

**Chemische und physikalische Charakterisierung von  
Aerosolpartikeln aus besonderen anthropogenen Emissionsquellen:  
Ein integrativer Ansatz mittels online (HR-ToF-AMS) und  
komplementärer offline (ATR-FTIR-Spektroskopie) Analytik**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

"Doktor der Naturwissenschaften"

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

der Johannes Gutenberg-Universität

in Mainz

**Peter Faber**

geb. in Trier

Mainz, Februar 2015

---

*Personenbezogene Angaben wurden in der elektronischen Version der Dissertation gelöscht!*

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag des Prüfungskolloquiums: 07.05.2015

---

„... not because they are easy, but because they are hard,  
because that goal will serve to organize and measure the best of our energies and skills,  
because that challenge is one that we are willing to accept...”

(John F. Kennedy, 1962)



## **Danksagung**

*In der elektronischen Version der Dissertation gelöscht!*

*In der elektronischen Version der Dissertation gelöscht!*

## Zusammenfassung

Die Gesundheitseffekte von Aerosolpartikeln werden stark von ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften und somit den jeweiligen Bildungsprozessen und Quellencharakteristika beeinflusst. Während die Hauptquellen der anthropogenen Partikelemissionen gut untersucht sind, stellen die spezifischen Emissionsmuster zahlreicher kleiner Aerosolquellen, welche lokal und temporär zu einer signifikanten Verschlechterung der Luftqualität beitragen können, ein Forschungsdesiderat dar.

In der vorliegenden Arbeit werden in kombinierten Labor- und Feldmessungen durch ein integratives Analysekonzept mittels online (HR-ToF-AMS<sup>1</sup>) und filterbasierter offline (ATR-FTIR-Spektroskopie<sup>2</sup>) Messverfahren die weitgehend unbekanntes physikalischen und chemischen Eigenschaften der Emissionen besonderer anthropogener Aerosolquellen untersucht. Neben einem *Fußballstadion* als komplexe Mischung verschiedener Aerosolquellen wie Frittieren und Grillen, Zigarettenrauchen und Pyrotechnik werden die Emissionen durch *Feuerwerkskörper*, *landwirtschaftliche Intensivtierhaltung (Legehennen)*, *Tief- und Straßenbauarbeiten* sowie *abwasserbürtige Aerosolpartikel* in die Studie mit eingebunden. Die primären Partikelemissionen der untersuchten Quellen sind vorrangig durch kleine Partikelgrößen ( $d_p < 1 \mu\text{m}$ ) und somit eine hohe Lungengängigkeit gekennzeichnet. Dagegen zeigen die Aerosolpartikel im Stall der landwirtschaftlichen Intensivtierhaltung sowie die Emissionen durch die Tiefbauarbeiten einen hohen Masseanteil von Partikeln  $d_p > 1 \mu\text{m}$ . Der Fokus der Untersuchung liegt auf der chemischen Charakterisierung der organischen Partikelbestandteile, welche für viele Quellen die NR-PM<sub>1</sub>-Emissionen dominieren. Dabei zeigen sich wichtige quellenspezifische Unterschiede in der Zusammensetzung der organischen Aerosolfraktion. Die beim Abbrand von pyrotechnischen Gegenständen freigesetzten sowie die abwasserbürtigen Aerosolpartikel enthalten dagegen hohe relative Gehalte anorganischer Substanzen. Auch können in einigen spezifischen Emissionen Metallverbindungen in den AMS-Massenspektren nachgewiesen werden. Über die Charakterisierung der Emissionsmuster und -dynamiken hinaus werden für einige verschiedenfarbige Rauchpatronen sowie die Emissionen im Stall der Intensivtierhaltung Emissionsfaktoren bestimmt, die zur quantitativen Bilanzierung herangezogen werden können. In einem weiteren Schritt werden anhand der empirischen Daten die analytischen Limitierungen der Aerosolmassenspektrometrie wie die Interferenz organischer Fragmentionen durch (Hydrogen-)Carbonate und mögliche Auswertestrategien zur Überwindung dieser Grenzen vorgestellt und diskutiert.

Eine umfangreiche Methodenentwicklung zur Verbesserung der analytischen Aussagekraft von organischen AMS-Massenspektren zeigt, dass für bestimmte Partikeltypen einzelne Fragmentionen in den AMS-Massenspektren signifikant mit ausgewählten funktionellen Molekülgruppen der FTIR-Absorptionsspektren korrelieren. Bedingt durch ihre fehlende Spezifität ist eine allgemeingültige Interpretation von AMS-Fragmentionen als Marker für verschiedene funktionelle Gruppen nicht zulässig und häufig nur durch die Ergebnisse der komplementären FTIR-Spektroskopie möglich. Des Weiteren wurde die Verdampfung und Ionisation ausgewählter Metallverbindungen im AMS analysiert. Die Arbeit verdeutlicht, dass

---

<sup>1</sup> HR-ToF-AMS: hochauflösende Flugzeit-Aerosolmassenspektrometrie

<sup>2</sup> ATR-FTIR-Spektroskopie: Attenuated Total Reflection Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie

eine qualitative und quantitative Auswertung dieser Substanzen nicht ohne Weiteres möglich ist. Die Gründe hierfür liegen in einer fehlenden Reproduzierbarkeit des Verdampfungs- und Ionisationsprozesses aufgrund von Matrixeffekten sowie der in Abhängigkeit vorangegangener Analysen (*Verdampferhistorie*) in der Ionisationskammer und auf dem Verdampfer stattfindenden chemischen Reaktionen.

Die Erkenntnisse der Arbeit erlauben eine Priorisierung der untersuchten anthropogenen Quellen nach bestimmten Messparametern und stellen für deren Partikelemissionen den Ausgangspunkt einer Risikobewertung von atmosphärischen Folgeprozessen sowie potentiell negativen Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit dar.

## Abstract

The chemical and physical characteristics of aerosol particles determine their impact on atmospheric processes as well as on public health. While intensive research has resulted in reasonable information on aerosols from most abundant sources, knowledge of the particle characteristics from uncommon anthropogenic aerosol sources is still scarce in the scientific literature. Nevertheless, locally and temporally these uncommon sources can have a significant effect on the ambient aerosol and thus potentially on human health.

This study investigates the largely unknown specific emission patterns of several uncommon aerosol sources by an integrative analysis approach using online (HR-ToF-AMS<sup>3</sup>) and filter-based offline (ATR-FTIR-spectroscopy<sup>4</sup>) techniques. The sources addressed in combined laboratory and field measurements include emissions within a football stadium (cooking, cigarette smoking, use of pyrotechnical devices) as well as particles from fireworks, intensive livestock farming (laying hens), construction sites (earthworks and road works) and from an aeration tank of a sewage treatment plant. The primary particle emissions from most of these sources are in the submicron range and efficiently respirable. In contrast to that, the emissions from earthworks and livestock farming show a high mass fraction of particles with  $d_p > 1 \mu\text{m}$ . The study focuses on the chemical characteristics of the organic particulate matter which dominates most of the NR-PM<sub>1</sub> emissions and shows important source specific differences in its chemical composition. On the contrary, particles from pyrotechnical devices and wastewater derived aerosol particles contain high mass fractions of inorganic species. Metal compounds can also be detected in the aerosol emission plumes from some sources. In addition to the characterization of specific emission patterns and dynamics, the study calculates emission factors for a set of multi-colored smoke bombs and particles from livestock farming that can be used for quantitative emission inventories. Furthermore, empirical data show the analytical limitations of the aerosol mass spectrometry such as interferences of organic fragment ions by (hydrogen)carbonates. Potential strategies of data processing to overcome these limitations are discussed critically.

An extensive methodological development to improve the analytical meaningfulness of AMS mass spectra reveals that single fragment ions in AMS mass spectra correlate significantly with selected organic functional groups in FTIR absorption spectra for certain types of emission sources. Nevertheless, a general interpretation of fragment ions as markers for organic functional groups is not achievable due to the lack of specificity. Unambiguous results can often be achieved only by means of additional FTIR spectroscopic measurements. Furthermore, this study analyzes the behavior of selected metal compounds during vaporization and ionization in the AMS showing that a qualitative and quantitative evaluation of such substances is currently not obvious. This is substantiated by the lack of reproducibility of the investigated processes inside the AMS. Besides matrix effects by internally mixed particle constituents, these findings are caused by heterogeneous chemical reactions inside the ionization chamber and on the surface of the vaporizer of the AMS which tend to be a function of previous analyses (*vaporizer history*).

---

<sup>3</sup> HR-ToF-AMS: high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry

<sup>4</sup> ATR-FTIR-spectroscopy: attenuated total reflection fourier-transformation infrared-spectroscopy

The findings of this study enable the prioritization of the investigated anthropogenic emission sources for specific aerosol characteristics. They provide the starting point of an aerosol particles based risk assessment of atmospheric processes and potential negative effects on human health.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b> .....	<b>I</b>
<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>III</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>V</b>
<b>1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Atmosphärische Aerosolpartikel: Bildungsprozesse, Quellen und Effekte</b> .....	<b>4</b>
2.1    Bildungsprozesse und Quellen.....	4
2.2    Klima- und Gesundheitseffekte .....	8
<b>3. Instrumentelle Aerosolanalytik</b> .....	<b>10</b>
3.1    Überblick über online und offline Analyseverfahren in der Aerosolanalytik .....	10
3.2    MoLa – das mobile Aerosolforschungslabor.....	13
3.2.1    Instrumentelle und logistische Ausstattung .....	13
3.2.2    Datenaufbereitung und -auswertung .....	16
3.3    Aerosolmassenspektrometrie.....	19
3.3.1    Apparative und methodische Grundlagen der Analysemethode .....	19
3.3.2    Quantitative Auswertung.....	21
3.3.3    Limitierungen der Analysemethode.....	22
3.3.4    Mathematische Auswerteverfahren: Positive Matrix Faktorisierung.....	24
3.4    Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR).....	26
3.4.1    Apparative und methodische Grundlagen der Analysemethode .....	26
3.4.2    Filterbasierte Probenahme: Instrumente und Methode .....	29
3.4.3    Interpretation und Quantifizierung der ATR-FTIR-Absorptionsspektren.....	31
3.4.4    Experimentelle Vorstudien zur Charakterisierung der filterbasierten Analyse von Aerosolpartikeln mittels ATR-FTIR-Spektroskopie .....	35
3.4.5    Limitierungen der Analysemethode.....	40
<b>4. Methodenentwicklung: Verbesserung der analytischen Aussagekraft der AMS- Massenspektren von Metallverbindungen und Organik</b> .....	<b>41</b>
4.1    Systematische Untersuchungen zur quantitativen und qualitativen Bestimmung von Metallverbindungen in Aerosolemissionen mittels AMS .....	41
4.1.1    Forschungsstand .....	41
4.1.2    Ergebnisse der Methodenentwicklung zur Analyse semi-refraktärer Metallverbindungen.....	43
4.1.2.1    Fragmentierungsverhalten und Referenzspektren .....	43
4.1.2.2    Desorptionskinetik .....	46
4.1.2.3    Verbindungen von Kalium: Oberflächenionisation als Sonderfall .....	48
4.1.2.4    Quantitative Analyse: Bestimmung von RIE-Werten.....	52
4.1.2.5    Matrixeffekte durch Ammoniumverbindungen .....	54
4.1.2.6    Spezifität des AMS am Beispiel verschiedener Fe-haltiger Verbindungen.....	56
4.1.2.7    Besonderheiten der AMS-Massenspektren Cl-haltiger Verbindungen: Bildung von WO <sub>x</sub> Cl <sub>y</sub> <sup>+</sup> -Fragmentationen.....	58

4.2	Erweiterte chemische Charakterisierung der organischen Partikelbestandteile: Ein integratives Analysekonzept mit online (HR-ToF-AMS) und offline (ATR-FTIR) Messverfahren.....	61
4.2.1	Das integrative Analysekonzept: Verknüpfung von online und offline Analytik .....	61
4.2.2	Zusammenhang zwischen Fragmentionen (AMS) und funktionellen Gruppen (FTIR)...	64
4.2.3	Zusammenhang zwischen Delta-Gruppen (AMS) und funktionellen Gruppen (FTIR) ...	67
4.3	Zusammenfassung: Erkenntnisse der Methodenentwicklung .....	68
<b>5.</b>	<b>Charakterisierung der Emissionen besonderer anthropogener Aerosolquellen.....</b>	<b>70</b>
5.1	Das Fußballstadion als komplexe Mischung verschiedener Aerosolquellen .....	70
5.1.1	Forschungsstand .....	70
5.1.2	Ergebnisse der Laborstudien: Charakterisierung der Emissionen durch Frittieren und Grillen, Zigarettenrauchen und pyrotechnische Gegenstände.....	71
5.1.2.1	Frittieren und Grillen .....	72
5.1.2.2	Zigarettenrauchen .....	76
5.1.2.3	Magnesium-Handfackel.....	79
5.1.2.4	Rauchpatronen .....	81
5.1.3	Ergebnisse der Hauptstudie: Charakterisierung der Partikelemissionen in einem Fußballstadion (Coface Arena, Mainz) während eines Sportereignisses .....	85
5.1.3.1	Zeitliche Dynamik der Partikelemissionen während des Sportereignisses .....	86
5.1.3.2	Identifizierung der dominanten Partikelquellen im Stadion mittels PMF .....	87
5.1.4	Zusammenfassung und Ausblick .....	92
5.2	Feuerwerkskörper: Raketen und Fontänen .....	94
5.2.1	Forschungsstand .....	94
5.2.2	Methodisches Vorgehen .....	96
5.2.3	Ergebnisse der Laborstudie: Charakterisierung der Partikelemissionen durch Feuerwerkskörper .....	96
5.2.3.1	Interferenzen der Messung von AMS-Organik durch (Hydrogen-)Carbonate: Darstellung der Referenzspektren für $K_2CO_3$ und $NaHCO_3$ und Erarbeitung möglicher Auswertestrategien .....	97
5.2.3.2	Chemische Charakterisierung der Partikelemissionen .....	101
5.2.3.3	Größenverteilungen der erzeugten Aerosolpartikel .....	106
5.2.3.4	Spurengase .....	107
5.2.3.5	Vergleich unterschiedlicher Feuerwerkskörper auf der Grundlage von Emissionsverhältnissen .....	108
5.2.4	Zusammenfassung und Ausblick .....	110
5.3	Kläranlage – abwasserbürtige Aerosolpartikel .....	111
5.3.1	Forschungsstand .....	111
5.3.2	Methodisches Vorgehen .....	112
5.3.3	Ergebnisse der Laborstudie: Charakterisierung abwasserbürtiger Aerosolpartikel ...	113
5.3.3.1	Chemische Charakterisierung abwasserbürtiger Aerosolpartikel: Ein Vergleich von Rohabwasser und gereinigtem Abwasser .....	113
5.3.3.2	Snomax® als Modellbakterium: Chemische Charakterisierung.....	119
5.3.4	Ergebnisse der Feldstudie: Charakterisierung der Emissionen aus dem Belüftungsbecken einer kommunalen Kläranlage .....	121
5.3.4.1	Bestimmung der Emissionsbeiträge aus dem Belüftungsbecken der Kläranlage.....	121
5.3.4.2	Größenverteilung der Aerosolpartikel.....	124
5.3.4.3	Chemische Charakterisierung der Aerosolpartikel .....	124
5.3.5	Zusammenfassung und Ausblick .....	126
5.4	Landwirtschaftliche Intensivtierhaltung .....	128
5.4.1	Forschungsstand .....	128
5.4.2	Methodisches Vorgehen .....	129

