RIE-Werte bei den beiden Ofengerichten könnten an einem tatsächlich kleineren CE-Faktor als 1 liegen, wodurch die tatsächlichen RIE-Werte größer wären. Es wurde kein Zusammenhang des RIE-Wertes mit anderen Messgrößen beobachtet, ebenso wenig mit der Zubereitungsart oder anderen Kochparametern.

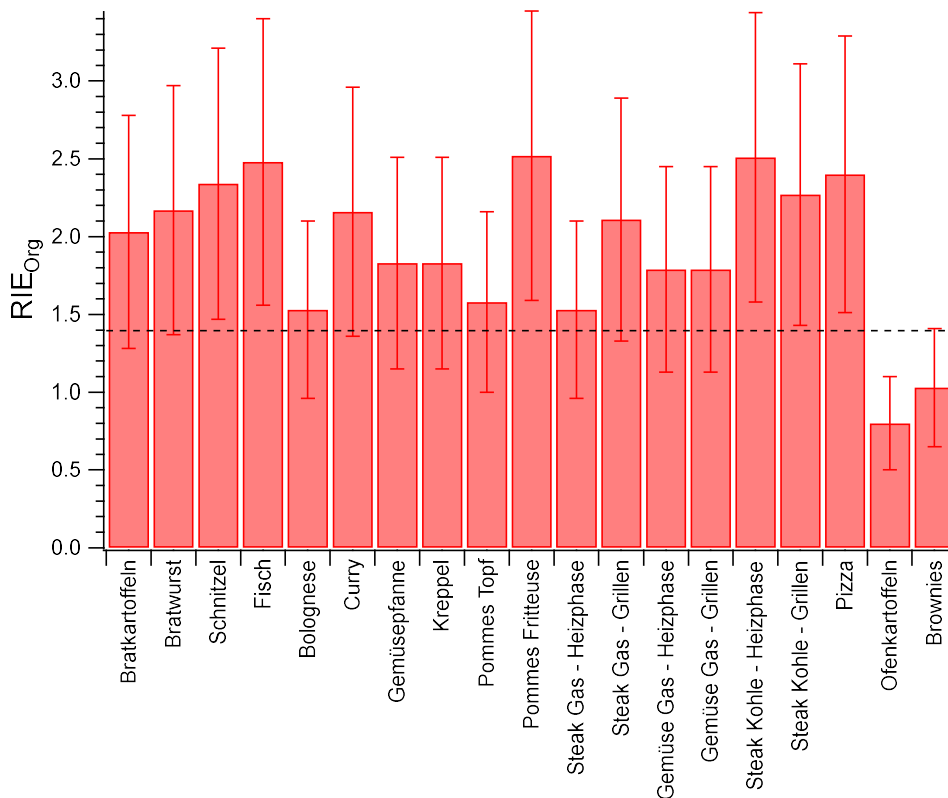


Abbildung 15: Ermittelte RIE-Werte der AMS-Organik für alle Kochexperimente. Der Standard-RIE-Wert von 1,4 ist als gestrichelte Linie eingezeichnet.

5.2.4 Untersuchung der Emissionsdynamik

Die Konzentrationsänderungen wurden für alle gekochten Gerichte mithilfe der Videoaufnahmen mit den einzelnen Handlungen während des Kochens abgeglichen. Anhand dessen wurde die Emissionsdynamik während der Zubereitung der Gerichte untersucht und systematische Zusammenhänge herausgearbeitet.

Beim Sichten der Zeitreihen aller Gerichte wurden sechs Messgrößen identifiziert, die für die meisten Gerichte zeitliche Änderungen, verursacht durch Kochaktivitäten, aufwiesen. Dabei handelt es sich um die PAZ gemessen mit CPC und PAZ größerer Partikel gemessen mit dem OPC, die PM₁-Partikelmassenkonzentration aus den FMPS- und OPC-Daten, die AMS-Organik-, BC- und PAK-Massenkonzentration.

Für die AMS-Anorganik waren die Konzentrationsänderungen für die meisten Gerichte vernachlässigbar. Bei Gerichten mit angebratenen Zwiebeln wurden leicht erhöhte AMS-Sulfat-Konzentrationen mit bis zu 6,5 µg m⁻³ beobachtet, bei einigen Gerichten wurden auch leicht erhöhte Ammonium- und Chlorid-Konzentrationen gemessen. Bei einigen Brat-, Ofen- und Frittiergerichten wurde ein Anstieg der Ozon- und Stickoxid-Konzentration beobachtet. Jedoch muss hierbei davon ausgegangen werden, dass es vermutlich Artefakte aufgrund von Messinterferenzen, hervorgerufen durch andere Substanzen, waren. Dieser Anstieg wurde auch bei den Grillgerichten beobachtet, wobei der Anstieg für Ozon vermutlich ebenfalls ein Artefakt war. Der Anstieg der Stickoxid-Konzentration war vermutlich real, hervorgerufen durch die hohen Temperaturen, vor allem bei den Gasgrill-Experimenten.

In Abbildung 16 ist beispielhaft der zeitliche Verlauf der sechs oben erwähnten Messgrößen für einen Kochdurchgang des Gerichts „Bratwurst braten“ gezeigt. Während des Kochens gab es zwei sich wiederholende Handlungen, das Wenden der Bratwürste und das Kippen der Pfanne um Öl zu verteilen, die jeweils beide farblich in der Abbildung hervorgehoben sind.

Für BC gab es während des Kochvorgangs keine Änderung der Konzentration und es wurde nur Rauschen beobachtet. Die PAK-Konzentration nahm zum Ende des Bratvorgangs leicht zu sowie einmal beim Wenden der Bratwürste. Bei der CPC-PAZ gab es neben einem langsamen, kontinuierlichen Anstieg über den gesamten Bratvorgang immer wieder Konzentrationsspitzen vor allem beim Kippen der Pfanne. Diese Konzentrationszunahmen beruhen vermutlich darauf, dass durch das Kippen der Pfanne das heiße Öl direkt am Pfannenboden an die Oberfläche kam und dadurch einfacher verdampfen konnte. Das verdampfte Öl ist anschließend wieder kondensiert und hat zur Partikelneubildung geführt.

Für die OPC-PAZ, Organik- und PM₁-Massenkonzentrationen wurden sehr ähnliche zeitliche Verläufe beobachtet, was auf einem engen Zusammenhang zwischen diesen Größen beruht. Der Hauptanteil der Partikelmasse befindet sich in größeren Partikeln, die durch den OPC gemessen werden, und der wesentliche Anteil der Partikelmasse besteht aus organischen Substanzen. Für alle drei Größen nimmt die Konzentration kontinuierlich während des Bratvorgangs zu, beginnend ab etwa der Hälfte des Kochvorgangs. Die Konzentrationen stiegen vermutlich erst ab einer ausreichend hohen Temperatur des Bratguts. Zusätzlich nimmt die Konzentration nach dem Wenden der Bratwürste ab, vermutlich da die kältere obere Seite der Bratwürste durchs Wenden nach unten gelangt und dieses leichte Abkühlen zu verringertem Verdampfen vor allem von Öl führt und die Emissionen dadurch abnehmen.

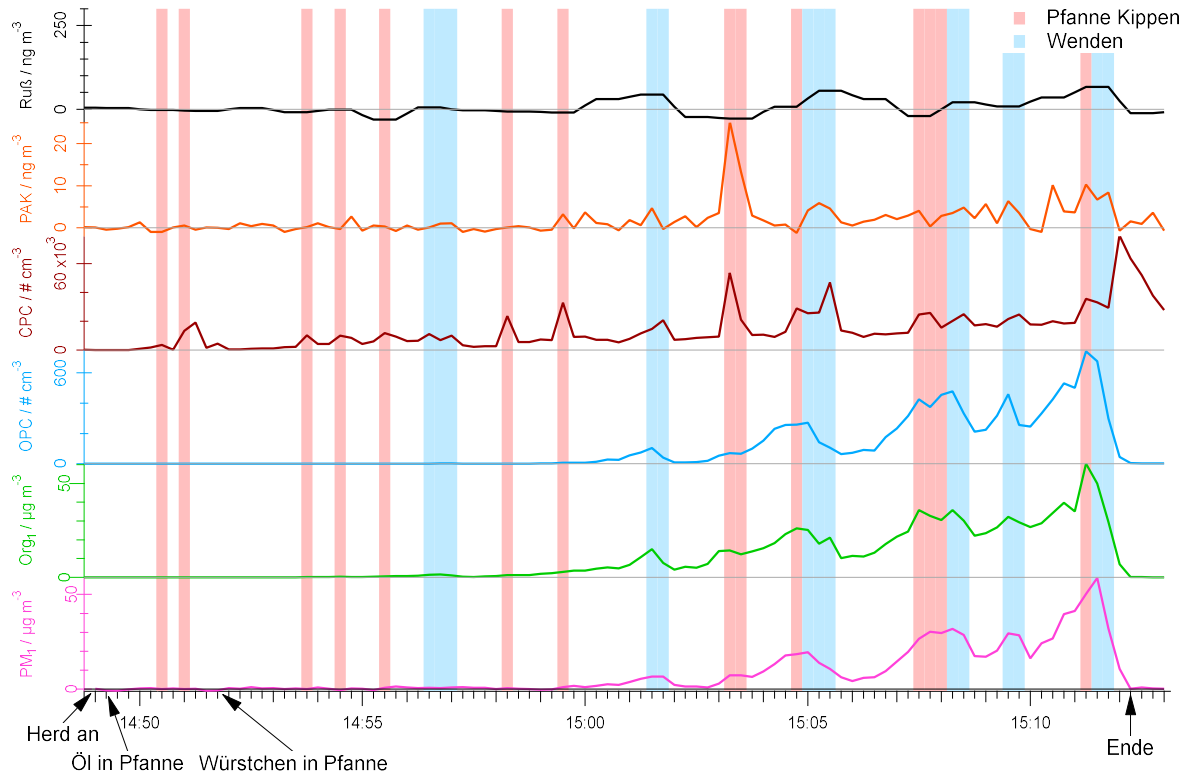


Abbildung 16: Zeitlicher Verlauf der sechs Messgrößen (BC-, PAK-, AMS-Organik- und PM₁-Massenkonzentration, CPC- und OPC-Partikelanzahlkonzentration), für die bei den meisten Gerichten Konzentrationsänderungen beobachtet wurden, während eines Kochdurchgangs von „Bratwurst braten“. Farblieh hinterlegt sind die Zeitpunkte der Aktivitäten „Pfanne kippen“ und „Wenden der Bratwürste“.

Die gesamte Auswertung der Konzentrationsverläufe während der Zubereitung für alle Gerichte zeigt eine Abhängigkeit der Konzentration der relevanten Messgrößen von der Temperatur, z. B. der Pfanne oder des Garguts, während der Zubereitung (Abbildung 17). Dieser Zusammenhang wurde basierend auf stichprobenartigen Messungen der Gargut-Temperatur während des Kochens sowie der Annahme, dass mit zunehmender Kochdauer die Temperatur des zubereiteten Garguts zunimmt, beobachtet. Die Zunahme der Konzentration begann meist erst nach einer gewissen Kochdauer, wenn das Gargut und das verwendete Öl eine ausreichend hohe Temperatur erreicht hatten. So nahmen beispielsweise die Konzentrationen beim Aufheizen des Ofens, der Pfanne, des Grills und Fritteuse im Laufe der Zeit zu.

Die Konzentrationen nehmen hierbei vermutlich zu, da mit zunehmender Temperatur mehr Substanzen verdampfen können, die wiederum durch Nukleation zur Partikelneubildung führen und durch weitere Kondensation zum Partikelwachstum beitragen. Ebenso wurde beobachtet, dass wenn beim Braten längere Zeit, etwa 45 Sekunden, nicht aktiv in den Kochvorgang eingegriffen wurde, wie z. B. durch Umrühren, die OPC-PAZ und Organik-Massenkonzentration zunahm, vermutlich durch die zunehmende Temperatur des Garguts an einzelnen Stellen. Beim Rühren dagegen werden solche Temperaturinhomogenitäten ausgeglichen, sodass die Emissionen abnehmen.

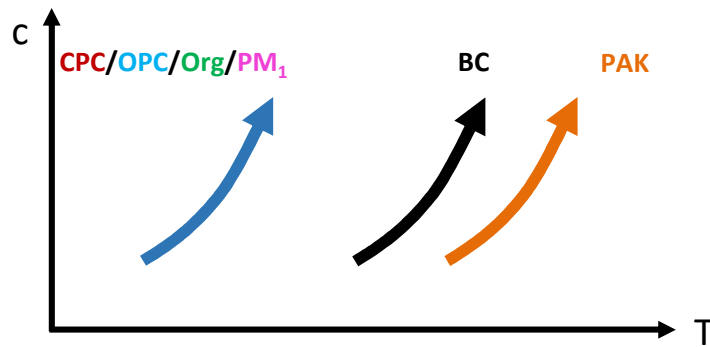


Abbildung 17: Schematische Darstellung des allgemeinen Zusammenhangs zwischen der Konzentration der sechs Messgrößen und der Temperatur.

Neben den temperaturbedingten, eher kontinuierlichen Konzentrationsänderungen wurden schnelle Konzentrationsänderungen verschiedener Messgrößen durch verschiedene Aktivitäten während des Kochvorgangs beobachtet, z. B. beim Bratwurst braten durch das Kippen der Pfanne. Eine schematische Übersicht aller Aktivitäten aus allen Gerichten, die zu einer kurzzeitigen Konzentrationszunahme der Messgrößen CPC- und OPC-PAZ und der Organik-, PM₁-, PAK- und BC-Massenkonzentration führten, ist in Abbildung 18 dargestellt. Der Faktor, um die die Konzentration durch die Aktivität maximal stieg, ist je nach Größe entsprechend farblich hinterlegt. Zunahmen kleiner einer Größenordnung sind grün markiert, größer einer Größenordnung gelb und größer anderthalb Größenordnungen rot. Wie beim Bratwurst-Experiment beobachtet, wurde auch hier für die Messgrößen OPC-PAZ, Organik- und PM₁-Konzentration ein ähnliches Verhalten beobachtet.

Beim Braten führt das Rühren, Wenden und Kippen der Pfanne, um Öl zu verteilen, zu einem Anstieg der CPC-PAZ. Dabei gelangt meist das heißere Gargut vom Pfannenboden an die Oberfläche, sodass Substanzen leichter verdampfen können und somit zu Partikelneubildung und -wachstum führen. Die Zugabe der ersten Zutat in die heiße Pfanne führt neben einem Anstieg der CPC- auch zu einem Anstieg der OPC-PAZ sowie der BC- und Organik-Massenkonzentration. Zu diesem Zeitpunkt ist die Pfanne durchs Aufheizen sehr heiß, so dass Wasser im Gargut schlagartig verdampft, wodurch das Fett spritzt und leicht sprudelt und dadurch vermutlich mehr Öl verdampft. Durch die hohe Temperatur kommt es in dieser Situation auch zur Rußbildung.

Die höchsten Konzentrationszunahmen fast aller Messgrößen wurden für die Ofengerichte beim Öffnen des Ofens beobachtet, in kleinerem Maße nach dem Vorheizen, als das Gargut in den Ofen geschoben wurde, und nochmals höher, als bereits Gargut im Ofen war. Dies betrifft die CPC- und OPC-PAZ sowie die BC-, Organik- und PM₁-Massenkonzentration.

Beim Grillen führte das Auflegen sowie Wenden und Bewegen des Grillguts zu einer Erhöhung der OPC-PAZ sowie der BC-, Organik- und PAK-Massenkonzentration. Beim Auflegen des Grillguts kommt es zunächst zu einem raschen Verdampfen von organischen Substanzen und vor allem Wasser auf dem heißen Grillrost. Die Temperaturen sind dabei ausreichend hoch für die Bildung von BC und PAK und die verdampften Substanzen führen zur Bildung und Wachstum von Partikeln. Beim Reinigen des Rosts mit einer Bürste vor und nach dem Grillen ist zusätzlich zu den zuvor genannten Größen auch die CPC-PAZ angestiegen. Bei dieser Tätigkeit gelangen kleine Grillreste vom Rost auf die heißen Kohlen oder Gasdüsen, wo sie verdampfen bzw. verbrennen und zum Konzentrationsanstieg führen. Des Weiteren führte heruntertropfende Flüssigkeit vom Grillgut, z. B. wenn die Steaks auf dem Grill durchgeschnitten wurden, zu einer Erhöhung der OPC-PAZ und der Organik-, PM₁- und BC-Massenkonzentration. Auch hier kommt es zu einem schnellen Verdampfen der heruntertropfenden Substanzen, begleitet von Rauchbildung, die zu einer Zunahme größerer Partikel und BC führt.

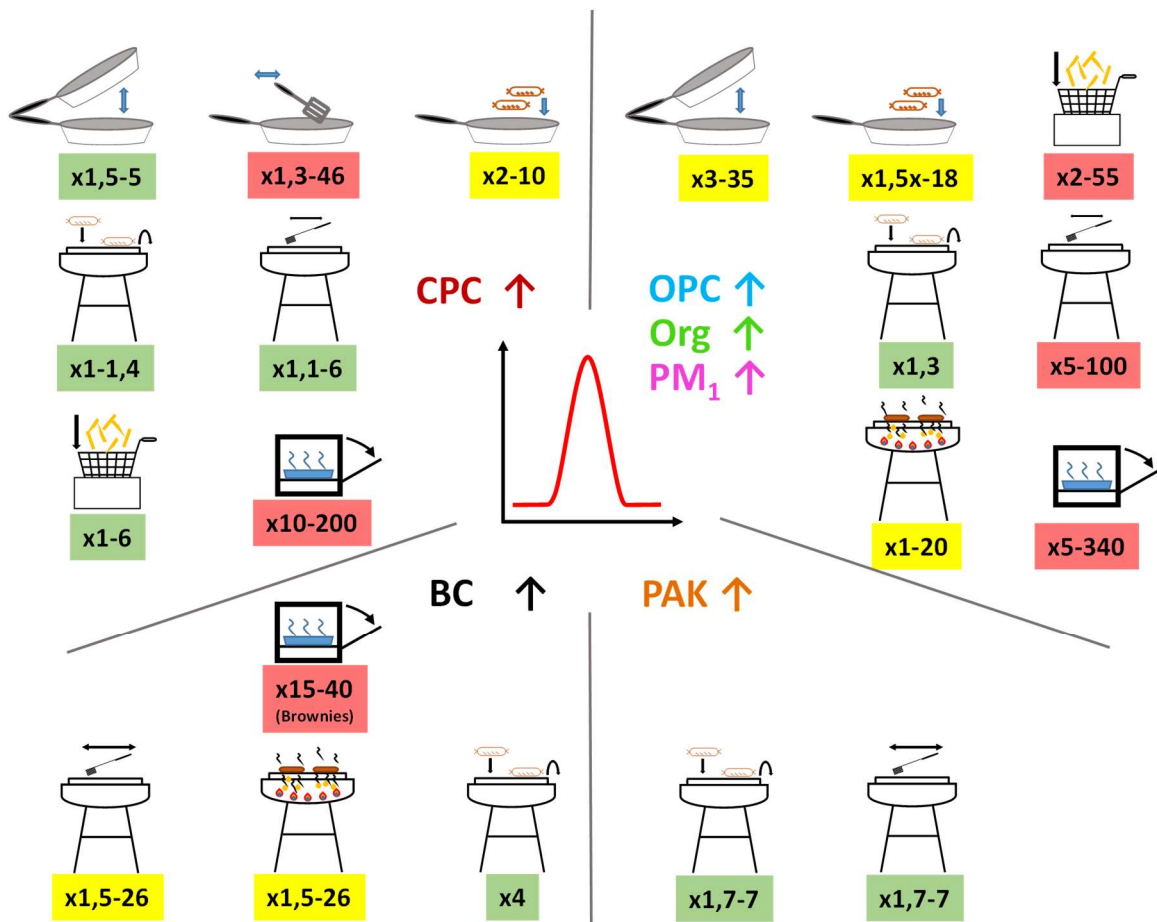


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Konzentrationszunahme verschiedener Messgrößen in Abhängigkeit von unterschiedlichen Aktivitäten mit Angabe, um welchen Faktor die Konzentration zunimmt, und farblicher Kennzeichnung, ob die Zunahmen klein (grün), mittel (gelb) oder groß (rot) sind.

Bei den Frittiergerichten wurde, sobald das Gargut ins heiße Öl kam, ein kurzer Anstieg der CPC- und OPC-PAZ sowie der Organik-, PM₁- und BC-Massenkonzentration beobachtet. Hierbei liegen ähnliche Bedingungen vor, wie es auch beim Braten in der Pfanne beschrieben wurde, wo ein schnelles Verdampfen von organischen Substanzen zu höheren Emissionen führt. Durch das Sprudeln des Öls durch schnell verdampfendes Wasser wird die Oberfläche vergrößert und hierdurch das Verdampfen von Öl begünstigt. Durch die anfangs hohen Öltemperaturen kommt es vermutlich zum leichten „Verkohlen“ des Garguts und damit einer kurzen Zunahme der BC-Konzentration.

Neben der Konzentrationszunahme wurden auch entsprechend bei einigen Eingriffen in den Kochvorgang Konzentrationsabnahmen beobachtet. Wenn die Temperatur sank, da die Herdstufe oder Gaszufuhr reduziert wurde, der Ofen oder die Fritteuse nicht mehr heizte, aber auch wenn große Mengen einer neuen Zutat zum Gargut hinzugefügt wurden, sanken die Konzentrationen der sechs genannten Messgrößen. Auch das Wenden oder Rühren führte in einigen Fällen zu Konzentrationsabnahmen, wenn vor allem zu Beginn das Gargut noch kalt war. Hier kam es entsprechend durch die niedrigeren Temperaturen zu einem reduzierten Verdampfen von Substanzen und damit auch zu geringerer Partikelneubildung und niedrigeren Massenkonzentrationen in der Abluft.

Zusammenfassend steigen die Konzentrationen kurzzeitig an, wenn sehr heiße Bereiche des Garguts durch Rühren oder Ähnliches an die Oberfläche gelangen, so dass dadurch Substanzen verdampfen können. Weiterhin führt der Kontakt von kaltem Gargut mit stark aufgeheizten Oberflächen, wie der Pfanne, dem Grill oder heißem Öl, zu einem schnellen Verdampfen von Öl, verschiedenen anderen

Substanzen und vor allem Wasser, wodurch das Öl sprudelt und durch Platzen der Ölbläschen mechanisch kleine Tröpfchen erzeugt werden. Diese Prozesse nehmen durch Abkühlen der heißen Oberfläche auch zügig wieder ab. Ebenso kommt es zu kurzzeitigen Konzentrationszunahmen, wenn Tropfen oder Bestandteile des Grillguts, aber auch Reste beim Reinigen des Rostes, auf sehr heiße Oberflächen, wie die Holzkohle, fallen und schnell verdampfen oder verbrennen.

5.2.5 Charakterisierung der Partikelgrößenverteilungen

Neben den Konzentrationen verschiedener Messgrößen veränderte sich auch die Größe der emittierten Partikel in Abhängigkeit vom Kochgeschehen. Über die Berechnung der mittleren Größenverteilungen der emittierten Partikel für die einzelnen Gerichte, gemittelt über den gesamten Kochzeitraum und alle drei Wiederholungen, wurde der Einfluss der Zubereitungsart untersucht. Beispielhaft ist die mittlere Größenverteilung bei jeweils einem Gericht jeder Zubereitungsart in Abbildung 19 gezeigt. Bei den Grillgerichten wurde zwischen der Aufheizphase des Grills und dem Grillen selbst unterschieden. Für die Zubereitungsart Kochen ist keine Größenverteilung gezeigt, da die Konzentrationen sehr klein und keine klaren Trends aus den Wiederholungen erkennbar waren.

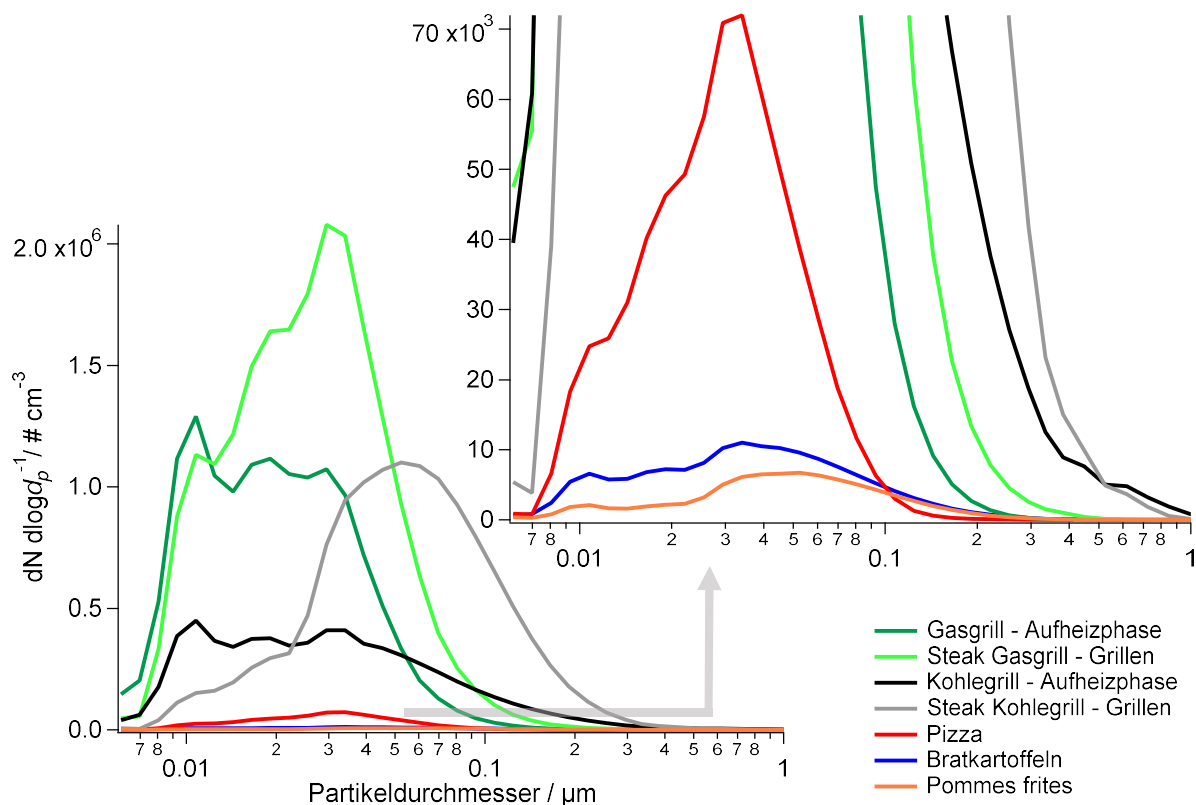


Abbildung 19: Mittlere Anzahlgrößenverteilungen von fünf Gerichten, jeweils eins beispielhaft für die verschiedenen Zubereitungsarten, für die Grillgerichte aufgeteilt in Aufheizphase und Grillen. Rechts oben ist eine vergrößerte Darstellung der Größenverteilungen.

Bei den Grillgerichten gibt es einen deutlichen Unterschied zwischen den Anzahlgrößenverteilungen der emittierten Partikel für die Aufheizphase des Grills und dem Grillen. Während der Aufheizphase besitzen die Partikel für beide Grillarten eine breite Größenverteilung im Aitkenmode-Bereich bei 10 – 30 nm, ohne klares Maximum. Bei der Verteilung beim Holzkohlegrill-Experiment ist die rechte Flanke deutlich flacher als für die Verteilung beim Gasgrill-Experiment, mit einem erhöhten Anteil an Akkumulationsmode-Partikeln. Beim Grillen sind die emittierten Partikel größer als die bei der

Aufheizphase bei beiden Grillarten, mit dem Modenmaximum bei 30 nm bei den Gasgrill-Experimenten und bei 50 nm beim Holzkohlegrill-Experiment. Grund hierfür ist, dass beim Grillen durch das Grillgut mehr Material zum Verdampfen zur Verfügung steht, sodass größere Partikel entstehen. Die Form der Größenverteilungen für die Kochexperimente Pizza, Bratkartoffeln und Pommes frites ist ähnlich mit jeweils der Hauptmode im Aitkenmode-Bereich (Modendurchmessern bei 30 nm, 40 nm und 50 nm). Die unterschiedlichen Modengrößen sind auf unterschiedliche Einflüsse auf die Emissionen zurückzuführen, wie die Temperatur des Garguts während der Zubereitung und die Menge an verdampfbaren Substanzen, wie z. B. Öl. Eine ausführlichere Erklärung erfolgt nach Vorstellung der Beobachtungen, zusammengefasst für alle Kochexperimente.

Bei den Größenverteilungen der emittierten Partikel aus den Experimenten Gemüsepfanne und Spaghetti Bolognese wurde als intensivste Mode eine Nukleationsmode mit einem Modendurchmesser bei 10 nm beobachtet mit einer kleineren Mode im Aitkenmode-Bereich, beispielhaft gezeigt für das Gemüsepfanne-Experiment (Abbildung 20, blau). Darüber hinaus gab es bei den restlichen Experimenten, aber auch bei vorherigen Messungen außerhalb dieser Arbeit unter anderen Bedingungen, immer eine Schulter oder kleine Mode bei 10 nm Modendurchmesser. Die Größenverteilungen aus den Hintergrundmessungen wiesen ebenfalls immer eine Nukleationsmode bei 10 nm Modendurchmesser auf (Abbildung 20, rot). Solch kleine Partikel werden üblicherweise nur bei quellennahen Messungen beobachtet, wo direkt frisches Aerosol beprobt wird und die Partikel noch keine Zeit zum Anwachsen hatten. Während der Hintergrundmessungen gab es keine nahen Emissionsquellen, durch die solche Partikel zu erwarten wären. Ausgehend davon, dass diese Mode bei den Kochexperimenten und Hintergrundmessungen sowie anderweitigen Messungen beobachtet wurde, ist davon auszugehen, dass es sich um ein Instrumenten-Artefakt handelt.

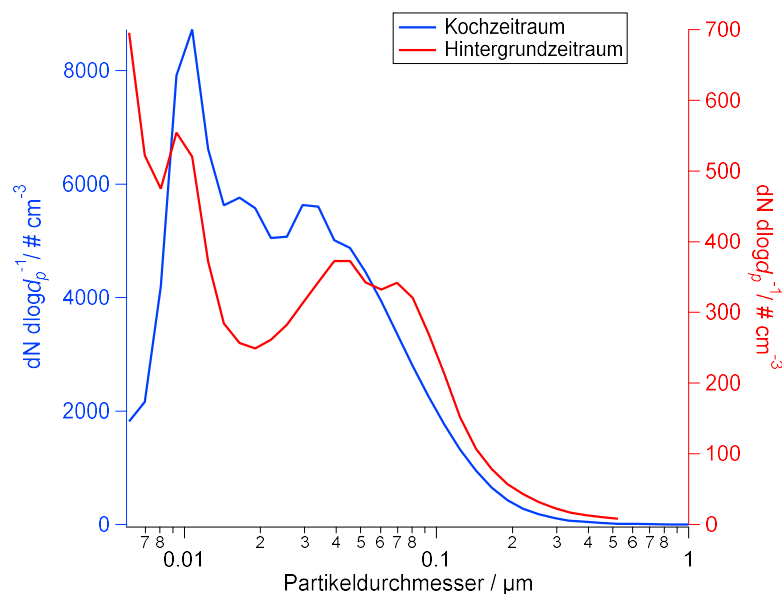


Abbildung 20: Mittlere Anzahlgrößenverteilungen für den Kochzeitraum, abzüglich des Hintergrundzeitraums, aus den FMPS- und OPC-Daten (blau) und den Hintergrundzeitraum aus den FMPS-Daten für das Gemüsepfanne-Experiment (rot).

Die gemittelten Größenverteilungen der emittierten Partikel aus allen Experimenten wurden nach systematischen Gemeinsamkeiten untersucht. Bei Gerichten ähnlicher Zubereitungsart traten ähnliche Größenverteilungen auf, in Form und Modendurchmesser. Für alle untersuchten Gerichte gab es meist nur eine Hauptmode mit Modendurchmesser im Aitkenmode-Bereich bei 20 – 50 nm und der Hauptanteil der Partikel, bezogen auf die Anzahl, waren UFP. Zwischen den Gerichten gab es leichte Unterschiede im Modendurchmesser, die abhängig von der Zubereitungsart waren. Die

kleinsten Modendurchmesser im Bereich von etwa 20 – 35 nm traten bei den Größenverteilungen bei den Frittier-Experimenten im Topf, Brat-Experimenten mit Soßen, bei den Grill-Experimenten während der Aufheizphasen und beim Grillen auf dem Gasgrill auf. Für die Größenverteilungen beim Braten, Frittieren in der Fritteuse und Grillen auf dem Holzkohlegrill lag der Modendurchmesser bei 40 – 50 nm. Für gekochte Gerichte konnte wegen der sehr kleinen Konzentrationen kein klarer Trend beobachtet werden. Bei einigen Gerichten wurde auch eine Mode im Aitkenmode-Bereich bei 30 – 60 nm oder eine Mode im Akkumulationsmode-Bereich bei 110 – 255 nm beobachtet.

In Tabelle 9 sind die typischen Bereiche der Modendurchmesser für die verschiedenen Zubereitungsarten und die dazugehörigen Gerichte aufgelistet. Im Mittel lag die Standardabweichung für die Modendurchmesser aus den drei Wiederholungen bei 5 nm, sodass die beobachteten Unterschiede zwischen den Zubereitungsarten teilweise signifikant sind.

Tabelle 9: Durchmesserbereiche der Hauptmodenmaxima für die unterschiedlichen Zubereitungsarten und die dazugehörigen Gerichte, ermittelt aus den gemittelten Anzahlgrößenverteilungen der emittierten Partikel.

Zubereitungsart	Gerichte	Modendurchmesser / nm
Frittieren im Topf	Pommes frites, Kreppel	20 – 30
Braten mit Soßen	Curry, Gemüsepfanne, Bolognese	20 – 35
Grill aufheizen (Gas, Kohle)		20 – 30
Grillen auf Gasgrill	Gemüsespieße, Steaks	30 – 35
Backen im Ofen	Pizza, Ofenkartoffeln, Brownies	30 – 35
Braten	Bratkartoffeln, Bratwurst, Schnitzel, Fisch	40 – 50
Frittieren in der Fritteuse	Pommes frites	50
Grillen auf Holzkohlegrill	Steaks	50
Kochen	Pellkartoffeln, Reis, Nudeln	kein klarer Trend

Die Volumengrößenverteilungen der emittierten Partikel aus einzelnen Experimenten sind beispielhaft für die verschiedenen Zubereitungsarten in Abbildung 21 gezeigt, ausgenommen für die Zubereitungsart Kochen, bei welcher nur geringe Konzentrationen beobachtet wurden. Die Verteilungen mit den höchsten Volumenkonzentrationen stammen vom Holzkohlegrill-Experiment, etwa eine Größenordnung kleinere treten beim Gasgrillexperiment auf und nochmals eine Größenordnung kleinere bei den restlichen Experimenten. Anders als bei den Anzahlgrößenverteilungen gibt es hier größere Unterschiede zwischen den einzelnen Verteilungen der einzelnen Gerichte.

Für die Aufheizphase des Holzkohlegrills liegt der Modendurchmesser der Volumenverteilung bei 720 nm mit kleinen Schultern bei 205 nm und 2,2 µm. Wenn die Steaks gegrillt werden, sind die emittierten Partikel mit einem Modendurchmesser von 190 nm und Schulter bei 600 nm kleiner. Während beider Abschnitte des Experiments werden Partikel der Akkumulationsmode emittiert. Beim Gasgrill dagegen ist der Modendurchmesser während der Aufheizphase bei 50 nm und fürs Grillen bei 60 nm, sodass vorwiegend Partikel der Aitkenmode emittiert werden. Ebenfalls im Aitkenmode-Bereich ist der Modendurchmesser für die Verteilung beim Pizza-Experiment mit einem Modendurchmesser von 70 nm, während für Bratkartoffeln und Pommes frites der Modendurchmesser im Akkumulationsmode-Bereich bei 220 nm und 205 nm liegt. Darüber hinaus gibt es beim Grill-, Bratkartoffel- und Pommes frites-Experiment eine Grobmode im Bereich von 2 – 5 µm.

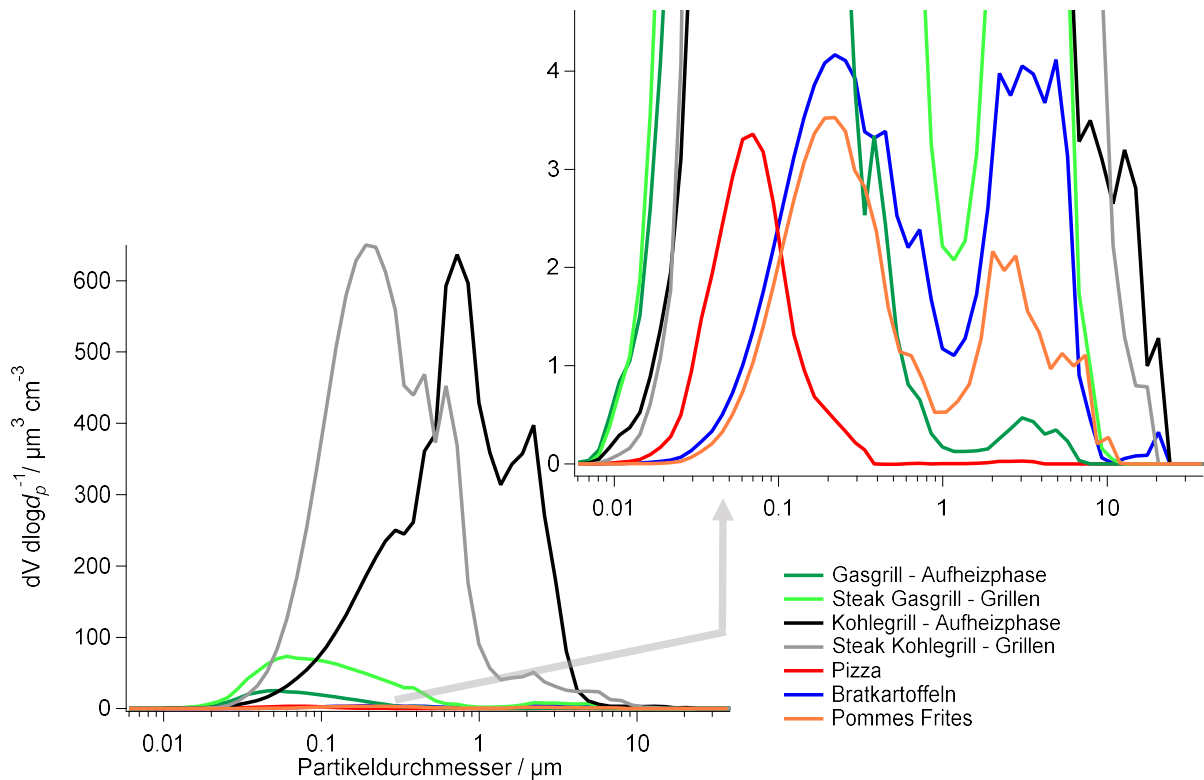


Abbildung 21: Mittlere Volumengrößenverteilungen von fünf Gerichten, jeweils eine beispielhaft für die verschiedenen Zubereitungsarten, für die Grillgerichte aufgeteilt in Aufheizphase und Grillen. Rechts oben ist eine vergrößerte Darstellung der Größenverteilungen.

Eine Übersicht der Modendurchmesserbereiche aus den gemittelten Größenverteilungen, erneut gruppiert nach den Zubereitungsarten und zugehörigen Gerichten, wird in Tabelle 10 präsentiert. Im Mittel lag die Standardabweichung für die Modendurchmesser aus den drei Wiederholungen bei 25 nm, sodass die beobachteten Unterschiede zwischen den Zubereitungsarten teilweise signifikant sind.

Tabelle 10: Durchmesserbereiche für die Modenmaxima für die unterschiedlichen Zubereitungsarten und die dazugehörigen Gerichte, ermittelt aus den gemittelten Volumengrößenverteilungen der emittierten Aerosolpartikel.

Zubereitungsart	Gerichte	Modendurchmesser Hauptmode	Modendurchmesser weiterer Moden
Gasgrill aufheizen		50 – 60 nm	2,5 – 3 μm
Grillen auf Gasgrill	Gemüsespieße, Steaks	60 – 70 nm	2 – 5 μm
Backen im Ofen	Pizza, Ofenkartoffeln	45 – 70 nm	2 – 3 μm
Grillen auf Kohlegrill	Steaks	205 nm	600 nm, 2,2 μm
Frittieren in der Fritteuse	Pommes frites	205	2 – 3 μm
Braten	Bratkartoffeln, Bratwurst, Fisch, Curry, Gemüsepfanne,	205 – 220 nm	2 – 3 μm
Frittieren im Topf	Pommes frites, Kreppel	275 – 280 nm	2 μm
Kochen	Pellkartoffeln, Reis, Nudeln	300 – 465 nm	
Kohlegrill aufheizen	Steaks	720 nm	300 nm, 2,2 μm

Bei den meisten Gerichten ist die Volumengrößenverteilung der emittierten Partikel bimodal mit einer Aitken- oder Akkumulationsmode und einer Grobmode. Ausnahmen sind hierbei die Koch-Experimente und das Holzkohlegrill-Experiment. Bei den gekochten Gerichten ist die Verteilung monomodal mit einem Modendurchmesser im Akkumulationsmode-Bereich bei 300 – 465 nm. Beim Holzkohlegrill-Experiment ist während der Aufheizphase die Verteilung monomodal bei 720 nm mit zwei Schultern, beim Grillen der Steaks liegt der Modendurchmesser bei 190 nm mit einer Schulter bei 600 nm.

Bimodale Verteilungen liegen für die Ofen- und Gasgrillgerichte vor mit einer Aitkenmode bei einem Modendurchmesser von 45 – 70 nm bzw. 50 – 70 nm und einer Grobmode bei 2 – 3 μm . Bei den Brat- und Frittiergerichten in der Fritteuse liegt die erste Mode im Akkumulationsmode-Bereich bei 205 – 220 nm und bei den Frittiergerichten im Topf bei 275 – 280 nm. Die zweite Mode ist auch hier eine Grobmode bei 2 – 3 μm .

Die beobachteten Gemeinsamkeiten und Unterschiede in den Anzahl- und Volumenverteilungen, die bei den verschiedenen Zubereitungsarten beobachtet wurden (Tabelle 10), lassen sich auf verschiedene Einflüsse auf das Partikelwachstum zurückführen. Ein wesentlicher Prozess für die Bildung und das Wachstum der Partikel während des Kochens ist das Verdampfen und Kondensieren verdampfbarer Substanzen, vor allem Öl bzw. Fett. Beeinflusst wird dieser Prozess durch die Temperatur, die Menge an verfügbarem verdampfbarem Material und die Größe der Oberfläche, die die Bedingungen fürs Verdampfen erfüllt.

Bei den Anzahlgrößenverteilungen sind die Modendurchmesser fürs Frittieren im Topf und Braten mit Soßen kleiner (20 – 35 nm) als fürs Frittieren in der Fritteuse und das Braten ohne Soßen (40 – 50 nm), vermutlich aufgrund der kleineren vorherrschenden Temperaturen. Beim Frittieren im Topf wird das Öl durch die kleinere verfügbare Leistung langsamer wieder erhitzt als bei der Fritteuse, nachdem die gefrorenen Pommes frites ins Öl kamen. Beim Braten wird durch die Zugabe größerer Mengen einer Flüssigkeit, wie Kokosmilch oder anderer Zutaten, die Temperatur des Garguts abgesenkt, sodass weniger Öl bzw. Material verdampfte und die Partikel weniger anwachsen konnten. Beim Anheizen des Grills und damit Erwärmen des Rosts gab es wenig Substanz, die leicht verdampfbar war, anders als z. B. beim Erhitzen von Öl in der Pfanne, sodass der Modendurchmesser der Anzahlgrößenverteilung mit 20 – 30 nm zu den kleinsten beobachteten gehört. Beim Grillen auf dem Gasgrill und beim Backen ist ebenfalls wenig verdampfbar Substanz verfügbar und das Partikelwachstum findet in kleinerem Ausmaß statt als beim Braten. Beim Grillen auf dem Holzkohlegrill ist der Modendurchmesser der Anzahlgrößenverteilung mit 50 nm am größten, vermutlich aufgrund der hohen Temperaturen durch die Holzkohle, sodass hier mehr Material verdampfen kann. Insgesamt führt das Verdampfen und Kondensieren hauptsächlich zur Bildung von Partikeln der Aitkenmode.

Ähnliche Trends wurden auch für die Volumengrößenverteilungen der emittierten Aerosolpartikel beobachtet. Die Modendurchmesser bei den Gasgrill- und Ofengerichten sind am kleinsten und befinden sich im Aitkenmode-Bereich bei 45 – 70 nm. Beim Frittieren in der Fritteuse und dem Topf und den Bratgerichten liegt der Modendurchmesser bei 205 – 280 nm im Akkumulationsmode-Bereich. Hier ist im Vergleich zu den Gasgrill- und Ofengerichten eine größere Menge an leichter verdampfbar Substanzen verfügbar, vor allem Öl, sodass die Partikel stärker anwachsen können. Beim Grillen auf dem Holzkohlegrill werden ähnliche Modendurchmesser im Akkumulationsmode-Bereich erreicht, vermutlich durch die hohen Temperaturen der Holzkohle, wodurch mehr Substanz aus dem Grillgut und aus der Holzkohle selbst verdampfen kann. Bei der Aufheizphase des Kohlegrills ist der Modendurchmesser im Vergleich zu allen anderen Zubereitungsarten mit 720 nm am größten und ist auf die Qualmbildung durch die unvollständige Verbrennung der Holzkohle und dem

Verdampfen von unverbranntem Material aus der Holzkohle selbst zurückzuführen. Die Nebenmode beim Grillen auf dem Holzkohlegrill bei 600 nm ist ebenfalls auf die Verbrennung zurückzuführen, wo durch die hohe Menge verdampfter Substanzen die Partikel durch Kondensation stärker anwachsen können. Die Akkumulationsmode bei 300 – 465 nm bei den gekochten Gerichten ist möglicherweise auf aufplatzende Wasserblasen im kochenden Wasser zurückzuführen. Die entstandenen Tröpfchen enthielten vermutlich gelöstes Salz und andere aus den Lebensmitteln gelöste Bestandteile, die nach dem Verdunsten des Wassers beim Verdünnen und Transport des Aerosols als kleine Partikel zurückblieben.

Die bei fast allen Gerichten in den Volumenverteilungen beobachtete Grobmode ist, vor allem bei Gerichten mit Öl, vermutlich auf das Zerplatzen von Ölbläschen zurückzuführen, wenn das Öl durch Verdampfen von Wasser sprudelt oder spritzt. Beim Holzkohlegrill trägt vermutlich das Verbrennen der Holzkohle zur Emission von Partikeln der Grobmode bei.

Neben der Zubereitungsart wirken sich auch einzelne Prozesse oder Handlungen während der Zubereitung des Gerichts auf die Partikelgröße der emittierten Aerosolpartikel aus, z. B. verändert sich die Partikelgröße beim Erwärmen von Öl oder durch Wenden des Essens in der Pfanne. Diese Veränderungen werden zunächst beispielhaft anhand der Partikelgrößenverteilungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten für das Gericht Pommes frites aus der Fritteuse diskutiert. In Abbildung 22 sind Partikelgrößenverteilungen dargestellt, die während sechs unterschiedlichen Kochabschnitten oder Handlungen gemessen wurden, gemittelt über jeweils 15 s oder 30 s für alle drei Wiederholungen. Zusätzlich sind auch die mittleren gemessenen PM₁-Massenkonzentrationen für die gleichen Zeiträume gezeigt und die zeitlichen Entwicklungen werden mit Pfeilen verdeutlicht.

Zu Beginn der Frittiervorgangs nahm die Partikelgröße, -anzahl und -masse zu, wenn die gefrorenen Pommes frites in den Korb über dem Öl gegeben wurden, und es gab eine weitere Zunahme, wenn der gefüllte Korb ins Öl eingetaucht wurde (Abbildung 22, gelber Pfeil). Bereits als die Pommes frites in den Korb über dem Öl kamen, begann das Öl leicht zu sprudeln, weil bereits kleine Stückchen der gefrorenen Pommes frites oder Eiskristalle ins Öl fielen und das enthaltene Wasser im heißen Öl schnell verdampfte, sodass das Öl leicht sprudelte. Das Sprudeln des Öls nahm zu, sobald der Korb ins Öl abgesenkt wurde, da noch mehr Wasser verdampfte. Durch das Sprudeln des Öls nahm dessen Oberfläche zu, sodass mehr heißes Öl verdampfen konnte, welches wieder kondensierte und zu Partikelneubildung und vermehrtem Anwachsen der Partikel führte. Durch die tiefgefrorenen Pommes frites kühlte das Öl während des Frittierens zunächst ab. Dadurch verdampfte weniger Öl, sodass zur Mitte des Frittiervorgangs die Partikelgröße, -anzahl und -masse wieder abnahmen (Abbildung 22, violetter Pfeil). Zum Ende des Frittiervorgangs hin wurde das Öl wieder heißer, wodurch mehr Öl verdampfen und kondensieren konnte und alle Messgrößen-Konzentrationen wieder zunahm. Insgesamt war die Änderung der Partikelgröße vor allem von der Temperatur des Öls abhängig. Weiterhin beeinflusst auch die Größe der Öloberfläche die Größe und Menge der emittierten Partikel.

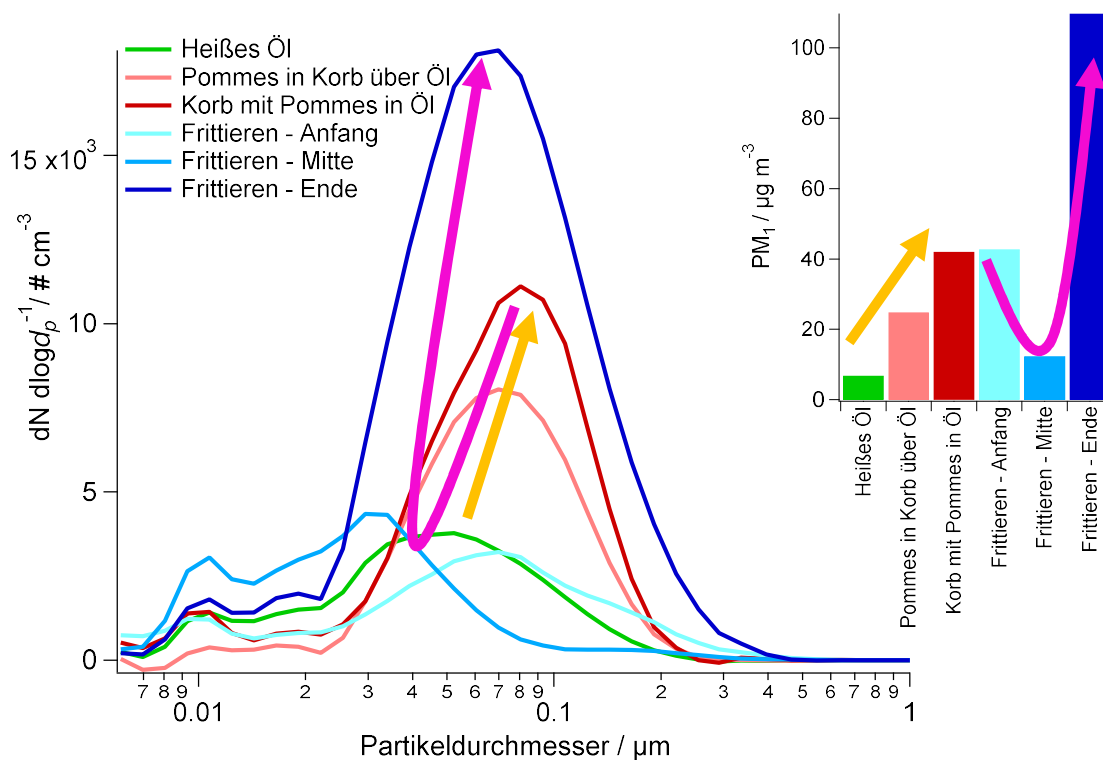


Abbildung 22: Mittlere Partikelgrößenverteilungen und PM_1 -Massenkonzentrationen zu sechs Kochabschnitten oder Aktivitäten während der Zubereitung der Pommes frites in der Fritteuse. Die Pfeile verdeutlichen zeitliche Entwicklungen.

Der Einfluss der Temperatur auf die Partikelgröße der emittierten Aerosolpartikel wurde auch bei anderen Kochvorgängen beobachtet. So nahm mit zunehmender Temperatur des Grillguts die Partikelgröße beim Grillen auf dem Holzkohlegrill zu, ab dem Auflegen der Steaks bis zum Ende des Grillvorgangs von 35 nm auf 170 nm. Ebenso nahm bei den Bratgerichten mit zunehmender Bratdauer und damit zunehmender Temperatur des Garguts die Partikelgröße meist von etwa 30 nm auf 60 nm zu. Beim Wenden dagegen nahm die Partikelgröße um 5–15 nm ab, da vermutlich Temperaturinhomogenitäten ausgeglichen wurden und so zunächst weniger Substanzen verdampfen konnten, bis die Garguttemperatur wieder anstieg, sodass die Partikelgröße wieder zunahm. Auch beim Heizen des Ofens wurde beobachtet, dass die Partikelgröße langsam von 17 nm auf 40 nm zunahm und beim Öffnen des Ofens wieder auf 17 nm fiel.

Bei Kontakt von wasserhaltigem Gargut mit heißem Öl wurde, wie beim Frittieren der Pommes frites mit dem Sprudeln des Öls, auch beim Braten vermehrtes Spritzen und Sprudeln des Öls zusammen mit einer Zunahme der Partikelgröße auf etwa 70–80 nm beobachtet. Das Sprudeln führt vermutlich zu einer vergrößerten Öloberfläche und begünstigt so das Verdampfen von Öl.

Beim Grillen führte das Reinigen des Rosts mit einer Drahtbürste zu einer leichten Zunahme der Partikelgröße um etwa 5–10 nm auf 35–40 nm. Hierbei fielen vermutlich kleine Reste vom Rost auf heiße Kohlen oder Gasdüsen, sodass zusätzliches Material verdampfen konnte und zu einem leichten Partikelwachstum führte. Ähnliches wurde auch beim Halbieren von Steaks auf dem Rost beobachtet, als der Fleischsaft auf heißen Oberflächen verdampfte und dieser Dampf durch anschließende Kondensation zu Partikelwachstum führte.

5.2.6 Emissionsfaktoren – eine integrale Emissionsbetrachtung

Um den Einfluss von Kochemissionen auf die Luftqualität zu beurteilen, wurden die Gesamtemissionen aus der Zubereitung der Gerichte bestimmt. Dafür wurden für jedes Gericht die Emissionsfaktoren für die verschiedenen Messgrößen berechnet, d. h. die Menge der insgesamt emittierten Substanz bezogen auf die gekochte Lebensmittelmenge (Kapitel 5.2.2). Für die CPC-Partikelanzahl und PM_{10} -Masse sind die Emissionsfaktoren aller Gerichte, gruppiert nach Zubereitungsart, in Abbildung 23 gezeigt. Für alle untersuchten Messgrößen sind die entsprechenden Werte in Tabelle A6 aufgeführt. Bei Gerichten mit negativen Werten für die Emissionsfaktoren oder wenn keine Konzentrationszunahme über das Hintergrundniveau beobachtet wurde, sind keine Werte aufgeführt.

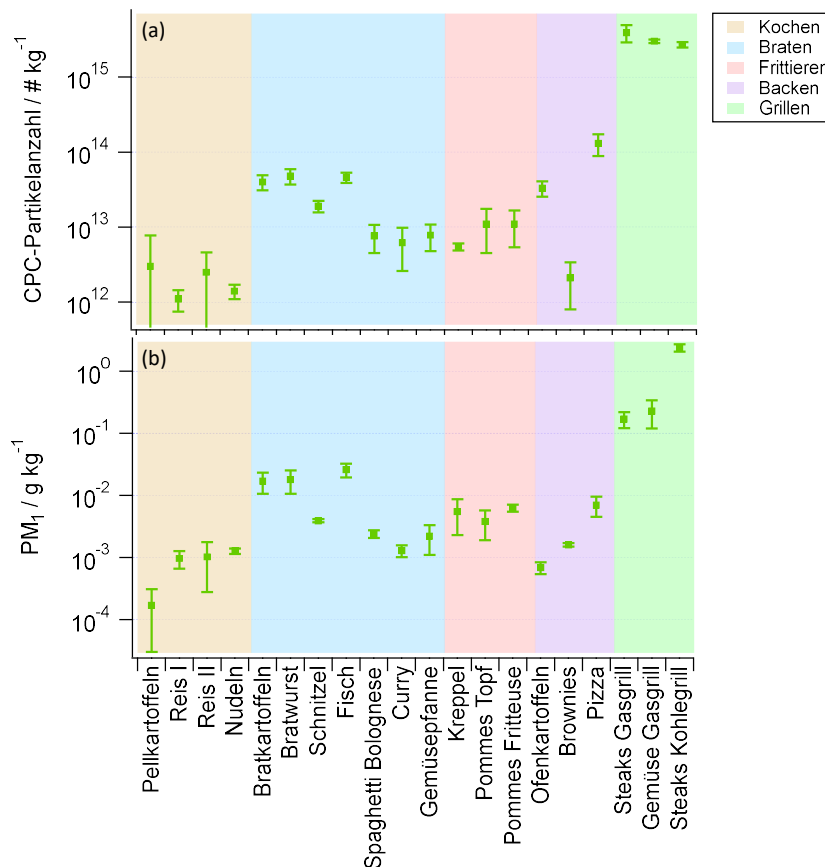


Abbildung 23: Emissionsfaktoren für (a) CPC-Partikelanzahl und (b) PM_{10} -Masse aller Gerichte normiert auf die Masse der verwendeten Lebensmittel. Die Emissionsfaktoren sind gruppiert nach Zubereitungsart und entsprechend farblich hinterlegt. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung aus den drei Wiederholungen.

Für alle Messgrößen liegen die Werte für Gerichte mit gleicher Zubereitungsart tendenziell nah beieinander mit höchstens einer Größenordnung Unterschied. Für die CPC-Partikelanzahl wurde der höchste Emissionsfaktor bei den Grillgerichten mit $3 \cdot 10^{15} - 4 \cdot 10^{15} \text{ kg}^{-1}$ beobachtet. Für die Brat- und Frittiergerichte sind die Emissionsfaktoren zwei bis drei Größenordnungen kleiner, im Bereich von $6 \cdot 10^{12} - 5 \cdot 10^{13} \text{ kg}^{-1}$. Für die Ofengerichte waren die Werte breiter gestreut, aber in einer ähnlichen Größenordnung wie die der Brat- und Frittiergerichte. Die kleinste Partikelanzahl wurde bei den gekochten Gerichten mit $1 \cdot 10^{12} - 3 \cdot 10^{12} \text{ kg}^{-1}$ emittiert.

Einen ähnlichen Trend gibt es für die emittierte PM_{10} -Masse. Die höchste emittierte Masse kam vom Grillen über Holzkohle mit $2,4 \text{ g kg}^{-1}$ und mit $0,2 \text{ g kg}^{-1}$ über einem Gasgrill. Ein bis zwei Größenordnungen kleiner als bei den Grillgerichten sind die Emissionsfaktoren der Brat- und

Frittiergerichte mit $0,001 - 0,26 \text{ g kg}^{-1}$ und mit größerer Streuung, aber in ähnlicher Größenordnung die der Ofengerichte mit $0,0007 - 0,007 \text{ g kg}^{-1}$. Erneut sind die Emissionen durch gekochte Gerichte am geringsten mit $0,0002 - 0,001 \text{ g kg}^{-1}$. Ähnliche Emissionsfaktoren wurden auch für die AMS-Organik bestimmt, was darauf hindeutet, dass die Emissionen fast vollständig aus organischen Substanzen bestanden.

Ein ähnlicher Trend wurde auch für die OPC-Partikelanzahl beobachtet, wobei eine Größenordnung zwischen den Emissionsfaktoren der Holzkohle- und Gasgrillexperimenten liegt. Brat- und Frittiergerichte weisen für diese Messgröße vergleichbare Emissionsfaktoren auf, mit ein bis zwei Größenordnungen Unterschied zum Holzkohlegrillgericht. Am kleinsten sind die Emissionsfaktoren der Ofen- und gekochten Gerichte.

Für die weiteren Messgrößen, BC, PAK, NO_x und AMS-Anorganik wurden die höchsten Emissionen für alle Variablen beim Holzkohle- gefolgt von den Gasgrillexperimenten gefunden. Erhöhte BC-Emissionen wurden für die Bratgerichte, Bratkartoffeln, Bratwurst und Fisch, und für die Gerichte Pommes frites aus der Fritteuse und Pizza mit Emissionsfaktoren von $18 - 380 \mu\text{g kg}^{-1}$ beobachtet gegenüber $490 \mu\text{g kg}^{-1}$ und $28000 \mu\text{g kg}^{-1}$ für die Gas- und Holzkohlegrill-Experimente.

Für PAK wurden für einige Brat- und die Gasgrill-Experimente Emissionsfaktoren von $3 - 27 \mu\text{g kg}^{-1}$ gegenüber $210 \mu\text{g kg}^{-1}$ für das Holzkohlegrill-Experiment bestimmt. Sulfatemissionen gab es bei den Bratgerichten mit Zwiebeln und den Grillexperimenten mit $6 - 52 \mu\text{g kg}^{-1}$ und $26 - 354 \mu\text{g kg}^{-1}$. Chloridmissionen wurden bei den Bratgerichten ohne Soße ($13 - 59 \mu\text{g kg}^{-1}$) und den Grillgerichten ($259 - 1953 \mu\text{g kg}^{-1}$), Ammoniummissionen bei einigen Brat- und Frittiergerichten ($1 - 12 \mu\text{g kg}^{-1}$) sowie den Grillgerichten ($59 - 311 \mu\text{g kg}^{-1}$) und Nitratmissionen beim Braten von Fisch ($38 \mu\text{g kg}^{-1}$) und den Grillgerichten ($380 - 1071 \mu\text{g kg}^{-1}$) beobachtet. Erhöhte NO_x -Konzentrationen gab es nur bei den Grillexperimenten mit Emissionsfaktoren im Bereich von $125 - 265 \text{ mg kg}^{-1}$.

Für Gasgrill- und Holzkohlegrill sind die Emissionsfaktoren der CPC-Partikelanzahl in ähnlicher Größenordnung. Bei den massenbasierten Messgrößen, PM_{10} , Organik, PAK und BC, sowie der OPC-Partikelanzahl sind die Emissionsfaktoren vom Holzkohlegrill-Experiment meist eine Größenordnung größer als die von den Gasgrill-Experimenten. Dies lässt sich auf die Verbrennung von Holzkohle und die damit einhergehende Qualmbildung zurückführen, wobei viele größere Partikel emittiert werden und entsprechend zur emittierten Gesamtmasse beitragen. Die Emissionen durch die Zubereitung der Grillgerichte liegen meist 1 – 2 Größenordnungen höher als die aus anderen Zubereitungsarten. Eine mögliche Erklärung ist hierbei, dass beim Grillen sehr hohe Temperaturen herrschen, wodurch mehr Substanzen verdampfen und durch Kondensation zu Partikelbildung und -wachstum beitragen. Der Beitrag zu den Gesamtemissionen während der Anheizphase des Holzkohlegrills beträgt je nach Messgröße 34 – 61%.

Für die Brat- und Frittiergerichte wurden Emissionen in einer ähnlichen Größenordnung beobachtet. Hierbei beruhen die Emissionen vermutlich jeweils auf dem gleichen Vorgang, dem Verdampfen und Kondensieren hauptsächlich von Öl. Durch Zugabe von Zutaten ins heiße Öl kommt es beim Braten und Frittieren zu schnellem Verdampfen von Wasser und damit einhergehend Spritzen und Sprudeln des Öls. Aufgrund der in beiden Zubereitungsarten ähnlichen Vorgänge und vorherrschenden Temperaturen werden vermutlich vergleichbare Aerosolmengen emittiert.

Bei den Ofengerichten waren die Werte der Emissionsfaktoren teilweise breiter gestreut als bei den anderen Zubereitungsarten, aber ebenfalls in einer ähnlichen Größenordnung wie die der Brat- und Frittiergerichte, da auch hier vermutlich das Verdampfen und Kondensieren von Substanzen, insbesondere von Fett, der Hauptursprung der Emissionen ist.

Die geringsten Emissionen wurden für alle Messgrößen bei den gekochten Gerichten beobachtet. Dies ist die einzige Zubereitungsart ohne Verwendung von Öl oder fetthaltigen Lebensmitteln, so dass hier hauptsächlich nur Wasser verdunstet und kondensiert. Tröpfchen können entstehen, wenn beim Kochen von Wasser Wasserdampfblasen platzen. Diese Tröpfchen können gelöstes Speisesalz und aus dem Gargut herausgelöste Substanzen enthalten, die nach dem Verdunsten des Wassers als kleine Partikel zurückbleiben.

5.2.7 Filteranalyse mittels Iodid-CIMS

Die Analyse der Filterproben mit dem CIMS lieferte durch Identifikation einzelner Substanzen Details zur chemischen Zusammensetzung der Partikelphase der Kochemissionen. Die Analyse der Filter, die dazugehörige Methodenentwicklung und Auswertung der Rohdaten, einschließlich der Identifikation der Substanzen und dazugehörigen Literaturrecherche, wurde von Lasse Moormann im Rahmen seiner Masterarbeit durchgeführt (Moormann, 2021).

Bei allen Kochexperimenten zusammengenommen wurden insgesamt 996 unterschiedliche Ionen identifiziert und ihnen eine Summenformel zugeordnet, wobei ausschließlich die anionisierten Moleküle und keine deprotonierten oder Diiodid-Moleküle berücksichtigt wurden. Anhand einer Literaturrecherche wurde eine Liste von 184 Molekülen erstellt, die in der Partikelphase von Kochemissionen gefunden wurden und vom Iodid-CIMS vermutlich detektiert werden können. Die Schnittmenge an Ionen aus der Literaturrecherche, mit denen die mit CIMS identifiziert wurden, sowie 20 weitere Ionen, die aufgrund der beobachteten hohen Signalintensitäten aus den Kochemissionen stammen könnten, insgesamt 174 Ionen, wurden für die weitere Auswertung berücksichtigt. Zwischen den PM_{1-} - und $PM_{2,5-}$ -Proben wurde für die betrachteten Ionen kein signifikanter Unterschied in der Signalintensität gefunden, so dass angenommen werden kann, dass sich die gesammelten Partikel vorwiegend in der PM_{1-} -Fraktion befinden und deshalb der Mittelwert der Signalintensitäten für die weitere Auswertung verwendet wurde.

Die Zugehörigkeit der identifizierten Ionen zu den drei Makronährstoffen Kohlenhydrate, Proteine und Fette wurde anhand einer Literaturrecherche ermittelt. Ionen, die nicht identifiziert werden konnten, keiner der Gruppen zugeordnet werden konnten oder aus verschiedenen Makronährstoffen stammen können, wurden der Gruppe „Sonstige“ zugeordnet.

Für die einzelnen Ionen wurde der Median der Signalintensität über alle Kochexperimente mit allen Gerichten berechnet. Der Median wurde verwendet, um den Einfluss von Ausreißern, vor allem bei den Grillexperiment-Proben, zu verringern. Einige Ionen wurden bei der Auswertung nicht mitberücksichtigt, da sie vermutlich als Kontamination bei der Handhabung der Filter eingebracht wurden, sie in hohen Konzentrationen auf Koch- sowie Hintergrundfiltern vorlagen und damit vermutlich von Bestandteilen aus der Umgebungsluft stammen, oder aus anderen Gründen nicht aus Kochemissionen stammen können. Die nicht berücksichtigten Ionen tragen zusammen 41% zur Gesamtsignalintensität der für die Auswertung berücksichtigten 174 Ionen bei.

Ein erheblicher Anteil der betrachteten Signalintensität, etwa 45%, konnte keinem der Makronährstoffe eindeutig zugeordnet werden. Zu einer weiteren Abschätzung der Ionenbeiträge der unterschiedlichen Makronährstoffe zur Gesamtsignalintensität wurden Ionen aufgrund einfacher Zuordnungskriterien ausgehend von den Moleküleigenschaften der Makronährstoffe den unterschiedlichen Makronährstoffen als „potenziell“ zugeordnet.

Ein Anhaltspunkt für die Einteilung war die Auftragung der Anzahl der Sauerstoff-Atome im Ion gegen die Ionenmasse (Abbildung 24). Ein wichtiger Bestandteil von Fetten sind Fettsäuren, die, je

nachdem ob es Mono- oder Dicarbonsäuren sind, entsprechend zwei oder vier Sauerstoffatome enthalten. Die Masse der zugeordneten Ionen lag dabei bei über 100 u. Bei Kohlenhydraten und Proteinen gibt es keine klare Tendenz bezüglich der Sauerstoffanzahl.

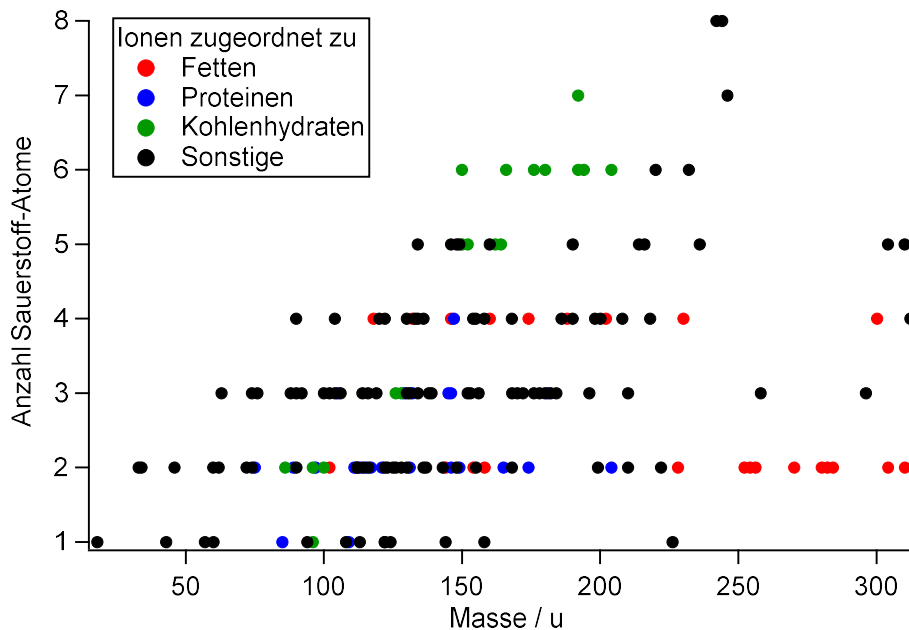


Abbildung 24: Anzahl der Sauerstoff-Atome aufgetragen gegen die Ionenmasse für alle untersuchten Ionen, farblich markiert nach den Makronährstoffen.

Als Kriterium für die Zuordnung der Ionen zu Proteinen wurde das Vorhandensein von Stickstoff im Ion gewählt, da Proteine aus Aminosäuren bestehen, die wiederum Stickstoff enthalten. Den Fetten wurden alle Ionen ohne Stickstoff mit zwei oder vier Sauerstoffatomen und einer Ionenmasse größer 100 amu zugeordnet. Den Kohlenhydraten wurden alle Ionen zugeordnet, die keinen Stickstoff enthalten, eine Ionenmasse größer 100 amu besitzen und keiner der bisherigen Gruppen zugeordnet wurden. Kohlenhydrate und ihre Zersetzungsprodukte haben keine definierte Anzahl an Sauerstoff-Atomen. Ionen mit einer Ionenmasse kleiner 100 amu ohne Stickstoff wurden keinem Makronährstoff (Sonstige) zugeordnet, da sie als Fragment oder Zersetzungsprodukt aus verschiedenen Makronährstoffen stammen können.

Die resultierenden Anteile der Ionensignalintensitäten, den Makronährstoff-Gruppen zugeordnet, sind in Abbildung 25 gezeigt. Unter Berücksichtigung der potentiellen Zuordnung der Substanzen zu den drei Makronährstoffen haben die Fette einen Anteil von 57% mit 48 zugeordneten Ionen, die Proteine 8% mit 46 zugeordneten Ionen, die Kohlenhydrate 30% mit 62 zugeordneten Ionen und die Sonstigen 5% mit 10 zugeordneten Ionen.

Bei der gezeigten Aufteilung der Ionensignalintensität nach Makronährstoffen handelt es sich nicht um die quantitative Zusammensetzung der emittierten Aerosolpartikel nach Massen-Anteilen, da die Ionisationseffizienzen der einzelnen Ionen nicht ermittelt wurden und sich um Größenordnungen voneinander unterscheiden können (Lee et al., 2014). Darüber hinaus werden mit dem Iodid-CIMS spezifisch nur polare Substanzen analysiert, die typischerweise mindestens ein Sauerstoff-Atom enthalten.

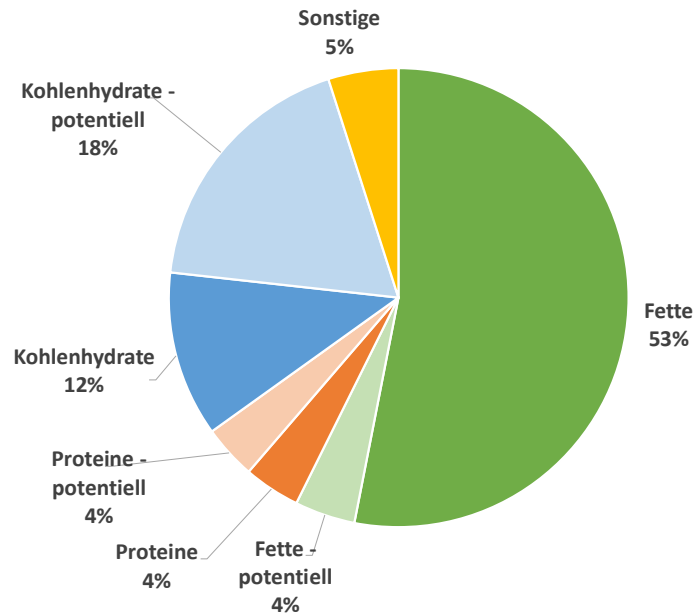


Abbildung 25: Anteile der Signalintensität der Ionen, die den unterschiedlichen Makronährstoffen zugerechnet werden können, an der betrachteten Gesamtsignalintensität.

Im Weiteren wurde untersucht, welche Ionen bei mindestens einem der Gerichte eine Signalintensität von mindestens 5% zur Gesamtsignalintensität der betrachteten Ionen beitrugen. Eine Auflistung dieser Substanzen mit Einteilung nach Makronährstoffen, dem höchsten beobachteten Beitrag und bei welchen Gerichten eine Signalintensität größer 5% beobachtet wurde, ist in Tabelle A7 dargestellt.

Der Ursprung der Fettsäuren ist vermutlich das verwendete Öl beim Kochen und das in den Lebensmitteln enthaltene Fett. Die Massenspektren wurden bei fast allen Gerichten durch die Signalintensität der Ionen der Ölsäure, die ein Hauptbestandteil von Rapsöl ist (Krist, 2013), dominiert, was jedoch aufgrund der unbekanntenen Ionisationseffizienzen der Ionen keine Aussagen über ihren Massenbeitrag zu den Emissionen zulässt. Darüber hinaus wurden vor allem bei den Ofen- und Grillgerichten intensive Signale der Ionen der Linolsäure, einem weiteren Bestandteil von Rapsöl (Krist, 2013), sowie der von Palmitinsäure und Stearinsäure, die auch Bestandteil tierischer Fette sind (Beare-Rogers et al., 2001), beobachtet.

Zu den detektierten Kohlenhydraten gehören Ionen, die durch Zersetzung von Polysacchariden, wie Stärke und Cellulose, während der Zubereitung der Gerichte entstehen. Das intensivste Signal stammt von Levoglukosan, welches auch aus der Pyrolyse von Cellulose stammt und ein Marker für Biomasseverbrennung ist (Schneider et al., 2006), wobei es sich auch um die Isomere Galaktosan und Mannosan handeln könnte.

Der Anteil der Signalintensität der Ionen, die den Proteinen zugeordnet wurden, an der Gesamtsignalintensität ist am kleinsten. Dies könnte auf eine allgemein geringe Ionisationseffizienz von Proteinen beim Iodid-CIMS oder auch auf eine in vielen Lebensmitteln meist geringen Proteinanteil zurückzuführen sein. Als Ionen wurden hauptsächlich einzelne Aminosäuren detektiert. Die einzige Aminosäure mit einer Signalintensität über 5% ist die Pyroglutaminsäure, die vermutlich bei der Desorption aus Glutaminsäure gebildet wird (Moormann, 2021), die wiederum in tierischen Produkten sowie in Gemüse mit hohem Proteinanteil vorkommt (Kumar et al., 2020). Detaillierte Informationen zur Zusammensetzung des analysierten Aerosols sind in Moormann (2021) zu finden.

Weiterhin wurde untersucht, ob bestimmte Ionen in erhöhter Konzentration nur bei einzelnen Gerichten gefunden werden und möglicherweise Marker für bestimmte Lebensmittel oder Lebensmittelgruppen sein könnten (Tabelle 11). Bei den potentiellen Markersubstanzen handelt es sich um eine Auswahl ohne Anspruch auf Vollständigkeit. Nach Möglichkeit wurden die Quellen dieser Substanzen anhand einer Literaturrecherche bestimmt, d. h. aus welchen Lebensmitteln diese Substanzen stammen können.

Bei der Filteranalyse mit Iodid-CIMS und den vorgestellten Ergebnissen sind einige Einschränkungen zu beachten. Aufgrund einer fehlenden Kalibrierung zur Bestimmung der Ionisationseffizienzen der Substanzen sind die vorgestellten Ergebnisse lediglich qualitativ. Darüber hinaus können nicht alle Substanzen, die auf den Filtern abgeschieden wurden, mittels Iodid-Ionen chemisch ionisiert werden. Hier wurden in erster Linie nur organische Substanzen analysiert, die mit Iodid als Ionisationsreagenz detektiert werden können, d. h. nur polare Substanzen, und Substanzen, die bei bis zu 200 °C desorbiert werden können, sodass z. B. Salze nicht detektiert werden. Zudem wurden nur Ionen betrachtet, die gemäß einer Literaturrecherche aus Kochemissionen bekannt sind. Die Analyse mittels Iodid-CIMS kann daher hier insbesondere als Methode zur Identifikation potentieller Markermoleküle genutzt werden.

Tabelle 11: Auflistung von Substanzen, die mittels Iodid-CIMS-Analyse in den Filterproben der Kochexperimente nachgewiesen wurden und die mögliche Marker für bestimmte Lebensmittel sein könnten, da sie nur bei einzelnen Gerichten mit erhöhter Signalintensität beobachtet wurden.

Summenformel	Mögliche Substanz	Kochexperimente mit erhöhter Signalintensität der Substanz	Möglicher Ursprung
(I)C ₄ H ₆ O ₃ ⁻	Glycerinsäure	Brat- und Grillgerichte	Oxidation von Fettsäuren (Bonvalot et al., 2019) oder Zuckern (Simoneit, 2004)
(I)C ₄ H ₇ N ₃ O ⁻	Kreatinin	Fisch, Schnitzel und Bratwurst braten, Steaks vom Gasgrill	Fleisch (del Campo et al., 1998)
(I)C ₆ H ₆ N ₂ O ⁻	Nicotinamid	Fisch und Bratwurst braten, Curry und Gemüsepfanne, Steaks vom Holzkohlegrill	Fleisch, Fisch, Getreide, Gemüse (Gehring, 2004)
(I)C ₆ H ₆ O ₃ ⁻	Isomaltol	Bratgerichte, Brownies	aus thermischer Zersetzung von Zucker oder Maillard-Reaktion von Aminosäure und Zucker (Pittet et al., 1970)
(I)C ₅ H ₇ NO ₃ ⁻	Pyroglutaminsäure	Brat- und Ofengerichte, Pommes frites aus der Fritteuse, Steaks vom Gasgrill	Zersetzung von Weizen/Gluten, industriell verarbeitete Lebensmittel, Käse, Sake, Kartoffeln (Gazme et al., 2019)
(I)C ₆ H ₁₀ O ₃ ⁻	Oxohexansäure	Brat- und Grillgerichte, Kreppel frittieren	Fett - Braten von Bacon und Zwiebeln (Duncan et al., 2019)
(I)C ₅ H ₈ O ₄ ⁻	Glutarsäure	Brat- und Ofengerichte, Grill- und Frittiergerichte	Pflanzen, Früchte (Merten und Bachman, 1976)
(I)C ₈ H ₁₆ O ₂ ⁻	Caprylsäure	Bratgerichte (bis auf Bratkartoffeln), Steaks vom Grill	als Triglycerid in tierischen Fetten, Kokosöl, Palmöl
(I)C ₉ H ₁₄ O ₂ ⁻	verschiedene mögliche Substanzen	Bratgerichte, Kreppel frittieren	Möglicherweise eine Fettsäure
(I)C ₉ H ₁₆ O ₃ ⁻	9-Oxononanoic acid	Brat-, Ofen- und Grillgerichte, Kreppel frittieren	Oxidation von Öl bzw. Linolinsäure (Zeng et al., 2020)
(I)C ₉ H ₁₆ O ₄ ⁻	Azelainsäure	Fisch braten, Pizza und Brownies backen, Rapsöl erhitzen	Getreide, vor allem Weizen, Roggen, Gerste (Bondia-Pons et al., 2013)
(I)C ₁₈ H ₃₂ O ₃ ⁻	Koronarsäure	Bratwurst und Fisch braten, Ofengerichte, Steaks vom Gasgrill, Pommes frites aus Fritteuse, Rapsöl erhitzen	unspezifische Fettsäure (Stefenelli et al., 2019)

5.2.8 Chemische Charakterisierung der Kochemissionspartikel mittels AMS

5.2.8.1 Mittlere chemische Zusammensetzung

Anhand der AMS-Daten konnten die Kochemissionen quantitativ analysiert werden. Die mittlere Zusammensetzung über alle Gerichte (Abbildung 26, links) bestand mit durchschnittlich 99,5% fast ausschließlich aus organischen Substanzen, während die restlichen 0,5% den anorganischen Spezies Sulfat, Nitrat, Ammonium und Chlorid zugeordnet wurden. Für die gekochten Gerichte wurde ein Organikanteil von 60 – 97% beobachtet, der aufgrund der geringen absoluten Partikelkonzentration bei diesen Experimenten jedoch mit erheblichen Unsicherheiten behaftet ist.

Mithilfe der hochaufgelösten Massenspektren wurde die Zusammensetzung der AMS-Organik aus den einzelnen Ionengruppen, in denen Ionen mit bestimmten Elementbeiträgen und -zusammensetzung zusammengefasst sind, bestimmt (Abbildung 26, rechts). Der größte Teil der gemessenen AMS-Organik bestand im Mittel zu 83% aus reinen Kohlenwasserstofffragmenten und zu 16% aus sauerstoffhaltigen Fragmenten. Der Oxidationsgrad von Aerosolen nimmt meist durch Alterung zu, sodass bei dieser quellnahen Messung ein gering oxidiertes Aerosol zu erwarten war. Der Beitrag aller anderen Ionengruppen zusammen (CHO_1 , $\text{CHO}_{>1}$, CHN , C_x , CHO_1N , CS) lag bei etwa 1%. Nur bei den Bratgerichten Spaghetti Bolognese und Curry wurde ein Beitrag der Ionengruppe CS beobachtet, mit jeweils einem Beitrag von 0,1%, vermutlich da beim Anbraten von Zwiebeln die darin enthaltenen schwefelhaltigen Verbindungen freigesetzt werden (Boelens et al., 1971). Bei einigen Bratgerichten und dem Brownie-Experiment wurde für die Ionengruppe CHN ein Anteil von über 1% gemessen. Für die Ionengruppen CHO_1N und C_x wurde kein Zusammenhang zwischen dem gemessenen Anteil und einzelnen Zubereitungsarten oder Gerichten beobachtet.

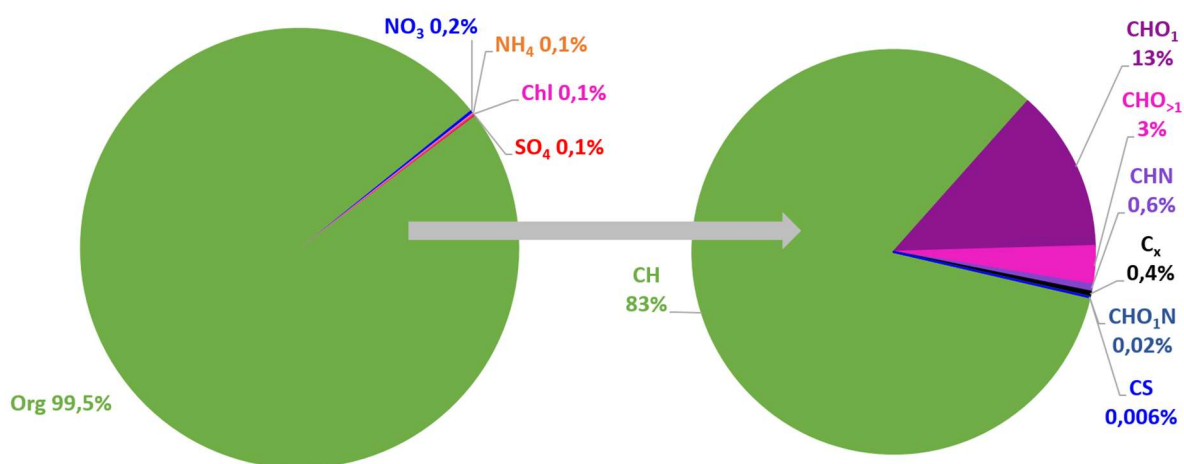


Abbildung 26: Mittlere chemische Zusammensetzung der nicht-refraktären PM_{10} -Fraktion der gemessenen Aerosolpartikel, gemittelt über alle Gerichte, aus den AMS-Spezies (links) und mittlere Zusammensetzung der Organik aus den einzelnen AMS-Ionengruppen (rechts).

5.2.8.2 Korrelation von Massenspektren

Zur Beurteilung, inwieweit sich die mittleren Massenspektren der unterschiedlichen Gerichte ähneln, wurden diese untereinander linear korreliert (Abbildung 27). Der Pearson-Korrelationskoeffizient R dient als Maß für die Übereinstimmung der Massenspektren. Die Massenspektren der Brat-, Frittier-, Ofen- und Gasgrillgerichte weisen untereinander eine hohe Ähnlichkeit auf mit Korrelationskoeffizienten größer 0,9. Davon weichen die Massenspektren der gekochten Gerichte ab, die auch untereinander schwächer korrelieren. Weiterhin weist auch das

Massenspektrum zum Holzkohlegrill-Experiment eine schwächere Korrelation mit den Massenspektren der übrigen Gerichte auf.

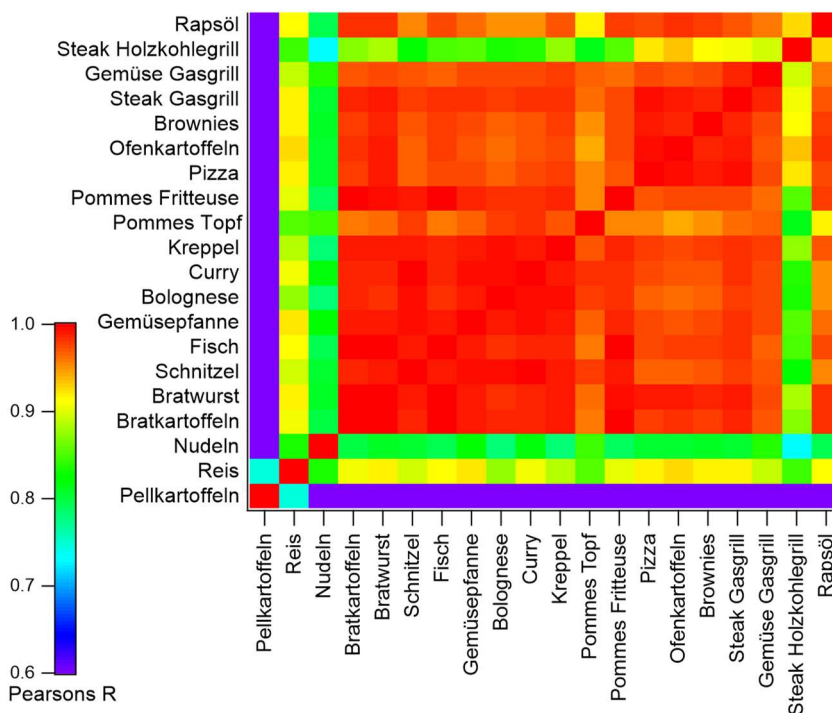


Abbildung 27: Lineare Korrelation der mittleren Massenspektren der emittierten Aerosolpartikel aller Gerichte sowie von purem Rapsöl-Partikeln untereinander mit farblich kodierter Angabe der Korrelationskoeffizienten.

Zusätzlich wurde separat das Massenspektrum von Partikeln, gebildet aus purem Rapsöl, erhitzt in einer Fritteuse, aufgenommen und mit den Massenspektren aller Gerichte korreliert, da dieses bei der Zubereitung ölbasierter Gerichte verwendet wurde. Hier gibt es eine hohe Übereinstimmung mit allen Gerichten außer den gekochten Gerichten.

Aus diesen Korrelationen geht hervor, dass die Massenspektren der Partikelemissionen aus dem Zubereiten der Gerichte, die mit Öl zubereitet wurden, eine hohe Übereinstimmung untereinander und mit dem Rapsöl-Massenspektrum aufweisen. Folglich bestehen die Emissionen vermutlich vor allem aus verdampftem und wieder kondensiertem Öl oder Fett. Entsprechend weisen die Massenspektren der gekochten Gerichte, für die kein Öl bei der Zubereitung verwendet wurde, kleinere Korrelationskoeffizienten beim Vergleich untereinander und mit denen der oben erwähnten Gerichte auf. Beim Holzkohlegrill-Experiment stammen 39% der Emissionen aus dem Anheizen der Holzkohle und das Verbrennen der Holzkohle während des Grillens liefert einen weiteren Beitrag zu den Emissionen, der jedoch nicht getrennt quantifiziert werden kann. Damit handelt es sich hierbei nicht um ein Massenspektrum mit reinen Kochemissionen.

Um mögliche Hauptbestandteile der gemessenen Kochaerosol-Partikel zu identifizieren, wurden die Massenspektren aller Gerichte mit Spektren einzelner Substanzen korreliert, die im Rahmen der CIMS-Messungen identifiziert wurden oder möglicherweise aus Kochemissionen stammen können und als AMS-Referenzmassenspektren verfügbar waren (Abbildung A5). Die Quellen der einzelnen Substanz-Massenspektren sind in Tabelle A8 aufgeführt.

Die stärkste Korrelation der in den Kochexperimenten gemessenen Massenspektren wurde mit dem Massenspektrum der Ölsäure gefunden, die in fast allen pflanzlichen und tierischen Fetten vorkommt und beim verwendeten Rapsöl einen Anteil von 60% aufweist (Krist, 2013). Weiterhin

wurden für die Fettsäuren Palmitin-, Stearin- und Hydroxystearinsäure erhöhte Korrelationskoeffizienten bestimmt, vermutlich aufgrund ihrer Ähnlichkeit zur Ölsäure. Andere Fettsäuren, wie Linolsäure, einem Bestandteil von Rapsöl, weisen schwächere Korrelationen mit den Massenspektren aus den Kochexperimenten auf. Von ihnen standen jedoch nur Standard-Massenspektren mit Elektronenstoß-Ionisation zur Verfügung, wo ohne die hohe thermische Anregung nach Verdampfung, wie bei der AMS-Analyse, größere Fragmente entstehen und dadurch die Ähnlichkeit mit dem AMS-Massenspektren geringer ausfällt.

Die erhöhten Korrelationskoeffizienten für die Massenspektren der Aminosäuren Valin, Prolin und Leucin beim Vergleich mit den Spektren aus den Kochexperimenten beruhen vorwiegend auf zufällig passenden Signalintensitäten einzelner m/z ; die Massenspektren weisen jedoch insgesamt andere Fragmentierungsmuster auf als die bei den verschiedenen Gerichten.

Ausgehend von der Korrelation der mittleren Massenspektren aller Gerichte und puren Rapsöl-Partikeln untereinander sowie mit Referenzspektren einzelner Substanzen, die aus Kochemissionen stammen können, bestehen die partikelförmigen Emissionen aus den Kochexperimenten zu einem Großteil aus verdampftem und kondensiertem Öl bzw. Fett, vermutlich vor allem Rapsöl. Daraus ergibt sich die Ähnlichkeit zum Massenspektrum von Ölsäure und Rapsöl sowie die Ähnlichkeit der Massenspektren der Gerichte untereinander.

Die Massenspektren der einzelnen Referenzsubstanzen wurden untereinander im Detail verglichen und auf mögliche Marker untersucht, um sie mit den mittleren Massenspektren der Kochemissionen aus der Zubereitung der Gerichte abzugleichen. Bei den Fettsäuren waren verschiedene Ionenserien deutlich erkennbar, $C_nH_{2n+1}^+$ und $C_mH_{2m+1}CO^+$ (m/z 29, 43, 57, 71, ...), $C_nH_{2n-1}^+$ und $C_mH_{2m-1}CO^+$ (m/z 41, 55, 69, 83, ...) und $C_nH_{2n-3}^+$ (m/z 67, 81, 95, 107, ...), wie sie auch in den mittleren Massenspektren der Kochemissionen beobachtet wurden (siehe unten). Bei einigen Kohlenhydraten, vor allem Levoglukosan, traten intensive Signale bei den m/z 60 und m/z 73 auf. Auch bei einigen Fettsäuren gab es intensivere Signale bei diesen beiden m/z . Darauf wird im folgenden Text näher eingegangen. Bei den Proteinen ergaben sich aus dem Vergleich der Massenspektren keine eindeutigen Marker. Hierbei wurden auch die in Schneider et al. (2011) beschriebenen Marker für Aminosäuren überprüft, bei denen vor allem bei m/z 30 und m/z 42 stickstoffhaltige Ionen vorliegen. Jedoch hängt bei Aminosäuren das Fragmentierungsmuster von der jeweiligen Molekülstruktur ab, sodass kein einheitliches Fragmentierungsmuster entsteht. Bei den Kochexperimenten wurden bei einigen Gerichten auf diesen m/z stickstoffhaltige Ionen beobachtet, jedoch mit sehr geringen Intensitäten, sodass sie als Marker ungeeignet erscheinen.

Weiterhin wurde die Ähnlichkeit der Koch-Massenspektren zu Massenspektren anderer Aerosoltypen über lineare Korrelation untersucht (Abbildung 28). Für die verschiedenen Aerosoltypen wurden Referenzmassenspektren aus der AMS-Massenspektrendatenbank (Ulbrich et al., 2022), die aus PMF-Analysen von Massenspektren des Umgebungsaerosols bei verschiedenen Feldmessungen stammen, gemittelt, um ein repräsentatives Spektrum für die jeweilige Aerosolart zu erhalten. Eine Übersicht der Abkürzungen der Aerosoltypen und ihre Bedeutung ist in Tabelle 12 zu finden.

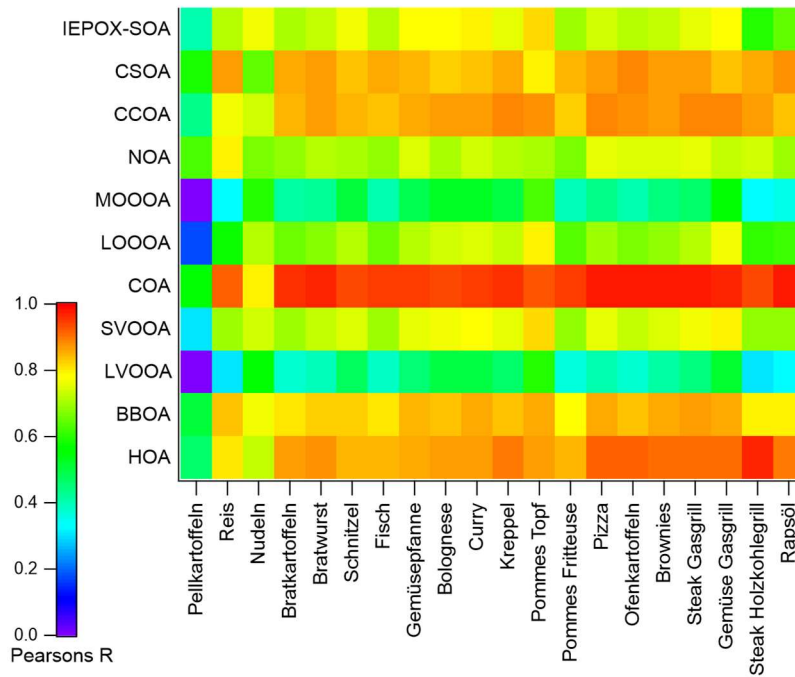


Abbildung 28: Lineare Korrelation der mittleren Massenspektren der emittierten Aerosolpartikel bei allen Gerichten mit gemittelten Massenspektren verschiedener organischer Aerosoltypen aus der AMS-Massenspektrendatenbank und farblich kodierter Angabe des Korrelationskoeffizienten.

Tabelle 12: Referenzaerosolarten und ihre Abkürzungen.

Abkürzung	Aerosolart	Beschreibung
BBOA	<i>biomass burning organic aerosol</i>	organische Aerosolpartikel aus Biomasseverbrennung
CCOA	<i>coal combustion organic aerosol</i>	organische Aerosolpartikel aus Verbrennung von Kohle
COA	<i>cooking organic aerosol</i>	organische Aerosolpartikel aus Kochaktivitäten
CSOA	<i>cigarette smoke organic aerosol</i>	organische Aerosolpartikel aus dem Rauchen von Zigaretten
HOA	<i>hydrocarbon-like organic aerosol</i>	Kohlenwasserstoff-haltige organische Aerosolpartikel (häufig bei Verkehrsemissionen)
IEPOX-SOA	<i>isoprene epoxydiols-derived secondary organic aerosol</i>	aus Isopren entstandenes sekundäres Aerosol
LOOOA	<i>less-oxidized oxygenated organic aerosol</i>	gealtertes organisches Aerosol (schwach oxidiert)
LVOOA	<i>low-volatility oxygenated organic aerosol</i>	gealtertes organisches Aerosol (schwerflüchtige Verbindungen)
MOOOA	<i>more-oxidized oxygenated organic aerosol</i>	gealtertes organisches Aerosol (stärker oxidiert)
NOA	<i>nitrogen-containing organic aerosol</i>	Stickstoff-haltige organische Aerosolpartikel
SVOOA	<i>semi-volatile oxygenated organic aerosol</i>	gealtertes organisches Aerosol (teilweise flüchtige Verbindungen)

Die höchste Übereinstimmung der Massenspektren der Partikel aus den meisten Gerichten sowie aus Rapsöl wurde mit dem COA-Massenspektrum ($R = 0,92 - 0,98$) gefunden. Dies deutet darauf hin, dass auch bei den COA-Faktoren aus diversen Feldmessungen die Emissionen vor allem von verdampfendem Öl dominiert waren, weshalb für die gekochten Gerichte, bei denen kein Öl verwendet wurde, die Korrelation geringer ist ($R = 0,55 - 0,91$). Weiterhin gibt es auch enge Korrelationen der Spektren aus dieser Arbeit mit den Massenspektren von HOA, BBOA, CCOA und CSOA. Dabei weist das Massenspektrum zum Holzkohlegrill-Experiment mit dem HOA-Massenspektrum eine hohe Korrelation auf ($R = 0,96$), vermutlich da bei der Verbrennung der Holzkohle vor allem kaum oxidierte Kohlenwasserstoffe emittiert wurden.

5.2.8.3 Charakteristika von Massenspektren aus Kochemissionen

Ausgehend von der hohen Ähnlichkeit der Massenspektren zu den unterschiedlichen Kochemissionen untereinander und mit dem mittleren COA-Massenspektrum aus Feldexperimenten wird näher auf die Charakteristika dieser Massenspektren eingegangen; dies auch im Vergleich mit den mittleren Massenspektren von HOA und BBOA, zwei häufig vorkommenden Aerosoltypen, deren Massenspektren Ähnlichkeiten zu den Koch-Massenspektren aufwiesen. Anhand der präsentierten Informationen wird verdeutlicht, wie Massenspektren von Partikeln aus Kochemissionen von Massenspektren anderer Aerosolarten unterschieden werden können. Für die Messungen der Kochemissionen aus dieser Arbeit ist beispielhaft das mittlere Massenspektrum des Bratwurst-Experiments in Abbildung 29 gezeigt.

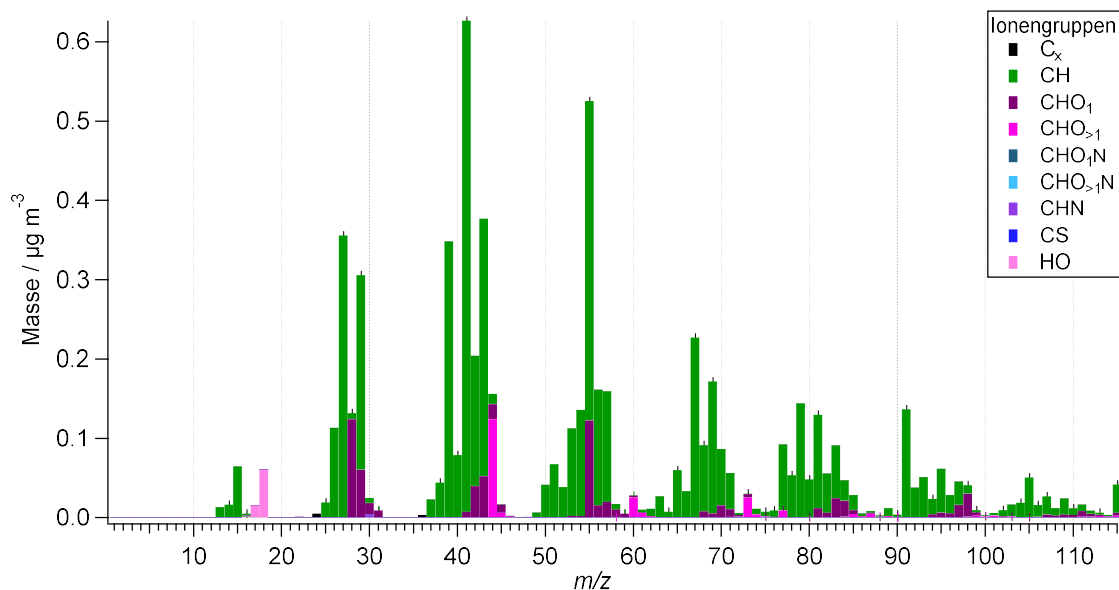


Abbildung 29: Mittleres Organik-Massenspektrum der emittierten Aerosolpartikel vom Bratwurst-Experiment, aufgeteilt nach den Ionengruppen.

Die höchsten Signalintensitäten sind bei m/z 41 und m/z 55 zu finden. Dies wurde für alle Kochgerichte, bis auf die gekochten Gerichte, beobachtet. Bei früheren AMS-Untersuchungen von Kochemissionen wurden hohe Signalintensitäten bei diesen Massenlinien ebenfalls beobachtet. Sie sind zurückzuführen auf die Emissionen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, vermutlich in Form von ungesättigten Fettsäuren (He et al., 2010; Mohr et al., 2009).

Die typischen Ionenserien $C_nH_{2n+1}^+$ und $C_mH_{2m+1}CO^+$ (m/z 29, 43, 57, 71, ...) und $C_nH_{2n-1}^+$ und $C_mH_{2m-1}CO^+$ (m/z 41, 55, 69, 83, ...) sind in den Massenspektren bei den meisten Gerichten deutlich

erkennbar und stammen von Alkanen und Alkenen sowie oxygenierten Spezies wie organischen Säuren, vor allem Fettsäuren. Weiterhin weisen die Ionenserien $C_nH_{2n-3}^+$ (m/z 67, 81, 95, 107, ...) und $C_6H_5C_nH_{2n}^+$ (m/z 77, 91, 105) auf Cycloalkane und aromatische Verbindungen hin (Alfarra et al., 2004; He et al., 2010; McLafferty und Turecek, 1993; Mohr et al., 2009).

Ein aus der Literatur bekannter Indikator für COA-Emissionen ist ein erhöhtes Verhältnis der Intensitäten bei m/z 55 zu m/z 57, das typischerweise größer als zwei ist (Mohr et al., 2012; Sun et al., 2011; Xu et al., 2020). Für die untersuchten Gerichte lag dieses Verhältnis bei 2,3–4,5, ausgenommen für das Holzkohlegrill- und Pellkartoffelexperiment mit 1,3 und 1,7. Für das Holzkohlegrillexperiment ist das Verhältnis klein, da die Emissionen aus der Holzkohle-Verbrennung die aus dem eigentlichen Kochvorgang dominieren.

Beim Vergleich der Massenspektren aus den Kochexperimenten mit den gemittelten Massenspektren verschiedener Aerosoltypen wurde ein erhöhtes Verhältnis der Signale bei m/z 67 zu m/z 69 als potentieller Marker für Kochemissionen identifiziert. Bei den Kochexperimenten lag dieses Verhältnis für die meisten Gerichte bei 1,1–1,6, mit Ausnahme für das Holzkohlegrill-Experiment mit 0,7 und Pellkartoffel-Experiment mit 0,81. Für die Vergleichsspektren von HOA und BBOA liegt das Verhältnis jeweils bei $0,6 \pm 0,2$, gemittelt über die verwendeten Referenzspektren aus der Spektren-Datenbank, mit der Standardabweichung als Unsicherheit. Bei den COA-Faktoren aus PMF-Analysen liegt dieses Verhältnis bei $1,2 \pm 0,1$.

Bei früheren direkten Messungen von Kochemissionen wurden sowohl Verhältnisse der Signalintensitäten bei m/z 67 zu m/z 69 von größer als auch kleiner 1 gemessen. Verhältnisse kleiner oder um eins wurden vor allem bei Grillmessungen, beim Anbraten von Fleisch und Erhitzen von Schweineschmalz, Oliven- und Palmöl beobachtet (Kaltsonoudis et al., 2017; Xu et al., 2020; Liu et al., 2018). Verhältnisse größer 1 wurden beim Kochen von chinesischen Gerichten, beim Erhitzen verschiedener Öle (aus Sonnenblume, Soja, Erdnuss, Mais, Raps) sowie beim Bratwurst braten und Pommes frites frittieren mit Pflanzenfett (Sonnenblumenöl, Rapsöl) beobachtet (Faber et al., 2013; He et al., 2010; Liu et al., 2017b; Liu et al., 2017a; Xu et al., 2020). Widersprüchlich dazu waren die Messungen von Allan et al. (2010) und Zhang et al. (2021), die Verhältnisse kleiner 1 beim Erhitzen oder Kochen mit den Ölen aus Raps, Sonnenblume, Erdnuss und Mais gemessen haben.

Zur Klärung dieser Unterschiede wurden die Referenzspektren aus der Spektren-Datenbank (Tabelle A8) gesättigter sowie einfach und mehrfach ungesättigter Fettsäuren miteinander verglichen. Bei gesättigten und einfach ungesättigten Fettsäuren treten die Ionenreihen $C_nH_{2n-1}^+$ und $C_mH_{2m-1}CO$ (m/z 41, 55, 69, 83, ...) im Massenspektrum intensiver auf, während bei mehrfach ungesättigten Fettsäuren die Ionenreihe $C_nH_{2n-3}^+$ (m/z 67, 81, 95, 107, ...) dominanter ist (Christie, 2022; Hallgren et al., 1959). Die Fettsäurezusammensetzung verschiedener Pflanzenöle und von Schweineschmalz, die bei den verschiedenen genannten AMS-Messungen untersucht wurden, ist in Tabelle A9 gelistet.

Damit könnte das Verhältnis der Signale bei m/z 67 zu m/z 69 einen Hinweis auf die Fettsäurezusammensetzung der Öle und Fette geben. Bei Ölen, wie Raps-, Sonnenblumen- und Maisöl, mit hohem Anteil mehrfach ungesättigter Fettsäuren von über 25% liegt das Verhältnis m/z 67 zu m/z 69 vorwiegend bei größer 1. Bei Pflanzenölen, wie Olivenöl, und tierischen Fetten, wie Schweineschmalz, ist der Anteil mehrfach ungesättigter Fettsäuren weniger als 20% und das Verhältnis der beiden Ionensignale kleiner 1.

Ausgehend vom Vergleich mit anderen Aerosolarten kann ein Verhältnis der Signale bei m/z 67 zu m/z 69 größer 1 ein Hinweis für COA sein, sollte aber in weiteren Studien nochmals auf eine

Abhängigkeit von anderen Parametern, wie der Fettsäurezusammensetzung der beim Kochen verwendeten Fette, überprüft werden.

Massenspektren des Aerosoltyps HOA können anhand einiger Merkmale von denen des COA unterschieden werden, jedoch sind die Spektren der beiden Aerosoltypen sehr ähnlich, da es sich in beiden Fällen um wenig oxidierte Aerosole handelt, bei denen reine Kohlenwasserstofffragmente die Massenspektren dominieren. Die höchste Intensität bei Massenspektren des Aerosoltyps HOA ist bei m/z 43 zu finden, mit ebenfalls hohen Intensitäten bei m/z 41, 55 und 57. Die gleichen Ionenserien, die auch bei COA beobachtet wurden, sind hier ebenfalls vertreten, jedoch mit anderen Verhältnissen der Signalintensitäten bei einzelnen m/z . Dabei ist vor allem das Verhältnis der Signale bei m/z 55 zu m/z 57 beim HOA-Spektrum kleiner als bei dem des COA und das Verhältnis der Signale bei m/z 67 zu m/z 69 liegt deutlich unter 1.

Emissionen aus Biomasseverbrennung können in Massenspektren vor allem an den Fragmenten des Markers Levoglucosan bei m/z 60 ($C_2H_4O_2^+$) und m/z 73 ($C_3H_5O_2^+$) identifiziert werden, da Levoglucosan durch Pyrolyse von Cellulose entsteht (Schneider et al., 2006). Auch in den Massenspektren der Kochexperimente wurden deutliche Signale bei m/z 60 und m/z 73 gemessen, allerdings mit weniger intensiven relativen Beiträgen zum gesamten organischen Massenspektrum als bei BBOA. Ausgehend von der engen Korrelation der Massenspektren aus den Kochexperimenten mit dem Massenspektrum von reinen Rapsöl-Partikeln, ist anzunehmen, dass die Signale bei m/z 60 und m/z 73 von Fettsäuren stammen, die auch in den Massenspektren reiner Fettsäuren vorhanden sind, und nicht von Levoglucosan.

Als mögliches Kriterium, ob diese Signale auf Fette oder Kohlenhydrate zurückzuführen sind, könnte das Verhältnis der Signale bei m/z 60 zu m/z 73 dienen. Dieses wurde für Substanzen, für die ein AMS-Referenzmassenspektrum zur Verfügung stand, sowie für die Massenspektren von BBOA, COA und denen aus den Kochmessungen bestimmt (Tabelle 13). Für die Fettsäuren liegt das Verhältnis mit 0,81 – 0,89 relativ nah beieinander, während bei den gewählten Kohlenhydraten die Unterschiede mit Verhältnissen von 0,30 – 3,71 deutlich größer sind. Das mittlere Verhältnis aus den Spektren der Kochexperimente liegt bei 0,97 bzw. 0,90 ohne Berücksichtigung der gekochten Gerichte. Das mittlere Verhältnis für BBOA und COA liegt bei 1,47 und 1,10. Tendenziell ist das Verhältnis in den Spektren von BBOA und vor allem in dem des damit verbundenen Markers Levoglucosan höher als bei denen von COA und den Kochemissionen, die meistens von Öl und damit Fettsäuren als Aerosol dominiert sind, bei welchen das Verhältnis kleiner 1 ist.

Tabelle 13: Verhältnis der Signalintensitäten bei m/z 60 zu m/z 73 in den Massenspektren unterschiedlicher Partikeltypen.

	Signalverhältnis bei m/z 60 zu m/z 73
Fette	
Ölsäure	0,81
Stearinsäure	0,87
Palmitinsäure	0,89
Kohlenhydrate	
Levoglukosan	3,71
Glykogen	0,82
Glukose	1,38
Saccharose	0,30
Mannitol	0,53
Aerosoltypen	
BBOA	1,47 ± 0,53
COA	1,10 ± 0,13
Kochexperimente (alle)	0,97 ± 0,23
Kochexperimente (ohne Kochgerichte)	0,90 ± 0,08

5.2.8.4 Abgrenzung verschiedener Aerosoltypen aufgrund ihrer Massenspektren

Atmosphärische Aerosole bestehen selten nur aus Emissionen einer einzelnen Quelle und können darüber hinaus durch verschiedene Prozesse in der Atmosphäre verändert werden. Deshalb wird die PMF-Analyse zur Trennung verschiedener Beiträge zum organischen Aerosol angewandt. Einzelne Beiträge werden unter anderem anhand verschiedener Indikatoren im Massenspektrum, wie der Signalintensität bei einzelnen m/z , identifiziert. Im Folgenden sollen verschiedene Indikatoren zur Unterscheidung von Kochemissionen von anderen Aerosolarten diskutiert werden. Hierbei werden die Signalintensitäten einzelner m/z betrachtet, normiert auf die Gesamtintensität des Organik-Anteils des Massenspektrums angegeben, als z. B. f_{44} für den Signalanteil bei m/z 44, sowie die Elementverhältnisse O/C und H/C. Für eine möglichst anschauliche Analyse werden Diagramme verwendet, deren Achsen zwei Indikatoren zugeordnet sind. In diese Diagramme werden die Werte oder Wertebereiche für die einzelnen Aerosoltypen und Kochexperimente eingetragen. Anhand der Separierung zwischen den eingetragenen Bereichen wird die Unterscheidungsmöglichkeit der Aerosoltypen sichtbar.

Für die Kochemissionen wurden die Mittelwerte der jeweiligen Größen aus allen drei Wiederholungen verwendet. Für die Massenspektren anderer Aerosolarten wurden die Referenzspektren aus der AMS-Spektrendatenbank (Ulbrich et al., 2022) gemittelt. Alle Massenspektren wurden auf die Gesamtintensität der Organik-Massenlinien normiert. Die Elementverhältnisse wurden aus den Publikationen der verwendeten Referenzmassenspektren entnommen.

Als Unsicherheit für die Werte aus den Kochexperimenten wurde die Standardabweichung aus den drei Wiederholungen verwendet. Als Variabilität der Massenspektren der Referenzaerosole wurde die Standardabweichung aus den gemittelten Massenspektren berechnet. Der Bereich der Unsicherheit bzw. Variabilität wurde in Form eines Kastens mit den jeweiligen Standardabweichungen in x- und y-Richtung dargestellt. Für Aerosolarten, zu welchen nur ein Spektrum zur Verfügung stand, wurde entsprechend der einzelne Wert ohne einen Kasten dargestellt. Die Werte aus den Experimenten der gekochten Gerichte wurden aufgrund der geringen

auftretenden Organik-Konzentration und damit verbundenen hohen Unsicherheiten nicht aufgeführt.

Durch die hier gewählte Art der Darstellung wird für die Referenzaerosole die Variabilität der Emissionen aus den zahlreichen AMS-Feldmessungen mitberücksichtigt. Hiermit besteht die Möglichkeit, Massenspektren direkt gemessener Kochemissionen mit denen von COA-Faktoren, ermittelt durch PMF-Analysen atmosphärischer Aerosolmessungen, miteinander zu vergleichen.

Bei der Auftragung der f_{44} - und f_{41} -Werte (Abbildung 30), dem Marker für gealtertes Aerosol und das intensivste Signal bei den Messungen der Koch- und COA-Emissionen, sind die oxygenierten Aerosole in der linken oberen Ecke zu finden, mit hohem f_{44} - und kleinem f_{41} -Wert, deutlich separiert von den COA- und Kochemissionen in der rechten unteren Ecke. Dies zeigt, dass sowohl direkt gemessene Kochemissionen und aus dem Umgebungsaerosol erhaltene COA-Faktoren einen ähnlichen Oxidationsgrad besitzen. Für andere Typen primären Aerosols, wie HOA, BBOA und CCOA, sind die f_{44} -Werte ebenfalls klein. Die f_{41} -Werte für HOA überschneiden sich im Rahmen ihrer Variabilität mit den Werten von COA und denen der Kochexperimente. Somit können diese beiden Aerosolarten allein anhand dieser beiden Merkmale nicht zuverlässig voneinander unterschieden werden, grenzen sich aber alle deutlich von oxidierten Aerosoltypen ab. Die Auftragung von f_{44} - und f_{55} -Werten (nicht dargestellt) ergab ein ähnliches Ergebnis.

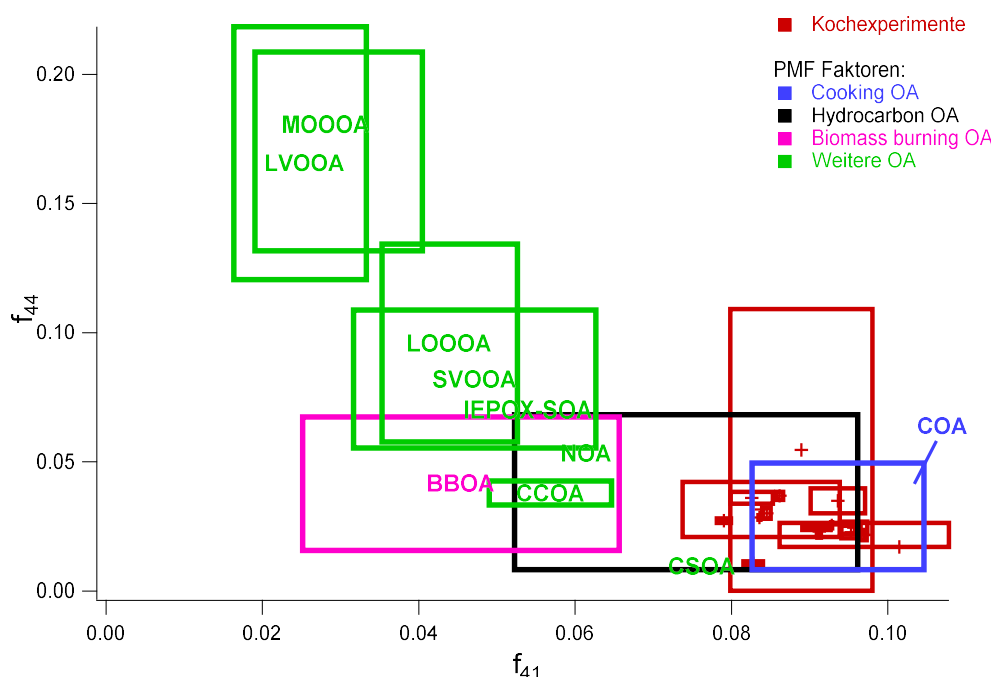


Abbildung 30: Auftragung der normierten Signalintensitäten bei m/z 44 (f_{44}) und denen bei m/z 41 (f_{41}) für die Kochemissionen und Referenzaerosolarten.

Eine Auftragung von $f_{60}+f_{73}$ - und f_{41} -Werten (Abbildung 31) ermöglicht eine klare Abgrenzung von BBOA von allen anderen Aerosoltypen, einschließlich COA. Für BBOA sind die $f_{60}+f_{73}$ -Werte deutlich höher als für alle andere Aerosolarten, was bestätigt, dass Levoglukosan ein eindeutiger Marker für BBOA ist. Für die Kochexperimente liegen die $f_{60}+f_{73}$ -Werte in einem ähnlichen Bereich wie für HOA, für COA sind diese Werte etwas höher. Lediglich für das Brownies-Experiment liegt der $f_{60}+f_{73}$ -Wert in gleichen Bereich wie BBOA, aber im Zusammenspiel mit dem hohen f_{41} -Wert lassen sie sich zuverlässig trennen.

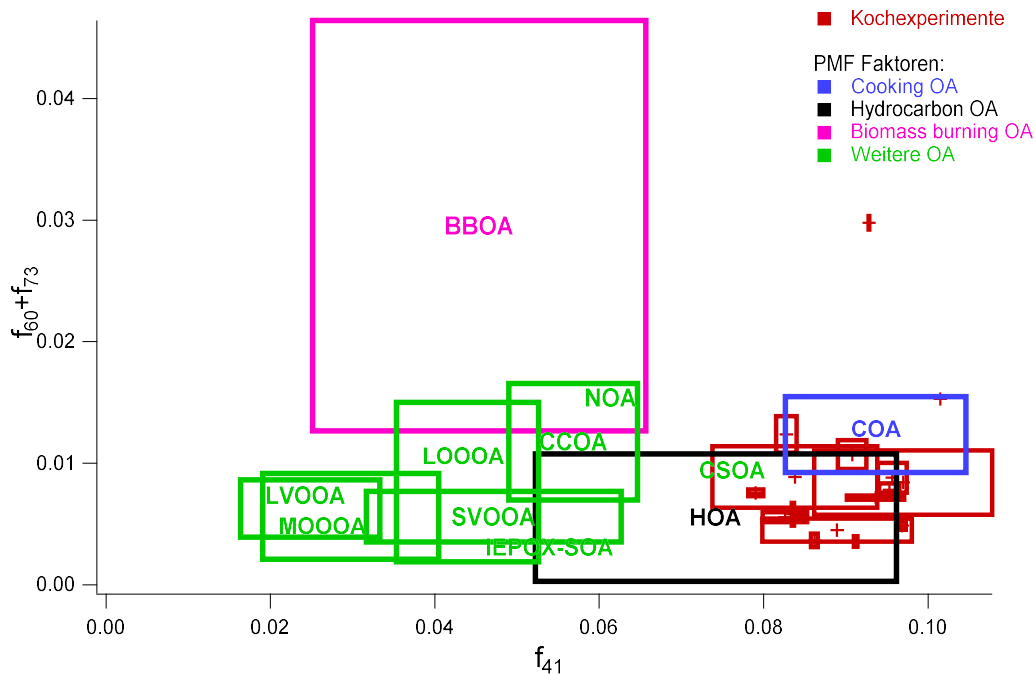


Abbildung 31: Auftragung der normierten Signalintensitäten bei m/z 60 + m/z 73 ($f_{60}+f_{73}$) und denen bei m/z 41 (f_{41}) für die Kochemissionen und Referenzaerosolarten.

Bekannte Indikatoren für COA in der Literatur sind eine hohe Signalintensität bei m/z 55 sowie ein Verhältnis der Signale bei m/z 55 zu m/z 57 von über 2 (Mohr et al., 2012; Sun et al., 2011). Bei einer Auftragung von f_{55}/f_{57} - und f_{55} -Werten (Abbildung 32) liegen die Datenpunkte der Kochexperimente und von COA im oberen rechten Bereich, d. h. bei hohen f_{55}/f_{57} - und f_{55} -Werten. Dabei ist für den COA-Faktor die Intensität bei m/z 55 tendenziell höher als bei den Kochmessungen. Lediglich für das Holzkohlegrill-Experiment ist der f_{55}/f_{57} -Wert deutlich kleiner als für die restlichen Kochmessungen und liegt im Bereich dessen von HOA. Für HOA liegt zwar ein hoher f_{55} -Wert vor, jedoch ist dieser Aerosoltyp durch das kleine Verhältnis f_{55}/f_{57} gut von den Kochmessungen und COA separiert. Für die meisten anderen Aerosole liegen kleinere f_{55} -Werte mit unterschiedlichen f_{55}/f_{57} -Werten vor, die teilweise ähnlich groß sind wie die bei den Kochemissionen. Daraus geht hervor, dass ein hohes Verhältnis der Signale bei m/z 55 zu m/z 57 nur zusammen mit einem hohen f_{55} -Wert als zuverlässiger Indikator für Kochemissionen gilt, wie es bei den hypothetischen Sammelzenarien für den AERTRACC-Sammler (Kapitel 4.8.4) mit einer effektiven Separierung des COA gezeigt wurde. Ein sehr ähnliches Ergebnis liefert die Auftragung von f_{55}/f_{57} - und f_{67} -Werten (nicht dargestellt), welches auch als potentieller Indikator für Kochemissionen in Abhängigkeit von der Fettsäurezusammensetzung des Öls in diesem Kapitel diskutiert wurde. Hierbei gibt es jedoch eine größere Überlappung der Werte für Kochmessungen mit denen des COA-Faktors.

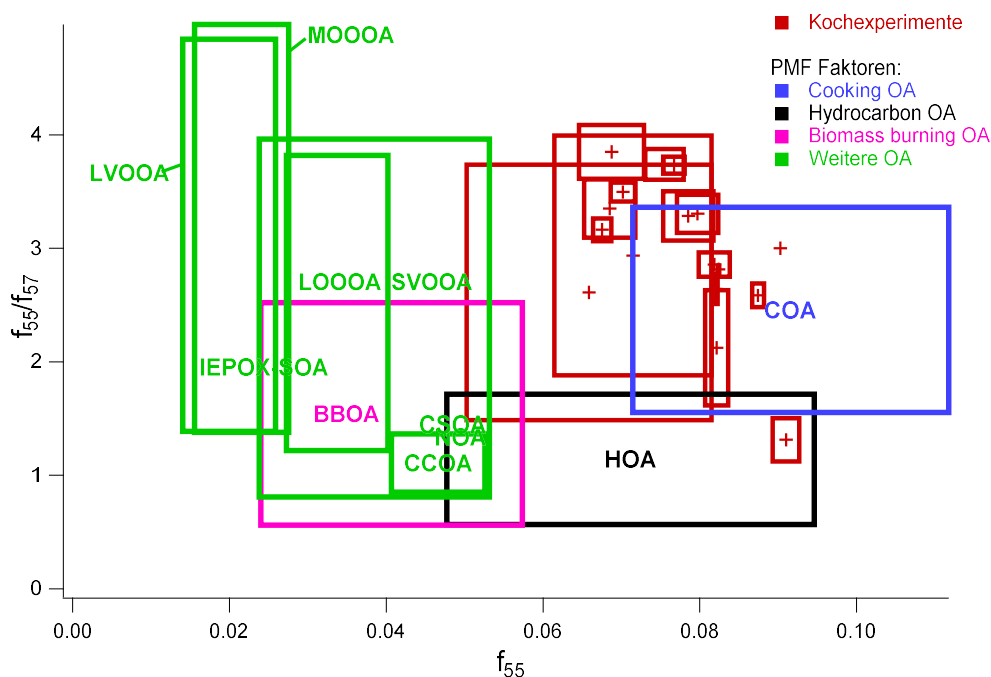


Abbildung 32: Auftragung der normierten Signalintensitäten von m/z 55 zu m/z 57 (f_{55}/f_{57}) und denen von m/z 55 (f_{55}) für die Kochemissionen und Referenzaerosolarten.

Bei der Auftragung von f_{55} - und f_{43} -Werten (Abbildung 33) gibt es eine deutliche Separierung der Kochemissionen von allen übrigen Aerosolarten, einschließlich dem COA, welches sich mit HOA überschneidet. Die Unterscheidung basiert auf den kleineren f_{43} -Werten der in dieser Arbeit gemessenen Kochemissionen gegenüber COA aus früheren Feldmessungen. Die Auftragungen von f_{67} - und f_{43} -Werten und f_{41} - und f_{43} -Werten (beide nicht dargestellt) führen zu ähnlichen Ergebnissen. Die Werte für das Holzkohlegrill-Experiment überschneiden sich auch hier mit denen aus dem HOA-Faktor. Der Unterschied zwischen COA und den Kochemissionen aus dieser Arbeit liegt möglicherweise an dem höheren Anteil ungesättigter Verbindungen bei den Kochemissionen, die zu höheren Intensitäten der Ionenserien $C_nH_{2n-1}^+$ und $C_mH_{2m-1}CO^+$ (m/z 41, 55, 69, 83, ...) und $C_nH_{2n-3}^+$ (m/z 67, 81, 95, 107, ...) führen.

Ein häufig verwendetes Kriterium zur Unterscheidung von primären und gealterten Aerosolen ist der *Triangle-Plot* von Ng et al. (2010) mit Auftragung von f_{44} - und f_{43} -Werten (Abbildung 34). Hierbei befinden sich stärker oxidierte Aerosole, wie LVOOA und MOOOA, im oberen Bereich des Dreiecks und wenig gealtertes, primäres Aerosol, wie COA und HOA, im unteren Bereich. Die Kochmessungen befinden sich unten links außerhalb des Dreiecks wie auch teilweise BBOA. Eventuell sind durch den hohen Anteil ungesättigter Fettsäuren im Rapsöl, vor allem der Ölsäure, in den Spektren aus dieser Arbeit die Ionenreihen mit ungesättigten Molekülfragmenten, $C_nH_{2n-1}^+$ und $C_mH_{2m-1}CO^+$ (m/z 41, 55, 69, 83, ...), dominanter als die mit gesättigten Molekülfragmenten, $C_nH_{2n+1}^+$ und $C_mH_{2m+1}CO^+$ (m/z 29, 43, 57, 71, ...), sodass der f_{43} -Wert bei den Kochemissionen kleiner ist als bei früheren Feldmessungen beobachtet.

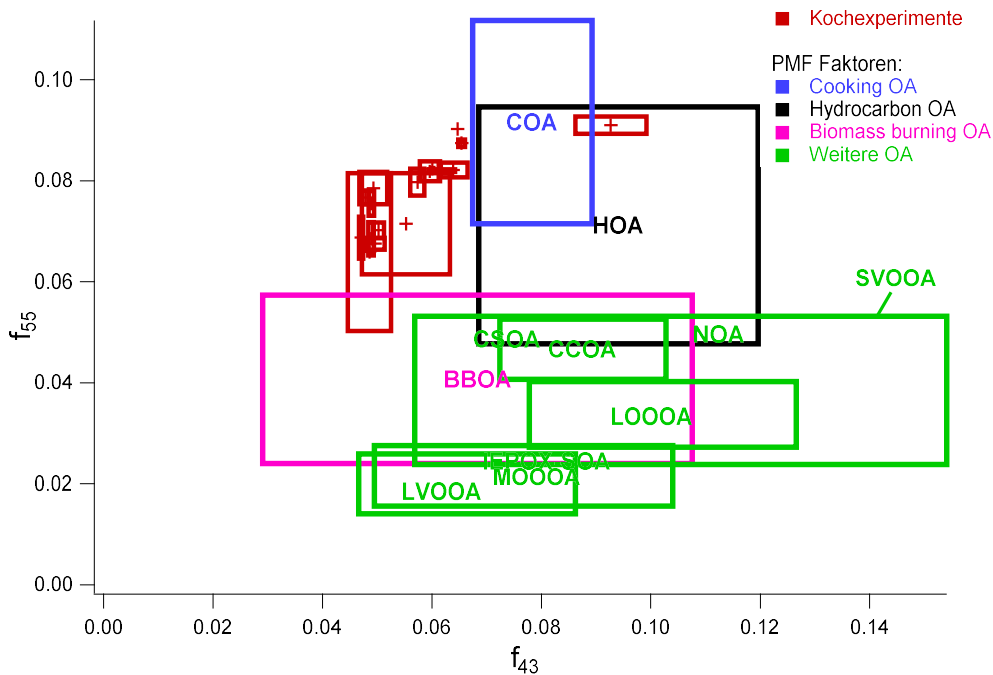


Abbildung 33: Auftragung der normierten Signalintensitäten bei m/z 55 (f_{55}) und m/z 43 (f_{43}) für die Kochemissionen und Referenzaerosolarten.

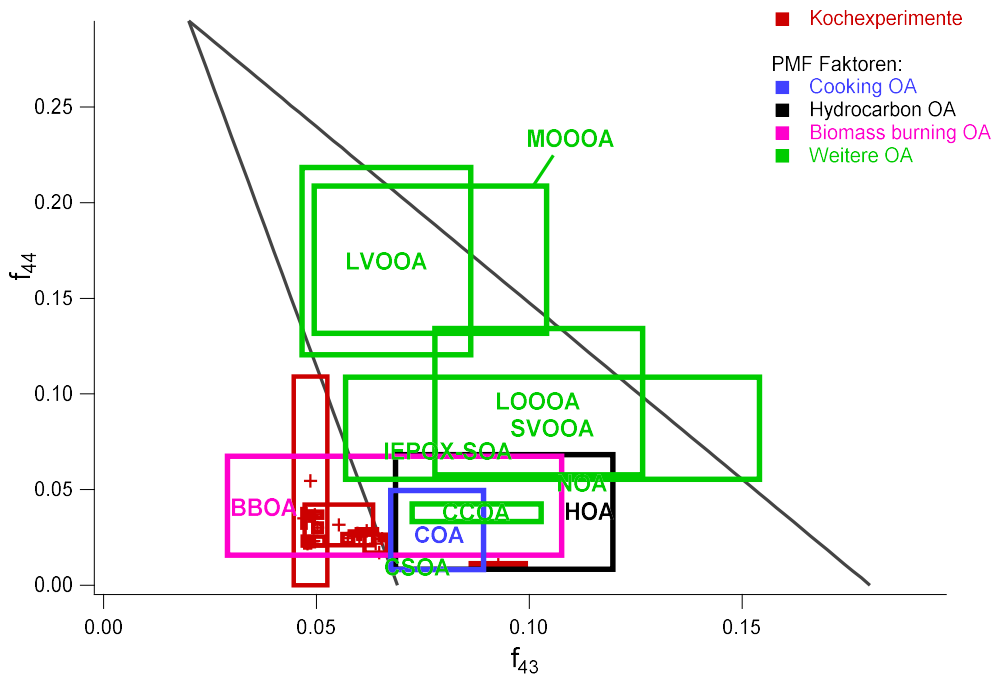


Abbildung 34: Auftragung der normierten Signalintensitäten bei m/z 44 (f_{44}) und m/z 43 (f_{43}) für die Kochemissionen und Referenzaerosolarten.

Als Indikatoren für den Oxidationsgrad der organischen Partikelbestandteile wurden die Elementverhältnisse O/C und H/C aufgetragen (Abbildung 35). Bei primären Emissionen, wie BBOA, HOA und COA, sind die O/C-Werte geringer und die H/C-Werte höher im Gegensatz zu den gealterten Aerosolen, wie LVOOA und MOOOA, bei denen die Verhältnisse eher umgekehrt sind. Die Kochemissionen weisen im Vergleich zu COA nochmals höhere H/C-Werte auf bei ähnlichen O/C-Werten, zum Teil überschneidend mit HOA, da es sich eventuell hierbei um besonders frisch emittiertes Aerosol handelt.

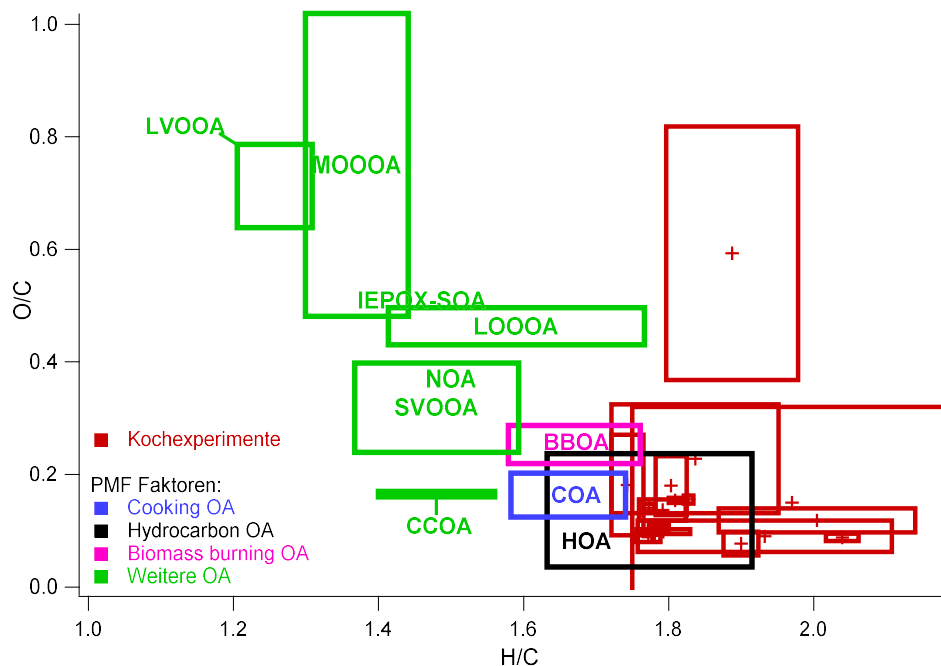


Abbildung 35: Auftragung der Elementverhältnisse O/C und H/C in den Organik-Massenspektren für die Kochemissionen und Referenzaerosolarten.

Aus den gezeigten Auftragungen geht hervor, dass durch geschickte Auswahl von Merkmalen, bzw. durch eine Kombination geeigneter Merkmale, eine Unterscheidung der Kochemissionen von anderen Aerosolarten anhand der organischen Partikel-Massenspektren möglich ist. Dabei ist zu beachten, dass bei einer einzelnen Kombination von Indikatoren, wie in den individuellen Diagrammen sichtbar, häufig nur eine zuverlässige Abgrenzung von einem Teil der Aerosolarten, aber nicht von allen gleichzeitig, möglich ist, sodass für eine eindeutige Identifikation mehrere Indikatoren betrachtet werden müssen.

Insgesamt bieten die gezeigten Auftragungen eine übersichtliche Möglichkeit, potentielle Marker zu überprüfen, inwieweit sie zur Identifikation einzelner Aerosolarten geeignet sind. Vor allem durch die Vielzahl der mittlerweile durchgeführten Feldmessungen und damit vorhandenen Anzahl an Referenzspektren können auch unter Berücksichtigung der möglichen Variabilität der Eigenschaften der organischen Massenspektren potentielle Marker umfassender beurteilt werden.

5.3 Untersuchung der Emissionen von Weihnachtsmärkten

5.3.1 Messstandorte

Zur Untersuchung von Kochemissionen unter realen atmosphärischen Bedingungen wurde mit MoLa Messungen auf zwei Weihnachtsmärkten durchgeführt, in Ingelheim vom 05.12. – 08.12.2019 und in Bingen vom 13.12. – 15.12.2019. Der Weihnachtsmarkt in Ingelheim befand sich rund um die Burgkirche. Der Messstandort war direkt hinter einer kreisförmig angeordneten Gruppe von Essensständen, einem normalen Burger- und einem veganen Burgerstand, einem Glühwein-, einem Kaffeerösterei-, einem Flammlochgrill-, einem Waffel- und einem Crêpestand gelegen. Am 06.12.2019 wurde, in etwa 25 m Entfernung zu MoLa, als Veranstaltung für Kinder eine große Feuertonne, mit Holz befeuert, als Schmiede aufgestellt. Weiterhin wurde abends eine Feuertonne in der Mitte zwischen den Essensständen aufgestellt. Neben den Essensständen in unmittelbarer Nähe zum Messstandort waren weitere Essensstände und Feuertonnen über den Weihnachtsmarkt

auf einer Fläche von etwa 50 m auf 100 m verteilt. Die Öffnungszeiten des Weihnachtsmarktes waren am 06.12. 17 – 22 Uhr, am 07.12. 15 – 22 Uhr und am 08.12. 15 – 21 Uhr.

Der Weihnachtsmarkt in Bingen erstreckte sich im Zentrum der Innenstadt über einen Teil der Fußgängerzone der Stadt. Der Messstandort war am östlichen Rand des Bürgermeister-Neff-Platzes (Größe etwa 50 m auf 25 m) gelegen, in etwa 20 m Entfernung zum nächsten Essensstand. Die Essensstände, ein Langos-, ein Grill-, zwei Crêpe-, ein Raclette- und Flammkuchenstand, waren halbkreisförmig auf dem Platz angeordnet. Zusätzlich wurde am 14.12. ein Spanferkel über offenem Holzfeuer gegrillt. Am 14.12. und 15.12. befand sich eine Feuertonne, befeuert mit Holz, in der Mitte des Platzes und eine weitere an der Kreuzungsstraße. Weitere Stände waren in größerer Entfernung in den Straßen der Innenstadt verteilt. Die Öffnungszeiten des Weihnachtsmarkts waren am 13.12. 16 – 21 Uhr, am 14.12. 11 – 21 Uhr und am 15.12. 11 – 19 Uhr.

Für die Messungen waren alle in Tabelle 1 ausgeführten Messinstrumente in Betrieb. Der Einlass für die Messinstrumente befand sich in einer Höhe von 5 m. Zusätzlich wurde in Ingelheim die BC-Massenkonzentration während der Weihnachtsmarkt-Öffnungszeiten mit einem tragbaren Aethalometer (microAeth® MA200, AethLabs, USA) bei Rundgängen über den gesamten Weihnachtsmarkt gemessen. Die Außentemperaturen lagen an beiden Standorten bei 4 – 11 °C mit teilweise wechselhaftem Wetter, in Ingelheim mit leichtem Regen am 06.12. und in Bingen mit immer wieder kurzen, leichten Regenschauern.

5.3.2 Besonderheiten bei der Datenanalyse

Die Hintergrundmessung in Ingelheim vom 05.12. wurde bei der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt, da hier die Konzentrationen der Messgrößen und Größenverteilungen deutlich abweichen von denen der Hintergrundmessungen der darauffolgenden Tage. Der Grund für diese Abweichung ist nicht bekannt.

Das Skalieren der FMPS-Daten und Zusammenführen mit den OPC-Daten wurde jeweils abschnittsweise für die Zeiträume während und außerhalb der Öffnungszeiten durchgeführt, da dieser Ansatz zu einer engeren Übereinstimmung zwischen den PM₁- und AMS+BC-Massenkonzentrationen führte als für den gesamten Zeitraum oder tageweise. Im Übergangsbereich zwischen zwei Abschnitten gab es hierdurch jeweils kleine Sprünge in der PM₁-Massenkonzentration, die nur durch ein zeitlich kleinschrittigeres Zusammenführen der Daten verhindert werden könnten. Für die Auswertung waren die mittleren Konzentrationen der Messgrößen für die Zeiträume während und außerhalb der Öffnungszeiten relevant und keine detaillierte Wiedergabe des zeitlichen Verlaufs; auf ein kleinschrittiges Zusammenführen der Daten verzichtet wurde. Eine detaillierte Wiedergabe des zeitlichen Verlaufs war nicht sinnvoll, da Konzentrationsänderungen aufgrund verschiedener variierender Einflüsse nicht auf einzelne Quellen zurückgeführt werden konnten.

5.3.3 Untersuchung der Emissionen der Weihnachtsmärkte

Zur Charakterisierung der Emissionen wurden für verschiedene Messgrößen die Zeiträume innerhalb der Öffnungszeiten („Markt offen“) verglichen mit Zeiträumen außerhalb der Öffnungszeiten („Markt zu“). Eine detaillierte Betrachtung der Konzentrationsverläufe war nicht aufschlussreich, da die zeitliche Veränderung der Messgrößen aufgrund variierender Emissionsstärke einzelner Quellen sowie variierender Windrichtung und Verdünnung beeinflusst waren, sodass keine klaren Zusammenhänge oder Abhängigkeiten von Emissionsquellen und der Windrichtung ermittelt werden konnten.

Für die sechs Messgrößen, für die es bei den Laborexperimenten klare Zunahmen während des Kochvorgangs gab, CPC- und OPC-PAZ, PM_{1-} , Organik-, BC- und PAK-Massenkonzentration, wurden auch durch Weihnachtsmarktaktivitäten deutliche Konzentrationszunahmen beobachtet. Dies ist beispielhaft gezeigt für die Messungen in Ingelheim in Abbildung 36. Außerhalb der Öffnungszeiten waren die gemessenen Konzentrationen deutlich kleiner als während der Markt-Öffnungszeiten. Dies zeigt, dass die Luftqualität am Messstandort maßgeblich von den Weihnachtsmarktaktivitäten beeinflusst war. Darüber hinaus wurde, vor allem in Ingelheim, eine deutliche CO_2 - und Chlorid-Konzentrationserhöhung während der Öffnungszeiten des Weihnachtsmarktes gemessen.

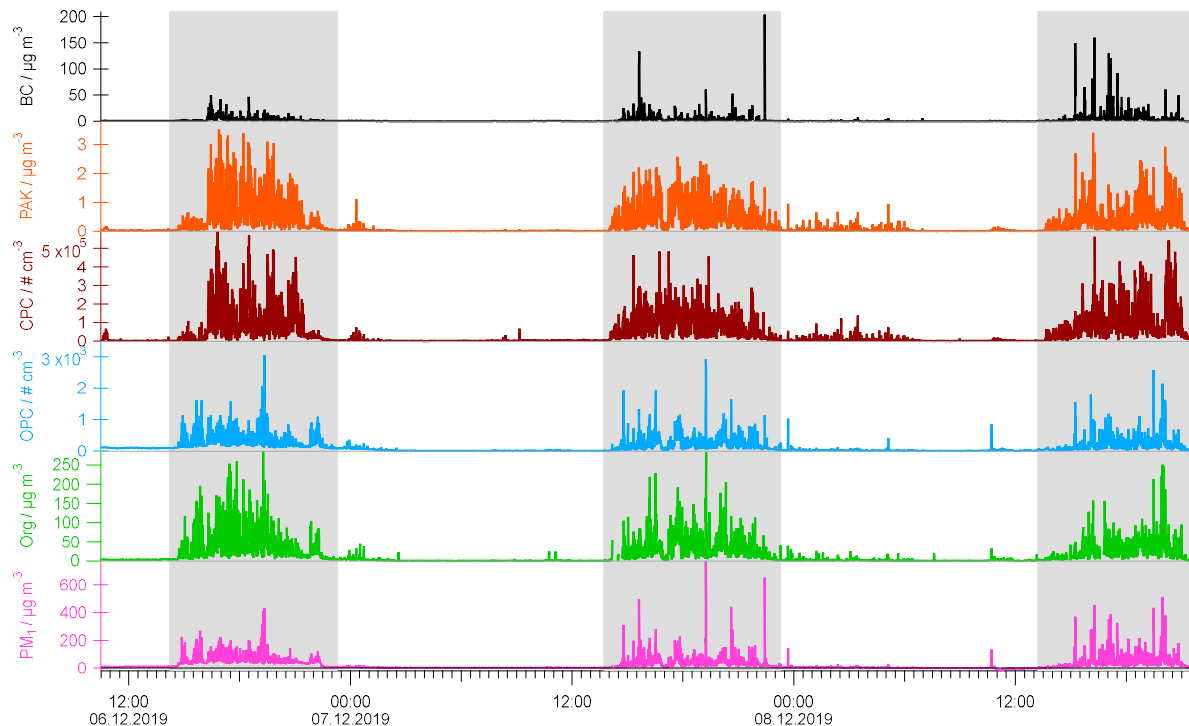


Abbildung 36: Zeitlicher Verlauf der sechs Messgrößen (BC-, PAK-, AMS-Organik- und PM_{1-} -Massenkonzentration, CPC- und OPC-Partikelanzahlkonzentration), die bei den Labormessungen in den Kochemissionen erhöht waren, für die Weihnachtsmarktmessungen in Ingelheim. Grau hinterlegt sind die Weihnachtsmarkt-Öffnungszeiten.

Der Beitrag der Weihnachtsmarktemissionen zum Gesamtaerosol wurde durch Berechnung der mittleren Konzentration einzelner Messgrößen für die Zeiträume „Markt offen“ und „Markt zu“ ermittelt. Die Ergebnisse wurden für die Messgrößen, für welche es einen Unterschied zwischen diesen Zeiträumen gab, als Boxplots dargestellt (Abbildung 37 und Abbildung A6). Für die meisten Messgrößen waren die mittleren Konzentrationen für den Zeitraum „Markt offen“ höher als für den Zeitraum „Markt zu“ und beim Weihnachtsmarkt in Ingelheim höher als in Bingen.

Die beobachteten erhöhten Chloridkonzentrationen sind vermutlich auf die Holzverbrennung in den Feuertonnen zurückzuführen, da bei den Kochmessungen keine signifikanten Konzentrationen von Chlorid in den Aerosolpartikeln gemessen wurden, außer beim Holzkohlegrill-Experiment. In früheren Studien wurde bei Biomasseverbrennung eine erhöhte Chloridkonzentration im Umgebungsaerosol sowie bei Aerosolpartikeln aus Laborexperimenten im Zusammenhang mit der Emission von Kaliumchlorid beobachtet (Fachinger et al., 2018; Levin et al., 2010; Williams et al., 2012). Vermutlich ist auch die leichte Zunahme der CO_2 -Konzentration auf Holzverbrennung auf den Weihnachtsmärkten zurückzuführen.

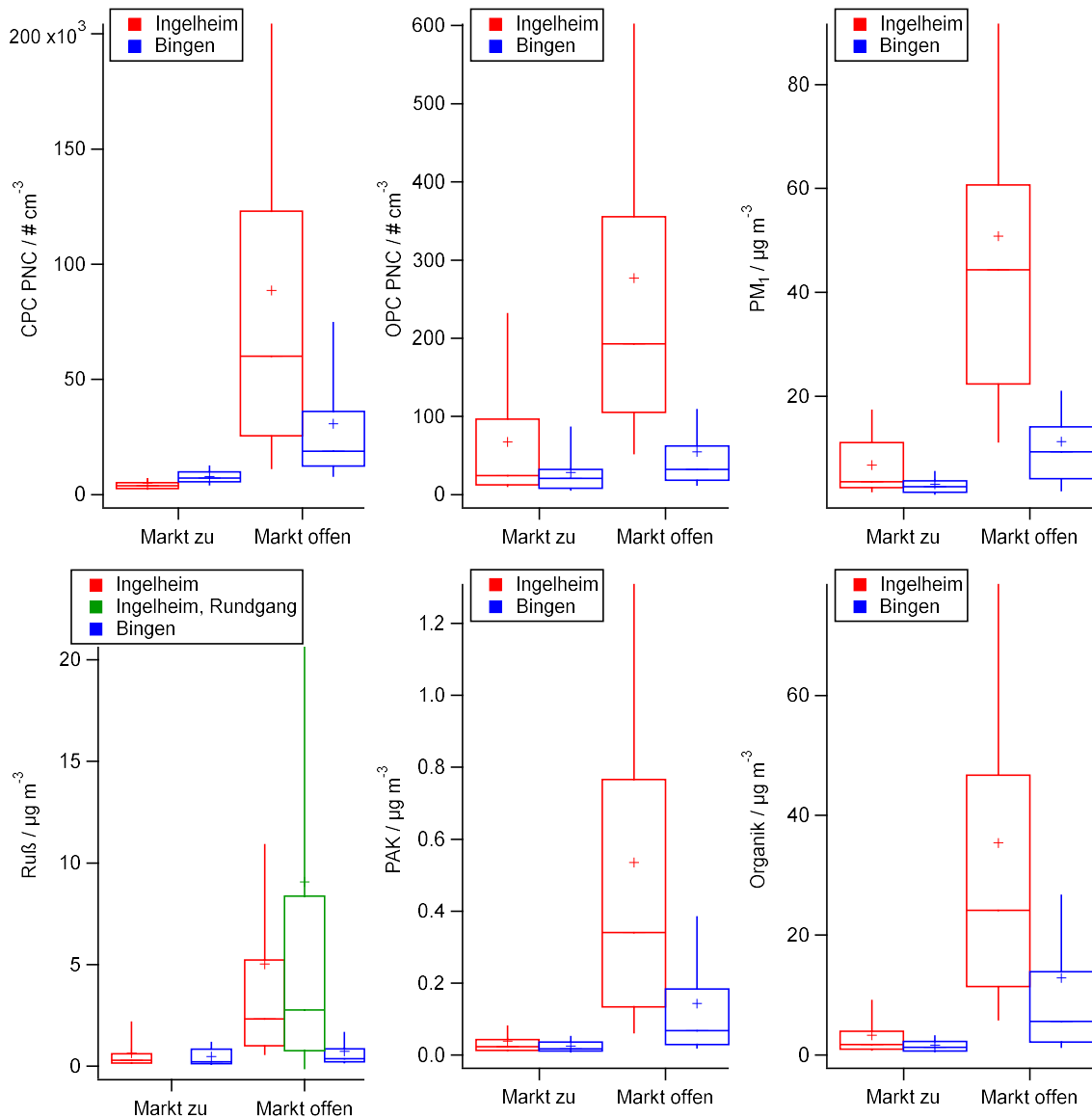


Abbildung 37: Mittlere Konzentrationen verschiedener Messgrößen (als Kreuze) berechnet für die Zeiträume während („Markt offen“) und außerhalb („Markt zu“) der Weihnachtsmarkt-Öffnungszeiten für die Messungen in Ingelheim (rot und grün) und Bingen (blau). Als Box sind die 25- und 75-Perzentile angegeben und als horizontaler Strich in der Box der Median, die 10- und 90-Perzentile als Whisker.

Zusätzlich zu den Messungen am Rand des Weihnachtsmarkts wurde bei Rundgängen über den Weihnachtsmarkt in Ingelheim die BC-Massenkonzentration mit einem tragbaren Aethalometer gemessen, um die Konzentrationen, denen ein Besucher auf dem Markt ausgesetzt ist, besser zu erfassen. Der Median liegt bei einer ähnlichen Konzentration wie der entsprechende Wert, der mit MoLa gemessen wurde, der Mittelwert der mobilen Messung ist jedoch fast doppelt so hoch. Dies zeigt, dass ein Besucher auf dem Markt zumindest kurzzeitig stark erhöhten Konzentrationen ausgesetzt ist, wenn er sich über den Weihnachtsmarkt bewegt und nahe an Feuerstellen und möglicherweise anderen Quellen vorbeigeht.

Die mittlere Konzentrationszunahme während der Markt-Öffnungszeiten war für die verschiedenen Messgrößen unterschiedlich groß. In Ingelheim nahm während des Weihnachtsmarkts die CPC-PAZ sowie die Organik- und PAK-Massenkonzentration über eine Größenordnung gegenüber dem Hintergrund zu, die BC- und PM₁-Massenkonzentration über eine halbe Größenordnung und die OPC-PAZ und Chlorid-Massenkonzentration um einen Faktor 3–4. In Bingen waren die

Konzentrationszunahmen geringer und nur die Organik- und PAK-Massenkonzentration nahm über eine halbe Größenordnung zu. Für die restlichen Messgrößen lag der Faktor der Zunahmen bei 2 – 4.

Die Unterschiede zwischen beiden Weihnachtsmärkten könnten auf zwei Faktoren zurückzuführen sein. Zum einen war der Standort in Ingelheim in unmittelbarer Nähe zu einigen Essenständen, während in Bingen der nächste Essenstand in etwa 20 m Entfernung gelegen war. Zum anderen war der Weihnachtsmarkt in Ingelheim größer und am Messstandort standen die Essenstände dichter beieinander.

Die gemessenen Partikelanzahlgrößenverteilungen für Bingen und Ingelheim (Abbildung 38a) während der Öffnungszeiten sind in der Form ähnlich, mit jeweils einer Hauptmode im Aitkenmode-Bereich bei einem Modendurchmesser von 35 – 40 nm und unterscheiden sich vor allem in der Anzahlkonzentration. Außerhalb der Öffnungszeiten sind die Konzentrationen deutlich kleiner mit einer Mode bei ebenfalls etwa 35 nm. Auch hier war immer eine Mode bei 10 nm zu beobachten, die wahrscheinlich, wie bereits in Kapitel 5.2.5 diskutiert, ein Instrumenten-Artefakt ist.

Die Volumengrößenverteilungen für beide Messstandorte (Abbildung 38b) sind während den Öffnungszeiten ebenfalls ähnlich in der Form und unterscheiden sich vor allem in der Konzentration. Der Modendurchmesser liegt jeweils im Akkumulationsmode-Bereich bei 145 nm in Bingen und 160 nm in Ingelheim. Der geringfügig größere Modendurchmesser der Partikel in Ingelheim ist vermutlich auf die dort höheren Emissionen zurückzuführen. Außerhalb der Öffnungszeiten findet sich der Modendurchmesser bei größeren Partikeln mit einem Modendurchmesser von 220 – 250 nm.