5.4.3	Ergebnisse der Feldstudie: Charakterisierung der Partikel und Spurengase in der Stallluft einer Legehennenhaltung .....	130
5.4.3.1	Chemische Charakterisierung der Partikel in der Stallluft .....	130
5.4.3.2	Charakterisierung der Emissionsdynamik und Ermittlung von Emissionsfaktoren für ausgewählte Messgrößen .....	136
5.4.3.3	Größenverteilungen der Partikelemissionen .....	139
5.4.4	Zusammenfassung und Ausblick .....	140
5.5	Anthropogene Bautätigkeiten: Erd- und Straßenbauarbeiten .....	142
5.5.1	Forschungsstand .....	142
5.5.2	Methodisches Vorgehen .....	143
5.5.3	Ergebnisse der Feldstudie: Charakterisierung der Emissionen durch Erdarbeiten.....	144
5.5.3.1	Einfluss der Bautätigkeiten auf die lokale Luftqualität: Aushub, Verladung und Abtransport von Erdmaterial .....	144
5.5.3.2	Winderosion: Aufwirbelung von Mineralstaubpartikeln im Bereich der Baustelle .....	151
5.5.3.3	Einfluss der Bodenfeuchte auf die Partikelemissionen .....	152
5.5.4	Ergebnisse der Feldstudie: Charakterisierung der Emissionen im Straßenbau .....	153
5.5.4.1	Einfluss der Bautätigkeiten auf die lokale Luftqualität: Asphaltsäge, Bagger, Rüttelplatte, Walzenzug sowie Kehrmaschine .....	154
5.5.4.2	Einfluss auf die lokale Luftqualität: Asphalt und Bitumenemulsion .....	159
5.5.4.3	Strategien zur Verminderung von baubedingten Staubemissionen: Bewertung der Emissionsreduktion durch Befeuchtungsmaßnahmen .....	162
5.5.5	Zusammenfassung und Ausblick .....	163
<b>6.</b>	<b>Resümee und wissenschaftlicher Ausblick .....</b>	<b>165</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>172</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>188</b>
	<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>197</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>199</b>
	<b>Verwendete Symbole .....</b>	<b>202</b>
	<b>Liste verwendeter Chemikalien und Produkte.....</b>	<b>203</b>
	<b>Anhang – Ergänzende Abbildungen und Tabellen.....</b>	<b>205</b>
	<b>Eigene Publikationen.....</b>	<b>213</b>
	<b>Lebenslauf.....</b>	<b>231</b>



## 1. Einleitung

Atmosphärische Aerosolpartikel stellen aufgrund ihrer bislang unvollständig verstandenen Wirkung auf das Klima der Erde, die Chemie der Atmosphäre sowie die menschliche Gesundheit (IPCC 2013; Pöschl 2005; Dusek et al. 2006; Dockery 2009; Nel 2005) einen relevanten und umfassenden Forschungsgegenstand der Atmosphärenwissenschaften dar.

Das reaktive und chemodynamische Verhalten der Aerosolpartikel wird stark von ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften und somit von den jeweiligen Bildungsprozessen und Quellencharakteristika beeinflusst. Die effiziente Bewertung der Luftqualität erfordert daher ein umfassendes Verständnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Partikelemissionen (Pöschl 2005). Vor allem in dicht besiedelten urbanen Räumen besteht die Notwendigkeit, relevante Aerosolquellen zu identifizieren und charakterisieren.

Anthropogene Aerosolquellen dominieren die Emissionsbilanz in urbanen Gebieten, wenngleich sie in der globalen Emissionsbilanz von nachrangiger Bedeutung sind (Kanakidou et al. 2005; Calvo et al. 2013). Ihre Partikelemissionen sind häufig durch hohe Anzahlkonzentrationen und kleine aerodynamische Durchmesser charakterisiert (Hoffmann et al. 2007) und aufgrund der Diversität an Quellen chemisch sehr komplex zusammengesetzt (Pöschl 2005). Eine besondere Bedeutung kommt der organischen Aerosolfraction zu, die mit bis zu 90 % einen wesentlichen Anteil der Partikelmasse im Submikrometer-Bereich ( $PM_{1}$ , engl. *particulate matter*)<sup>5</sup> ausmacht (Zhang et al. 2007; Jimenez et al. 2009). Im Gegensatz zu den atmosphärisch relevanten anorganischen Aerosolkomponenten besteht die organische Aerosolfraction, welche nach ihrer Bildung einer steten chemischen Transformation durch Oxidations-, Polymerisations- und Oligomerisationsreaktionen unterliegt (Hoffmann et al. 2007), aus einer Vielzahl weitgehend unbekannter Einzelsubstanzen (Takahama et al. 2013). Ihre chemische Charakterisierung stellt eine Herausforderung für die instrumentelle Aerosolanalytik dar (Hoffmann et al. 2011) und ist für das Verständnis des chemodynamischen Verhaltens der Aerosolpartikel in der Umwelt essentiell. Die Hauptquellen der anthropogenen Partikelemissionen wurden in vielen Studien gut untersucht (z. B. Calvo et al. 2013; Dall'Osto et al. 2013; Schneider et al. 2008; Allan et al. 2010). Dagegen stellen die spezifischen Emissionsmuster zahlreicher kleiner Aerosolquellen, welche lokal und temporär zu einer signifikanten Verschlechterung der Luftqualität beitragen können, ein Forschungsdesiderat dar, an dem die vorliegende Studie ansetzt.

Eine häufig verwendete online Analysemethode zur Untersuchung der größen aufgelösten chemischen Zusammensetzung von atmosphärischen Aerosolpartikeln ist die Aerosolmassenspektrometrie (Pratt und Prather 2011a). Das in der vorliegenden Arbeit eingesetzte hochauflösende Aerosolmassenspektrometer (AMS) der Firma Aerodyne (DeCarlo et al. 2006) wurde bereits in mehreren Studien zur Identifizierung und Quantifizierung spezifischer Partikelemissionen sowie zur Untersuchung von Emissionsdynamiken genutzt (z. B. Diesch et al. 2013; Mohr et al. 2009). Das AMS ist bedingt durch die Verdampfungs- und Ionisationsmethode primär für eine quantitative Untersuchung der typischen Bestandteile des kontinentalen troposphärischen Aerosols (Organik,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $NH_4NO_3$  und  $NH_4Cl$ ) ausgelegt (Allan et al. 2004).

<sup>5</sup> Der Begriff  $PM_{1}$  umfasst alle Aerosolpartikel, die einen größen selektiven Probenahme einlass passieren, der für einen aerodynamischen Durchmesser von 1  $\mu m$  einen effektiven Abscheidegrad von 50 % aufweist (39. BImSchV, §1). Analog ergeben sich für die Partikeldurchmesser von 2,5 bzw. 10  $\mu m$  die Definitionen für  $PM_{2,5}$  bzw.  $PM_{10}$ .

Dagegen zeigen sich bei der Analyse spezifischer Partikelemissionen insbesondere in lokaler Nähe zur Aerosolquelle die Limitierungen der Messmethode. Refraktäre und schwer verdampfbare Verbindungen wie beispielsweise Seesalz, Mineralstaub oder einzelne Metallverbindungen werden standardmäßig nicht in eine Auswertung mit einbezogen (Ovadnevaite et al. 2012; Salcedo et al. 2010). Auch sind aufgrund der fehlenden substanztypischen Auftrennung sowie einer starken und partiell unspezifischen Fragmentierung lediglich begrenzte Aussagen über die organischen Partikelbestandteile möglich (Canagaratna et al. 2015; Zhang et al. 2011).

Die vorliegende Studie geht der *forschungsleitenden Frage* nach, welche spezifischen Emissionsmuster die hier untersuchten besonderen anthropogenen Aerosolquellen aufweisen und inwiefern diese Partikelemissionen mittels AMS adäquat untersucht werden können. Neben modernen online Analysemethoden wurden ergänzend Filterproben der Partikelemissionen gesammelt und mittels Fourier-Transformations-Infrarot-(FTIR)-Spektroskopie untersucht. *Ziel der Untersuchung* ist, die untersuchten Aerosolquellen anhand ihrer spezifischen Emissionsmuster im Hinblick auf ausgewählte chemische und physikalische Parameter der Partikelemissionen zu bewerten. Darüber hinaus sollen analytische Limitierungen der Aerosolmassenspektrometrie unter den gegebenen Messbedingungen aufgedeckt und durch die Entwicklung von Auswertestrategien überwunden werden. Auf *methodologischer Ebene* leistet die Untersuchung einen Beitrag zur Verbesserung der analytischen Aussagekraft der AMS-Massenspektren. Neben der Bewertung des AMS als Analysemethode für die quantitative und qualitative Auswertung von schwer verdampfenden Metallverbindungen wird die Interpretation der AMS-Massenspektren organischer Aerosolpartikel durch die integrative Anwendung der komplementären online (AMS) und offline (FTIR) Analysemethoden verbessert. Die Arbeit gliedert sich in 6 Kapitel:

Im Anschluss an diese Einleitung erörtert Kapitel 2 die Bildungsprozesse der atmosphärischen Aerosolpartikel und gibt einen Überblick über die wesentlichsten natürlichen und anthropogenen Partikelquellen. Hieraus leitet sich die Auswahl der in der vorliegenden Studie untersuchten Emissionsquellen ab. Zusätzlich werden die bedeutendsten Klima- und Gesundheitseffekte von Aerosolpartikeln betrachtet.

Kapitel 3 liefert einen Überblick über die Vor- und Nachteile von online und offline Analyseverfahren in der Aerosolanalytik und beschreibt die Grundlagen, Messmethoden und Limitierungen der in der Arbeit verwendeten Instrumente. Zusätzlich werden die Ergebnisse experimenteller Voruntersuchungen zur Charakterisierung der eingesetzten FTIR-Spektroskopiemethode dargestellt.

Kapitel 4 befasst sich mit der Methodenentwicklung zur systematischen Verbesserung der analytischen Aussagekraft der AMS-Massenspektren. Im ersten Unterkapitel klärt die Studie am Beispiel ausgewählter Metallsalze, ob und inwieweit eine qualitative und quantitative Bestimmung schwer verdampfbarer Substanzen mittels AMS möglich ist. Neben der Identifizierung relevanter Fragmentationen sowie der Erstellung von Referenzmassenspektren erfolgt eine Charakterisierung des Verhaltens schwer verdampfbarer Verbindungen in der Ionisationskammer des AMS. Ebenfalls werden Einflussfaktoren auf die Verdampfung und Ionisation der Metallsalze sowie die Folgen untersucht, die sich daraus für eine mögliche

Quantifizierung der Testsubstanzen ergeben. Abschließend wird die Spezifität des AMS zur Unterscheidung verschiedener Eisensalze bewertet. Der zweite Teil der Methodenentwicklung erläutert das der Arbeit zu Grunde liegende integrative Analysekonzept zur besseren Charakterisierung von organischen Partikelbestandteilen. Hier werden die Ergebnisse der komplementären online (AMS) und offline (FTIR) Analysemethoden zur chemischen Interpretation bestimmter Strukturen der organischen AMS-Massenspektren auf der Ebene funktioneller Molekülgruppen miteinander verknüpft. Am Beispiel ausgewählter Fragmentationen wird aufgezeigt, dass eine eindeutige Interpretation bestimmter Massenlinien in den AMS-Massenspektren aufgrund ihrer fehlenden Spezifität häufig nur durch die komplementären Ergebnisse der FTIR-Spektroskopie möglich ist, was die Bedeutsamkeit des integrativen Analyseansatzes herausstellt.

Kapitel 5 umfasst den empirischen Teil der Arbeit und beschreibt die Ergebnisse der in diversen Labor- und Feldstudien untersuchten Emissionen besonderer anthropogener Aerosolquellen. Die Feldstudien fanden in einem Fußballstadion während eines Sportereignisses, einem landwirtschaftlichen Intensivtierhaltungsbetrieb, einer kommunalen Kläranlage sowie im Umfeld diverser Baustellen statt. Im Labor wurden die Emissionen durch Frittieren und Grillen, Zigarettenrauchen und den Abbrand pyrotechnischer Gegenstände untersucht. Auch wurden im Labor erzeugte abwasserbürtige Aerosolpartikel umfassend analysiert. Durch den kombinierten Einsatz moderner online und filterbasierter offline Methoden werden die primären Emissionen mit besonderer Berücksichtigung der organischen Partikelbestandteile chemisch und physikalisch charakterisiert. Dieses Kapitel zeigt die spezifischen Emissionsmuster der verschiedenen Aerosolquellen auf. Zusätzlich werden Limitierungen der Aerosolmassenspektrometrie sowie geeignete Auswertestrategien zur Überwindung dieser analytischen Grenzen eingehend diskutiert.