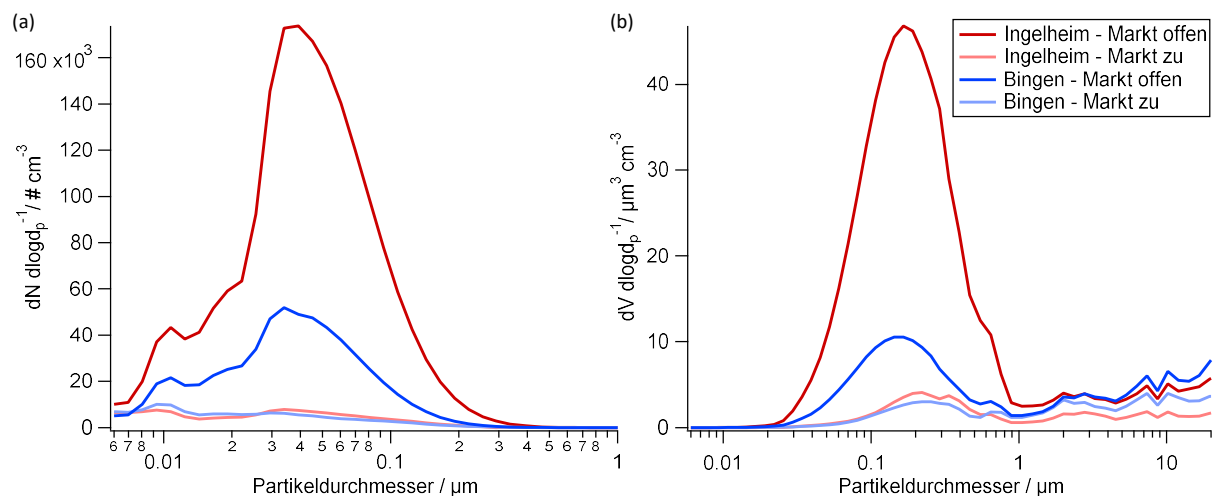


Abbildung 38: (a) Partikelanzahl- und (b) Partikelvolumengrößenverteilungen der Weihnachtsmarktmessungen in Ingelheim und Bingen, gemittelt über die Zeiträume während („Markt offen“) und außerhalb („Markt zu“) der Weihnachtsmarkt-Öffnungszeiten.

Die geringeren Konzentrationen in der Anzahlgrößenverteilung außerhalb der Öffnungszeiten zeigen, dass der Weihnachtsmarkt eine nahegelegene Quelle ist, der die Luftqualität an diesem Standort stark beeinflusst. Die größeren Partikel in der Volumengrößenverteilung außerhalb der Öffnungszeiten deuten darauf hin, dass hier im Vergleich zu während der Öffnungszeiten vermutlich eher gealtertes Hintergrundaerosol gemessen wurde, bei dem die Partikelgröße durch Alterung zugenommen hat.

Beim Vergleich mit den Laboruntersuchungen der Kochemissionen ist zu beachten, dass die Emissionen sowohl von den Weihnachtsmarktständen als auch teilweise aus Holzverbrennung stammen. Die Modendurchmesser der Anzahl- und Volumengrößenverteilungen der

Weihnachtsmarktmessungen liegen im gleichen Größenbereich wie die Modendurchmesser bei den untersuchten Kochemissionen, vor allem der der Brat-, Grill- und Frittiergerichte. Emissionen aus Biomasseverbrennung weisen bei der Anzahlgrößenverteilung eine Mode im Aitken-Bereich auf und in der Volumengrößenverteilung eine Akkumulationsmode. Für beide Moden hängt der Modendurchmesser vom verwendeten Brennmaterial und den Brennbedingungen ab (Fachinger et al., 2017; Levin et al., 2010).

Darüber hinaus wurden die Größenverteilungen für einzelne m/z , die als Marker verschiedener Aerosolarten bekannt sind, anhand der AMS-PToF-Daten berechnet. Die Größenverteilungen wurden gemittelt für die Zeiträume während und außerhalb der Weihnachtsmarkt-Öffnungszeiten. Für die Bestimmung des Modendurchmessers wurde an die Größenverteilungen eine Lognormal-Funktion angepasst und daraus jeweils das Maximum der Verteilung und die dazugehörige Unsicherheit bestimmt (Tabelle 14). Die vakuum-aerodynamischen Durchmesser (d_{va}), die vom AMS bestimmt werden, wurden in geometrische Durchmesser (d_{geom}) umgerechnet, um sie mit den FMPS-OPC-Daten vergleichen zu können.

Tabelle 14: Modendurchmesser (d_{geom}) der AMS-PToF-Größenverteilungen, angegeben in Nanometern, einzelner m/z , die als Marker für bestimmte Aerosoltypen dienen. Die Daten wurden über die Zeiträume während („Markt offen“) und außerhalb („Markt zu“) der Weihnachtsmarkt-Öffnungszeiten gemittelt.

m/z	Aerosoltyp	Ingelheim		Bingen	
		Markt offen	Markt zu	Markt offen	Markt zu
41	COA	144 ± 8		142 ± 5	
55	COA	123 ± 5	235 ± 29	142 ± 2	252 ± 19
67	COA	135 ± 9	299 ± 71	146 ± 4	274 ± 21
60	BBOA	112 ± 1	219 ± 25	106 ± 5	304 ± 31
73	BBOA	115 ± 3	190 ± 32	108 ± 7	355 ± 58
43	HOA	120 ± 4	250 ± 20	133 ± 4	265 ± 17
57	HOA	118 ± 3	212 ± 26	127 ± 2	207 ± 19
44	OOA	162 ± 7	302 ± 47	150 ± 12	296 ± 60

Während der Weihnachtsmarktöffnungszeiten sind die Modendurchmesser der Größenverteilungen mit 112 – 162 nm kleiner als die außerhalb der Öffnungszeiten mit 190 – 304 nm. Während der Öffnungszeiten werden in unmittelbarer Nähe frische Partikel emittiert, die dem bereits vorhandenen Aerosol hinzugefügt werden, während außerhalb der Öffnungszeiten ohne Emissionsquelle in der Umgebung eher gealtertes Aerosol gemessen wurde, bei welchem aufgrund der Alterung die Partikel durch Koagulation und Kondensation bereits stärker angewachsen sind.

Während der Öffnungszeiten lagen die Modendurchmesser bei den m/z , die als Marker eines gemeinsamen Aerosoltyps gelten, nah beieinander und waren für beide Weihnachtsmärkte ähnlich. Die Modendurchmesser für COA liegen im Bereich 123 – 146 nm, für BBOA bei 106 – 115 nm, für HOA bei 118 – 133 nm und für OOA bei 150 – 162 nm. Für die Aerosoltypen, die primären Emissionen zugeordnet werden, d. h. COA, BBOA und HOA, sind die Modendurchmesser kleiner als beim OOA, welches ein gealtertes Aerosol repräsentiert.

Die Ergebnisse der PToF-Daten stimmen mit den weiter oben präsentierten Volumengrößenverteilungen aus den FMPS- und OPC-Daten gut überein. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass bei den PToF-Daten nur Größenverteilungen zu ausgewählten m/z betrachtet wurden und nicht die mittleren Verteilungen über alle m/z .

5.3.4 PMF-Analyse der AMS-Organikdaten

Mittels einer PMF-Analyse der AMS-Organikdaten aus den Messungen an beiden Weihnachtsmärkten wurden die einzelnen Beiträge verschiedener organischer Aerosoltypen zum Gesamtaerosol ermittelt. Die Analyse wurde für die Datensätze der beiden Weihnachtsmärkte separat durchgeführt. Eine Herausforderung für den PMF-Algorithmus war, dass während der Weihnachtsmarkt-Öffnungszeiten zwei Emissionsquellen in unmittelbarer Umgebung mit sehr ähnlichen zeitlichen Aktivitäten vorhanden waren, Biomasseverbrennung und Kochen.

Für beide Weihnachtsmärkte wurde jeweils eine 3-Faktor-Lösung gewählt, die auf dem m/z -Bereich von 12 – 95 beruhte, jeweils mit den Aerosolarten COA, BBOA und OOA. Bei der Wahl von mehr als drei Faktoren wurde eine Aufspaltung einer der drei Faktoren beobachtet oder Faktoren, die physikalisch nicht klar einzuordnen waren. Problematisch war, eine gute Separierung des OOA-Faktors von den anderen Faktoren zu erzielen, vor allem für die Messungen in Ingelheim (Abbildung 39). Dies zeigt sich darin, dass sich für die Zeiträume während der Öffnungszeiten deutliche Konzentrationszunahmen ergaben. Für einen reinen Hintergrund-Aerosoltyp wären dagegen gleichbleibend geringe Konzentrationen zu erwarten.

In der PMF-Analyse wurden unterschiedliche Ansätze ausprobiert, um eine bessere Trennung der Faktoren zu erzielen. Die Berechnung wurde für unterschiedliche m/z -Bereiche durchgeführt (von m/z 12 bis m/z 90, 95, 100 und 115), mit Entfernen von Ionen mit sehr kleinen Signalbeiträgen, Verwendung der Nominalmassen- statt der hochaufgelösten Daten sowie eine Kombination von Nominalmassen- (ab m/z 91) und hochaufgelösten Daten (bis m/z 100), stärkere Gewichtung einzelner Aerosoltypen-Markerionen ($C_2H_4O_2^+$ bei m/z 60, $C_3H_5O_2^+$ bei m/z 73, CO_2^+ bei m/z 44, $C_3H_3O^+$ und $C_4H_7^+$ bei m/z 55) durch Halbierung des jeweiligen Fehlers, und eine PMF-Analyse für die Weihnachtsmarkt-Zeiträume allein. Mit keinem der Ansätze konnte eine klarere Separierung der drei Aerosoltypen erzielt werden.

Die unvollständige Trennung ist vermutlich auf den zeitlich engen Zusammenhang der BBOA- und COA-Emissionen zurückzuführen, die beide hauptsächlich während der Weihnachtsmarkt-Öffnungszeiten präsent waren. Bei der Auswahl einer Lösung wurde auf einen möglichst sinnvollen Verlauf für den OOA-Faktor als Hintergrundaerosol geachtet, der möglichst wenig Ähnlichkeit mit dem zeitlichen Verlauf der BBOA- und OOA-Faktoren zeigt.

Die Ergebnisse der PMF-Analyse für die Weihnachtsmärkte in Ingelheim und Bingen sind in Abbildung 39 und Abbildung A7 gezeigt. Anhand des Verlaufs der Zeitreihen der verschiedenen Aerosoltypen sind die Zeiten, zu welchen der Weihnachtsmarkt jeweils offen und geschlossen war, deutlich erkennbar. Die Konzentrationen der COA- und BBOA-Faktoren sind während der Öffnungszeiten deutlich erhöht. Beim OOA-Faktor für Bingen war die Konzentration über den gesamten Zeitraum meist kleiner $2 \mu\text{g m}^{-3}$ und relativ konstant ohne starke Zunahme während der Weihnachtsmarkt-Öffnungszeiten. Dies ist ein Indikator, dass der OOA-Faktor dem Hintergrundaerosol entspricht. Die stufenartigen Änderungen der OOA-Konzentration am 13.12. um 16:00 Uhr und am 15.12. um 7:30 Uhr sind mit Änderungen der Windrichtung verbunden.

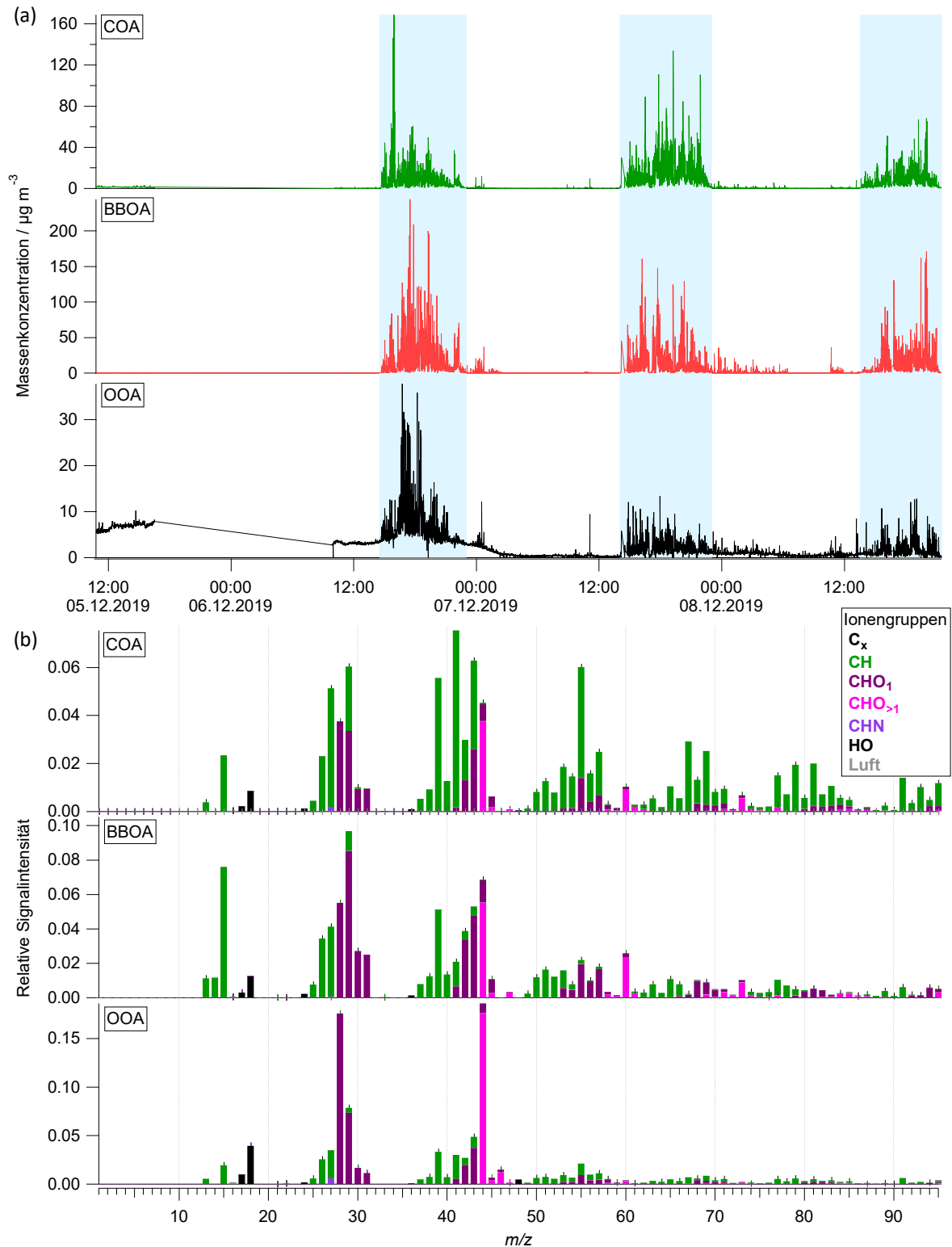


Abbildung 39: (a) Zeitverlauf und (b) Massenspektren der identifizierten PMF-Faktoren, COA, BBOA und OOA, für die Weihnachtsmarktmessungen in Ingelheim. Die Öffnungszeiten des Weihnachtsmarkts sind blau hinterlegt.

Die Massenspektren der PMF-Faktoren COA, BBOA und OOA aus den Messungen an beiden Standorten ähneln sich und die typischen Indikatoren des jeweiligen Aerosoltyps sind deutlich erkennbar. Beim OOA-Faktor tritt vor allem nur ein intensives Signal bei m/z 44 auf, das auf das Ion CO_2^+ aus der thermischen Dekarboxylierung oxidierter organischer Verbindungen zurückzuführen ist. Beim BBOA-Faktor sind deutlich die Levoglukosan-Marker bei m/z 60 und m/z 73 erkennbar, sodass dieser Faktor ebenfalls eindeutig zuzuordnen ist (siehe Kapitel 5.2.8.3).

Beim COA-Faktor wurden die oben beschriebenen Indikatoren für COA beobachtet. Die folgenden Angaben gelten für den Weihnachtsmarkt in Ingelheim und die in Klammern für Bingen. Die höchsten Signalintensitäten sind bei den m/z 41, 43 und 55 (m/z 41 und m/z 55) zu sehen. Das Verhältnis der Signalintensität der Signale bei m/z 55 zu m/z 57 liegt für beide Weihnachtsmärkte mit 2,6 in einem Bereich, der für COA häufig beobachtet wird (Mohr et al., 2012; Sun et al., 2011; Xu et al., 2020) und mit den Werten aus den Labormessungen (2,3 – 4,5) übereinstimmt (Kapitel 5.2.8.3). Weiterhin ist auch das Verhältnis der Signalintensität bei m/z 67 zu m/z 69 mit 1,3 (1,5) größer 1 und könnte, wie in Kapitel 5.2.8.3 diskutiert, ein COA-Indikator sein. Bei m/z 60 und m/z 73 gibt es ebenfalls leicht erhöhte Signalintensitäten mit einem Verhältnis von 1,62 (1,05) im Vergleich zu 2,6 für BBOA. Dieses kleine Verhältnis für COA deutet darauf hin, dass die Signale bei m/z 60 und m/z 73 von Fettsäuren aus Kochemissionen stammen könnten und nicht aus Emissionen von Biomasseverbrennung, wie in Kapitel 5.2.8.3 ausführlich beschreiben.

Um die Weihnachtsmarktmessungen besser einzuordnen im Vergleich zu anderen Messungen von Kochemissionen und anderen Aerosoltypen aus bisherigen PMF-Analysen vieler Kampagnenmessungen, wurden die Anteile am Organik-Massenspektrum verschiedener m/z ($f_{m/z}$), die auch als Marker bestimmter Aerosoltypen bekannt sind, miteinander aufgetragen, wie auch in Kapitel 5.2.8.4 beschrieben.

Bei der Auftragung der $f_{60+f_{73}}$, mit m/z 60 und m/z 73 als Marker für Biomasseverbrennung, mit den f_{41} -Werten (Abbildung 40) wurde zunächst überprüft, ob die BBOA-Faktoren deutlich von anderen Aerosoltypen separiert sind. Die BBOA-Faktoren aus den Weihnachtsmarktmessungen an beiden Standorten haben hohe $f_{60+f_{73}}$ -Werte zusammen mit kleinen f_{41} -Werten, kleiner als beim gemittelten BBOA-Referenzfaktor. Die COA-Faktoren der Weihnachtsmarktmessungen an beiden Standorten weisen dagegen hohe f_{41} -Werte auf mit kleineren $f_{60+f_{73}}$ -Werten und befinden sich im unteren rechten Bereich der Auftragung wie auch die Werte aus den Kochmessungen und dem COA-Referenzfaktor. Beim COA-Faktor für Ingelheim war der $f_{60+f_{73}}$ -Wert höher als beim COA-Referenzfaktor, eventuell ist die Separierung vom BBOA-Faktor hier nicht vollständig gelungen. Die OOA-Weihnachtsmarktfaktoren liegen im Bereich der OOA-Referenzfaktoren.

In der Auftragung der f_{55}/f_{57} - und f_{55} -Werte (Abbildung 41) liegen die Werte der COA-Faktoren der Weihnachtsmarktmessungen im Bereich der Kochmessungen und die Ergebnisse für die Messungen in Bingen überschneiden sich mit dem COA-Referenzfaktor. Für COA-Ingelheim ist der f_{55} -Wert etwas kleiner als bei der Referenz, sodass es eine leichte Überlappung mit dem BBOA-Referenzfaktor gibt. Dies könnte, wie auch bei der vorherigen Auftragung (Abbildung 40), ein Hinweis auf eine unzureichende Separierung des COA- und BBOA-Faktors in der PMF-Analyse sein, aufgrund der Nähe der Quellen für beide Aerosole und der geringen zeitlichen Unterschiede der gemessenen Konzentrationsverläufe. Die BBOA- und OOA-Faktoren befinden sich in der unteren linken Ecke und in ähnlichen Bereichen wie die dazugehörigen Referenzen. Während die unterschiedlichen Aerosoltypen für die beiden Messstandorte in der Auftragung deutlich voneinander separiert sind, finden sich die BBOA- und COA-Werte zwar in der Nähe, aber teilweise außerhalb der Wertebereiche der Referenzaerosole.

5.3.5 Anwendung der Emissionsfaktoren aus den Labormessungen auf die Weihnachtsmarktdaten

Im Rahmen der Labormessungen von Emissionen aus Kochprozessen wurden für unterschiedliche Gerichte Emissionsfaktoren verschiedener Messgrößen bestimmt, die angeben, welche Menge einer bestimmten Messgröße bei der Zubereitung einer definierten Menge des Gerichts emittiert wurde (siehe Kapitel 5.2.6). Anhand der Weihnachtsmarktmessungen soll überprüft werden, ob mit Hilfe der Emissionsfaktoren die während dem Weihnachtsmarkt gemessenen Konzentrationen von Aerosolen, die aus Kochprozessen stammen, reproduziert werden können.

Hierfür wurde anhand der Messort-Geometrie und der mittleren Windgeschwindigkeit das Luftvolumen, in das die Emissionen verdünnt wurden, abgeschätzt und anhand der Emissionsfaktoren berechnet, welche Menge der einzelnen Gerichte innerhalb einer Stunde gekocht werden müsste, um die gemessenen mittleren Konzentrationen verschiedener Messgrößen zu erzeugen. Dabei wurden die Daten der Messungen in Bingen verwendet, da durch die Abgrenzung durch die Häuserfronten und die Burg Klopp um den Bürgermeister-Neff-Platz herum die Luftströmung und damit das Luftvolumen zuverlässiger abgeschätzt werden konnte.

Zur Berechnung wurden die Emissionsfaktoren der Gerichte verwendet, die den zubereiteten Gerichten der Essensstände am ehesten entsprechen haben, und zwar Bratwurst braten, Pommes frites frittieren und Steaks über einem Holzkohlegrill grillen.

Die Menge des am Mobilien Labor vorbeiströmenden Luftvolumens pro Sekunde ergibt sich aus der mittleren Windgeschwindigkeit von $1,15 \text{ m s}^{-1}$, vorwiegend aus Westen, der Häuserhöhe von etwa 8 m, von der angenommen wurde, dass sich die Emissionen bis zu dieser Höhe schnell verdünnen, und der Breite der Kloppgasse von 15 m, die von Westen nach Osten verläuft und durch die die Luftmassen vorwiegend transportiert wurden. Daraus ergibt sich ein Volumen von $138 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, in das die Emissionen verdünnt wurden, die auf dem Platz freigesetzt wurden.

Als Messgrößen für diesen Vergleich wurden die PM_{1-} , BC- und PAK-Massenkonzentration sowie die CPC-PAZ gewählt, da sie bei den Labor- und Weihnachtsmarktmessungen als diejenigen Messgrößen identifiziert wurden, bei welchen die Konzentrationen durch die Emissionen deutlich zunahmen. Zusätzlich wurde die COA-Massenkonzentration gewählt, da die zuvor erwähnten Messgrößen sowohl durch Kochaktivitäten als auch Holzverbrennung beeinflusst wurden. Anhand der mittleren Konzentrationen während der Weihnachtsmarktöffnungszeiten ($\overline{c_{WM}}$) abzüglich der Hintergrundkonzentration ($\overline{c_{HG}}$) außerhalb der Öffnungszeiten und des oben abgeschätzten Volumenstroms der Verdünnungsluft Q wurden die notwendigen Emissionen (EM) ermittelt, um die gemessenen Konzentrationen zu erreichen (Gleichung 5-8). Hieraus wiederum wurde, gemäß Gleichung 5-9, anhand der Emissionsfaktoren (EF) berechnet, welche Menge (m) des jeweiligen Gerichts pro Stunde für die notwendige Emissionsmenge hätte gekocht werden müssen (Tabelle 15).

$$EM = (\overline{c_{WM}} - \overline{c_{HG}}) \cdot Q \quad 5-8$$

$$m = \frac{EM}{EF} \quad 5-9$$

Tabelle 15: Berechnete Menge (in Kilogramm) der verschiedenen Gerichte, die in einer Stunde zubereitet werden müssen, um die gemessenen mittleren Konzentrationen beim Weihnachtsmarkt in Bingen zu erreichen.

Gericht	Bratwurst	Pommes frites	Steak vom Holzkohlegrill
Messgröße			
PM ₁	226	646	1,7
PM ₁₀	262	546	2,1
BC	6667	2105	4,3
PAK	14286		286
COA ^a	172	707	1,9
CPC-PAZ	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$4,26 \cdot 10^{-6}$

^aFür die Berechnung der COA-Konzentration wurde der Organik-Emissionsfaktor aus den Labormessungen verwendet. Zu berücksichtigen ist, dass für COA die Standard-Werte für die RIE (1,4) und CE (0,5) verwendet wurden, während bei den Labormessungen ein CE-Wert von 1 und die RIE-Werte für jedes Gericht ermittelt wurden.

Die Gerichte Bratwurst und Pommes frites müssten in großen Mengen zubereitet werden, um die gemessenen Konzentrationen zu erzeugen, da sie nur wenig zu den Emissionen aller Messgrößen beitragen. Die Emissionen durch das Grillen der Steaks sind dagegen für die meisten Messgrößen ein bis drei Größenordnungen höher aufgrund der höheren Emissionsfaktoren. Für die massenbasierten Messgrößen sind die Ergebnisse für das Grillen von Steaks realistisch mit etwa zwei bis vier Kilogramm, die pro Stunde gegrillt werden müssten. Dies wäre für Zeiten mit viel Betrieb vermutlich zu wenig, aber über die gesamte Öffnungszeit betrachtet, einschließlich der Zeiten mit wenigen Besuchern, wäre es realistisch.

Bei der Partikelanzahlkonzentration liefert der Vergleich unrealistisch geringe Mengen, die pro Stunde zubereitet werden müssten, um die beobachteten Konzentrationen zu erklären. Der Grund hierfür ist, dass bei den Labormessungen unmittelbar an der Quelle gemessen wurde und durch die direkte Verdünnung hinter dem Dunstabzug die Koagulation der Partikel verhindert wurde, sodass hierbei höhere Partikelanzahlkonzentrationen gemessen wurden als bei den Weihnachtsmarktmessungen unter atmosphärischen Bedingungen.

Bei dieser Abschätzung ist zu beachten, dass neben den Kochemissionen die Holzverbrennung in den Feuertonnen einen wesentlichen Beitrag zu den gemessenen Emissionen liefert, wie auch die PMF-Analyse gezeigt hat, die hier nicht berücksichtigt wurde.

5.4 Diskussion und Einordnung der Messergebnisse

In der hier durchgeführten Studie wurden Emissionen aus Kochaktivitäten umfangreich chemisch und physikalisch charakterisiert. Es wurden die Emissionsdynamik während der Zubereitung und die Größe der emittierten Partikel untersucht, die Menge der Emissionen anhand von Emissionsfaktoren quantifiziert und die chemische Zusammensetzung der Partikel analysiert. Die gewonnenen Ergebnisse werden im Folgenden mit denen anderer Studien verglichen und diskutiert.

Die hier gemessenen Partikelanzahlgrößenverteilungen waren für die Labormessungen monomodal mit einem Modendurchmesser im Aitkenmode-Bereich bei 20 – 50 nm. Bei Zubereitungsarten mit hohen Temperaturen, wie dem Grillen auf dem Holzkohlegrill, und bei solchen, wo viel Öl zum Verdampfen zur Verfügung stand, wie beim Frittieren und Braten, wurden größere Modendurchmesser in den Größenverteilungen der emittierten Partikel beobachtet als bei Zubereitungsarten mit geringeren Temperaturen und wenn weniger verdampfbare Substanzen verfügbar waren. In früheren Studien wurden ebenfalls meist monomodale Größenverteilungen mit Modendurchmessern bei 10 – 70 nm beobachtet (Abt et al., 2000; Buonanno et al., 2009; Wallace et al., 2004). Dabei fanden Buonanno et al. (2009), wie auch in der vorliegenden Arbeit, größere

Modendurchmesser beim Grillen im Vergleich zum Braten und bei der Zubereitung von fetthaltigen Gerichten gegenüber Gemüse. In der Studie von Yeung und To (2008) wurden beim Braten von Fleisch Partikel mit Modendurchmesser im Akkulationsmode-Bereich beobachtet, die deutlich größer sind als die, die in der vorliegenden Arbeit gemessen wurden. Die Modendurchmesser der emittierten Partikel nahmen, wie auch in dieser Arbeit, mit zunehmenden Brattemperaturen von 200 zu 220 °C zu, von etwa 100 zu 150 nm. Bei Brattemperaturen von 240 °C waren die Anzahlgrößenverteilungen bimodal mit einer zweiten Mode bei 300 nm. Abweichende Messbedingungen zu denen dieser Arbeit, wie der Abstand der Probenahme vom Kochgeschehen oder andere Verdünnungsbedingungen, verbunden mit verstärkter Koagulation der Partikel, könnten der Grund für die größeren gemessenen Partikel sein.

Zur Quantifizierung der Emissionen aus Kochaktivitäten werden die Partikelemissionen in vielen Studien als Emissionsraten (emittierte Menge pro Zeiteinheit) angegeben und wurden daher für einen Vergleich der Partikelanzahl und PM_{2,5}-Masse aus dieser Arbeit in Emissionsmengen umgerechnet. Hierbei wurde eine Zubereitungsdauer von 60 min und eine Lebensmittelmenge von 1 kg angenommen und mit den nach Zubereitungsart gemittelten Emissionsfaktoren unserer Labormessungen verglichen (Tabelle A10). Die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Emissionsfaktoren der Partikelanzahl liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie die in den Studien von He et al. (2004) und Nasir und Colbeck (2013) für die Zubereitungsarten Braten und Backen. Dagegen sind die Partikelanzahl-Werte von Buonanno et al. (2011) fürs Braten um zwei Größenordnungen höher als die in dieser Arbeit ermittelten, eventuell aufgrund der unterschiedlichen Ansätze zur Verdünnung der Emissionen. Beim Vergleich der emittierten PM_{2,5}-Masse sind in den anderen Studien, mit Ausnahme der von Liao et al. (2006), die Emissionen meist höher als bei unseren Messungen. Emissionen, die in den Studien von Lee et al. (2001) und Nasir und Colbeck (2013) beschrieben werden, sind bis zu einer Größenordnung höher, eventuell aufgrund unterschiedlicher Mess- und Verdünnungsbedingungen. Nochmals höhere Emissionen wurden bei Messungen mit am Körper getragenen Instrumenten bei Olson und Burke (2006) gemessen, wodurch die Emissionen in unmittelbarer Nähe zur Emissionsquelle erfasst wurden, die um einen Faktor 4 – 360 höher waren als bei den Labormessungen aus dieser Arbeit. Insgesamt zeigen diese Vergleiche, dass die gemessene Emissionsmenge vermutlich neben den Kochbedingungen erheblich abhängig ist von den Messbedingungen, d. h. den Verdünnungsbedingungen sowie dem Abstand des Probeneinlasses zur Emissionsquelle.

Um die Emissionsmenge durch Kochen gegenüber der anderer Quellen einordnen zu können, wurden Emissionen der verschiedenen Zubereitungsarten mit Emissionen anderer bekannter Emissionsquellen verglichen. Als Vergleichsemissionsquellen wurden der Verkehr, Biomasseverbrennung sowie das Brennen von Kerzen und Zigaretten gewählt. Grundlage zum Vergleich der Emissionsquellen ist die Berechnung der Emissionen für Aktivitäten über einen Zeitraum von einer Stunde, d. h. für die Kochemissionen die einmalige Zubereitung des Gerichts, für Verkehrsemissionen eine Fahrtstrecke von 100 km, für Biomasseverbrennung das Heizen eines Raumes von 50 m² für eine Stunde, das Brennen einer Kerze für eine Stunde und das Rauchen zweier Zigaretten. Dieser Vergleich dient lediglich einer groben Einordnung der Kochemissionen gegenüber derer anderer Emissionsquellen.

Eine Übersicht der Spezifika der einzelnen Quellaktivitäten, für die die Emissionsmengen berechnet wurden, und die Referenzen, aus welchen die verwendeten Emissionsfaktoren entnommen wurden, sind in Tabelle A11 aufgeführt. Für diese Einordnung wurden für die verschiedenen Zubereitungsarten die Emissionsfaktoren der dazugehörigen Gerichte gemittelt und die Standardabweichung als Unsicherheit angegeben. Bei den Vergleichsquellen wurden die

Wertebereiche der Emissionsfaktoren angegeben, die in der Literatur zu finden waren, um die zu erwartende Variabilität der Emissionen widerzuspiegeln.

Für alle vier betrachteten Messgrößen, CPC-Partikelanzahl, PM_{1-} , BC- und PAK-Masse (Abbildung 42 und Abbildung A8), treten die höchsten Emissionen aus den Kochprozessen beim Grillen auf, vor allem auf dem Holzkohlegrill. Die höchsten Emissionen, die dabei verursacht werden, sind im Vergleich zum Braten, einer häufigen Zubereitungsart, um zwei Größenordnungen höher sowohl für die Partikelanzahl und -masse sowie BC. Gegenüber dem Kochen, der Zubereitungsart mit den geringsten Emissionen, werden durch das Braten Emissionen erzeugt, die für die Partikelanzahl als auch -masse um über eine Größenordnung höher sind.

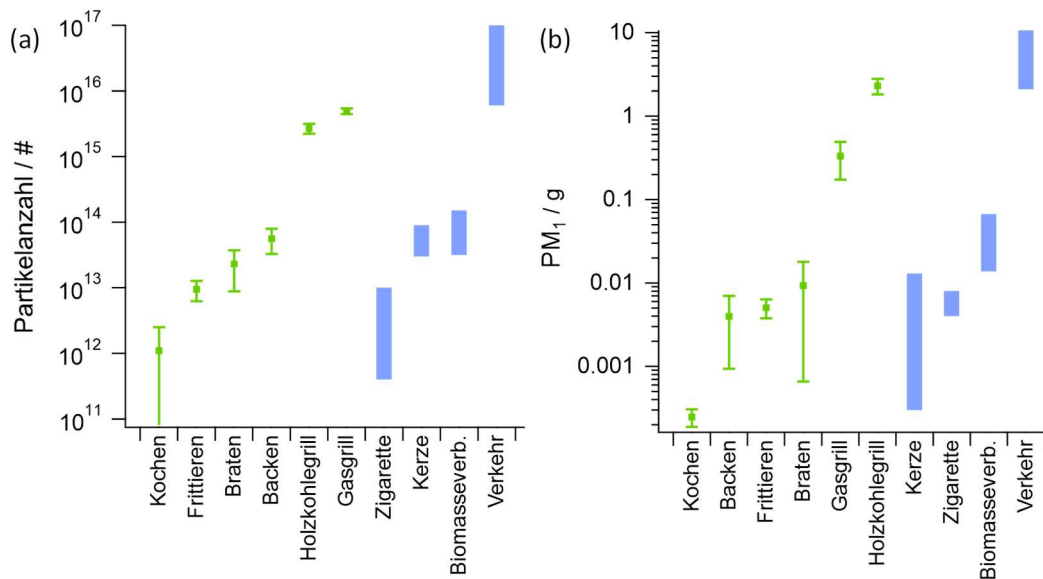


Abbildung 42: Gesamtmissionen der (a) CPC-Partikelanzahl und (b) PM_{1-} -Masse der verschiedenen Zubereitungsarten mit Angabe der Standardabweichung und der Vergleichsquellen mit Angabe der in der Literatur gefundenen Variabilität.

Die Emissionen durch das Grillen sind im Vergleich zu denen anderer Emissionsquellen ähnlich hoch wie die durch Verkehr. Damit haben Grillemissionen, vor allem, wenn in größerem Umfang gegrillt wird, einen deutlichen Einfluss auf die Luftqualität (Kaltsonoudis et al., 2017). Eine übliche Zubereitungsart im häuslichen Alltag, das Braten, erreicht das untere Emissionsniveau vom Heizen einer kleinen Wohnung mit einem Holzofen. Beim Zubereiten durch Frittieren und Backen werden für die Partikelanzahl ähnliche Emissionsmengen erreicht wie beim Heizen mit einem Holzofen und Kerzen brennen lassen. Ebenfalls vergleichbare Emissionsmengen wie bei Frittieren und Backen werden für die PM_{1-} -Masse beim Rauchen und Kerzen brennen lassen, bei BC beim Rauchen und bei PAK beim Heizen einer kleinen Wohnung mit einem Holzofen und Rauchen beobachtet.

Insgesamt ist Kochen damit keine zu vernachlässigende Emissionsquelle, deren Emissionen Personen, je nach Luftaustausch, auch über längeren Zeiträumen ausgesetzt sein können. Emissionen, die beim Braten erzeugt werden, würden in einer 80 m^2 großen Wohnung und $2,4 \text{ m}$ Deckenhöhe zu $PM_{2,5}$ -Konzentrationen von $15 - 145 \mu\text{g m}^{-3}$ führen, abhängig vom zubereiteten Bratgericht, in einer abgeschlossenen Küche mit kleinerem Volumen sogar zu deutlich höheren Werten. Ohne eine entsprechende Luftabsaugung oder allgemeines Lüften der Räumlichkeit könnte der von der WHO empfohlene 24-h-Richtwert für die Messgröße $PM_{2,5}$ von $15 \mu\text{g m}^{-3}$ (WHO, 2021b) deutlich überschritten werden. Dies wäre auch bei einigen Gerichten, wie Fisch, Bratwurst und Kartoffeln braten, der Fall, wenn nur ein Drittel der Emissionen nach dem einmaligen Kochen nicht abgesaugt werden würden. Dieses einfache Rechenbeispiel verdeutlicht, dass zur Verringerung von

Belastungen durch Emissionen aus Kochaktivitäten die Nutzung von Dunstabzugshauben sowie einfaches Lüften wichtige Maßnahmen sind.

Anhand der Messdaten, die auf dem Weihnachtsmarkt in Bingen gesammelt wurden, wurde getestet, ob die dort gemessenen mittleren Konzentrationen durch die Emissionsfaktoren, bestimmt aus der Labormessreihe, realistisch erklärbar sind. Hierbei lieferten die Emissionen durch Braten und Frittieren nur vernachlässigbar geringe Beiträge zu den gesamten Emissionen. Fürs Grillen über einem Holzkohlegrill müssten dagegen nur etwa zwei bis vier Kilogramm Steaks pro Stunde gegrillt werden, um für die massenbasierten Messgrößen, die PM_{1-} , PM_{10-} , COA- und BC-Massenkonzentration, die gemessenen Konzentrationen zu erreichen. Dies wären realistische Grillgutmengen für den beprobten Teil des Weihnachtsmarkts. Zu berücksichtigen ist, dass auf dem Weihnachtsmarkt die Verbrennung von Holz in Feuertonnen einen zusätzlichen Beitrag zu den Schadstoffkonzentrationen in der Luft geliefert hat. Allgemein zeigt der Vergleich für die massenbasierten Größen, dass die ermittelten Emissionsfaktoren zur Abschätzung von Emissionen unter atmosphärischen Bedingungen geeignet sind. Für die Partikelanzahlkonzentration führt die schnelle Koagulation kleiner Partikel bei hohen Konzentrationen zu einer schnellen Abnahme der Werte während des freien Transports über den Weihnachtsmarkt, sodass Labor- und Feldmessungen keine vergleichbaren Ergebnisse liefern.

Zum Beurteilung, inwieweit ein Weihnachtsmarkt Einfluss auf die lokale Luftqualität hat, wurden die von der WHO empfohlenen 24-h-Richtwerte der Messgrößen $PM_{2,5}$ und PM_{10} genutzt ($15 \mu\text{g m}^{-3}$ und $45 \mu\text{g m}^{-3}$, WHO, 2021b). Diese Konzentrationen wurden während der Messungen in Ingelheim überschritten (mittlere Konzentrationen von $53 \mu\text{g m}^{-3}$ und $57 \mu\text{g m}^{-3}$), wobei zu beachten ist, dass diese Messwerte nicht über 24 h gemessen wurden, sondern dies lediglich die mittleren Konzentrationen während der Öffnungszeiten repräsentiert. Dieser Vergleich ebenso wie Abbildung 37 zeigen, dass ein Weihnachtsmarkt lokal die Luftqualität deutlich beeinflussen kann, jedoch eine zeitlich und örtlich begrenzte Beeinträchtigung der Luftqualität darstellt. Um eine Verbesserung der Luftqualität zu erzielen, wären effektive Maßnahmen, auf offenes Feuer und Grillen mit Holzkohle zu verzichten.

Mithilfe der CIMS-Analyse der gesammelten Proben aus der Labormessreihe konnten bekannte Markersubstanzen für Kochemissionen, wie Ölsäure und Levoglukosan, bestätigt werden, sowie eine Vielzahl weiterer Verbindung als mögliche Marker identifiziert werden. Die hier gesammelten Informationen bestätigten einige bekannte Erkenntnisse zur Identifikation und Quantifizierung von Kochemissionen mittels AMS und erlaubten, diese Kriterien weiter zu schärfen und die AMS Spektren besser zu interpretieren.

Bei der chemischen Charakterisierung der Emissionen aus Kochprozessen mittels AMS wurde eine hohe Übereinstimmung der Massenspektren mit denen aus früheren Labor- und atmosphärischen Messungen gefunden. In all diesen Studien wurden die typischen Indikatoren für COA beobachtet: hohe Signalintensität bei m/z 41 und m/z 55, ein hohes Signalverhältnis bei m/z 55 zu m/z 57 sowie erhöhte Intensitäten der Ionenserien $C_nH_{2n+1}^+$ und $C_mH_{2m+1}CO^+$ (m/z 29, 43, 57, 71, ...) sowie $C_nH_{2n-1}^+$ und $C_mH_{2m-1}CO^+$ (m/z 41, 55, 69, 83, ...), die von Alkanen und Alkenen sowie oxygenierten Spezies wie organischen Säuren, vor allem Fettsäuren stammen (Alfarra et al., 2004; He et al., 2010; Mohr et al., 2009; Mohr et al., 2012; Sun et al., 2011). Weiterhin wurde ein Verhältnis der Signalintensität bei m/z 67 und m/z 69 größer 1 als möglicher Indikator für COA identifiziert.

Erhöhte Signalintensitäten bei m/z 60 und m/z 73 wurden sowohl bei früheren als auch den hier beschriebenen Labormessungen beobachtet. Ein Vergleich mit Referenzmassenspektren reiner Fettsäuren, in welchen diese Signale ebenfalls mit erhöhter Intensität gemessen wurden, deutet

darauf hin, dass diese Marker bei COA nicht zwangsläufig Levoglukosan zugeordnet werden sollten. Zur möglichen Unterscheidung, ob es sich um Levoglukosan oder Fettsäuren handeln könnte, kann das Verhältnis bei m/z 60 und m/z 73 dienen. Dieses liegt für BBOA (verursacht durch Levoglukosan) mit 1,5 höher als für COA mit 1,1 und für die beschriebenen Labormessungen (verursacht durch Fettsäuren) mit Werten im Bereich von 0,7 – 1,1. Diese Verhältnisse wurden jeweils aus den gemittelten Referenz- und hier gemessenen Labormassenspektren ermittelt.

Bei der Quantifizierung der PM_{10} -Massenkonzentration mit dem AMS ist die Wahl des verwendeten CE-Wertes und der RIE-Werte der einzelnen Spezies relevant. Im Vergleich zu den PM_{10} -Konzentrationen, die aus den FMPS- und OPC-Daten berechnet wurden, waren die AMS+BC-Massenkonzentrationen für die meisten Gerichte höher. Die Aerosolpartikel bestanden dabei, gemäß den AMS-Massenspektren, fast ausschließlich aus organischen Substanzen. Hierbei wurden die AMS-Massenkonzentrationen mit dem Standard-RIE-Wert 1,4 für Organik und einem CE-Wert von 1, unter der Annahme, dass es sich bei den Partikeln um Tröpfchen handelt, berechnet. Aus diesem Vergleich der Massenkonzentrationen folgt, dass der übliche RIE-Wert von Organik von 1,4 zu klein für die hier gemessenen Aerosolpartikel ist. Für die Labormessungen wurden Werte im Bereich von 1,53 – 2,52 ermittelt, ausgenommen hiervon sind lediglich zwei Ofengerichte.

In früheren Studien wurden für COA ebenfalls RIE-Werte größer 1,4 bestimmt. Reyes-Villegas et al. (2018) ermittelte durch Abgleich der Organik-Konzentration ($CE = 1$) mit der Massenkonzentration aus SMPS-Messungen (im Größenbereich 18 – 514 nm) RIE_{Org} -Werte im Bereich 1,56 – 3,06 für unterschiedliche Gerichte. Bei den Untersuchungen von Katz et al. (2021) wurden RIE-Werte von 4,26 – 6,50 bei Innenraum-Aerosolmessungen durch Vergleich von AMS- mit SMPS-Messungen (im Größenbereich 4 – 532 nm) ermittelt, die deutlich höher sind als die von Reyes-Villegas et al. (2018) und die der Labormessungen dieser Arbeit. Als mögliche Gründe für diese Unterschiede führt Katz et al. (2021) die unterschiedlichen RIE-Werte einzelner Fettsäuren auf. In ihren Labormessungen wurde für Ölsäure, dem Hauptbestandteil von Rapsöl, ein RIE-Wert von $3,18 \pm 0,95$ beobachtet und für Linolsäure, dem Hauptbestandteil von Sojaöl, das während ihrer Messungen verwendet wurde, von $5,77 \pm 1,73$. Folglich sollte, vor allem bei quellnahen Messungen, für Kochemissionen ein RIE-Wert größer 1,4 für COA in Betracht gezogen werden, um den Anteil des durch Kochemissionen verursachten organischen Aerosols nicht systematisch zu überschätzen.

Als hilfreiches Mittel zur Beurteilung möglicher Markersignale für einzelne Aerosolarten und zur Identifikation von PMF-Faktoren mittels Referenzen aus der Literatur hat sich die kombinierte Auftragung von Indikatoren in geeigneten Diagrammen (Kapitel 5.2.8.4) herausgestellt. Vor allem durch die Nutzung von Massenspektren aus der PMF-Analyse zahlreicher Messkampagnen kann hierbei die Variabilität der Emissionen berücksichtigt werden. Dies vereinfacht eine kritische Beurteilung solcher Ergebnisse.

6 Filtereffizienz verschiedener Haushaltsstoffe zur Verwendung in selbsthergestellten Atemmasken in Abhängigkeit unterschiedlicher Einflüsse

Im Dezember 2019 kam es zum Ausbruch und zur schnellen Verbreitung des Virus SARS-CoV-2 (engl. *severe acute respiratory syndrome coronavirus type 2*) und der damit verbundenen COVID-19-Pandemie (*coronavirus disease 2019*). Gegen die Übertragung der Infektion über Aerosolpartikel wurde sehr früh das Tragen von Masken als Schutzmaßnahme empfohlen. Die Knappheit an medizinischen Masken zu Beginn der Pandemie erforderte die Herstellung von Masken aus verfügbaren Haushaltsmaterialien.

Zum damaligen Zeitpunkt gab es nur wenige systematische Untersuchungen, welche Haushaltsmaterialien als Maskenmaterial geeignet sind, und meist nur mit einer begrenzten Anzahl an Materialien. Daher wurden im Rahmen umfangreicher Messungen für 44 handelsübliche Haushaltsmaterialien und 4 kommerzielle und medizinische Masken die partikelgrößenabhängige Filtereffizienz und der Druckabfall der Luft beim Durchströmen der Materialien unter Berücksichtigung verschiedener Einflussfaktoren untersucht. Dazu gehört die Anströmgeschwindigkeit, die Anzahl der Lagen des Maskenstoffes, die Fadenzahl und Materialdichte sowie der Einfluss der elektrostatischen Abscheidung auf die Gesamtabseideeffizienz. Zur Simulation des Sitzes der Maske im Gesicht wurde die Abscheideeffizienz für verschiedene Lochgrößen im Material bestimmt. Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden bereits in *Aerosol Science and Technology* (Drewnick et al., 2020) publiziert.

Im Rahmen dieser Promotion wurde die Datenaufnahme- und -auswertesoftware für die hier präsentierten Messungen erstellt sowie umfangreiche Messungen und deren Auswertungen durchgeführt. Das hier beschriebene Projekt wurde dabei als Gemeinschaftsprojekt der gesamten Arbeitsgruppe durchgeführt.

6.1 Stand der Forschung

Die Übertragung von COVID-19 erfolgt über virushaltige Partikel aus den Atemwegen infizierter Personen und ggfs. per Kontaktübertragung über kontaminierte Oberflächen (Wang et al., 2021; WHO, 2021a). Größere virushaltige Partikel (d_p größer einige zehn Mikrometer) entstehen dabei vor allem durch Husten und Niesen, während kleinere Partikel ($d_p < 5 \mu\text{m}$) bereits beim Atmen, Reden und Singen entstehen können (Anderson et al., 2020; Hamner et al., 2020; Ma et al., 2021; Morawska und Milton, 2020). Diese kleineren Partikel können je nach Größe über Stunden in der Luft verweilen und damit auch über Entfernungen von mehreren Metern transportiert werden. Da die respiratorische Aufnahme infektiöser Partikel den Hauptübertragungsweg des Virus bildet, wurde das Tragen von Masken als eine wichtige Schutzmaßnahme empfohlen (Wang et al., 2021; WHO, 2020).

Das Tragen von Masken dient sowohl zum Fremdschutz als auch zum Selbstschutz, indem der Ausstoß von Atemwegsflüssigkeiten in Form von virushaltigen Aerosolpartikeln vermieden wird bzw. die Aufnahme virushaltiger Aerosolpartikel beim Maskenträger reduziert wird. Auch wenn nicht alle Partikel abgefangen werden, kann durch Abscheidung großer Partikel die Menge freigesetzter Erreger erheblich reduziert werden, sodass eine Infektion unwahrscheinlicher wird und im Falle einer Infektion durch die verminderte Viruslast der Krankheitsverlauf zumindest milder verläuft (Guallar et al., 2020; Shakya et al., 2017; van Damme et al., 2021).

Die Anforderung an das Maskenmaterial ist dabei, die vom Maskenträger emittierten Partikel im Größenbereich von wenigen 10 nm bis zu deutlich über 10 μm abzuscheiden (Bake et al., 2019; Mittal et al., 2020). Dabei ist zu beachten, dass Partikel kleiner 5 μm tief in die Lunge eingeatmet werden können, wo sie einen besonders starken Effekt hervorrufen können, weswegen auch kleinere Partikel mit einem geringeren Beitrag zur Gesamtmasse effektiv abgeschieden werden sollten (Guha et al., 2014; Milton, 2020). Darüber hinaus ist ein guter Sitz der Maske wichtig und wirkt sich auf die Filtereffizienz der Maske aus, da durch die Zwischenräume zwischen Maske und Gesicht die Aerosolpartikel ohne Abscheidung entweichen können (Lawrence et al., 2006).

Untersuchungen zur Filtereffizienz und den Einfluss verschiedener Parameter darauf wurden bereits durchgeführt, sowohl mit Haushaltsmaterialien als auch medizinischen und anderen zertifizierten Masken. Untersuchungen der Partikelabscheideeffizienz abhängig von der Partikelgröße ergaben, dass die Abscheidekurven meist ein Minimum bei etwa 0,1–0,5 μm aufweisen mit höherer Abscheideeffizienz für kleinere und größere Partikel (Freitag et al., 2022; Pan et al., 2021; Zangmeister et al., 2020). Zwischen den Filtereffizienzen der Materialien wurden dabei deutliche Unterschiede beobachtet. Zertifizierte Masken, wie OP- und FFP2-Masken, wiesen sehr gute Abscheideeffizienzen auf. Auch mit Haushaltsmaterialien, wie Staubsaugerbeuteln, wurden hohe Abscheideeffizienzen im Bereich von 60–100% je nach Partikelgröße beobachtet. Geringe Filtereffizienzen im Bereich von 5–40% wurden für dünnen Acrylstoff und verschiedene Baumwollstoffe gemessen (Pan et al., 2021).

Beim Husten und Niesen entstehen unter anderem auch sehr große Tröpfchen. Aydin et al. (2020) untersuchte die Abscheideeffizienz für große Tröpfchen, die Partikel mit einem Durchmesser von 100 nm als Virus-Ersatz enthielten, um zu überprüfen, ob diese Partikel bei hohen Anströmgeschwindigkeiten den Stoff passieren können. Für die elf untersuchten Materialien lag die Abscheideeffizienz bezogen auf die Gesamtpartikelanzahl bei über 70%. Die Verwendung von zwei Lagen Stoff führte zu einer Verbesserung mit mindestens 94% Abscheideeffizienz für die untersuchten großen Tröpfchen.

Eine Verbesserung der Filtereffizienz kann durch Verwendung elektrostatisch geladener Fasern erreicht werden. Bei Untersuchungen von Freitag et al. (2022) wiesen kommerziell erhältliche Masken (N95 und KN95) die beste Filtereffizienz auf. Andere Materialien mit elektrostatisch geladenen Fasern ermöglichten gegenüber Materialien mit ungeladenen Fasern eine höhere Partikelabscheidung. Darüber hinaus wurden höhere Filtereffizienzen bei höherer Luftfeuchtigkeit beobachtet.

Neben der Filtereffizienz ist auch der Druckabfall eine wichtige Messgröße für Filtermaterialien, die angibt, wie einfach durch das Material durchgeatmet werden kann. Die zulässige Grenze für den Druckabfall an medizinischen Masken liegt bei 40 Pa cm^{-2} , gemäß DIN EN 14683.

Ein wichtiger Faktor für einen guten Schutz ist der Sitz der Maske, d. h. dass die Maske möglichst dicht am Gesicht anliegt. Durch einen schlechten Sitz der Maske nimmt die Filtereffizienz deutlich ab, da die Aerosolpartikel über die Löcher entweichen können, ohne abgeschieden zu werden. Bei gleicher Größe der Löcher schneiden Materialien mit kleinerem Druckabfall besser ab, da bei hohem Druckabfall der Luftstrom vermehrt durch die Löcher fließt (Freitag et al., 2022; Lai et al., 2012).

Beim Großteil der Studien wurden 5–20 Materialien untersucht, in seltenen Fällen auch eine größere Vielfalt, wie bei Zangmeister et al. (2020), jedoch mit einer begrenzten Anzahl untersuchter Parameter. Für diese Arbeit wurde eine große Vielzahl unterschiedlicher Materialien gewählt und

systematisch Zusammenhänge zwischen der Filtereffizienz und dem Druckabfall von unterschiedlichen Parametern untersucht.

6.2 Beschreibung der Messreihe und des Messaufbaus

Die Bestimmung der Filtereffizienz verschiedener Materialien erfolgte durch die Messung der Partikeltransmission, welche durch die Messung der Partikelanzahlkonzentration vor und hinter der Probe ermittelt wurde. Hierbei wurden zwei Messaufbauten verwendet, um einen großen Partikeldurchmesserbereich und verschiedene Aerosolarten, elektrisch geladenes, neutralisiertes, d. h. mit ausgeglichener Ladungsverteilung, und Umgebungsaerosol, zu untersuchen.

In diesem Abschnitt werden diese beiden Aufbauten im Detail vorgestellt und ein Überblick über die untersuchten Proben gegeben. Für die Messdurchführung und Auswertung werden die eigens dafür programmierten Prozeduren und Benutzeroberflächen zur Bestimmung der Filtereffizienz innerhalb der Auswerteumgebung Igor Pro (Wavemetrics, USA) beschrieben.

6.2.1 Apparativer CPC-Aufbau

Mit dem „CPC-Aufbau“ wurde die Filtereffizienz mit elektrisch geladenen und neutralisierten Partikeln mit Mobilitätsdurchmesser (d_{mob}) im Bereich von 30 – 500 nm untersucht (Abbildung 43a). Zunächst wurde aus einer Natriumchlorid-Lösung mittels eines Zerstäubers (Modell 3076, TSI, Inc., USA) ein Aerosol erzeugt. Nach der Trocknung in einem mit Silikagel gefüllten Trockner wurden über einen DMA (Modell 3081, TSI, Inc., USA) mit Röntgenneutralisator (Modell 3088, TSI, Inc., USA) Partikel der gewünschten Größe selektiert. Das so erzeugte monodisperse Aerosol wurde entweder direkt gemessen („geladenes Aerosol“) oder hinter einem weiteren Neutralisator (Modell 5522-A, Grimm Aerosoltechnik, Deutschland) im natürlichen Ladungsgleichgewicht („neutralisiertes Aerosol“). Um die notwendigen Flussraten für die Messung zu generieren, wurde das Aerosol in einem 15 cm langen Rohr ($\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser) mit partikelfreier Luft im turbulenten Fluss verdünnt. Die Materialprobe wurde in einem Halter mit 65 mm Innendurchmesser eingespannt und vom Aerosol durchströmt. Für die Bestimmung der Transmission wurde mit zwei CPCs (Modell 3787, TSI, Inc., USA) die Partikelanzahlkonzentration, jeweils über einen Abzweig vor und hinter der Probe, gemessen. Für den notwendigen Fluss durch die Probe wurde eine Vakuumpumpe (Modell V-VTE-10, Rietschle) verwendet. Die Einstellung der Flussrate erfolgte durch ein Nadelventil und einen thermischem Durchflussmesser (Modell 4043, TSI Inc.). Die Messung des Druckabfalls (Kapitel 6.2.6) erfolgte ebenfalls mit diesem Aufbau.

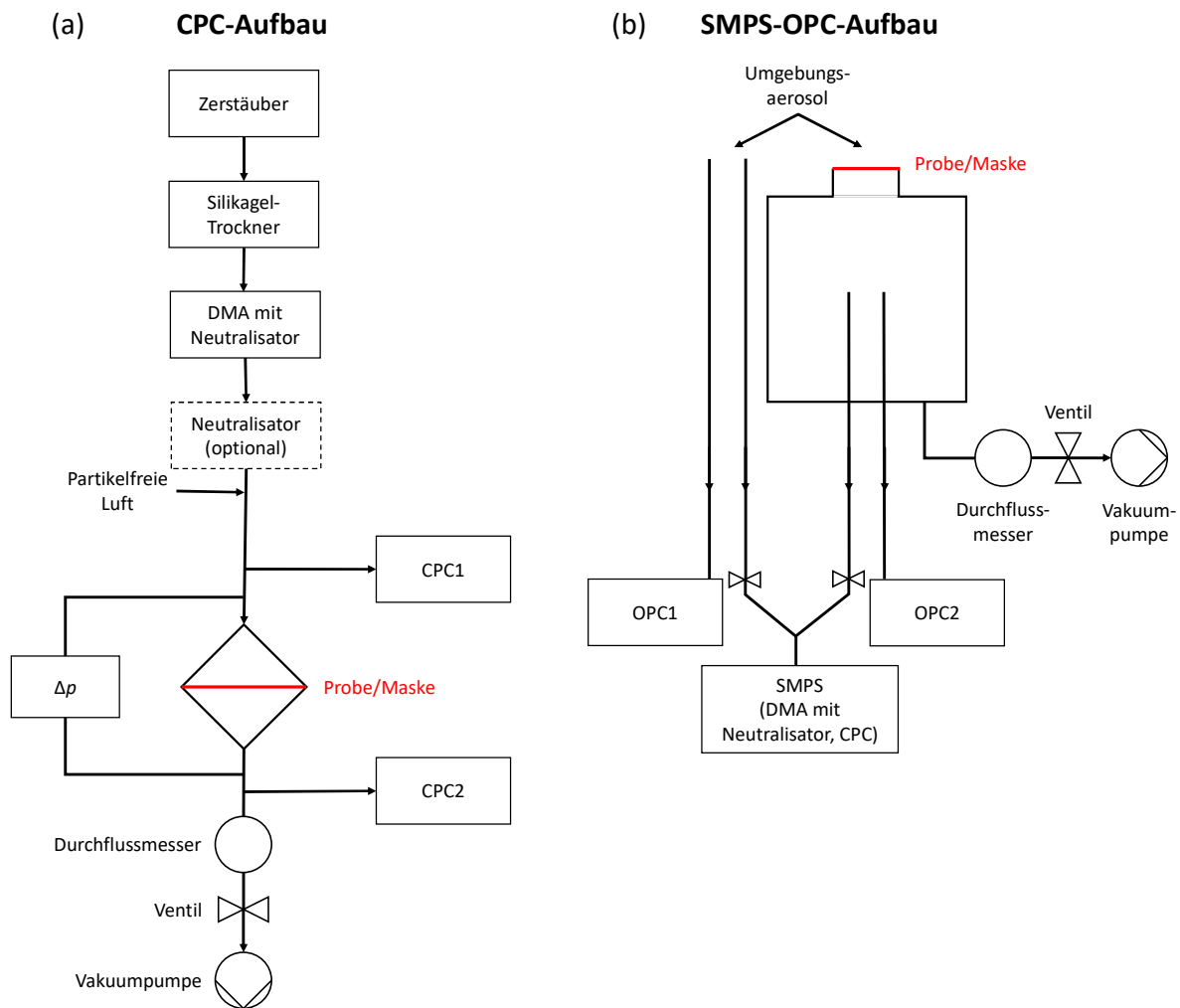


Abbildung 43: Schematische Darstellung des (a) CPC- und (b) SMPS-OPC-Aufbaus (modifiziert nach Drewnick et al., 2020).

6.2.2 Messdurchführung und Auswertung für den CPC-Aufbau

Die Bestimmung der Transmission erfolgte in einer Messung von 60 s Dauer bestehend aus zwei Messphasen. Mit zwei CPCs wurden parallel die Partikelanzahlkonzentrationen flussaufwärts und -abwärts der Probe über einen Zeitraum von 30 s gemessen, danach wurden die CPCs getauscht und erneut gemessen. Durch den Tausch sollten mögliche Geräteunterschiede ausgeglichen werden. Zu Beginn der Messung wurde darauf geachtet, dass die Partikelanzahlkonzentration konstant war. Über eine Nullmessung mit partikelfreier Luft wurde geprüft, dass der Aufbau mit eingelegter Probe keine Undichtigkeit aufwies.

Die Transmission T der Probe wurde aus dem Verhältnis der Partikelanzahlkonzentration flussabwärts zu der Partikelanzahlkonzentration flussaufwärts der Probe berechnet, als geometrisches Mittel der beiden Messabschnitte gemäß der Gleichung 6-1.

$$T = Corr \cdot \sqrt{\frac{C_{CPC_2, P_1}}{C_{CPC_1, P_1}} \cdot \frac{C_{CPC_1, P_2}}{C_{CPC_2, P_2}}} \quad 6-1$$

6 Filtereffizienz verschiedener Haushaltsstoffe zur Verwendung in selbsthergestellten Atemmasken in Abhängigkeit unterschiedlicher Einflüsse

Hierbei sind $c_{CPC_{a,P_b}}$ die mittleren Partikelanzahlkonzentrationen gemessen mit dem CPC a ($a = 1,2$) für die Messphase b ($b = 1,2$). Der Korrekturfaktor ($Corr = 0,99$) berücksichtigt die Partikelverluste im Messaufbau ohne eingelegte Probe und wurde experimentell bestimmt.

Die Filtereffizienz FE , in Prozent, wurde aus der Transmission T gemäß Gleichung 6-2 berechnet.

$$FE = 100 \cdot (1 - T) \quad 6-2$$

Jede Messung wurde hierbei in drei Abschnitte von je 10 s unterteilt. Insgesamt wurde für jede Probe die Messung drei Mal durchgeführt, jeweils mit frisch eingespannter Probe, sodass insgesamt neun Messwerte erhalten wurden. Daraus wurden der Mittelwert und als Unsicherheit die 1 σ -Standardabweichung berechnet.

Für jede Probe wurden Messungen mit monodispersen Aerosol der Durchmesser (d_p) 30 nm, 50 nm, 100 nm, 250 nm und 500 nm durchgeführt, mit und ohne zusätzlichem Neutralisator, bei zwei Flussraten, die den Anströmgeschwindigkeiten 5,3 cm s⁻¹ und 12,9 cm s⁻¹ an der Probenoberfläche entsprechen.

Für die Durchführung der CPC-Messungen wurde aufbauend auf dem *MoLa Data Display* innerhalb der Auswertumgebung Igor Pro (Version 6, Wavemetrics, USA) die *CPC Data Display*-Software (Abbildung A9) erstellt, um dem Nutzer die aktuellen Messdaten der CPCs anzuzeigen. Mit der Software ist schnell ersichtlich, ob die Konzentrationen vor der Messung konstant sind und mögliche Probleme bei der Partikelerzeugung oder -messung sind einfacher zu identifizieren.

Für die Auswertung der Daten wurde die *MaSC2*-Software (engl. *Masks against SARS-CoV-2*) erstellt, welche über direkten Zugriff auf die aufgenommenen CPC-Daten verfügt. Die Gestaltung der graphischen Oberfläche ist möglichst einfach und intuitiv (Abbildung 44), um den Nutzer fehlerfrei durch die simple und repetitive Messung zu führen. Zu Beginn der Messung werden alle relevanten Parameter eingetragen, wie die gewählte Partikelgröße, Flussrate, Neutralisator-Nutzung, Messdurchlauf und Experimentname. Der Nutzer wird mittels farblich grün markierter *Start*- und *Stop*-Schaltflächen für die beiden Messphasen durch die Messung geleitet. Nach den beiden Messphasen wird über die *Evaluate*-Schaltfläche die Filtereffizienz für die aktuelle Probe gemäß Gleichungen 6-1 und 6-2 berechnet und angezeigt. Dabei werden zusammen mit dem Experimentnamen die Messzeiträume, die eingegebenen Parameter sowie die Filtereffizienzen der einzelnen Abschnitte automatisch protokolliert. Damit können alle Daten eingesehen werden und stehen für eine weitere Auswertung zur Verfügung.

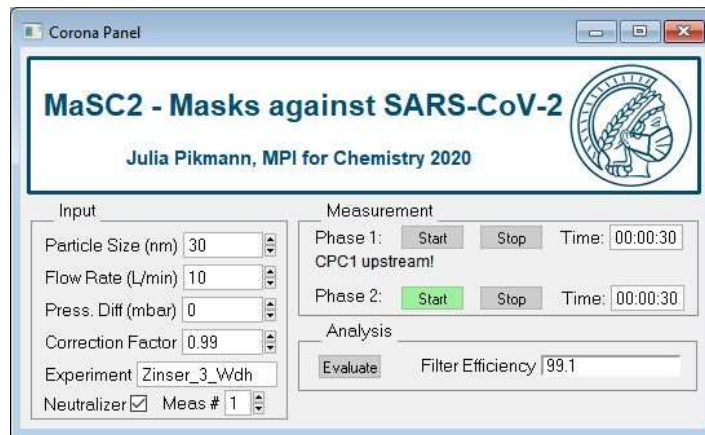


Abbildung 44: Benutzeroberfläche der *MaSC2*-Software zur Experimentierdurchführung und Auswertung der CPC-Daten.

6.2.3 Apparativer SMPS-OPC-Aufbau

Mit dem SMPS-OPC-Aufbau (Abbildung 43b) wurde die Filtereffizienz für Partikel im Bereich von 30 nm – 10 μm für Umgebungsaerosol bestimmt. Durch Öffnung der nach draußen führenden Tore herrschten im Versuchslabor Außenluftbedingungen. Die Probe wurde über einem Flansch mit 70 mm Durchmesser auf einer 20-Liter-Durchflusskammer befestigt, sodass die Richtung der Probenflüsse vertikal durch die Probe ging, um Verluste großer Partikel zu minimieren. Um einen möglichst großen Partikelgrößenbereich abzudecken, wurde die Größenverteilung mit einer Kombination aus SMPS (20 – 450 nm) und OPC (250 nm – 10 μm) gemessen. Mit zwei OPCs (Modell 1.109, Grimmaerosoltechnik, Deutschland) wurde parallel über zwei vertikale Einlässe (50 cm Länge) die Größenverteilung der Umgebungsluft neben der Flusskammer und in der Mitte der Flusskammer hinter der Probe gemessen. Ebenso wurde abwechselnd mit einem SMPS über zwei weitere Einlässe, jeweils neben den OPC-Einlässen, das Aerosol innerhalb und außerhalb der Kammer gemessen. Das SMPS bestand aus einem Röntgenneutralisator (Modell 3088, TSI, Inc., USA), elektrostatischen Klassierer (Modell 3082, TSI, Inc., USA) und DMA (Modell 3081A, TSI, Inc., USA) zusammen mit einem CPC (Modell 3788, TSI, Inc., USA). Für die notwendigen Flussraten wurde eine Vakuumpumpe (Modell SH-110, Varian Inc.) verwendet, zusammen mit einem Nadelventil und thermischen Durchflussmesser (Modell 4043, TSI Inc.) zur Einstellung der Flussrate.

6.2.4 Messdurchführung und Auswertung für den SMPS-OPC-Aufbau

Die SMPS- und OPC-Messungen, mit jeweils einer Messdauer von etwa 20 min für einen Durchgang, wurden parallel zueinander mit einem Messaufbau durchgeführt. Nach dem Einspannen der Probe auf die Durchflusskammer wurde etwa 5 min gewartet, bis die Partikelanzahlkonzentration in der Kammer einen konstanten Wert erreicht hatte. Mit den OPCs wurden die Partikelanzahlgrößenverteilungen der Umgebungsluft beziehungsweise der filtrierte Luft in der Kammer gemessen. Die gesamte Messzeit von 20 min wurde für die Auswertung in drei Abschnitte zu je ca. 7 min unterteilt. Mit dem SMPS wurde je drei Mal abwechselnd die Umgebungsluft und filtrierte Luft gemessen, mit einer Scandauer von 150 s je Größenverteilung. Aus jedem Messpaar wurde die Filtereffizienz in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser bestimmt. Wie auch bei der CPC-Messung wurden hier die Messungen bei den zwei Anströmgeschwindigkeiten 5,3 cm s^{-1} und 12,9 cm s^{-1} durchgeführt.

Jede Probe wurde drei Mal, jeweils frisch eingespannt, gemessen, sodass insgesamt neun Messwerte erhalten wurden. Für die Berechnung der Filtereffizienz, gemäß Gleichung 6-2, wurde die Transmission aus der mittleren Anzahlkonzentration für die jeweilige Partikelgröße berechnet, zunächst für die SMPS- und OPC-Daten getrennt. Anschließend wurden die Ergebnisse aus beiden Messungen zusammengeführt, die Filtereffizienz für einzelne Partikelgrößen berechnet und über alle neun Messungen gemittelt. Als Unsicherheit wurde der größere Fehler verwendet, entweder die Standardabweichung aus den gemittelten Filtereffizienzen oder die zählstatistische Unsicherheit, die vor allem für große Partikel aufgrund kleiner Partikelanzahlkonzentrationen größer war.

Wie für die CPC-Messung wurde auch für die OPC-Daten eine *OPC Data Display*-Software zur Darstellung der aktuellen Messdaten programmiert (Abbildung A10). In dieser Oberfläche startet und beendet der Nutzer über entsprechende Schaltflächen den Messzeitraum, kann direkt über die *Evaluation*-Schaltfläche die Daten auswerten und erhält die resultierenden Abscheidekurven angezeigt. Ebenso können auch die Daten für die OPC-Korrektur ausgewertet werden, auf die im Folgenden eingegangen wird. Alle ausgewerteten Daten können anschließend für die weitere Auswertung exportiert werden.

Für die Berechnung der Filtereffizienz aus den OPC-Daten werden zunächst die Konzentrationen des einen OPCs über einen größenabhängigen Korrekturfaktor (0,6 – 1,1) korrigiert. Dieser Korrekturfaktor wurde zuvor aus acht Vergleichsmessungen beider OPCs ohne eingespannte Probe ermittelt. Nach der Korrektur wurde die Größenverteilung über jeweils einen Messabschnitt (~7 min) gemittelt und von optischen in geometrische Partikelgrößen (d_p) umgerechnet, unter der Annahme, dass es sich um sphärische Partikel handelt. Dafür wurde von einer semi-urbanen Partikelzusammensetzung ausgegangen, mit optischen Partikeleigenschaften gemäß typischer Literaturwerte (Kapitel 3.1).

Die Filtereffizienzen für die Partikelanzahlgrößenverteilungen wurden gemäß

$$FE(d_p)[\%] = \left(1 - \frac{\overline{\frac{dN_{\text{filtriert}}}{d \log d_p}}}{\overline{\frac{dN_{\text{Umgebung}}}{d \log d_p}}} \right) \cdot 100 = \left(1 - \frac{\overline{C_{\text{filtriert}}(d_p)}}{\overline{C_{\text{Umgebung}}(d_p)}} \right) \cdot 100 \quad 6-3$$

berechnet, mit $\overline{\frac{dN_{\text{filtriert/Umgebung}}}{d \log d_p}}$ der mittleren Partikelanzahl, normiert auf die Breite des Größenkanals, und $\overline{C_{\text{filtriert/Umgebung}}(d_p)}$ der mittleren größenabhängigen Anzahlkonzentration flussabwärts der Probe beziehungsweise der Umgebungsluft.

Bei den SMPS-Daten wurden aus jeweils aufeinanderfolgenden Messungen der Umgebungs- und filtrierten Luft die größenabhängigen Filtereffizienzen berechnet, mit drei Messpaaren je Messung, ebenfalls gemäß Gleichung 6-3. Für die Auswertung der SMPS-Daten und die anschließende Zusammenführung der SMPS- und OPC-Abscheidekurven wurde eine Software mit entsprechender graphischer Oberfläche erstellt (Abbildung A11).

Beim Zusammenführen der Daten wurde jeweils über vier SMPS-Größenkanäle gemittelt, um ähnlich große Größenkanäle wie beim OPC zu erhalten und das Rauschen zu reduzieren. Es wurden im Überlappungsbereich beider Geräte von 250 – 350 nm (10 SMPS- und 2 OPC-Größenkanäle) die Werte beider Instrumente gemittelt. Die Unterschiede waren meist kleiner 10%. Zur Glättung der zusammengeführten größenabhängigen Abscheidekurven wurde jeweils ein gleitender Mittelwert über 3 – 9 Datenpunkte und eine glättende *Spline*-Funktion (*smoothing spline*) mit geschätzter

Standardabweichung des Datenrauschens angewandt (Abbildung 45). Aus der resultierenden Abscheidekurve wurden die Filtereffizienzen der gewählten Partikelgrößen d_p (30 nm, 50 nm, 100 nm, 250 nm, 500 nm, 1 μm , 2,5 μm , 5 μm , 10 μm) entnommen.

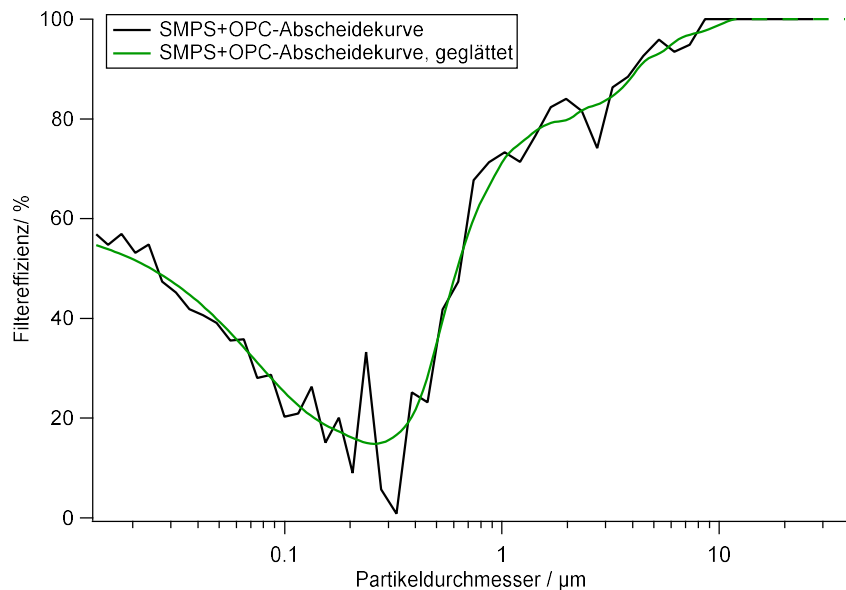


Abbildung 45: Abscheidekurve aus den zusammengeführten SMPS- und OPC-Daten vor und nach dem Glätten.

6.2.5 Untersuchte Materialien und Masken

Für die systematischen Messungen wurden insgesamt 48 Materialien, die typischerweise in Haushalten vorzufinden sind, untersucht (Tabelle 16). Eine weitere Probe wurde lediglich bei den Lochgrößen-Messungen eingesetzt. Eine vollständige Auflistung der einzelnen Proben mit detaillierten Informationen über die Materialdichte, Fadenzahl und Zusammensetzung ist in Tabelle A12 zu finden.

Tabelle 16: Übersicht der Materialproben.

Materialgruppe	Anzahl unterschiedlicher Proben	Probenart / Beispiele
Baumwolle	12	Webware, Jersey, Samt
Synthetik	11	Webware, Jersey
Baumwolle-Synthetik-Mischung	5	Webware, Jersey, Samt
Papierartig	4	Küchenpapier, Kaffeefilter, Taschentuch
Naturfasern	4	Leinen, Wolle, Seide
Haushaltsmaterialien (Synthetik)	8	Staubsaugerbeutel, Staubsauger-Backupfilter, Anti-Allergene-Bettwäsche und -Matratzenbezüge, Polyurethan-Schaum
OP-Masken	3 (+ 1 für Kapitel 6.3.6)	Zertifiziert nach EN 14683
FFP2-Maske	1	Zertifiziert nach EN 149

Für die Untersuchung einer Abhängigkeit der Filtereffizienz von der Fadenzahl wurde diese für gewebte und gestrickte Materialien bestimmt. Bei gewebten Stoffen wurde, wie es in der Textilindustrie üblich ist, die Anzahl der Kett- und Schussfäden pro Quadratzoll gezählt. Bei

gestrickten Materialien wurde die Anzahl der Maschen in der Höhe und Breite pro Quadratzoll gezählt und mit 3 multipliziert unter der Annahme, dass eine Masche aus drei Fäden besteht.

Darüber hinaus wurde die Materialdichte für alle Proben durch Ausstanzen und Wiegen von drei Kreisen mit 20 mm Durchmesser ermittelt und auf einen Quadratmeter (g m^{-2}) hochgerechnet.

6.2.6 Messung des Druckabfalls

Der Druckabfall über die Probe wurde mit einem Differenzdrucksensor (Modell Testo 440 dP, Testo SE & Co. KGaA, Deutschland) gemessen. Diese Messung wurde gemäß dem EU-Standard EN14683 für die OP-Masken-Zertifizierung bei einer Flussrate von 8 L min^{-1} durch eine Probe mit 25 mm Durchmesser durchgeführt und als Druckabfall pro Probenfläche ($4,9 \text{ cm}^2$) in Pa cm^{-2} angegeben. Aus dreimaliger Messung mit jeweils frisch eingespannter Probe wurden jeweils der Mittelwert und die Standardabweichung für jede Probe bestimmt.

6.3 Filtereffizienz verschiedener Haushaltsmaterialien

6.3.1 Abhängigkeit der Filtereffizienz von der Partikelgröße für verschiedene Materialien

Im Einklang mit der Filtertheorie (Kapitel 2.1.2) weisen die Abscheidekurven der untersuchten Materialien ein Minimum im Bereich von 50 – 500 nm auf, beispielhaft gezeigt für vier Materialien bei beiden untersuchten Anströmgeschwindigkeiten (Abbildung 46). Für die kleineren Partikel wird eine effektive Abscheidung durch Diffusion und elektrostatische Anziehung erreicht, bei größeren Partikeln durch Interzeption, Impaktion und gravitationsbedingte Abscheidung. Die resultierende Filtereffizienz hängt von der Wirksamkeit der genannten Abscheideprozesse für die jeweiligen Materialien und anderen Bedingungen, wie der Anströmgeschwindigkeit, ab. Für die weitere Diskussion werden kleine und große Partikel daher getrennt betrachtet, wobei der Größenbereich von 30 – 250 nm als „kleine Partikel“ und von 500 nm – 10 μm als „große Partikel“ definiert wird. Für die jeweiligen Bereiche wurden die Filtereffizienzwerte gemittelt.

Für kleine Partikel zeigen die Messungen mit geladenem, neutralisiertem und Umgebungsaerosol (Abbildung 47a und Abbildung A12) deutliche Unterschiede in der Filtereffizienz. Diese sind auf elektrostatische Abscheidung durch Materialien zurückzuführen, deren Fasern permanent oder vorübergehend elektrostatisch aufgeladen sind. Dabei handelt es sich meist um synthetische Materialien oder welche mit Synthetikanteil, mit Ausnahme von Baumwolle-Samt und dünner Seide. All diese Materialien weisen insgesamt hohe Filtereffizienzen auf. Detaillierte Angaben, auch zur Bestimmung des Anteils der abgeschiedenen Partikel durch elektrostatische Abscheidung, sind in Kapitel 6.3.5 aufgeführt.

Insgesamt lag nur bei vier Proben die Filtereffizienz bei kleinen Partikeln über 80%: Staubsaugerbeutel #2, OP-Maske 2, FFP2-Maske und Staubsaugerbeutel-Backupfilter. All dies sind Materialien, die speziell für die Filtration von Partikeln entwickelt wurden. Geringe Filtereffizienzen liegen dagegen bei dünnen und großporigen Materialien vor, wie Leinen, gewebten Baumwollstoffen und PU-Schaum.

6 Filtereffizienz verschiedener Haushaltsstoffe zur Verwendung in selbsthergestellten Atemmasken in Abhängigkeit unterschiedlicher Einflüsse

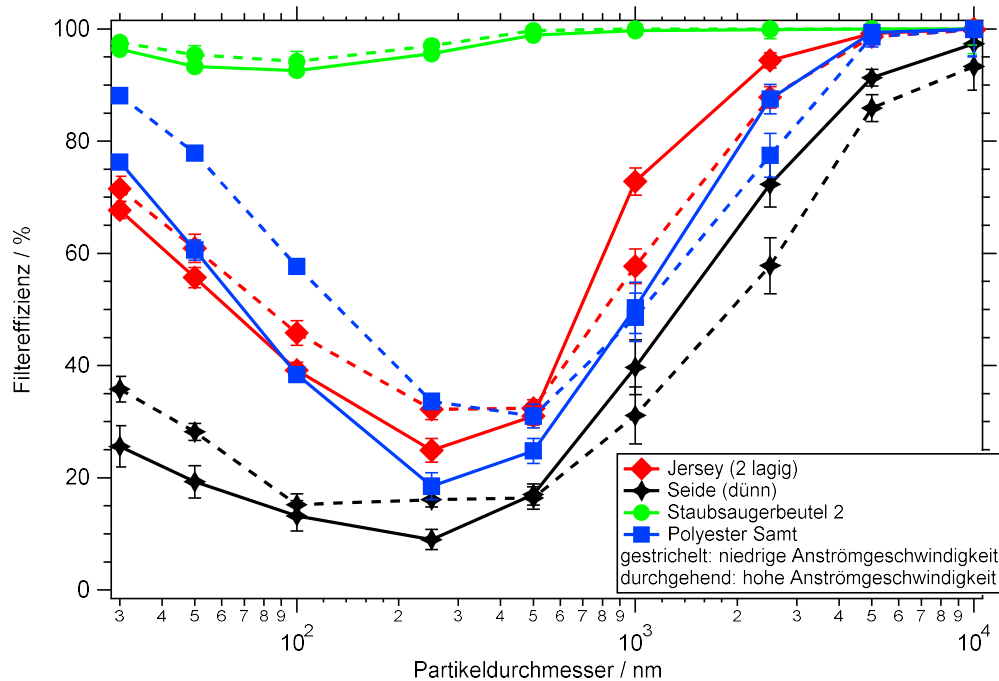


Abbildung 46: Filtereffizienz in Abhängigkeit von der Partikelgröße d_p bei zwei unterschiedlichen Anströmgeschwindigkeiten gemessen mit dem SPMS-OPC-Aufbau (Umgebungs-aerosol), beispielhaft für vier Materialien (modifiziert nach Drewnick et al., 2020).

Für große Partikel sind die Filtereffizienzen insgesamt höher als für kleine Partikel (Abbildung 47b und Abbildung A13). Vor allem für Partikel größer $5 \mu\text{m}$ lag die Filtereffizienz für die meisten Materialien nahe 100%. Insgesamt wurden für zwei Drittel der Proben Filtereffizienzen von über 50% für große Partikel erreicht, sodass sie geeignet wären für die Abscheidung großer Tropfen. Auch hier haben vor allem Materialien, die für die Partikelabscheidung konzipiert sind, die höchsten Filtereffizienzen.

Eine wichtige Eigenschaft der Materialien bei der Verwendung als Maskenmaterial ist neben der Filtereffizienz der Druckabfall, der ein Maß für den Widerstand beim Durchatmen ist. Für die untersuchten Materialien wurde eine große Bandbreite an Druckabfall-Werten gemessen (Abbildung 47c), von nahezu 200 Pa cm^{-2} für eine Matratzenhülle (Allergiebezug 1) bis zu weniger als 10 Pa cm^{-2} bei besonders durchlässigen Stoffen wie PU-Schaum und Musselin. Zum Vergleich kann die zulässige Grenze für den Druckabfall an medizinischen Masken von 40 Pa cm^{-2} dienen, gemäß DIN EN 14683. Insbesondere bei Materialien mit kleinem Druckabfall können für die Herstellung von Masken mehrere Lagen verwendet werden, wodurch eine bessere Filtereffizienz bei immer noch akzeptabler „Durchatmungsfähigkeit“ erreicht wird.

Im Folgenden wird näher auf den Einfluss verschiedener Parameter, der Anströmgeschwindigkeit, Lagenanzahl, Fadenzahl, Materialdichte, elektrostatischen Abscheidung und der Größe von Undichtigkeiten, auf die Filtereffizienz und den Druckabfall eingegangen.

6 Filtereffizienz verschiedener Haushaltsstoffe zur Verwendung in selbsthergestellten Atemmasken in Abhängigkeit unterschiedlicher Einflüsse

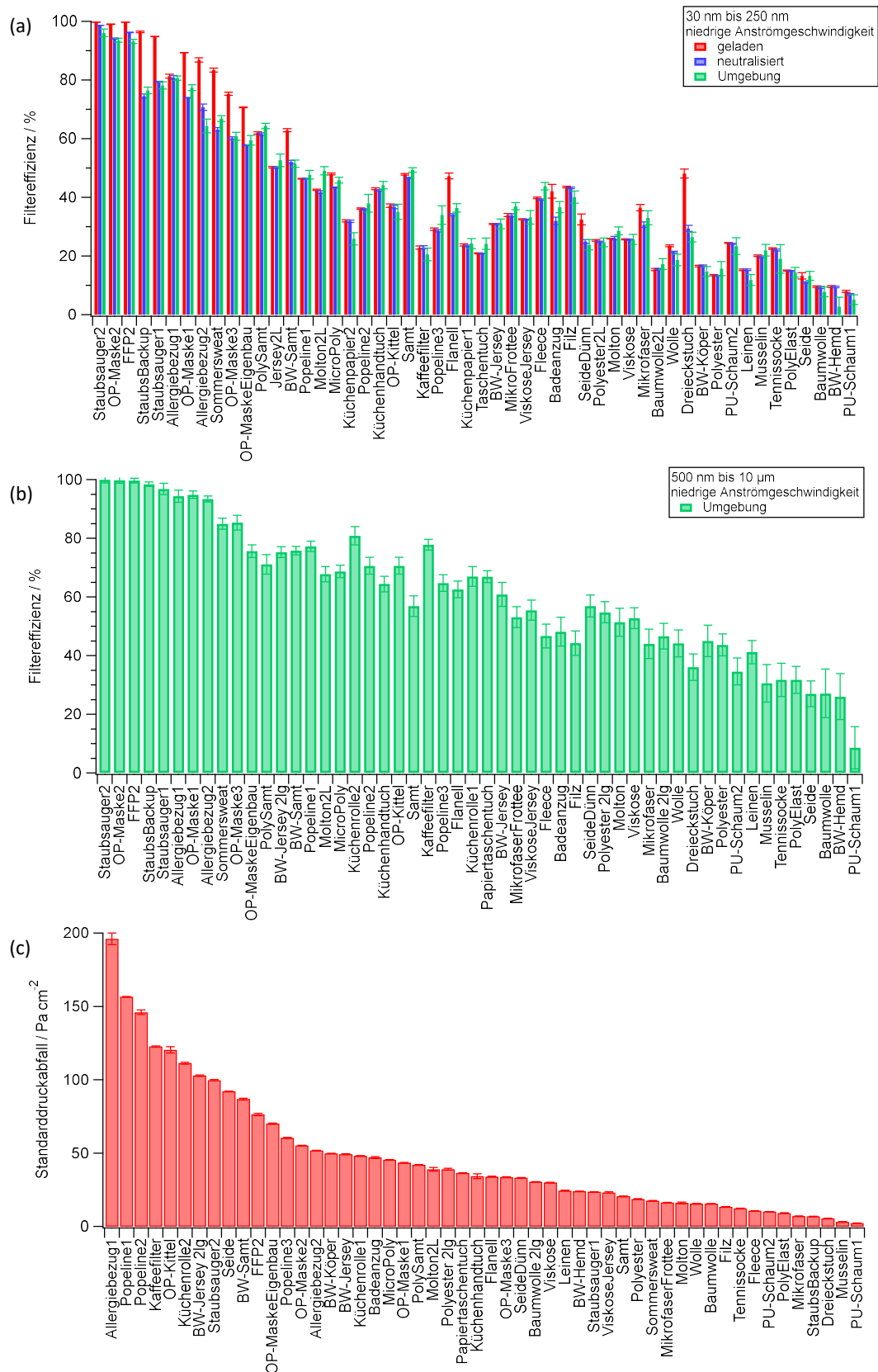


Abbildung 47: Filtereffizienz bei niedriger Anströmgeschwindigkeit für (a) kleine Partikel ($d_p = 30 - 250 \text{ nm}$) mit neutralisiertem, geladenem und Umgebungsaerosol und (b) große Partikel ($d_p = 500 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$) mit Umgebungsaerosol sowie (c) der Standarddruckabfall für alle untersuchten Materialproben. Die Werte sind in absteigender Reihenfolge sortiert nach der Filtereffizienz gemittelt über alle Partikelgrößen (modifiziert nach Drewnick et al., 2020).

6.3.2 Einfluss der Anströmgeschwindigkeit und Lagenanzahl auf die Filtereffizienz und den Druckabfall

Für vier Materialien wurde systematisch die größenabhängige Filtereffizienz bei verschiedener Anzahl an Stofflagen (von eins bis fünf Lagen, bei hoher und niedriger Anströmgeschwindigkeit) sowie für ein und zwei Stofflagen bei fünf verschiedenen Anströmgeschwindigkeiten ($2,8 - 25,4 \text{ cm s}^{-1}$) bestimmt. Für diese Messungen wurden die Materialien Baumwolle gewebt, Baumwolle-Jersey, Polyester und Molton betrachtet. Diese Materialien wurden gewählt, weil die Filtereffizienz und der Druckabfall für eine Lage ausreichend klein waren, um sinnvolle Messungen mit bis zu fünf Lagen durchführen zu können. Hierbei wurden gewebte und nicht-gewebte Materialien verwendet, die häufig für selbstgenähte Masken verwendet wurden.

Die Anströmgeschwindigkeit durch das Probenmaterial wirkt sich sowohl auf den Druckabfall als auch die Filtereffizienz aus. Mit zunehmender Anströmgeschwindigkeit steigt der Druckabfall, weshalb das schnellere Atmen durch Masken anstrengender ist. Die Messergebnisse für zweilagige Proben bei fünf verschiedenen Anströmgeschwindigkeiten sind in Abbildung 48a gezeigt. Die Form der hierbei erhaltenen Kurven kann mit einer Potenzfunktion beschrieben werden (Gleichung 6-4) mit $\Delta p(v_f)$ dem Druckabfall (in Pa) bei der Anströmgeschwindigkeit v_f , $A_{\Delta p}$ einem Skalierungsfaktor für die Geschwindigkeitsabhängigkeit (in Pa) und s dem Exponenten, der wiedergibt, wie stark sich der Anstieg in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit ändert.

$$\Delta p(v_f) = \Delta p(0) + A_{\Delta p} \cdot v_f^s \quad 6-4$$

Die Werte für s liegen im Bereich größer 1 bis maximal 1,22. Lediglich für Baumwolle-Jersey, mit abflachender Kurve bei zunehmender Anströmgeschwindigkeit, liegt der Wert für s bei 0,8. Dies ist vermutlich auf das Aufweiten der Maschen bei hohen Flussraten zurückzuführen.

Der Einfluss der Anströmgeschwindigkeit auf die Filtereffizienz hängt von der Partikelgröße und den damit verbundenen relevanten Abscheideprozessen ab. Für kleine Partikel ($d_p < 250 \text{ nm}$) nimmt die Filtereffizienz mit zunehmender Anströmgeschwindigkeit ab, da die Diffusion und elektrostatische Abscheidung durch verminderte Aufenthaltszeit im Material reduziert wird (Abbildung 48b). Bei großen Partikeln ($d_p > 2,5 \mu\text{m}$) dagegen nimmt die Filtereffizienz mit zunehmender Anströmgeschwindigkeit zu, da hierbei die Abscheidung durch Impaktion effektiver wird (Abbildung 48d). Partikel mittlerer Größe werden wenig beeinflusst, da die Zunahme der Impaktion durch die Abnahme der Diffusion und elektrostatischen Abscheidung weitgehend aufgehoben wird (Abbildung 48c). Die Filtereffizienz $FE(v_f)$ abhängig von der Anströmgeschwindigkeit v_f kann gut über eine exponentielle Funktion mit asymptotischem Verhalten bei hohen Anströmgeschwindigkeiten beschrieben werden (Gleichung 6-5).

$$FE(v_f) = FE_{asym} + A_{FE} \cdot \exp\left(-\frac{v_f}{\tau}\right) \quad 6-5$$

Dabei entspricht FE_{asym} der asymptotischen Filtereffizienz in % für sehr große Anströmgeschwindigkeiten, A_{FE} dem Ausmaß und τ der Stärke der Filtereffizienzabhängigkeit von der Anströmgeschwindigkeit.

6 Filtereffizienz verschiedener Haushaltsstoffe zur Verwendung in selbsthergestellten Atemmasken in Abhängigkeit unterschiedlicher Einflüsse

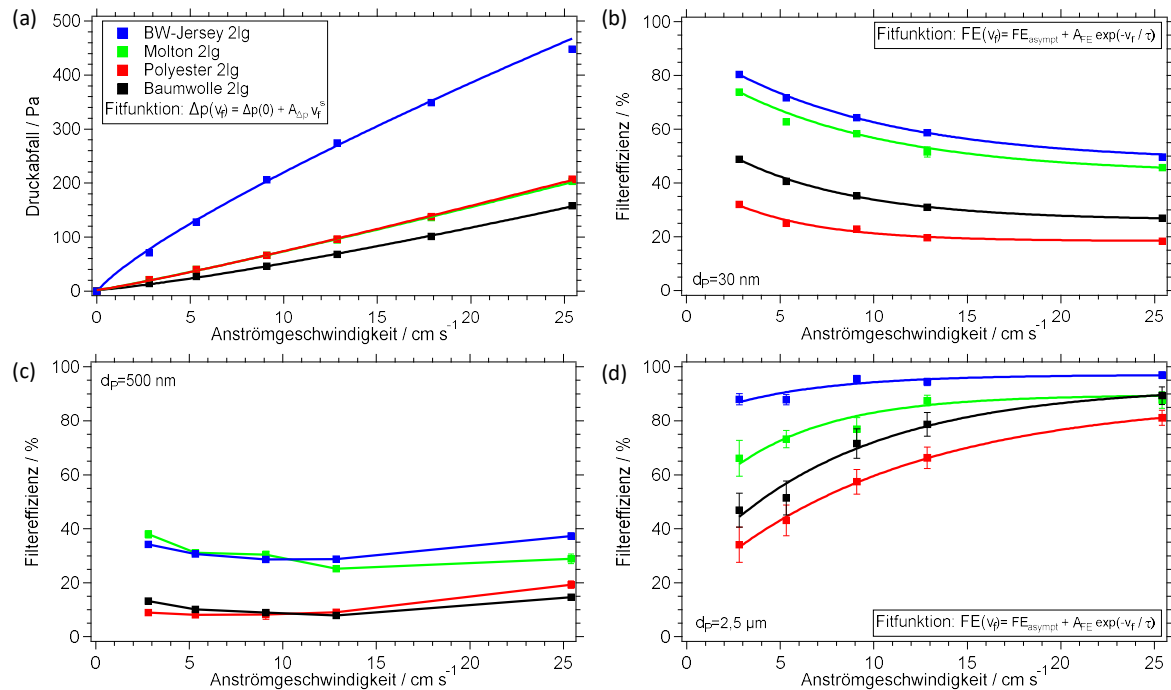


Abbildung 48: Abhängigkeit des (a) Druckabfalls und (b-d) der Filtereffizienz bei verschiedenen Partikelgrößen (30 nm und 500 nm für neutralisiertes Aerosol, 2,5 μm für Umgebungsaerosol) von der Anströmgeschwindigkeit für Baumwolle-Jersey, Molton, Polyester und Baumwolle gewebt, jeweils 2-lagig (modifiziert nach Drewnick et al., 2020).

Für kleine Partikel ($d_p < 250 \text{ nm}$) nimmt die Filtereffizienz mit zunehmender Anströmgeschwindigkeit asymptotisch ab und A_{FE} ist positiv. Für große Partikel ($> 2,5 \mu\text{m}$) ist es umgekehrt und die Filtereffizienz nähert sich mit zunehmender Anströmgeschwindigkeit asymptotisch 100% an. Das bedeutet, dass beim Husten oder Niesen entstehende große Partikel mit hoher Anströmgeschwindigkeit besonders effektiv abgeschieden werden. Für Partikel im Übergangsbereich nimmt die Filtereffizienz mit zunehmendem v_f zunächst schwach ab und dann wieder leicht zu. Das Minimum hängt dabei von der Partikelgröße ab und verschiebt sich bei größeren Partikeln zu kleineren Anströmgeschwindigkeiten v_f .

Für die Abhängigkeit des Druckabfalls und der Filtereffizienz von der Lagenanzahl der Materialien wurden einfache Zusammenhänge gefunden, die im Einklang mit der Filtertheorie stehen. Der Druckabfall ist linear abhängig von der Lagenanzahl n (Gleichung 6-6), jedoch verläuft die angepasste Gerade nicht für alle Materialien durch den Ursprung (Abbildung 49a).

$$\Delta p(n) = \Delta p(0) + b \cdot n \quad 6-6$$

$\Delta p(n)$ ist der Druckabfall abhängig von der Lagenanzahl n , $\Delta p(0)$ der theoretische Druckabfall bei null Lagen und b die Steigung des Druckabfalls mit zunehmender Lagenanzahl.

In Bezug auf die Filtereffizienz wurde gefunden, dass die Transmission T über eine Potenzfunktion mit der Lagenanzahl n zusammenhängt (Abbildung 49b)

$$T(n) = T(1)^n, \quad 6-7$$

mit $T(1)$ der Transmission durch eine einzelne Stofflage.

6 Filtereffizienz verschiedener Haushaltsstoffe zur Verwendung in selbsthergestellten Atemmasken in Abhängigkeit unterschiedlicher Einflüsse

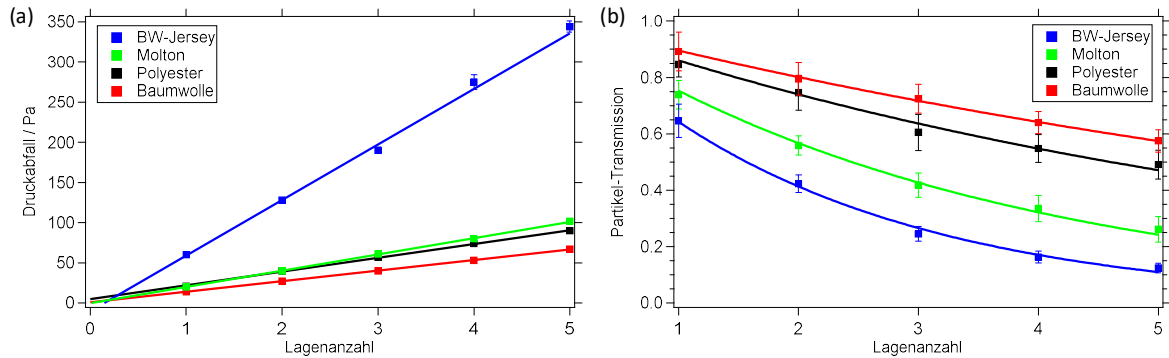


Abbildung 49: Abhängigkeit des (a) Druckabfalls und (b) der Transmission von der Lagenanzahl bei 1 μm Partikelgröße bei niedriger Anströmgeschwindigkeit für Umgebungsaerosol für Baumwolle-Jersey, Molton, Polyester und Baumwolle gewebt (modifiziert nach Drewnick et al., 2020).

Der Gesamt-Druckabfall Δp_{Ges} einer mehrlagigen Maske berechnet sich über Addition der Druckabfälle Δp_{L_i} der einzelnen Lagen L_i und die Filtereffizienz FE_{Ges} über die Multiplikation der einzelnen Transmissionen T_{L_i} , gemäß Gleichungen 6-8 und 6-9.

$$\Delta p_{Ges} = \Delta p_{L1} + \Delta p_{L2} + \dots \quad 6-8$$

$$FE_{Ges} = 1 - (T_{L1} \cdot T_{L2} \cdot \dots) \quad 6-9$$

Daraus ergibt sich allgemein, dass einzelne Lagen einer mehrlagigen Maske separat betrachtet werden können und somit der Druckabfall und die Filtereffizienz für beliebige Materialkombinationen berechnet werden können und sich daher die Messungen solcher Kombinationen erübrigt.

6.3.3 Beurteilung der Güte eines Filtermaterials anhand des Filterqualitätsfaktors

Um beurteilen zu können, wie gut sich ein Material als Filtermaterial eignet, kann der Filterqualitätsfaktors QF (Gleichung 6-10) herangezogen werden (Hinds, 1999; Huang et al., 2013). Dieser berücksichtigt sowohl die Filtereffizienz als auch den Druckabfall, die beide aber entgegengesetzt von der Anzahl der Lagen abhängig sind. Der Qualitätsfaktor QF wurde für kleine ($d_p = 30 - 250 \text{ nm}$) und große Partikel ($d_p = 500 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$) bei niedriger ($v_f = 5,3 \text{ cm s}^{-1}$, Abbildung 50) und hoher ($v_f = 12,9 \text{ cm s}^{-1}$, Abbildung A14) Anströmgeschwindigkeit berechnet.

$$QF = \frac{\ln\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta p} \quad 6-10$$

Im Vergleich zur Sortierung nach der Filtereffizienz ergibt sich bei der Sortierung nach dem Qualitätsfaktor eine andere Reihenfolge der Materialien (Abbildung 50). Hier sind einige Materialien mit niedrigem Druckabfall in der Reihenfolge nach vorn verschoben, beispielsweise flauschige Materialien wie Sommersweat, Samt und Musselin. Bei diesen Materialien können die Filtereffizienzen durch Verwendung mehrerer Lagen verbessert werden, ohne dass der Gesamt-Druckabfall zu hoch wird. Gleichzeitig haben Materialien mit hoher Filtereffizienz, aber auch sehr hohem Druckabfall, eher kleine Qualitätsfaktor-Werte, darunter sehr dichte Proben wie Popeline, Seide und Kaffeefilter.

Als anschauliches Maß für die Eignung eines Filtermaterials wurde die Filtereffizienz für einen hypothetischen Filter mit einer Anzahl von Lagen berechnet, sodass der gleiche Druckabfall wie bei OP-Maske 1 erreicht wird (Abbildung A15). Durch die höhere Lagenanzahl können mit einigen

6 Filtereffizienz verschiedener Haushaltsstoffe zur Verwendung in selbsthergestellten Atemmasken in Abhängigkeit unterschiedlicher Einflüsse

Materialien vergleichbare und auch höhere Filtereffizienzen erreicht werden als mit der OP-Maske 1. Für Materialien mit sehr kleinem Druckabfall sind jedoch bis zu 19 Lagen notwendig, wie beim Musselin oder PU-Schaum, was schlecht handhabbare Masken ergeben würde. Insgesamt erreichen in dieser Rechnung für kleine Partikel etwa ein Viertel der Materialien eine Filtereffizienz von mindestens 80% und für große Partikel etwa zwei Drittel der Materialien. Dabei haben vor allem Materialien, die als Partikelfilter konzipiert wurden oder sehr flauschig sind, wie Sommersweat, Fleece, Filz und Samt, hohe Filtereffizienzen.

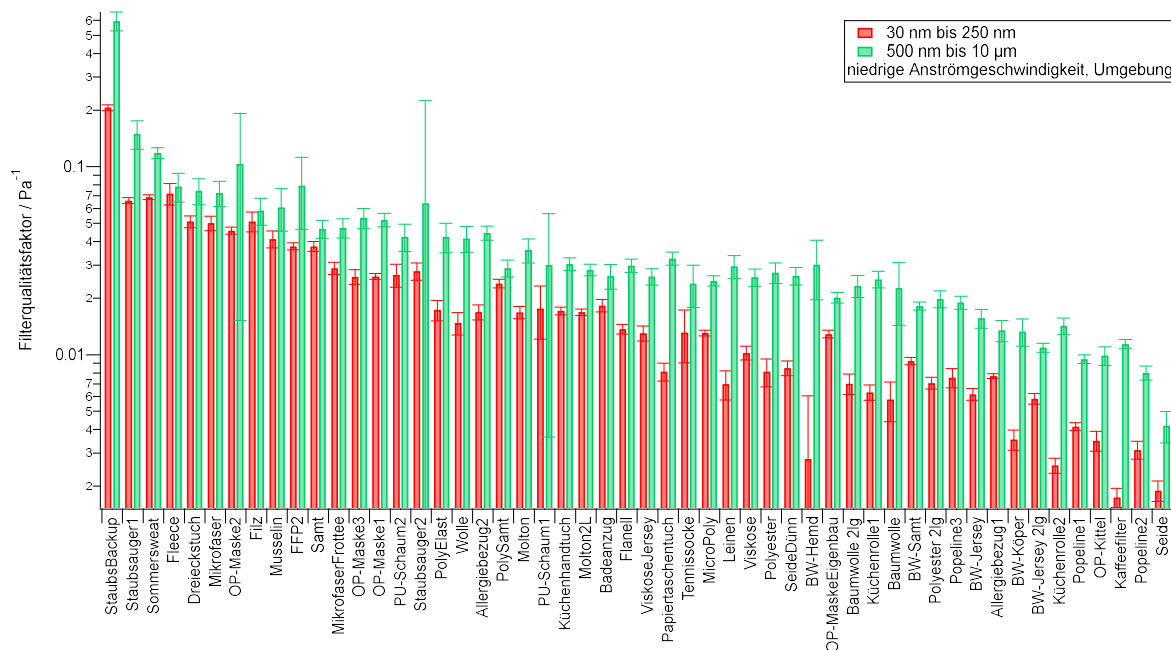


Abbildung 50: Filterqualitätsfaktor gemittelt für kleine ($d_p = 30 - 250 \text{ nm}$, rote Balken) und große ($d_p = 500 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$, grüne Balken) Partikel für Umgebungsaerosol bei niedriger Anströmgeschwindigkeit (modifiziert nach Drewnick et al., 2020).

6.3.4 Einfluss der Fadenzahl und Materialdichte auf die Filtereffizienz

Für die Filtereffizienz bzw. den Filterqualitätsfaktor wurde kein Zusammenhang mit der Fadenzahl gefunden (Abbildung A16 bis Abbildung A18). Bei höherer Fadenzahl werden die Fäden feiner, mit feineren Poren im Material, die zu einer besseren Abscheidung führen. Gleichzeitig wird der Stoff dünner, sodass dieser Effekt wieder aufgehoben wird und deshalb vermutlich kein systematischer Zusammenhang beobachtet wurde.

Auch bei der Materialdichte wurde für große Partikel kein Zusammenhang mit der Filtereffizienz bzw. dem Filterqualitätsfaktor gefunden. Bei kleinen Partikeln nimmt die Filtereffizienz, aber nicht der Filterqualitätsfaktor, mit höherer Materialdichte zu, wenn nur textile Materialien betrachtet werden. Dies ist dadurch zu erklären, dass zunehmende Materialdichte mit zunehmender Materialdicke verbunden ist, sodass es sowohl zu einer längeren Aufenthaltszeit der Partikel im Material kommt, was zu verbesserter Abscheidung führt, als auch zu einem höheren Druckabfall.

6.3.5 Einfluss der elektrostatischen Abscheidung auf die Filtereffizienz

Bei einigen Materialien wird der Effekt der elektrostatischen Abscheidung für eine verbesserte Filtration kleiner Partikel ausgenutzt, wie bei OP-Masken oder Staubsaugerbeuteln, indem permanent elektrostatisch geladene Fasern für das Filtermaterial verwendet werden. Im Rahmen

unserer systematischen Untersuchungen wurde bestimmt, welcher Anteil der Abscheidung kleiner Partikel auf Diffusion und welcher auf elektrostatische Abscheidung zurückzuführen ist. Hierfür wurde die Filtereffizienz mit vollständig geladenen ($FE_{geladen}$) und neutralisierten Aerosolpartikeln ($FE_{neutral}$) bestimmt. Die Filtereffizienz durch Diffusion FE_{Diff} und elektrostatische Abscheidung FE_{EA} wurde für die jeweilige Partikelgröße über den Anteil geladener Partikel im Ladungsgleichgewicht $X_{ch}(d_p)$, gemäß der Gleichungen 6-11 und 6-12, berechnet. Daraus wurde der Beitrag der elektrostatischen Abscheidung als Verhältnis FE_{EA} zu FE_{Diff} für 30 – 100 nm große Partikel bei niedriger und hoher Anströmgeschwindigkeit berechnet und gemittelt (Abbildung 51).

$$FE_{Diff} = \frac{FE_{neutral} - X_{ch}(d_p) \cdot FE_{geladen}}{1 - X_{ch}(d_p)} \quad 6-11$$

$$FE_{EA} = \frac{FE_{geladen} - FE_{Diff}}{1 - FE_{Diff}} \quad 6-12$$

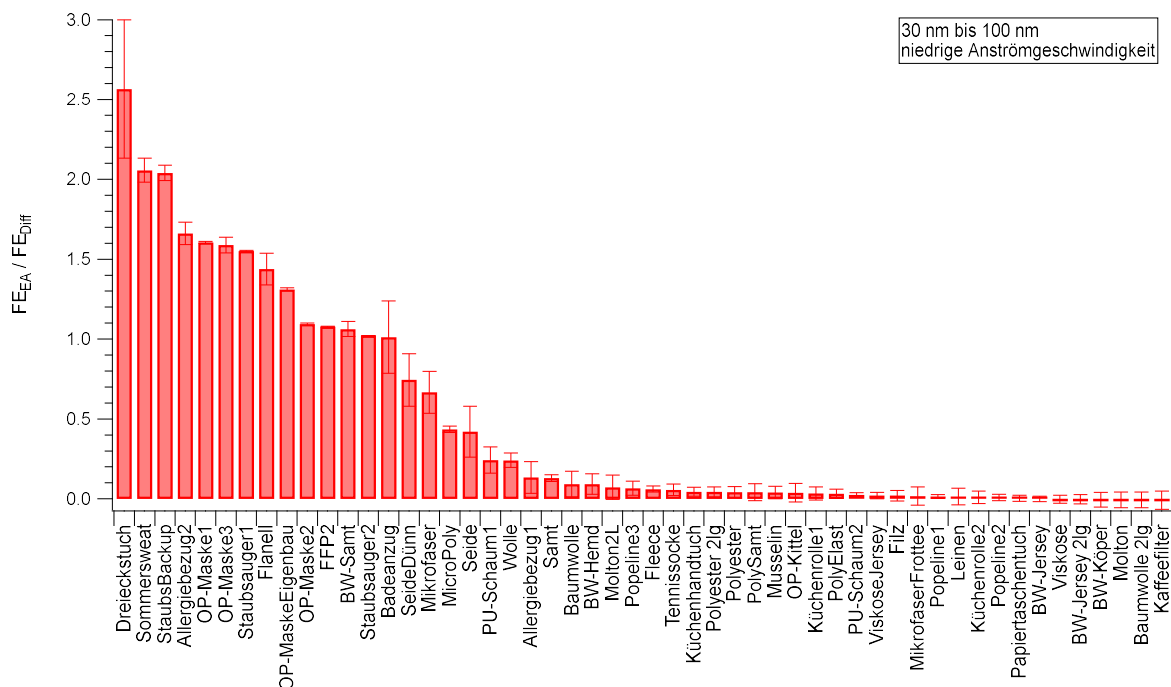


Abbildung 51: Verhältnis der Filtereffizienzen aufgrund elektrostatischer Abscheidung FE_{EA} zur der aufgrund von Diffusion FE_{Diff} für Partikel bis 100 nm Durchmesser bei niedriger Anströmgeschwindigkeit (modifiziert nach Drewnick et al., 2020).

Für insgesamt 14 Materialien ist der Anteil FE_{EA} mindestens so hoch wie FE_{Diff} . Dazu gehören Materialien, die als Partikelfilter eingesetzt werden, wie OP-Masken und Staubsaugerbeutel, aber auch Materialien wie Sweatshirt und Flanell. Auch bei synthetischen Materialien, vereinzelt auch Naturfasern, wie Seide, Wolle und Baumwoll-Samt, liegt ein deutlicher Anteil elektrostatischer Abscheidung an der gesamten Abscheidung der Partikel vor, jedoch geringer als der durch Diffusion. Da in der Regel bei Naturfaser-Materialien kaum oder keine elektrostatische Abscheidung beobachtet wurde, waren vermutlich die zuvor genannten synthetischen und einzelnen Naturfaser-Materialien nur temporär durch die Handhabung während der Messungen elektrostatisch aufgeladen.

6.3.6 Einfluss des Sitzes der Masken auf die Filtereffizienz

Beim Tragen von Masken im Alltag ist davon auszugehen, dass sie meist nicht perfekt sitzen, d. h. dass sie nicht vollständig dicht am Gesicht anliegen und dadurch ungefilterte Luft an der Maske vorbei gelangt. Um den Einfluss von solchen Undichtigkeiten zu untersuchen, wurde die Filtereffizienz für zwei Proben mit definierten Lochgrößen bestimmt. Als Proben wurde Baumwoll-Samt und die OP-Maske 4 (in den bisherigen Messungen nicht verwendet) gewählt, da sie beide eine hohe Filtereffizienz und eine gute Formstabilität besitzen, dabei aber deutlich unterschiedliche Druckabfälle aufweisen. Die Formstabilität ist bei diesen Messungen wichtig, um zu verhindern, dass die Löcher bei den Messungen ausfransen. Die Messungen wurden bei einer Anströmgeschwindigkeit von $5,3 \text{ cm s}^{-1}$ und mit drei unterschiedlichen Lochflächen von 0,5%, 1% und 2% von der Gesamtfilterfläche, bestehend aus jeweils drei ausgestanzten Löchern, sowie mit intakter Probe (ohne Loch) durchgeführt. Zusätzlich wurden Messungen mit den drei Lochflächen bei Volumenflussraten durchgeführt, die zu dem gleichen Druckabfall führen wie eine Volumenflussrate von $5,3 \text{ cm s}^{-1}$ bei intakter Probe, unter der Annahme, dass die Anströmgeschwindigkeit durch das Material gleich ist wie bei der intakten Probe und der zusätzliche Fluss über die Löcher entweicht. Die relative Filtereffizienz, also der Einfluss der Leckagen auf die Filtereffizienz, wurde über eine Normierung der Filtereffizienzen der gelochten zu der intakten Probe berechnet.

Für Partikel kleiner $2,5 \mu\text{m}$ wurde eine Abnahme der Filtereffizienz bei 1% Lochfläche um 50% und bei 2% Lochfläche um etwa zwei Drittel beobachtet (Abbildung 52). Für $10 \mu\text{m}$ große Partikel war die Verschlechterung geringer mit 25 – 40% Reduktion bei 1% Lochfläche und 50% bei 2% Lochfläche, vermutlich, weil die großen Partikel dem Luftstromverlauf durch die Löcher schlechter folgen können und auf dem Maskenmaterial impaktieren. Beim Baumwoll-Samt nimmt die Filtereffizienz durch Löcher stärker ab als bei der OP-Maske, da der Druckabfall durch den Samtstoff größer ist, sodass folglich ein größerer Luftstromanteil bevorzugt durch die Löcher als durch das Filtermaterial strömt.

Aus dieser einfachen Messung geht deutlich hervor, dass bereits kleine Löcher bzw. Undichtigkeiten am Maskenrand mit einem Flächenanteil von nur 1% der Filterfläche zu einer maßgeblichen Verschlechterung der Filtereffizienz führen. Für große Partikel fällt die Verminderung der Filtereffizienz geringer aus, da sie aufgrund ihrer Größe und bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten, wie etwa beim Husten und Niesen, in der Maske impaktieren. Diese Messungen zeigen, dass ein guter Sitz der Maske einen bedeutenden Einfluss auf die Filtereffizienz der Maske hat. Folglich sollte beachtet werden, dass die Größe und Form der Maske zum Träger passen. Dabei können FFP2-Masken, mit ihrer enger anliegenden Passform, gegenüber den gefalteten OP-Masken einen besseren Abschluss am Gesicht bieten.

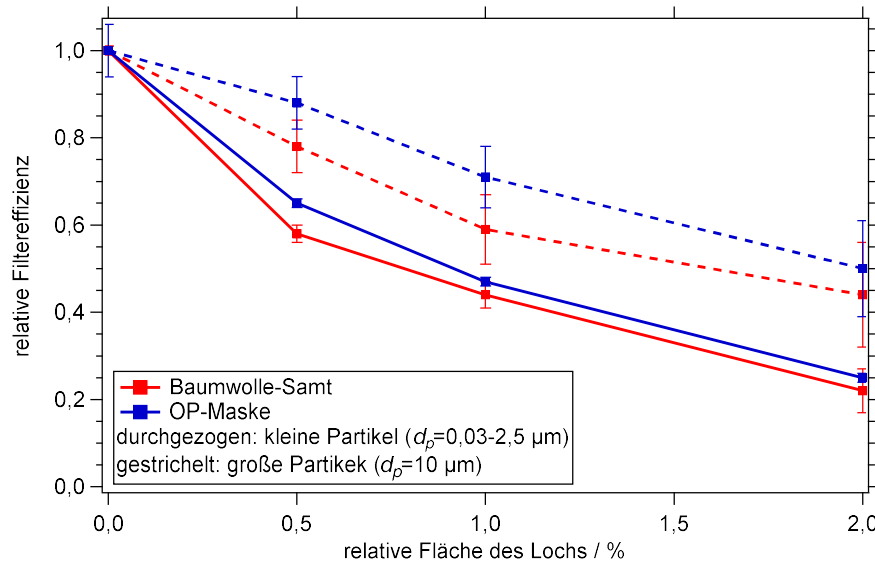


Abbildung 52: Filtereffizienz für Baumwolle-Samt und OP-Maske 4 abhängig von der relativen Lochfläche, normiert auf die Filtereffizienz der intakten Probe für Partikel kleiner 2,5 µm Durchmesser und für 10 µm-große Partikel. Messwerte für neutralisiertes und Umgebungsaerosol wurden, wo möglich, gemittelt (modifiziert nach Drewnick et al., 2020).

6.4 Diskussion und Einordnung der Messergebnisse

Für insgesamt 48 Proben, darunter diverse Haushaltsmaterialien sowie kommerzielle Masken, wurde die größenabhängige Filtereffizienz ($d_p = 30 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$) und der Druckabfall beim Durchströmen des Materials bestimmt. In systematischen Messungen wurden diese Eigenschaften in Abhängigkeit von der Lagenanzahl, der Anströmgeschwindigkeit, der Lochfläche in der Probe und der elektrostatischen Ladung der Partikel untersucht. Hierbei wurde eine große Bandbreite an Filtereffizienzen für die untersuchten Proben beobachtet.

Bei einigen Studien wurden für Stoffmasken im Vergleich zu den kommerziell erhältlichen KN95- und N95-Masken ähnlich hohe oder sogar höhere Filtereffizienzen gemessen (Konda et al., 2020; Lustig et al., 2020). Dies ist im Widerspruch zu Beobachtungen aus anderen Studien, in welchen die Filtereffizienz von OP-Masken und den erwähnten KN95- und N95-Masken von Stoffmasken nicht erreicht werden (Freitag et al., 2022; Rengasamy et al., 2010; Shakya et al., 2017; Zangmeister et al., 2020). Unsere Beobachtungen stimmen mit denen aus den Messungen der zweiten Gruppe überein. Von Lustig et al. (2020) wurden Nanopartikel, zur Simulation von Viren, in einer Flüssigkeit mit einem Aerosolgenerator vernebelt und die Abscheidung dieses Aerosols untersucht. Bei diesem Ansatz befanden sich die Nanopartikel in Flüssigkeitstropfen, die mit 10–20 µm Durchmesser deutlich größer waren als die Nanopartikel, sodass die gute Abscheideeffizienz für die Tröpfchen gilt und nicht für die Nanopartikel.

Im Einklang mit der Filtrationstheorie lag das Minimum der in der hier vorliegenden Arbeit bestimmten Abscheidekurven bei einer Partikelgröße von 50–500 nm, mit höheren Abscheideeffizienzen bei kleineren und größeren Partikeln. Dies wurde auch in anderen Untersuchungen beobachtet mit einem ähnlichen Bereich für das Minimum der Abscheidekurve (Pan et al., 2021; Zangmeister et al., 2020). Widersprüchlich sind hierbei die Beobachtungen von Konda et al. (2020), wo für eine N95-Maske die Abscheideeffizienz für Partikel mit Durchmessern kleiner 80 nm eine mit dem Partikeldurchmesser abnehmende Abscheideeffizienz beobachtet wurde.

Filtereffizienzen zwischen 40 – 80% für Aerosolpartikel im Bereich von 30 nm – 2,5 µm wurden von Shakya et al. (2017) beobachtet. Für polydisperse Aerosolpartikel im Durchmesserbereich von 20 nm – 1 µm wurden für verschiedene Materialien Filtereffizienzen von 10 – 60% beobachtet (Rengasamy et al., 2010). Zusammen mit höheren Filtereffizienzen für OP-Masken stimmen diese Beobachtungen mit den hier vorgestellten Ergebnissen überein.

Einen wichtigen Beitrag zu hohen Abscheideeffizienzen, insbesondere für kleine Partikel, liefern elektrostatisch geladene Fasern, wie sie bei OP-Masken verwendet werden. Auch beim Staubsaugerbeutel, der zur Filtration von Partikeln konzipiert ist, ist die elektrostatische Abscheidung kleiner Partikel mindestens so hoch wie die Abscheidung durch Diffusion. Die Untersuchungen von Freitag et al. (2022) zeigen ebenfalls, dass elektrostatisch geladene Materialien im Vergleich zu wenig oder ungeladenen Stoffen Partikel ($d_p = 0,02 - 3 \mu\text{m}$) am effizientesten abscheiden.

Maßgeblich für die Schutzwirkung von Masken ist ihr anliegender Sitz im Gesicht, möglichst ohne Undichtigkeiten. Untersuchungen zeigen, dass durch Löcher die Filtereffizienz auf unter 20% abnehmen kann. Dabei ist die Verschlechterung der Filtereffizienz bei gleicher Lochgröße für Materialien mit kleinerem Druckabfall geringer, da durch einen hohen Druckabfall der Luftstrom vermehrt durch die Löcher entweicht (Freitag et al., 2022; Lai et al., 2012). Dies ist in Übereinstimmung mit den vorgestellten Ergebnissen, wo bereits bei Löchern mit einer Größe von 2% der Filterfläche eine Verschlechterung der Filtereffizienz um 50 – 80% abhängig von der Partikelgröße beobachtet wurde. Damit sind bei der Wahl der Masken solche mit einstellbaren Nasenbügeln zu bevorzugen, durch die die Maske optimal am Gesicht anliegt. Weiterhin liegen Masken mit einem 2-teiligen, besser noch mit 3-teiligen, Faltdesign meist besser und dichter am Gesicht an als die gefalteten OP-Masken.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden im Themengebiet „Aerosole und Gesundheit“ drei unterschiedliche Thematiken behandelt: die Verbesserung der Probenahme quellspezifischer Emissionen, die Charakterisierung von Kochemissionen als eine gesundheitsrelevante Aerosolart und der persönliche Schutz vor Aerosolpartikeln mit Schwerpunkt auf Virenübertragung. Je nach Fokus lagen die analytischen Schwerpunkte unterschiedlich in Bezug auf die Untersuchung der chemischen und physikalischen Aerosoleigenschaften, zumeist unter Einbezug des mobilen Aerosolforschungslabors MoLa.

Zur Beprobung und Sammlung von Emissionen in komplexen Umgebungen wurde der AERTRACC-Sammler (*AERosol and TRACe gas Collector*) für den Betrieb in MoLa entwickelt. Dieser ermöglicht, Emissionen verschiedener Quellen oder unterschiedliche Aerosolarten automatisiert getrennt auf separaten Probenträgern zu sammeln. Hiermit soll eine einfachere Zuordnung identifizierter Substanzen zu entsprechenden Quellen ermöglicht werden. Die Trennung der Aerosole wird durch Verwendung der online-Daten der MoLa-Messinstrumente erzielt. Zunächst werden für die einzelnen Aerosolarten individuelle Sammelbedingungen definiert, die aus einer Kombination von Grenzwerten für MoLa-Messgrößen, z. B. der Partikelanzahlkonzentration, der BC-Massenkonzentration und der Windrichtung bestehen. Diese werden kontinuierlich mit den Echtzeit-Messdaten abgeglichen und der Sammelvorgang, je nach Ergebnis des Vergleichs, automatisch gesteuert. Da die Flussrate durch den MoLa-Einlass zu den Messgeräten höher ist als durch den AERTRACC-Einlass, wird das Aerosol von den online-Instrumenten analysiert, bevor es den Sammler erreicht. Eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz von AERTRACC sind Kenntnisse über die verschiedenen Aerosolarten aus vorangehenden Messungen, um geeignete Sammelbedingungen zu definieren. Bis zu vier unterschiedliche Aerosolarten können parallel gesammelt werden. Als Sammelmedium für die Partikel- und Gasphase des Aerosols wurden Filter, aus Quarz oder PTFE, und Thermodesorptionsröhrchen, gefüllt mit zwei verschiedenen Adsorbenten, verwendet, die anschließend mithilfe des Iodid-CIMS mit vorausgehender thermischer Desorption analysiert wurden.

Im Rahmen einer Feldmessung konnte der erfolgreiche Einsatz des Sammlers demonstriert werden. Dabei wurden durch passende Wahl der Sammelbedingungen Pizzaofenemissionen separat vom Hintergrundaerosol gesammelt. Anhand der CIMS-Analyse wurden hierbei die Verhältnisse der Signalintensität identifizierter Ionen aus den Pizzaofen- zu der aus den Hintergrundproben bestimmt. Dabei war für die Filterproben das Verhältnis für Ionen, die den Pizzaofenemissionen zugeordnet wurden, für einige Substanzen bei bis zu 92, d. h. sie lagen in 92-fach höherer Menge auf den Pizzaofenfiltern vor. Folglich wurden die Pizzaofenemissionen vorrangig auf den dazugehörigen Filtern gesammelt mit einer Trennschärfe von mindestens 92:1 zum Hintergrundaerosol. Bei den Thermodesorptionsröhrchen konnte keine eindeutige Trennung festgestellt werden, da die identifizierten Substanzen wenig spezifisch für die Pizzaofenemissionen waren, anders als bei den Filterproben, wo unter anderem Levoglukosan als Marker für Biomasseverbrennung identifiziert wurde.

In einer nachträglichen Analyse der Feldmessung wurden die Resultate aus unterschiedlichen, hypothetischen Sammelbedingungen miteinander verglichen. Neben den gewählten Sammelbedingungen, einer Kombination aus OPC-Partikelanzahlkonzentration und Windrichtung, wurden auch andere, z. T. simplere Sammelbedingungen, hierzu verwendet. Die Windrichtung als alleiniges Sammelkriterium führte zu einer schlechteren Trennung, d. h. einem kleineren Verhältnis der mittleren Konzentrationen von Quell- zu Hintergrundaerosol verschiedener Messgrößen.

Dagegen wird durch Verwendung von zusätzlichen Parametern als Sammelkriterium, wie der OPC-Partikelanzahlkonzentration bei der Feldmessung, eine bessere Trennung der Aerosole erzielt, die umso schärfer wird, je spezifischer die Sammelbedingungen definiert werden können.

Bei zukünftigen Messungen sollte der AERTRACC-Sammler in komplexeren Umgebungen mit mehr als zwei verschiedenen Aerosoltypen eingesetzt werden, um die Möglichkeiten des Sammlers weiter zu charakterisieren. Darüber hinaus besteht, je nach Fragestellung, die Möglichkeit, die gesammelten Proben mit anderen Analysemethoden als dem CIMS zu untersuchen, um andere Informationen über die Aerosolzusammensetzung zu erhalten. Die Thermodesorptionsröhrchen könnten mit anderen Analysemethoden in Kombination mit der thermischen Desorption als Probenzuführungsmethode, wie TD-GC-MS, analysiert werden. Für Filteranalysen steht dagegen eine große Bandbreite an Analysemethoden zur Verfügung. Eine sinnvolle Ergänzung für den Aufbau des Sammlers wäre der Einbau von Massenflussreglern für jeden der vier Sammelstränge, sodass die Flussraten durchgehend kontrolliert und einfach angepasst werden können, um die gesammelte Aerosolmenge auf den Sammelmedien genauer kontrollieren zu können. Im aktuellen Aufbau werden die Flussraten vor der Probenahme eingestellt und können während der Messungen bzw. der Sammelvorgänge nicht überprüft werden.

Eine der wichtigsten Quellen für Innenraumaerosole ist das Kochen und aufgrund der langen Aufenthaltszeiten in Innenräumen ein relevanter Aerosoltyp bezüglich der Gesundheit. In dieser Arbeit wurden Kochemissionen in Rahmen von Labor- und atmosphärischen Messungen im Hinblick auf physikalische und chemische Eigenschaften hin charakterisiert. Für eine Labormessreihe wurde ein systematischer Ansatz gewählt, in welchem die Zubereitung verschiedener Gerichte mit unterschiedlichen Zubereitungsarten und Zutaten durch eine Vielzahl an online-Messgeräten untersucht wurde. Ergänzend wurden während der Zubereitung Filterproben gesammelt, die im Anschluss mit dem Iodid-CIMS untersucht wurden, um mögliche Marker für die AMS-Analyse zu identifizieren. Darüber hinaus wurden Kochemissionen von zwei Weihnachtsmärkten, in Bingen und Ingelheim, untersucht.

Als relevante Messgrößen, für die während der Zubereitung der Gerichte Konzentrationszunahmen beobachtet wurden, wurden die CPC- und OPC-Partikelanzahlkonzentrationen sowie die Massenkonzentration von Ruß (BC), polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), Organik und PM₁ identifiziert. Bei der detaillierten Untersuchung der Emissionsdynamik während der Zubereitung aller Gerichte wurden zwei Systematiken bezüglich der Konzentrationszunahme beobachtet. Die Konzentrationen nahmen kontinuierlich mit zunehmender Kochdauer, und daraus folgend mit zunehmender Temperatur des Garguts, zu. Die Konzentrationen von BC und PAK nahmen meist erst gegen Ende der Zubereitung bzw. nur bei Gerichten mit hohen Zubereitungstemperaturen wie beim Grillen zu, da die Bildung dieser Substanzen höhere Temperaturen erfordert. Weiterhin wurden auch kurzzeitige Konzentrationszu- und -abnahmen in Zusammenhang mit unterschiedlichen Kochaktivitäten beobachtet, wie dem Wenden des Garguts, dem Öffnen des Ofens oder dem Kippen der Pfanne. Grund für die Zunahmen ist jeweils vermutlich, dass heiße Bereiche des Garguts durch Rühren oder ähnliche Aktivitäten an die Oberfläche gelangen, wodurch verschiedene Substanzen einfacher verdampfen können. Durch Zugabe größerer Mengen kalter Zutaten nehmen die Temperatur und damit auch die Emissionen wieder ab.

Bei den Anzahlgrößenverteilungen der Emissionen aller untersuchten Gerichte gab es meist nur eine Hauptmode mit Modendurchmesser im Aitkenmode-Bereich bei 20–50 nm. Somit waren zahlenmäßig die meisten Partikel ultrafeine Partikel. Zwischen den Gerichten wurden leichte Unterschiede im Modendurchmesser beobachtet, die abhängig von der Zubereitungsart waren. Bei Zubereitungsarten mit höheren Temperaturen, wie dem Braten, Frittieren in der Fritteuse und dem

Grillen auf dem Kohlegrill, wurden eher größere Modendurchmesser mit 40 – 50 nm beobachtet als bei Prozessen mit geringeren Temperaturen, z. B. Frittieren im Topf und Bratgerichten mit Soße, bei welchen der Modendurchmesser der emittierten Partikel mit 20 – 35 nm kleiner war. Für gekochte Gerichte konnte aufgrund der niedrigen Konzentrationen kein klarer Trend beobachtet werden.

Ein wesentlicher Prozess für die Bildung und das Wachstum der Partikel während des Kochens ist das Verdampfen und Kondensieren verdampfbarer Substanzen, vor allem Öl bzw. Fett. Beeinflusst wird dieser Prozess durch die Temperatur, die Menge an verfügbaren verdampfenden Substanzen und die Größe der Oberfläche fürs Verdampfen. Diese Einflüsse spiegeln sich auch in den dynamischen Veränderungen der Partikelgröße während der Zubereitung wider.

Die höchsten Gesamtemissionen für die relevanten Messgrößen wurden bei den Grillgerichten, vor allem beim Holzkohlegrill-Experiment, beobachtet. Dies ist verbunden mit den hohen vorherrschenden Temperaturen zusammen mit den Emissionen aus der unvollständigen Verbrennung der Holzkohle. Die Emissionen durch Braten, Frittieren und Backen liegen meist in einem ähnlichen Größenbereich mit leichten Unterschieden, je nach Messgröße, vermutlich da die Emissionen auf ähnlichen Vorgängen basieren, dem Verdampfen und Kondensieren von Öl. Die geringsten Emissionen wurden beim Kochen beobachtet, der einzigen Zubereitungsart ohne Verwendung von Öl. Die Emissionsfaktoren der Labormessungen wurden mit Emissionsfaktoren aus anderen bekannten Emissionsquellen (Verkehr, Biomassenverbrennung, Zigarette rauchen, Kerze brennen lassen) verglichen. Dies zeigte, dass die hohen Emissionen der betrachteten Messgrößen vom Grillen über Holzkohle in der gleichen Größenordnung liegen wie die Emissionen beim Fahren einer Strecke von 100 km mit dem Auto, ausgenommen der Messgröße Partikelanzahl. Beim Braten und Backen, die zu den üblichen Zubereitungsarten im Alltag gehören, sind die Emissionsmengen der Messgrößen Partikelanzahl und $PM_{2,5}$ -Masse vergleichbar mit denen beim Brennen einer Kerze für eine Stunde. Die untere Grenze des Wertebereichs für die Emissionen durch Heizen einer kleinen Wohnung mittels Holzofen für eine Stunde überschneidet sich mit dem oberen Wertebereich für die Emissionen beim Braten.

Beim Zubereiten mittels Frittieren und Backen werden für die Partikelanzahl ähnliche Emissionsmengen erreicht wie beim Heizen einer kleinen Wohnung oder beim Kerzen brennen lassen. Ebenfalls vergleichbare Emissionsmengen wie bei Frittieren und Backen werden für die PM_{1-} -Masse beim Rauchen und Kerzen brennen lassen, bei BC beim Rauchen und bei PAK bei Holzverbrennung und Rauchen beobachtet. Insgesamt ist Kochen, vor allem Braten, als häufige Zubereitungsmethode zu Hause keine zu vernachlässigende Emissionsquelle, deren Emissionen Personen, je nach Luftaustausch, auch über längere Zeiträume ausgesetzt sein können.

Mittels CIMS wurden die Substanzen, gesammelt auf den Filtern, identifiziert und den Makronährstoffen Fette, Kohlenhydrate und Proteine zugeordnet. Über die Hälfte der Signalintensität der betrachteten Ionen wurde den Fetten zugeordnet, knapp ein Drittel den Kohlenhydraten und knapp ein Zehntel den Proteinen. Diese Zuordnung liefert jedoch keine Informationen über die quantitative Zusammensetzung der Emissionen, da sich die Ionisationseffizienzen der unterschiedlichen Ionen um Größenordnungen voneinander unterscheiden können. Darüber hinaus ist zu beachten, dass mit den Iodid-CIMS ausschließlich polare Substanzen analysiert werden können, die thermisch desorbiert wurden. Als Ionen mit den höchsten Signalintensitäten wurden bei den Fetten Öl-, Linol-, Palmitin- und Stearinsäure identifiziert, bei den Kohlenhydraten Levoglucosan und bei den Proteinen Pyroglutaminsäure.

Im Gegensatz zur CIMS-Analyse liefert das AMS Daten zur Gesamtzusammensetzung des nicht-refraktären Aerosols der PM_{1-} -Fraktion. Im Mittel bestanden die Kochemissionen fast ausschließlich

aus organischen Substanzen, mit wiederum über 80% reinen und 16% sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstofffragmenten. Ein Vergleich der mittleren Massenspektren der Gerichte zeigte, dass für alle fett- oder ölhaltigen Gerichte, d. h. alle außer den gekochten Gerichten, die Massenspektren untereinander und mit dem Massenspektrum von Rapsöl eine hohe Ähnlichkeit aufweisen. Dies weist darauf hin, dass die Kochemissionen vermutlich vorwiegend aus verdampftem und kondensiertem Öl bzw. Fett bestehen. Weiterhin weisen die Spektren aller Öl-basierten Gerichte eine starke Korrelation mit den COA-Massenspektren der AMS-Spektrendatenbank sowie Ähnlichkeiten mit den Massenspektren von HOA und BBOA auf.

Die bisher bekannten Indikatoren für Kochemissionen wurden auch in den Massenspektren der Labormessungen beobachtet. Die intensivsten Signale liegen bei m/z 41 und m/z 55 mit einem Verhältnis von m/z 55 zu m/z 57 größer 2 für die meisten Gerichte, mit Ausnahme für ein gekochtes Gericht und das Holzkohlegrill-Experiment. Als potentieller Marker für Kochemissionen wurde ein Verhältnis der Signale bei m/z 67 zu m/z 69 größer 1 identifiziert, welches eventuell auch einen Hinweis auf die Fettsäure-Zusammensetzung der Öle und Fette gibt in Bezug auf den Anteil ungesättigter Fettsäuren. Weiterhin wurden auch erhöhte Signalintensitäten bei m/z 60 und m/z 73 beobachtet, meist zurückzuführen auf Levoglukosan als Marker für Biomasseverbrennung. Beim Kochen stammen diese Signale vermutlich von Fettsäuren und nicht von Kohlenhydraten, da diese leicht erhöhten Signalintensitäten auch in Referenz-AMS-Massenspektren reiner Ölsäure vorhanden sind.

Weiterhin wurde untersucht, inwieweit die normierten Signalintensitäten einzelner m/z oder Verhältnisse von Signalintensitäten verschiedener m/z durch Auftragung miteinander in ein Diagramm als Marker geeignet sind, um Kochemissionen von anderen Arten organischer Aerosole zu unterscheiden. Hierfür wurden Massenspektren der AMS-Spektrendatenbank, ermittelt durch PMF-Analyse zahlreicher Kampagnendatensätze, verwendet. Durch das Mitteln der Massenspektren gleicher Aerosoltypen und Bestimmung der Standardabweichung wurde ein Bereich möglicher Werte erhalten, um abzuschätzen, ob Massenspektren der verglichenen Aerosoltypen deutlich voneinander unterscheidbar sind. Hierbei liefert in der Regel erst eine Kombination der bekannten Koch-Indikatoren mit einem hohen Signal bei m/z 55 und hohem Verhältnis der Signale bei m/z 55 zu m/z 57 eine gute Trennung der Kochemissionen von den restlichen Aerosolarten, während die Verwendung von einem der Kriterien allein nicht ausreichend wäre. Ebenso konnte anhand der Auftragung der Werte bei m/z 67 mit den Werten bei m/z 43 eine Trennung der Kochemissionen aus den Labormessungen von den restlichen Emissionsarten erzielt werden.

Darüber hinaus wurden die relativen Ionisationseffizienzen für die Organik, die verwendet wurden, um die gemessenen Signalintensitäten in Massenkonzentrationen umzurechnen, für die Gerichte der Labormessungen einzeln bestimmt. Die Werte lagen im Bereich von 1,53 – 2,52 und bestätigen die Beobachtungen von Reyes-Villegas et al. (2018) und Katz et al. (2021), die Werte von 1,56 – 3,06 und 4,26 – 6,50 beobachteten. Daraus folgt, dass Kochemissionen, vor allem bei Labormessungen, bei Verwendung des Standard-RIE-Werts für die AMS-Organik von 1,4 überschätzt werden und stattdessen höhere RIE-Werte verwendet werden sollten.

In Ingelheim und Bingen wurden Emissionen von Weihnachtsmärkten, mit Fokus auf Kochemissionen, unter atmosphärischen Bedingungen untersucht. Für die gleichen Messgrößen, wie bei den Labormessungen, wurden deutliche Konzentrationszunahmen während der Öffnungszeiten beobachtet und darüber hinaus in Ingelheim eine Zunahme der CO_2 - und Chloridkonzentration, vermutlich durch Holzverbrennung in den aufgestellten Feueröfen. Die Anzahlgrößenverteilungen für beide Weihnachtsmärkte waren monomodal mit einer Hauptmode im Aitken-Bereich bei

35 – 40 nm in Übereinstimmung mit den Labormessungen und die meisten Partikel lagen im UFP-Bereich.

Die AMS-Daten wurden mittels PMF-Analyse in einzelne Faktoren separiert und für beide Weihnachtsmärkte drei Faktoren gefunden, COA, OOA und BBOA. Die COA- und BBOA-Konzentrationen waren nur während der Weihnachtsmarktöffnungszeiten erhöht. Die OOA-Konzentration war in Bingen überwiegend konstant über den gesamten Messzeitraum, war aber in Ingelheim vermutlich aufgrund der nicht vollständigen Trennung der PMF-Faktoren während der Öffnungszeiten leicht erhöht. Der Vergleich der Massenspektren der drei Faktoren mit entsprechenden Referenzen zeigte eine gute Übereinstimmung.

Zuletzt wurde anhand der Weihnachtsmarkt-Messdaten überprüft, ob mit den Emissionsfaktoren, die bei den Labormessungen bestimmt wurden, die am Weihnachtsmarkt gemessenen Konzentrationen reproduziert werden können. Dies wurde für die Messungen in Bingen durchgeführt, da aufgrund der örtlichen Gegebenheiten das Luftvolumen, in dem sich die Emissionen schnell verteilen können, besser abgeschätzt werden konnte. Zur Berechnung der Emissionen wurden die Emissionsfaktoren der Gerichte Bratwurst braten, Pommes frites frittieren und Steaks über dem Holzkohlegrill grillen verwendet, da sie am ehesten zu den dort zubereiteten Gerichten passen. Basierend auf der groben Abschätzung lieferten die Emissionsfaktoren für Steaks grillen realistische Konzentrationen für die massenbasierten Messgrößen, während die Beiträge von Bratwurst braten und Pommes frites frittieren vernachlässigbar waren. Zu beachten ist, dass bei der Berechnung der Gesamtkonzentrationen der Beitrag durch die Holzverbrennung nicht mitberücksichtigt wurde.

Als Zusatzprojekt, bedingt durch die COVID-19-Pandemie, wurden die Filtereigenschaften einer großen Bandbreite unterschiedlicher Haushaltsmaterialien untersucht. Grund hierfür war, dass durch die anfängliche Knappheit medizinischer OP-Masken und FFP2-Masken die Notwendigkeit bestand, Masken aus haushaltsüblichen Materialien selbst herzustellen. In einer breit angelegten Messreihe wurde systematisch der Einfluss verschiedener Parameter auf die Filtereffizienz und den Druckabfall der Materialien untersucht. Die Filtereffizienz wurde für insgesamt 48 Proben für Partikel in einem Größenbereich von 30 nm – 10 µm bestimmt. Die untersuchten Parameter waren die Anströmgeschwindigkeit, Lagenanzahl, Lochgröße zur Simulation des Sitzes der Maske im Gesicht und der Einfluss elektrostatischer Abscheidung.

Es wurde eine große Bandbreite unterschiedlicher Filtereffizienzen für die Materialien beobachtet, die im Einklang mit der Filtrationstheorie ein Minimum in der Abscheidekurve im Bereich von 50 – 500 nm aufwiesen. Der Druckabfall war linear abhängig von der Lagenanzahl, während die Transmission eine multiplikative Abhängigkeit hiervon aufwies. Damit ist es möglich, für beliebige Materialkombinationen die Gesamtfiltereffizienz und den Gesamtdruckabfall anhand von Messungen der jeweils einlagigen Materialien zu berechnen.

Weiterhin können durch Berechnung des Filterqualitätsfaktors, der die Transmission und den Druckabfall für das Material berücksichtigt, verschiedene Materialien bezüglich der Eignung als Maskenmaterial direkt miteinander verglichen werden. So können Materialien zwar eine gute Filtereffizienz aufweisen, aber aufgrund eines hohen Druckabfalls einen geringen Filterqualitätsfaktor erzielen. Ebenso können Materialien mit geringem Druckabfall und geringer Filtereffizienz durch Verwendung mehrerer Lagen trotzdem eine gute Filtereffizienz erreichen.

Der Einfluss des Sitzes der Maske im Gesicht wurde durch Proben mit unterschiedlichen Lochgrößen im Stoff auf simple Weise simuliert. Hierbei nahm bereits bei einer Lochgröße von 2% die

Filtereffizienz je nach Partikelgröße um 50 – 80% ab. Die Abnahme war für große Partikel hierbei geringer, da diese dem Luftstrom durch die Löcher schlechter folgen und auf dem Material impaktieren. Dies zeigt, dass eine wichtige Voraussetzung für einen zuverlässigen Schutz durch eine Maske dessen gute Passform ist, da bereits kleine Löcher deutlich die Filtereffizienz reduzieren.

Für Partikel kleiner 100 nm wurde über Messungen mit geladenem und neutralisiertem Aerosol der Einfluss elektrostatischer Abscheidung auf die Filtereffizienz bestimmt. Dabei war für fast ein Drittel der Proben der Beitrag elektrostatischer Abscheidung mindestens so groß wie der der Abscheidung durch Diffusion. Diese Proben bestanden aus synthetischen Materialien, Mischungen aus Baumwolle und Synthetik sowie Materialien aus reiner Baumwolle, deren Fasern permanent oder durch die Handhabung der Proben temporär elektrostatisch geladen waren.

Außer den untersuchten Einflüssen gibt es auch andere Aspekte, die die Filtereffizienz der Materialien beeinflussen können, aber im Rahmen dieser Messreihe nicht untersucht wurden. Durch hohe Luftfeuchtigkeit könnten sich die Eigenschaften des Materials durch Aufquellen der Fasern verändern. Ebenso relevant ist der Einfluss der Reinigung auf die Filtereigenschaften, z. B. durch Waschen, wie es bei Masken aus Haushaltsmaterialien für eine Wiederverwendung notwendig ist.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
AERTRACC	<i>AERosol and TRACe gas Collector</i>
ALABAMA	<i>aircraft-based laser ablation aerosol mass spectrometer</i>
AMS	<i>Aerosolmassenspektrometrie bzw. Aerosol Mass Spectrometer</i>
API	<i>atmospheric–pressure interface</i>
BBOA	<i>biomass burning organic aerosol</i>
BC	<i>black carbon</i>
CCOA	<i>coal combustion organic aerosol</i>
CE	<i>collection efficiency</i>
CHARON-PTR-MS	<i>chemical analysis of aerosol online proton-transfer-reaction mass spectrometer</i>
CIMS	<i>chemical ionization mass spectrometry/spectrometer</i>
COA	<i>cooking organic aerosol</i>
COVID-19	<i>coronavirus disease 2019</i>
CPC	<i>condensation particle counter</i>
CSOA	<i>cigarette smoke organic aerosol</i>
DMA	<i>differential mobility analyzer</i>
EDM	<i>Environmental Dust Monitor</i>
EESI-ToF	<i>electrospray ionization time-of-flight mass spectrometer</i>
ERC	<i>European Research Council</i>
ERICA	<i>ERC Instrument for Chemical composition of Aerosols</i>
FIGAERO	<i>Filter Inlet for Gases and AEROSols</i>
FMPS	<i>fast mobility particle sizer spectrometer</i>
FTIR	<i>fourier-transform infrared spectroscopy</i>
GBD	<i>Global Burden of Disease Study</i>
GCB	<i>graphitized carbon blacks</i>
GC-MS	<i>gas chromatography mass spectrometry</i>
HOA	<i>hydrocarbon-like organic aerosol</i>
HPLC-MS	<i>high performance liquid chromatography mass spectrometry</i>
HR-ToF-AMS	<i>high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer</i>
ICP-MS	<i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>
IE	<i>Ionisationseffizienz</i>
IEPOX-SOA	<i>isoprene epoxydiols-derived secondary organic aerosol</i>
LOOOA	<i>less-oxidized oxygenated organic aerosol</i>
LVOOA	<i>low-volatility oxygenated organic aerosol</i>
MAAP	<i>multi-angle absorption photometer</i>
MaSC2	<i>Masks against SARS-CoV-2</i>
MCP	<i>micro channel plate</i>
MoLa	<i>mobiles Aerosolforschungslabor</i>
MOOOA	<i>more-oxidized oxygenated organic aerosol</i>
MPIC	<i>Max-Planck-Institut für Chemie</i>
MS	<i>Massenspektrometrie</i>
NMR	<i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i>
NOA	<i>nitrogen-containing organic aerosol</i>
OOA	<i>oxidized organic aerosol</i>
OPC	<i>optical particle counter</i>
OVOCs	<i>oxygenated volatile organic compounds</i>
PANDA	<i>PANel for Data Analysis</i>

Abkürzungsverzeichnis

PAK	polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PALMS	<i>particle analysis by laser mass spectrometry</i>
PAS	Photoelektrischer Aerosol-Sensor
PAZ	Partikelanzahlkonzentration
PET	<i>PMF Evaluation Tool</i>
PM	<i>particulate matter</i>
PMF	positive Matrix Faktorisierung
PTFE	Polytetrafluorethylen
PTof	<i>particle time-of-flight</i>
RIE	relative Ionisationseffizienz
RSMS	<i>rapid single-ultrafine-particle mass spectrometer family</i>
SARS-CoV-2	<i>severe acute respiratory syndrome coronavirus type 2</i>
SEM	<i>scanning electron microscope</i>
SIMS	<i>secondary ion mass spectrometry</i>
SMPS	<i>scanning mobility particle sizer</i>
SVOOA	<i>semi-volatile oxygenated organic aerosol</i>
TAG	<i>thermal desorption aerosol gas chromatography</i>
TDT	<i>thermal desorption tubes</i>
UFP	ultrafeine Partikel
VOCs	<i>volatile organic compounds</i>
WHO	<i>World Health Organization</i>
XRF	<i>x-ray fluorescence</i>

Anhang – Ergänzende Abbildungen und Tabellen

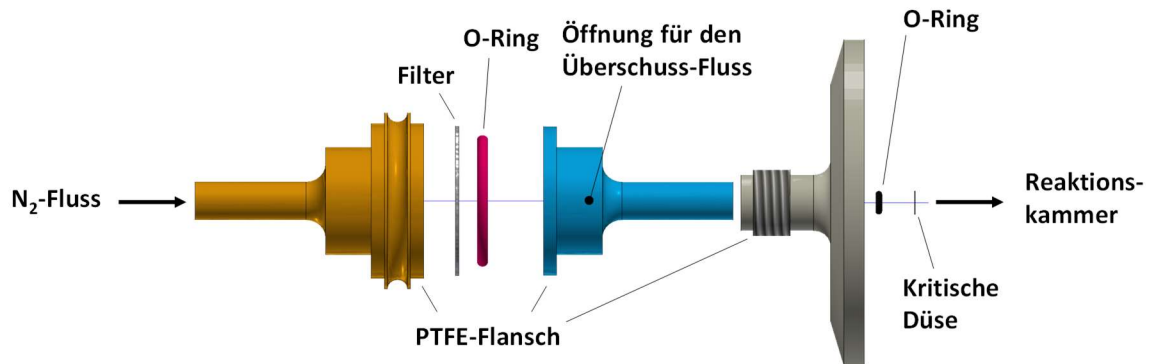


Abbildung A1: Split-Flow-Einlass zur thermischen Desorption von stark beladenen Filtern für das CIMS (Zeichnung von Thomas Böttger).

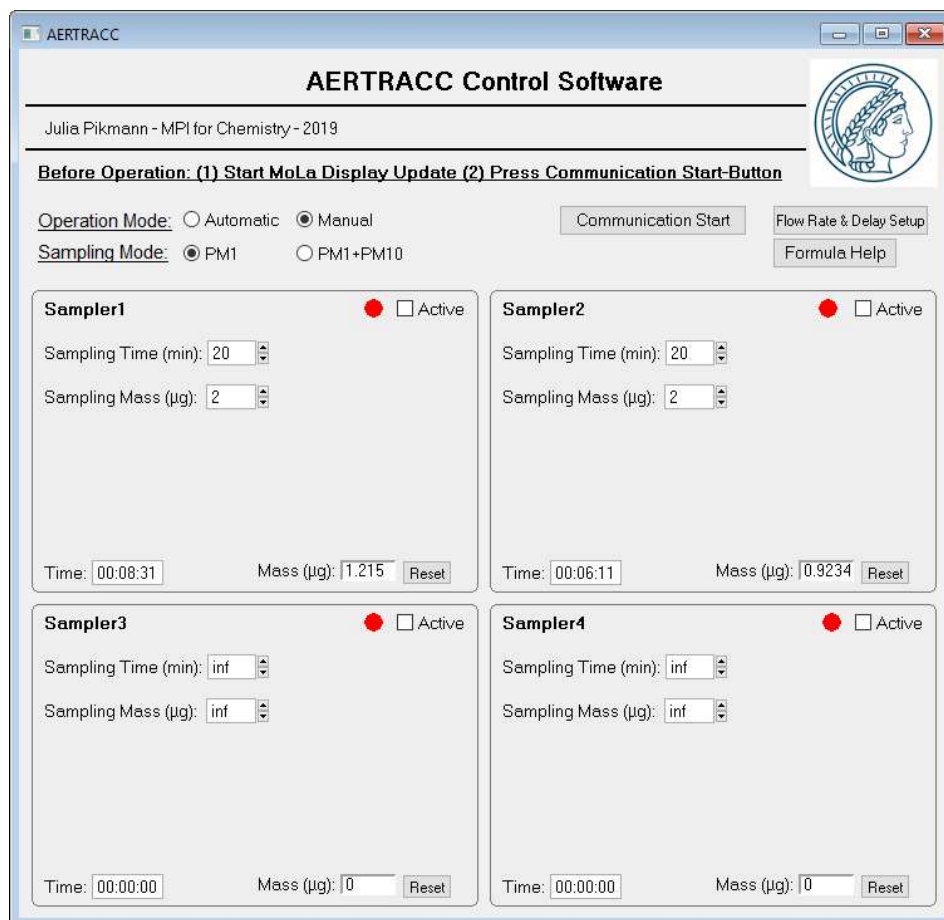


Abbildung A2: Benutzeroberfläche zur Steuerung des AERTRACC Sammlers mit dem Hauptfenster im manuellen Betriebsmodus.

Tabelle A1: Zeitverzögerungen, angegeben in Sekunden, zwischen der Transport- und Messzeit für die MoLa-Instrumente und der Aerosoltransportzeit zum Sammler und für den PM₁-Sammelmodus für unterschiedliche Einlasshöhen.

Einlasshöhe / m	3	4	5	6	7	8	9
Licor	0	0	4	8	12	15	19
APS	0	4	8	12	16	19	23
EDM	0	1	5	10	14	17	21
OPC	0	1	6	10	14	18	22
CPC	0	4	8	13	17	20	24
Aethalometer	0	1	5	10	14	17	21
FMPS	0	4	8	12	15	19	22
PAS	0	0	1	5	9	12	16
MAAP	0	0	0	0	0	0	0
Airpointer O ₃	3	1	0	0	2	7	11
Airpointer SO ₂	3	3	4	4	8	13	17
Airpointer CO	3	0	0	0	0	0	0
Airpointer NO _x	3	0	0	0	0	0	0
NO _x Monitor	3	5	8	10	14	19	23
Wetterstation	1,5	7	12	17	21	26	30,5
GPS	2	7	12	17	22	27	31

Tabelle A2: Zeitverzögerungen, angegeben in Sekunden, zwischen der Transport- und Messzeit für die MoLa-Instrumente und der Aerosoltransportzeit zum Sammler und für den PM₁+PM₁₀-Sammelmodus.