Die Studie schließt mit einer vergleichenden Zusammenfassung der wesentlichen Erkenntnisse des empirischen Teils. Neben einer Priorisierung der untersuchten Emissionsquellen hinsichtlich ausgewählter Messparameter erfolgt eine umfassende Diskussion der Ergebnisse des methodologischen Kapitels 4 zur Verbesserung der analytischen Aussagekraft der mittels AMS generierten Massenspektren. Abschließend werden weiterführende Forschungsansätze thematisiert.

## 2. Atmosphärische Aerosolpartikel: Bildungsprozesse, Quellen und Effekte

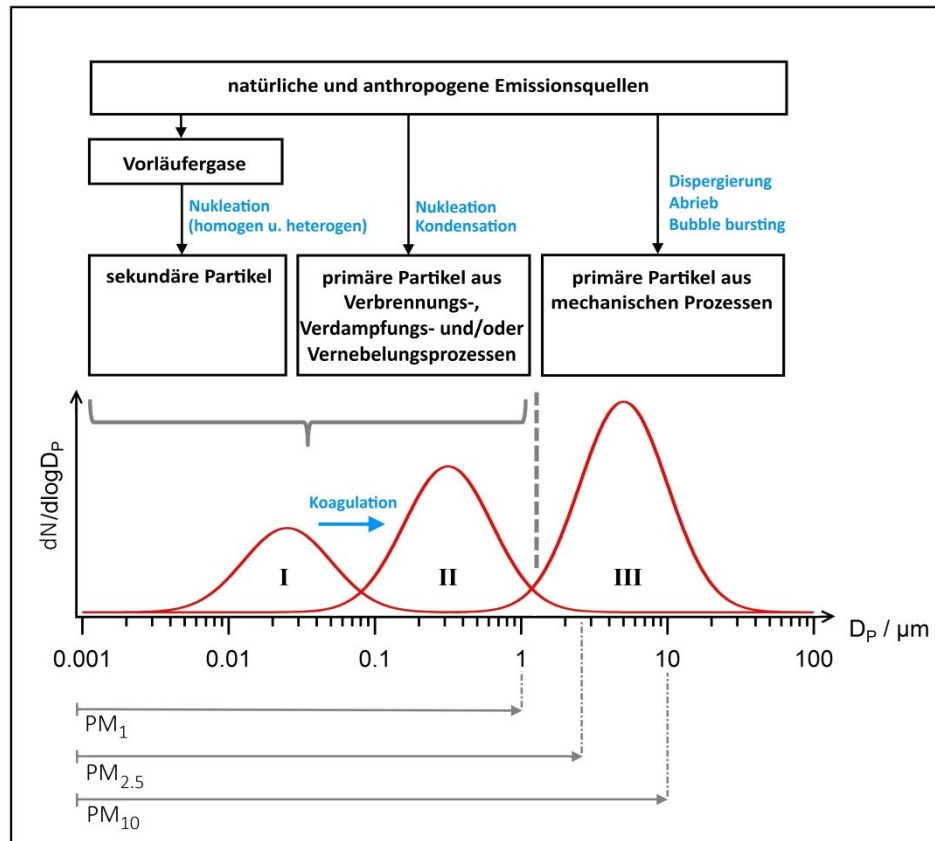
Der Begriff *Atmosphärisches Aerosol* bezeichnet die Suspension fester oder flüssiger Partikel in der Erdatmosphäre, wobei in Abhängigkeit der genauen Höhenlage der Partikel in troposphärisches und stratosphärisches Aerosol unterschieden werden kann<sup>6</sup>. Die chemischen und physikalischen Charakteristika sowie die Massenkonzentrationen der atmosphärischen Aerosolpartikel sind in ihrer räumlichen und zeitlichen Verteilung durch eine ausgeprägte Variabilität gekennzeichnet, die durch die dynamischen Quellen- und Senkenprozesse sowie atmosphärische Transformations- und Prozessierungsreaktionen bedingt ist (Seinfeld und Pandis 2006; Pöschl 2005; Jimenez et al. 2009). Die atmosphärischen Aerosolpartikel umfassen daher einen weiten Größenbereich, der von aerodynamischen Partikeldurchmessern ( $d_p$ ) von wenigen nm bis zu einer Größe von 100  $\mu\text{m}$  reicht (Seinfeld und Pandis 2006). Die Verweildauer der Aerosolpartikel in der unteren Troposphäre ist neben der Partikelgröße auch von der chemischen Zusammensetzung der Aerosolpartikel abhängig und ist mit ein bis zehn Tagen (Boucher et al. 2013; Maria und Russel 2005) im Vergleich zur Verweilzeit vieler atmosphärischer Spurengase sehr kurz (Seinfeld und Pandis 2006). Die physikalischen und chemischen Charakteristika der Aerosolpartikel bestimmen jedoch nicht nur die atmosphärische Verweildauer, sondern auch die Reaktivität der Aerosolpartikel und somit ihre Wirkung auf das Klima (IPCC 2013), ökosystemare Prozesse (Paytan et al. 2009), die menschliche Gesundheit (Dockery 2009) sowie die Technosphäre in urbanen Räumen (Faber et al. 2012).

### 2.1 Bildungsprozesse und Quellen

Die in der Atmosphäre vorkommenden Partikel werden sowohl durch natürliche als auch anthropogene Quellen und Prozesse freigesetzt und können anhand ihres Bildungsprozesses, der einen entscheidenden Einfluss auf die physikalischen, chemischen und optischen Eigenschaften der Aerosolpartikel hat, weitergehend differenziert werden (Abb. 1). Primärpartikel beschreiben die direkt durch Verbrennungs- oder Vernebelungsprozesse oder durch mechanische Dispergierung in flüssiger oder fester Form in die Atmosphäre emittierten Aerosolpartikel. Zu ihnen zählen ebenfalls die gasförmig emittierten organischen Substanzen, die in Abhängigkeit der meteorologischen Bedingungen anschließend rasch und ohne vorherige chemische Transformation nukleieren und durch Kondensation (engl. *gas-to-particle-conversion*) anwachsen (Kanakidou et al. 2005; Robinson et al. 2007). Sekundärpartikel dagegen werden durch die Oxidation von primär emittierten anorganischen oder organischen Vorläufergasen aufgrund der damit verbundenen Dampfdruckerniedrigung gebildet (Kanakidou et al. 2005). Dabei können in Abhängigkeit der Dampfübersättigung sowie der verfügbaren Reaktionsoberfläche entweder die Kondensation auf bereits vorhandene Primär- oder Sekundärpartikel (Kondensation oder heterogene Nukleation) oder eine Partikelneubildung durch homogene Nukleation unterschieden werden. Die homogene Nukleation ungeladener Moleküle, die gegenüber der Ionen induzierten Nukleation dominiert (Boucher et al. 2013), erfolgt über die Bildung thermodynamisch stabiler molekularer Cluster und das Anwachsen durch die Kondensation schwerflüchtiger Substanzen (Kulmala et al. 2013). Sekundäres Partikelmaterial

<sup>6</sup> Nach Pöschl (2005) sind Hydrometeore aus dieser Definition meist ausgenommen und werden separat betrachtet. Der Begriff *Aerosolpartikel* wird aus Gründen der Vereinfachung im nachfolgenden Text – sofern nicht anders angegeben – synonym mit der Bezeichnung *troposphärische Aerosolpartikel* gebraucht.

kann ebenfalls durch Multiphasenreaktionen von Vorläufergasen an der Oberfläche oder im Inneren von bereits vorhandenen Aerosolpartikeln gebildet werden (Pöschl 2005). Entsprechend der unterschiedlichen Bildungsprozesse ist die Größenverteilung der atmosphärischen Aerosolpartikel allgemein durch drei charakteristische Moden gekennzeichnet (Abb. 1).



**Abbildung 1:** Bildungsprozesse und idealisierte Größenverteilung der troposphärischen Aerosolpartikel als Summe mehrerer Log-Normalverteilungen mit Nukleations- (I), Akkumulations- (II) und Grobstaubmode (III). (Quelle: modifiziert nach Seinfeld und Pandis 2006)

Die Partikel der Nukleationsmode weisen aerodynamische Durchmesser  $d_p < 100$  nm auf und stellen meist nur wenige Prozent der Gesamtmasse der atmosphärischen Aerosolpartikel dar. Sie umfassen typischerweise die durch Nukleation gebildeten Sekundäraerosolpartikel. Auch primäre organische Aerosolpartikel (POA), welche vorwiegend durch Verbrennungsprozesse freigesetzt werden, finden sich in diesem Größenbereich. Die Aerosolpartikel der Nukleationsmode verfügen lediglich über eine geringe troposphärische Verweilzeit von wenigen Stunden und werden rasch durch Koagulation als wichtigstem Senkenprozess in die Akkumulationsmode überführt (Seinfeld und Pandis 2006). Die Akkumulationsmode ( $0,1 < d_p < 1$  µm) zeigt das Maximum der Oberflächenverteilung der troposphärischen Aerosolpartikel. Sie wird neben der Koagulation der Partikel der Nukleationsmode auch durch die Emission primärer Partikel (z. B. POA und Ruß, Schneider et al. 2005) und die Kondensation sowie heterogene Nukleation sekundärer Aerosolpartikel auf existierende Partikel gebildet. Ebenfalls finden sich im oberen Größenbereich dieser Mode mechanisch erzeugte primäre Partikel (Hayes et al. 2013). Die Partikel der Akkumulationsmode besitzen aufgrund einer geringen Depositionseffizienz eine hohe atmosphärische Verweildauer und können daher in quellferne Gebiete transportiert werden (Seinfeld und Pandis 2006). Die Partikel der Grobstaubmode ( $d_p > 1$  µm) werden

vorrangig primär durch mechanische Dispergierung gebildet und dominieren die Massenverteilung der troposphärischen Aerosolpartikel. Ihre atmosphärische Verweilzeit ist aufgrund der gravitationsbedingten Sedimentation sowie von Auswascheffekten meist nur von kurzer Dauer (Seinfeld und Pandis 2006).

Die anthropogenen und natürlichen Emissionsquellen der Aerosolpartikel unterscheiden sich teilweise sehr stark in ihrer zeitlichen und räumlichen Emissionsdynamik, ihren spezifischen Emissionsmustern sowie den dominierenden Bildungsprozessen der Aerosolpartikel. Tabelle 1 liefert einen für diese Arbeit aus der aktuellen Literatur zusammengestellten Überblick über die Emissionsraten der bedeutendsten natürlichen und anthropogenen Aerosolquellen.

**Tabelle 1:** Globale Emissionsraten für verschiedene natürlich und anthropogen gebildete Aerosolpartikeltypen.

	Aerosolpartikeltyp/Quelle	Emissionsrate ( $\text{Tg a}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	Referenz
<b>natürlich</b>	Meersalzaerosol	1.400 - 20.000	[1],[2],[3]
	marine POA	2 - 20	[1]
	Mineralstaub	900 - 4.000	[1], [2], [3]
	PBAP	15 - 1.000	[1], [2], [3], [4]
	POA aus Biomasseverbrennung	34,6	[5], [6]
	Ruß aus Biomasseverbrennung	3,3	[6]
	SOA aus BVOC Oxidation	2,5 - 380	[1], [3], [4],[5]
	Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) aus vulkanischen Quellen <sup>b</sup>	9 - 48	[2], [3]
	Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) aus biogenen Quellen	28 - 118	[3]
	<b>anthropogen</b>	Mineralstaub	0 - 600
Industriestaub		40 - 130	[2], [3]
POA		6,3 - 15,3	[1], [2], [7]
Verbrennung fossiler Rohstoffe		3,2	[5], [6]
Biomasseverbrennung		9,1	[5], [6]
Ruß		3,6 - 14	[1], [2], [3], [7]
Verbrennung fossiler Rohstoffe		3 - 6	[3], [6]
Biomasseverbrennung		1,6 - 7	[3], [6]
SOA		0,05 - 4	[3]
sekundäre Sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) aus $\text{SO}_2$		69 - 214	[2], [3]
<b>natürlich + anthropogen</b>	sekundäre Nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) aus $\text{NO}_x$	12 - 27	[3]
	sekundäres Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ )	33,6	[8]

<sup>a</sup>Die Emissionsraten ( $\text{Tg a}^{-1}$ ) der verschiedenen Partikeltypen geben die jeweiligen Spannen der in der Literatur gefundenen Werte wieder.

<sup>b</sup>Bei vulkanischen Emissionen wurden keine Aschen berücksichtigt aufgrund der kurzen atmosphärischen Verweilzeit der relativ großen Partikel ([2]).

[1] Boucher et al. (2013), [2] Ramanathan et al. (2001), [3] Andreae und Rosenfeld (2008), [4] Heald und Spracklen (2009), [5] Spracklen et al. (2011), [6] Kanakidou et al. (2005), [7] Lamarque et al. (2010), [8] Raes et al. (2000).

Die primären Partikelemissionen der natürlichen Aerosolquellen dominieren in der globalen Emissionsbilanz deutlich gegenüber den primären und sekundären Partikelemissionen aus anthropogenen Quellen. Insbesondere die Freisetzung von Meersalzaerosolen im Wesentlichen durch das Zerplatzen kleiner Luftbläschen in der Gischt der Wellenkämme (*Bubble bursting*) sowie die Aufwirbelung von Mineralstaub von Bodenoberflächen in ariden Gebieten tragen signifikant zur globalen Emissionsbilanz der weitgehend anorganischen Aerosolpartikel bei. Des Weiteren stellt die Freisetzung von primären biologischen Aerosolpartikeln (PBAP), also von Partikeln biogener Herkunft inklusive Mikroorganismen (Després et al. 2012), aufgrund ihres ganzjährigen Beitrags zur gesamten Aerosolmasse in der globalen Emissionsbilanz eine wichtige, jedoch bislang schlecht untersuchte und daher unsichere Quelle für organische Aerosolpartikel dar (Jaenicke 2005). Die hier genannten Dispergierungsaerosole (Meersalzaerosol, Mineralstaub, PBAP) sind vorwiegend in der Grobstaubmode zu finden. Ihre Emissionsdaten sind besonders sensitiv gegenüber dem gewählten oberen Cutoff der Messmethode und daher mit großen Unsicherheiten behaftet. Da die Partikelgröße mit der 3. Potenz in die Berechnung der Aerosolmasse eingeht, tragen die vorrangig mechanisch erzeugten Aerosolpartikel gegenüber den primären Aerosolpartikeln aus Verbrennungsprozessen sowie den sekundär gebildeten Partikeln, welche typischerweise Partikeldurchmesser  $d_p < 1 \mu\text{m}$  aufweisen, stärker zur globalen Massenbilanz bei.