Einlasshöhe / m	3	4	5	6	7	8	9
Licor	0	0	0	0	2	3	5
APS	0	1	2	4	6	7	9
EDM	0	0	0	2	4	5	7
OPC	0	0	0	2	4	6	8
CPC	0	0	3	5	7	8	10
Aethalometer	0	0	0	2	4	5	7
FMPS	0	1	2	4	5	7	8
PAS	0	0	0	0	0	0	2
MAAP	0	0	0	0	0	0	0
Airpointer O ₃	2	0	0	0	0	0	0
Airpointer SO ₂	2	0	0	0	0	1	3
Airpointer CO	2	0	0	0	0	0	0
Airpointer NO _x	2	0	0	0	0	0	0
NO _x Monitor	2	2	2	2	4	7	9
Wetterstation	1	3	6	9	11	14	17
GPS	1	4	6	9	12	15	17

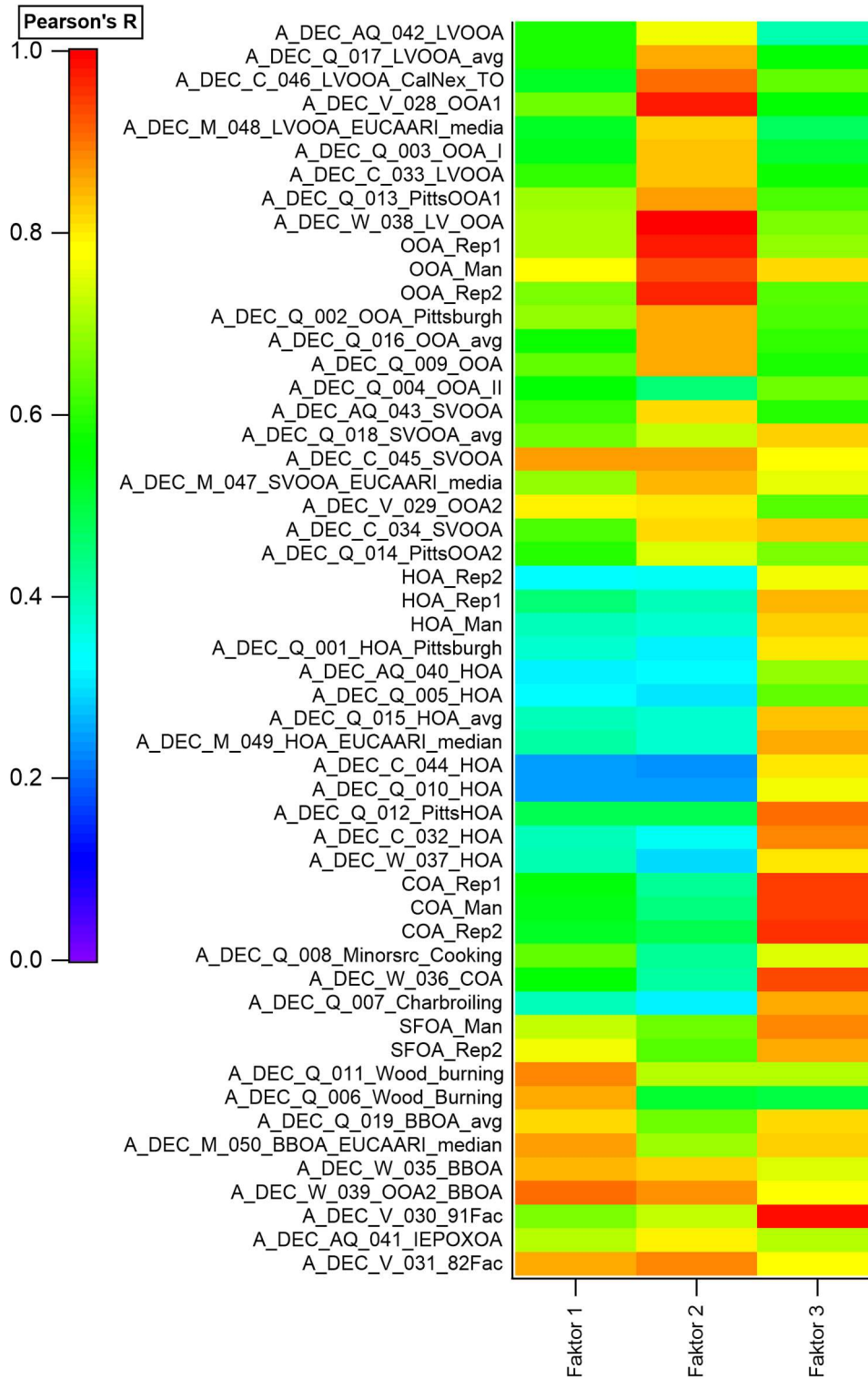


Abbildung A3: Korrelationskoeffizienten aus der Korrelation der Massenspektren der drei PMF-Faktoren der Feldmessung mit Referenzspektren aus der AMS Spektraldatenbank (Ulbrich et al., 2022). Gezeigt sind die farblich codierten Pearson-Korrelationskoeffizienten.

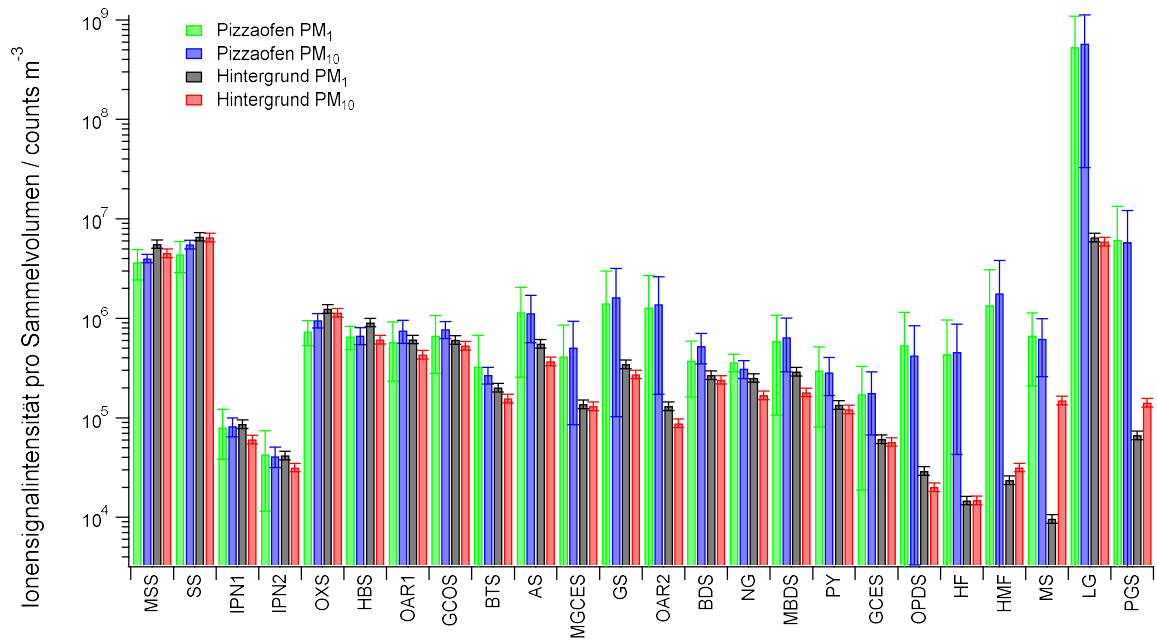


Abbildung A4: Ionensignalintensität der PM₁- und PM₁₀-Filter der Pizzaofenemissionen und des Hintergrundaerosols, normiert auf das Sammelvolumen der Filter (erstellt von Lasse Moormann). Die Fehlerbalken zeigen den größeren Fehler, entweder aus der Reproduzierbarkeit der Messung oder die Unsicherheit aus der Fehlerfortpflanzung der Standardabweichungen der Blank- und Emissionsfilter (Abkürzungen siehe Tabelle 2).

Tabelle A3: Liste der identifizierten Substanzen aus der Filteranalyse mittels CIMS mit den im Haupttext verwendeten Abkürzungen, Summenformeln der Ionen und zugeordneten Emissionsquellen basierend auf den zitierten Referenzen.

<i>m/z</i>	Detektier- tes Ion	Zugeordnete Substanz	Abkürzung	Zugeordnete Quelle	Referenz
202,921	$\text{IC}_2\text{H}_4\text{O}_3^-$	Glycolsäure	GCOS	Biomasse- verbrennung, Kochen	Coggon et al., 2019; Lim et al., 2005; Reyes-Villegas et al., 2018
212,905	$\text{IC}_3\text{H}_2\text{O}_3^-$	Oxopropanedial, Oxoacrylsäure	OPDS	Biomasse- verbrennung	Alves et al., 2010; Zhao et al., 2014
214,921	$\text{IC}_3\text{H}_4\text{O}_3^-$	Brenztrauben- säure	BTS	Biomasse- verbrennung, Kochen	Abdullahi et al., 2013; Coggon et al., 2019; Lim et al., 2005; Permar et al., 2021; Reyes-Villegas et al., 2018; Wang et al., 2006
216,900	$\text{IC}_2\text{H}_2\text{O}_4^-$	Oxalsäure	OXS	Biomasse- verbrennung, Verkehr	Huang und Yu, 2007; Lim et al., 2005; Wang et al., 2006; Zhou et al., 2015
222,893	$\text{ICH}_4\text{O}_3\text{S}^-$	Methansulfon- säure	MSS	gealtertes Aerosol	Perraud et al., 2015
224,872	$\text{IH}_2\text{O}_4\text{S}^-$	Schwefelsäure	SS	Oxidation von SO_2	Perraud et al., 2015
232,932	$\text{IC}_3\text{H}_6\text{O}_4^-$	Glycerinsäure	GCES	Kochen	Reyes-Villegas et al., 2018
238,921	$\text{IC}_5\text{H}_4\text{O}_3^-$	Hydroxyfurfural, Furansäure	HF/FA	Biomasse- verbrennung	Permar et al., 2021
242,916	$\text{IC}_4\text{H}_4\text{O}_4^-$	Butendisäure	BDS	Biomasse- verbrennung	Di Hu und Yu, 2013; Röhrl und Lammel, 2002; Ye et al., 2021
246,947	$\text{IC}_4\text{H}_8\text{O}_4^-$	Methylglycerin- säure	MGCES	gealtertes Aerosol, Kochemission	Reyes-Villegas et al., 2018; Szmigielski et al., 2007
252,937	$\text{IC}_6\text{H}_6\text{O}_3^-$	Hydroxymethyl- furfural	HMF	Biomasse- verbrennung	Permar et al., 2021; Yee et al., 2013
255,948	$\text{IC}_5\text{H}_7\text{NO}_3^-$	Pyroglutamin- säure	PGS	Kochen	Reyes-Villegas et al., 2018
256,932	$\text{IC}_5\text{H}_6\text{O}_4^-$	Methylbuten- disäure	MBDS	Biomasse- verbrennung	Coggon et al., 2019; Ye et al., 2021
258,947	$\text{IC}_5\text{H}_8\text{O}_4^-$	Glutarsäure	GS	Biomasse- verbrennung, Kochen	Coggon et al., 2019; Reyes-Villegas et al., 2018; Wang et al., 2006
260,927	$\text{IC}_4\text{H}_6\text{O}_5^-$	2-Hydroxybu- tandisäure	HBS	Biomasse- verbrennung, Verkehr	Röhrl und Lammel, 2002; Wang et al., 2006

Tabelle A3: Liste der identifizierten Substanzen aus der Filteranalyse mittels CIMS mit den im Haupttext verwendeten Abkürzungen, Summenformeln der Ionen und zugeordneten Emissionsquellen basierend auf den zitierten Referenzen (Fortsetzung).

<i>m/z</i>	Detektier- tes Ion	Zugeordnete Substanz	Abkürzung	Zugeordnete Quelle	Referenz
268,932	IC ₆ H ₆ O ₄ ⁻	Oxidierter Aromaten	OAR2 ^a	gealtertes Aerosol, Biomasse- verbrennung	Yee et al., 2013
276,958	IC ₅ H ₁₀ O ₅ ⁻	Pyranosen	PY	Biomasse- verbrennung, Kochen	Chen et al., 2020; Reyes-Villegas et al., 2018; Simoneit et al., 2000
288,958	IC ₆ H ₁₀ O ₅ ⁻	Levoglukosan, Galaktosan, Mannosan	LG	Biomasse- verbrennung, Kochen	Abdullahi et al., 2013; Gaston et al., 2016; Křůmal et al., 2019; Reyes-Villegas et al., 2018
295,943	IC ₇ H ₇ NO ₄ ⁻	Nitroguaiacol	NG	Biomasse- verbrennung	Coggon et al., 2019; Lauraguais et al., 2014
300,958	IC ₇ H ₁₀ O ₅ ⁻	Oxidierter Aromaten, 3-Methylglutar- säure	OAR1 ^a	gealtertes Aerosol, Biomasse- verbrennung	Chen et al., 2020; Yee et al., 2013
302,937	IC ₆ H ₈ O ₆ ⁻	Ascorbinsäure, Hydroxyfuran	AS	Biomasse- verbrennung, Verkehr	Priestley et al., 2021
303,932	IC ₅ H ₇ NO ₆ ⁻	Oxidiertes Isoprennitrat	IPN1 ^b	gealtertes Aerosol	Zhao et al., 2021
305,948	IC ₅ H ₉ NO ₆ ⁻	Oxidiertes Isoprennitrat	IPN2 ^b	gealtertes Aerosol	Zhao et al., 2021
306,968	IC ₆ H ₁₂ O ₆ ⁻	Monosaccharid	MS	Biomasse- verbrennung, Kochen	Gaston et al., 2016; Ye et al., 2021

^aOxidierter Aromaten, die nicht eindeutig identifiziert werden können anhand der Summenformel, mit zwei unterschiedlichen Summenformeln für OAR1 und OAR2.

^bOxidiertes Isoprennitrat, das nicht eindeutig identifiziert werden kann anhand der Summenformel, mit zwei unterschiedlichen Summenformeln für IPN1 und IPN2.

Tabelle A4: Liste der identifizierten Substanzen aus der TDT-Analyse mittels CIMS mit den im Haupttext verwendeten Abkürzungen, Summenformeln der Ionen und zugeordneten Emissionsquellen basierend auf den zitierten Referenzen.

<i>m/z</i>	Detektier- tes Ion	Zugeordnete Substanz	Abkürzung	Zugeordnete Quelle	Referenz
171,926	ICH_3NO^-	Formamid	FM	Biomasse- verbrennung, gealtertes Aerosol	Permar et al., 2021; Priestley et al., 2018; Schwantes et al., 2019; Ye et al., 2021
186,926	$\text{IC}_2\text{H}_4\text{O}_2^-$	Essigsäure	ES	Biomasse- verbrennung, gealtertes Aerosol, Verkehr	Kong et al., 2021; Liggio et al., 2017; Lim et al., 2005; Permar et al., 2021; Ye et al., 2021
188,942	$\text{IC}_2\text{H}_6\text{O}_2^-$	Ethylenglycol	EG	gealtertes Aerosol, Biomasse- verbrennung	Duncan et al., 2019; Kong et al., 2021; Reyes-Villegas et al., 2018; Schulten und Schurath, 1975
199,921	$\text{IC}_2\text{H}_3\text{NO}_2^-$	N-Formylform- amid, Nitroethen	FFM	Biomasse- verbrennung	Permar et al., 2021; Priestley et al., 2018
200,942	$\text{IC}_3\text{H}_6\text{O}_2^-$	Propionsäure	PS	Biomasse- verbrennung, Kochen, gealtertes Aerosol	Bi et al., 2022; Jia und Xu, 2018; Priestley et al., 2018; Reyes- Villegas et al., 2018
202,957	$\text{IC}_3\text{H}_8\text{O}_2^-$	Propandiol, Hydroxyaceton	PDO	gealtertes Aerosol	Mehra et al., 2020; Schulten und Schurath, 1975
212,905	$\text{IC}_3\text{H}_2\text{O}_3^-$	Oxopropanedial, Oxoacrylsäure	OPDA	Biomasse- verbrennung	Alves et al., 2010; Craven et al., 2012; Du et al; Zhao et al., 2014
214,921	$\text{IC}_3\text{H}_4\text{O}_3^-$	Brenztrauben- säure	BTS	Biomasse- verbrennung, Kochen, Verkehr	Abdullahi et al., 2013; Coggon et al., 2019; Lim et al., 2005; Permar et al., 2021; Reyes-Villegas et al., 2018; Wang et al., 2006
214,957	$\text{IC}_4\text{H}_8\text{O}_2^-$	Butansäure, Propionsäure- methylester	BS	Biomasse- verbrennung, Verkehr	Duncan et al., 2019; Liggio et al., 2017; Permar et al., 2021; Priestley et al., 2018
224,942	$\text{IC}_5\text{H}_6\text{O}_2^-$	Furfurylalkohol, 2- Furfurylalkohol	FFA	Biomasse- verbrennung, gealtertes Aerosol	Kong et al., 2021; Nguyen et al., 2011; Permar et al., 2021; Priestley et al., 2018
230,989	$\text{IC}_5\text{H}_{12}\text{O}_2^-$	Alkyldiol	OAL3 ^a	Verkehr	Grayson et al., 2017; Schröder et al., 2016; Sutapa et al.

Tabelle A4: Liste der identifizierten Substanzen aus der TDT-Analyse mittels CIMS mit den im Haupttext verwendeten Abkürzungen, Summenformeln der Ionen und zugeordneten Emissionsquellen basierend auf den zitierten Referenzen (Fortsetzung).

<i>m/z</i>	Detektier- tes Ion	Zugeordnete Substanz	Abkürzung	Zugeordnete Quelle	Referenz
234,963	IC ₇ H ₈ O ⁻	Kresol	KRE	Biomasse- verbrennung, Kochen, gealtertes Aerosol	Klein et al., 2016b; Mutzel et al., 2021; Permar et al., 2021
240,973	IC ₆ H ₁₀ O ₂ ⁻	Hexansäure, Cyclopentan- säure	HS	Biomasse- verbrennung, Verkehr	Abdullahi et al., 2013; Liggio et al., 2017; Reyes-Villegas et al., 2018
252,973	IC ₇ H ₁₀ O ₂ ⁻	Cyclohexansäure	CHS	Verkehr, gealtertes Aerosol	Hammes et al., 2019; Liggio et al., 2017; Smith et al., 2020
256,968	IC ₆ H ₁₀ O ₃ ⁻	Oxohexansäure, Acetessigester, Methyloxo- pentansäure	OHS	Biomasse- verbrennung, Kochen, gealtertes Aerosol	Boris et al., 2016; Duncan et al., 2019; Kong et al., 2021
269,004	IC ₈ H ₁₄ O ₂ ⁻	Oxidiertes Alkan	OAL4 ^a	gealtertes Aerosol	Craven et al., 2012; Shao et al., 2022
270,984	IC ₇ H ₁₂ O ₃ ⁻	Oxidiertes Alkan	OAL2 ^a	gealtertes Aerosol	Hammes et al., 2019; Mackenzie-Rae et al., 2018
271,020	IC ₈ H ₁₆ O ₂ ⁻	Octansäure	OS	Verkehr, Kochen	Abdullahi et al., 2013; Schauer et al., 1999, 2002a, 2002b
275,974	IC ₅ H ₁₁ NO ₄ ⁻	Oxidiertes Alkan	OAL1 ^a	gealtertes Aerosol	Link, 2019
283,020	IC ₉ H ₁₆ O ₂ ⁻	Nonansäure	NS	gealtertes Aerosol	Hamilton et al., 2011; Qi et al., 2020
292,953	IC ₅ H ₁₀ O ₆ ⁻	Zuckersäure	ZS	Kochen	Kurtén et al., 2018; Reyes-Villegas et al., 2018
296,999	IC ₉ H ₁₄ O ₃ ⁻	<i>Pinalic-3-acid</i> , <i>Limonalic acid</i>	PINA ^b	Kochen, gealtertes Aerosol	Hammes et al., 2019; Reyes-Villegas et al., 2018
297,036	IC ₁₀ H ₁₈ O ₂ ⁻	Decensäuren, Pinandiol, Linalooloxid	DCS	gealtertes Aerosol	Bi et al., 2022; Kirkby und CLOUD Collaboration, 2013; Rondo et al., 2014
299,051	IC ₁₀ H ₂₀ O ₂ ⁻	Dekansäure	DS	Verkehr	Schauer et al., 1999, 2002a, 2002b; Sutapa et al.

Tabelle A4: Liste der identifizierten Substanzen aus der TDT-Analyse mittels CIMS mit den im Haupttext verwendeten Abkürzungen, Summenformeln der Ionen und zugeordneten Emissionsquellen basierend auf den zitierten Referenzen (Fortsetzung).

<i>m/z</i>	Detektier-tes Ion	Zugeordnete Substanz	Abkürzung	Zugeordnete Quelle	Referenz
311,015	$\text{IC}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3^-$	Oxocarbonsäure	OCS	gealtertes Aerosol, Verkehr, Kochen	Hammes et al., 2019; Kong et al., 2021; Liggio et al., 2017; Reyes-Villegas et al., 2018; Ye et al., 2021
327,083	$\text{IC}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2^-$	Dodecansäure, Methylundecansäure	DDS	Verkehr, Kochen	Schauer et al., 1999, 2002a; Sutapa et al.
363,083	$\text{IC}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2^-$	β -Caryophyllen-aldehyd	CPA	gealtertes Aerosol	Gao et al., 2022; Li et al., 2011

^aOxidierete Alkane, die anhand der Summenformel nicht eindeutig identifiziert werden können, mit vier unterschiedlichen Summenformeln für OAL1, OAL2, OAL3 und OAL4.

^bEs waren keine deutschen Trivialnamen verfügbar, sodass die englischen Trivialnamen verwendet wurden.

Tabelle A5: Übersicht aller gekochten Gerichte mit Zuordnung zur Zubereitungsart und den genauen Mengenangaben der Lebensmittel.

Gericht	Zubereitungsart	Zutaten je Durchgang
Bratkartoffeln	Braten	1 kg Kartoffeln Rapsöl
Bratwurst	Braten	4 Bratwürste (600 – 640 g) Rapsöl
Schnitzel	Braten	4 Schnitzel (680 – 760 g) Rapsöl
Fisch	Braten	2,5 Forellen (800 – 1200 g) Mehl zum Panieren Rapsöl
Spaghetti Bolognese	Braten	400 g Rinderhackfleisch 250 g Spaghetti 150 g Karotten 175 g Sellerie 220 g Zwiebeln 2 Knoblauchzehen 800 g Dosentomaten 20 g frisches Basilikum Rapsöl
Gemüsepfanne	Braten	2 Zwiebeln 2 Paprika 6 Tomaten 1 Zucchini 250 g braune Champignons 2 Knoblauchzehen 1 Handvoll Basilikum 1 Becher Sahne Rapsöl

Tabelle A5: Übersicht aller gekochten Gerichte mit Zuordnung zur Zubereitungsart und den genauen Mengenangaben der Lebensmittel (Fortsetzung).

Gericht	Zubereitungsart	Zutaten je Durchgang
Indisches Curry	Braten	420 g Hähnchenbrust 240 g Kichererbsen (1 Dose) 224 g Karotten 186 g Zwiebeln 32 g Ingwer 14 g Knoblauch 400 mL Kokosmilch (1 Dose) 250 g Reis Rapsöl zum Braten
Pellkartoffeln	Kochen	1 kg Kartoffeln
Reis	Kochen	250 g Reis
Nudeln	Kochen	250 g Spaghetti
Kreppel ^a	Frittieren	800 g Kreppelteig 1,5 L Rapsöl zum Frittieren
Pommes frites im Topf	Frittieren	1 kg Pommes frites (tiefgefroren) 2,5 L Rapsöl
Pommes frites in der Fritteuse	Frittieren	1 kg Pommes frites (tiefgefroren) 2,5 L Rapsöl
Pizza	Ofen	3 Salami-Tiefkühlpizzen (960 g)
Ofenkartoffeln	Ofen	1000 g Kartoffeln 3 – 4 EL Rapsöl
Brownies	Ofen	2700 g Brownieteig
Steaks, mariniert	Gasgrill	4 marinierte Schweinesteaks (1100 – 1200 g) Marinade: Öl, Zwiebeln, Paprikagewürz
Gemüsespieße	Gasgrill	10 Gemüsespieße (1600 – 1800 g) aus Zucchini, Aubergine, Paprika, Pilze, Zwiebeln, Knoblauch
Steaks	Kohlegrill	4 marinierte Schweinesteaks (1050 – 1300 g) Marinade: Öl, Zwiebeln, Paprikagewürz

^aKreppel sind in heißem Fett ausgebackene Gebäckstücke aus Hefeteig. Im deutschsprachigen Raum sind sie je nach Gebiet auch bekannt als Berliner, Berliner Pfannkuchen und Krapfen.

Tabelle A6: Emissionsfaktoren normiert auf die Lebensmittelmassen für weitere MoLa-Messgrößen.

Gerichte	CPC-PAZ / kg ⁻¹		PM ₁ / g kg ⁻¹		Organik / mg kg ⁻¹		OPC-PAZ / kg ⁻¹		BC / µg kg ⁻¹		PAK / µg kg ⁻¹	
	MW	STD	MW	STD	MW	STD	MW	STD	MW	STD	MW	STD
Pellkartoffeln	3·10 ¹²	4,7·10 ¹²	1,7·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻⁴	0,05	0,05	5·10 ⁷	2·10 ⁸				
Reis I	1,1·10 ¹²	3,5·10 ¹¹	9,7·10 ⁻⁴	3,1·10 ⁻⁴	0,21	0,098	1·10 ¹⁰	5·10 ⁹				
Reis II	2,5·10 ¹²	2,1·10 ¹²	1,0·10 ⁻³	7,5·10 ⁻⁴	0,47	0,52	8·10 ⁹	6·10 ⁹				
Nudeln	1,4·10 ¹²	3,1·10 ¹¹	1,3·10 ⁻³	1,2·10 ⁻⁴	0,19	0,0067	9·10 ⁹	4·10 ⁹				
Bratkartoffeln	4·10 ¹³	9,2·10 ¹²	1,7·10 ⁻²	6,3·10 ⁻³	14	5,8	2·10 ¹¹	5·10 ¹⁰	220	83	27	7,7
Bratwurst	4,8·10 ¹³	1,1·10 ¹³	1,8·10 ⁻²	7,4·10 ⁻³	23	10	2·10 ¹¹	1·10 ¹¹	18	6	4,2	2,1
Schnitzel	1,9·10 ¹³	3,3·10 ¹²	3,9·10 ⁻³	2,3·10 ⁻⁴	3,3	0,087	3·10 ¹⁰	3·10 ⁹				
Fisch	4,6·10 ¹³	7,3·10 ¹²	2,6·10 ⁻²	6,5·10 ⁻³	27	7,9	3·10 ¹¹	1·10 ¹¹	380	100	3,4	1,5
Spaghetti Bolognese	7,6·10 ¹²	3,1·10 ¹²	2,4·10 ⁻³	3,3·10 ⁻⁴	1,9	0,24	3·10 ¹⁰	2·10 ⁹				
Curry	6,2·10 ¹²	3,6·10 ¹²	1,3·10 ⁻³	2,8·10 ⁻⁴	1	0,3	2·10 ¹⁰	5·10 ⁹				
Gemüsepfanne	7,8·10 ¹²	3·10 ¹²	2,2·10 ⁻³	1,1·10 ⁻³	2,2	0,64	2·10 ¹⁰	7·10 ⁹				
Kreppel	5,5·10 ¹²	5,8·10 ¹¹	5,5·10 ⁻³	3,2·10 ⁻³	4,9	4,3	5·10 ¹⁰	5·10 ¹⁰				
Pommes frites Topf	1,1·10 ¹³	6,5·10 ¹²	3,8·10 ⁻³	1,9·10 ⁻³	3,2	2	4·10 ¹⁰	3·10 ¹⁰				
Pommes frites Fritteuse	1,1·10 ¹³	5,6·10 ¹²	6,3·10 ⁻³	8,4·10 ⁻⁴	5,6	1,1	1·10 ¹¹	2·10 ¹⁰	57	16		
Pizza	1,3·10 ¹⁴	4,2·10 ¹³	7,0·10 ⁻³	2,5·10 ⁻³	5,5	2	8·10 ⁷	5·10 ⁷	23	9		
Ofenkartoffeln	3,3·10 ¹³	7,7·10 ¹²	6,9·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻⁴	0,53	0,19						
Brownies	2,1·10 ¹²	1,3·10 ¹²	1,6·10 ⁻³	1,0·10 ⁻⁴	1,2	0,4	2·10 ¹⁰	3·10 ⁹				
Steaks Gasgrill	3,9·10 ¹⁵	1·10 ¹⁵	0,17	0,049	180	33	7·10 ¹¹	6·10 ¹⁰	490	22	13	2,5
Gemüse Gasgrill	3·10 ¹⁵	1,7·10 ¹⁴	0,23	0,11	260	66	9·10 ¹¹	3·10 ¹¹	490	350	16	5,6
Steaks Kohlegrill	2,7·10 ¹⁵	2,3·10 ¹⁴	2,4	0,32	2100	350	2·10 ¹³	3·10 ¹²	28000	13000	208	995

Tabelle A6: Emissionsfaktoren normiert auf die Lebensmittelmassen für weitere MoLa-Messgrößen (Fortsetzung).

Gerichte	SO ₄ / µg kg ⁻¹		Chl / µg kg ⁻¹		NH ₄ / µg kg ⁻¹		NO ₃ / µg kg ⁻¹		NO _x / mg kg ⁻¹						
	MW	STD	MW	STD	MW	STD	MW	STD	MW	STD					
Pellkartoffeln															
Reis I															
Reis II															
Nudeln															
Bratkartoffeln		13		4											
Bratwurst		35		14		9		2							
Schnitzel		31		5		2		0							
Fisch		59		6		12		2		18					
Spaghetti Bolognese		15		16											
Curry		6		7											
Gemüsepfanne		52		23		2		2							
Kreppel															
Pommes frites Topf						1		1							
Pommes frites Fritteuse						3		1							
Pizza															
Ofenkartoffeln															
Brownies															
Steaks Gasgrill		26		14		400		116		59	16	914	262	157	17
Gemüse Gasgrill		36		6		259		136		72	19	381	227	125	9
Steaks Kohlegrill		354		18		1953		528		311	56	1071	175	265	25

Tabelle A7: In der CIMS-Analyse identifizierte Ionen mit einer Signalintensität größer 5% bei mindestens einem Gericht.

Kategorie	Detektiertes Ion	Zugeordnete Substanz	Signalanteil
Fette	$\text{IC}_9\text{H}_{14}\text{O}_2^-$	verschiedene Substanzen möglich	0,1
	$\text{IC}_9\text{H}_{16}\text{O}_4^-$	Azelainsäure	0,05
	$\text{IC}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2^-$	Palmitinsäure	0,05 – 0,27
	$\text{IC}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2^-$	Linolensäure	0,07 – 0,19
	$\text{IC}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2^-$	Ölsäure	0,07 – 0,69
	$\text{IC}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2^-$	Stearinsäure	0,07 – 0,13
Kohlenhydrate	$\text{IC}_6\text{H}_6\text{O}_3^-$	Isomaltol	0,08
	$\text{IC}_6\text{H}_{10}\text{O}_5^-$	Levoglukosan / Galaktosan / Mannosan	0,06 – 0,17
	$\text{IC}_6\text{H}_{12}\text{O}_5^-$	Fructose / Fucose	0,07
	$\text{IC}_6\text{H}_{12}\text{O}_6^-$	Monosaccharid	0,11
Aminosäuren	$\text{IC}_5\text{H}_7\text{NO}_3^-$	Pyroglutaminsäure	0,05 – 0,11
Sonstiges	$\text{IC}_2\text{H}_4\text{O}_2^-$	Essigsäure	0,26
	$\text{ICH}_4\text{N}_2\text{O}^-$	Harnstoff	0,11
	$\text{IC}_4\text{H}_{10}\text{O}_2^-$	Butandiol	0,07 – 0,09
	$\text{IC}_4\text{H}_6\text{O}_3^-$	Glycerinsäure	0,05 – 0,11
	$\text{IC}_6\text{H}_{10}\text{O}_2^-$	verschiedene Substanzen möglich	0,06
	$\text{IC}_5\text{H}_8\text{O}_3^-$	Levulinsäure	0,06
	$\text{IC}_7\text{H}_6\text{O}_2^-$	Benzoessäure	0,08
	$\text{IC}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}^-$	Nicotinamid	0,08
	$\text{IC}_6\text{H}_{10}\text{O}_3^-$	Oxohexansäure	0,05 – 0,11
	$\text{IC}_9\text{H}_{16}\text{O}_3^-$	verschiedene Substanzen möglich	0,11
	$\text{IC}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_3^-$	verschiedene Substanzen möglich	0,06

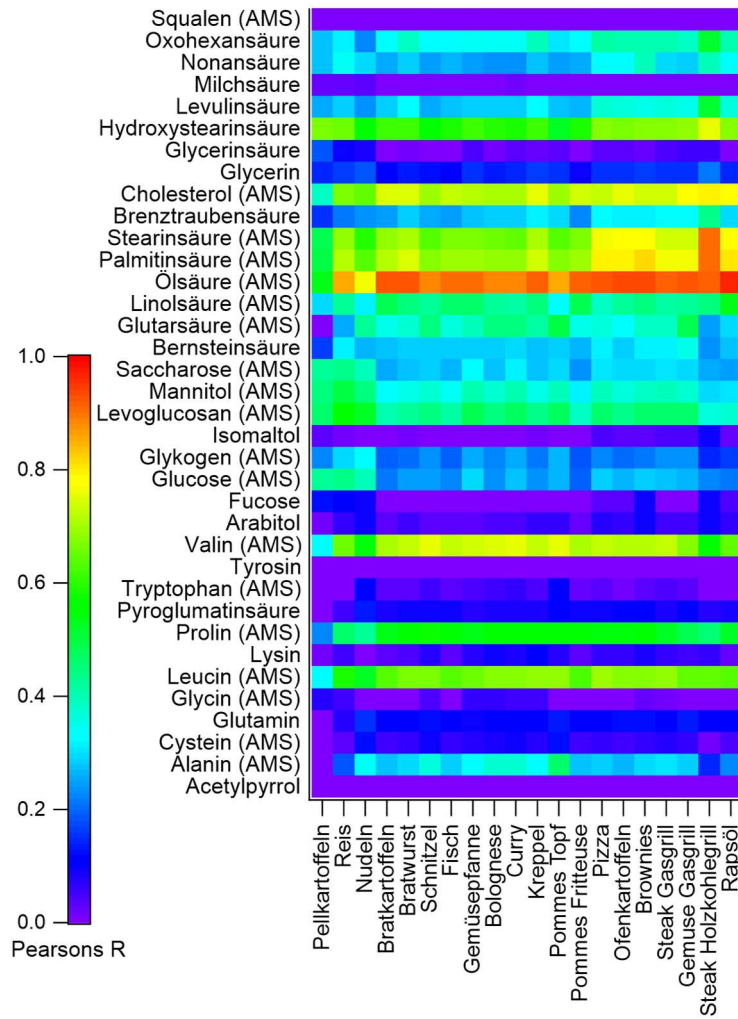


Abbildung A5: Lineare Korrelation der mittleren Massenspektren der emittierten Aerosolpartikel aller Gerichten mit den Massenspektren verschiedener Substanzen, die innerhalb der CIMS-Analysen identifiziert wurden oder aus Kochemissionen stammen können, mit farblich kodierter Angabe des Korrelationskoeffizienten. Quellen der Vergleichsspektren sind in Tabelle A8 aufgeführt.

Tabelle A8: Übersicht der verwendeten Massenspektren von kochrelevanten Referenzsubstanzen für die Korrelation mit den Koch-Massenspektren (Abbildung A5) und Angabe der Quelle.

Makronährstoff	Substanz	Grund für Auswahl	Quelle	
Fettsäuren	Ölsäure	CIMS-Messungen	Ulbrich et al. (2022)	
	Stearinsäure	CIMS-Messungen	Ulbrich et al. (2022)	
	Alpha-Linolensäure	CIMS-Messungen	NIST Mass Spectrometry Data Center (2022)	
	Palmitinsäure	CIMS-Messungen	Ulbrich et al. (2022)	
	Hydroxystearinsäure	CIMS-Messungen	NIST Mass Spectrometry Data Center (2022)	
	Cholesterol	CIMS-Messungen	Ulbrich et al. (2022)	
	Nonansäure	CIMS-Messungen	NIST Mass Spectrometry Data Center (2022)	
	Glutarsäure	CIMS-Messungen	Ulbrich et al. (2022)	
	Bernsteinsäure	CIMS-Messungen	NIST Mass Spectrometry Data Center (2022)	
	Kohlenhydrate	Levoglukosan	CIMS-Messungen	Ulbrich et al. (2022)
Fucose		CIMS-Messungen	National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (2022)	
Isomaltol		CIMS-Messungen	NIST Mass Spectrometry Data Center (2022)	
Arabitol		CIMS-Messungen	NIST Mass Spectrometry Data Center (2022)	
Glukose		Vorkommen in Lebensmitteln	Ulbrich et al. (2022)	
Glykogen		Vorkommen in Lebensmitteln	Ulbrich et al. (2022)	
Mannitol		Vorkommen in Lebensmitteln	Ulbrich et al. (2022)	
Saccharose		Vorkommen in Lebensmitteln	Ulbrich et al. (2022)	
Proteine		Pyroglutaminsäure	CIMS-Messungen	NIST Mass Spectrometry Data Center (2022)
		Alanin	CIMS-Messungen	Ulbrich et al. (2022)
	Cystein	Vorkommen in Lebensmitteln	Ulbrich et al. (2022)	
	Glutaminsäure	CIMS-Messungen	Ulbrich et al. (2022)	
	Glycin	Vorkommen in Lebensmitteln	Ulbrich et al. (2022)	
	Leucin	Vorkommen in Lebensmitteln	Ulbrich et al. (2022)	
	Prolin	CIMS-Messungen	Ulbrich et al. (2022)	
	Tyrosin	CIMS-Messungen	NIST Mass Spectrometry Data Center (2022)	
	Tryptophan	Vorkommen in Lebensmitteln	Ulbrich et al. (2022)	
	Valin	CIMS-Messungen	Ulbrich et al. (2022)	
Lysin	CIMS-Messungen	NIST Mass Spectrometry Data Center (2022)		

Tabelle A8: Übersicht der verwendeten Massenspektren von kochrelevanten Referenzsubstanzen für die Korrelation mit den Koch-Massenspektren (Abbildung A5) und Angabe der Quelle (Fortsetzung).

Makronährstoff	Substanz	Grund für Auswahl	Quelle
	Glutamin	CIMS-Messungen	NIST Mass Spectrometry Data Center (2022)
	Acetylpyrrol	CIMS-Messungen	NIST Mass Spectrometry Data Center (2022)
Sonstige	Squalen	Vorkommen in Lebensmitteln	Ulbrich et al. (2022)
	Milchsäure	CIMS-Messungen	NIST Mass Spectrometry Data Center (2022)
	Oxohexansäure	CIMS-Messungen	NIST Mass Spectrometry Data Center (2022)
	Glycerinsäure	CIMS-Messungen	National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (2022)
	Levulinsäure	CIMS-Messungen	NIST Mass Spectrometry Data Center (2022)
	Brenztraubensäure	CIMS-Messungen	NIST Mass Spectrometry Data Center (2022)
	Glycerin	CIMS-Messungen	NIST Mass Spectrometry Data Center (2022)

Tabelle A9: Fettsäurezusammensetzung verschiedener Pflanzenöle (Krist, 2013) und von Schweineschmalz (Bhalerao et al., 1961) mit Angabe der Doppelbindungen für die jeweiligen Fettsäuren unter Berücksichtigung von Fettsäuren mit einem Anteil größer 1%, angegeben in Prozent.

	Doppel- bindung	Maisöl	Olivenöl	Rapsöl	Palmöl	Erdnussöl	Sonnen- blumenöl	Sojaöl	Schweine- schmalz
Caprylsäure	0				2 – 6				
Caprinsäure	0				3 – 5				
Laurinsäure	0				40 – 55				
Myristinsäure	0				14 – 18				2
Palmitinsäure	0	9 – 17	8 – 20	3 – 8	7 – 10	8 – 14	5 – 8	11	24
Stearinsäure	0	0 – 3	0,5 – 5		1 – 3	1 – 5	3 – 7	4	5
Ölsäure	1	20 – 42	55 – 83	45 – 65	12 – 21	35 – 69	13 – 40	24	45
Palmitoleinsäure	1								4
Linolsäure	2	34 – 66	4 – 21	18 – 32	1 – 3,5	12 – 43	48 – 74	55	4 – 19
α-Linolensäure	3	0 – 2	0 – 1,5	6 – 14	0 – 1			6	1

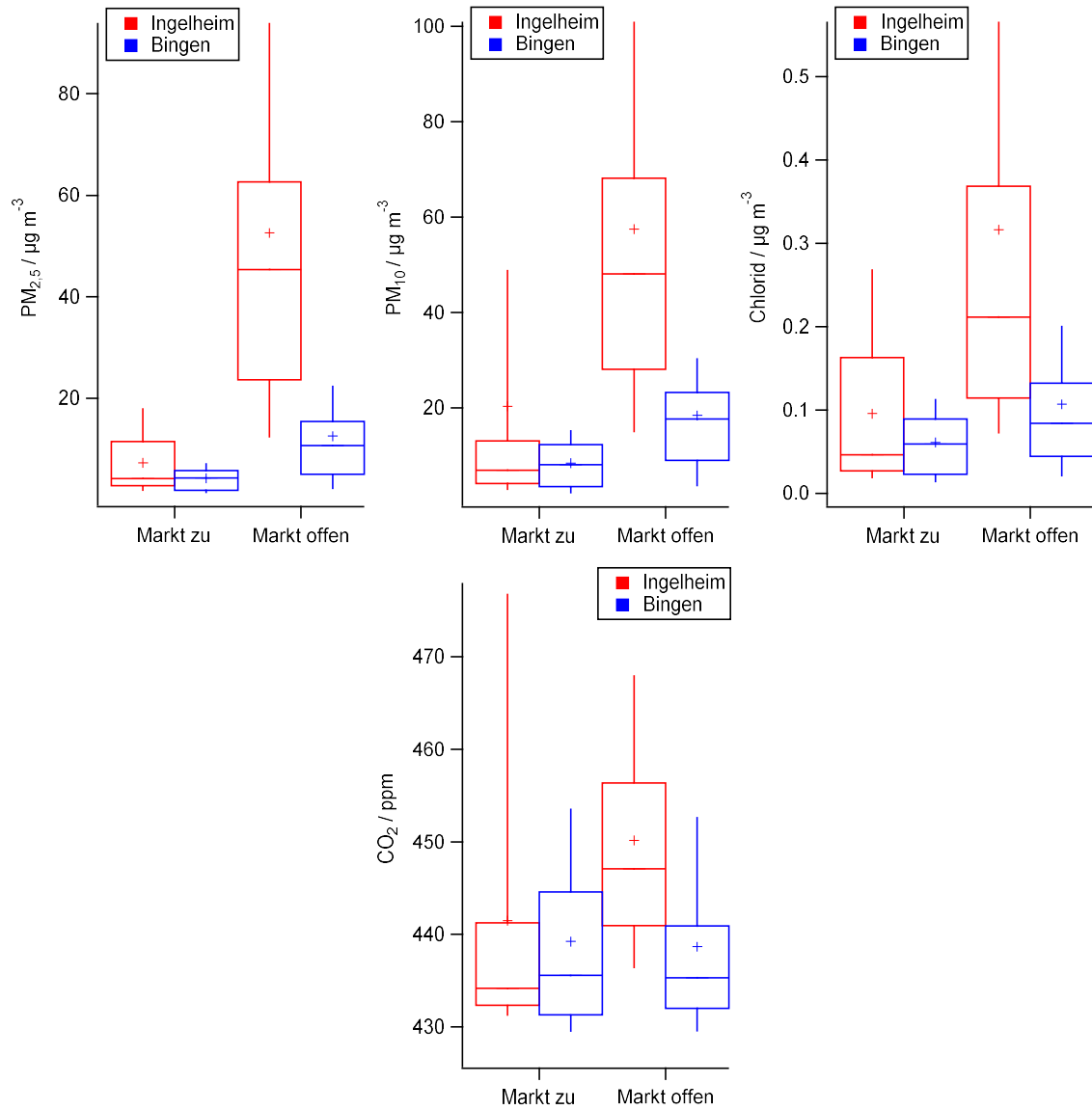


Abbildung A6: Mittlere Konzentrationen verschiedener Messgrößen (als Kreuze) berechnet für die Zeiträume während („Markt offen“) und außerhalb („Markt zu“) der Weihnachtsmarkt-Öffnungszeiten für die Messungen in Ingelheim (rot) und Bingen (blau). Als Box sind die 25- und 75- Perzentile angegeben und als horizontaler Strich in der Box der Median, die 10- und 90-Perzentile als Whisker.

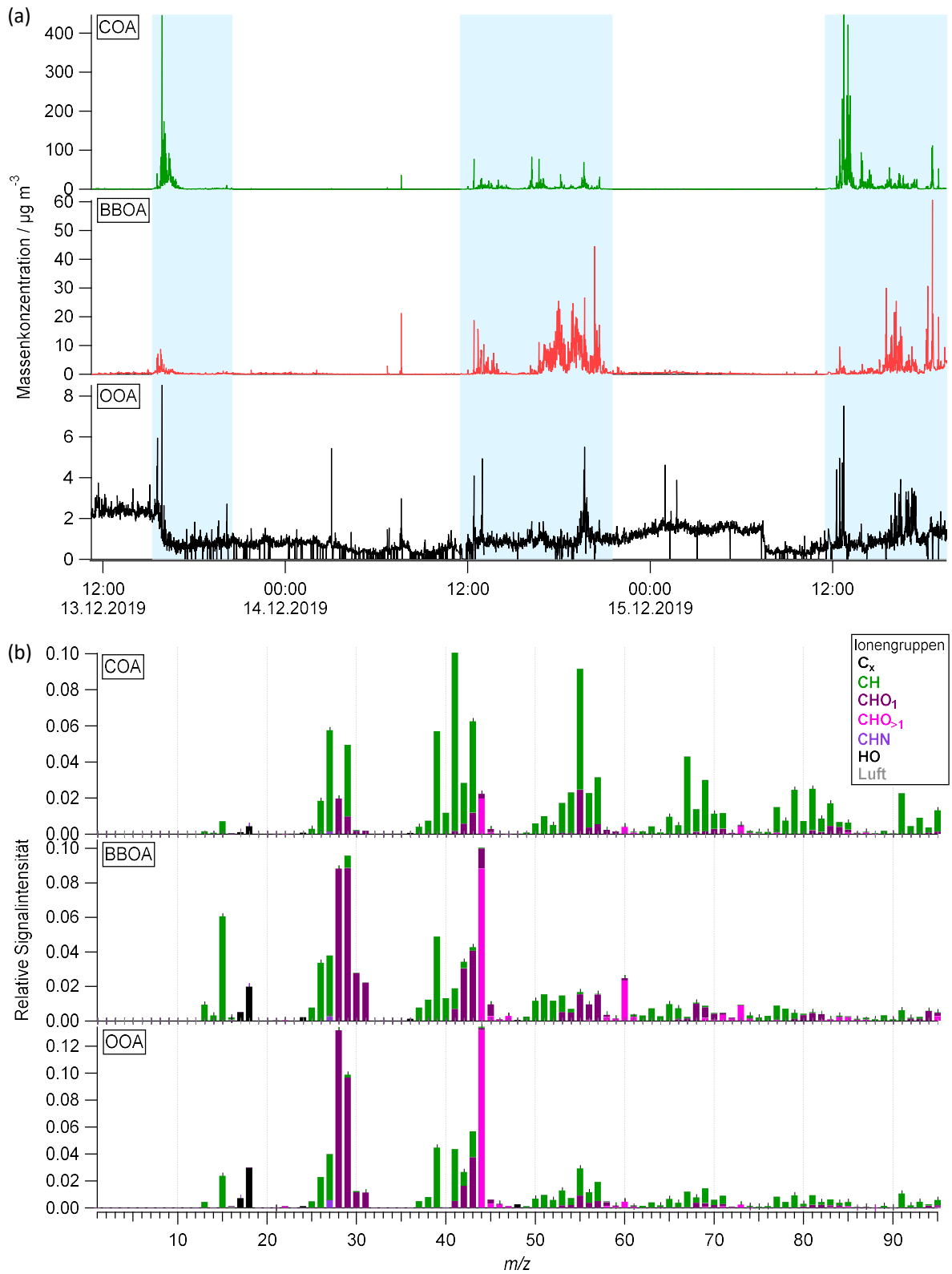


Abbildung A7: (a) Zeitverlauf und (b) Massenspektren der identifizierten PMF-Faktoren, COA, BBOA und OOA, für die Weihnachtsmarktmessungen in Bingen. Die Öffnungszeiten sind blau hinterlegt.

Tabelle A10: Partikelanzahl- und PM_{2,5}-Emissionen, berechnet für 1 kg Gargut und 60 min Zubereitungsdauer, für verschiedene Zubereitungsarten aus den Labormessungen dieser Arbeit und zum Vergleich aus der Literatur.

	Partikelanzahl-Emissionen	PM_{2,5}-Emissionen / mg
Braten		
Labor	5,2·10 ¹³	23
Buonanno et al. (2011)	4,5·10 ¹⁵ -5,4·10 ¹⁵	
Nasir und Colbeck (2013)	8·10 ¹²	78
He et al. (2004)	1,5·10 ¹³	
Backen		
Labor	8,6·10 ¹³	5
Nasir und Colbeck (2013)	2,6·10 ¹³	45
He et al. (2004)	1,2·10 ¹³	
Olson und Burke (2006)		600
Grillen		
Labor		280-2700
Olson und Burke (2006)		10380
Frittieren		
Labor		10
Liao et al. (2006)		3,2-8
Lee et al. (2001)		70
Olson und Burke (2006)		3600

Tabelle A11: Kriterien zur Berechnung der Referenz-Emissionsfaktoren aus anderen Emissionsquellen und dazugehörige Referenzen.

	Aktivität	Referenzen für verwendete Emissionsfaktoren
Kochen	Gericht einmal komplett zubereiten	
Verkehr	100 km Strecke fahren	Alves et al., 2015a; Conte und Contini, 2019; Ho et al., 2009; Imhof et al., 2005; Imhof et al., 2006; Jones und Harrison, 2006; Kittelson et al., 2004; Kostenidou et al., 2021; Wang et al., 2009; Zheng et al., 2018
Biomasse-verbrennung	Raum von 50 m ² heizen für 1 h (Heizbedarf 60 kWh m ⁻² a ⁻¹)	Bäfver et al., 2011; Boman et al., 2011; Fachinger et al., 2017; Johansson et al., 2004; Shen et al., 2012
Kerze	Kerze für 1 h brennen lassen	Andersen et al., 2021; Derudi et al., 2014; Pagels et al., 2009; Stabile et al., 2012; Zai et al., 2006
Zigarette	2 Zigaretten rauchen	Daher et al., 2010; Endo et al., 2000; Hearn et al., 2018; Ruprecht et al., 2017; Savdie et al., 2020; Wallace und Ott, 2011

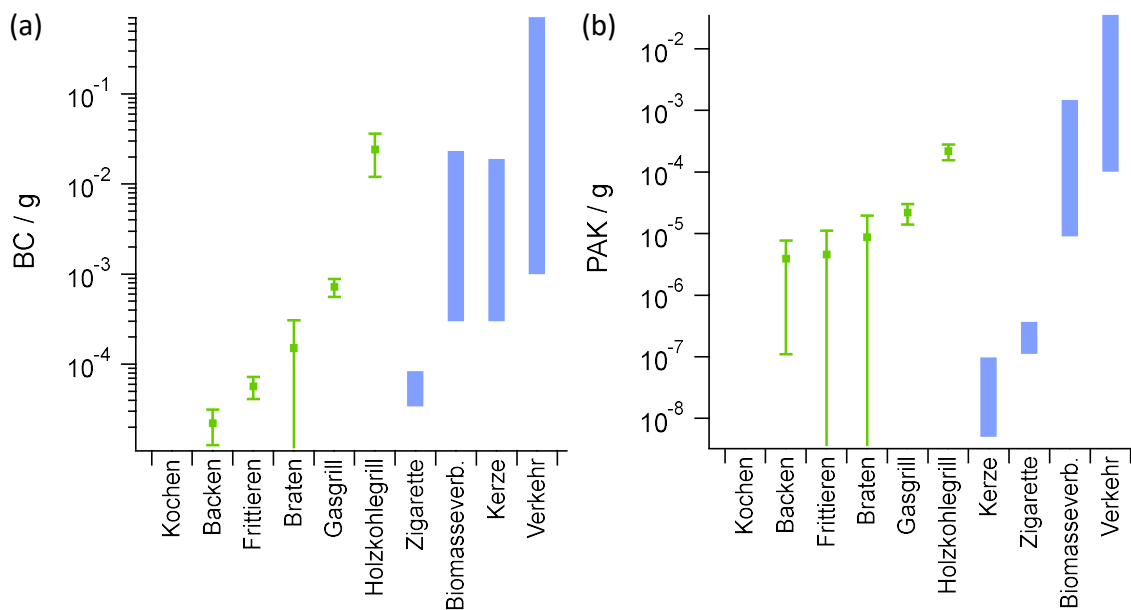


Abbildung A8: Emissionsfaktoren für (a) BC und (b) PAK der verschiedenen Zubereitungsarten mit Angabe der Standardabweichung und der Vergleichsquellen mit Angabe der möglichen Variabilität.

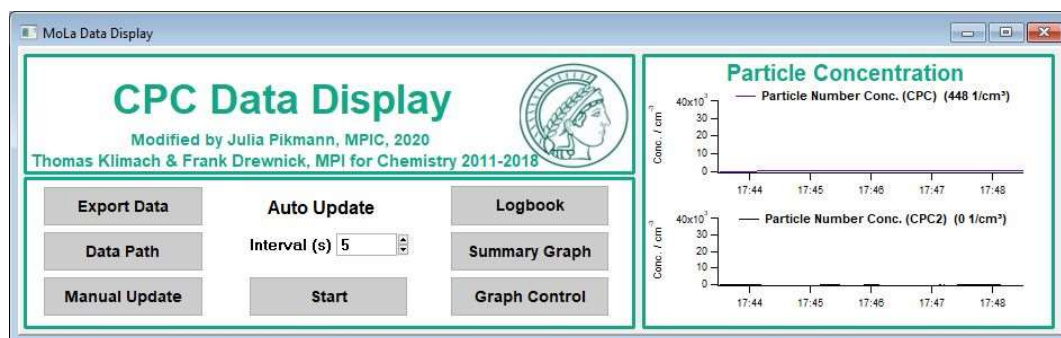


Abbildung A9: Benutzeroberfläche der *CPC Data Display*-Software zur Anzeige der gemessenen CPC-Daten.



Abbildung A10: Benutzeroberfläche zur Auswertung der OPC-Daten.

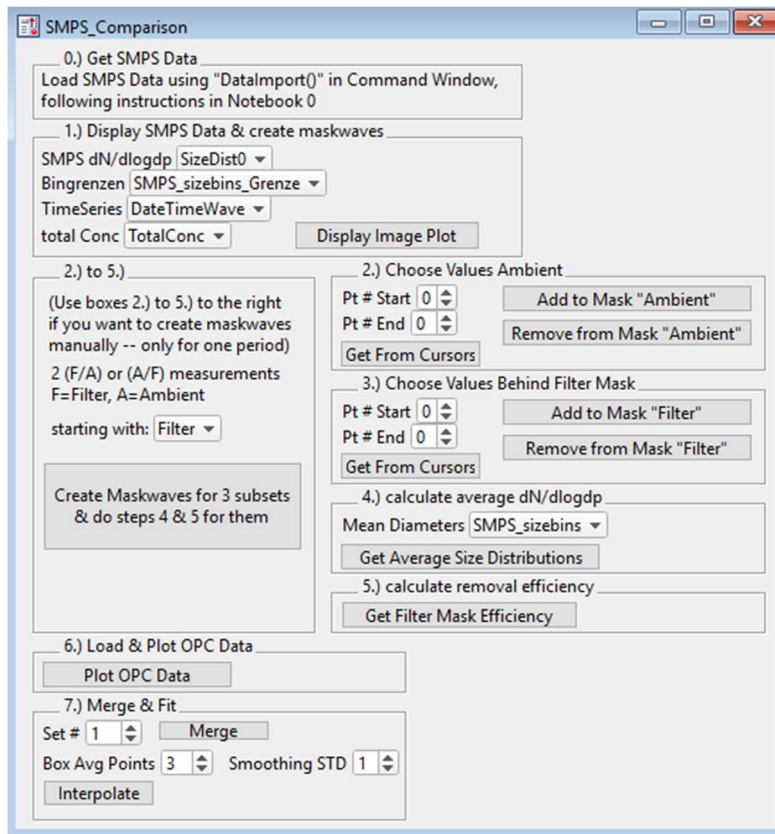


Abbildung A11: Benutzeroberfläche der SMPS-OPC-Auswertesoftware.

Tabelle A12: Übersicht der gemessenen Proben mit relevanten Details. Fadenzahl und Flächendichte sind angegeben für eine Lage des Materials. Bei Masken bezieht sich die Materialdichte auf alle Materiallagen.

Probe/Maske	Kurzbezeichnung	Zusammensetzung	Flächendichte / g m ⁻²	Fadenzahl / inch ⁻²	Kommentar
Reine Baumwolle					
Baumwolle gewebt	Baumwolle	100% Baumwolle	139	117	1 – 5 Stofflagen
Baumwolle Jersey	BW-Jersey	100% Baumwolle	265	140	1 – 5 Stofflagen
Baumwolle Hemdstoff	BW-Hemd	100% Baumwolle	128	178	Zwei Stofflagen
Baumwolle Körper	BW-Körper	100% Baumwolle	196	114	
Molton	Molton	100% Baumwolle	182	80	1 – 5 Stofflagen, Stoff mehrfach gewaschen
Musselin	Musselin	100% Baumwolle	143	121	Zwei Stofflagen
Baumwolle Samt	BW-Samt	100% Baumwolle	288	164	
Küchenhandtuch	Küchenhandtuch	100% Baumwolle	265	76	Zwei Stofflagen, Stoff mehrfach gewaschen
Operationskittel-Maske	OP-Kittel	100% Baumwolle	513	130	Maske aus zwei Stofflagen
Popelinemaske 1	Popeline1	100% Baumwolle	639	-	Maske aus zwei Lagen Baumwoll-Hemdstoff und einer Lage Popeline-Stoff
Popelinemaske 2	Popeline2	100% Baumwolle	643	217	Maske aus zwei Lagen Popeline-Stoff
Popelinemaske 3	Popeline3	100% Baumwolle	676	-	Maske aus zwei Lagen dichtem Baumwollstoff und einer Lage Popeline-Stoff
Baumwolle-Synthetik-Gemisch					
Flanell	Flanell	Baumwolle, synthetische Fasern	524	109	
Sommersweat	Sommersweat	Baumwolle, synthetische Fasern	282	88	Zwei Stofflagen
Samt	Samt	80% Baumwolle, 20% Polyester	241	95	Zwei Stofflagen
Tennissocke-Maske	Tennissocke	85% Baumwolle, 10% Polyamid, 5% Elastan	717	55	Maske aus zwei Stofflagen
Selbstgemachte Chirurgenmaske	OP-MaskeEigenbau	100% Baumwolle (Außen-schicht), 100% synthetische Fasern (Innenschicht)	284	-	Maske aus zwei Lagen Baumwollstoff und vier Lagen Verbandsmull (Vliesstoff) dazwischen

Tabelle A12: Übersicht der gemessenen Proben mit relevanten Details. Fadenzahl und Flächendichte sind angegeben für eine Lage des Materials. Bei Masken bezieht sich die Materialdichte auf alle Materiallagen (Fortsetzung).

Probe/Maske	Kurzbezeichnung	Zusammensetzung	Flächendichte / g m ⁻²	Fadenzahl / inch ⁻²	Kommentar
Reine Synthetische Stoffe					
Polyester	Polyester	100% Polyester	213	-	1 – 5 Stofflagen
Micropolyester	MicroPoly	100% Polyester	203	-	
Polyester + Elastan	PolyElast	91% Polyester, 9% Elastan	245	91	
Polyester Samt	PolySamt	100% Polyester	291	137	Zwei Stofflagen
Viskose Jersey	ViskoseJersey	100% Viskose	213	114	Zwei Stofflagen
Viskose gewebt	Viskose	100% Viskose	167	151	Zwei Stofflagen
Filz	Filz	Synthetische Fasern	708	-	Dicke: 3,5 mm
Fleece	Fleece	100% Polyester	243	-	Zwei Stofflagen
Mikrofaser Frottee	MikrofaserFrottee	100% Mikrofaser	292	-	
Mikrofaser	Mikrofaser	100% Mikrofaser	122	-	
Badeanzug	Badeanzug	Synthetische Fasern	288	150	Maske aus zwei Stofflagen
Naturfasern					
Leinen	Leinen	100% Leinen	215	79	Zwei Stofflagen
Seide	Seide	100% Seide	87	210	
Dünne Seide	SeideDünn	100% Seide	64	239	Zwei Stofflagen
Wolle	Wolle	100% Wolle	238	63	
Papierartige Materialien					
Küchenrolle 1	Küchenrolle1	Papier/Cellulose	55	-	Zwei Lagen
Küchenrolle 2	Küchenrolle2	Papier/Cellulose	40	-	Zwei Lagen
Papiertaschentuch	Papiertaschentuch	Papier/Cellulose	52	-	
Kaffeefilter	Kaffeefilter	Papier/Cellulose	53	-	

Tabelle A12: Übersicht der gemessenen Proben mit relevanten Details. Fadenzahl und Flächendichte sind angegeben für eine Lage des Materials. Bei Masken bezieht sich die Materialdichte auf alle Materiallagen (Fortsetzung).

Probe/Maske	Kurzbezeichnung	Zusammensetzung	Flächendichte / g m ⁻²	Fadenzahl / inch ⁻²	Kommentar
Weitere synthetische Haushaltsmaterialien					
Allergiebezug 1	Allergiebezug1	70% Polyester, 30% Polyamid	621	-	Zwei Lagen aus Matratzenbezug, Verwendung als Anti-Allergiker-Bettwäsche, einmal gewaschen
Allergiebezug 2	Allergiebezug2	100% Polypropylen	69	-	Verwendung als Anti-Allergiker-Bettwäsche
Staubsaugerbeutel-Backupfilter	Staubsauger Backup		127	-	Filter zwischen Staubsaugerbeutel und Staubsaugerbläse
Staubsaugerbeutel 1	Staubsauger1		99	-	
Staubsaugerbeutel 2	Staubsauger2		129	-	
PU-Schaum	PU-Schaum1	100% Polyurethan	142	-	Ausgestanzte Maske, Dicke: 5,4 mm
PU-Filter Schaum	PU-Schaum2	100% Polyurethan	283	-	Ausgestanzte Maske, Dicke: 2 mm
Dreieckstuch	Dreieckstuch	Synthetische Fasern	81	-	Vliesstoff, zwei Stofflagen
Medizinische Masken					
OP-Maske 1	OP-Maske1		63	-	Mehrere Schichten Vliesstoff
OP-Maske 2	OP-Maske2		78	-	Mehrere Schichten Vliesstoff
OP-Maske 3	OP-Maske3		90	-	Mehrere Schichten Vliesstoff
OP-Maske 4	OP-Maske4		104	-	Mehrere Schichten Vliesstoff; nur für Lochmessungen verwendet
FFP2-Atmenschutzmaske	FFP2		172	-	Mehrere Schichten Vliesstoff; 2-teiliges Faltdesign

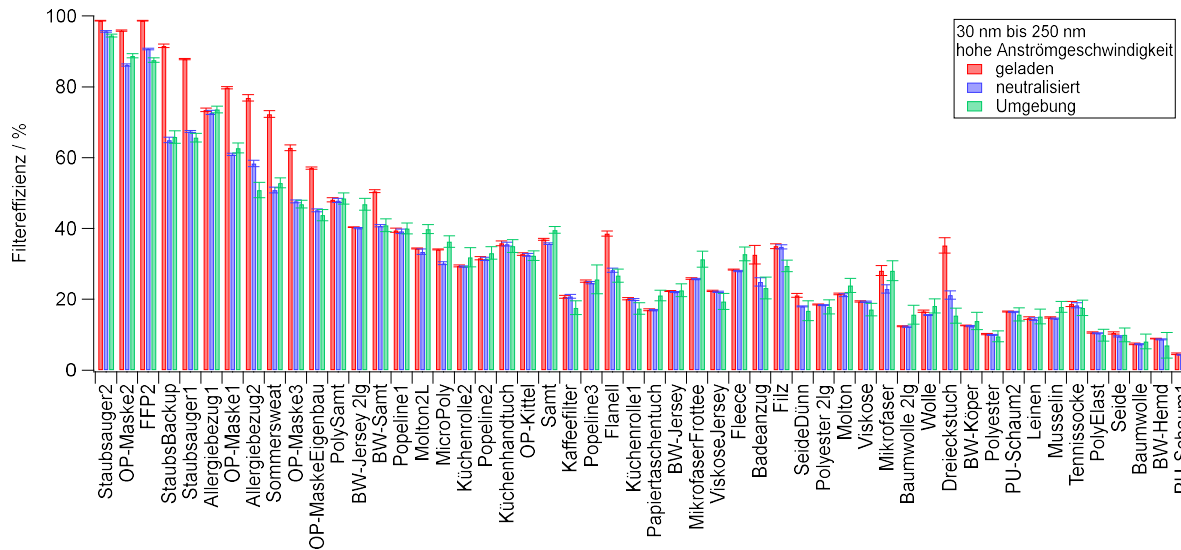


Abbildung A12: Filtereffizienz bei hoher Anströmgeschwindigkeit für kleine Partikel ($d_p = 30 - 250 \text{ nm}$), gemessen mit neutralisiertem, geladenem und Umgebungsaerosol (modifiziert nach Drewnick et al., 2020).

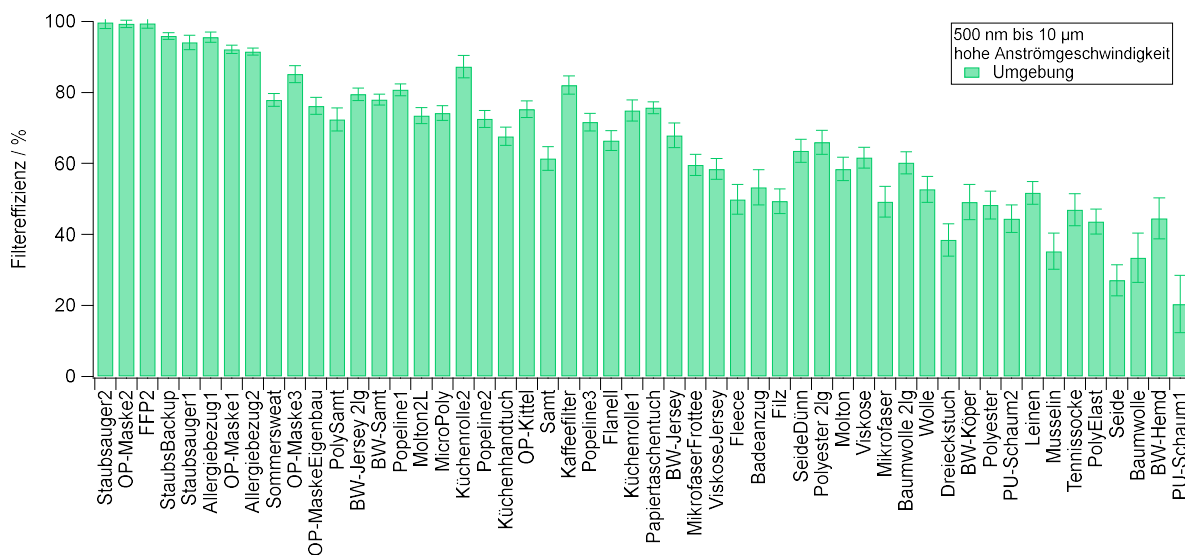


Abbildung A13: Filtereffizienz bei hoher Anströmgeschwindigkeit für große Partikel ($d_p = 500 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$), gemessen mit Umgebungsaerosol (modifiziert nach Drewnick et al., 2020).

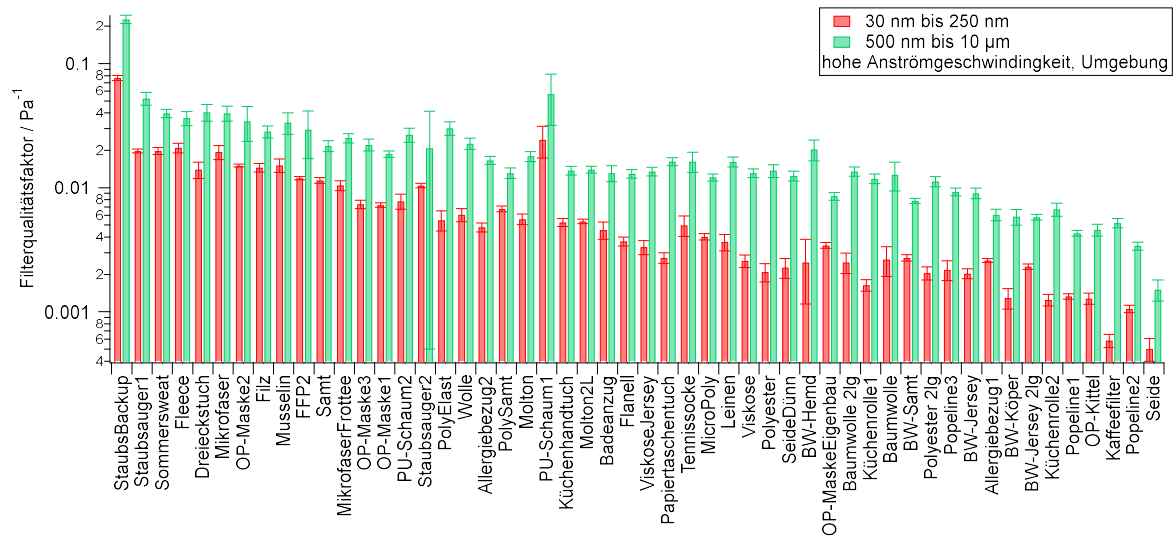


Abbildung A14: Filterqualitätsfaktor gemittelt für kleine ($d_p = 30 - 250 \text{ nm}$) und große ($d_p = 500 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$) Partikel für Umgebungsaerosol bei hoher Anströmgeschwindigkeit (modifiziert nach Drewnick et al., 2020).

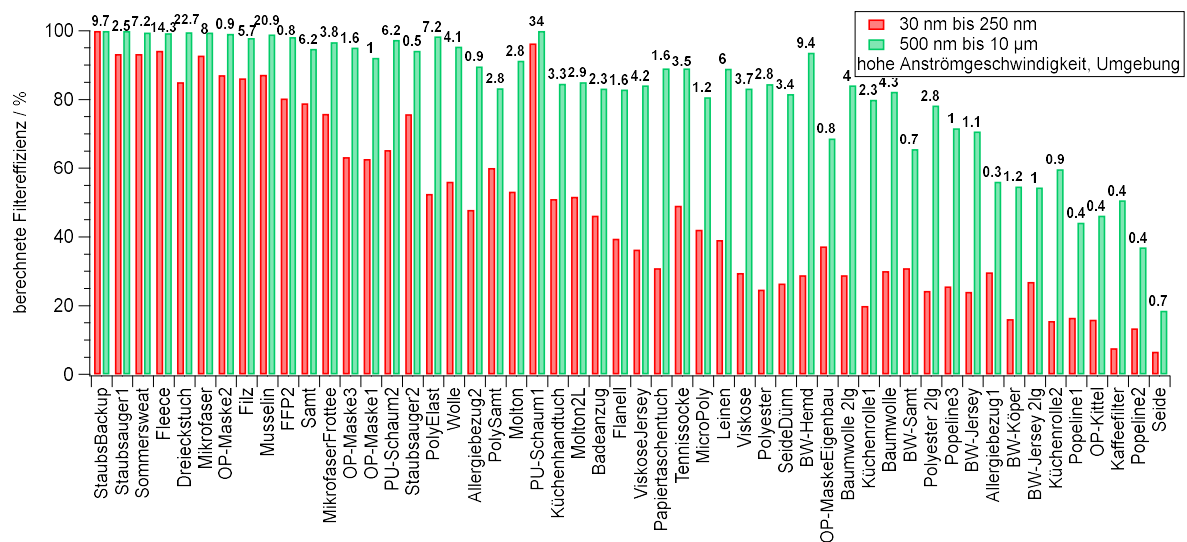


Abbildung A15: Berechnete Filtereffizienz für den Referenz-Druckabfall der OP-Maske 1 mit Angabe der notwendigen Lagenanzahl, gemittelt für kleine ($d_p = 30 - 250 \text{ nm}$) und große ($d_p = 500 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$) Partikel für Umgebungsaerosol bei hoher Anströmgeschwindigkeit (modifiziert nach Drewnick et al., 2020).

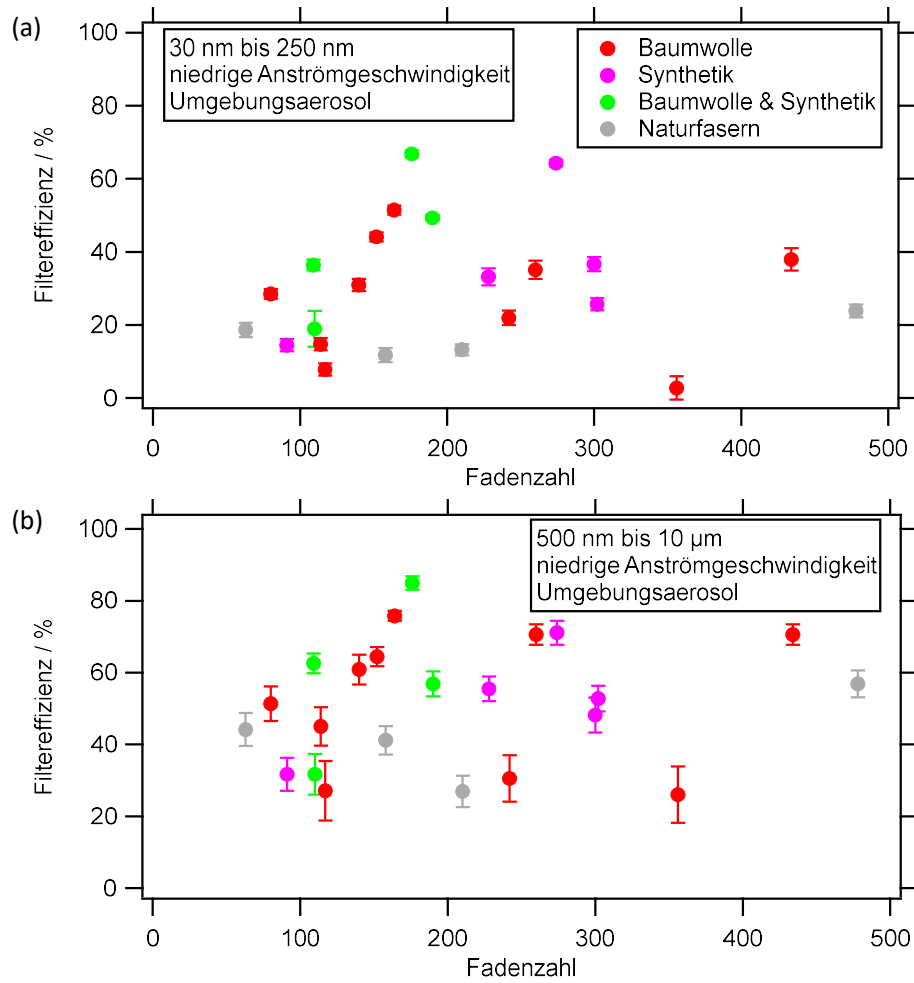


Abbildung A16: Filtereffizienz in Abhängigkeit von der Fadenzahl gemittelt für (a) kleine ($d_p = 30 \text{ nm} - 250 \text{ nm}$) und (b) große ($d_p = 500 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$) Partikel für Umgebungsaerosol bei niedriger Anströmgeschwindigkeit (modifiziert nach Drewnick et al., 2020).

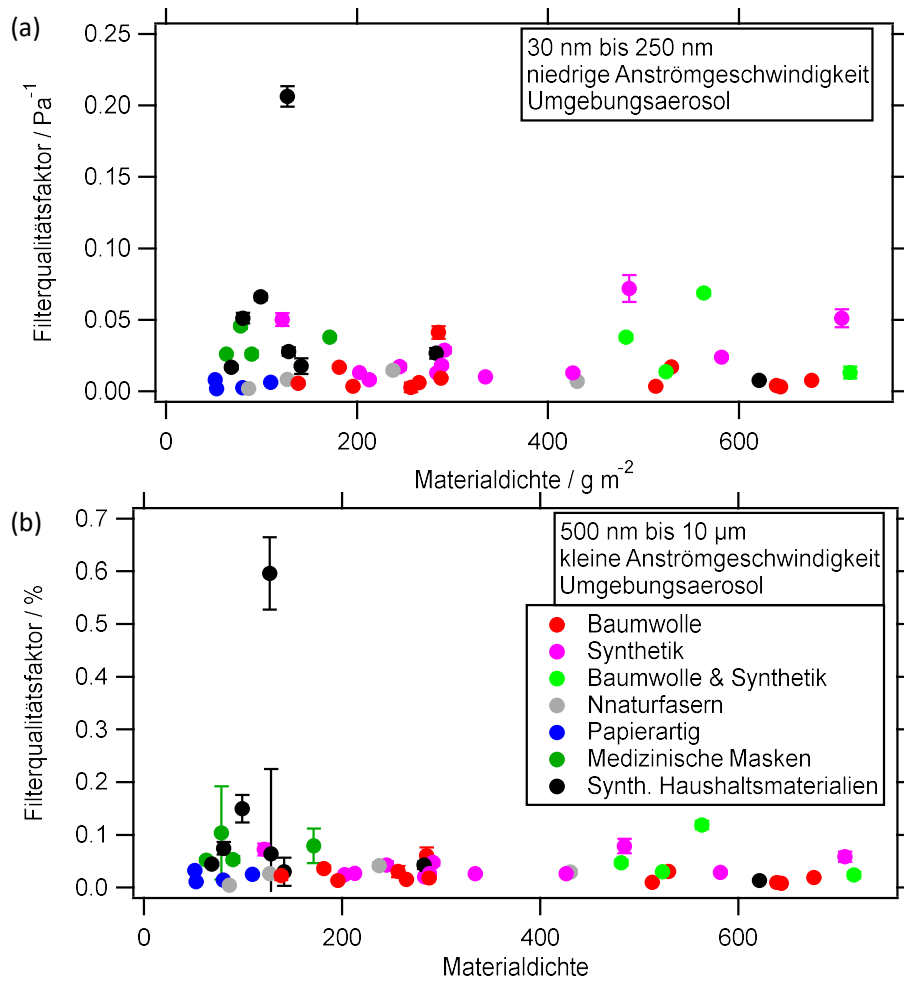


Abbildung A17: Filterqualitätsfaktor in Abhängigkeit von der Materialdichte gemittelt für (a) kleine ($d_p = 30 - 250 \text{ nm}$) und (b) große ($d_p = 500 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$) Partikel für Umgebungsaerosol bei niedriger Anströmgeschwindigkeit (modifiziert nach Drewnick et al., 2020).