Die anthropogenen primären Staubemissionen aus industriellen Prozessen, Bautätigkeiten und als Folge einer veränderten Landnutzung sind in der Grobstaubmode zu finden und größtenteils anorganisch. Dagegen werden die anthropogenen POA sowie Rußpartikel mit einem Durchmesser  $d_p < 1 \mu\text{m}$  hauptsächlich durch Verbrennungsprozesse in die Atmosphäre emittiert. Die Hauptquellen der anthropogenen organischen Aerosolemissionen wie Straßenverkehr und Wohnraumbeheizung (Calvo et al. 2013) wurden in vielen Studien untersucht (z. B. Dall'Osto et al. 2013; Schneider et al. 2008; Allan et al. 2010). Zusätzlich zu den Außenquellen tragen auch Innenraumquellen wie Kochaktivitäten signifikant zum urbanen Aerosol bei. In den ländlichen Regionen Indiens stellen die Emissionen der mit Biomasse befeuerten Öfen mit offenem Feuer, welche weit verbreitet zum Kochen verwendet werden, eine sehr bedeutende Quelle für anthropogene Rußpartikel und OA sowohl in Innenräumen als auch in der anthropogen beeinflussten Atmosphäre dar (Rehman et al. 2011). Auch in Europa können signifikante Kochemissionen im urbanen Aerosol nachgewiesen werden, wobei diese aufgrund der weitgehenden Nutzung von Mikrowellen-, Induktions-, Gas- und Elektroherden nicht auf die Verbrennung von Biomasse, sondern direkt auf die Erhitzung der Lebensmittel zurückzuführen sind. Crippa et al. (2013) und Mohr et al. (2012) bestimmten den mittleren Anteil der Kochemissionen an der Gesamtmasse des OA ( $d_p < 1 \mu\text{m}$ ) in zwei europäischen Großstädten mit 14,7 % bzw. 17 %. Der Massenanteil der partikelförmigen Zigarettenrauchemissionen im urbanen Aerosol ist mit 1 – 1,3 % für die Größenfraktion  $d_p < 2 \mu\text{m}$  (Rogge et al. 1994) vergleichsweise gering, jedoch kommt diesen Partikeln aufgrund ihrer nachgewiesenen mutagenen und toxischen Wirkung (Jones 1999) dennoch eine besondere Bedeutung zu. Für die Bewertung der Effekte von Aerosolpartikeln ist somit nicht die Emissionsbilanz alleine, sondern vor allem auch das spezifische Emissionsmuster der verschiedenen Aerosolquellen von Bedeutung. Die spezifischen Emissionsmuster zahlreicher kleinerer anthropogener Aerosolquellen sind bislang nicht oder wie bspw. Müllverbrennung (Maguhn et al. 2003) oder

spezifische industrielle Prozesse (Dall'Osto et al. 2012) nur unzureichend charakterisiert. Aus diesem Grund untersucht die vorliegende Studie neben den Emissionen innerhalb eines Fußballstadions während eines Sportereignisses (Unterkapitel 5.1) die Partikelemissionen durch verschiedene Bautätigkeiten (Unterkapitel 5.5), durch Feuerwerksaktivitäten (Unterkapitel 5.2), aus dem Bereich einer kommunalen Kläranlage (Unterkapitel 5.3) sowie eines landwirtschaftlichen Intensivtierhaltungsbetriebs (Unterkapitel 5.4). Eine detaillierte Beschreibung des jeweiligen Forschungsstands zu den untersuchten Aerosolquellen findet sich in den entsprechenden Unterkapiteln.

Die sekundär gebildeten partikelförmigen Sulfat-, Nitrat- und Ammoniumsalze stammen zu einem Großteil aus anthropogen emittierten Vorläufergasen. Bei den SOA dominiert global gesehen der aus natürlichen biogenen Quellen freigesetzte Anteil. Insbesondere in den stark besiedelten Industriezentren können jedoch die anthropogenen Emissionsquellen für die Bildung von SOA eine den natürlichen Quellen gleichbedeutende Stellung einnehmen (Spracklen et al. 2011; Kanakidou et al. 2005). Der relative Anteil der SOA an der Gesamtmasse der OA in der urbanen Atmosphäre weist mit etwa 20 – 70 % eine große Spannweite auf (Hayes et al. 2013; Docherty et al. 2008) und ist aufgrund der atmosphärischen Transformationsprozesse, denen die primär und sekundär gebildeten Aerosolkomponenten unterliegen (Robinson et al. 2007; Jimenez et al. 2009), mit einer hohen Unsicherheit behaftet (Boucher et al. 2013). Insbesondere in lokaler Nähe zur Aerosolquelle dominieren jedoch die primären Partikel, weshalb diese im Fokus der vorliegenden Arbeit stehen.

Sowohl die Bildungsprozesse der Aerosolpartikel (primär vs sekundär) als auch die Emissionsbilanzen und spezifischen Emissionsmuster, d. h. die chemische Zusammensetzung der Partikel, der verschiedenen natürlichen und anthropogenen Aerosolquellen werden in der Zukunft durch rückgekoppelte Klimaeffekte im Rahmen des Klimawandels sowie gesellschaftlicher Veränderungen beeinflusst und modifiziert. Ein Beispiel hierfür ist der Anstieg der Weltbevölkerung und damit einhergehend die Zunahme der Urbanisierung. Die zur Zeit verfügbaren auf Modellstudien basierenden Prognosen sind jedoch durch große Unsicherheiten und teils widersprüchliche Aussagen gekennzeichnet (Boucher et al. 2013).

## 2.2 Klima- und Gesundheitseffekte

Eine besondere Bedeutung haben Aerosolpartikel in den Atmosphärenwissenschaften wegen ihrer hohen Klimarelevanz. Die Beeinflussung des globalen Strahlungshaushalts durch die Streuung, Reflexion oder Absorption von Strahlung durch die Gesamtheit der atmosphärischen Aerosolpartikel (direkter Klimaeffekt) wirkt sich insgesamt kühlend auf das Erdklima aus (IPCC 2013). Ebenfalls beeinflussen Aerosolpartikel über ihre CCN- (engl. *cloud condensation nuclei*) und IN-Aktivität (engl. *ice nuclei*) die Wolkenbildung sowie die mikrophysikalischen und optischen Wolkeneigenschaften (indirekter Klimaeffekt), was ebenfalls einen kühlenden Effekt auf das Klima bewirkt (Pöschl 2005; Hoffmann et al. 2007). Die Quantifizierung des Beitrags der Aerosolpartikel zum Strahlungshaushalt der Erde ist jedoch nach wie vor mit großen Unsicherheiten behaftet (IPCC 2013).

In urbanen Räumen stehen dagegen häufig die direkten Interaktionen der Aerosolpartikel mit den Menschen im Blickfeld vieler Untersuchungen (Dockery 2009). Epidemiologische Studien

zeigen einen positiven Zusammenhang zwischen der durch Aerosolpartikel bedingten Luftverschmutzung und dem Auftreten kardiovaskulärer und respiratorischer Erkrankungen sowie einer signifikant verkürzten Lebenserwartung. Vereinzelt können direkt toxische Effekte von Aerosolpartikeln im menschlichen Organismus nachgewiesen werden (Dockery 2009; Kappos et al. 2004). Dabei ist die Abscheideeffizienz der Aerosolpartikel im respiratorischen System des Menschen eine Funktion des aerodynamischen Partikeldurchmessers. Während Feinstaub mit  $d_p < 2.5 \mu\text{m}$  generell lungengängig ist, stehen die ultrafeinen Aerosolpartikel ( $d_p < 0,1 \mu\text{m}$ ) im Verdacht, die Alveolarmembranen zu überwinden und in den Blutkreislauf einzudringen (Nel 2005). Bislang ist jedoch unklar, welche chemischen und physikalischen Eigenschaften die Gesundheitseffekte der Aerosolpartikel tatsächlich steuern (Pöschl 2005). Generell ist jedoch davon auszugehen, dass für Feinstaub kein Schwellenwert existiert, unterhalb dessen keine schädigenden und negativen Wirkungen zu erwarten sind (Helms und Heidt 2014; Kappos et al. 2004).

Sowohl die Klimaeffekte als auch die Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit werden stark von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Aerosolpartikel beeinflusst. Die Bewertung der aerosolbedingten Gesundheits- und Klimaeffekte erfordert ein umfassendes Verständnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Partikelemissionen und verdeutlicht insbesondere in dicht besiedelten urbanen Räumen die Notwendigkeit und Bedeutung der Identifizierung und Charakterisierung der relevanten Aerosolquellen.

### 3. Instrumentelle Aerosolanalytik

Die instrumentelle Aerosolanalytik hält zahlreiche online und offline Analysemethoden für die physikalische und chemische Untersuchung der Gas- und Partikelphase bereit. Da der Fokus dieser Arbeit auf den Aerosolpartikeln liegt, sollen die gasanalytischen Messverfahren hier nicht thematisiert und auf die entsprechende Literatur (z. B. Koppmann 2007) verwiesen werden. Stattdessen wird ein kurzer Überblick über einige wichtige Messverfahren der Partikelanalytik geboten sowie die wesentlichen Aspekte der offline und online Analytik genannt (Unterkapitel 3.1). Des Weiteren werden die Prinzipien des in dieser Arbeit verwendeten mobilen Aerosolforschungslabors (Unterkapitel 3.2), der Aerosolmassenspektrometrie (Unterkapitel 3.3) und der Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) (Unterkapitel 3.4) näher erläutert. Einen ausführlichen Überblick über weitere online und offline Messverfahren zur physikalischen und chemischen Charakterisierung von Aerosolpartikeln liefern Pratt und Prather (2011a, 2011b), Solomon et al. (2011), McMurry (2000) sowie Hoffmann et al. (2011).

#### 3.1 Überblick über online und offline Analyseverfahren in der Aerosolanalytik

Zur Untersuchung der chemischen, physikalischen und morphologischen Eigenschaften von Ensembleproben von Aerosolpartikeln sowie von Einzelpartikeln steht heute eine Vielzahl an Messverfahren mit individuellen analytischen Stärken zur Verfügung. Zusätzlich zum Einsatz einzelner Messverfahren lassen sich durch geeignete Kopplungstechniken verschiedene Analysensysteme kombinieren und somit breitere und detailliertere Informationen über die untersuchte Probe gewinnen (Hoffmann et al. 2011; Solomon et al. 2011). Die Auswahl der Methode hängt letztlich von der konkreten wissenschaftlichen Fragestellung ab. Nachfolgend soll kurz auf einige wichtige Messverfahren mit Fokus auf die chemische Charakterisierung von Aerosolpartikeln eingegangen werden. Für einen detaillierten und umfassenden Überblick über weitere Messverfahren – auch solche zur Untersuchung der physikalischen und morphologischen Eigenschaften von Aerosolpartikeln – wird daher auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen (z. B. Solomon et al. 2011; Fletcher et al. 2011; McMurry 2000).

Die Massenspektrometrie stellt aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit die dominierende Technik für die chemische Charakterisierung von Aerosolpartikeln dar und findet ihren Einsatz insbesondere in der Aufklärung der Molekülstruktur organischer Partikelbestandteile (Pratt und Prather 2011b; Hoffmann et al. 2011). Dabei werden die Aerosolpartikel nach Verdampfung ionisiert und entsprechend ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses ( $m/z$ ) aufgetrennt und detektiert (Pratt und Prather 2011a). Zu dieser Gruppe gehört das in dieser Arbeit verwendete Aerosolmassenspektrometer (AMS). Die verschiedenen spektroskopischen Messverfahren, die allgemein auf der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit der Partikelprobe beruhen, liefern häufig zur Massenspektrometrie komplementäre chemische Informationen über die Aerosolpartikel. Zu dieser Gruppe zählen u. a. neben der hier verwendeten Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) die Raman- und Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR), die als molekülspektroskopische Verfahren zur Strukturaufklärung organischer Partikelbestandteile verwendet werden (Russell et al. 2009a; Jung et al. 2014). Auch die Röntgenfluoreszenzanalyse sowie die instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) gehören zur Gruppe der spektroskopischen Messverfahren und finden ihren Einsatz zur

Elementanalyse der Partikelphase (Jung et al. 2014; Hoffmann et al. 2011). Einen umfassenden Überblick über die genannten sowie weitere spektroskopischen Messverfahren in der Aerosolanalytik liefern Solomon et al. (2011). Eine weitere wichtige Gruppe von Messverfahren in der instrumentellen Aerosolanalytik stellen die chromatographischen Trennmethode dar – vor allem die Gas (GC)-, Flüssigkeits (LC)- und Ionenchromatographie (IC). Sie ermöglichen durch die Auftrennung eines Stoffgemischs aus Analyten und Matrixbestandteilen eine Reduktion der stofflichen Komplexität der Probe (Lee und Allen 2012; Hoffmann et al. 2011). Insbesondere die Kopplung chromatographischer Trennmethode mit massenspektrometrischer Detektion findet bedingt durch die hohe Selektivität und Spezifität (Pratt und Prather 2011b) ihren Einsatz in der Identifizierung und Quantifizierung einzelner chemischer oder toxischer Markersubstanzen zur Quellenzuordnung (z. B. Coprostanol als Markersubstanz für abwasserbürtige Aerosolpartikel; Radke 2005).

Viele bewährte Analyseverfahren zur chemischen und physikalischen Charakterisierung von Aerosolpartikeln gehören zu den sogenannten offline Messmethoden (z. B. LC-MS, FTIR-Spektroskopie) und sind durch eine zeitlich wie räumlich von der Probenahme getrennte Analyse gekennzeichnet (Pöschl 2005). Heute stehen viele verschiedene Methoden der Probenahme für die offline Analytik zu Verfügung, wobei die Filtersammlung die am häufigsten eingesetzte Technik in den Atmosphärenwissenschaften darstellt (Hoffmann et al. 2011). Hierbei werden die Aerosolpartikel integral über einen bestimmten Größenbereich und Zeitraum mittels Filtersammlern auf festen Depositionssubstraten abgeschieden. An die Probenahme schließt sich die Aufbewahrung der Proben und gegebenenfalls je nach Art des ausgewählten Analyseverfahrens zusätzlich vor der eigentlichen chemischen Analyse eine Probenpräparation an (Raynor et al. 2011).

Die offline Messverfahren sind wegen des zeitlich entkoppelten mehrstufigen Analyseprozesses grundsätzlich anfällig für positive und negative Artefakte, d. h. Änderungen der Aerosolzusammensetzung aufgrund physikalischer Prozesse sowie chemischer Reaktionen (Hoffmann und Warnke 2007). Physikalische Artefakte umfassen die durch veränderte Druck- und Temperaturverhältnisse bedingte Änderung des Verteilungsgleichgewichts von insbesondere semiflüchtigen organischen und anorganischen Aerosolkomponenten zwischen der Gas- und Partikelphase sowie des Weiteren die Sorption von gasförmigen Bestandteilen des atmosphärischen Aerosols am Filtersubstrat. Chemische Artefakte dagegen beschreiben die Transformation der Aerosolprobe durch die chemische Reaktion von Aerosolbestandteilen - z.B. die Reaktion von Ozon mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK). Die hier beschriebenen Artefakte sind sowohl von den meteorologischen Bedingungen, der Wahl des Filtersubstrates, der Dauer der Probenahme (Vecchi et al. 2009) sowie von der Auswahl der zu analysierenden Zielsubstanz abhängig und können das Analyseergebnis signifikant verfälschen (Hoffmann und Warnke 2007). Auf Probenahmetechniken für die offline Analytik unter Verwendung verschiedener Filter und Gasabscheider zur Reduktion und Kompensation möglicher Artefakte soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen und auf die Literatur verwiesen werden (z.B. Turpin et al. 2000). Mögliche Verfälschungen des Analyseergebnisses können ebenfalls bei der für viele Messmethoden notwendigen Probenpräparation auftreten und sind meist in einer Diskriminierung der Partikelbestandteile begründet. In der Untersuchung von

Aerosolpartikeln mittels offline Methoden werden daher zunehmend aufschlussfreie Analysemethoden entwickelt und eingesetzt (z. B. Takegawa et al. 2013; Do et al. 2012).

Neben der Problematik möglicher unzureichend definierter Artefakte sowie der geringen Zeitaufklärung bedingen die offline Messverfahren häufig einen hohen analytischen Arbeitsaufwand (Lee und Allen 2012; McMurry 2000). Dafür bieten sie meist eine höhere Selektivität als vergleichbare online Messsysteme (Pratt und Prather 2011a).

In der instrumentellen Aerosolanalytik werden heute bevorzugt online Messverfahren verwendet (Solomon et al. 2011). Diese nutzen in der Regel kein Substrat zur Sammlung der Aerosolpartikel und sind wegen der zeitlich eng gekoppelten Probenahme und Analyse sowie der wegfallenden Probenlagerung und -präparation im Vergleich zu den offline Verfahren weniger anfällig für potentielle Artefakte. Darüber hinaus liefern sie meist zeitlich hochaufgelöste Ergebnisse und finden insbesondere in der Echtzeituntersuchung von kurzzeitigen Prozessen und Prozessdynamiken ihren Einsatz (Pratt und Prather 2011a; Hoffmann et al. 2011).

Aufgrund der Entwicklung neuer Probenahmetechniken werden zunehmend auch semi-kontinuierliche Messverfahren (Solomon et al. 2011) zur chemischen Charakterisierung von Aerosolpartikeln eingesetzt (z. B. PILS-IC; *Particle-into-liquid-sampler* gekoppelt mit Ionenchromatographie). Die Definition der Begrifflichkeiten *offline* und *online* ist somit für einige Messverfahren nicht eindeutig, sondern durch einen fließenden Übergang gekennzeichnet.

### 3.2 MoLa – das mobile Aerosolforschungslabor

Das mobile Aerosolforschungslabor (MoLa, Abb. 2) des Max-Planck-Instituts für Chemie stellt eine fahrzeugbasierte Messplattform zur Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften des troposphärischen Aerosols dar. Neben mobilen Messungen wie Kartierungsmessfahrten zur Beurteilung der räumlichen Luftqualität sowie quasi-Lagrange'sche Messungen zur Untersuchung von Verdünnungs- und Transformationsprozessen innerhalb eines bestimmten Luftpakets (von der Weiden-Reinmüller et al. 2014) kann MoLa ebenfalls für stationäre Messungen zur Charakterisierung des Hintergrundaerosols (Diesch et al. 2012) oder zur Charakterisierung spezifischer Aerosolemissionen (Diesch et al. 2013) eingesetzt werden. Eine detaillierte Beschreibung der Einrichtungen sowie Einsatzgebiete des mobilen Messlabors finden sich in Drewnick et al. (2012a).



Abbildung 2: Mobiles Aerosolforschungslabor (MoLa) des Max-Planck-Instituts für Chemie, Mainz. (Foto: P. Faber)

#### 3.2.1 Instrumentelle und logistische Ausstattung

Um sowohl Informationen über die chemischen als auch physikalischen Eigenschaften des vor allem in urbanen Zentren komplex zusammengesetzten Aerosols zu erhalten, ist MoLa mit einer Vielzahl an online Messgeräten ausgestattet (Tab. 2 und 3). Der Schwerpunkt des mobilen Messlabors liegt auf der Charakterisierung der Partikelphase des Aerosols.

Da sich die Verteilung der Aerosolpartikelgrößen in der Troposphäre meist über mehrere Größenordnungen erstreckt, werden parallel verschiedene Messgeräte eingesetzt. Diese Geräte analysieren die optischen oder aerodynamischen Eigenschaften der Aerosolpartikel oder die Mobilität der Partikel innerhalb eines elektrischen Felds und decken einen breiten Partikeldurchmesserbereich (5,6 nm – 32  $\mu\text{m}$ ) ab.

**Tabelle 2:** Messinstrumente zur Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Aerosolpartikeln mit dem mobilen Aerosolforschungslabor (modifiziert nach Drewnick et al. 2012a; von der Weiden-Reinmüller 2012).

Partikelmessgeräte				
Messinstrument	Messgröße	Messprinzip	Größenbereich	Nachweisgrenze
<b>AMS<sup>a</sup></b>	Größenaufgelöste ( $d_{va}$ ) <sup>7</sup> chemische Zusammensetzung	Massenspektrometrische Detektion nach thermischer Verdampfung und Elektronenstoßionisation	40 nm – 600 nm	Org: 0.06 $\mu\text{g m}^{-3}$ NO <sub>3</sub> : 0.01 $\mu\text{g m}^{-3}$ SO <sub>4</sub> : 0.01 $\mu\text{g m}^{-3}$ NH <sub>4</sub> : 0.02 $\mu\text{g m}^{-3}$ Chl: 0.02 $\mu\text{g m}^{-3}$
<b>MAAP<sup>b</sup></b>	Massenkonzentration des elementaren Kohlenstoffs (EBC)	Optische Messung (670 nm); Kombination aus Reflektometer- methode und Transmissionsmessung	10 nm – 1 $\mu\text{m}$	< 0.1 $\mu\text{g m}^{-3}$ Unsicherheit: 12 % (Lack et al. 2014)
<b>PAS<sup>c</sup></b>	Massenkonzentration oberflächengebundener PAK	Photoelektrische Messung nach Ionisation mit UV-Licht (222 nm)	10 nm – 1 $\mu\text{m}$	1 ng m <sup>-3</sup>
<b>CPC<sup>d</sup></b>	Partikelanzahlkonzentration	Optische Streulichtmessung nach kondensationsbedingtem Anwachsen der Partikel	2.5 nm – 1 $\mu\text{m}$	k. A.
<b>FMPS<sup>e</sup></b>	Partikelgrößenverteilung ( $d_{mob}$ ) <sup>7</sup>	Bestimmung der elektrischen Mobilität	5.6 nm – 560 nm	k. A.
<b>OPC<sup>f</sup></b>	Partikelgrößenverteilung ( $d_{opt}$ ) <sup>7</sup>	Optische Detektion der Lichtstreuung	0.25 $\mu\text{m}$ – 32 $\mu\text{m}$	k. A.
<b>APS<sup>g</sup></b>	Partikelgrößenverteilung ( $d_{ae}$ ) <sup>7</sup>	Aerodynamisches Verhalten (Messung der Flugzeit)	0.5 $\mu\text{m}$ – 20 $\mu\text{m}$	k. A.
<b>UV-APS<sup>h</sup></b>	Partikelgrößenverteilung ( $d_{ae}$ ) <sup>7</sup> , Fluoreszenz der Partikel	Aerodynamisches Verhalten (Messung der Flugzeit); Fluoreszenzspektroskopie (355 nm)	0.5 $\mu\text{m}$ – 20 $\mu\text{m}$	k. A.
<b>EDM<sup>i</sup></b>	Partikelmassenkonzentration (PM <sub>1</sub> , PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>10</sub> )	Berechnung auf Basis der optischen Detektion der Lichtstreuung unter Annahme empirischer Modelle	0.25 $\mu\text{m}$ – 10 $\mu\text{m}$	Unsicherheit: 5 %

Die Berechnung der Nachweisgrenze der AMS-Spezies erfolgte entsprechend der von Drewnick et al. (2009) vorgestellten Methode anhand des Datensatzes der Klärwerksmessung (Unterabschnitt 5.3.4.3).

<sup>a</sup>HR-ToF-AMS, Aerosol Mass Spectrometer, Aerodyne Res., Inc, USA. <sup>b</sup>Multi-Angle Absorption Photometer, Thermo Electron Corp., USA. <sup>c</sup>Photoelektrischer Aerosol Sensor EcoChem PAS 2000, Ansyco, Deutschland. <sup>d</sup>Condensation Particle Counter Model 3786, TSI, Inc., USA. <sup>e</sup>Fast Mobility Particle Sizer Spectrometer Model 3091, TSI, Inc., USA. <sup>f</sup>Optical Particle Counter Model 1.109, Grimm Aerosoltechnik, Deutschland. <sup>g</sup>Aerodynamic Particle Sizer Spectrometer Model 3321, TSI, Inc., USA. <sup>h</sup>Ultraviolet Aerodynamic Particle Sizer Spectrometer Model 3314, TSI, Inc., USA. <sup>i</sup>Environmental Dust Monitor EDM180, Grimm Aerosoltechnik, Deutschland.

Neben der Anzahlkonzentration der Aerosolpartikel wird die Partikelmassenkonzentration (PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> und PM<sub>10</sub>) auf Basis des optischen Partikeldurchmessers, der Partikelanzahl je Größenkanal und empirischer Annahmen mathematisch bestimmt. Die chemische Charakterisierung der Aerosolpartikel beschränkt sich auf die PM<sub>1</sub>-Fraktion. Neben der Bestimmung der Aerosolkomponenten (Organik »Org«, Sulfat »SO<sub>4</sub>«, Nitrat »NO<sub>3</sub>«, Ammonium »NH<sub>4</sub>«, Chlorid »Chl«) mittels Aerosolmassenspektrometrie (Unterkapitel 3.3) werden zusätzlich die Massenkonzentration an Ruß (engl. *black carbon*, BC)<sup>8</sup> sowie die Konzentration oberflächengebundener polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) bestimmt. In Ergänzung zur Messung der

<sup>7</sup> Nicht-sphärische Partikel werden über ihren Äquivalentdurchmesser beschrieben, d.h. durch den Durchmesser eines entsprechenden sphärischen Partikels, das sich unter den gegebenen Bedingungen exakt gleich verhalten würde. Die Bestimmung des Partikeldurchmessers ist damit abhängig von der Wahl der Messmethode. Im Hochvakuum des AMS wird der im Bereich der molekularen Strömung gemessene Partikeldurchmesser als vakuum-aerodynamischer Durchmesser ( $d_{va}$ ) bezeichnet. Davon abzugrenzen sind der elektrische Mobilitätsdurchmesser ( $d_{mob}$ ) sowie der optische ( $d_{opt}$ ) und aerodynamische ( $d_{ae}$ ) Durchmesser. Siehe auch DeCarlo et al. (2004).

<sup>8</sup> Eine einheitliche und eindeutige Definition des Begriffs *Ruß* existiert nicht (Bond et al. 2013). Die Spezifizierung *Black Carbon (BC)* ist operationell definiert und bezeichnet die C-haltige Partikelmasse, welche mit Hilfe von optischen Absorptionsmessmethoden bestimmt wurde. Im Falle einer optischen Absorptionsmessung, wie sie in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurde (Tab. 2), ist die gemessene Rußkonzentration korrekterweise als *Equivalent Black Carbon (EBC)* zu kennzeichnen (Petzold et al. 2013). Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die Begriffe *Ruß* und *BC* im Sinne von *EBC* bedeutungsgleich verwendet.

chemischen und physikalischen Eigenschaften der Aerosolpartikel werden die Konzentrationen einiger atmosphärischer Spurengase ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) sowie meteorologische Parameter und Fahrzeugdaten aufgezeichnet (Tab. 3).

**Tabelle 3:** Messinstrumente zur Untersuchung ausgewählter atmosphärischer Spurengase sowie zur Erfassung der meteorologischen Bedingungen und von Fahrzeugdaten mit dem mobilen Aerosolforschungslabor (modifiziert nach Drewnick et al. 2012a; von der Weiden-Reinmüller 2012).