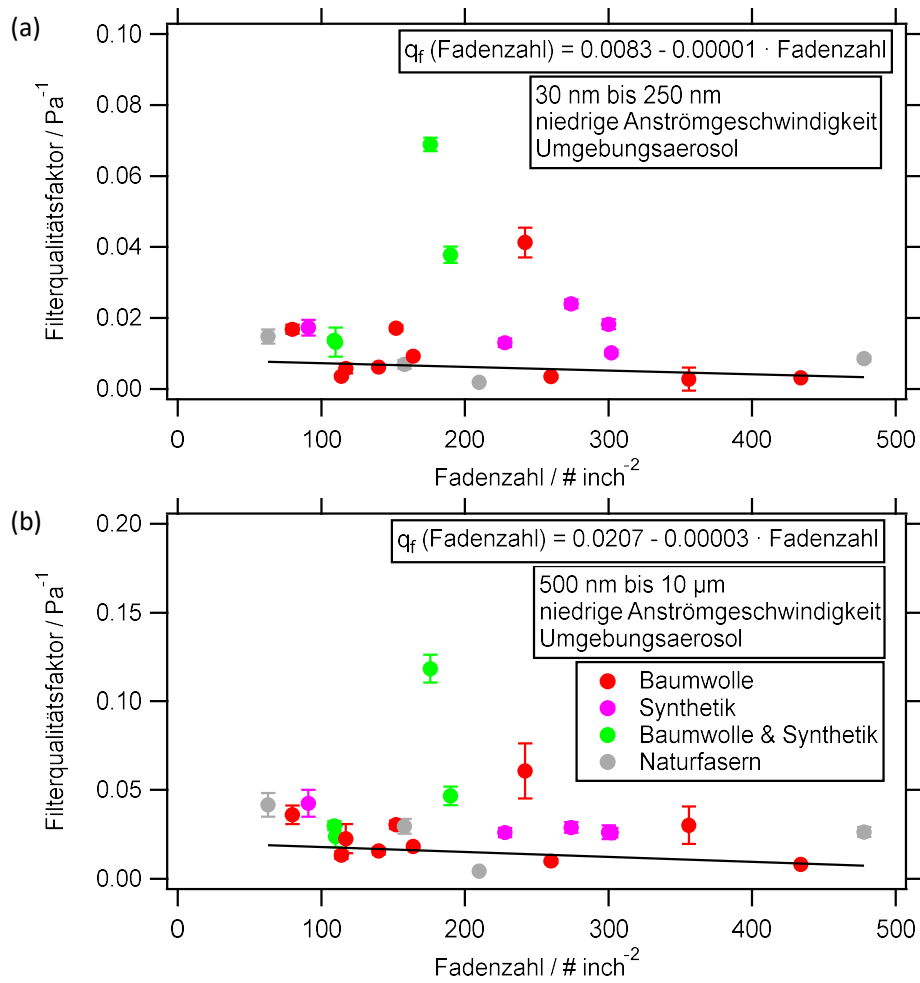


Abbildung A18: Filterqualitätsfaktor in Abhängigkeit von der Fadenzahl gemittelt für (a) kleine ($d_p = 30 - 250 \text{ nm}$) und (b) große ($d_p = 500 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$) Partikel für Umgebungsaerosol bei niedriger Anströmgeschwindigkeit (modifiziert nach Drewnick et al., 2020).

Literaturverzeichnis

- Abbatt, J. P. D. und Wang, C.: The atmospheric chemistry of indoor environments, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 22, 25–48, 2020.
- Abdullahi, K. L., Delgado-Saborit, J. M., und Harrison, R. M.: Emissions and indoor concentrations of particulate matter and its specific chemical components from cooking: A review, *Atmospheric Environment*, 71, 260–294, 2013.
- Abt, E., Suh, H. H., Allen, G., und Koutrakis, P.: Characterization of indoor particle sources: A study conducted in the metropolitan Boston area, *Environmental Health Perspectives*, 108, 35–44, 2000.
- 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, *Atmospheric Environment*, 38, 5745–5758, 2004.
- Aljawhary, D., Lee, A. K. Y., und Abbatt, J. P. D.: High-resolution chemical ionization mass spectrometry (ToF-CIMS): application to study SOA composition and processing, *Atmospheric Measurement Techniques*, 6, 3211–3224, 2013.
- 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, *Journal of Aerosol Science*, 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, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 647–668, 2010.
- Alves, C. A., Gonçalves, C., Mirante, F., Nunes, T., Evtugina, M., La Sánchez de Campa, A., Rocha, A. C., und Marques, M. C.: Organic speciation of atmospheric particles in Alvão Natural Park (Portugal), *Environmental Monitoring and Assessment*, 168, 321–337, 2010.
- Alves, C. A., Gomes, J., Nunes, T., Duarte, M., Calvo, A., Custódio, D., Pio, C., Karanasiou, A., und Querol, X.: Size-segregated particulate matter and gaseous emissions from motor vehicles in a road tunnel, *Atmospheric Research*, 153, 134–144, 2015a.
- Alves, C. A., Evtugina, M., Cerqueira, M., Nunes, T., Duarte, M., und Vicente, E.: Volatile organic compounds emitted by the stacks of restaurants, *Air Quality, Atmosphere & Health*, 8, 401–412, 2015b.
- Amouei Torkmahalleh, M., Goldasteh, I., Zhao, Y., Udochu, N. M., Rossner, A., Hopke, P. K., und Ferro, A. R.: PM_{2.5} and ultrafine particles emitted during heating of commercial cooking oils, *Indoor Air*, 22, 483–491, 2012.
- Amouei Torkmahalleh, M., Gorjinezhad, S., Unluevcek, H. S., und Hopke, P. K.: Review of factors impacting emission/concentration of cooking generated particulate matter, *Science of The Total Environment*, 586, 1046–1056, 2017.

- Andersen, C., Omelekhina, Y., Rasmussen, B. B., Nygaard Bennekov, M., Skov, S. N., Kjøcks, M., Wang, K., Strandberg, B., Mattsson, F., Bilde, M., Glasius, M., Pagels, J., und Wierzbicka, A.: Emissions of soot, PAHs, ultrafine particles, NO_x, and other health relevant compounds from stressed burning of candles in indoor air, *Indoor Air*, 31, 2033–2048, 2021.
- Anderson, E. L., Turnham, P., Griffin, J. R., und Clarke, C. C.: Consideration of the Aerosol Transmission for COVID-19 and Public Health, *Risk Analysis*, 40, 902–907, 2020.
- Aydin, O., Emon, B., Cheng, S., Hong, L., Chamorro, L. P., und Saif, M. T. A.: Performance of fabrics for home-made masks against the spread of COVID-19 through droplets: A quantitative mechanistic study, *Extreme Mechanics Letters*, 40, 100924, 2020.
- Bäfver, L. S., Leckner, B., Tullin, C., und Berntsen, M.: Particle emissions from pellets stoves and modern and old-type wood stoves, *Biomass and Bioenergy*, 35, 3648–3655, 2011.
- Bahreini, R., Ervens, B., Middlebrook, A. M., Warneke, C., Gouw, J. A. de, DeCarlo, P. F., Jimenez, J. L., Brock, C. A., Neuman, J. A., Ryerson, T. B., Stark, H., Atlas, E., Brioude, J., Fried, A., Holloway, J. S., Peischl, J., Richter, D., Walega, J., Weibring, P., Wollny, A. G., und Fehsenfeld, F. C.: Organic aerosol formation in urban and industrial plumes near Houston and Dallas, Texas, *Journal of Geophysical Research*, 114, 1185, 2009.
- Bai, Z., Ji, Y., Pi, Y., Yang, K., Wang, L., Zhang, Y., Zhai, Y., Yan, Z., und Han, X.: Hygroscopic analysis of individual Beijing haze aerosol particles by environmental scanning electron microscopy, *Atmospheric Environment*, 172, 149–156, 2018.
- Bake, B., Larsson, P., Ljungkvist, G., Ljungström, E., und Olin, A.-C.: Exhaled particles and small airways, *Respiratory Research*, 20, 8, 2019.
- Baron, P. A., Kulkarni, P., und Willeke, K. (Hrsg.): *Aerosol measurement: Principles, techniques, and applications*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2011.
- Bates, M., Bruno, P., Caputi, M., Caselli, M., Gennaro, G. de, und Tutino, M.: Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particles by direct sample introduction thermal desorption GC/MS, *Atmospheric Environment*, 42, 6144–6151, 2008.
- Beare-Rogers, J. L., Dieffenbacher, A., und Holm, J. V.: *Lexicon of lipid nutrition (IUPAC Technical Report)*, *Pure and Applied Chemistry*, 73, 685–744, 2001.
- Bein, K. J., Zhao, Y., und Wexler, A. S.: Conditional sampling for source-oriented toxicological studies using a single particle mass spectrometer, *Environmental Science & Technology*, 43, 9445–9452, 2009.
- Bein, K. J., Zhao, Y., und Wexler, A. S.: Retrospective source attribution for source-oriented sampling, *Atmospheric Environment*, 119, 228–239, 2015.
- Bertram, T. H., Kimmel, J. R., Crisp, T. A., Ryder, O. S., Yatavelli, R. L. N., Thornton, J. A., Cubison, M. J., Gonin, M., und Worsnop, D. R.: A field-deployable, chemical ionization time-of-flight mass spectrometer, *Atmospheric Measurement Techniques*, 4, 1471–1479, 2011.
- Bhalerao, V. R., Endres, J., und Kummerow, F. A.: Fatty Acid Composition of Lipids Extracted from Rats Fed Milk Fat, Corn Oil, and Lard, *Journal of Dairy Science*, 44, 1283–1292, 1961.
- Bhowmik, H. S., Shukla, A., Lalchandani, V., Dave, J., Rastogi, N., Kumar, M., Singh, V., und Tripathi, S. N.: Inter-comparison of online and offline methods for measuring ambient heavy and trace

- elements and water-soluble inorganic ions (NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , and Cl^-) in $\text{PM}_{2.5}$ over a heavily polluted megacity, Delhi, *Atmospheric Measurement Techniques*, 15, 2667–2684, 2022.
- Bi, J., Li, Y., Lin, Z., Yang, Z., Chen, F., Liu, S., und Li, C.: Effect of different cooking methods on flavor compounds of Chinese traditional condiment Wuxiang powder, *Journal of Food Processing and Preservation*, 46, 1166, 2022.
- Boelens, M., Valois, P. J. de, Wobben, H. J., und van der Gen, A.: Volatile flavor compounds from onion, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 19, 984–991, 1971.
- Boman, C., Pettersson, E., Westerholm, R., Boström, D., und Nordin, A.: Stove Performance and Emission Characteristics in Residential Wood Log and Pellet Combustion, Part 1: Pellet Stoves, *Energy & Fuels*, 25, 307–314, 2011.
- Bondia-Pons, I., Barri, T., Hanhineva, K., Juntunen, K., Dragsted, L. O., Mykkänen, H., und Poutanen, K.: UPLC-QTOF/MS metabolic profiling unveils urinary changes in humans after a whole grain rye versus refined wheat bread intervention, *Molecular nutrition & food research*, 57, 412–422, 2013.
- Bonvalot, L., Tuna, T., Fagault, Y., Sylvestre, A., Mesbah, B., Wortham, H., Jaffrezo, J.-L., Marchand, N., und Bard, E.: Source apportionment of carbonaceous aerosols in the vicinity of a Mediterranean industrial harbor: A coupled approach based on radiocarbon and molecular tracers, *Atmospheric Environment*, 212, 250–261, 2019.
- Boris, A. J., Lee, T., Park, T., Choi, J., Seo, S. J., und Collett Jr., J. L.: Fog composition at Baengnyeong Island in the eastern Yellow Sea: detecting markers of aqueous atmospheric oxidations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 437–453, 2016.
- Brands, M., Kamphus, M., Böttger, T., Schneider, J., Drewnick, F., Roth, A., Curtius, J., Voigt, C., Borbon, A., Beekmann, M., Bourdon, A., Perrin, T., und Borrmann, S.: Characterization of a Newly Developed Aircraft-Based Laser Ablation Aerosol Mass Spectrometer (ALABAMA) and First Field Deployment in Urban Pollution Plumes over Paris During MEGAPOLI 2009, *Aerosol Science and Technology*, 45, 46–64, 2011.
- Brown, V. M. und Crump, D. R.: An investigation into the performance of a multi-sorbent sampling tube for the measurement of VVOC and VOC emissions from products used indoors, *Analytical Methods*, 5, 2746–2756, 2013.
- Buonanno, G., Morawska, L., und Stabile, L.: Particle emission factors during cooking activities, *Atmospheric Environment*, 43, 3235–3242, 2009.
- Buonanno, G., Johnson, G., Morawska, L., und Stabile, L.: Volatility Characterization of Cooking-Generated Aerosol Particles, *Aerosol Science and Technology*, 45, 1069–1077, 2011.
- Caldwell, G. W., Masucci, J. A., und Ikononou, M. G.: Negative ion chemical ionization mass spectrometry—binding of molecules to bromide and iodide anions, *Organic Mass Spectrometry*, 24, 8–14, 1989.
- 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 Spectrometry Reviews*, 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., und Worsnop, D. R.: Elemental ratio measurements of organic compounds using aerosol mass spectrometry: characterization, improved calibration, and implications, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 253–272, 2015.
- Celik, S., Drewnick, F., Fachinger, F., Brooks, J., Darbyshire, E., Coe, H., Paris, J.-D., Eger, P. G., Schuladen, J., Tadic, I., Friedrich, N., Dienhart, D., Hottmann, B., Fischer, H., Crowley, J. N., Harder, H., und Borrmann, S.: Influence of vessel characteristics and atmospheric processes on the gas and particle phase of ship emission plumes: in situ measurements in the Mediterranean Sea and around the Arabian Peninsula, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 4713–4734, 2020.
- Cheng, S., Wang, G., Lang, J., Wen, W., Wang, X., und Yao, S.: Characterization of volatile organic compounds from different cooking emissions, *Atmospheric Environment*, 145, 299–307, 2016.
- Chen, Y., Takeuchi, M., Nah, T., Xu, L., Canagaratna, M. R., Stark, H., Baumann, K., Canonaco, F., Prévôt, A. S. H., Huey, L. G., Weber, R. J., und Ng, N. L.: Chemical characterization of secondary organic aerosol at a rural site in the southeastern US: insights from simultaneous high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer (HR-ToF-AMS) and FIGAERO chemical ionization mass spectrometer (CIMS) measurements, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 8421–8440, 2020.
- Christie, W. W.: The Lipid Web, https://www.lipidmaps.org/resources/lipidweb/lipidweb_html/index.html, Letzter Zugriff: 18.09.2022, 2022.
- Coggon, M. M., Lim, C. Y., Koss, A. R., Sekimoto, K., Yuan, B., Gilman, J. B., Hagan, D. H., Selimovic, V., Zarzana, K. J., Brown, S. S., Roberts, J. M., Müller, M., Yokelson, R., Wisthaler, A., Krechmer, J. E., Jimenez, J. L., Cappa, C., Kroll, J. H., Gouw, J. de, und Warneke, C.: OH chemistry of non-methane organic gases (NMOGs) emitted from laboratory and ambient biomass burning smoke: evaluating the influence of furans and oxygenated aromatics on ozone and secondary NMOG formation, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 14875–14899, 2019.
- Cohen, A. J., Brauer, M., Burnett, R., Anderson, H. R., Frostad, J., Estep, K., Balakrishnan, K., Brunekreef, B., Dandona, L., Dandona, R., Feigin, V., Freedman, G., Hubbell, B., Jobling, A., Kan, H., Knibbs, L., Liu, Y., Martin, R., Morawska, L., Pope, C. A., Shin, H., Straif, K., Shaddick, G., Thomas, M., van Dingenen, R., van Donkelaar, A., Vos, T., Murray, C. J. L., und Forouzanfar, M. H.: Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to ambient air pollution: an analysis of data from the Global Burden of Diseases Study 2015, *The Lancet*, 389, 1907–1918, 2017.
- Colbeck, I. und Lazaridis, M. (Hrsg.): *Aerosol science: Technology and applications*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2014.
- Conte, M. und Contini, D.: Size-resolved particle emission factors of vehicular traffic derived from urban eddy covariance measurements, *Environmental Pollution*, 251, 830–838, 2019.
- Craven, J. S., Yee, L. D., Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Loza, C. L., Schilling, K. A., Yatavelli, R. L. N., Thornton, J. A., Ziemann, P. J., Flagan, R. C., und Seinfeld, J. H.: Analysis of secondary organic aerosol formation and aging using positive matrix factorization of high-resolution aerosol mass spectra: application to the dodecane low-NO_x system, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 11795–11817, 2012.

- 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 Prévôt, A. S. H.: Identification of marine and continental aerosol sources in Paris using high resolution aerosol mass spectrometry, *Journal of Geophysical Research*, **118**, 1950–1963, 2013.
- Daher, N., Saleh, R., Jaroudi, E., Sheheitli, H., Badr, T., Sepetdjian, E., Al Rashidi, M., Saliba, N., und Shihadeh, A.: Comparison of carcinogen, carbon monoxide, and ultrafine particle emissions from narghile waterpipe and cigarette smoking: Sidestream smoke measurements and assessment of second-hand smoke emission factors, *Atmospheric Environment*, **44**, 8–14, 2010.
- DeCarlo, P. F., Slowik, J. G., Worsnop, D. R., Davidovits, P., und Jimenez, J. L.: Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements. Part 1: Theory, *Aerosol Science and Technology*, **38**, 1185–1205, 2004.
- 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, *Analytical Chemistry*, **78**, 8281–8289, 2006.
- DeCarlo, P. F., Ulbrich, I. M., Crouse, J., Foy, B. de, 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, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10**, 5257–5280, 2010.
- del Campo, G., Gallego, B., Berregi, I., und Casado, J.A.: Creatinine, creatine and protein in cooked meat products, *Food Chemistry*, **63**, 187–190, 1998.
- Derudi, M., Gelosa, S., Slipecevic, A., Cattaneo, A., Cavallo, D., Rota, R., und Nano, G.: Emission of air pollutants from burning candles with different composition in indoor environments, *Environmental Science and Pollution Research*, **21**, 4320–4330, 2014.
- Dettmer, K. und Engewald, W.: Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **373**, 490–500, 2002.
- Dettmer, K. und Engewald, W.: Ambient air analysis of volatile organic compounds using adsorptive enrichment, *Chromatographia*, **57**, S339-S347, 2003.
- Di Hu und Yu, J. Z.: Secondary organic aerosol tracers and malic acid in Hong Kong: seasonal trends and origins, *Environmental Chemistry*, **10**, 381, 2013.
- 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, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **13**, 3603–3618, 2013.
- 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 Science and Technology*, **39**, 637–658, 2005.
- Drewnick, F., Böttger, T., Weiden-Reinmüller, S.-L. v. d., 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, *Atmospheric Measurement Techniques*, **5**, 1443–1457, 2012.

- Drewnick, F., Pikmann, J., Fachinger, F., Moormann, L., Sprang, F., und Borrmann, S.: Aerosol filtration efficiency of household materials for homemade face masks: Influence of material properties, particle size, particle electrical charge, face velocity, and leaks, *Aerosol Science and Technology*, 55, 63–79, 2020.
- Du, M., Voliotis, A., Shao, Y., Wang, Y., Bannan, T. J., Pereira, K. L., Hamilton, J. F., Percival, C. J., Alfarra, M. R., und McFiggans, G.: Combined application of online FIGAERO-CIMS and offline LC-Orbitrap mass spectrometry (MS) to characterize the chemical composition of secondary organic aerosol (SOA) in smog chamber studies, *Atmospheric Measurement Techniques*, 4385–4406.
- Duncan, S. M., Tomaz, S., Morrison, G., Webb, M., Atkin, J., Surratt, J. D., und Turpin, B. J.: Dynamics of Residential Water-Soluble Organic Gases: Insights into Sources and Sinks, *Environmental Science & Technology*, 53, 1812–1821, 2019.
- Dzepina, K., Arey, J., Marr, L. C., Worsnop, D. R., Salcedo, D., Zhang, Q., Onasch, T. B., Molina, L. T., Molina, M. J., und Jimenez, J. L.: Detection of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City using an aerosol mass spectrometer, *International Journal of Mass Spectrometry*, 263, 152–170, 2007.
- Ebert, M., Weigel, R., Kandler, K., Günther, G., Molleker, S., Groß, J.-U., Vogel, B., Weinbruch, S., und Borrmann, S.: Chemical analysis of refractory stratospheric aerosol particles collected within the arctic vortex and inside polar stratospheric clouds, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 8405–8421, 2016.
- Eichler, P., Müller, M., D'Anna, B., und Wisthaler, A.: A novel inlet system for online chemical analysis of semi-volatile submicron particulate matter, *Atmospheric Measurement Techniques*, 8, 1353–1360, 2015.
- Elser, M., Huang, R.-J., Wolf, R., Slowik, J. G., Wang, Q., Canonaco, F., Li, G., Bozzetti, C., Daellenbach, K. R., Huang, Y., Zhang, R., Li, Z., Cao, J., Baltensperger, U., El-Haddad, I., und Prévôt, A. S. H.: New insights into PM_{2.5} chemical composition and sources in two major cities in China during extreme haze events using aerosol mass spectrometry, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 3207–3225, 2016.
- Endo, O., Koyano, M., Mineki, S., Goto, S., Tanabe, K., Yajima, H., Ishii, T., und Matsushita, H.: Estimation of Indoor Air PAH Concentration Increases by Cigarette, Incense-Stick, and Mosquito-Repellent-Incense Smoke, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 21, 261–272, 2000.
- 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, *Atmospheric Environment*, 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, *Atmospheric Environment*, 122, 662–671, 2015.
- Faber, P., Drewnick, F., Bierl, R., und Borrmann, S.: Complementary online aerosol mass spectrometry and offline FT-IR spectroscopy measurements: Prospects and challenges for the analysis of anthropogenic aerosol particle emissions, *Atmospheric Environment*, 166, 92–98, 2017.

- Fachinger, F., Drewnick, F., Gieré, R., und Borrmann, S.: How the user can influence particulate emissions from residential wood and pellet stoves: Emission factors for different fuels and burning conditions, *Atmospheric Environment*, 158, 216–226, 2017.
- Fachinger, F., Drewnick, F., Gieré, R., und Borrmann, S.: Communal biofuel burning for district heating: Emissions and immissions from medium-sized (0.4 and 1.5 MW) facilities, *Atmospheric Environment*, 181, 177–185, 2018.
- Fachinger, F., Drewnick, F., und Borrmann, S.: How villages contribute to their local air quality – The influence of traffic- and biomass combustion-related emissions assessed by mobile mappings of PM and its components, *Atmospheric Environment*, 263, 118648, 2021.
- Forbes, P.: Atmospheric Chemistry Analysis: A Review, *Analytical Chemistry*, 92, 455–472, 2020.
- Freitag, S., Howell, S. G., und Jim, K. T. C.: Estimating the reduction in SARS-CoV-2 viral load by common face masks with a simple leak model, *Aerosol Science and Technology*, 56, 573–591, 2022.
- Galvão, E. S., Santos, J. M., Lima, A. T., Reis, N. C., Orlando, M. T. D.'A., und Stuetz, R. M.: Trends in analytical techniques applied to particulate matter characterization: A critical review of fundamentals and applications, *Chemosphere*, 199, 546–568, 2018.
- Gao, J., Cao, C., Wang, L., Song, T., Zhou, X., Yang, J., und Zhang, X.: Determination of Size-Dependent Source Emission Rate of Cooking-Generated Aerosol Particles at the Oil-Heating Stage in an Experimental Kitchen, *Aerosol and Air Quality Research*, 13, 488–496, 2013.
- Gao, L., Song, J., Mohr, C., Huang, W., Vallon, M., Jiang, F., Leisner, T., und Saathoff, H.: Kinetics, SOA yields, and chemical composition of secondary organic aerosol from β -caryophyllene ozonolysis with and without nitrogen oxides between 213 and 313 K, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22, 6001–6020, 2022.
- Gaston, C. J., Lopez-Hilfiker, F. D., Whybrew, L. E., Hadley, O., McNair, F., Gao, H., Jaffe, D. A., und Thornton, J. A.: Online molecular characterization of fine particulate matter in Port Angeles, WA: Evidence for a major impact from residential wood smoke, *Atmospheric Environment*, 138, 99–107, 2016.
- Gazme, B., Boachie, R. T., Tsopmo, A., und Udenigwe, C. C.: Occurrence, properties and biological significance of pyroglutamyl peptides derived from different food sources, *Food Science and Human Wellness*, 8, 268–274, 2019.
- GBD 2019 Risk Factors Collaborators: WHO global air quality guidelines: Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide, WHO European Centre for Environment and Health, Bonn, Germany, 2021.
- Gehring, W.: Nicotinic acid/niacinamide and the skin, *Journal of Cosmetic Dermatology*, 3, 88–93, 2004.
- Gilardoni, S.: Advances in organic aerosol characterization: From complex to simple, *Aerosol and Air Quality Research*, 17, 1447–1451, 2017.
- Goldstein, A. H., Nazaroff, W. W., Weschler, C. J., und Williams, J.: How Do Indoor Environments Affect Air Pollution Exposure?, *Environmental Science & Technology*, 55, 100–108, 2021.

- Graus, M., Müller, M., und Hansel, A.: High resolution PTR-TOF: quantification and formula confirmation of VOC in real time, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 21, 1037–1044, 2010.
- Grayson, J. W., Evoy, E., Song, M., Chu, Y., Maclean, A., Nguyen, A., Upshur, M. A., Ebrahimi, M., Chan, C. K., Geiger, F. M., Thomson, R. J., und Bertram, A. K.: The effect of hydroxyl functional groups and molar mass on the viscosity of non-crystalline organic and organic–water particles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 8509–8524, 2017.
- Gross, J. H.: *Massenspektrometrie*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- Guallar, M. P., Meiriño, R., Donat-Vargas, C., Corral, O., Jouvé, N., und Soriano, V.: Inoculum at the time of SARS-CoV-2 exposure and risk of disease severity, *International Journal of Infectious Diseases*, 97, 290–292, 2020.
- Guha, S., Hariharan, P., und Myers, M. R.: Enhancement of ICRP's Lung Deposition Model for Pathogenic Bioaerosols, *Aerosol Science and Technology*, 48, 1226–1235, 2014.
- Haapala, I.: *From the Earth's Core to Outer Space*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012.
- Hallgren, B., Ryhage, R., Stenhagen, E., Sömme, R., und Palmstierna, H.: The Mass Spectra of Methyl Oleate, Methyl Linoleate, and Methyl Linolenate, *Acta Chemica Scandinavica*, 13, 845–847, 1959.
- Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T. F., Monod, A., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R., und Wildt, J.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 5155–5236, 2009.
- Hamilton, J. F., Rami Alfarra, M., Wyche, K. P., Ward, M. W., Lewis, A. C., McFiggans, G. B., Good, N., Monks, P. S., Carr, T., White, I. R., und Purvis, R. M.: Investigating the use of secondary organic aerosol as seed particles in simulation chamber experiments, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 5917–5929, 2011.
- Hammes, J., Lutz, A., Mentel, T., Faxon, C., und Hallquist, M.: Carboxylic acids from limonene oxidation by ozone and hydroxyl radicals: insights into mechanisms derived using a FIGAERO-CIMS, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 13037–13052, 2019.
- Hamner, L., Dubbel, P., Capron, I., Ross, A., Jordan, A., Lee, J., Lynn, J., Ball, A., Narwal, S., Russell, S., Patrick, D., und Leibrand, H.: High SARS-CoV-2 Attack Rate Following Exposure at a Choir Practice - Skagit County, Washington, March 2020, *Morbidity and Mortality Weekly Report*, 69, 606–610, 2020.
- Harper, M.: Sorbent trapping of volatile organic compounds from air, *Journal of Chromatography A*, 885, 129–151, 2000.
- Heard, D. E.: *Analytical Techniques for Atmospheric Measurement*, Blackwell Publishing Ltd., Ames, Iowa, 2006.
- Hearn, B. A., Ding, Y. S., Watson, C. H., Johnson, T. L., Zewdie, G., Jeong-Im, J. H., Walters, M. J., Holman, M. R., und Rochester, C. G.: Multi-year Study of PAHs in Mainstream Cigarette Smoke, *Tobacco Regulatory Science*, 4, 96–106, 2018.

- He, C., Morawska, L., Hitchins, J., und Gilbert, D.: Contribution from indoor sources to particle number and mass concentrations in residential houses, *Atmospheric Environment*, 38, 3405–3415, 2004.
- Heim, M., Mullins, B. J., Umhauer, H., und Kasper, G.: Performance evaluation of three optical particle counters with an efficient “multimodal” calibration method, *Journal of Aerosol Science*, 39, 1019–1031, 2008.
- He, L.-Y., Lin, Y., Huang, X.-F., Guo, S., Xue, L., Su, Q., Hu, M., Luan, S.-J., und Zhang, Y.-H.: Characterization of high-resolution aerosol mass spectra of primary organic aerosol emissions from Chinese cooking and biomass burning, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 11535–11543, 2010.
- Hering, S. V., Stolzenburg, M. R., Quant, F. R., Oberreit, D. R., und Keady, P. B.: A Laminar-Flow, Water-Based Condensation Particle Counter (WCPC), *Aerosol Science and Technology*, 39, 659–672, 2005.
- Hinds, W. C.: *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 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.
- Ho, K. F., Ho, S. S. H., Lee, S. C., Cheng, Y., Chow, J. C., Watson, J. G., Louie, P.K.K., und Tian, L.: Emissions of gas- and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Shing Mun Tunnel, Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 43, 6343–6351, 2009.
- Huang, S.-H., Chen, C.-W., Kuo, Y.-M., Lai, C.-Y., McKay, R., und Chen, C.-C.: Factors Affecting Filter Penetration and Quality Factor of Particulate Respirators, *Aerosol and Air Quality Research*, 13, 162–171, 2013.
- Huang, X.-F. und Yu, J. Z.: Is vehicle exhaust a significant primary source of oxalic acid in ambient aerosols?, *Geophysical Research Letters*, 34, 221, 2007.
- Huang, X.-F., He, L.-Y., Hu, M., Canagaratna, M. R., Sun, Y., Zhang, Q., Zhu, T., Xue, L., Zeng, L.-W., Liu, X.-G., Zhang, Y.-H., Jayne, J. T., Ng, N. L., und Worsnop, D. R.: Highly time-resolved chemical characterization of atmospheric submicron particles during 2008 Beijing Olympic Games using an Aerodyne High-Resolution Aerosol Mass Spectrometer, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 8933–8945, 2010.
- 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 Science and Technology*, 39, 1143–1163, 2005.
- Hünig, A., Appel, O., Dragoneas, A., Molleker, S., Clemen, H.-C., Helleis, F., Klimach, T., Köllner, F., Böttger, T., Drewnick, F., Schneider, J., und Borrmann, S.: Design, characterization, and first field deployment of a novel aircraft-based aerosol mass spectrometer combining the laser ablation and flash vaporization techniques, *Atmospheric Measurement Techniques*, 15, 2889–2921, 2022.
- Imhof, D., Weingartner, E., Ordóñez, C., Gehrig, R., Hill, M., Buchmann, B., und Baltensperger, U.: Real-world emission factors of fine and ultrafine aerosol particles for different traffic situations in Switzerland, *Environmental Science & Technology*, 39, 8341–8350, 2005.

- Imhof, D., Weingartner, E., Prévôt, A. S. H., Ordóñez, C., Kurtenbach, R., Wiesen, P., Rodler, J., Sturm, P., McCrae, I., Ekström, M., und Baltensperger, U.: Aerosol and NO_x emission factors and submicron particle number size distributions in two road tunnels with different traffic regimes, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 2215–2230, 2006.
- IPCC: *Climate Change 2021: The Physical Science Basis*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, 2021.
- Jia, L. und Xu, Y.: Different roles of water in secondary organic aerosol formation from toluene and isoprene, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 8137–8154, 2018.
- Jimenez Research Group Wiki: High Resolution ToF-AMS Analysis Guide, https://cires1.colorado.edu/jimenez-group/wiki/index.php/High_Resolution_ToF-AMS_Analysis_Guide, Letzter Zugriff: 12.11.2022, 2009.
- Johansson, L. S., Leckner, B., Gustavsson, L., Cooper, D., Tullin, C., und Potter, A.: Emission characteristics of modern and old-type residential boilers fired with wood logs and wood pellets, *Atmospheric Environment*, 38, 4183–4195, 2004.
- Johnston, M. V. und Kerecman, D. E.: Molecular Characterization of Atmospheric Organic Aerosol by Mass Spectrometry, *Annual Review of Analytical Chemistry*, 12, 247–274, 2019.
- Jones, A. und Harrison, R.: Estimation of the emission factors of particle number and mass fractions from traffic at a site where mean vehicle speeds vary over short distances, *Atmospheric Environment*, 40, 7125–7137, 2006.
- Junninen, H., Ehn, M., Petäjä, T., Luosujärvi, L., Kotiaho, T., Kostianen, R., Rohner, U., Gonin, M., Fuhrer, K., Kulmala, M., und Worsnop, D. R.: A high-resolution mass spectrometer to measure atmospheric ion composition, *Atmospheric Measurement Techniques*, 3, 1039–1053, 2010.
- Kaltsonoudis, C., Kostenidou, E., Louvaris, E., Psichoudaki, M., Tsiligiannis, E., Florou, K., Liangou, A., und Pandis, S. N.: Characterization of fresh and aged organic aerosol emissions from meat charbroiling, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 7143–7155, 2017.
- Katz, E. F., Guo, H., Campuzano-Jost, P., Day, D. A., Brown, W. L., Boedicker, E., Pothier, M., Lunderberg, D. M., Patel, S., Patel, K., Hayes, P. L., Avery, A., Hildebrandt Ruiz, L., Goldstein, A. H., Vance, M. E., Farmer, D. K., Jimenez, J. L., und DeCarlo, P. F.: Quantification of cooking organic aerosol in the indoor environment using aerodyne aerosol mass spectrometers, *Aerosol Science and Technology*, 55, 1099–1114, 2021.
- Kirkby, J. und CLOUD Collaboration: Atmospheric nucleation and growth in the CLOUD experiment at CERN, 1527, 278–286, 2013.
- Kittelson, D. B., Watts, W. F., und Johnson, J. P.: Nanoparticle emissions on Minnesota highways, *Atmospheric Environment*, 38, 9–19, 2004.
- Klein, F., Platt, S. M., Farren, N. J., Detournay, A., Bruns, E. A., Bozzetti, C., Daellenbach, K. R., Kilic, D., Kumar, N. K., Pieber, S. M., Slowik, J. G., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Hamilton, J. F., Baltensperger, U., Prévôt, A. S. H., und El Haddad, I.: Characterization of Gas-Phase Organics Using Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometry: Cooking Emissions, *Environmental Science & Technology*, 50, 1243–1250, 2016a.
- Klein, F., Farren, N. J., Bozzetti, C., Daellenbach, K. R., Kilic, D., Kumar, N. K., Pieber, S. M., Slowik, J. G., Tuthill, R. N., Hamilton, J. F., Baltensperger, U., Prévôt, A. S. H., und El Haddad, I.: Indoor

- terpene emissions from cooking with herbs and pepper and their secondary organic aerosol production potential, *Scientific Reports*, 6, 36623, 2016b.
- Konda, A., Prakash, A., Moss, G. A., Schmoltdt, M., Grant, G. D., und Guha, S.: Aerosol Filtration Efficiency of Common Fabrics Used in Respiratory Cloth Masks, *ACS Nano*, 14, 6339–6347, 2020.
- Kong, X., Salvador, C. M., Carlsson, S., Pathak, R., Davidsson, K. O., Le Breton, M., Gaita, S. M., Mitra, K., Hallquist, Å. M., Hallquist, M., und Pettersson, J. B. C.: Molecular characterization and optical properties of primary emissions from a residential wood burning boiler, *Science of The Total Environment*, 754, 142143, 2021.
- Kostenidou, E., Martinez-Valiente, A., R'Mili, B., Marques, B., Temime-Roussel, B., Durand, A., André, M., Liu, Y., Louis, C., Vansevenant, B., Ferry, D., Laffon, C., Parent, P., und D'Anna, B.: Technical note: Emission factors, chemical composition, and morphology of particles emitted from Euro 5 diesel and gasoline light-duty vehicles during transient cycles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21, 4779–4796, 2021.
- Kreyling, W. G., Semmler-Behnke, M., und Möller, W.: Health implications of nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, 8, 543–562, 2006.
- Krist, S.: *Lexikon der pflanzlichen Fette und Öle*, Springer, Wien, 2013.
- Křůmal, K., Mikuška, P., Horák, J., Hopan, F., und Krpec, K.: Comparison of emissions of gaseous and particulate pollutants from the combustion of biomass and coal in modern and old-type boilers used for residential heating in the Czech Republic, Central Europe, *Chemosphere*, 229, 51–59, 2019.
- Kumar, P., Kraal, A. Z., Prawdzik, A. M., Ringold, A. E., und Ellingrod, V.: Dietary Glutamic Acid, Obesity, and Depressive Symptoms in Patients With Schizophrenia, *Frontiers in Psychiatry*, 11, 620097, 2020.
- Kurtén, T., Hyttinen, N., D'Ambro, E. L., Thornton, J., und Prisle, N. L.: Estimating the saturation vapor pressures of isoprene oxidation products $C_5H_{12}O_6$ and $C_5H_{10}O_6$ using COSMO-RS, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 17589–17600, 2018.
- Kuwata, M., Zorn, S. R., und Martin, S. T.: Using elemental ratios to predict the density of organic material composed of carbon, hydrogen, and oxygen, *Environmental Science & Technology*, 46, 787–794, 2012.
- Lai, A. C. K., Poon, C. K. M., und Cheung, A. C. T.: Effectiveness of facemasks to reduce exposure hazards for airborne infections among general populations, *Journal of the Royal Society Interface*, 9, 938–948, 2012.
- Lanz, V. A., Alfarra, M. R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., und Prévôt, A. S. H.: Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 1503–1522, 2007.
- Laskin, J., Laskin, A., und Nizkorodov, S. A.: Mass Spectrometry Analysis in Atmospheric Chemistry, *Analytical Chemistry*, 90, 166–189, 2018.
- Lauraguais, A., Coeur-Tourneur, C., Cassez, A., Deboudt, K., Fourmentin, M., und Choël, M.: Atmospheric reactivity of hydroxyl radicals with guaiacol (2-methoxyphenol), a biomass burning emitted compound: Secondary organic aerosol formation and gas-phase oxidation products, *Atmospheric Environment*, 86, 155–163, 2014.

- Lawrence, R. B., Duling, M. G., Calvert, C. A., und Coffey, C. C.: Comparison of performance of three different types of respiratory protection devices, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 3, 465–474, 2006.
- Lee, B. H., Lopez-Hilfiker, F. D., Mohr, C., Kurtén, T., Worsnop, D. R., und Thornton, J. A.: An iodide-adduct high-resolution time-of-flight chemical-ionization mass spectrometer: application to atmospheric inorganic and organic compounds, *Environmental Science & Technology*, 48, 6309–6317, 2014.
- Lee, S. C., Li, W.-M., und Lo Yin Chan: Indoor air quality at restaurants with different styles of cooking in metropolitan Hong Kong, *Science of The Total Environment*, 279, 181–193, 2001.
- 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.
- Lelieveld, J.: Clean air in the Anthropocene, *Faraday Discussions*, 200, 693–703, 2017.
- Levin, E. J. T., McMeeking, G. R., Carrico, C. M., Mack, L. E., Kreidenweis, S. M., Wold, C. E., Moosmüller, H., Arnott, W. P., Hao, W. M., Collett, J. L., und Malm, W. C.: Biomass burning smoke aerosol properties measured during Fire Laboratory at Missoula Experiments (FLAME), *Journal of Geophysical Research*, 115, 1783, 2010.
- Levin, M., Gudmundsson, A., Pagels, J. H., Fierz, M., Møllhave, K., Löndahl, J., Jensen, K. A., und Koponen, I. K.: Limitations in the Use of Unipolar Charging for Electrical Mobility Sizing Instruments: A Study of the Fast Mobility Particle Sizer, *Aerosol Science and Technology*, 49, 556–565, 2015.
- Liao, C.-M., Chen, S.-C., Chen, J.-W., und Liang, H.-M.: Contributions of Chinese-style cooking and incense burning to personal exposure and residential PM concentrations in Taiwan region, *Science of The Total Environment*, 358, 72–84, 2006.
- Lien, Y. C. und Nawar, W. W.: Thermal decomposition of some amino acids. Valine, Leucine and Isoleucine, *Journal of Food Science*, 39, 911–913, 1974.
- Liggio, J., Moussa, S. G., Wentzell, J., Darlington, A., Liu, P., Leithead, A., Hayden, K., O'Brien, J., Mittermeier, R. L., Staebler, R., Wolde, M., und Li, S.-M.: Understanding the primary emissions and secondary formation of gaseous organic acids in the oil sands region of Alberta, Canada, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 8411–8427, 2017.
- Lim, H.-J., Carlton, A. G., und Turpin, B. J.: Isoprene forms secondary organic aerosol through cloud processing: model simulations, *Environmental Science & Technology*, 39, 4441–4446, 2005.
- Link, M. F.: Air Quality Implications from Oxidation of Anthropogenic and Biogenic Precursors in The Troposphere, Dissertation, Colorado State University, Colorado, 2019.
- Liu, T., Liu, Q., Li, Z., Huo, L., Chan, M., Li, X., Zhou, Z., und Chan, C. K.: Emission of volatile organic compounds and production of secondary organic aerosol from stir-frying spices, *Science of The Total Environment*, 599-600, 1614–1621, 2017a.
- Liu, T., Li, Z., Chan, M., und Chan, C. K.: Formation of secondary organic aerosols from gas-phase emissions of heated cooking oils, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 7333–7344, 2017b.

- Liu, T., Wang, Z., Huang, D. D., Wang, X., und Chan, C. K.: Significant Production of Secondary Organic Aerosol from Emissions of Heated Cooking Oils, *Environmental Science & Technology Letters*, 5, 32–37, 2018.
- Liu, Y., Ma, H., Zhang, N., und Li, Q.: A systematic literature review on indoor PM_{2.5} concentrations and personal exposure in urban residential buildings, *Heliyon*, 8, e10174, 2022.
- Li, Y. J., Chen, Q., Guzman, M. I., Chan, C. K., und Martin, S. T.: Second-generation products contribute substantially to the particle-phase organic material produced by β -caryophyllene ozonolysis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 121–132, 2011.
- Lopez-Hilfiker, F. D., Mohr, C., Ehn, M., Rubach, F., Kleist, E., Wildt, J., Mentel, T. F., Lutz, A., Hallquist, M., Worsnop, D., und Thornton, J. A.: A novel method for online analysis of gas and particle composition: description and evaluation of a Filter Inlet for Gases and AEROSOLS (FIGAERO), *Atmospheric Measurement Techniques*, 7, 983–1001, 2014.
- Lopez-Hilfiker, F. D., Pospisilova, V., Huang, W., Kalberer, M., Mohr, C., Stefenelli, G., Thornton, J. A., Baltensperger, U., Prevot, A. S. H., und Slowik, J. G.: An extractive electrospray ionization time-of-flight mass spectrometer (EESI-TOF) for online measurement of atmospheric aerosol particles, *Atmospheric Measurement Techniques*, 12, 4867–4886, 2019.
- Lustig, S. R., Biswakarma, J. J. H., Rana, D., Tilford, S. H., Hu, W., Su, M., und Rosenblatt, M. S.: Effectiveness of Common Fabrics to Block Aqueous Aerosols of Virus-like Nanoparticles, *ACS Nano*, 14, 7651–7658, 2020.
- Mackenzie-Rae, F. A., Wallis, H. J., Rickard, A. R., Pereira, K. L., Saunders, S. M., Wang, X., und Hamilton, J. F.: Ozonolysis of α -phellandrene – Part 2: Compositional analysis of secondary organic aerosol highlights the role of stabilised Criegee intermediates, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 4673–4693, 2018.
- Ma, J., Qi, X., Chen, H., Li, X., Zhang, Z., Wang, H., Sun, L., Zhang, L., Guo, J., Morawska, L., Grinshpun, S. A., Biswas, P., Flagan, R. C., und Yao, M.: Coronavirus Disease 2019 Patients in Earlier Stages Exhaled Millions of Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2 Per Hour, *Clinical Infectious Diseases*, 72, e652-e654, 2021.
- Marć, M., Śmiełowska, M., Namieśnik, J., und Zabiegała, B.: Indoor air quality of everyday use spaces dedicated to specific purposes-a review, *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 2065–2082, 2018.
- Markes International Ltd.: Application Note 005 - Advice on sorbent selection, tube conditioning, tube storage and air sampling, 2014.
- Marr, L. C., Dzepina, K., Jimenez, J. L., Reisen, F., Bethel, H. L., Arey, J., Gaffney, J. S., Marley, N. A., Molina, L. T., und Molina, M. J.: Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 1733–1745, 2006.
- Marval, J. und Tronville, P.: Ultrafine particles: A review about their health effects, presence, generation, and measurement in indoor environments, *Building and Environment*, 216, 108992, 2022.
- Matthew, B. M., Middlebrook, A. M., und Onasch, T. B.: Collection Efficiencies in an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer as a Function of Particle Phase for Laboratory Generated Aerosols, *Aerosol Science and Technology*, 42, 884–898, 2008.

- McLafferty, F. W. und Turecek, F.: Interpretation of Mass Spectra, University Science Books, Melville, 1993.
- Mehra, A., Wang, Y., Krechmer, J. E., Lambe, A., Majluf, F., Morris, M. A., Priestley, M., Bannan, T. J., Bryant, D. J., Pereira, K. L., Hamilton, J. F., Rickard, A. R., Newland, M. J., Stark, H., Croteau, P., Jayne, J. T., Worsnop, D. R., Canagaratna, M. R., Wang, L., und Coe, H.: Evaluation of the chemical composition of gas- and particle-phase products of aromatic oxidation, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 9783–9803, 2020.
- Mercier, F., Gloennec, P., Blanchard, O., und Le Bot, B.: Analysis of semi-volatile organic compounds in indoor suspended particulate matter by thermal desorption coupled with gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1254, 107–114, 2012.
- Merten, H. L. und Bachman, G. L.: Glutaric Acid: A Potential Food Acidulant, *Journal of Food Science*, 41, 463–464, 1976.
- Milton, D. K.: A Rosetta Stone for Understanding Infectious Drops and Aerosols, *Journal of the Pediatric Infectious Diseases Society*, 9, 413–415, 2020.
- Mittal, R., Ni, R., und Seo, J.-H.: The flow physics of COVID-19, *Journal of Fluid Mechanics*, 894, 317, 2020.
- Mohr, C., Huffman, 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, *Environmental Science & Technology*, 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., und Prévôt, A. S. H.: Identification and quantification of organic aerosol from cooking and other sources in Barcelona using aerosol mass spectrometer data, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 1649–1665, 2012.
- Moormann, L.: Analyse von Emissionen aus Kochprozessen mittels offline-Iodid-CIMS: Methodenentwicklung und Anwendung, Masterarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2021.
- Morawska, L. und Milton, D. K.: It Is Time to Address Airborne Transmission of Coronavirus Disease 2019 (COVID-19), *Clinical Infectious Diseases*, 71, 2311–2313, 2020.
- Mutzel, A., Zhang, Y., Böge, O., Rodigast, M., Kolodziejczyk, A., Wang, X., und Herrmann, H.: Importance of secondary organic aerosol formation of α -pinene, limonene, and m-cresol comparing day- and nighttime radical chemistry, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21, 8479–8498, 2021.
- Nasir, Z. A. und Colbeck, I.: Particulate pollution in different housing types in a UK suburban location, *Science of The Total Environment*, 445-446, 165–176, 2013.
- National Institute of Advanced Industrial Science and Technology: SDBSWeb, <https://sdfs.db.aist.go.jp>, Letzter Zugriff: 14.09.2022, 2022.
- 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., und Worsnop, D. R.: Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 4625–4641, 2010.
- Nguyen, T. B., Roach, P. J., Laskin, J., Laskin, A., und Nizkorodov, S. A.: Effect of humidity on the composition of isoprene photooxidation secondary organic aerosol, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 6931–6944, 2011.
- NIST Mass Spectrometry Data Center: NIST Standard Reference Database Number 69, <https://doi.org/10.18434/T4D303>, Letzter Zugriff: 14.09.2022, 2022.
- Olson, D. A. und Burke, J. M.: Distributions of PM_{2.5} source strengths for cooking from the Research Triangle Park particulate matter panel study, *Environmental Science & Technology*, 40, 163–169, 2006.
- 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.: Least squares formulation of robust non-negative factor analysis, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37, 23–35, 1997.
- Pagels, J., Wierzbicka, A., Nilsson, E., Isaxon, C., Dahl, A., Gudmundsson, A., Swietlicki, E., und Bohgard, M.: Chemical composition and mass emission factors of candle smoke particles, *Journal of Aerosol Science*, 40, 193–208, 2009.
- Pagonis, D., Campuzano-Jost, P., Guo, H., Day, D. A., Schueneman, M. K., Brown, W. L., Nault, B. A., Stark, H., Siemens, K., Laskin, A., Piel, F., Tomsche, L., Wisthaler, A., Coggon, M. M., Gkatzelis, G. I., Halliday, H. S., Krechmer, J. E., Moore, R. H., Thomson, D. S., Warneke, C., Wiggins, E. B., und Jimenez, J. L.: Airborne extractive electrospray mass spectrometry measurements of the chemical composition of organic aerosol, *Atmospheric Measurement Techniques*, 14, 1545–1559, 2021.
- Pan, J., Harb, C., Leng, W., und Marr, L. C.: Inward and outward effectiveness of cloth masks, a surgical mask, and a face shield, *Aerosol Science and Technology*, 55, 718–733, 2021.
- Parshintsev, J. und Hyötyläinen, T.: Methods for characterization of organic compounds in atmospheric aerosol particles, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407, 5877–5897, 2015.
- Peng, C.-Y., Lan, C.-H., Lin, P.-C., und Kuo, Y.-C.: Effects of cooking method, cooking oil, and food type on aldehyde emissions in cooking oil fumes, *Journal of Hazardous Materials*, 324, 160–167, 2017.
- Permar, W., Wang, Q., Selimovic, V., Wielgasz, C., Yokelson, R. J., Hornbrook, R. S., Hills, A. J., Apel, E. C., Ku, I.-T., Zhou, Y., Sive, B. C., Sullivan, A. P., Collett, J. L., Campos, T. L., Palm, B. B., Peng, Q., Thornton, J. A., Garofalo, L. A., Farmer, D. K., Kreidenweis, S. M., Levin, E. J. T., DeMott, P. J., Flocke, F., Fischer, E. V., und Hu, L.: Emissions of Trace Organic Gases From Western U.S. Wildfires Based on WE-CAN Aircraft Measurements, *Journal of Geophysical Research*, 126, 4682, 2021.
- Perraud, V., Horne, J. R., Martinez, A. S., Kalinowski, J., Meinardi, S., Dawson, M. L., Wingen, L. M., Dabdub, D., Blake, D. R., Gerber, R. B., und Finlayson-Pitts, B. J.: The future of airborne sulfur-containing particles in the absence of fossil fuel sulfur dioxide emissions, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112, 13514–13519, 2015.

- Petäjä, T., Mordas, G., Manninen, H., Aalto, P. P., Hämeri, K., und Kulmala, M.: Detection Efficiency of a Water-Based TSI Condensation Particle Counter 3785, *Aerosol Science and Technology*, 40, 1090–1097, 2006.
- Piel, F., Müller, M., Mikoviny, T., Pusede, S. E., und Wisthaler, A.: Airborne measurements of particulate organic matter by proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): a pilot study, *Atmospheric Measurement Techniques*, 12, 5947–5958, 2019.
- Pikmann, J., Moormann, L., Drewnick, F., und Borrmann, S.: The AEROSOL and TRACe gas Collector (AERTRACC): an online measurement controlled sampler for source-resolved emission analysis, *Atmospheric Measurement Techniques*, 2022.
- Pittet, A. O., Rittersbacher, P., und Muralidhara, R.: Flavor properties of compounds related to maltol and isomaltol, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 18, 929–933, 1970.
- Pope, C. A., Burnett, R. T., Thurston, G. D., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D., und Godleski, J. J.: Cardiovascular mortality and long-term exposure to particulate air pollution: epidemiological evidence of general pathophysiological pathways of disease, *Circulation*, 109, 71–77, 2004.
- Pope, C. A. und Dockery, D. W.: Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56, 709–742, 2006.
- Pratt, K. A. und Prather, K. A.: Mass spectrometry of atmospheric aerosols--recent developments and applications. Part II: On-line mass spectrometry techniques, *Mass Spectrometry Reviews*, 31, 17–48, 2012.
- Prey, V., Eichberger, W., und Gruber, H.: Die thermische Zersetzung von D-Glucose Teil 1. Die trockene Pyrolyse von D-Glucose im Stickstoffstrom, *Starch - Stärke*, 29, 60–65, 1977.
- Priestley, M., Le Breton, M., Bannan, T. J., Leather, K. E., Bacak, A., Reyes-Villegas, E., Vocht, F. de, Shallcross, B. M. A., Brazier, T., Anwar Khan, M., Allan, J., Shallcross, D. E., Coe, H., und Percival, C. J.: Observations of Isocyanate, Amide, Nitrate, and Nitro Compounds From an Anthropogenic Biomass Burning Event Using a ToF-CIMS, *Journal of Geophysical Research*, 28, 95, 2018.
- Priestley, M., Bannan, T. J., Le Breton, M., Worrall, S. D., Kang, S., Pullinen, I., Schmitt, S., Tillmann, R., Kleist, E., Zhao, D., Wildt, J., Garmash, O., Mehra, A., Bacak, A., Shallcross, D. E., Kiendler-Scharr, A., Hallquist, Å. M., Ehn, M., Coe, H., Percival, C. J., Hallquist, M., Mentel, T. F., und McFiggans, G.: Chemical characterisation of benzene oxidation products under high- and low-NO_x conditions using chemical ionisation mass spectrometry, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21, 3473–3490, 2021.
- Qi, L., Vogel, A. L., Esmaeilirad, S., Cao, L., Zheng, J., Jaffrezo, J.-L., Fermo, P., Kasper-Giebl, A., Daellenbach, K. R., Chen, M., Ge, X., Baltensperger, U., Prévôt, A. S. H., und Slowik, J. G.: A 1-year characterization of organic aerosol composition and sources using an extractive electrospray ionization time-of-flight mass spectrometer (EESI-TOF), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 7875–7893, 2020.
- Quaas, J., Ming, Y., Menon, S., Takemura, T., Wang, M., Penner, J. E., Gettelman, A., Lohmann, U., Bellouin, N., Boucher, O., Sayer, A. M., Thomas, G. E., McComiskey, A., Feingold, G., Hoose, C., Kristjánsson, J. E., Liu, X., Balkanski, Y., Donner, L. J., Ginoux, P. A., Stier, P., Grandey, B., Feichter, J., Sednev, I., Bauer, S. E., Koch, D., Grainger, R. G., Kirkevåg, A., Iversen, T., Seland, Ø., Easter, R., Ghan, S. J., Rasch, P. J., Morrison, H., Lamarque, J.-F., Iacono, M. J., Kinne, S., und

- Schulz, M.: Aerosol indirect effects – general circulation model intercomparison and evaluation with satellite data, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 8697–8717, 2009.
- Ras, M. R., Borrull, F., und Marcé, R. M.: Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples, *Trends in Analytical Chemistry*, 28, 347–361, 2009.
- Rengasamy, S., Eimer, B., und Shaffer, R. E.: Simple respiratory protection--evaluation of the filtration performance of cloth masks and common fabric materials against 20-1000 nm size particles, *The Annals of Occupational Hygiene*, 54, 789–798, 2010.
- Reyes-Villegas, E., Bannan, T., Le Breton, M., Mehra, A., Priestley, M., Percival, C., Coe, H., und Allan, J. D.: Online Chemical Characterization of Food-Cooking Organic Aerosols: Implications for Source Apportionment, *Environmental Science & Technology*, 52, 5308–5318, 2018.
- Riva, M., Rantala, P., Krechmer, J. E., Peräkylä, O., Zhang, Y., Heikkinen, L., Garmash, O., Yan, C., Kulmala, M., Worsnop, D., und Ehn, M.: Evaluating the performance of five different chemical ionization techniques for detecting gaseous oxygenated organic species, *Atmospheric Measurement Techniques*, 12, 2403–2421, 2019.
- Röhrl, A. und Lammel, G.: Determination of malic acid and other C4 dicarboxylic acids in atmospheric aerosol samples, *Chemosphere*, 46, 1195–1199, 2002.
- Rondo, L., Kürten, A., Ehrhart, S., Schobesberger, S., Franchin, A., Junninen, H., Petäjä, T., Sipilä, M., Worsnop, D. R., und Curtius, J.: Effect of ions on the measurement of sulfuric acid in the CLOUD experiment at CERN, *Atmospheric Measurement Techniques*, 7, 3849–3859, 2014.
- Ruprecht, A. A., Marco, C. de, Saffari, A., Pozzi, P., Mazza, R., Veronese, C., Angellotti, G., Munarini, E., Ogliari, A. C., Westerdahl, D., Hasheminassab, S., Shafer, M. M., Schauer, J. J., Repace, J., Sioutas, C., und Boffi, R.: Environmental pollution and emission factors of electronic cigarettes, heat-not-burn tobacco products, and conventional cigarettes, *Aerosol Science and Technology*, 51, 674–684, 2017.
- 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, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 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., Bernabé, R. M., Márquez, C., Gaffney, J. S., Marley, N. A., Laskin, A., Shutthanandan, V., Xie, Y., Brune, W., Leshner, 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, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 925–946, 2006.
- Savdie, J., Canha, N., Buitrago, N., und Almeida, S. M.: Passive Exposure to Pollutants from a New Generation of Cigarettes in Real Life Scenarios, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17, 2020.
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., und Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 2. C 1 through C 30 Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks, *Environmental Science & Technology*, 33, 1578–1587, 1999.

- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., und Simoneit, B. R. T.: Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C1-C27 organic compounds from cooking with seed oils, *Environmental Science & Technology*, 36, 567–575, 2002a.
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., und Simoneit, B. R. T.: Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C1-C32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles, *Environmental Science & Technology*, 36, 1169–1180, 2002b.
- Schieweck, A., Gunschera, J., Varol, D., und Salthammer, T.: Analytical procedure for the determination of very volatile organic compounds (C3-C6) in indoor air, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410, 3171–3183, 2018.
- 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, *International Journal of Mass Spectrometry*, 258, 37–49, 2006.
- Schneider, J., Freutel, F., Zorn, S. R., Chen, Q., Farmer, D. K., Jimenez, J. L., Martin, S. T., Artaxo, P., Wiedensohler, A., und Borrmann, S.: Mass-spectrometric identification of primary biological particle markers and application to pristine submicron aerosol measurements in Amazonia, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 11415–11429, 2011.
- Schröder, B., Fulem, M., und Martins, M. A.R.: Vapor pressure predictions of multi-functional oxygen-containing organic compounds with COSMO-RS, *Atmospheric Environment*, 133, 135–144, 2016.
- Schulten, H. R. und Schurath, U.: Analysis of aerosols from the ozonolysis of 1-butene by high-resolution field desorption mass spectrometry, *The Journal of Physical Chemistry*, 79, 51–57, 1975.
- Schwantes, R. H., Charan, S. M., Bates, K. H., Huang, Y., Nguyen, T. B., Mai, H., Kong, W., Flagan, R. C., und Seinfeld, J. H.: Low-volatility compounds contribute significantly to isoprene secondary organic aerosol (SOA) under high-NO_x conditions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 7255–7278, 2019.
- See, S. W. und Balasubramanian, R.: Physical Characteristics of Ultrafine Particles Emitted from Different Gas Cooking Methods, *Aerosol and Air Quality Research*, 6, 82–92, 2006.
- Seinfeld, J. H. und Pandis, S. N.: *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2016.
- Shakya, K. M., Noyes, A., Kallin, R., und Peltier, R. E.: Evaluating the efficacy of cloth facemasks in reducing particulate matter exposure, *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 27, 352–357, 2017.
- Shao, Y., Voliotis, A., Du, M., Wang, Y., Pereira, K., Hamilton, J., Alfarra, M. R., und McFiggans, G.: Chemical composition of secondary organic aerosol particles formed from mixtures of anthropogenic and biogenic precursors, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22, 9799–9826, 2022.
- Shen, G., Tao, S., Wei, S., Zhang, Y., Wang, R., Wang, B., Li, W., Shen, H., Huang, Y., Chen, Y., Chen, H., Yang, Y., Wang, W., Wei, W., Wang, X., Liu, W., Wang, X., und Masse Simonich, S. L. y.: Reductions in emissions of carbonaceous particulate matter and polycyclic aromatic

- hydrocarbons from combustion of biomass pellets in comparison with raw fuel burning, *Environmental Science & Technology*, 46, 6409–6416, 2012.
- Shiraiwa, M., Ueda, K., Pozzer, A., Lammel, G., Kampf, C. J., Fushimi, A., Enami, S., Arangio, A. M., Fröhlich-Nowoisky, J., Fujitani, Y., Furuyama, A., Lakey, P. S. J., Lelieveld, J., Lucas, K., Morino, Y., Pöschl, U., Takahama, S., Takami, A., Tong, H., Weber, B., Yoshino, A., und Sato, K.: Aerosol Health Effects from Molecular to Global Scales, *Environmental Science & Technology*, 51, 13545–13567, 2017.
- Simoneit, B. R. T.: Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE-Asia campaign, *Journal of Geophysical Research*, 109, 995, 2004.
- Simoneit, B.R.T., Rogge, W.F., Lang, Q., und Jaffé, R.: Molecular characterization of smoke from campfire burning of pine wood (*Pinus elliotii*), *Chemosphere*, 2, 107–122, 2000.
- Smith, D. M., Cui, T., Fiddler, M. N., Pokhrel, R. P., Surratt, J. D., und Bililign, S.: Laboratory studies of fresh and aged biomass burning aerosol emitted from east African biomass fuels – Part 2: Chemical properties and characterization, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 10169–10191, 2020.
- Srikanth, P., Sudharsanam, S., und Steinberg, R.: Bio-aerosols in indoor environment: composition, health effects and analysis, *Indian Journal of Medical Microbiology*, 26, 302–312, 2008.
- Stabile, L., Fuoco, F. C., und Buonanno, G.: Characteristics of particles and black carbon emitted by combustion of incenses, candles and anti-mosquito products, *Building and Environment*, 56, 184–191, 2012.
- Stefenelli, G., Pospisilova, V., Lopez-Hilfiker, F. D., Daellenbach, K. R., Hüglin, C., Tong, Y., Baltensperger, U., Prévôt, A. S. H., und Slowik, J. G.: Organic aerosol source apportionment in Zurich using an extractive electrospray ionization time-of-flight mass spectrometer (EESI-TOF-MS) – Part 1: Biogenic influences and day–night chemistry in summer, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 14825–14848, 2019.
- 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, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 15277–15299, 2016.
- Subramanian, R., Khlystov, A. Y., Cabada, J. C., und Robinson, A. L.: Positive and Negative Artifacts in Particulate Organic Carbon Measurements with Denuded and Undenuded Sampler Configurations Special Issue of Aerosol Science and Technology on Findings from the Fine Particulate Matter Supersites Program, *Aerosol Science and Technology*, 38, 27–48, 2004.
- 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, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 1581–1602, 2011.
- Sutapa, I. W., Kasmanto, D. A., Rosmawaty, und Maahury, M. F.: Biodiesel cracking process from beef tallow using catalyst bentonite intercalated NiCl₂, in: International Conference on Energy 2021, 50041, <https://doi.org/10.1063/5.0059518>.
- Szmigielski, R., Surratt, J. D., Vermeylen, R., Szmigielska, K., Kroll, J. H., Ng, N. L., Murphy, S. M., Sorooshian, A., Seinfeld, J. H., und Claeys, M.: Characterization of 2-methylglyceric acid

- oligomers in secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene using trimethylsilylation and gas chromatography/ion trap mass spectrometry, *Journal of Mass Spectrometry*, 42, 101–116, 2007.
- Thomas, R. J.: Particle size and pathogenicity in the respiratory tract, *Virulence*, 4, 847–858, 2013.
- Timkovsky, J., Dusek, U., Henzing, J. S., Kuipers, T. L., Röckmann, T., und Holzinger, R.: Offline thermal-desorption proton-transfer-reaction mass spectrometry to study composition of organic aerosol, *Journal of Aerosol Science*, 79, 1–14, 2015.
- 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, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 2891–2918, 2009.
- Ulbrich, I. M., Handschy, A., Lechner, M., und Jimenez, J.L.: High-Resolution AMS Spectral Database, <http://cires.colorado.edu/jimenez-group/HRAMSsd/>, Letzter Zugriff: 21.04.2022, 2022.
- Umweltbundesamt: Grenz-, Ziel- und Schwellenwerte, <https://www.umweltbundesamt.at/umweltthemen/luft/daten-luft/luft-grenzwerte>, Letzter Zugriff: 12.11.2022, 2022.
- van Damme, W., Dahake, R., van de Pas, R., Vanham, G., und Assefa, Y.: COVID-19: Does the infectious inoculum dose-response relationship contribute to understanding heterogeneity in disease severity and transmission dynamics?, *Medical Hypotheses*, 146, 110431, 2021.
- Vincent, J. H.: *Aerosol sampling: Science, standards, instrumentation and applications*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, Hoboken, 2010.
- von der Weiden-Reinmüller, S.-L.: *Entwicklung und Anwendung von mobilen Messstrategien und Analysemethoden zur Untersuchung urbanen Aerosols: Charakterisierung der Abluftfahne einer Megastadt*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, 2012.
- von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Drewnick, F., Crippa, M., Prévôt, A. S. H., Meleux, F., Baltensperger, U., Beekmann, M., und Borrmann, S.: Application of mobile aerosol and trace gas measurements for the investigation of megacity air pollution emissions: the Paris metropolitan area, *Atmospheric Measurement Techniques*, 7, 279–299, 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, *Atmospheric Measurement Techniques*, 2, 479–494, 2009.
- Wallace, L. und Ott, W.: Personal exposure to ultrafine particles, *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 21, 20–30, 2011.
- Wallace, L. A., Emmerich, S. J., und Howard-Reed, C.: Source strengths of ultrafine and fine particles due to cooking with a gas stove, *Environmental Science & Technology*, 38, 2304–2311, 2004.
- Wang, B., Zhao, Y., Lan, Z., Yao, Y., Wang, L., und Sun, H.: Sampling methods of emerging organic contaminants in indoor air, *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 12, 13–22, 2016.
- Wang, C. C., Prather, K. A., Sznitman, J., Jimenez, J. L., Lakdawala, S. S., Tufekci, Z., und Marr, L. C.: Airborne transmission of respiratory viruses, *Science*, 373, 2021.

- Wang, G., Kawamura, K., Xie, M., Hu, S., Gao, S., Cao, J., An, Z., und Wang, Z.: Size-distributions of n-alkanes, PAHs and hopanes and their sources in the urban, mountain and marine atmospheres over East Asia, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 8869–8882, 2009.
- Wang, H., Kawamura, K., Ho, K. F., und Lee, S. C.: Low molecular weight dicarboxylic acids, ketoacids, and dicarbonyls in the fine particles from a roadway tunnel: possible secondary production from the precursors, *Environmental Science & Technology*, 40, 6255–6260, 2006.
- WHO: Mask use in the context of COVID-19: interim guidance, 1 December 2020, <https://apps.who.int/iris/handle/10665/337199>, Letzter Zugriff: 10.08.2022, 2020.
- WHO: Coronavirus disease (COVID-19): How is it transmitted?, <https://www.who.int/news-room/questions-and-answers/item/coronavirus-disease-covid-19-how-is-it-transmitted>, Letzter Zugriff: 12.08.2022, 2021a.
- WHO: WHO global air quality guidelines: Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide, WHO European Centre for Environment and Health, Bonn, 2021b.
- Wiedensohler, A.: An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range, *Journal of Aerosol Science*, 19, 387–389, 1988.
- Williams, A., Jones, J. M., Ma, L., und Pourkashanian, M.: Pollutants from the combustion of solid biomass fuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, 38, 113–137, 2012.
- Williams, B. J., Goldstein, A. H., Kreisberg, N. M., und Hering, S. V.: An In-Situ Instrument for Speciated Organic Composition of Atmospheric Aerosols: Thermal Desorption Aerosol GC/MS-FID (TAG), *Aerosol Science and Technology*, 40, 627–638, 2006.
- Woolfenden, E.: Monitoring VOCs in Air Using Sorbent Tubes Followed by Thermal Desorption-Capillary GC Analysis: Summary of Data and Practical Guidelines, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 47, 20–36, 1997.
- Woolfenden, E.: Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air Part 1: Sorbent-based air monitoring options, *Journal of Chromatography A*, 1217, 2674–2684, 2010a.
- Woolfenden, E.: Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air. Part 2. Sorbent selection and other aspects of optimizing air monitoring methods, *Journal of Chromatography A*, 1217, 2685–2694, 2010b.
- Xu, J., Wang, P., Li, T., Shi, G., Wang, M., Huang, L., Kong, S., Gong, J., Yang, W., Wang, X., Geng, C., Han, B., und Bai, Z.: Exposure to Source-Specific Particulate Matter and Health Effects: a Review of Epidemiological Studies, *Current Pollution Reports*, 381, 705, 2022.
- Xu, W., He, Y., Qiu, Y., Chen, C., Xie, C., Lei, L., Li, Z., Sun, J., Li, J., Fu, P., Wang, Z., Worsnop, D. R., und Sun, Y.: Mass spectral characterization of primary emissions and implications in source apportionment of organic aerosol, *Atmospheric Measurement Techniques*, 13, 3205–3219, 2020.
- Yatavelli, R. L. N., Lopez-Hilfiker, F., Wargo, J. D., Kimmel, J. R., Cubison, M. J., Bertram, T. H., Jimenez, J. L., Gonin, M., Worsnop, D. R., und Thornton, J. A.: A Chemical Ionization High-Resolution Time-of-Flight Mass Spectrometer Coupled to a Micro Orifice Volatilization Impactor (MOVI-HRToF-CIMS) for Analysis of Gas and Particle-Phase Organic Species, *Aerosol Science and Technology*, 46, 1313–1327, 2012.

- Ye, C., Yuan, B., Lin, Y., Wang, Z., Hu, W., Li, T., Chen, W., Wu, C., Wang, C., Huang, S., Qi, J., Wang, B., Wang, C., Song, W., Wang, X., Zheng, E., Krechmer, J. E., Ye, P., Zhang, Z., Wang, X., Worsnop, D. R., und Shao, M.: Chemical characterization of oxygenated organic compounds in the gas phase and particle phase using iodide CIMS with FIGAERO in urban air, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21, 8455–8478, 2021.
- Yee, L. D., Kautzman, K. E., Loza, C. L., Schilling, K. A., Coggon, M. M., Chhabra, P. S., Chan, M. N., Chan, A. W. H., Hersey, S. P., Crouse, J. D., Wennberg, P. O., Flagan, R. C., und Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol formation from biomass burning intermediates: phenol and methoxyphenols, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 8019–8043, 2013.
- Yeung, L. L. und To, W. M.: Size Distributions of the Aerosols Emitted from Commercial Cooking Processes, *Indoor and Built Environment*, 17, 220–229, 2008.
- Zai, S., Zhen, H., und Jia-song, W.: Studies on the size distribution, number and mass emission factors of candle particles characterized by modes of burning, *Journal of Aerosol Science*, 37, 1484–1496, 2006.
- Zangmeister, C. D., Radney, J. G., Vicenzi, E. P., und Weaver, J. L.: Filtration Efficiencies of Nanoscale Aerosol by Cloth Mask Materials Used to Slow the Spread of SARS-CoV-2, *ACS Nano*, 14, 9188–9200, 2020.
- Zeng, J., Yu, Z., Mekic, M., Liu, J., Li, S., Loisel, G., Gao, W., Gandolfo, A., Zhou, Z., Wang, X., Herrmann, H., Gligorovski, S., und Li, X.: Evolution of Indoor Cooking Emissions Captured by Using Secondary Electrospray Ionization High-Resolution Mass Spectrometry, *Environmental Science & Technology Letters*, 7, 76–81, 2020.
- Zhang, Q., Gangupomu, R. H., Ramirez, D., und Zhu, Y.: Measurement of Ultrafine Particles and Other Air Pollutants Emitted by Cooking Activities, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7, 1744–1759, 2010.
- Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Ulbrich, I. M., Ng, N. L., Worsnop, D. R., und Sun, Y.: Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401, 3045–3067, 2011.
- 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 Science and Technology*, 38, 619–638, 2004.
- Zhang, Z., Zhu, W., Hu, M., Wang, H., Chen, Z., Shen, R., Yu, Y., Tan, R., und Guo, S.: Secondary Organic Aerosol from Typical Chinese Domestic Cooking Emissions, *Environmental Science & Technology Letters*, 8, 24–31, 2021.
- Zhao, D., Pullinen, I., Fuchs, H., Schrade, S., Wu, R., Acir, I.-H., Tillmann, R., Rohrer, F., Wildt, J., Guo, Y., Kiendler-Scharr, A., Wahner, A., Kang, S., Vereecken, L., und Mentel, T. F.: Highly oxygenated organic molecule (HOM) formation in the isoprene oxidation by NO₃ radical, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21, 9681–9704, 2021.
- Zhao, R., Mungall, E. L., Lee, A. K. Y., Aljawhary, D., und Abbatt, J. P. D.: Aqueous-phase photooxidation of levoglucosan – a mechanistic study using aerosol time-of-flight chemical ionization mass spectrometry (Aerosol ToF-CIMS), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 9695–9706, 2014.

- Zhao, Y., Hu, M., Slanina, S., und Zhang, Y.: Chemical compositions of fine particulate organic matter emitted from Chinese cooking, *Environmental Science & Technology*, 41, 99–105, 2007.
- Zheng, X., Zhang, S., Wu, Y., Xu, G., Hu, J., He, L., Wu, X., und Hao, J.: Measurement of particulate polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from gasoline light-duty passenger vehicles, *Journal of Cleaner Production*, 185, 797–804, 2018.
- Zhou, Y., Huang, X. H., Bian, Q., Griffith, S. M., Louie, P. K. K., und Yu, J. Z.: Sources and atmospheric processes impacting oxalate at a suburban coastal site in Hong Kong: Insights inferred from 1 year hourly measurements, *Journal of Geophysical Research*, 120, 9772–9788, 2015.

Publikationen in Fachzeitschriften

Drewnick, F., **Pikmann, J.**, Fachinger, F., Moormann, L., Sprang, F., und Borrmann, S.: Aerosol filtration efficiency of household materials for homemade face masks: Influence of material properties, particle size, particle electrical charge, face velocity, and leaks, *Aerosol Science and Technology*, 55, 63–79, 2020.

Pikmann, J., Moormann, L., Drewnick, F., und Borrmann, S.: The AERosol and TRACe gas Collector (AERTRACC): an online measurement controlled sampler for source-resolved emission analysis, *Atmospheric Measurement Techniques*, im Begutachtungsprozess, 2022.

Konferenzbeiträge

Pikmann, J., Drewnick, F., und Borrmann, S.: Development and Characterization of an online Measurement Controlled Sampler for source-resolved Aerosol and Gas Phase Analysis, Posterpräsentation, European Research Course on Atmospheres (ERCA), Grenoble, 2019.

Pikmann, J., Drewnick, F., und Borrmann, S.: Development of an online-measurement controlled sampler for source-resolved aerosol and gas phase analysis, Posterpräsentation, European Aerosol Conference (EAC), Göteborg, 2019.

Müller, T., **Pikmann, J.**, Drewnick, F., und Williams, J.: VOC emissions from different foodstuffs and cooking methods, Vortrag, Indoor Air, Kuopio, 2022.



Aerosol filtration efficiency of household materials for homemade face masks: Influence of material properties, particle size, particle electrical charge, face velocity, and leaks

Frank Drewnick^a , Julia Pikmann^a, Friederike Fachinger^a, Lasse Moormann^a, Fiona Sprang^a, and Stephan Borrmann^{a,b}

^aParticle Chemistry Department, Max Planck Institute for Chemistry, Mainz, Germany; ^bInstitute for Atmospheric Physics, Johannes Gutenberg University, Mainz, Germany

ABSTRACT

As a consequence of the COVID-19 pandemic caused by the SARS-CoV-2 virus, the widespread daily use of face masks is promoted worldwide. Particle-size dependent filtration efficiencies (FE ; $d_p = 30\text{ nm} - 10\text{ }\mu\text{m}$), applying a particle counting approach, and additionally pressure drops (Δp) were determined for 44 samples of household materials and several medical masks. Huge FE differences were found between sample materials and for different particle sizes, spanning from <10% up to almost 100%. Minimum FE were determined for $d_p = 50 - 500\text{ nm}$ particles with significantly larger values for $d_p = 30\text{ nm}$ particles and especially for those with $d_p > 2.5\text{ }\mu\text{m}$. Measurements at different numbers of layers showed that stacks of textiles can be treated as separate filters and total FE and Δp can readily be estimated from the features of the individual layers, leaving laborious measurements of individual combinations obsolete. For many materials, electrostatic attraction contributes strongly to overall FE for particles up to 100 nm diameter. Measurements with defined leaks showed that already a small fractional leak area of 1–2% can strongly deteriorate total FE . This is especially the case for particles smaller than 5 μm diameter, where FE dropped by 50% or even two thirds. Our measurements show that by stacking an adequate number of layers of many fabrics, decent filtration efficiencies can be reached for homemade face masks over large particle size ranges with acceptable pressure drop across the material. Very important, however, is good fit of the masks to minimize leak flows and selection of non-hazardous mask material.