Weitere Messeinrichtungen				
Messinstrument	Messgröße	Messprinzip	Größenbereich	Nachweisgrenze
<b>Airpointer<sup>j</sup></b>	Volumenmischungs- -verhältnis von $\text{O}_3$ , $\text{SO}_2$ , $\text{CO}$ , $\text{NO}_x$ , $\text{NO}$ , $\text{NO}_2$ in der Gasphase	UV-Absorption, UV- Fluoreszenz, IR-Absorption, Chemilumineszenz		$\text{O}_3$ : < 1.0 ppbv $\text{SO}_2$ : < 1.0 ppbv $\text{CO}$ : < 0.2 ppmv $\text{NO}_x$ : < 1.0 ppbv
<b>LICOR<sup>k</sup></b>	Volumenmischungs- -verhältnis von $\text{CO}_2$ und $\text{H}_2\text{O}$ in der Gasphase	IR-Absorption		$\text{CO}_2$ : < 1 ppmv $\text{H}_2\text{O}$ : < 10 ppmv
<b>Wetterstation<sup>l</sup></b>	Windgeschwindig- keit/-richtung, Temperatur, Luftdruck, relative Luftfeuchte, Niederschlags- intensität	Ultraschallmessung (basierend auf Dopplereffekt), kapazitive und resistive Messungen, akustische Detektion		Genauigkeit: Windgeschw.: $0,3 \text{ m s}^{-1}$ Windrichtung: $3^\circ$ Temperatur: $0,3^\circ \text{C}$ Rel. Feuchte: 3 % Luftdruck: 0.5 hPa Niederschlag: 5 %
<b>Pyranometer<sup>m</sup></b>	Strahlungs- intensität	Thermoelektrischer Effekt		Genauigkeit: 10 %
<b>GPS<sup>n</sup></b>	Position und Geschwindigkeit des Fahrzeugs	Laufzeitmessung von Satellitensignalen		k. A.
<b>Filtersammler<sup>o</sup></b>	Sammlung der Aerosol- partikelfractionen $\text{PM}_1$ und $\text{PM}_{2,5}$	Größenselektiver Zyklonabscheider	< $1 \mu\text{m}$ bzw. < $2,5 \mu\text{m}$	k. A.

<sup>j</sup>AirPointer, Recordum Messtechnik GmbH, Österreich. <sup>k</sup>LI840, Licor, USA. <sup>l</sup>WXT520, Vaisala, Finnland. <sup>m</sup>CMP3, Campbell Scientific, Inc., England. <sup>n</sup>Garmin, GPSmap 278, Garmin Ltd., USA. <sup>o</sup>Zyklonabscheider: Rupprecht & Patashnick Co., Inc., USA; Filtersammler: Eigenbau MPIC.

Ergänzend zu dem von Drewnick et al. (2012a) beschriebenen Aufbau wurde in der vorliegenden Arbeit ein Filtersammler zur parallelen Sammlung der Aerosolfractionen  $\text{PM}_1$  und  $\text{PM}_{2,5}$  für eine nachgeschaltete offline Analyse mittels FTIR-Spektroskopie (Unterkapitel 3.4) sowie ein aerodynamisches Ultraviolett-Partikelgrößenpektrometer (UV-APS) zur Echtzeitmessung vitaler Mikroorganismen innerhalb der Gruppe der PBAP eingesetzt. Das Messprinzip des UV-APS basiert auf der Detektion größen aufgelöster Streulicht- und Fluoreszenzintensitäten von Aerosolpartikeln im Wellenlängenbereich von 420 – 575 nm nach Anregung mit Licht der Exzitationswellenlänge  $355 \text{ nm}^9$  (Agranovski et al. 2003). Sofern die Daten des UV-APS in die

<sup>9</sup> Die Exzitationswellenlänge von 355 nm dient zur Anregung der im Stoffwechselsystem lebender Zellen befindlichen Pyridinnukleotide in ihrer reduzierten Form (NAD(P)H) und Riboflavin. Mögliche Interferenzen durch die Fluoreszenzemissionen weiterer Biomoleküle sowie anderer, nicht-lebender Aerosolpartikel im Detektionswellenlängenbereich von 420 – 575 nm aufgrund einer Primärfluoreszenz wurden ausführlich beschrieben von Pöhlker et al. (2012), Agranovski et al. (2003) sowie Huffman et al. (2012).

Charakterisierung einer Emissionsquelle mit einbezogen wurden, erfolgte ihre Auswertung auf Basis der von Huffman et al. (2010 und 2012) beschriebenen Methoden. Die fluoreszierenden biologischen Aerosolpartikel (FBAP) wurden zur Vermeidung möglicher Interferenzen mit fluoreszierenden nicht-biogenen Partikeln im Submikrometerbereich lediglich in einem Größenbereich  $d_{ae} > 1 \mu\text{m}$  bestimmt. Zwar können auch in diesem Größenbereich Interferenzen durch die Fluoreszenz bestimmter Bestandteile des Mineralstaubs auftreten, jedoch sind die hierdurch verursachten Fluoreszenzsignale im Vergleich zu solchen biogener Partikel sehr schwach. Die Amplituden der gemessenen Fluoreszenzsignale können generell nicht für eine quantitative Auswertung herangezogen werden, weshalb das Fluoreszenzsignal in der vorliegenden Studie lediglich zur qualitativen Klassifizierung der Partikel in FBAP bzw. nicht-FBAP genutzt wurde. Da nicht alle PBAP mittels UV-APS detektiert werden können, stellen die in dieser Studie dargestellten Anzahlkonzentrationen der FBAP grundsätzlich die untere Grenze der Konzentration der PBAP dar (Huffman et al. 2012).

Das in dieser Studie eingesetzte mobile Aerosolforschungslabor ermöglicht die Probenahme des Aerosols über zwei verschiedene Einlasssysteme. Während der bis in eine Höhe von 10 m erweiterbare Dacheinlass für stationäre Messungen genutzt wird, wird der Fronteinlass über der Fahrerkabine primär zu mobilen Messungen eingesetzt. Das gesamte Aerosoleinlasssystem ist für möglichst geringe Partikelverluste (negative Artefakte) durch Sedimentations-, Impaktions- und Diffusionsprozesse optimiert. Die auf Grundlage der Abmessungen des Einlasssystems (Anhang: Abb. A-1) bestimmten jeweiligen größenabhängigen Partikelverluste für die verschiedenen Messgeräte sind gut bekannt und liegen über den für die Messungen relevanten Größenbereich unter 10 % (Drewnick et al. 2012a; von der Weiden et al. 2009). Für viele atmosphärisch relevante Prozesse werden die Daten mit hoher zeitlicher Auflösung von 1 s (z. B. Airpointer) bis 1 min (z. B. AMS) in Echtzeit und kontinuierlich ausgegeben, so dass dynamische Emissionscharakteristika, wie sie bevorzugt in der Nähe zu anthropogenen Emissionsquellen auftreten, untersucht werden können. Die zeitlich hoch aufgelösten Messungen ermöglichen die Zuordnung der Daten zur Emissionsquelle und zum Hintergrundaerosol, was bei wechselnden Windrichtungen und einer hierdurch verursachten alternierenden Advektion von unbeeinflusstem Hintergrundaerosol und der Emissionswolke von großer Bedeutung ist. Neben einer hohen räumlichen Auflösung im Zuge mobiler Messfahrten ergibt sich aufgrund des mobilen Messaufbaus und der damit verbundenen Möglichkeit des schnellen und kurzfristigen Standortwechsels auch eine hohe räumliche Flexibilität bei stationären Messungen. Damit eignet sich das mobile Messlabor besonders gut zur Beprobung von anthropogenen Emissionsquellen, da der Messstandort in Abhängigkeit der dominierenden Anströmungsrichtung für eine Emissionsmessung angepasst werden kann.

### 3.2.2 Datenaufbereitung und -auswertung

Der folgende Abschnitt benennt nur die für alle Messungen gültigen Aspekte der Datenaufnahme und -aufbereitung. Kampagnenspezifische Aspekte wie bspw. der Versuchsaufbau oder angewandte Auswerteverfahren sind den entsprechenden Beschreibungen im jeweiligen Unterkapitel zu entnehmen. Die Datenaufnahme der in MoLa implementierten Messgeräte erfolgte über die von Drewnick et al. (2012a) beschriebene Software. Alle Daten wurden entsprechend der spezifischen Verweilzeiten des beprobtes Luftpakets im verwendeten

Einlasssystem bis zur Erreichung der jeweiligen Messgeräte auf eine einheitliche Zeitachse angepasst. Dies ist sowohl bei Außenluftmessungen in der Nähe von Emissionsquellen aufgrund der durch Windwechsel und Verdünnungseffekte bedingten stark schwankenden Partikel- und Gaskonzentrationen als auch bei hoch dynamischen Emissionsquellen unabdingbar für eine korrekte Charakterisierung der Emissionsmuster und die quantitative Bestimmung von Emissionsfaktoren. Die gerätespezifischen Verweilzeiten lagen generell in einem Bereich von 2 – 36 s. Für die Bestimmung von Emissionsfaktoren (Unterkapitel 5.1 und 5.4) und Emissionsverhältnissen (Unterkapitel 5.2, 5.3 und 5.5) wurden die gemessenen Volumenmischungsverhältnisse der Spurengase in Abhängigkeit der Lufttemperatur, des Luftdrucks sowie ihrer jeweiligen Molekulargewichte in Massenkonzentrationen überführt. Grundsätzlich beziehen sich alle in der vorliegenden Studie beschriebenen Zeitangaben auf die jeweilige Ortszeit.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die mittels EDM bestimmten Partikelmassenkonzentrationen ( $PM_1$ ,  $PM_{2.5}$  und  $PM_{10}$ ) in lokaler Nähe zur Aerosolquelle fehlerhaft sein können. Die Berechnung der Partikelmassenkonzentrationen durch den EDM basiert auf einer optischen Klassifizierung der Partikel in einem Größenbereich von 0,25 bis 32  $\mu\text{m}$  ( $d_{\text{opt}}$ ) mit einem weiteren virtuellen Kanal  $< 0,25 \mu\text{m}$ , der durch Extrapolation der Daten bestimmt wird. Die Berechnung der Partikelmassenkonzentrationen aus der gemessenen Größenverteilung erfolgt schließlich unter Berücksichtigung der Temperatur und relativen Luftfeuchte unter der Annahme sphärischer Partikel einer definierten Dichte durch die Verwendung empirischer Berechnungsfaktoren, die über die Korrelation ermittelter Größenverteilungen mit gravimetrischen Vergleichsmessungen bestimmt wurden. Die Auswertung der EDM-Daten ist grob fehlerhaft, wenn eine ungewöhnlich große Anzahl kleiner Partikel ( $d_{\text{opt}} < 0,25 \mu\text{m}$ ) signifikant zur Gesamtmasse der Aerosolpartikel einer Emissionswolke beiträgt. Ebenso führen Abweichungen der angenommenen von der tatsächlichen Partikeldichte zu einer fehlerhaften Bestimmung der PM-Massenkonzentrationen. In der vorliegenden Arbeit wurden in solchen Fällen die Partikelmassenkonzentrationen für die Fraktionen  $PM_1$ ,  $PM_{2.5}$  und  $PM_{10}$  auf Basis der Größenverteilungsmessungen mittels FMPS und OPC bestimmt. Diese beiden Messgeräte decken gemeinsam einen Größenbereich von etwa 0,0056 – 32  $\mu\text{m}$  ab und erfassen im Gegensatz zum EDM auch die kleineren Aerosolpartikel der Nukleationsmode sowie der Akkumulationsmode. Da die mittels FMPS und OPC generierten Daten jedoch auf unterschiedlichen Messmethoden basieren (Tab 2), lassen sich die beiden Größenverteilungen nicht ohne Weiteres miteinander vergleichen. Zwar kann der optische Partikeldurchmesser ( $d_{\text{opt}}$ ) bei Kenntnis des wellenlängenabhängigen Brechungsindex der Aerosolpartikel in den elektrischen Mobilitätsdurchmesser ( $d_{\text{mob}}$ ) umgerechnet werden (DeCarlo et al. 2004), jedoch liegen bei der Charakterisierung ungewöhnlicher Aerosolquellen häufig keine Angaben über die optischen Eigenschaften der beprobten Aerosolpartikel vor. Unter der Annahme, dass beide Größenverteilungsmessgeräte zwar in der größen aufgelösten Partikelanzahlkonzentration übereinstimmen, sich allerdings bezüglich des gemessenen Partikeldurchmessers aufgrund der unterschiedlichen zu Grunde liegenden Messmethoden teilweise deutlich unterscheiden, wurden zur Bestimmung der Partikelmassenkonzentrationen in der vorliegenden Studie die OPC-Daten ( $dN \text{ dlog}D_p^{-1}$ ) entlang ihrer Partikelgrößenkalibrierung verschoben und mit den FMPS-Daten ( $dN \text{ dlog}D_p^{-1}$ ) im Überschneidungsbereich zur Deckung gebracht. Die Berechnung der

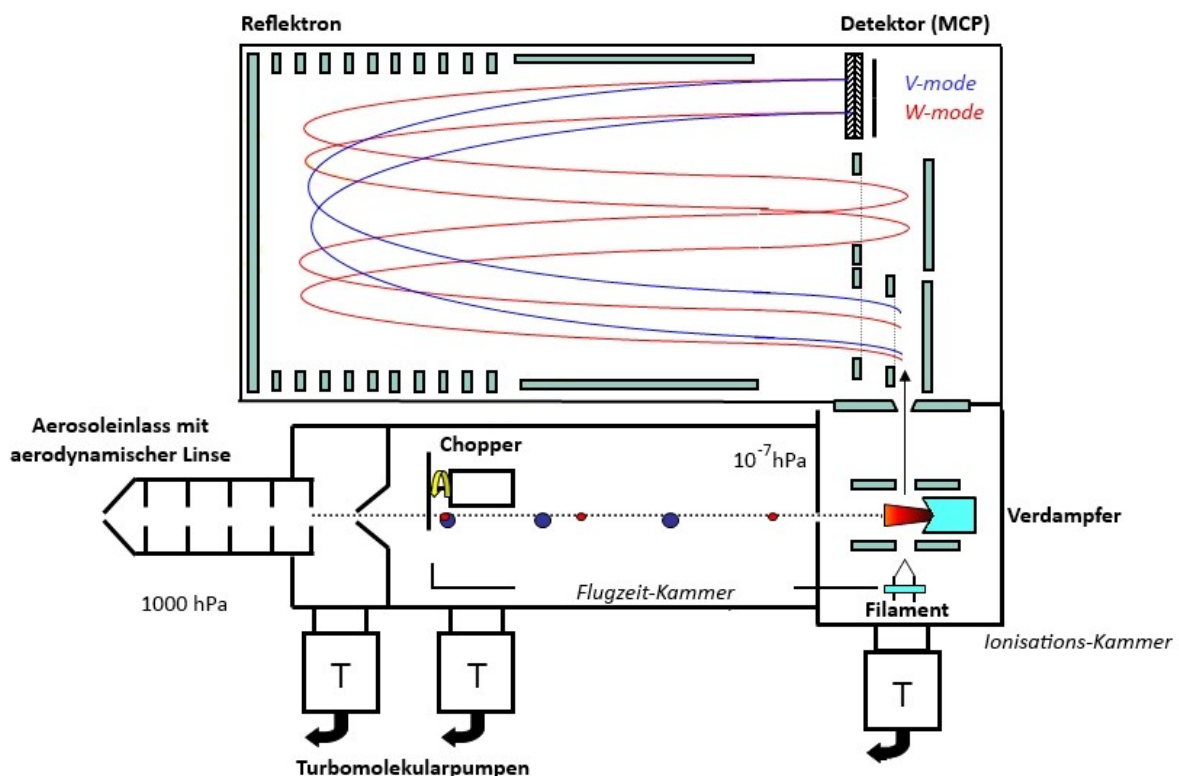
Partikelmassenkonzentration erfolgte unter der Annahme sphärischer Partikel und einer über den gesamten Größenbereich konstanten Dichte. Für typischerweise in der Atmosphäre gemessene Aerosolpartikel wird die mittlere Dichte häufig aus den AMS-Daten sowie der mittleren Massenkonzentration von BC berechnet (Freutel 2012). Dies ist allerdings nur möglich, falls die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Aerosolpartikel nahezu quantitativ erfolgt und korrekt ist, was für die in dieser Studie untersuchten Partikelemissionen häufig nicht der Fall war. Auf mögliche Ursachen, die eine korrekte quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Aerosolpartikel mittels AMS beeinträchtigen, wird detailliert in Abschnitt 4.1.2 eingegangen. Sofern nicht explizit erwähnt, wurde für die Bestimmung der  $PM_1/PM_{10}$ - bzw.  $PM_{2.5}/PM_{10}$ -Verhältnisse für die Dichte der Aerosolpartikel vereinfachend ein Wert von  $1 \text{ g cm}^{-3}$  angenommen. Die Korrektur der größenabhängigen Partikelverluste im Einlasssystem erfolgte für den Partikelgrößenbereich  $d_p < 10 \text{ }\mu\text{m}$ . Dabei wurden lediglich Partikelverluste bis zu einem Wert von maximal 90 % korrigiert. Datenpunkte, für die Partikelverluste von über 90 % bestimmt wurden, wurden in der Auswertung nicht berücksichtigt.

### 3.3 Aerosolmassenspektrometrie

Zur massenspektrometrischen online Untersuchung von Aerosolpartikeln steht ein breites Feld an Ensemble- sowie Einzelpartikelmassenspektrometern zu Verfügung, die sich hinsichtlich ihres Aufbaus bezüglich des Aerosoleinlasses, der Verdampfung und Ionisierung des Partikelmaterials sowie der Massendetektion teilweise deutlich unterscheiden. In der vorliegenden Arbeit wird das Aerosolmassenspektrometer (AMS) der Firma Aerodyne (Jayne et al. 2000) verwendet, welches das am häufigsten eingesetzte massenspektrometrische online Messsystem zur Untersuchung der größen aufgelösten chemischen Zusammensetzung von atmosphärischen Aerosolpartikeln darstellt (Pratt und Prather 2011a). Mit einer Zeitauflösung von in der Regel 1 min ist es für viele Anwendungsfragen als kontinuierliches Echtzeit-Messsystem zu verstehen.

#### 3.3.1 Apparative und methodische Grundlagen der Analysemethode

Das in dieser Arbeit verwendete hochauflösende Flugzeit-Aerosolmassenspektrometer (HR-ToF-AMS) wurde ausführlich von DeCarlo et al. (2006) beschrieben. In diesem Abschnitt werden daher ausschließlich die Grundlagen des Messverfahrens sowie die für diese Studie relevanten Aspekte genannt.



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung des Aufbaus des in der vorliegenden Studie verwendeten hochauflösenden Flugzeit-Aerosolmassenspektrometers (HR-ToF-AMS). (Quelle: modifiziert nach Zorn 2009)

Die Aerosolpartikel werden über eine kritische Düse sowie eine aerodynamische Linse in die Hochvakuumkammer des AMS überführt, fokussiert und in Abhängigkeit ihrer Massenträgheit beschleunigt (Abb. 3). Ein Skimmer dient zur Abtrennung der Gasphase vom Partikelstrom. Im AMS wird auf diese Weise eine Anreicherung der Aerosolpartikel gegenüber der Gasphase um

den Faktor  $10^6 - 10^7$  erzielt. Die Transmission des gesamten Einlasssystems liegt für einen Größenbereich von 40 bis 600 nm vakuum-aerodynamischer Durchmesser ( $d_{va}$ ) bei nahezu 100 % und ist vergleichbar mit den üblichen Cutoffs ( $d_{50} = 1 \mu\text{m}$ ) anderer Messgeräte (Hings 2006). Die fokussierten Partikel passieren die Flugzeitkammer und werden schließlich in der Ionisationskammer durch ein Wolfram-Heizelement thermisch verdampft (i.d.R. bei 600 °C) und in der Gasphase mittels Elektronenstoßionisation (EI) ionisiert (70 eV). Die EI bietet mit ihrer effizienten Ionenausbeute bei gleichzeitig hoher Reproduzierbarkeit der Ionisierung die Grundlage für eine quantitative Messung. Bedingt durch die gewählte Verdampfungs- und Ionisationsmethode ist das AMS primär für die Analyse der typischen Partikelbestandteile des atmosphären Aerosols im Submikrometerbereich geeignet, während Substanzen wie Seesalz und Mineralstaub standardmäßig nicht quantitativ detektiert werden. Im Anschluss an die Ionisation werden die positiven Ionen im Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-MS) mit orthogonaler Ionenextraktion hinsichtlich ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses ( $m/z$ ) getrennt und mittels eines Sekundärelektronenvervielfachers (Mikrokanalplatten, MCP) detektiert. Die massenspektrometrische Detektion erfolgt entweder unter Verwendung eines Reflektrons im V-Modus oder durch Zuschaltung eines zweiten Reflektrons im W-Modus. Im W-Modus besitzt das AMS aufgrund der verlängerten Flugbahn der Ionen eine erhöhte Massenauflösung ( $R = m/\Delta m$ : 2100 (V-Modus) bzw. 4300 (W-Modus) für  $m/z$  200), weist jedoch eine im Vergleich zum V-Modus etwa um den Faktor 10 geringere Sensitivität auf und erfordert deshalb für Messungen unter typischen atmosphärischen Bedingungen meist längere Signalmittelungszeiten (DeCarlo et al. 2006). Sofern nicht ausdrücklich erwähnt, wurden alle AMS-Messungen in der vorliegenden Studie im V-Modus mit einer Verdampfer-Temperatur von etwa 600 °C sowie einer Ionisationsenergie von 70 eV durchgeführt.

Durch die variable Stellung des Choppers kann das AMS in zwei Messmodi betrieben werden. Der MS-Modus dient der Bestimmung der mittleren Ensemble-Massenspektren, er liefert jedoch keine größen aufgelösten Informationen über die chemische Zusammensetzung des Aerosols. Hierbei wechselt der Chopper mit einem Duty Cycle von 50 %<sup>10</sup> alternierend zwischen zwei Positionen. Für die Bestimmung des instrumentellen Hintergrundsignals des AMS (*closed*-Signal) wird der Partikelstrahl durch den Chopper blockiert, während der Partikelstrahl zur Messung des Gesamtsignals (*open*-Signal) die Ionisationsregion ungehindert erreichen kann. Aus der Differenz des *open*- und *closed*-Signals wird im Zuge der quantitativen Auswertung der Beitrag des Partikelsignals (*diff*-Signal) berechnet. Da die Messung des instrumentellen Hintergrundsignals zeitlich versetzt zur *open*-Messung erfolgt, ergeben sich mögliche Probleme für die Auswertung von Aerosolbestandteilen, die nicht quantitativ, d. h. schlagartig innerhalb eines Bruchteils der *open*-Zyklusdauer verdampfen. Der Einfluss der Dauer des Chopper-Zyklus auf die Auswertung der Massenspektren bei langsam verdampfenden Substanzen wird detailliert in Unterkapitel 4.1 diskutiert.

Die Bestimmung größen aufgelöster Massenspektren im PToF-Modus basiert auf der Messung der Flugzeit der einzelnen Partikel, welche die Flugzeitkammer hinter dem Chopper mit einer größenabhängigen Geschwindigkeit passieren. Der Chopper unterteilt den Partikelstrahl mittels zwei Schlitzöffnungen in definierte Partikelpakete und bestimmt die Startzeit der

---

<sup>10</sup> Die Zeit der Chopperbewegung zum Wechsel zwischen den beiden Positionen (*open*, *closed*) ist hier nicht mit berücksichtigt (Hings 2006).

Flugzeitmessung. Im Gegensatz zum MS-Modus besitzen die PToF-Messungen lediglich einen Duty Cycle von  $\sim 1\%$  (Hings 2006), wodurch die Messsignale bei geringen Aerosolmassenkonzentrationen stark verrauscht sein können. Außerdem bewirken langsam verdampfende Substanzen im PToF-Modus eine Verbreiterung der Größenverteilung sowie Verschiebung des Maximums der Größenverteilung (Hings 2006), was zu einer großen Unsicherheit der Ergebnisse führt.

### 3.3.2 Quantitative Auswertung

Die Grundlagen der quantitativen Aerosolmassenspektrometrie wurden umfassend beschrieben von Canagaratna et al. (2007). Die Massenkonzentration einer Aerosolspezies  $s$  ( $C_s$  in  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) kann bei Kenntnis der relativen Ionisationseffizienz der Spezies  $s$  ( $RIE_s$ ) (Alfarra et al. 2004) basierend auf einer einzelnen Kalibration für die Ionisationseffizienz von Nitrat ( $IE_{NO_3}$ ) für jedes Partikelsignal (als Summe der Ionenintensitäten  $\sum_i I_{s,i}$  über alle relevanten Fragmente  $i$ ) berechnet werden (Canagaratna et al. 2007):

$$C_s = \frac{\sum_i I_{s,i} \cdot MW_{NO_3} \cdot AB_{corr} \cdot 10^{12}}{CE_s \cdot RIE_s \cdot IE_{NO_3} \cdot N_A \cdot Q} \quad (\mu\text{g m}^{-3})$$

mit  $C_s$ : Massenkonzentration der Aerosolspezies  $s$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ );  $\sum_i I_{s,i}$ : Summe der Ionenintensitäten  $I$  (Hz) der Spezies  $s$  über alle Fragmentationen  $i$ ;  $IE_{NO_3}$ : Ionisationseffizienz von  $\text{NO}_3^-$ ;  $MW_{NO_3}$ : Molekulargewicht von  $\text{NO}_3^-$  ( $62 \text{ g mol}^{-1}$ );  $RIE_s$ : Ionisationseffizienz der Spezies  $s$  im Verhältnis zu  $IE_{NO_3}$ ;  $N_A$ : Avogadro-Konstante ( $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ );  $Q$ : Einlassflussrate ( $1,30 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ );  $AB_{corr}$ : Airbeam-Korrektur-Faktor;  $CE$ : Sammeleffizienz der Partikel (engl. *collection efficiency*,  $CE$ );  $10^{12}$ : Faktor zur Konvertierung der Einheiten von  $\text{g cm}^{-3}$  in  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

Die Masselinie  $m/z$  28 (*Airbeam*), welche hauptsächlich durch das  $\text{N}_2^+$ -Signal der Luft verursacht wird, dient als interner Standard. Die Airbeam-Korrektur basiert auf der Annahme, dass das Verhältnis von  $IE_{NO_3}$  zu Airbeam-Signal zwischen zwei Kalibrierungen des AMS konstant ist (Canagaratna et al. 2007). Sie berücksichtigt auf diese Weise Schwankungen und Veränderungen des *Single Ion* (SI)-Werts<sup>11</sup> in Folge einer Veränderung der MCP-Verstärkung oder des Einlassflusses (Hings 2006). Mittels des CE-Werts lassen sich mögliche Partikelverluste im Einlasssystem des AMS und in der aerodynamischen Linse aufgrund einer schlechten Fokussierung von unregelmäßig geformten Partikeln sowie Partikelverluste in Folge des Abprallens von der Verdampfer-Oberfläche (*Bounce-off*) korrigieren (Huffman et al. 2005). Für die Messungen von troposphärischem Aerosol wird meist ein empirisch bestimmter CE-Wert von 0,5 verwendet (Drewnick et al. 2004). Neuere Ansätze verweisen auf leicht verbesserte quantitative Ergebnisse bei Verwendung eines durch die chemische Zusammensetzung sowie die Partikelgröße parametrisierten CE-Wertes (Middlebrook et al. 2012).

Die Kalibrierung des  $IE_{NO_3}$ -Wertes mittels grössenselektierter  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Partikel ( $d_{\text{mob}} = 350 \text{ nm}$ ) sowie die *Single Ion* (SI)-Kalibration wurden entsprechend der Standardprozedur (Hings 2006) vor allen Messungen erneuert. Ebenfalls wurde einmalig zu Beginn der Studie eine PToF-Kalibration durchgeführt. Die Auswertung der Massenkonzentrationen und Größenverteilungen der verschiedenen AMS-Spezies sowie die Elementaranalyse der organischen Aerosolfraktion

<sup>11</sup> Der SI-Wert beschreibt die detektierte Signalfäche für ein einzelnes Ion (in bits·ns) (Hings 2006).