ARTICLE HISTORY

Received 4 August 2020
Accepted 28 August 2020

EDITOR

Jing Wang

1. Introduction

Within months, the current coronavirus disease 2019 (COVID-19) pandemic has spread over the whole planet. As a consequence of this massive outbreak, social and economic life is severely affected in many countries (Leopoldina – German National Academy of Sciences 2020) due to a combination of widespread lockdowns as well as physical and social distancing measures, recommended or enforced by national health authorities and politics (Zhang et al. 2020).

COVID-19 spreads via transmission of the severe acute respiratory syndrome coronavirus 2 (SARS-CoV-2), involving virus-containing respiratory fluids and saliva (WHO 2020a). The World Health

Organization (WHO) has suggested that the primary transmission modes of SARS-CoV-2 are person-to-person transmission (i.e., droplet transmission) and contact with contaminated surfaces (WHO 2020a, 2020c). The rapid spread of the virus as well as various studies, e.g., showing transmission over distances >1–2 m (Li et al. 2020), however, suggest that also other routes of transmission such as airborne transmission may play an important role (Hadei et al. 2020; van Doremalen et al. 2020; Morawska and Milton 2020; Zhang et al. 2020). The corresponding details, however, are not completely known yet (Morawska and Milton 2020; Zhang et al. 2020; Hadei et al. 2020; Klompas, Baker, and Rhee 2020).

CONTACT Frank Drewnick frank.drewnick@mpic.de Particle Chemistry Department, Max-Planck-Institute for Chemistry, Hahn-Meitner-Weg 1, D-55128 Mainz, Germany.

Supplemental data for this article can be accessed [here](#).

© 2020 The Author(s). Published with license by Taylor and Francis Group, LLC

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Droplet transmission is based on respiratory droplets, which, according to WHO convention (Gralton et al. 2011; WHO 2014; Kutter et al. 2018), have a diameter (d_p) of $5\ \mu\text{m}$ and larger. Contact (or fomite) transmission can occur via deposition of virus-containing respiratory fluids on surfaces when they are touched by a person who subsequently touches the own nose, mouth, or eyes (WHO 2014). In airborne (or aerosol) transmission, the virus is transported via droplet nuclei or smaller aerosol particles ($d_p \leq 5\ \mu\text{m}$) suspended in air (WHO 2014), which can stay suspended in air over extended periods of time (Hinds 1999). Airborne transmission requires that the virus remains infectious in droplet nuclei over extended time periods. This is known to be the case for pathogens causing pulmonary tuberculosis, measles, or chickenpox (WHO 2014), however, also for SARS-CoV-2 viability in aerosol particles over more than an hour has been demonstrated (van Doremalen et al. 2020).

Exhaled respiratory particles cover a particle size range from $d_p = 0.01\ \mu\text{m}$ up to $1000\ \mu\text{m}$ (Gralton et al. 2011; Bake et al. 2019 and references therein), generated by coughing and sneezing, but also during speaking and regular breathing (Chao et al. 2009; Morawska et al. 2009; Johnson et al. 2011; Bake et al. 2019). Breathing generates the smallest particles (typically $d_p < 4\ \mu\text{m}$) with a mode diameter around $0.8\ \mu\text{m}$, caused by fluid film burst during airway reopening (Bake et al. 2019; Johnson et al. 2011), with particle concentrations increasing with exhalation depth (Bake et al. 2019). Slightly larger particles were observed from whispering and speaking, with more particles being generated from voiced activities than from whispered (Morawska et al. 2009). These particles as well as those from coughing are generated by vocal cord vibrations and aerosolization in the laryngeal region; their count mode diameters were found to be around $d_p = 1\ \mu\text{m}$ (Johnson et al. 2011) or $6\ \mu\text{m}$ (Chao et al. 2009). Their concentrations were found to be an order of magnitude higher than those from breathing (Morawska et al. 2009), increasing with speech loudness (Asadi et al. 2019). Much larger droplets are generated in the upper respiratory tract during speaking, coughing, and sneezing with d_p around $200\ \mu\text{m}$ (Johnson et al. 2011).

The fate and hazardousness of potentially virus-containing droplets after exhalation strongly depends on their size. Small droplets, smaller than several tens of μm , evaporate within seconds (Morawska et al. 2009; Gralton et al. 2011; Parienta et al. 2011; Chaudhuri et al. 2020), leaving droplet nuclei of

$30\text{--}50\%$ of their initial diameter, depending on the amount of dissolved material. Droplet nuclei with $d_p < 10\ \mu\text{m}$ can remain airborne over extended periods of time and can be inhaled, with smaller particles reaching deeper regions of the respiratory system (Oberdörster, Oberdörster, and Oberdörster 2005). Very large droplets, $d_p > 100\ \mu\text{m}$, sediment quickly and are mostly deposited on a surface before they evaporate (Chaudhuri et al. 2020). The number of virions within a single respiratory particle depends on the virus titer in the source region and increases with the cube of the particle diameter. With SARS-CoV-2 viral loads of $4.6 \cdot 10^5$ copies per mL of nasopharyngeal sample (Bae et al. 2020), about 20% of exhaled $100\ \mu\text{m}$ diameter droplets would contain a virion; for $10\ \mu\text{m}$ droplets only 2 out of 10,000 particles would contain a virion and for $d_p = 1\ \mu\text{m}$ droplets this fraction would be another 1000 times smaller.

To prevent transmission of COVID-19, the wearing of face masks in addition to thorough hand hygiene and physical distancing is advised (e.g., WHO 2020b; Leopoldina – German National Academy of Sciences 2020). Health workers are recommended to wear a surgical mask, certified according to a set of test methods like European standard EN 14683, or filtering facepiece respirators (FFR), certified for filtration efficiency and seal leakage rate according to test procedures like European standard EN 149 (e.g., FFP2), which protect the wearer (Lee, Grinshpun, and Reponen 2008; Oberg and Brosseau 2008). Under conditions of severe medical mask supply shortage, the use of cloth masks is recommended for the general public only (WHO 2020b).

The massive demand for medical masks during the first months of the pandemic caused shortage of supply of such devices in many countries. Therefore, numerous people make their own cloth masks using various kinds of available fabrics. In addition, new suppliers of simple cloth masks mushroom, frequently offering masks of questionable filtration efficiency and quality. Furthermore, in many countries suffering from poor air quality, people wear simple cloth masks to protect themselves from particulate air pollution (Shakya et al. 2017; Neupane et al. 2019), known to cause various adverse health effects (Jacobson 2012; WHO 2016).

Particle removal from an airstream is caused by five physical mechanisms: interception, inertial impaction, gravitational settling, diffusion, and electrostatic attraction (Hinds 1999). While the first three mechanisms increase in efficiency with increasing particle size, the latter two are more efficient for smaller

particles. This results in typical filtration efficiency curves with a minimum for particles of around $0.05\ \mu\text{m}$ to $0.5\ \mu\text{m}$ diameter (most penetrating particle size, Hinds 1999). Larger face velocities cause an increase of deposition by impaction, however, gravitational settling, diffusion, and electrostatic attraction become less efficient under such conditions.

Both applications of cloth masks, protection from respiratory disease transmission and from particulate air pollution, require the removal of particles within a large size range. Exhaled respiratory particles range in diameter from $0.01\ \mu\text{m}$ to $1000\ \mu\text{m}$ (Bake et al. 2019) with particles smaller than $\sim 10\ \mu\text{m}$ in diameter being respirable. Urban air pollution contains ultrafine particles ($d_p < 100\ \text{nm}$), e.g., diesel soot particles, fine particles ($d_p < 1\ \mu\text{m}$) with secondary pollutants, as well as coarse particles ($d_p > 1\ \mu\text{m}$), often consisting of mineral dust and sea salt (e.g., Jacobson 2012 and references therein).

Several studies on filtration efficiency of simple cloth masks or fabrics which can be used to make such masks can be found in the literature (Rengasamy, Eimer, and Shaffer 2010; Davies et al. 2013; Shakya et al. 2017; Neupane et al. 2019; Konda et al. 2020; Lustig et al. 2020). These studies present results only for a very limited variety of materials with no or only little systematic investigation of factors influencing particle filtration efficiency. Therefore, in order to support the selection of adequate materials for making cloth face masks and to better understand which factors affect mask efficacy, we performed systematic measurements of particle size-resolved ($d_p = 30\ \text{nm}$ – $10\ \mu\text{m}$) filtration efficiency and of pressure drop for 44 typical household materials and several medical masks under different experimental conditions, including different face velocities, number of sample layers, and leaks.

2. Methods and materials

Filtration efficiency of sample materials was determined by measuring particle transmission through the respective samples, applying different particle counting methods: the *CPC setup* (Condensation Particle Counter setup) for measurement of electrically charged and neutralized aerosol particles in the diameter range from $30\ \text{nm}$ up to $500\ \text{nm}$; and the *SMPS/OPC setup* (Scanning Mobility Particle Sizer/Optical Particle Counter setup) using ambient aerosol particles ($d_p = 30\ \text{nm}$ – $10\ \mu\text{m}$).

2.1. Design of the CPC setup

The *CPC setup* is presented schematically in Figure 1a. NaCl aerosol is generated using a nebulizer (model 3076, TSI, Inc.) and a silica gel diffusion dryer. A differential mobility analyzer (DMA, model 3081, with X-ray aerosol neutralizer model 3088, both TSI, Inc.) is used to generate monodisperse aerosol of the desired d_p . Note that this provides mobility particle diameter (i.e., $d_p = d_{mob}$), which is used throughout this article. The resulting aerosol is either directly used (“charged aerosol”) or it is directed through an additional aerosol neutralizer (model 5522-A, Grimm Aerosoltechnik) to bring the aerosol into the natural charge equilibrium again (“neutralized aerosol”). After dilution with particle-free air and turbulent mixing of sample and dilution flow in a $15\ \text{cm}$ long piece of $1/4$ ” tubing the aerosol passes the sample (i.e., the mask or cloth material), fixed in a sample holder (ID = $65\ \text{mm}$). The flow through the sample is maintained using a vacuum pump (model V-VTE-10, Rietschle) and an adjustable valve and measured using a thermal mass flow meter (model 4043, TSI, Inc.). In front of and behind the sample holder, partial flows of the aerosol are diverted to two water-based CPCs (model 3787, TSI, Inc.) in order to measure respective particle number concentrations. The pressure difference across the sample is measured using a differential pressure sensor (model testo 440 dP, Testo SE & Co. KGaA).

2.2. Design of the SMPS/OPC setup

For measurement of filtration efficiencies for particles up to $d_p = 10\ \mu\text{m}$, the *SMPS/OPC setup* (Figure 1b) was adopted, using ambient aerosol, which entered the room through an open gate. The aerosol was drawn through the sample, which was fixed onto a flange (ID = $70\ \text{mm}$) on the top of a 20 -liter flow chamber. The flow was maintained using a vacuum pump (model SH-110, Varian, Inc.) connected to the bottom of the flow chamber in combination with an adjustable valve and a thermal mass flow meter (model 4043, TSI, Inc.). Particle size distributions in the diameter range from $250\ \text{nm}$ up to more than $10\ \mu\text{m}$ were measured simultaneously with two OPCs (model 1.109, Grimm Aerosoltechnik). The two instruments used vertical inlet lines ($l = 50\ \text{cm}$) with inlet openings in the center of the flow chamber and next to the flow chamber inlet in ambient air, respectively. In addition, particle size distributions ($d_p = 20\ \text{nm}$ – $450\ \text{nm}$) were measured using a single SMPS system, alternating between two inlet lines with openings in and next to the flow chamber. The SMPS

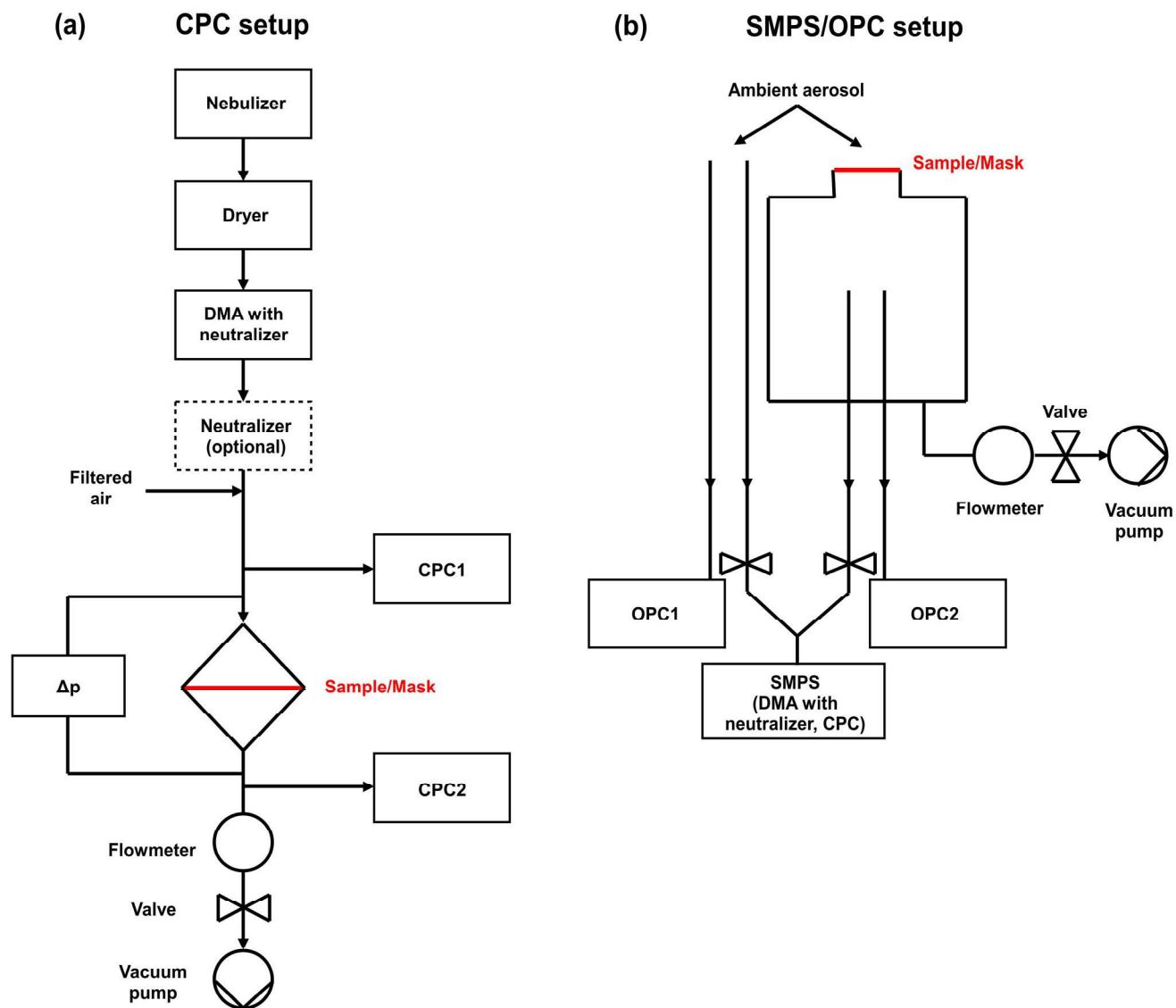


Figure 1. Experimental setups: (a) CPC setup, (b) SMPS/OPC setup.

consisted of an X-ray aerosol neutralizer (model 3088, TSI, Inc.), an electrostatic classifier (model 3082, TSI, Inc.) with a differential mobility analyzer (model 3081A, TSI, Inc.), and a nano water-based CPC (model 3788, TSI, Inc.).

2.3. Sample materials

A total of 48 different sample materials were investigated:

- twelve pure cotton fabrics, including woven textiles with different thread counts as well as jersey and velvet cotton,
- five fabrics containing cotton mixed with synthetics, including flannel, French terry, and velour,
- eleven synthetic fiber samples including woven and jersey materials,
- four paper-like materials (paper towels, coffee filter, paper tissue),
- four natural fiber materials (linen, wool, silk),
- eight synthetic household materials such as vacuum cleaner bags, a vacuum cleaner bag backup filter, anti-allergic mattress and linen encasements, and polyurethane (PU) foams,
- three commercially available surgical masks (EN 14683) and one FFP2 mask (EN 149); a separate surgical mask (EN 14683) was used for the measurements of the influence of leaks on filtration efficiency.

A list of all sample materials with details like thread count, material area density, and composition

is provided in the [supplementary information](#) (SI, Table S1). As customary in the textile industry, for woven materials, thread count was determined as the sum of warp and filling threads in one square inch of the textile. For knitted materials, we determined an estimate of the thread count by counting the number of stitches along the base and the height of the same square and multiplication by three to account for the number of threads confining each stitch. Material area density (in g m^{-2}) was determined by weighing a 20 mm diameter punch of the material and expanding this value to the mass per square meter. For the analysis, both numbers were multiplied with the numbers of layers of the material used for the measurements. When mounting stretchable fabrics in the sample holder, special care was taken not to expand them.

3. Test procedure and analysis

3.1. Measurements and data analysis for the CPC setup

One CPC measured upstream and one downstream the sample for 30 s (1-s time resolution), then the CPCs were swapped for another 30 s measurement to account for potential instrumental differences. The transmission T was calculated as the geometric mean of the ratio of measured downstream to upstream concentrations of both measurements, and corrected for setup-inherent particle losses by multiplying with an experimentally determined correction factor of 0.99. Each measurement was divided into three subsets and repeated three times with freshly mounted sample material, resulting in a total of nine measurements of which the average and as measurement uncertainty the 1-sigma standard deviation of the average were calculated. All measurements were performed with particles of 30 nm, 50 nm, 100 nm, 250 nm, and 500 nm diameter, for both charged and neutralized aerosol, at two flow rates which correspond to face velocities at the filter of 5.3 cm s^{-1} and 12.9 cm s^{-1} , respectively. For more details, see SI (Section S1).

Pressure drop Δp across the sample was measured threefold after stabilization of the reading and corrected for the flow resistance of the tubes between the pressure gauge connections, determined at the same flow with no sample installed. Uncertainty of Δp was typically 1 Pa.

3.2. Measurement and data analysis for the SMPS/OPC setup

After 5 min equilibration time, SMPS and OPC measurements were performed in parallel: while the two

OPCs sampled for ~ 20 min at 6-s time resolution filtered and ambient air, respectively, providing three subsets of ~ 7 min each, the SMPS was switched between the two air flows after each 150 s scan, resulting in three ambient/filtered air sample pairs per measurement. This measurement was repeated three times with a newly mounted sample, providing nine individual values of filtration efficiency in total. Size-resolved filtration efficiencies FE (defined as $FE[\%] = 100 \cdot (1 - T)$, with transmission T the ratio of average particle number concentration at a given diameter measured in filtered to that in ambient air) were calculated individually from the SMPS and OPC measurements. Afterwards they were merged to a single filtration efficiency curve. From this curve, FE for the chosen particle diameters (30 nm, 50 nm, 100 nm, 250 nm, 500 nm, $1 \mu\text{m}$, $2.5 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$, and $10 \mu\text{m}$) were obtained. Instrumental differences between the OPCs were accounted for by applying an experimentally determined size-dependent correction factor. All measurements were performed at the two face velocities also used in the *CPC setup*. More details are provided in the SI (Section S2).

In addition to the standard deviation of the average, also the uncertainty due to counting statistics (dominating uncertainty at low particle number concentrations) was calculated for each particle size. Provided in the results section are always the larger of the two uncertainty values.

4. Results

4.1. Overview of filtration efficiencies of masks and potential mask materials

Exemplary filtration efficiency curves for both face velocities are shown in [Figure 2](#) for jersey (2 layers), velvet polyester, vacuum cleaner bag (#2), and silk (thin). Filtration efficiency curves for all materials are shown in the SI (Figures S1–S7). As expected from filtration theory (see [Section 1](#); Hinds 1999), a minimum in FE is found between 50 nm and 500 nm for all samples. More efficient diffusion and electrostatic attraction for smaller particles, and interception, impaction, and gravitational settling for larger particles result in larger FE toward both ends of the probed size range. The absolute level of filtration efficiencies for particles of individual diameters as well as the diameter of minimum efficiency depend on the respective efficiencies of the various deposition mechanisms. For increased face velocity, diffusion and electrostatic attraction (mainly affecting very small particles) are less effective while impaction (mainly affecting large particles) is more effective. This

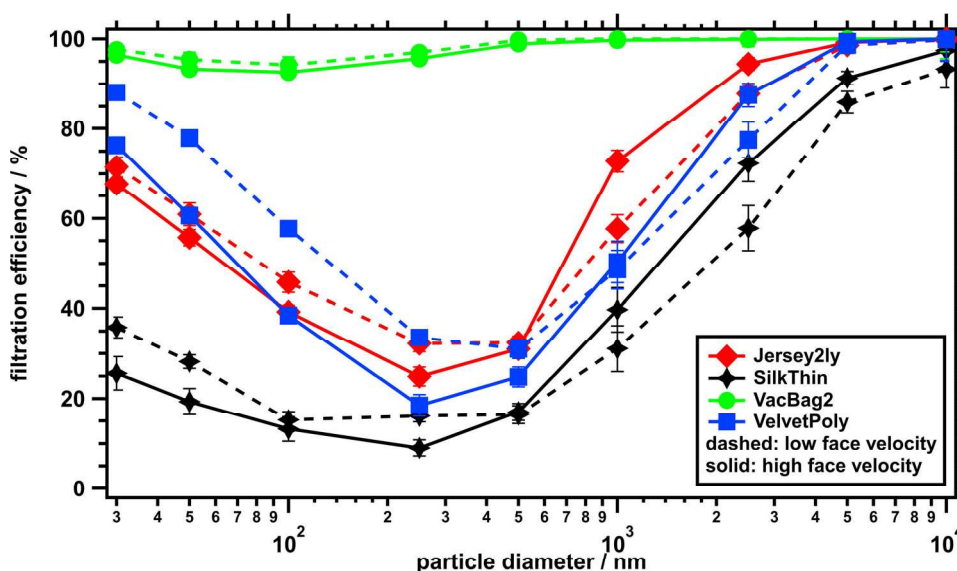


Figure 2. Filtration efficiency as a function of particle diameter measured using ambient aerosol (*SMPS/OPC* setup) at low (5.3 cm s^{-1} , dashed lines) and high (12.9 cm s^{-1} , solid lines) face velocity for cotton jersey (2 layers), thin silk, vacuum cleaner bag #2, and velvet polyester.

causes a shift of the diameter of minimum *FE* toward smaller particles, reduced *FE* values for very small particles, and increased *FE* for the larger particles for higher face velocity (Figure 2 and SI Figures S1–S7).

A very large spread in filtration efficiencies was observed for all particle sizes between the various materials and even between the different surgical masks (SI Figure S7). For many samples, high filtration efficiency for large particles was found: more than 30 of the samples have *FE* > 80% for particles with $d_p \geq 5 \mu\text{m}$. In contrast, only few samples showed good filtration efficiency for very small particles: only six samples at the lower and even fewer at the higher face velocity filtered >80% of 30 nm diameter particles. In the filtration minimum, only seven samples were able to filter >50% of the particles at the higher face velocity; all these materials were nonwoven materials like medical masks, mattress encasement, vacuum cleaner bags, and backup filter.

For direct comparison of all sample materials, *FE* bar charts for each particle size are presented in the SI (Figures S9–S22). As particle deposition for particles with sizes below or above the filtration minimum is dominated by different mechanisms, we calculated average filtration efficiencies for both particle size ranges (*small particles*: $d_p = 30 \text{ nm}–250 \text{ nm}$; *large particles*: $d_p = 500 \text{ nm}–10 \mu\text{m}$) for simpler comparison of potential mask materials (Figure 3 and SI Figure S8 for low and high face velocity, respectively). The pressure drop across the sample material was determined for standard flow conditions (i.e., 8 L min^{-1} flow rate through a sample of 25 mm diameter) as defined for certification of

surgical face masks in the European standard EN14683 (2019). According to this standard, these pressure drops are calculated by dividing the measured pressure drop by the sample area (4.9 cm^2) and are provided in units of Pa cm^{-2} (Figure 3c).

FE for small particles (Figure 3a and SI Figure S8) are presented for completely charged, neutralized, and ambient aerosol. For materials with charged fibers, electrostatic attraction can enhance *FE* for particles in this size range. Therefore, enhanced *FE* for the charged aerosol is a good indication that the respective sample material contains either permanently or temporarily (e.g., due to the handling of the material) electrostatic charges on its fibers. Almost all materials which show such behavior consist completely or largely of synthetic components. The only exceptions to this are velvet cotton and thin silk, which are made of pure cotton and silk, respectively, and show slightly higher filtration efficiency for charged aerosol, compared to incompletely charged aerosol.

The largest *FE* were mostly found for samples with a strong electrostatic deposition component. However, a strong electrostatic deposition component is not a guarantee for good filtration efficiency. Several samples like flannel, thin silk, swimsuit, or the triangle bandage show enhanced filtration efficiency for charged particles, albeit at rather low overall *FE* level (Figure 3a). Generally, filtration efficiency for ambient, i.e., incompletely charged, aerosol is relatively low for small particles with only four samples (vacuum cleaner bag #2, encasement #1, FFP2, and surgical mask #2) exceeding 80% *FE* on average. Extremely

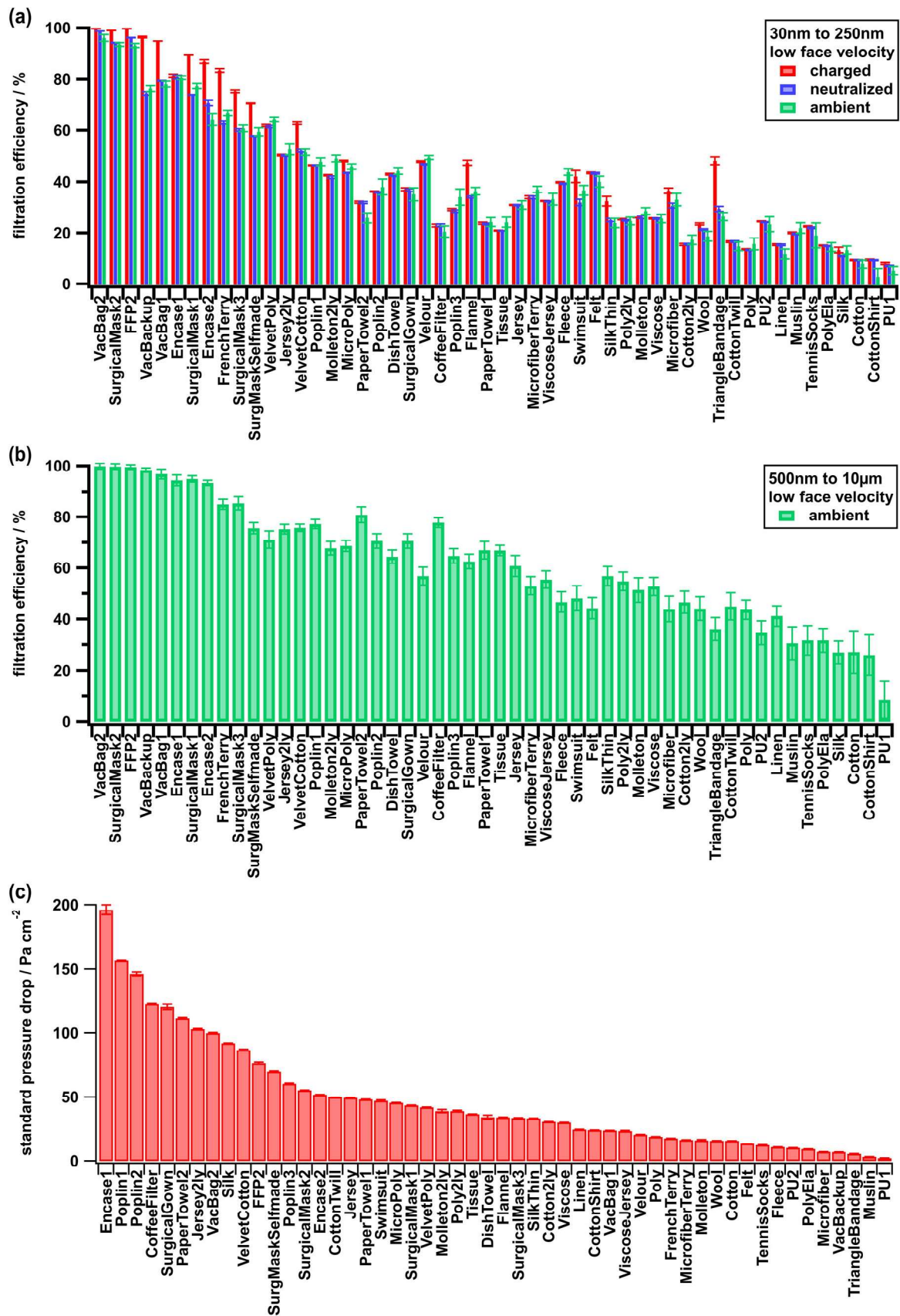


Figure 3. Filtration efficiencies measured at low face velocity (5.3 cm s^{-1}) for (a) small particles ($d_p = 30$ to 250 nm) in neutralized, charged (both *CPC setup*), and ambient (*SMPS/OPC setup*) aerosol, and for (b) large particles ($d_p = 500$ nm to $10 \mu\text{m}$) in ambient aerosol (*SMPS/OPC setup*). Values are sorted according to filtration efficiency averaged over all particle sizes. (c) shows the standard pressure drop across the samples, sorted for decreasing values.

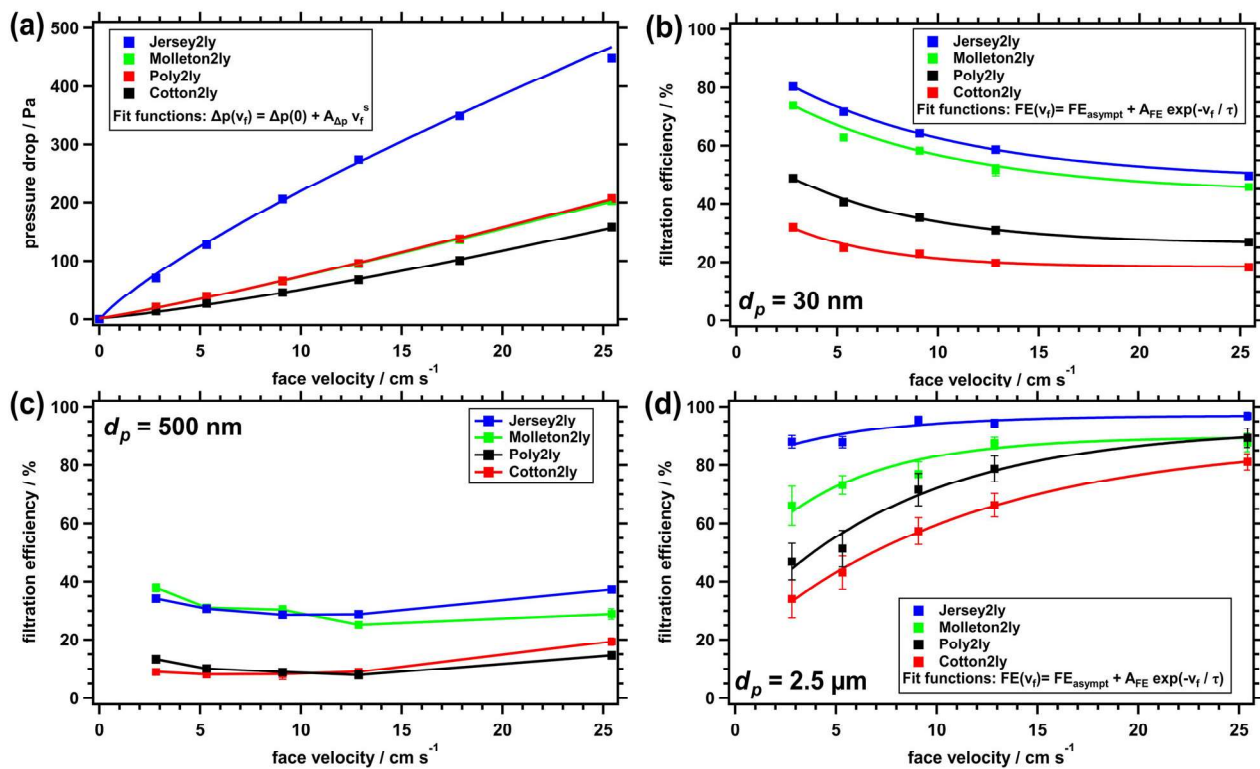


Figure 4. Dependence of (a) pressure drop and (b–d) filtration efficiencies at different particle sizes (30 nm, 500 nm, both neutralized aerosol, *CPC setup*; 2.5 μm, ambient aerosol, *SMPS/OPC setup*) on face velocity for polyester, cotton woven, cotton jersey, and molleton (2 layers each). For the fitting coefficients, see Tables S2–S4 (supplementary information).

low filtration efficiencies (polyester, polyester with elastane, woven cotton, cotton shirt, silk, linen, polyurethane foam samples) are associated with either thin or rather open material structures, i.e., with materials with high porosity.

Filtration efficiencies for large particles (Figure 3b) are typically larger than those for small particles (Figure 3a). Especially for the largest particles used in this study ($d_p = 5 \mu\text{m}$ and $10 \mu\text{m}$) *FE* approaching 100% were found for many samples (SI Figures S21 and S22). Unsurprisingly, the largest filtration efficiencies were mostly found for materials which were specifically designed for the purpose of filtering particles, like vacuum cleaner bags or medical masks. However, also many other materials show substantial filtration capability ($FE \geq 50\%$) for the large particle size range. Therefore, these could be useful in masks if it is intended to remove larger respiratory droplets from the air flow.

The best filtration efficiency is not very helpful for making a cloth mask if it is too hard to breathe through the respective material. Even though all samples were selected as potential candidates for making cloth masks, e.g., from the point of view of material strength or sample material thickness, very significant

differences were found in the measured pressure drop values (Figure 3c). Three self-made masks made of mattress encasement and of poplin combinations showed the largest pressure drop values of ca. 150 to 200 Pa cm⁻². Many of the other samples ranged between 20 and 50 Pa cm⁻², where also the surgical masks can be found. A few samples like muslin, a microfiber cloth, vacuum cleaner bag backup filter, triangle bandage, polyester with elastane, and PU foam were very easy to breathe through with pressure drop values below 10 Pa cm⁻².

4.2. Dependence of filtration efficiency and pressure drop on face velocity and number of layers

To determine the relationships between face velocity, number of layers of the material, pressure drop, and filtration efficiency, we performed a number of systematic measurements. For a selection of four materials (cotton jersey, cotton woven, molleton, and polyester) we measured *FE* and Δp for samples with different number of layers (one to five) with low and high face velocity and, for one and two layers, with different face velocities (2.8, 5.3, 9.1, 12.9,

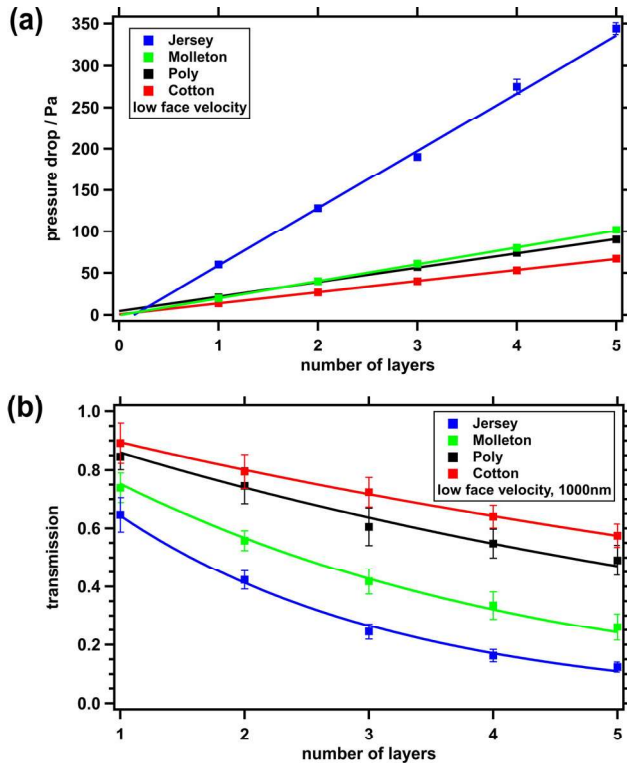


Figure 5. Dependence of (a) pressure drop and (b) transmission efficiency for $1\ \mu\text{m}$ particles on number of layers of the respective material (polyester, cotton woven, cotton jersey, and molleton), measured at low face velocity in ambient aerosol (SMPS/OPC setup). Fit coefficients can be found in Tables S5a and S6b (supplementary information).

$25.4\ \text{cm s}^{-1}$). These materials were selected because they showed sufficiently low FE and Δp for a single layer that also allows reasonable measurements at samples of five layers. In addition, they covered both, woven and non-woven materials, and several of them are of general relevance for self-made face masks.

As expected, with increasing face velocity, we observed an increase in pressure drop across the sample (Figure 4a). This reflects that it is harder to breathe through the material of the face mask when the respiratory flow is larger. As the measured pressure drop values for single layered samples were consistently half the values of the double layered samples, we only present results for the latter ones, which have smaller relative uncertainty due to higher Δp levels. A power law function

$$\Delta p(v_f) = \Delta p(0) + A_{\Delta p} \cdot v_f^s \quad (1)$$

was fitted, with $\Delta p(v_f)$ the pressure drop in Pascal at face velocity v_f (in cm s^{-1}), $A_{\Delta p}$ (in Pa) the magnitude of the pressure drop increase with increasing v_f and s the exponent describing the shape of the increase (see

SI Table S2 for the individual fitting coefficients). For cotton jersey, the pressure drop curve flattens ($s=0.80$) probably due to widening of the stitch openings at higher flow rates. For the other materials, s is above unity.

For small particles ($d_p \leq 250\ \text{nm}$), FE decreases with increasing face velocity (Figure 4b for $d_p = 30\ \text{nm}$), reflecting reduced particle deposition by diffusion and electrostatic attraction, due to reduced residence times within the filter material. Conversely, for large particles ($d_p \geq 2.5\ \mu\text{m}$) FE increases with increasing face velocity (Figure 4d for $d_p = 2.5\ \mu\text{m}$), due to enhanced impaction deposition at larger particle velocities. For both particle size ranges, FE dependence on face velocity v_f follows an exponential function reasonably well:

$$FE(v_f) = FE_{\text{asympt}} + A_{FE} \cdot \exp\left(-\frac{v_f}{\tau}\right) \quad (2)$$

with FE_{asympt} the asymptotic filtration efficiency (in %) for very large v_f (given in cm s^{-1}), A_{FE} (in %) the magnitude and τ (in cm s^{-1}) the v_f sensitivity of the filtration efficiency dependence. For the smaller particles ($d_p \leq 250\ \text{nm}$, SI Table S3), A_{FE} is positive and FE decreases with increasing v_f approaching the asymptotic filtration efficiency. Generally, in this particle size range, FE_{asympt} decreases with increasing particle size (range: 20%–50% for $d_p = 30\ \text{nm}$ opposed to 7%–22% for $d_p = 250\ \text{nm}$). For the larger particles ($d_p \geq 2.5\ \mu\text{m}$, SI Table S4), A_{FE} is negative and FE increases with increasing face velocity. For almost all samples, FE_{asympt} approaches 100%, especially for the larger particles (i.e., $d_p = 5\ \mu\text{m}$ and $10\ \mu\text{m}$). This suggests improved filtration efficiencies for such particles under conditions where large face velocities occur, such as during coughing, sneezing, or heavy breathing, for the fraction of the air flow that passes through the mask material.

For an intermediate particle size range (Figure 4c for $d_p = 500\ \text{nm}$), a transition occurs from decreasing FE with increasing face velocity in the lower v_f range to an increase in FE with face velocity in the upper v_f range. With increasing particle diameter, we observe a decrease in the face velocity where this transition occurs, in agreement with classical filtration theory (Hinds 1999).

Pressure drop dependences on the number of layers of sample material show a tight linear relationship (Figure 5a for $v_f = 5.3\ \text{cm s}^{-1}$; see SI Table S5 for fitting coefficients). For zero layers one would expect $\Delta p = 0\ \text{Pa}$. This was observed for cotton woven and molleton. For polyester and cotton jersey, however, a

significant, albeit small, residual Δp was calculated equivalent of $1/4$ to $1/7$ layer of the material. Generally, however, in good approximation the observed pressure drop across the complete sample is proportional to the number of layers of the material.

Filtration efficiency increases with the number of sample material layers. To test whether this dependence is in agreement with classical filtration theory (Hinds 1999), we used particle transmission ($T = 1 - FE[\%]/100$). Particle transmission T dependence on number of layers n for all four material samples (see Figure 5b for $d_p = 1 \mu\text{m}$ and $v_f = 5.3 \text{ cm s}^{-1}$) can reasonably well be fitted according to the following simple relationship:

$$T(n) = T(1)^n \quad (3)$$

with $T(1)$ the transmission for a single layer of material. A comparison of measured and fitted values for the single-layered material is provided in Table S6 (SI) for all four materials, all measured particle sizes as well as the lower and the higher face velocity.

We conclude that in good approximation the individual layers can be treated as separate filters which are connected in series and which do not interfere with each other strongly, e.g., due to alignment of layers. Therefore, the total pressure drop across the whole sample can be calculated by adding the pressure drops of the individual layers (Equation (4)), and the total transmission efficiency can be calculated by multiplying the transmission efficiencies of the individual layers (Equation (5)). This enables to calculate total pressure drop Δp_{total} and total filtration efficiency FE_{total} for cloth masks made of an arbitrary combination of layers L_i of textiles from the features of the individual components:

$$\Delta p_{total} = \Delta p_{L1} + \Delta p_{L2} + \dots \quad (4)$$

$$FE_{total} = 1 - (T_{L1} \cdot T_{L2} \cdot \dots) \quad (5)$$

This approach supersedes performing laborious measurements of filtration efficiency for combinations of materials in order to determine their suitability as basis for self-made face masks.

4.3. Which materials make a good filter – filter quality factor

As discussed above (Section 4.1), the selected sample materials showed not only a large variety of measured filtration efficiencies, but also of pressure drops. While some of the samples were already hard to breathe through, others showed such small pressure drops that for a face mask several layers of this

material could well be used to increase the overall filtration efficiency. The dependency of pressure drop and filtration efficiency on number of material layers (Section 4.2) allows a more comprehensive comparison of the capabilities of potential filter materials using the filter quality factor q_f (Hinds 1999; Huang et al. 2013):

$$q_f = \frac{\ln(\frac{1}{T})}{\Delta p}, \quad (6)$$

where T is the fractional transmission and Δp (in Pa) the pressure drop. Filter quality factors for the lower face velocity ($v_f = 5.3 \text{ cm s}^{-1}$) are summarized for small ($d_p = 30 \text{ nm} - 250 \text{ nm}$) and large ($d_p = 500 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$) particles separately in Figure 6a; those for the larger face velocity ($v_f = 12.9 \text{ cm s}^{-1}$) are shown in the SI in Figure S23a.

Combining FE and Δp does not make the samples more similar: variability of filter quality factors is not smaller than that of FE . However, the order in which the various samples appear within the quality factor chart (reflecting the relative quality compared to other samples) has changed considerably compared to that of FE (Figure 3). Especially several materials with very low pressure drop have moved towards the left end (“better” filtration characteristics) of the chart and replaced others with high FE , but also high Δp . As a consequence, in this chart also a number of regular household materials and fluffy textiles like French terry, fleece, microfiber cloth, felt, muslin, or velour moved to the front end of the ranking, while several rather firm materials like poplin, surgical gown, or silk, but also one of the paper towel samples and the coffee filter moved towards the right end of the chart (i.e., “worse” filtration characteristics).

Filter quality factor is a rather abstract quantity. To present a more practical number which allows direct comparison of potential cloth mask materials, we use Equations (4) and (5) to calculate the hypothetical FE for each sample material for a cloth stack which would have the same pressure drop as surgical mask #1 as (arbitrarily selected) reference. In Figure 6b, we present these calculated filtration efficiencies for the smaller face velocity together with the hypothetical number of layers applied (SI Figure S23b for the larger v_f).

Filtration efficiencies for these hypothetical “reference pressure drop” masks reach high values for many sample materials, especially for the large particle size range, where about two thirds of all masks would have filtration efficiencies $>80\%$. Depending on Δp at

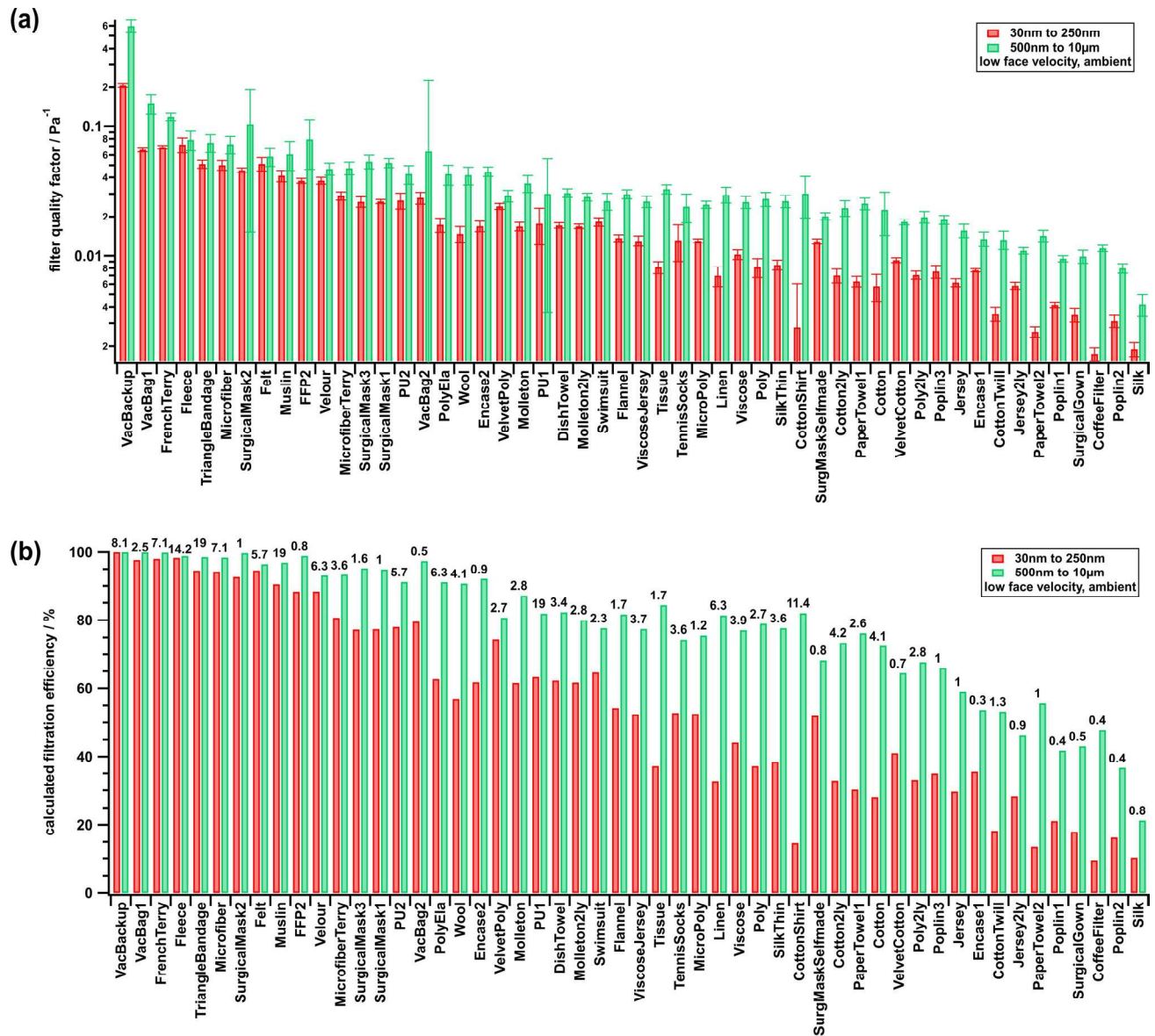


Figure 6. a) Filter quality factor q_f determined for small ($d_p=30$ nm to 250 nm) and large ($d_p=500$ nm to $10\ \mu\text{m}$) particles in ambient aerosol (SMPS/OPC setup) at low face velocity. Values are sorted according to q_f averaged over all particle sizes. (b) Calculated filtration efficiency for small and large particles (ambient aerosol, SMPS/OPC setup, low face velocity, sorted as in (a)) for “reference pressure drop” cloth stacks. Above the bars the number of layers of this material is given which is needed to reach the reference pressure drop.

the individual layer, this would involve masks with often 4–7 layers and in some cases around 20 layers of material. Especially for materials with extremely low pressure drop at the single layer and very large thickness of the layer, this would result in very thick masks; e.g., the PU foam “reference pressure drop” mask would have 19 layers with a total thickness of more than 10 cm, which is quite impractical. Nevertheless, this comparison shows that using multiple layers of fabric would enable to produce cloth masks from many materials with reasonable filtration efficiency.

4.4. Influence of material density on filtration efficiency

For individual pairs of materials we find larger filtration efficiency for the material with larger thread count than for the material with the smaller one, similar to the findings of Konda et al. (2020); however, this is not a general feature. When correlating FE with thread count (SI Figure S25), we do not find a general relationship between these two variables, even when limiting the correlation to only a sub-group of materials (e.g., only cotton materials). This is probably because larger thread count is typically also related to

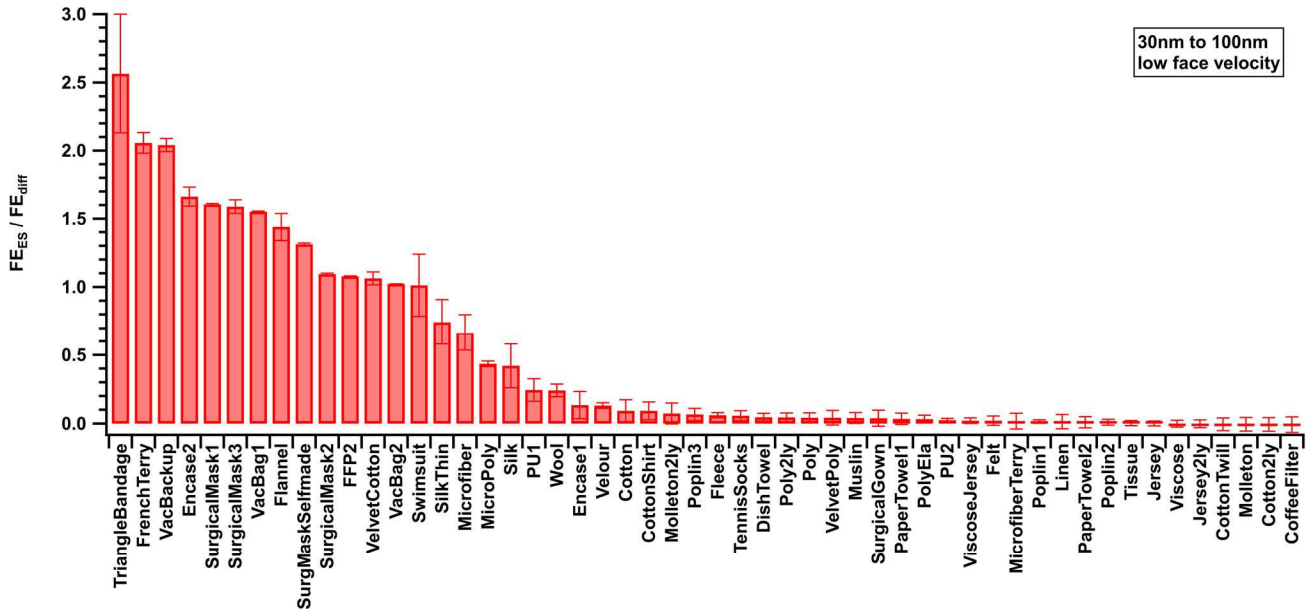


Figure 7. Ratio of filtration efficiencies due to electrostatic attraction (FE_{ES}) to filtration efficiencies due to diffusion (FE_{diff}) obtained at low face velocity for $d_p \leq 100$ nm with the CPC setup, sorted for decreasing ratios.

thinner threads, which in turn reduces material thickness with negative impact on FE . Also when correlating filter quality factor with thread count (SI Figure S27), we do not find a strong dependency between these two variables, if at all a slight decrease in q_f with increasing thread count.

Filtration efficiency plotted versus material area density is presented in Figures S24a and b (SI) for small and large particles, respectively. For small particles, no general trend was found for all samples. However, restricting the correlation to regular textiles, we find a general trend of increasing FE with increasing material area density. This increase is probably associated with increasing material thickness along these lines, associated with longer particle residence time within the filter material. For the large particles or for q_f (SI Figure S26), however, we do not find such a relationship.

4.5. Deposition by electrostatic attraction

Dedicated filtration materials as those used in respirators, surgical masks, or vacuum cleaner bags typically consist of non-woven fibers (Shimasaki et al. 2018) which carry permanent electrostatic charges to improve deposition of very small particles (Huang et al. 2013). To investigate the contribution of electrostatic attraction to overall particle removal, which likely caused enhanced FE for small, charged particles (Figure 3a and Section 4.1), we use the measured filtration efficiency for the charged aerosol $FE_{meas,charged}$ and of the neutralized aerosol $FE_{meas,neutr}$. With the

fraction of charged particles $X_{ch}(d_p)$ in charge equilibrium for the respective particle size d_p (Wiedensohler 1988) we calculate the filtration efficiency due to diffusion FE_{diff} and that due to electrostatic attraction (FE_{ES}) according to:

$$FE_{diff} = \frac{FE_{meas,neutr} - X_{ch}(d_p) \cdot FE_{meas,charged}}{1 - X_{ch}(d_p)} \quad (7)$$

$$FE_{ES} = \frac{FE_{meas,charged} - FE_{diff}}{1 - FE_{diff}} \quad (8)$$

As a measure of the contribution of electrostatic attraction to overall FE , we calculate the ratio of FE_{ES} to FE_{diff} for each sample material, averaged for $d_p = 30$ nm–100 nm, where we expect and observe enhanced FE for the charged aerosol. In Figure 7, the electrostatic attraction-to-diffusion contribution ratio is presented for all samples, obtained at the lower face velocity ($v_f = 5.3$ cm s⁻¹; measurements at the higher face velocity show a similar trend, however, are affected by stronger noise), sorted along decreasing FE_{ES}/FE_{diff} ratios.

For fourteen of the samples, mainly materials designed for filtration of particles like medical masks or vacuum cleaner bags, but also for triangle bandage, swimsuit material, French terry, flannel or velvet cotton, the contribution of electrostatic attraction to overall deposition is at least as large as the contribution by diffusion. Several other materials, mostly synthetic ones, also show significant electrostatic deposition, although at a lower level. Velvet cotton,

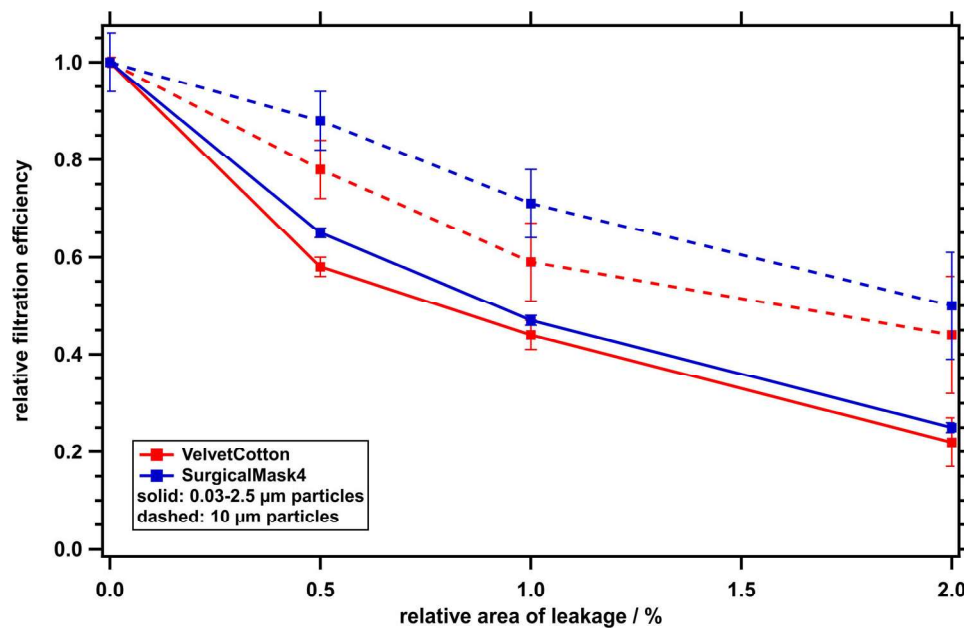


Figure 8. Filtration efficiency for velvet cotton (red) and surgical mask (blue) samples for $d_p \leq 2.5 \mu\text{m}$ (solid line) and $d_p = 10 \mu\text{m}$ (dashed line) versus relative leak area, normalized to the leak-free sample. Here, measurements of neutralized (CPC setup) and ambient aerosol (SMPS/OPC setup) were averaged, where available.

silk, and wool are some of the few non-synthetic materials for which we could identify substantial electrostatic contribution to overall deposition. Likely, electrostatic charge in these samples is not permanent but generated during handling of the material. For most samples consisting of natural fibers, we found only very small or negligible contributions to small-particle deposition by electrostatic attraction.

4.6. How strongly do leaks affect filtration efficiency?

Surgical masks as well as cloth masks never have a perfect fit on the face. Leaks between the mask material and the skin allow air to pass through without being filtered by the mask material. This is one of the main reasons why in studies investigating filter efficiencies of masks under real life conditions for surgical masks significantly lower filtration rates have been found compared to, e.g., N95 (similar to FFP2 or KN95) respirators (Grinshpun et al. 2009; Chu et al. 2020).

To obtain an estimate on the influence of leaks on overall filtration efficiency of the mask material we performed dedicated measurements with two sample materials with defined leaks. These materials, a surgical mask (surgical mask #4, not investigated in the previous sections) and the velvet cotton sample, were selected due to their relatively high filtration efficiency and good mechanical stability (to avoid unraveling of

the leaks during the measurements) but with different pressure drops. Four samples were probed at $v_f = 5.3 \text{ cm s}^{-1}$: a completely intact sample, and samples with 0.5%, 1%, and 2% of the sample area being punched out, in each case distributed over three holes across the sample. In addition, we measured FE of the “leaking” samples using a flow rate that generated the same pressure drop at the sample as the one observed for the measurement at $v_f = 5.3 \text{ cm s}^{-1}$ for the leak-free sample. Under these conditions, we assume that the face velocity through the filter material is the same in both cases and that the additional flow through the leaking sample passes through the holes.

Filtration efficiencies, normalized to those measured at the leak-free sample, plotted versus the relative leak area (Figure 8) directly provide the relative reduction of the filtration efficiency due to the leaks. For particles with $d_p \leq 2.5 \mu\text{m}$ (solid lines in Figure 8) FE decreases by 50% for a leak of 1% of the sample area and by about two thirds for a 2%-leak. The decrease is slightly higher for the velvet cotton sample (red traces), compared to the surgical mask sample (blue traces). This is because Δp at the velvet cotton sample is larger than at the surgical mask and consequently a larger fraction of the total flow passes through the holes instead of the sample material. For $10 \mu\text{m}$ particles (dashed lines in Figure 8) the observed decrease in filtration efficiency is smaller compared to that for smaller particles. This suggests that the larger particles do not follow the flow streamlines into the

holes as well as the smaller particles do, and more of them have to pass through the filter material. Estimates of the “separation efficiency” of the leaks (see Section S3 and Figure S28 in the SI) suggest that this is the case for particles with $d_p \geq 5 \mu\text{m}$, with increasing efficiency as particle size increases.

These measurements cannot be much more than a qualitative description of the effects of leaks on the overall filtration efficiency of face masks. The fractional flow through a leak and the leak separation efficiency depend not only on the relative leak area and pressure drop of the mask material, but also on other variables like shape and position of the leaks. Nevertheless, these measurements showed that already very small leaks in the order of one percent of the total sample area can substantially reduce the overall filtration efficiency of a mask down to half or even less compared with the value of the material itself. Therefore, it is critical that the leak area is kept at a minimum. However, impaction of large particles on the mask surface will reduce the leak-related transmission of the largest droplets, e.g., from speaking, coughing, or sneezing, at least to a certain degree. The relatively large droplet velocities of several meters per second (Chao et al. 2009) occurring in such processes will further support impaction losses within the leaking mask. To obtain more quantitative results on the influence of leaks, more dedicated and detailed experiments need to be performed.

5. Discussion

Several studies found in the literature focusing on efficacy or filtration performance of cloth face masks come to very different conclusions. Several authors observe that some of the cloth masks filter fine or ultrafine particles with similar or even better efficiency, compared to KN95 or N95 (both similar to FFP2) masks (Lustig et al. 2020; Konda et al. 2020). Contrary, others find that cloth masks provide only very low or at least significantly lower filtration efficiency compared to N95 or surgical masks (Shakya et al. 2017; Rengasamy, Eimer, and Shaffer 2010; Bae et al. 2020; Davies et al. 2013).

Cloth mask filtration efficiencies larger than those found for N95 masks are not in agreement with our results, at least not for numbers of fabric layers as typically used in masks. We suspect that large filtration efficiencies for “virus-like nanoparticles” which were reported by Lustig et al. (2020) are mainly caused by the fact that these nanoparticles were applied to the filtration media suspended in droplets with typical

sizes of 10–20 μm . Therefore, filtration efficiency was not measured for nanoparticles but for relatively large droplets. Also results by Konda et al. (2020), who found better filtration efficiencies for combinations of cotton with silk, chiffon, and flannel than for a N95 mask over a large particle size range are hard to understand. According to filtration theory and to our measurements filtration efficiency for very small particles should increase as particle size decreases, whereas Konda et al. (2020) reported the opposite behavior for $d_p < 80 \text{ nm}$ for the N95 mask. Their results for several other cloth materials, however, are in good agreement with our findings, including the observation that multiple layers of cloth material result in significantly enhanced filtration efficiencies.

Rengasamy, Eimer, and Shaffer (2010) found filtration efficiencies for various cloth masks and materials in the order of 10%–60% for polydisperse aerosols ($d_p = 20 \text{ nm}$ –1000 nm), which agrees well with our findings. Shakya et al. (2017) observed filtration efficiencies between 40% and 80% with a filtration minimum around $d_p = 500 \text{ nm}$ for several cloth masks using monodisperse particles ($d_p = 30 \text{ nm}$ –2.5 μm), similar to our results. These authors, as well as Davies et al. (2013), found significantly larger filtration efficiency for surgical masks, compared to homemade masks, also in good agreement with our findings.

We found considerable differences in filtration efficiency for particles of different sizes but also between the individual samples. In addition, we observed large differences in pressure drop across the sample. For many materials, this allows stacking of several layers without reaching excessive pressure drop levels, with significantly improved filtration capability of the resulting cloth stack. Calculated filtration efficiencies for textile stacks with the same pressure drop as observed for a surgical mask reached very high values for large particles, i.e., $d_p \geq 500 \text{ nm}$, and still decent levels for the smaller particles for many sample materials, mainly for those which were designed to filter particles and for fluffy textiles like, e.g., French terry, fleece, felt, or velour.

Measurements with defined leaks in the samples revealed that leaks of only a few percent of the mask area will substantially degrade the overall mask filtration efficiency. Leaks next to the nose can be minimized using nose clips. However, leaks at the remaining circumference of the mask strongly depend on the shape of the mask. Cup-shaped or fold-up masks have the potential to fit better onto the face with less leak area than pleated masks like surgical

masks, however for this purpose they need to have the right size.

The measurements of this study provide information on filtration efficiency and pressure drop at various face masks and potential mask materials under the conditions of the measurements. We did not apply a breathing cycle with up- and down-swelling flow rate. This would likely influence the absolute values of filtration efficiencies; however, we do not expect that this will strongly affect the intercomparison between different sample materials. We also did not humidify the air flow. Large relative humidity of the flow through the mask materials will likely cause a wetting of the material. This could alter the transmission of particles through the material, e.g., as a consequence of swelling of fibers when they get wet. We also did not investigate the effects of cleaning (e.g., washing) the sample materials on both, filtration efficiency and pressure drop. Neupane et al. (2019) have shown that filtration efficiency of cloth masks dropped by 20% after the fourth washing and drying cycle as a consequence of changed pore size and shape. Since home-made masks typically are washed and re-used many times, this effect as well as the influence of humidity should be more thoroughly studied in future experiments. Extreme flow situations, like coughing or sneezing which produce jets of particles moving at high velocities (Chao et al. 2009; Han, Weng, and Huang 2013; Liu and Novoselac 2014), have also not been studied here. We hypothesize that under such conditions, leaks of the masks will open further, reducing the overall filtration efficiency – at least for the smaller particles which do not impact on the inner surface of the mask.

6. Summary

Filtration efficiencies (FE) of face masks and potential mask materials were determined for particles ranging from $d_p = 30\text{ nm} - 10\text{ }\mu\text{m}$. For this purpose, size-resolved particle number concentrations upstream and downstream the sample material were determined in two different setups while it was passed by the aerosol-laden air. In addition, the pressure drop (Δp) across the samples was measured and the dependency of FE on face velocity, particle charge and number of sample layers was investigated.

A total of 48 different sample materials were tested. This included three regular surgical masks and an FFP2 respirator for comparison, several pure cotton and cotton mixed with synthetics textiles, synthetic cloths, but also a large variety of other materials

which can be found in a regular household like PU foams, triangle bandage, paper towels, or a coffee filter.

Generally, a large variety of filtration efficiencies was found and a filtration minimum was observed for particles between 50 nm and 500 nm diameter with typically larger filtration efficiency found for large particles ($d_p > 2.5\text{ }\mu\text{m}$), compared to small ones ($d_p < 100\text{ nm}$). With increasing face velocity, we found a decrease in FE for small particles ($d_p \leq 250\text{ nm}$) and an increase in FE for large particles ($d_p \geq 2.5\text{ }\mu\text{m}$) due to the different loss mechanisms involved.

Filtration efficiency and pressure drop measured for different numbers of material layers showed that each layer can be treated as individual filter. Total FE of the whole stack can readily be estimated by multiplying the individual transmission efficiencies ($T = 1 - FE$), while total pressure drop (Δp) is the sum of the individual pressure drops. This allows the use of the filter quality factor, which considers both, FE and Δp for comparison of stacked cloth materials. Calculations for hypothetical cloth stacks with similar pressure drop as observed for a surgical mask revealed that by stacking adequate numbers of layers of the various sample materials it is possible to obtain decent filtration efficiency using cloth materials.

From measurements of completely charged aerosols and aerosols in charge equilibrium we estimated the contribution of electrostatic attraction to overall deposition for the individual sample materials for small particles ($d_p \leq 100\text{ nm}$). Fourteen of the sample materials, mainly synthetic materials but also one cotton and two cotton mixed with synthetic samples, showed an electrostatic deposition contribution which was at least as large as deposition by diffusion.

Measurements using samples with defined leaks covering 0.5%–2% of the sample area showed substantial reduction in total filtration efficiency by 50% to two thirds of the value obtained with the leak-free sample. Particles of $d_p \geq 5\text{ }\mu\text{m}$ tend not to follow the leak flow completely and are deposited on the samples to a certain degree.

Our measurements show that face masks made of cloth materials can reach decent filtration efficiency over a large particle size range, when stacked to an adequate number of layers, especially if materials designed to filter aerosol particles or fluffy textiles like, e.g., French terry, fleece, felt, or velour are used. Total filtration efficiency and pressure drop can be estimated readily from the respective values for the individual layers, leaving labor-intensive measurements of textile combinations unnecessary. Besides these features,

selection of cloths for homemade face masks must always consider that no harmful substances are released by the material, which was not part of this study. This might exclude some chemically treated household materials for this usage, like vacuum cleaner bags with antibacterial treatment. However, even the best filtration efficiency is easily degraded if the mask does not have a good fit and a significant fraction of the respiratory air is permitted to pass through leaks between mask and face.

Acknowledgments

We thank T. Böttger, S. Best, F. Kunz, B. Meckel, and H. Musshoff for technical support and O. Appel, O. Eppers, F. Köllner, C. Schulz, and J. Schneider (all at MPIC) for measurement support. Numerous colleagues and readers of our press release about first results contributed fruitful discussions and suggested additional sample materials.

Funding

This work was funded by the Max Planck Institute for Chemistry.

ORCID

Frank Drewnick  <http://orcid.org/0000-0002-4403-8639>

References

- Asadi, S., A. S. Wexler, C. D. Cappa, S. Barreda, N. M. Bouvier, and W. D. Ristenpart. 2019. Aerosol emission and super-emission during human speech increase with voice loudness. *Sci. Rep.* 9 (1):2348. doi:10.1038/s41598-019-38808-z.
- Bae, S., M. C. Kim, J. Y. Kim, H. H. Cha, J. S. Lim, J. Jung, M. J. Kim, D. K. Oh, M. K. Lee, S. H. Choi, et al. 2020. Effectiveness of surgical and cotton masks in blocking SARS-CoV-2: A controlled comparison in 4 patients. *Ann. Intern. Med.* 173 (1):W22–W23. doi:10.7326/M20-1342.
- Bake, B., P. Larsson, G. Ljungkvist, E. Ljungström, and A.-C. Olin. 2019. Exhaled particles and small airways. *Respir. Res.* 20 (1):8. doi:10.1186/s12931-019-0970-9.
- Chao, C. Y. H., M. P. Wan, L. Morawska, G. R. Johnson, Z. D. Ristovski, M. Hargreaves, K. Mengersen, S. Corbett, Y. Li, X. Xie, et al. 2009. Characterization of expiration air jets and droplet size distributions immediately at the mouth opening. *J. Aerosol Sci.* 40 (2):122–33. doi:10.1016/j.jaerosci.2008.10.003.
- Chaudhuri, S., S. Basu, P. Kabi, V. R. Unni, and A. Saha. 2020. Modeling the role of respiratory droplets in Covid-19 type pandemics. *Phys. Fluids.* 32 (6):063309. doi:10.1063/5.0015984.
- Chu, D. K., E. A. Akl, S. Duda, K. Solo, S. Yaacoub, H. J. Schünemann, D. K. Chu, E. A. Akl, A. El-Harakeh, A. Bognanni, et al. 2020. Physical distancing, face masks, and eye protection to prevent person-to-person transmission of SARS-CoV-2 and COVID-19: a systematic review and meta-analysis. *Lancet* 395 (10242): 1973–87. doi:10.1016/S0140-6736(20)31142-9.
- Davies, A., K.-A. Thompson, K. Giri, G. Kafatos, J. Walker, and A. Bennett. 2013. Testing the efficacy of homemade masks: Would they protect in an influenza pandemic?. *Disaster Med. Public Health Prep.* 7 (4):413–8. doi:10.1017/dmp.2013.43.
- EN14683. 2019. *Medical face masks – Requirements and test methods*. German version EN 14683:2019 + AC:2019. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Berlin: Beuth Verlag GmbH.
- Gralton, J., E. Tovey, M.-L. McLaws, and W. D. Rawlinson. 2011. The role of particle size in aerosolised pathogen transmission: A review. *J. Infect.* 62 (1):1–13. doi:10.1016/j.jinf.2010.11.010.
- Grinshpun, S. A., H. Haruta, R. M. Eninger, T. Reponen, R. T. McKay, and S.-A. Lee. 2009. Performance of an N95 filtering facepiece particulate respirator and a surgical mask during human breathing: Two pathways for particle penetration. *J. Occup. Environ. Hyg.* 6 (10): 593–603. doi:10.1080/15459620903120086.
- Hadei, M., P. K. Hopke, A. Jonidi, and A. Shahsavani. 2020. A letter about the airborne transmission of SARS-CoV-2 based on the current evidence. *Aerosol Air Qual. Res.* 20 (5):911–4. doi:10.4209/aaqr.2020.04.0158.
- Han, Z. Y., W. G. Weng, and Q. Y. Huang. 2013. Characterizations of particle size distribution of the droplets exhaled by sneeze. *J. R. Soc. Interface* 10 (88): 20130560. doi:10.1098/rsif.2013.0560.
- Hinds, W. C. 1999. *Aerosol technology – Properties, behavior, and measurement of airborne particles*. 2nd ed. New York: Wiley Interscience, John Wiley & Sons.
- Huang, S. H., C. W. Chen, Y. M. Kuo, C. Y. Lai, R. McKay, and C. C. Chen. 2013. Factors affecting penetration and quality factor of particulate respirators. *Aerosol Air Qual. Res.* 13 (1):162–71. doi:10.4209/aaqr.2012.07.0179.
- Jacobson, M. Z. 2012. *Air pollution and global warming: History, science, and solutions*. New York: Cambridge University Press.
- Johnson, G. R., L. Morawska, Z. D. Ristovski, M. Hargreaves, K. Mengersen, C. Y. H. Chao, M. P. Wan, Y. Li, X. Xie, D. Katoshevski, et al. 2011. Modality of human expired aerosol size distributions. *J. Aerosol Sci.* 42 (12): 839–51. doi:10.1016/j.jaerosci.2011.07.009.
- Klompas, M., M. A. Baker, and C. Rhee. 2020. Airborne transmission of SARS-CoV-2: Theoretical considerations and available evidence. *J. Am. Med. Assoc.* 324 (5): 441–442. doi:10.1001/jama.2020.12458.
- Konda, A., A. Prakash, G. A. Moss, M. Schmoldt, G. D. Grant, and S. Guha. 2020. Aerosol filtration efficiency of common fabrics used in respiratory cloth masks. *ACS Nano* 14 (5):6339–47. doi:10.1021/acsnano.0c03252.
- Kutter, J. S., M. I. Spronken, P. L. Fraaij, R. A. M. Fouchier, and S. Herfst. 2018. Transmission routes of respiratory viruses among humans. *Curr. Opin. Virol.* 28:142–51. doi:10.1016/j.coviro.2018.01.001.
- Lee, S.-A., S. A. Grinshpun, and T. Reponen. 2008. Respiratory performance offered by N95 respirators and surgical masks: Human subject evaluation with NaCl aerosol representing bacterial and viral particle size range.

- Ann. Occup. Hyg.* 52 (3):177–85. doi:10.1093/annhyg/men005.
- Leopoldina – German National Academy of Sciences. 2020. *Coronavirus pandemic – Measures relevant to health*. 2nd Ad-hoc-Statement. Halle, Germany: German National Academy of Sciences Leopoldina. Accessed July 27, 2020 <https://www.leopoldina.org/en/publications/detailview/publication/coronavirus-pandemie-gesundheitsrelevante-massnahmen-3-april-2020/>.
- Li, Y., H. Qian, J. Hang, X. Chen, L. Hong, P. Liang, J. Li, S. Xiao, J. Wei, L. Liu, et al. 2020. Evidence for probable aerosol transmission of SARS-CoV-2 in a poorly ventilated restaurant. *MedRxiv*. doi:10.1101/2020.04.16.20067728. Forthcoming.
- Liu, S., and A. Novoselac. 2014. Transport of airborne particles from an unobstructed cough jet. *Aerosol Sci. Technol.* 48 (11):1183–94. doi:10.1080/02786826.2014.968655.
- Lustig, S. R., J. J. H. Biswakarma, D. Rana, S. H. Tilford, W. Hu, M. Su, and M. S. Rosenblatt. 2020. Effectiveness of common fabrics to block aqueous aerosols of virus-like nanoparticles. *ACS Nano* 14 (6):7651–8. doi:10.1021/acs-nano.0c03972.
- Morawska, L., G. R. Johnson, Z. D. Ristovski, M. Hargreaves, K. Mengersen, S. Corbett, C. Y. H. Chao, Y. Li, and D. Katoshevski. 2009. Size distribution and sites of origin of droplets expelled from the human respiratory tract during expiratory activities. *J. Aerosol Sci.* 40 (3): 256–69. doi:10.1016/j.jaerosci.2008.11.002.
- Morawska, L., and D. K. Milton. 2020. It is time to address airborne transmission of COVID-19. *Clin. Infect. Dis.* doi:10.1093/cid/ciaa939. Forthcoming.
- Neupane, B. B., S. Mainali, A. Sharma, and B. Giri. 2019. Optical microscopic study of surface morphology and filtering efficiency of face masks. *PeerJ* 7:e7142. doi:10.7717/peerj.7142.
- Oberdörster, G., E. Oberdörster, and J. Oberdörster. 2005. Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environ. Health Perspect.* 113 (7):823–39. doi:10.1289/ehp.7339.
- Oberg, T., and L. M. Brosseau. 2008. Surgical mask filter and fit performance. *Am. J. Infect. Control* 36 (4):276–82. doi:10.1016/j.ajic.2007.07.008.
- Parianta, D., L. Morawska, G. R. Johnson, Z. D. Ristovski, M. Hargreaves, K. Mengersen, S. Corbett, C. Y. H. Chao, Y. Li, and D. Katoshevski. 2011. Theoretical analysis of the motion and evaporation of exhaled respiratory droplets of mixed composition. *J. Aerosol Sci.* 42 (1):1–10. doi:10.1016/j.jaerosci.2010.10.005.
- Rengasamy, S., B. Eimer, and R. E. Shaffer. 2010. Simple respiratory protection – Evaluation of the filtration performance of cloth masks and common fabric materials against 20–1000 nm size particles. *Ann. Occup. Hyg.* 54 (7):789–98. doi:10.1093/annhyg/meq044.
- Shakya, K. M., A. Noyes, R. Kallin, and R. E. Peltier. 2017. Evaluating the efficacy of cloth facemasks in reducing particulate matter exposure. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 27 (3):352–7. doi:10.1038/jes.2016.42.
- Shimasaki, N., A. Okaue, R. Kikuno, and K. Shinohara. 2018. Comparison of the filter efficiency of medical non-woven fabrics against three different microbe aerosols. *Biocontrol Sci.* 23 (2):61–9. doi:10.4265/bio.23.61.
- van Doremalen, N., T. Bushmaker, D. H. Morris, M. G. Holbrook, A. Gamble, B. N. Williamson, A. Tamin, J. L. Harcourt, N. J. Thornburg, S. I. Gerber, et al. 2020. Aerosol and surface stability of SARS-CoV-2 as compared with SARS-CoV-1. *N. Engl. J. Med.* 382 (16):1564–7. doi:10.1056/NEJMc2004973.
- WHO (World Health Organization). 2014. *Infection prevention and control of epidemic- and pandemic-prone acute respiratory infections in health care*. Geneva, Switzerland: World Health Organization. Accessed July 03, 2020. https://www.who.int/csr/bioriskreduction/infection_control/publication/en/.
- WHO (World Health Organization). 2016. *Ambient air pollution: a global assessment of exposure and burden of disease*. Geneva, Switzerland: World Health Organization. Accessed July 03, 2020. <https://www.who.int/phe/publications/air-pollution-global-assessment/en/>.
- WHO (World Health Organization). 2020a. *Country & technical guidance – Coronavirus disease (COVID-19)*. Geneva, Switzerland: World Health Organization. Accessed July 03, 2020. <https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019/technical-guidance-publications>.
- WHO (World Health Organization). 2020b. *Advice on the use of masks in the context of COVID-19. Interim guidance*. Geneva, Switzerland: World Health Organization. Accessed July 03, 2020. [https://www.who.int/publications/i/item/advice-on-the-use-of-masks-in-the-community-during-home-care-and-in-healthcare-settings-in-the-context-of-the-novel-coronavirus-\(2019-ncov\)-outbreak](https://www.who.int/publications/i/item/advice-on-the-use-of-masks-in-the-community-during-home-care-and-in-healthcare-settings-in-the-context-of-the-novel-coronavirus-(2019-ncov)-outbreak).
- WHO (World Health Organization). 2020c. *Coronavirus disease 2019 (COVID-19): Situation Report – 66, March 26, 2020*. Geneva, Switzerland: World Health Organization. Accessed July 10, 2020. <https://www.who.int/docs/default-source/coronavirus/situation-reports/20200326-sitrep-66-covid-19.pdf>.
- Wiedensohler, A. 1988. An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range. *J. Aerosol Sci.* 19 (3):387–9. doi:10.1016/0021-8502(88)90278-9.
- Zhang, R., Y. Li, A. L. Zhang, Y. Wang, and M. J. Molina. 2020. Identifying airborne transmission as the dominant route for the spread of COVID-19. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 117 (26):14857–63. doi:10.1073/pnas.2009637117.



The AERosol and TRACe gas Collector (AERTRACC): an online measurement controlled sampler for source-resolved emission analysis

5 Julia Pikmann¹, Lasse Moormann¹, Frank Drewnick¹, Stephan Borrmann^{1,2}

¹Particle Chemistry Department, Max Planck Institute for Chemistry, Mainz, 55128, Germany

²Institute for Atmospheric Physics, Johannes Gutenberg University Mainz, Mainz, 55128, Germany

Correspondence to: Frank Drewnick (frank.drewnick@mpic.de)

Abstract.

10 Probing sources of atmospheric pollution in complex environments often leads to the measurement and sampling of a mixture of different aerosols due to fluctuations of the emissions or the atmospheric transport situation. Here, we present the AERosol and TRACe gas Collector (AERTRACC), a system for sampling various aerosols independently on separate sampling media, controlled by parallel online measurements of particle, trace gas, and meteorological variables, like particle number or mass concentration, particle composition, trace gas concentration as well as wind direction and speed.

15 AERTRACC is incorporated into our mobile laboratory (MoLa) which houses online instruments measuring various physical and chemical aerosol properties as well as trace gas concentrations. Based on preparatory online measurements with the whole MoLa setup, suitable parameters measured by these instruments are used to define individual sampling conditions for each targeted aerosol using a dedicated software interface. Through evaluation of continuously online measured data with regard to the sampling conditions, the sampler automatically switches between sampling and non-sampling for each of up to

20 four samples, which can be collected in parallel. Particle and gas phase of each aerosol, e.g. source emissions and background, are sampled onto separate filters (PM₁ and PM₁₀) and thermal desorption tubes, respectively. Information on chemical compounds in the sampled aerosol is accomplished by thermal desorption chemical ionization mass spectrometry (TD-CIMS). The design, operation, and characterization of the sampler are presented. For in-field validation, wood-fired pizza oven emissions were sampled as targeted emissions separately from ambient background. Results show that the

25 combination of well-chosen sampling conditions allows more efficient and effective separation of source-related aerosols from the background, as seen by increases of particle number and mass concentration and concentration of organic aerosol types, with minimized loss of sampling time, compared to alternative sampling strategies.

1 Introduction

30 Atmospheric aerosol changes radiative forcing, alters cloud formation and precipitation, and affects human health. Within multiphase processes aerosol interacts with atmospheric gases forming new substances (Fuzzi et al., 2015; Johnston and Kerecman, 2019; Shrivastava et al., 2017). Still the impact of these effects on climate and health are not sufficiently well



understood as aerosol sources, composition, properties, and transformations are poorly characterized (Parshintsev and Hyötyläinen, 2015).

35 Atmospheric aerosol can originate from diverse sources, natural as well as anthropogenic ones. Particles can be emitted directly as primary emissions from combustion processes of fossil fuel and biomass as well as in the form of biological emissions like bacteria and pollen. Furthermore, secondary aerosol forms through gas-to-particle conversion by oxidation processes in the atmosphere (Celik et al., 2020; Fuzzi et al., 2015; Gordon et al., 2017; Struckmeier et al., 2016). Depending on the surroundings, different types of emissions and the background aerosol can blend into complex mixtures, complicating the identification of the contribution by the original emissions sources.

40 Atmospheric aerosol consists of two major chemical fractions, the inorganic one with substances like ammonium, nitrate, sulfate, metal oxides, mineral dust, and sea salt (Fuzzi et al., 2015), while the organic aerosol, the other fraction, constitutes the more complex part. Especially fine particulate matter, which has a relevant effect on climate and health, contains usually a large organic fraction. These particles consist of many individual components but only a small fraction of them are identified by state-of-the-art instruments (Fuzzi et al., 2015; Johnston and Kerecman, 2019; Zhou et al., 2020). The analysis
45 and identification of these organic components is necessary for better understanding of chemical processes, transport, sources, and particle formation in the atmosphere. This knowledge is crucial to improve existing models and facilitate prediction of climate effects (Johnston and Kerecman, 2019; Zhou et al., 2020).

Because of the broad variety of species, the characterization of organic aerosol is demanding and therefore numerous techniques for aerosol analysis have been developed (Forbes, 2020; Johnston and Kerecman, 2019). Techniques for analysis
50 and characterization of aerosols are classified into two main categories, online and offline techniques. Offline measuring techniques frequently provide detailed information about different aerosol properties based on separate sampling and analysis (Parshintsev and Hyötyläinen, 2015). For chemical analysis, this approach offers the possibility to use all available analysis techniques to get detailed information at the expense of low time and particle size resolution (Hallquist et al., 2009; Heard, 2006). A broad variety of techniques are available for chemical analysis. Techniques like ICP-MS (inductively
55 coupled plasma mass spectrometry) and XRF (x-ray fluorescence) provide information about the elemental composition of the sample (Bhowmik et al., 2022; Ebert et al., 2016), while FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy) and NMR (nuclear magnetic resonance spectroscopy) are used to determine organic functional groups in aerosols (Faber et al., 2017; Gilardoni, 2017). For identification of individual species, techniques with separation prior to detection are applied. Widely used for this purpose are GC-MS (gas chromatography mass spectrometry) and HPLC-MS (high performance liquid
60 chromatography mass spectrometry); however they are typically only able to identify a relatively small fraction of the whole organic aerosol (Forbes, 2020). Single particle techniques like SIMS (secondary ion mass spectrometry) and SEM (scanning electron microscope) provide information about the elemental composition and its distribution as well as information about the particle morphology (Bai et al., 2018; Laskin et al., 2018).

To obtain data with high time resolution online and semi-online techniques are used. With these techniques, samples are
65 analyzed continuously or semi-continuously without the need of additional a-posteriori laboratory work as for offline



techniques. One of the most widely used methods for aerosol online analysis is aerosol mass spectrometry (AMS) measuring the single particle or particle ensemble chemical composition of submicron particles. While offering real-time data due to short acquisition intervals it lacks detailed chemical information, lost through fragmentation during vaporization and ionization (Canagaratna et al., 2007). Consequently, identification of individual organic components is rarely possible
70 (Hallquist et al., 2009). A semi-continuous online bulk analysis can be performed with the thermal-optical EC/OC analyzer measuring the hourly concentrations of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC). Other semi-continuous systems like PILS (particle into liquid sampler) and MARGA (monitor for aerosols and gases in ambient air) sample the water-soluble aerosol fraction followed by subsequent analysis with e.g. ion chromatography (Stavroulas et al., 2019; Zhou et al., 2015). More comprehensive analysis is achieved with TAG (thermal desorption aerosol gas chromatography) (Williams et al.,
75 2006) and FIGAERO-CIMS (filter inlet for gas and aerosols chemical ionization mass spectrometry) (Lopez-Hilfiker et al., 2014), which sample aerosol for several tens of minutes and analyze the samples after automated thermal desorption. These semi-continuous techniques offer rather detailed information on the organic aerosol fraction due to low fragmentation. However, with time resolutions of tens of minutes up to an hour, characterization of transient emissions or disentanglement of aerosol blends in environments affected by several sources is not feasible. Currently, no instrument offers detailed
80 chemical analysis of aerosols in real-time for the analysis of individual sources (Parshintsev and Hyötyläinen, 2015). To comprehensively analyze and characterize individual sources in complex environments like cities or industrial areas, where fluctuating meteorological and atmospheric transport conditions result in mixing of emissions from different sources, or transient source emissions like from ships, aircrafts or short-term processes, identification of individual species on short time scales is necessary. Since offline methods or highly species-resolving semi-online methods do not provide the required
85 temporal resolution and quick online methods do not provide in-depth chemical analysis capability for such applications, we developed the AERosol and TRACe gas Collector (AERTRACC), which combines the advantages of both approaches. AERTRACC collects samples of different aerosols on separate sampling media for subsequent in-depth chemical analysis. Separation of aerosols is hereby achieved by controlling the sampling process with high-time resolution online measurements. AERTRACC is integrated in our mobile aerosol research laboratory (MoLa), a vehicle equipped with online
90 measuring instruments (Drewnick et al., 2012), serving as control unit for the sampler via a tailor-made software interface. There the user can define sampling conditions based on measured parameters like particle number concentration or wind direction to separately collect the different aerosols. The analysis of the samples is performed with TD-HR-ToF-CIMS (thermal desorption high resolution time-of-flight chemical-ionization mass spectrometry) offering high resolution mass spectra combined with high sensitivity and low sample fragmentation as well as minimized sample preparation effort
95 (Aljawhary et al., 2013; Mercier et al., 2012; Yatavelli et al., 2012). Here, we present the design and characteristics of AERTRACC and demonstrate its capabilities in a field experiment, probing a pizza oven in a semi-urban environment.



2 Design and operation of the AERTRACC sampling system

2.1 The mobile aerosol research laboratory (MoLa)

The mobile laboratory MoLa houses the newly developed AERTRACC sampling system and serves as data-providing basis for its control unit. MoLa is designed for mobile and stationary measurements of ambient air composition and is mainly used for characterization of source specific emissions (Drewnick et al., 2012; Fachinger et al., 2021). A variety of online instruments measures different aerosol and meteorological properties providing high time resolution data of seconds until one-minute averaging intervals. This includes physical particle properties, e.g. particle number size distributions, as well as chemical characterization like the non-refractory chemical composition of submicron particles, and trace gas concentrations of various gases as NO_x, O₃, and CO₂. An overview of the MoLa instruments and measured variables, which are used to control the AERTRACC system, is provided in Table 1; for further description see Drewnick et al. (2012). Stationary measurements can be performed with the sampling inlet at different heights (3-10 m above ground level) using an inlet setup on MoLa's roof.

110 **Table 1: MoLa instruments used for control of the AERTRACC sampler.**

Instrument	Measured variables	Particle diameter range	Time resolution
Aethalometer ^a	Black and brown carbon mass concentration	< 1.0 μm	1 s
PAS ^b	Polyaromatic hydrocarbon mass concentration on particle surface	10 nm - 1 μm	12 s
EDM ^c	PM ₁ , PM _{2.5} , PM ₁₀ mass concentration based on optical measured size distribution	0.25 - 10 μm	6 s
CPC ^d	Particle number concentration	5 nm - 3 μm	1 s
OPC ^e	Particle size distribution based on optical diameter	0.25 - 32 μm	6 s
Airpointer ^f	Mixing ratio of CO, SO ₂ , O ₃ , NO _x	-	4 s
NO ₂ /NO/NO _x Monitor ^g	Mixing ratio of NO ₂ , NO, NO _x	-	5 s
LICOR ^h	Mixing ratio of CO ₂ , H ₂ O	-	1 s
Meteorological Station ⁱ	Wind direction, wind speed, relative humidity, temperature, rain intensity, pressure	-	1 s
GPS ^j	Location	-	1s

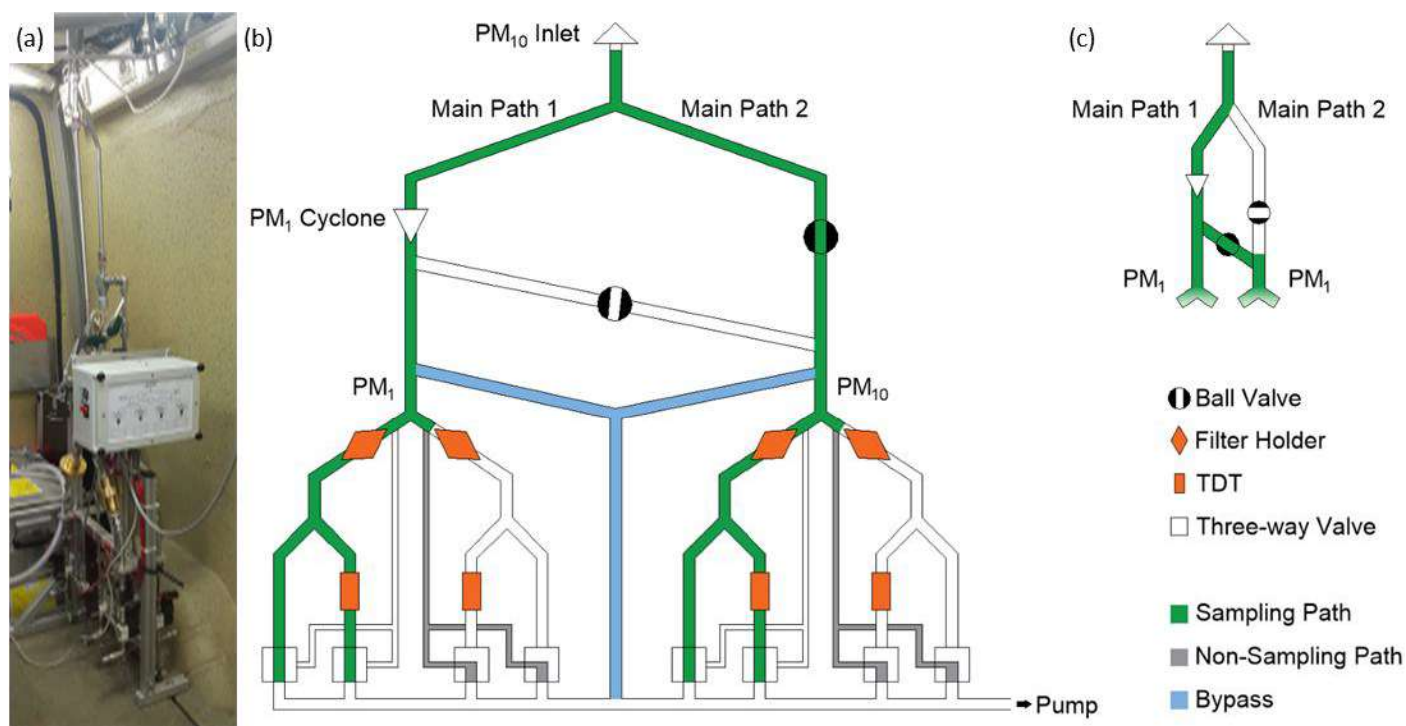
^aMagee Scientific Aethalometer[®] Model AE33, Magee Scientific, USA. ^bPhotoelectric Aerosol Sensor PAS2000, EcoChem Analytics, USA. ^cEnvironmental Dust Monitor EDM180, Grimm Aerosoltechnik, Germany. ^dCondensation Particle Counter Model 3786, TSI, Inc., USA. ^eOptical Particle Counter Model 1.109, Grimm Aerosoltechnik, Germany. ^fAirPointer, Recordum Messtechnik GmbH, Austria. ^gNO₂/NO/NO_x Monitor Model 405 nm, 2B Technologies, Inc., USA. ^hLI840, LI-COR, Inc., USA. ⁱWXT520, Vaisala, Finland. ^jNavilock NL-8022MU, Navilock, Germany.



2.2 Setup of the AERTRACC sampling system

AERTRACC is designed to sample different aerosol types separately on individual sample carriers. The system is incorporated in MoLa with its own inlet and a flow path designed for minimal particle losses, minimizing non-vertical tubes and bends. With four available sampling paths up to four different aerosols can be sampled separately. It is possible to sample particles up to 10 μm in aerodynamic diameter (PM_{10}) and up to 1 μm (PM_1) on quartz fiber or PTFE filters as well as volatile compounds onto thermal desorption tubes (TDT) filled with adsorbent material (further details in Sect. 2.4). To accomplish separate sampling of different aerosol types based on the MoLa online data a control software for the AERTRACC sampler was programmed (see Sect. 2.3).

A schematic overview and a photograph of the sampling system installed in MoLa are shown in Fig. 1. The AERTRACC sampler has its own inlet line (ID = 48 mm), equipped with a PM_{10} inlet head (Digitel, Switzerland, inlet flow rate 30 L min⁻¹), which is mounted on the roof of MoLa. The inlet is located 0.5 m apart from the MoLa online instrument inlet and their heights are adjusted to each other to assure sampling of the same aerosol.



130 **Figure 1:** Photo (a) and scheme (b+c) of the AERTRACC sampler with active flow paths marked in green for sampling flows, in grey for non-sampling flows, and in blue for bypass flows (b: sampling mode $\text{PM}_1+\text{PM}_{10}$, c: sampling mode PM_1 only). Needle and dosing valves are located in each path directly upstream of the pump and are not shown in the scheme.



135 Inside MoLa the inlet tube is split into two main paths, which are both split again, in total into four sampling paths. Main path 1 (see Fig. 1b) contains a PM₁ cyclone (URG, USA, flow rate 16.7 L min⁻¹). Downstream the cyclone, main path 1 is connected with main path 2 with a cross tube. With two ball valves, one installed in main path 2 and the other one in the cross tube between the main paths, the user can sample in two different sampling modes. Either two sampling paths are used for PM₁₀ and the other two for PM₁ (Fig. 1b; cross tube not used) or all four sampling paths are used for PM₁ sampling (Fig. 1c; cross tube used to feed also main path 2 through the cyclone).

140 Each of the four sampling paths contains a custom-made filter holder made of gold-coated aluminum for filters of 25 mm diameter and a TDT. The sampling area on the filters equals the thermal desorption area for the subsequent analysis. The operation flow rate for filter sampling is limited to 4.2 or 7.5 L min⁻¹ (1/4 of 16.7 or 30 L min⁻¹) due to the required flow rates for the PM₁ cyclone or the PM₁₀ inlet, depending on the chosen sampling mode (see above). Behind each filter holder, the sampling line splits again into a path with TDT and a TDT bypass path. This split is necessary, as the flow rate through the TDT has to be smaller (typically limited to 0.2 L min⁻¹) than the one through the filter to avoid a loss of the retention volume for the gaseous species. The described active sampling paths are shown in Fig. 1b as green paths. The flows through the filter holders are the sum of the flows through the respective TDT and TDT bypass lines. Simple and quick change of filter holders and TDTs is achieved with Ultra-Torr vacuum fittings (Swagelok Company, USA) before and behind each device.

145 To assure a permanent air flow through the whole system, independent whether a certain sample line is active or not, a non-sampling path around the sampling media is added in parallel to each sampling line (grey paths in Fig. 1b are the active non-sampling paths). The flow through the sampling system is switched between sampling and non-sampling path using magnetic three-way valves (SMC, VT307, Japan) and maintained by a rotary vane pump (V-VTE 10, Gardner Denver, Inc., USA). This permanent air flow through the system keeps the cut-offs of the size selectors and the transport losses constant and allows the targeted aerosol to be sampled almost immediately as soon as the respective three-way valve is switched

150 when the evaluation of the online data shows that the sampling conditions are fulfilled. The adjustment of flow rates for the sampling paths is achieved with precision dosing valves (HF-1300-SS-L-1/4-S, Hamlet, Germany) for the TDT flow rates and with needle valves (Nupro SS-4HS V51, Swagelok, USA) for the additional flow through the filters. To adjust the flows through the two main paths to match the specified flow rates through the inlet head and the cyclone, independent of the individual sample line flow rates, an additional bypass line is split from each main path (blue paths in Fig. 1b). These bypass

160 lines are directly connected to the pump via additional needle valves. The sampling line and bypass tubing are made of stainless steel with tube diameters of 1/2" upstream the filter holders and 1/4" after the filter holders.

The AERTRACC electronics including the control of the magnetic valves via a custom-made relay card and relays is housed in an electronic box attached to the sampler (white box in Fig. 1a). The front of the box contains an LED status display showing which sampling path is active. The relay card is connected via RS232 to the MoLa data acquisition computer,

165 which collects the online instruments data.



2.3 Control software and sampler operation

The AERTRACC control software (ACS) is the interface between the MoLa online measurements and the sampling system and is integrated into the MoLa data acquisition software for simple and direct access to the data. In the ACS, the user defines criteria for sampling up to four different aerosols separately, based on measured MoLa online data. The software continuously evaluates the incoming online data whether the criteria for sampling are fulfilled and controls the flow through the individual sampling paths accordingly. For effective and user-friendly operation, a graphical user interface (Fig. 2) was programmed where the user selects the sampling conditions for the targeted aerosols and obtains real-time information on the sampling process, such as the accumulated sampling time and estimated collected mass on the filters. In the upper part of the main ACS window, the user chooses the operation and sampling mode. The lower part is divided into four boxes, one for each sampling path, where the user can set sampling conditions individually for each path.

The two available sampling modes for AERTRACC are either all four sampling paths collecting PM₁ aerosol or two pairs of sampling paths collecting PM₁ and PM₁₀, respectively, using the same sampling conditions for each pair. When changing between the sampling modes the user needs to switch the ball valves of the cross tube accordingly (see Fig. 1b+c).

The user can choose between two operation modes. The sampler can either be operated in *automatic mode* with user defined sampling conditions (Fig. 2a), which are based on variables, measured by the MoLa online instruments, or in *manual mode* (Fig. S3), where the user can directly start and stop sampling with the additional possibility to pre-select the collection time or collected mass on the filters. The total collected mass on the filters is calculated based on the EDM online mass concentration data, measured during the actual sampling intervals, and the respective filter flow rate.

In the *automatic mode* the user defines individual sampling conditions for each sampling path (Fig. 2a). Each sampling condition consists of up to four criteria, which can be logically combined using the Boolean operators AND, NOT, and OR. Individual criteria are fulfilled if the value of the selected parameter, e.g. a particle or trace gas concentration, but also time, GPS location, meteorological condition, or total collected mass, is between the user-selected minimum and maximum values. This allows complex definitions of sampling conditions for each of the targeted aerosols. A possible scenario, based on recent MoLa measurements (Fachinger et al., 2021), could be measuring with MoLa at a place where traffic and biomass burning emissions can be measured depending on the wind direction. Using suitable sampling conditions, both types of emissions could be sampled separately. For the biomass burning aerosol the sampling condition could be “suitable wind direction range AND high black carbon concentration AND high PM₁ concentration”; while for the traffic aerosol the sampling condition could be “suitable wind direction range AND high particle number concentration AND NOT high PM₁ concentration”. For background aerosol sampling the mentioned variables should be accordingly set to low concentrations and the remaining wind direction sections.

The *flowrate* sub-window contains information on the flow setup of the AERTRACC sampler (Fig. 2b). Here, the user enters the flow rates, which are adjusted with the individual needle valves. The graphical user interface automatically provides the combined flow rates at critical devices, such as the inlet cyclone, and thus supports the correct selection of the individual



flow rates in order to match their required flow conditions. Furthermore, in this window the MoLa inlet height is entered. This information is used to select the correct delay times between registration of the sampling status, i.e. sampling or non-sampling, and the activation or de-activation of flows through the individual sampling paths (see Sect. 3.2). When the sampling path is activated, the software continuously compares the chosen sampling conditions with the actual measured online data. For visual support a colored indicator shows for each sampling path whether sampling (green) or no sampling (red) takes place or the sampling path is inactive (grey). Depending on whether the sampling conditions for a certain sampling path are fulfilled, the respective three-way valves are switched accordingly between sampling path and non-sampling path via the relay card. For each sampling path, two displays in the ACS show the current accumulated collection time and sampled aerosol mass. A data logger automatically keeps track of all activities performed by the user on the interface and of all sampling periods, which are logged with the time stamp, type of activity and respective sampling conditions.

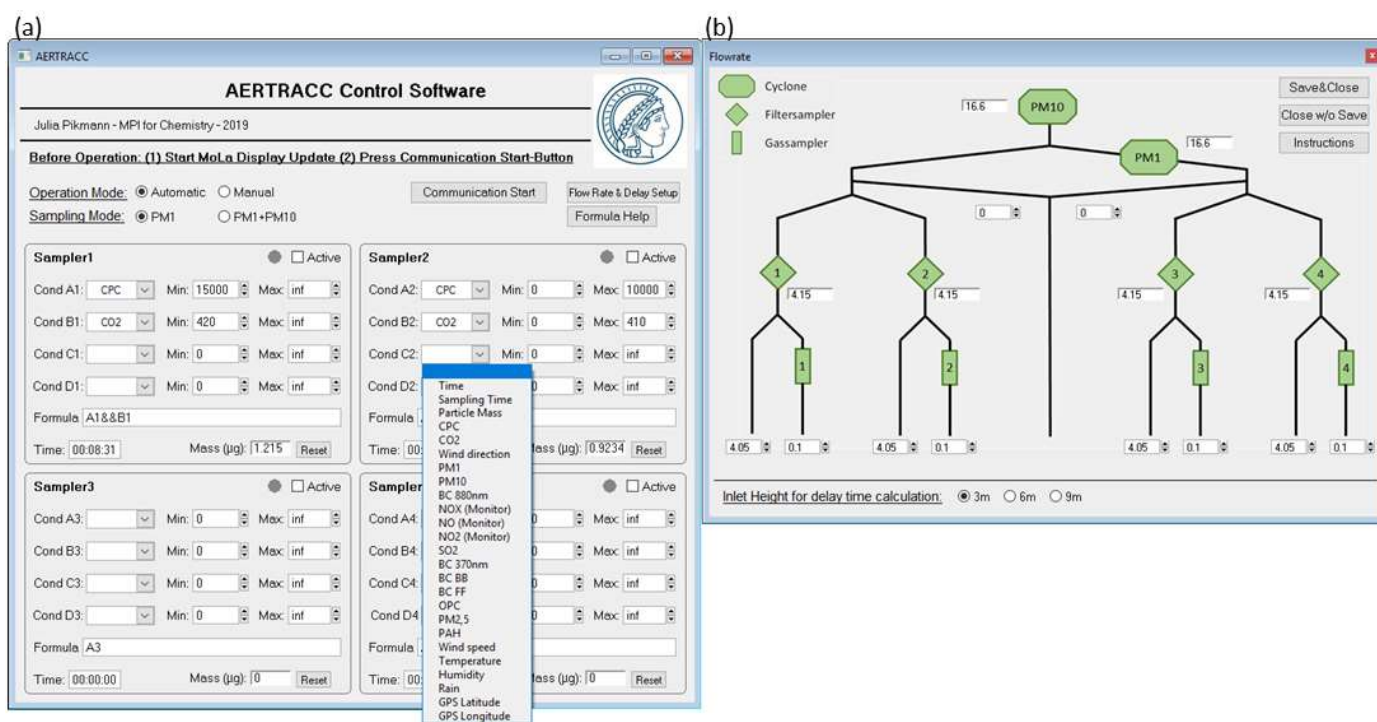


Figure 2: User interface of the AERTRACC software with main window (a) and flowrate sub-window (b).

2.4 Sampling media

The choice of the sampling media was based on the selection of thermal desorption as sample introduction method for the subsequent analysis using TD-CIMS, which reduces the chances of potential contamination through sample preparation. For gas phase sampling, TDTs were used, made of stainless steel (1/4" OD, 89 mm length) and packed with Tenax TA (MS Wil, Netherlands) and Carbograph 5TD (Markes International Ltd., United Kingdom), each 150 mg. Together, these adsorbents



are applicable to compounds with a broad volatility range (mainly $C_4 - C_{32}$) to investigate different kinds of emissions. They were also chosen as they are hydrophobic, inert and temperature stable up to 350 °C, necessary for the high temperature during thermal desorption (Dettmer and Engewald, 2002, 2003; Harper, 2000; Woolfenden, 2010). Before sampling, TDTs were conditioned in a TC-20 conditioner (Markes International Ltd., United Kingdom) at 300 °C for 4 hours with nitrogen (purity 99.9999%, 0.09 L min⁻¹).

For particle sampling, PTFE filters with 25 mm diameter (Type 11803, Sartorius, Germany) were used, which were pre-baked at 200 °C under vacuum (50 hPa) for 24 h before sampling.

Typical sampling flow rates are usually between 1 and 8 L min⁻¹ for the filter samples, with mass loadings not exceeding 2 µg to avoid overloading the CIMS, while for the TDTs flow rates between 0.02 and 0.2 L min⁻¹ are recommended with a total sampling volume up to 4 L.

After sampling, TDTs are sealed with brass screw caps with PTFE ferrules and filters were kept between precleaned aluminum foil in separate sealed petri dishes. Both are stored at -18 °C in airtight containers until analysis.

2.5 Analysis method

Filters and TDTs were analyzed with TD-HR-ToF-CIMS (Aerodyne Research Inc., USA). Iodide served as the chemical ionization reagent which is selective for polar and oxidized organic compounds (Lee et al., 2014). The CIMS allows identification of individual compounds due to soft ionization as well as high-resolution mass spectra. The high sensitivity enables the analysis of small amounts of analyte, minimizing the necessary sample collection times (Aljawhary et al., 2013; YataVELLI et al., 2012).

For ionization, methyl-iodide from custom-made permeation tubes (permeation rate 450 ng/min at 30 °C) is diluted into dry nitrogen (purity 99.9999%), subsequently ionized by an alpha-polonium source (NRD Static Control, USA) to form iodide as reagent ion and inserted into the ion-molecular reaction chamber (IMR) at a flow rate of 2.2 L min⁻¹. For analysis, the filters were thermally desorbed into the IMR with heated dry nitrogen as carrier gas (purity 99.9999%, 1.9 L min⁻¹) using the FIGAERO-inlet (Lopez-Hilfiker et al., 2014); TDTs were desorbed with a flow rate of 0,120 L min⁻¹ using a custom-built desorption unit. The temperature program for the carrier gas starts at 25 °C for 3 min, heating up to 200 °C with a rate of 17.5 °C min⁻¹ and finally holding the temperature for 20 min. The reproducibility of the integrated ion signal intensity of different calibration compounds, determined through laboratory experiments, was found to be 10% for filter and 62% for TDT samples.

3 Characterization of the sampling system

3.1 Particle transport efficiency

The aerosol transport losses within the AERTRACC inlet and transport system were estimated with calculations using the Particle Loss Calculator (von der Weiden et al., 2009). The size-dependent transport losses were calculated based on the



250 geometry of the tubing system considering bends and non-vertical flows as well as volumetric flow rates (Fig. S4). Estimated losses are below 10% for particles between 10 nm and 7 μm in diameter. For particles in the size-range 35 nm up to 3.5 μm , where most of the collected particle mass is typically found, losses are below 2%. Applying the size-dependent losses to a typical urban particle number size distribution, the overall calculated mass losses are below 1 %, both for PM_1 and PM_{10} . Therefore, we conclude that particle transport losses within the sampling system are generally negligible for the mass-based analysis methods and no correction for losses is needed.

255 3.2 Time delay between aerosol measurement and sampling

In *automatic operation mode*, the AERTRACC sampler is controlled based on the comparison of the specified sampling conditions with the online-measured MoLa data. The difference of the volumetric flow rates between the online instrument and the AERTRACC sampling inlets, which both have the same length and cross section, leads to different aerosol transport times to the instruments and the sampling media, respectively. Due to the higher flow rate through the online instrument inlet of 80 L min^{-1} , compared to 30 L min^{-1} (in $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$ *sampling mode*) or 16.7 L min^{-1} (in PM_1 -only *sampling mode*) through the AIRTRACC inlet, the ambient aerosol reaches the online instruments before it reaches the sampling media. This provides the opportunity of knowing in advance whether the aerosol reaching the sampling media should be sampled or not and to switch the sampling valves accordingly.

To assure timely sampling of the targeted aerosols, it is necessary to know the time delay between the online measurement of the aerosol and the aerosol reaching the sampling media. The time delay for each instrument is the time difference between the times it takes for the aerosol from the moment it enters the inlet heads until the reporting by the online measurements, and the aerosol reaching the sampling media, respectively.

265 Self-generated short spikes of elevated aerosol or trace gas concentrations were used to determine the time intervals between the aerosol entering the inlet and the same aerosol being reported by each online instrument for different inlet heights (i.e. 3 m, 6 m, 9 m). These measurements showed that these time intervals can be separated into a transport-related residence time in the inlet tubing and an instrument-specific measurement and reporting delay. The transport-related residence time was extracted from the measurements with different inlet heights, since the instrument-specific measurement and reporting delay is a constant for each instrument and independent of the inlet height. These measured transport times agree well with the calculated transport times of the aerosol, based on tube cross sections and volumetric flow rates. This allows calculating the respective transport times also for the sampling through the AERTRACC inlet without directly measuring it.

275 In the $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$ *sampling mode* (i.e. with high sampling flow rate) in combination with short inlets of 3 m to 5 m above ground level, for most instruments no delay time must be applied. For instruments with long measurement and reporting time also no delay needs to be applied even for larger inlet heights.

280 The time delays for all instruments are implemented in the ACS software for the different inlet heights, which were specified in the *flowrate* sub-window (Fig. 2b). For measurement variables, which are not associated with aerosol transport, like meteorological data or GPS position, the respective instrument time delays are equal to the aerosol transport time through the



AERTRACC inlet. As example, the time delays for the 6 m inlet are 5-17 s for PM_1 *sampling mode* and 4-9 s for PM_1/PM_{10} *sampling mode*, excluding instruments with no time delay needed.

4 In-field validation of the AERTRACC using a single point source in a semi-urban environment

285 4.1 Measurement setup

The AERTRACC sampler was tested and validated in the field by probing emissions from a wood-fired pizza oven, operated in a semi-urban environment. The goal was to sample the biomass burning emissions separately from the semi-urban background aerosol using the wind direction and further MoLa variables as sampling conditions. The test setup was located on the premises of the institute (Mainz, Germany), which is located at the outer edge of the city center, on the 21th July
290 2021. The oven was heated with logs of European beech and had a small chimney up to 4 m height above ground level. Larger roads were at a distance of 100 to 150 m, separated by a narrow row of trees and bushes from the measurement site. The main wind direction was northeast to east-northeast with one of the major roads and a fraction of the city upstream of the measurement site. MoLa with the installed AERTRACC sampler was located 13 m away from the pizza oven, in a direction that was frequently downwind of the source. Measurement and sampling inlets were at 4 m height above ground
295 level. Wind was very unstable during the measurement with air arriving temporarily from all directions at the measurement location. Regarding other meteorological parameters, it was a sunny day with few clouds; over the course of the measurement, the temperature was slightly rising from 21 °C to 24 °C while relative humidity decreased from 42% to 35%. The pizza oven was heated up to 400 °C before pizza baking started. The whole measurement lasted for 3.5 h including 30 min of preparatory measurements to define sampling conditions for separate collection of source emissions and background
300 aerosol.

During the measurements, all MoLa instruments listed in Table 1 and in addition the HR-ToF-AMS with 15 s time resolution, in V-mode for maximum sensitivity (DeCarlo et al., 2006), were operated. For filter and TDT sampling the flow rates were set to 5 L min⁻¹ and 0.12 L min⁻¹, respectively. Filter mass loading was limited to 2 µg and sampling time to 25 min to avoid overloading the filters and exceeding the breakthrough volume of the TDTs. As sampling conditions for the
305 pizza oven emissions, the wind sector 45-90° AND OPC particle number concentrations (PNC) >250 # cm⁻³ were chosen, while for background measurements the conditions were the wind sector 135-360° AND OPC PNC <200 # cm⁻³. Two PM_{10} and two PM_1 filters and four TDTs were sampled with pizza oven emissions, and two filters, one for PM_{10} and PM_1 respectively, and two TDTs were sampled with background aerosol. For sampling media blank correction, two filters and TDTs each without sampling were taken as field blanks.

310 4.2 Data Preparation and Analysis

The online data was quality checked, corrected for sampling delays and inspected for invalid data, e.g. data affected by internal calibration procedures, on a 1 s time base. Also, for the further data analysis, data with highest available time



315 resolution were used to be able to account for fast wind changes. PM_{10} mass concentrations were calculated from combined
FMPS and OPC size distribution data (details see Sect. S1). The high-resolution AMS data were analyzed with the software
SQUIRREL 1.63I and PIKA 1.23I. Furthermore, positive matrix factorization (PMF) (Paatero and Tapper, 1994) was
applied on the organic particle fraction below m/z 116, measured with the AMS, using the PMF Evaluation Tool (PET)
v3.07C (Ulbrich et al., 2009) to identify different aerosol types. Further details about AMS data processing and PMF are
provided in the supplement Sect. S2. For analysis of the CIMS data, the software Tofware 3.2.3 (Aerodyne Inc., USA) and
320 custom data procedures were used (details see Sect. S3). Signal intensity was normalized to the iodide-signal and sampled
volumes. Afterwards, the ions signal intensities were averaged over all available samples with pizza oven emissions and
background, respectively, both for TDT and filter samples. Data for PM_{10} and PM_{10} filter samples were handled and analyzed
separately. The molecular formula of identified ions was determined for individual peaks and individual species were
identified through the molecular formula and literature references (further details see Table S1).

4.3 Results and discussion

325 4.3.1 Online measurements – characteristics of the measured aerosol

In the PMF analysis of the organic aerosol three aerosol types were identified, biomass burning organic aerosol (BBOA),
cooking organic aerosol (COA) and oxygenated organic aerosol (OOA). Based on the individual PMF factor mass spectra
and time series (see Fig. S1), this was the most reasonable PMF solution. Correlation of the obtained mass spectra with
reference mass spectra resulted in average Pearson's r values of 0,86 for BBOA, 0,90 for COA and 0,92 for OOA (Fig. S3).
330 The BBOA mass spectrum shows the typical peaks at m/z 60 and 73, related to levoglucosan as typical biomass burning
marker (Schneider et al., 2006). The OOA mass spectrum shows a strong peak for the key marker m/z 44 (CO_2^+) from
thermal decarboxylation without any further distinct peaks at higher m/z (Ng et al., 2010). For COA no distinct markers
exist, except for a high m/z 55 signal (Sun et al., 2011) and the identification was based on comparison with reference mass
spectra from the HR-AMS Spectral Database (Ulbrich et al., 2022). The time series of BBOA and COA frequently showed
335 similar temporal variations indicating that they originate from the same source location while the OOA factor was mostly
constant over the whole measurement interval and is representing the background aerosol. Further important time series, like
 PM_{10} mass concentration and OPC particle number concentration, are shown in Fig. S5.

Because of the short measurement time and the close vicinity to the source, the temporal variations of aerosol and trace gas
concentrations were mainly due to changes in wind directions and variations in emission strength of the targeted source
340 rather than to those of other sources or of atmospheric dilution. In Fig. 3a the concentrations of the three organic aerosol
types, i.e. PMF factors, are shown as a function of the wind direction, averaged over 15° wind sectors. Further aerosol
concentrations, which are assumed to be associated with the background and source emissions, are shown in Fig. 3b with
suitable scaling factors to plot them together in a single polar graph. For BBOA and COA, a strong dependence of mass
concentration on wind direction with a maximum for wind from the sector 60° to 90° was observed (Fig. 3a). A similar



345 dependence on wind direction was found for black carbon (BC) and polyaromatic hydrocarbons (PAH) (Fig. 3b), which are
also likely associated with emissions from the pizza oven as well as BBOA and COA (Fachinger et al., 2017). OOA, as an
indicator of background aerosol, is almost constant for all wind directions as well as sulfate (SO_4) which is often an indicator
for secondary oxidized aerosol (Sun et al., 2011). These results show a clear enhancement of concentrations of aerosol
components, which are related to the pizza oven emissions, when the wind was arriving from the direction of the source,
350 which was located in the direction of 70° with respect to the sampling location.

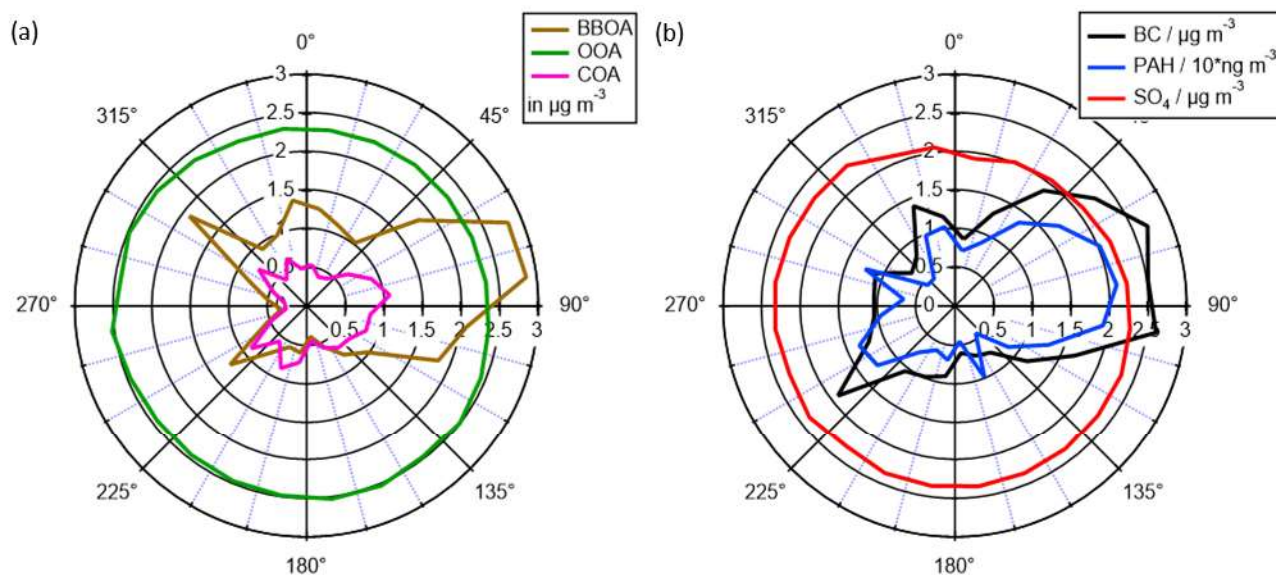


Figure 3: Concentrations of the organic aerosol types (a) as well as BC, PAH and SO_4 (b) dependent on local wind direction averaged over 15° sectors. The Pizza oven was located in the direction of 70° relative to MoLa.

4.3.2 Filter and TDT analysis

355 Source and background aerosol were separately sampled on filters and TDTs with sampling conditions based on preparatory
measurements (see Sect. 4.1). The comparison of averaged signal intensities for identified ions from PM_{10} and PM_{10} filter
samples showed only negligible differences (Fig. S6), suggesting that most of the related aerosol mass is in the PM_{10} particle
size range. Therefore, the results are discussed for the PM_{10} filters only.

For selected identified species, the ratio of the ion signal intensity from the pizza oven and the background samples was
360 calculated for the filter and the TDT samples (Fig. 4), respectively, to show which of the species mainly originate from
background and which ones are associated with the source emissions. Additionally, the average ratio for all species assigned
to only background (*aged/traffic*) and oven emissions (*biomass burning/cooking – BB/C*) as well as both groups (*mixed*)
were calculated for comparison. The assignment to the sources must be regarded as a rather preliminary one, as the
apportionment is only based on a literature review. The list of identified species and used acronyms is shown in Table 2 and
365 Table 3 for the filter and TDT samples, respectively. Substances found on the filters and TDTs differ mainly due to gas-

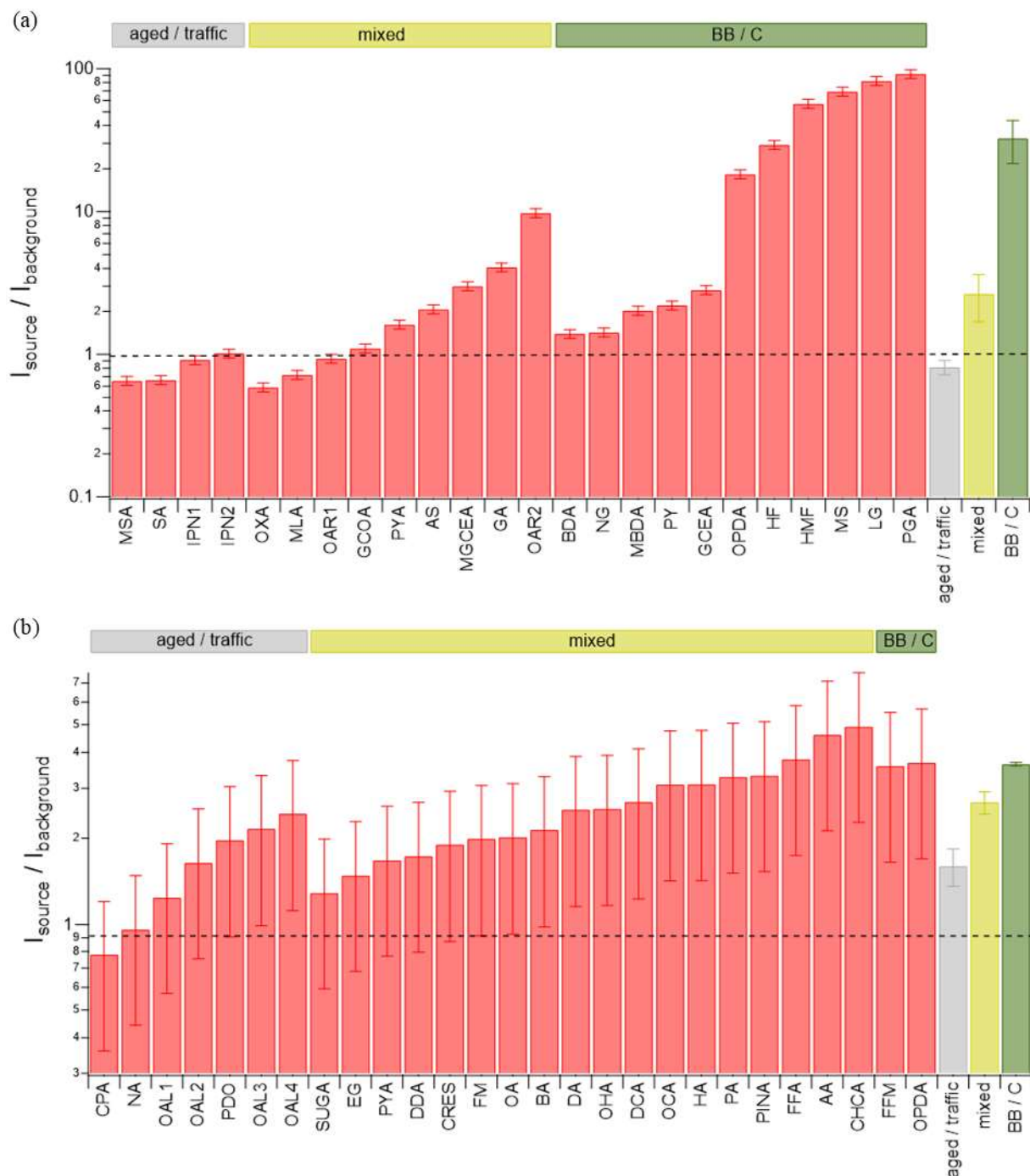


Figure 4: Ion signal intensity ratios of identified compounds from pizza oven and background for filter (a) and TDT (b) samples with source apportionment based on references (see Table S1 and S2). The dashed line represents a ratio of one, i.e. similar intensities found on pizza oven and background samples. The abbreviations *BB* and *C* stand for biomass burning and cooking. The errors bars result from an error propagation calculation for the standard error of the ion signal intensity, reproducibility, and the error obtained from the blank measurements (for details see Sect. S4).

370



particle partitioning and the selectivity of the TDT adsorbents. For some ions, based on the molecular formula, several substances are possible which are listed as well. Details like the exact m/z of the ions and references for source apportionment of the species are summarized in Table S1 and S2. For species, which originate from background aerosol only, the ratio is expected to be in the order of one. They are typically associated with aged, oxidized aerosol or traffic emissions and should be found on the background and source samples in roughly equal amounts, after correcting for sampled volumes, since their origins are well distributed over all wind directions (see also Fig. 3, OOA aerosol). This is the case for the species found on the filter samples (Fig. 4a) that were assigned to traffic emissions or aged aerosol.

In contrast, identified compounds from the filter samples with source-to-background intensity ratios significantly larger than one are mostly known to be associated with biomass burning and cooking emissions, which is in good agreement with their higher abundance on the pizza oven-related filters. Compounds like levoglucosan (LG) and pyroglutamic acid (PGA) which are markers for biomass burning and cooking, respectively, show more than 85 times higher intensities on the source-related filters compared to the background filters. In absolute concentrations, especially levoglucosan is dominant on these filters with on average 73% of the total ion signal (reagent ion excluded).

Table 2: Selected identified compounds from filter analysis and acronyms used for Fig. 4a.

Acronym	Assigned compound	Acronym	Assigned compound
AS	ascorbic acid, hydroxyfurans	MLA	malic acid
BDA	butenedioic acid	MS	monosaccharide
GA	glutaric acid	MSA	methanesulfonic acid
GCEA	glyceric acid	NG	nitroguaiacol
GCOA	glycolic acid	OAR1	oxidized aromats, 3-acetylpentanedioic acid
HF/FA	hydroxy furfural, furoic acid	OAR2	oxidized aromats
HMF	hydroxymethyl furfural	ODPA	2-oxopropanedial, oxoacrylic acid
IPN1	oxidized isoprene nitrate	OXA	oxalic acid
IPN2	oxidized isoprene nitrate	PGA	pyroglutamic acid
LG	levoglucosan, galactosan, mannosan	PY	pyranose
MBDA	methylbutendioic acid	PYA	pyruvic acid
MGCEA	methylglyceric acid	SA	sulfuric acid



Table 3: Selected identified compounds from TDT analysis and acronyms used for Fig. 4b.

Acronym	Assigned compound	Acronym	Assigned compound
AA	acetic acid	OA	octanoic acid
BA	butyric acid, methyl propanoate	OAL1	oxidized alkyl
CHCA	cyclohexenecarboxylic acid	OAL2	oxidized alkyl
CPA	β -caryophyllene-aldehyde	OAL3	alkyldiole
CRES	cresol	OAL4	oxidized alkyl
DA	decanoic acid	OCA	oxocarboxylic acid
DCA	decenoic acid, pinanediol, linalool oxide	ODPA	oxopropanedial, oxoacrylic acid
DDA	dodecanoic acid, methylundecanoic acid	OHA	oxohexanoic acid, ethyl acetoacetate, methyloxopentanoic acid
EG	ethylene glycol	PA	propanoic acid
FFA	furfuryl alcohol, 2-furanmethanol	PDO	propandiol, hydroxyacetone
FFM	N-formylformamide, nitroethen	PINA	pinalic-3-acid
FM	formamide	PYA	pyruvic acid
HA	hexanoic acid, cyclopentanoic acid	SUGA	sugar acid
NA	nonenoic acid		

Some of those species, associated with cooking and biomass burning, can also originate from various other emission sources and were assigned to the *mixed* group. They have a variety of different ratios between 0.6 and 10, showing that probably some of them predominantly originate from the background aerosol while others mainly from the pizza oven emissions.

The large average source-to-background ratio for compounds attributed to biomass burning and cooking shows that the targeted source emissions from the pizza oven were sampled predominantly on the source-related filters and not or only to a small degree on the background filters. Compared to that the average ratios for the aged and traffic related compounds as well as the *mixed* aerosol are considerably smaller indicating a clear separation of source-related emissions from background-only aerosol using the selected AERTRACC sampling criteria.

From the TDT analysis, only two identified compounds were attributed solely to source-related emissions, i.e. cooking and biomass burning, and both substances have ratios well above one as they probably originate from the pizza oven emissions (Fig. 4b). The compounds assigned to traffic and aged aerosol have partially ratios in the order of one but also partially significantly above one, i.e. they are present on source-related TDTs in larger amounts than on background-related TDTs. Either these compounds are emitted by a close unknown source located in the same wind direction as the pizza oven or they are emitted by the pizza oven as well and thus would belong to the mixed group. Most of the identified compounds from the



TDT samples can be assigned to different sources (*mixed*) having ratios which can be related to background aerosol and also to source related emissions.

410 Compared to the filter analysis the difference between average ratios of all source- and background-related compounds from the TDT analysis is smaller suggesting a weaker separation of source and background emissions. However, it must be taken into account that few compounds were assigned to only one of the aerosol types. As most of the compounds can originate from background as well as source-related emissions the enrichment of source-related compounds is smaller if these compounds are already present in the background aerosol. Thus, no specific markers were identified for the gas phase of the
415 pizza oven emissions, which would clearly show a very strong difference between background and source-related TDTs, in contrast to e.g. levoglucosan and pyroglutaminic acid on the filter samples.

In conclusion, for the filter samples the chosen sampling conditions for the background and source emissions proved to be suitable to sample the source emissions separately while the background emissions are found in approximately equal concentrations on the source and background filters at least based on the identified compounds. For the TDT samples the
420 shown ratios indicate a weaker separation of source and background emissions, likely because most of the identified compounds can originate from both, background and source emissions, and no distinct markers were found for the source emissions.

4.3.3 Evaluation of sampling conditions

The highly time-resolved MoLa online data provide the opportunity to post-evaluate the chosen AERTRACC sampling
425 conditions. This is done by comparing average source-related and background aerosol concentrations as well as total source-related sampling time for the chosen and other potential sampling conditions and by evaluating, whether a better separation between source emissions and background could herewith have been achieved. For the pizza oven measurement, the selected separation was based on a combination of PNC measured by OPC and wind direction (*Wind+OPC*), see Table 4 for details. For comparison, simpler conditions using only the wind direction (*Wind*) and stable wind conditions (*Wind stable*) were
430 evaluated. Stable wind conditions are fulfilled when wind from the source sector was observed at least for the previous 8 s, the transport time from the source to the MoLa inlet, which was calculated from the distance between the measurement inlet and the pizza oven, and the average wind speed during the measurements. Furthermore, the combination of PNC measured by CPC and wind direction was evaluated as additional sampling scenario (*Wind+CPC*).

To compare how well different sampling scenarios separate between source emissions and background, the mass
435 concentrations of black carbon (BC), polyaromatic hydrocarbons (PAH), organics measured by AMS, and PM₁ as well as PNC measured by CPC and OPC were used. These parameters were chosen as they showed to be strongly affected by the source emissions during the measurement, according to the online data analysis (Sect. 4.3.1).



Table 4: Sampling conditions for compared sampling scenarios for source and background sampling.

Sampling scenario	Source	Background
Wind	Wind direction 45-90°	Wind direction 135-360°
Wind stable	Wind direction 45-90° for 8 s	Wind direction 135-360° for 8 s
Wind + CPC	Wind direction 45-90° AND CPC PNC > 20,000 # cm ⁻³	Wind direction 135-360° AND CPC PNC < 15,000 # cm ⁻³
Wind + OPC	Wind direction 45-90° AND OPC PNC > 250 # cm ⁻³	Wind direction 135-360° AND OPC PNC < 200 # cm ⁻³

440

For assessment of source and background aerosol separation based on the various sampling scenarios, the ratios of averaged concentrations for “source” and “background” intervals, i.e. when the respective conditions were fulfilled, were calculated for each variable and each scenario (Fig. 5a). In addition, the potential sampling times that would have been spent to sample the source emissions and background aerosol for the various sampling scenarios, are shown in Fig. 5b.

445

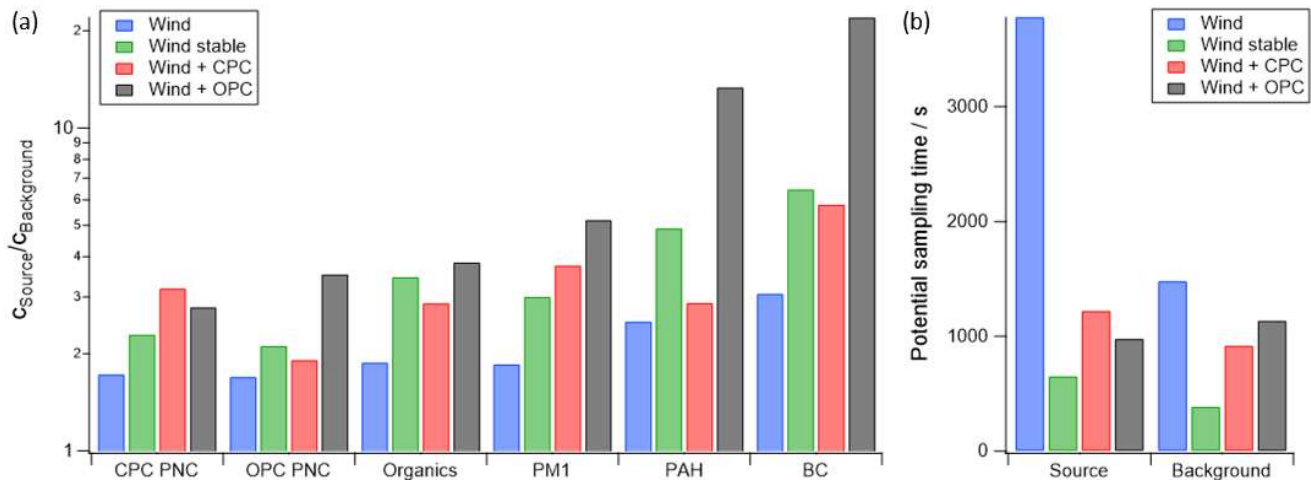


Figure 5: Ratio of averaged mass concentration and PNC of “source” and “background” aerosols, according the four different sampling scenarios (a), and related potential source emission and background aerosol sampling times (b).

450 Using only wind direction as separation criterion leads to the longest sampling times, especially for the source-related sampling. However, this approach also results in the smallest ratios of source versus background concentrations, i.e. the least effective separation of source emissions and background. Both effects are the result of the unspecific definition of the sampling condition. Due to fast wind changes, it is possible that source emissions miss the sampling inlet, which then



455 samples background or mixed aerosols, even though the “source” sampling criterion is fulfilled. Using stable wind conditions as sampling scenario improves the separation substantially, but at the expense of sampling time, which is by far the lowest for all four sampling scenarios.

The combination of elevated CPC PNC and the wind direction as sampling condition leads to higher ratios for measured CPC PNC and PM₁ compared to the *Wind stable* sampling scenario, but similar or smaller ratios for the other parameters. The sampling time is longer than for *Wind stable*, however still much lower than for the *Wind* sampling condition.

460 The largest ratios for almost all variables, and consequently the most effective separation of source-related and background aerosol, were achieved when elevated PNC measured by OPC additional to the right wind direction were used as sampling condition (*Wind+OPC*). This sampling scenario resulted in similar sampling time as the other “complex” sampling scenario *Wind+CPC* and strongly improved sampling time, compared to the *Wind stable* scenario. Improved measurement of particle mass-related variables like PM₁ or PAH mass concentration in this sampling scenario occurs, since the OPC counts the larger particles ($d_p = 0.25 \mu\text{m} - 32 \mu\text{m}$) and therefore the OPC PNC represents the emitted mass concentration quite well. The
465 CPC, on the other hand, counts smaller particles ($d_p = 5 \text{ nm} - 3 \mu\text{m}$); therefore, it captures better the total emitted PNC with the very small particles contributing little to the emitted mass. Since for analysis of the sampling media, sampled particle mass is the more relevant variable, compared to particle number, the *Wind+OPC* sampling scenario is better suited to control the AERTRACC, compared to the *Wind+CPC* scenario. Contrary, in case of new particle formation events, the freshly
470 formed aerosol could be targeted using high CPC PNC and low PM₁ concentrations or low OPC PNC as sampling conditions.

Long potential sampling times are desirable in order to quickly collect the necessary mass or sampling volume for analysis. Therefore, for scenarios like *Wind stable*, longer overall measurement periods in the vicinity of the source are necessary to reach sufficient sampled aerosol mass.

475 In an additional analysis, the choice of smaller wind sectors within the originally chosen wind sector 45-90° was evaluated to investigate whether this could improve (i.e. enhance) the ratio between average source and background concentrations, compared to the *Wind+OPC* scenario. The calculated ratios for all variables for the splitting of the original wind sectors into three, five and seven sectors are shown in Table S3-S5. The split into three sectors improves the separation of source and background emissions for the middle sector in comparison to the *Wind* scenario by at maximum 13 %. Further splitting leads
480 to partially improved ratios between source and background emissions by at maximum 20 % for five sectors and by at maximum 22 % for seven sectors. However, the maximum values of ratios for different measured parameters spread over several wind sectors and therefore does not point towards a “better” potential selection of the source wind sector. This spread is probably due to indirect transport of the aerosol to the inlet due to frequently changing wind directions as well as due to different time resolutions of the instruments. Additionally, with decreasing width of the wind sectors, the potential sampling
485 time per sector decreases for all sections leading to longer overall measurement times necessary to sample sufficient amounts for subsequent analysis. Despite the improvement through smaller wind sectors, the ratios of the *Wind+OPC* scenario were by far not reached, and the source-related sampling times were shorter for the 5- and 7-sector splitting, compared to the



Wind+OPC scenario. Consequently, using narrower wind sectors does not improve the separation of source and background emissions as effectively and as efficiently as choosing additional parameters to define the sampling conditions. In addition, using only narrow wind sectors for separation of source-related and background aerosol requires very good knowledge about the wind direction for which the emission source is probed. This is not the case when wind direction is used in combination with other emission source-related features of the aerosol as sampling criterion. Therefore, in general, source-specific markers are needed, which are known and can be measured by MoLa, to define source-specific sampling conditions and to achieve the separate sampling of these emissions.

5 Summary

We developed the sampling system AERTRACC (AERosol and TRACe gas Collector) to separately sample the particulate and gas phase of source emissions and background aerosol in complex environments. It is incorporated in our mobile laboratory (MoLa) with its own inlet. Up to four samples can be taken in parallel, each onto a filter and a thermal desorption tube (TDT) for the particle and gas phase, respectively. Separation of different aerosols is achieved through external control of the sampler based on online measurements of MoLa by setting suitable sampling conditions for the individual aerosols, which are compared with the online data. For this purpose, a self-programmed software is implemented in the MoLa data acquisition software for direct data access. For each of the four sampling paths up to four measured variables can be combined to create sampling conditions for the targeted aerosol, which are continuously compared with the current measured data. Besides the automatic sampling, the sampler can also be controlled manually.

The inlet and transport system was designed for minimal particle losses with typical estimated mass losses below 1 %. Due to shorter residence time of the aerosol in the MoLa online measurement inlet, compared to the sampling inlet, it can be analyzed with the online instruments and the sampling conditions are evaluated before the aerosol reaches the sampling media. These time delays were experimentally determined for all instruments and are considered in the AERTRACC control software.

For proof of concept and in-field validation, pizza oven emissions were probed in a semi-urban environment. The CIMS analysis of the hereby collected filters showed the successful separate sampling of source emissions from the background aerosol. Compounds known to be related to biomass burning and cooking were predominantly found on the source emissions filters while compounds associated with aged aerosol or traffic emissions were found in similar amounts on the background filters and the source emission filters. For gaseous species, the analysis of the TDTs indicate only a weak separation of source and background emissions mainly because most of the identified species can originate from aged and traffic aerosol as well as from biomass burning and cooking emissions and no distinct markers were identified for the pizza oven emissions. Hence, these compounds can already be present in the background aerosol leading to a smaller increase in their concentrations due to source emissions.



520 The comparison of different potential sampling scenarios demonstrated the advantage of combining different measured
variables to achieve targeted sampling of desired emissions. Using solely wind direction as sampling criterion, the separation
was weak due to varying wind conditions leading to nonlinear aerosol transport. Adding source specific criteria like elevated
particle number concentrations measured by the OPC improved the separation. As a consequence of this more effective
separation of the emissions, the source apportionment of identified compounds is improved. An important requirement for
AERTRACC to sample targeted aerosols is the knowledge about the source aerosol properties, which can be determined in
525 preparatory measurements to define suitable sampling conditions for the different aerosols. Under such conditions,
AERTRACC is capable to separate emissions of individual sources from those of other sources or from the aerosol
background for improved chemical analysis of source-related emissions even in complex environments. Possible complex
situations could be an industrial facility, like a steel plant, with different but closely located emission sources, e.g. coke oven,
blast furnace, sinter plant, and traffic; or urban environments with emissions from traffic, wood combustion, and restaurants.
530 Apart from TD-CIMS other analysis methods could be used to acquire the desired kinds of information from the samples.
The TDTs can be analyzed with other thermal desorption methods, like TD-GC, while the filter samples can be analyzed
with a broad spectrum of analytical methods.

535 *Author contribution.* JP and FD conceptualized the sampling system and field measurement. JP carried out the experiment,
analyzed the MoLa data and prepared the paper with contributions from FD, LM und SB. LM developed the CIMS method
and analyzed the samples using the developed method.

Competing interests. The authors declare that they have no conflict of interest.

540

Acknowledgements. We thank Thomas Böttger, Philipp Schuhmann, Antonis Dragoneas and the mechanical workshop for
great support in the technical realization of the sampler. We also thank David Troglauer and Carsten Pallien for support
during the in-field validation. Furthermore, we acknowledge the Max Planck Institute for Chemistry for funding of this
work.

545



References

- Aljawhary, D., Lee, A. K. Y., and Abbatt, J. P. D.: High-resolution chemical ionization mass spectrometry (ToF-CIMS):
550 application to study SOA composition and processing, *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 3211–3224, <https://doi.org/10.5194/amt-6-3211-2013>, 2013.
- Bai, Z., Ji, Y., Pi, Y., Yang, K., Wang, L., Zhang, Y., Zhai, Y., Yan, Z., and Han, X.: Hygroscopic analysis of individual
Beijing haze aerosol particles by environmental scanning electron microscopy, *Atmospheric Environment*, 172, 149–
156, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.10.031>, 2018.
- 555 Bhowmik, H. S., Shukla, A., Lalchandani, V., Dave, J., Rastogi, N., Kumar, M., Singh, V., and Tripathi, S. N.: Inter-
comparison of online and offline methods for measuring ambient heavy and trace elements and water-soluble inorganic
ions (NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , and Cl^-) in $\text{PM}_{2.5}$ over a heavily polluted megacity, Delhi, *Atmos. Meas. Tech.*, 15, 2667–
2684, <https://doi.org/10.5194/amt-15-2667-2022>, 2022.
- Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Jimenez, J. L., Allan, J. D., Alfarra, M. R., Zhang, Q., Onasch, T. B., Drewnick, F., Coe,
560 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 spectrometry reviews*, 26, 185–222, <https://doi.org/10.1002/mas.20115>, 2007.
- Celik, S., Drewnick, F., Fachinger, F., Brooks, J., Darbyshire, E., Coe, H., Paris, J.-D., Eger, P. G., Schuladen, J., Tadic, I.,
565 Friedrich, N., Dienhart, D., Hottmann, B., Fischer, H., Crowley, J. N., Harder, H., and Borrmann, S.: Influence of vessel
characteristics and atmospheric processes on the gas and particle phase of ship emission plumes: in situ measurements in
the Mediterranean Sea and around the Arabian Peninsula, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 4713–4734,
<https://doi.org/10.5194/acp-20-4713-2020>, 2020.
- DeCarlo, P. F., Kimmel, J. R., Trimborn, A., Northway, M. J., Jayne, J. T., Aiken, A. C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T.,
570 Docherty, K. S., Worsnop, D. R., and Jimenez, J. L.: Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass
spectrometer, *Analytical chemistry*, 78, 8281–8289, <https://doi.org/10.1021/ac061249n>, 2006.
- Dettmer, K. and Engewald, W.: Ambient air analysis of volatile organic compounds using adsorptive enrichment,
Chromatographia, 57, S339–S347, <https://doi.org/10.1007/BF02492126>, 2003.
- Dettmer, K. and Engewald, W.: Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal
575 desorption of volatile organic compounds, *Anal. Bioanal. Chem.*, 373, 490–500, <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1352-5>, 2002.
- Drewnick, F., Böttger, T., Weiden-Reinmüller, S.-L. von der, 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, <https://doi.org/10.5194/amt-5-1443-2012>, 2012.



- Ebert, M., Weigel, R., Kandler, K., Günther, G., Molleker, S., Groß, J.-U., Vogel, B., Weinbruch, S., and Borrmann, S.:
580 Chemical analysis of refractory stratospheric aerosol particles collected within the arctic vortex and inside polar
stratospheric clouds, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 8405–8421, <https://doi.org/10.5194/acp-16-8405-2016>, 2016.
- Faber, P., Drewnick, F., Bierl, R., and Borrmann, S.: Complementary online aerosol mass spectrometry and offline FT-IR
spectroscopy measurements: Prospects and challenges for the analysis of anthropogenic aerosol particle emissions,
Atmospheric Environment, 166, 92–98, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.07.014>, 2017.
- 585 Fachinger, F., Drewnick, F., and Borrmann, S.: How villages contribute to their local air quality – The influence of traffic-
and biomass combustion-related emissions assessed by mobile mappings of PM and its components, *Atmospheric
Environment*, 263, 118648, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118648>, 2021.
- Fachinger, F., Drewnick, F., Gieré, R., and Borrmann, S.: How the user can influence particulate emissions from residential
wood and pellet stoves: Emission factors for different fuels and burning conditions, *Atmospheric Environment*, 158,
590 216–226, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.03.027>, 2017.
- Forbes, P.: Atmospheric Chemistry Analysis: A Review, *Analytical chemistry*, 92, 455–472,
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b04623>, 2020.
- Fuzzi, S., Baltensperger, U., Carslaw, K., Decesari, S., van der Denier 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.,
595 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, <https://doi.org/10.5194/acp-15-8217-2015>, 2015.
- Gilardoni, S.: Advances in organic aerosol characterization: From complex to simple, *Aerosol Air Qual. Res.*, 17, 1447–
1451, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.01.0007>, 2017.
- Gordon, H., Kirkby, J., Baltensperger, U., Bianchi, F., Breitenlechner, M., Curtius, J., Dias, A., Dommen, J., Donahue, N.
600 M., Dunne, E. M., Duplissy, J., Ehrhart, S., Flagan, R. C., Frege, C., Fuchs, C., Hansel, A., Hoyle, C. R., Kulmala, M.,
Kürten, A., Lehtipalo, K., Makhmutov, V., Molteni, U., Rissanen, M. P., Stozkhov, Y., Tröstl, J., Tsagkogeorgas, G.,
Wagner, R., Williamson, C., Wimmer, D., Winkler, P. M., Yan, C., and Carslaw, K. S.: Causes and importance of new
particle formation in the present-day and preindustrial atmospheres, *J. Geophys. Res.*, 122, 8739–8760,
<https://doi.org/10.1002/2017JD026844>, 2017.
- 605 Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George,
C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L.,
Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T. F., Monod, A., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt,
J. D., Szmigielski, R., and Wildt, J.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and
emerging issues, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5155–5236, <https://doi.org/10.5194/acp-9-5155-2009>, 2009.
- 610 Harper, M.: Sorbent trapping of volatile organic compounds from air, *J. Chromatogr. A*, 885, 129–151,
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00363-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00363-0), 2000.
- Heard, D. E.: Analytical techniques for atmospheric measurement, Blackwell Pub, Ames, Iowa, 510 pp., 2006.



- Johnston, M. V. and Kerecman, D. E.: Molecular Characterization of Atmospheric Organic Aerosol by Mass Spectrometry, Annual review of analytical chemistry (Palo Alto, Calif.), 12, 247–274, <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-061516-045135>, 2019.
- Laskin, J., Laskin, A., and Nizkorodov, S. A.: Mass Spectrometry Analysis in Atmospheric Chemistry, Analytical chemistry, 90, 166–189, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04249>, 2018.
- Lee, B. H., Lopez-Hilfiker, F. D., Mohr, C., Kurtén, T., Worsnop, D. R., and Thornton, J. A.: An iodide-adduct high-resolution time-of-flight chemical-ionization mass spectrometer: application to atmospheric inorganic and organic compounds, Environmental science & technology, 48, 6309–6317, <https://doi.org/10.1021/es500362a>, 2014.
- Lopez-Hilfiker, F. D., Mohr, C., Ehn, M., Rubach, F., Kleist, E., Wildt, J., Mentel, T. F., Lutz, A., Hallquist, M., Worsnop, D., and Thornton, J. A.: A novel method for online analysis of gas and particle composition: description and evaluation of a Filter Inlet for Gases and AEROSols (FIGAERO), Atmos. Meas. Tech., 7, 983–1001, <https://doi.org/10.5194/amt-7-983-2014>, 2014.
- Mercier, F., Glorennec, P., Blanchard, O., and Le Bot, B.: Analysis of semi-volatile organic compounds in indoor suspended particulate matter by thermal desorption coupled with gas chromatography/mass spectrometry, Journal of chromatography. A, 1254, 107–114, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.07.025>, 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, <https://doi.org/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, <https://doi.org/10.1002/env.3170050203>, 1994.
- Parshintsev, J. and Hyötyläinen, T.: Methods for characterization of organic compounds in atmospheric aerosol particles, Anal. Bioanal. Chem., 407, 5877–5897, <https://doi.org/10.1007/s00216-014-8394-3>, 2015.
- 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, International Journal of Mass Spectrometry, 258, 37–49, <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2006.07.008>, 2006.
- Shrivastava, M., Cappa, C. D., Fan, J., Goldstein, A. H., Guenther, A. B., Jimenez, J. L., Kuang, C., Laskin, A., Martin, S. T., Ng, N. L., Petaja, T., Pierce, J. R., Rasch, P. J., Roldin, P., Seinfeld, J. H., Shilling, J., Smith, J. N., Thornton, J. A., Volkamer, R., Wang, J., Worsnop, D. R., Zaveri, R. A., Zelenyuk, A., and Zhang, Q.: Recent advances in understanding secondary organic aerosol: Implications for global climate forcing, Rev. Geophys., 55, 509–559, <https://doi.org/10.1002/2016RG000540>, 2017.
- Stavroulas, I., Bougiatioti, A., Grivas, G., Paraskevopoulou, D., Tsagkaraki, M., Zampas, P., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., and Mihalopoulos, N.: Sources and processes that control the submicron organic aerosol composition in an urban



- Mediterranean environment (Athens): a high temporal-resolution chemical composition measurement study, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 901–919, <https://doi.org/10.5194/acp-19-901-2019>, 2019.
- Struckmeier, C., Drewnick, F., Fachinger, F., Gobbi, G. P., and Borrmann, S.: Atmospheric aerosols in Rome, Italy: sources, dynamics and spatial variations during two seasons, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 15277–15299, <https://doi.org/10.5194/acp-16-15277-2016>, 2016.
- 650 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., and 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, <https://doi.org/10.5194/acp-11-1581-2011>, 2011.
- 655 Ulbrich, I. M., Handschy, A., Lechner, M., and Jimenez, J.L.: High-Resolution AMS Spectral Database, 2022. Last access: 21.04.2022.
- 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, <https://doi.org/10.5194/acp-9-2891-2009>, 2009.
- 660 von der Weiden, S.-L., Drewnick, F., and 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, <https://doi.org/10.5194/amt-2-479-2009>, 2009.
- Williams, B. J., Goldstein, A. H., Kreisberg, N. M., and Hering, S. V.: An In-Situ Instrument for Speciated Organic Composition of Atmospheric Aerosols: Thermal Desorption Aerosol GC/MS-FID (TAG), *Aerosol Sci. Technol.*, 40, 627–638, <https://doi.org/10.1080/02786820600754631>, 2006.
- Woolfenden, E.: Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air. Part 2. Sorbent selection and other aspects of optimizing air monitoring methods, *J. Chromatogr. A*, 1217, 2685–2694, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.01.015>, 2010.
- 670 Yatawelli, R. L. N., Lopez-Hilfiker, F., Wargo, J. D., Kimmel, J. R., Cubison, M. J., Bertram, T. H., Jimenez, J. L., Gonin, M., Worsnop, D. R., and Thornton, J. A.: A Chemical Ionization High-Resolution Time-of-Flight Mass Spectrometer Coupled to a Micro Orifice Volatilization Impactor (MOVI-HRToF-CIMS) for Analysis of Gas and Particle-Phase Organic Species, *Aerosol Science and Technology*, 46, 1313–1327, <https://doi.org/10.1080/02786826.2012.712236>, 2012.
- 675 Zhou, W., Xu, W., Kim, H., Zhang, Q., Fu, P., Worsnop, D. R., and Sun, Y.: A review of aerosol chemistry in Asia: insights from aerosol mass spectrometer measurements, *Environmental science. Processes & impacts*, 22, 1616–1653, <https://doi.org/10.1039/D0EM00212G>, 2020.
- Zhou, Y., Huang, X. H., Bian, Q., Griffith, S. M., Louie, P. K. K., and Yu, J. Z.: Sources and atmospheric processes impacting oxalate at a suburban coastal site in Hong Kong: Insights inferred from 1 year hourly measurements, *J. Geophys. Res.*, 120, 9772–9788, <https://doi.org/10.1002/2015JD023531>, 2015.
- 680