(Aiken et al. 2007) erfolgte mit den Softwares SQUIRREL (Vers. 1.15H - 1.55D), PIKA (Vers. 1.10H - 1.14D) und APES light (Vers. 1.05)<sup>12</sup>. Der Fehler durch das Anfitten der einzelnen Fragmentionen im Rahmen der Auswertung (*PIKA-Fehler*) wurde mit 10 % abgeschätzt. Die Ergebnisse der Elementaranalyse der organischen Aerosolfraction zeigen bei Betrieb des AMS im V-Modus mit Ausnahme des N:C-Verhältnisses generell eine gute Übereinstimmung mit den Resultaten unter Verwendung des höher auflösenden W-Modus (Sun et al. 2011). Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten größtenteils auf AMS-Messungen im V-Modus basierenden N:C-Verhältnisse sind bedingt durch die großen Unsicherheiten (Sun et al. 2011) lediglich halbquantitativ zu verstehen. Die von Canagaratna et al. (2015) veröffentlichte Überarbeitung des Algorithmus zur Berechnung des O:C- und H:C-Verhältnisses der organischen Aerosolfraction korrigiert die bei Verwendung der Methode von Aiken et al. (2007) auftretende systematische Unterschätzung des O:C-Verhältnisses. Die vorliegende Arbeit implementiert die Methode von Canagaratna et al. (2015) jedoch noch nicht.

Zu Beginn jeder Messreihe wurde partikelfreie Luft (High-Efficiency Particulate Air (HEPA)-Filter) analysiert, um mögliche Hintergrundeffekte zu korrigieren. Die quantitative Auswertung der verschiedenen Aerosolspezies erfolgte unter Verwendung eines konstanten CE-Wertes von 0,5. Während die RIE-Werte für Organik (1.4) und Nitrat (1.1) analog früherer Messungen (von der Weiden-Reinmüller 2012) verwendet wurden, wurden die RIE-Werte für Ammonium (3.9), Sulfat (1.4) und Chlorid (1.8) in Labormessungen entsprechend der in Canagaratna et al. (2007) beschriebenen Methode für die Substanzen  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bestimmt. Die Gesamtunsicherheit der Massenbestimmung als Summe aller Aerosolspezies wird insbesondere durch die Unsicherheit des CE-Werts sowie die Unsicherheiten der substanzspezifischen RIE-Werte bestimmt und liegt bei etwa 30 % (Bahreini et al. 2009).

Die Generierung von Referenzmassenspektren unter wohl definierten Laborbedingungen erfolgte entweder durch die direkte Analyse der durch die Referenzmaterialien freigesetzten Aerosolpartikel oder durch Vernebelung einer wässrigen Lösung der jeweiligen als Reinsubstanz vorliegenden Chemikalie. Hierzu wurden die in Reinstwasser (18 M $\Omega$ -cm bei 25 °C, Elga Purelab UHQ II, Veolia Water Technologies, Frankreich) angesetzten Lösungen mit Hilfe eines druckgeregelten Zerstäubers (Constant Output Atomizer Model 3076, TSI, Inc., USA) in die Partikelphase überführt und die Partikel nach anschließender Passage durch zwei mit Silikagel (Silica Gel Orange, 1-3 mm, Carl Roth GmbH & Co, Deutschland) gefüllte Diffusionstrockener in das AMS eingeleitet und analysiert. Die relative Feuchte im Einlasssystem des AMS bei Zerstäubung wässriger Standardlösungen liegt unter Verwendung des oben beschriebenen Aufbaus bei Raumtemperatur typischerweise unter 15 %.

### 3.3.3 Limitierungen der Analysemethode

Das AMS ist durch die Verdampfungs- und Ionisationsmethode primär für eine quantitative Untersuchung der nicht-refraktären Aerosolkomponenten im Größenbereich  $d_p < 1 \mu\text{m}$  (NR-PM<sub>1</sub>) und somit für eine Analyse der typischen Bestandteile des kontinentalen troposphärischen Aerosols (Organik,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) geeignet (Allan et al. 2004). Die operationelle Definition der *Refraktarität* von Partikelbestandteilen hängt für die Analyse mittels AMS

<sup>12</sup> Der Download der verschiedenen Softwares ist möglich unter <http://cires.colorado.edu/jimenez-group/ToFAMSResources/ToFSoftware/index.html> (Stand: 19.08.2014).

entscheidend von den gewählten Messbedingungen – insbesondere der Verdampfer-Temperatur – ab. Der Begriff *nicht-refraktär* beschreibt hier die Eigenschaft von Partikelbestandteilen, unter der gewählten Verdampfer-Temperatur (i.d.R. 600 °C) des AMS innerhalb eines Bruchteils einer *open*-Messung zu verdampfen. *Nicht-refraktäre* Substanzen liefern daher meist nur sehr geringe bis keine signifikanten Signale während der *closed*-Messung (Messung des Instrumentenhintergrunds). Dagegen können *refraktäre* Substanzen aufgrund ihres geringen Dampfdrucks mit dem AMS grundsätzlich nicht verdampft sowie ionisiert und folglich nicht detektiert werden. Als *semi-refraktäre* Partikelbestandteile werden nachfolgend solche Substanzen bezeichnet, die zwar grundsätzlich im AMS verdampfen, deren Verdampfungsdauer die Dauer einer *open*-Messung jedoch deutlich überschreitet. Semi-refraktäre Substanzen weisen entsprechend signifikante Signale im *closed*-Spektrum auf.

Die refraktären und semi-refraktären Aerosolkomponenten wie beispielsweise Seesalz, Mineralstaub oder einzelne Metallverbindungen werden daher aufgrund ihres besonderen Verhaltens bei Messungen im MS- und PToF-Modus (s. o.) standardmäßig nicht in eine quantitative Auswertung mit einbezogen und lediglich vereinzelt beschrieben (Ovadnevaite et al. 2012; Salcedo et al. 2010). Diese Limitierung der Messmethode zeigt sich vor allem bei der Analyse spezifischer Partikelemissionen in lokaler Nähe zur Aerosolquelle. Eine umfassende und systematische Untersuchung zur quantitativen Analyse schwer verdampfbarer Substanzen mit dem AMS existiert bislang nicht. Eine detaillierte Diskussion dieser Problematik findet sich in Unterkapitel 4.1. Die Analyse der refraktären Aerosolkomponenten, welche im AMS nicht verdampfbar sind, erfordert dagegen grundsätzlich den Einsatz eines komplementären online Analyseverfahrens wie etwa der Laser-Ablations-Aerosolmassenspektrometrie (Kamphus et al. 2008) oder filterbasierter offline Messverfahren (Vecchi et al. 2008).

Die IE-Werte und damit auch die RIE-Werte verschiedener Substanzen berücksichtigen implizit die Verdampfungs-, Ionisations- und Detektionseffizienz im AMS (Ovadnevaite et al. 2012). Da die Verdampfungs- und Detektionseffizienz für nicht-refraktäre Substanzen nahezu konstant ist, sind Unterschiede in den RIE-Werten verschiedener nicht-refraktärer Partikelbestandteile allein auf die Unterschiede in ihren Ionisationseffizienzen zurückzuführen. Die RIE-Werte langsam verdampfender semi-refraktärer Aerosolspezies (z.B. NaCl) berücksichtigen implizit zusätzlich die gegenüber den nicht-refraktären Substanzen veränderte Verdampfungseffizienz (Ovadnevaite et al. 2012) und sind spezifisch für die jeweilige chemische Verbindung (Salcedo et al. 2010). Weicht das zu untersuchende Aerosol in chemischer Hinsicht deutlich von der typischen Zusammensetzung des troposphärischen Aerosols ab, ergeben sich daher aufgrund veränderter RIE-Werte große Unsicherheiten und Fehler in der quantitativen Auswertung der Standard-Aerosolspezies. Darüber hinaus kann auch der mittlere RIE-Wert der vorrangig nicht-refraktären organischen Aerosolfraktion aufgrund einer veränderten molekularen Zusammensetzung signifikant vom empirisch gefundenen Wert abweichen (Jimenez et al. 2003).

Eine weitere Limitierung des AMS betrifft die Dekonvolution der komplex zusammengesetzten organischen Partikelbestandteile, welche in Folge des Verdampfungs- und Ionisationsprozesses des AMS einer thermischen Dekomposition und einer starken Fragmentierung unterliegen. Die AMS-Massenspektren zeigen im Vergleich zu solchen, die bei Verwendung einer softeren Ionisationstechnik (z.B. VUV; vakuum-ultraviolette Strahlung) generiert werden, eine signifikante

substanzklassenabhängige Häufung der Signale bei kleinen  $m/z$  (Alfarra 2004). Zusätzlich bewirken am Verdampfer stattfindende Oxidationsreaktionen der organischen Aerosolfraktion mit Luftsauerstoff (Schott 2008), Dehydratisierungs- und Decarboxylierungsreaktionen ein vermehrtes Auftreten oxidiert Fragmenten, was sich im Vergleich mit anderen Messtechniken wie der FTIR-Spektroskopie in erhöhten O:C-Verhältnissen (Verhältnis von Sauerstoff zu organischem Kohlenstoff) der organischen AMS-Massenspektren widerspiegelt (Canagaratna et al. 2015). Im Gegensatz zu einzelnen organischen Verbindungen können teilweise lediglich organische Stoffgruppen (z. B. PAK) anhand bestimmter Massenlinien identifiziert werden (Dzepina et al. 2007). Um dennoch die zeitliche Dynamik unterschiedlicher Partikelemissionen, welche in urbanen Zentren durch die Präsenz verschiedenartiger Emissionsquellen komplex überprägt vorliegen, zu identifizieren (Lanz et al. 2007; Mohr et al. 2012) oder um verschiedene Oxidationszustände innerhalb der organischen Aerosolfraktion als Folge einer atmosphärischen Prozessierung zu unterscheiden (Sun et al. 2011), wird häufig das von Paatero und Tapper (1994) entwickelte mathematische Verfahren der Positiven Matrix Faktorisierung (PMF) angewendet.

### 3.3.4 Mathematische Auswerteverfahren: Positive Matrix Faktorisierung

Das Rezeptormodell PMF ist eine Abwandlung der multivariaten Faktorenanalyse mit der Restriktion, dass die extrahierten Faktoren keine negativen Werte annehmen dürfen, da negative Faktoren für atmosphärenchemische Fragestellungen physikalisch nicht sinnvoll und daher irrelevant sind. PMF beruht als bilineares Modell auf dem Prinzip der Massenerhaltung und setzt konservative Faktoren voraus. Mittels PMF werden aus dem Gesamtdatensatz der organischen Aerosolfraktion verschiedene Faktoren extrahiert, die jeweils durch ein konstantes Massenspektrum und eine zeitlich variierende Massenkonzentration gekennzeichnet sind. Der Algorithmus zielt auf eine Minimierung der Residuen in den Massenspektren und Zeitreihen der Massenkonzentrationen der tatsächlichen Messdaten und der Summe der extrahierten Faktoren ab (siehe hierzu Ulbrich et al. 2009). Alle PMF-Lösungen sind mathematisch gleichwertig. Sie müssen jedoch nicht zwangsläufig physikalisch sinnvoll sein. Die Bewertung der Faktoren umfasst daher neben dem Abgleich ihrer Massenspektren mit Referenzmassenspektren bekannter Substanzen oder Aerosolpopulationen auch den Zeitreihen-Vergleich der Faktorkonzentrationen mit denen unabhängiger Markersubstanzen (Lanz et al. 2007). PMF wird insbesondere für die Auftrennung der organischen Aerosolfraktion genutzt, sie findet aber ebenso Anwendung für die Quellenzuordnung anorganischer Aerosolkomponenten (Vecchi et al. 2008; Sun et al. 2012). Die vorliegende Studie verwendet in Anlehnung an Docherty et al. (2008) jeweils kombinierte Eingangsdatensätze aus HR-Daten ( $m/z$  12 - 120) und Daten mit Einheitsmassenauflösung (UMR,  $m/z$  121 - 300). Während die PMF-Analyse der Daten der Stadionmessung (Unterkapitel 5.1) auf die organische Fraktion beschränkt war, wurden im Zuge der Auswertung der Messungen im Stall eines Legehennenbetriebs (Unterkapitel 5.4) zusätzlich die anorganischen Aerosolspezies (Nitrat, Sulphat, Ammonium und Chlorid) in die PMF-Analyse mit einbezogen.

Die Aufbereitung beider Datensätze vor und während der PMF-Analyse erfolgte in gleicher Weise. Die für die PMF-Analyse notwendigen Eingangsdatenmatrizen sowie die dazugehörigen Fehlermatrizen für die HR- und UMR-Daten wurden entsprechend der von DeCarlo et al. (2010) und Ulbrich et al. (2009) beschriebenen Vorgaben erstellt. Negative Werte in den Eingangsdaten

wurden grundsätzlich auf 0 gesetzt (DeCarlo et al. 2010). Auch wurden ausschließlich die Hauptisotope eines Fragmentions für die PMF-Analyse berücksichtigt (Mohr et al. 2012). Signale mit einem schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR, engl. *signal-to-noise ratio*)  $< 0,2$  wurden vor der PMF-Analyse aus dem Datensatz entfernt. Signale mit  $0,2 < \text{SNR} \leq 2$  wurden um den Faktor 2 abgewichtet. Dies bedeutet, dass die Fehlermatrix der betroffenen Massenlinien mit einem Faktor von 2 multipliziert wurde für eine weniger ausgeprägte Berücksichtigung stark verrauschter Signale in der PMF-Analyse. Da die Signalintensitäten für die Fragmentionen  $\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$  und  $\text{CO}^+$  lediglich aufgrund der in PIKA hinterlegten empirischen Fragmentierungstabelle aus dem gemessenen Signal für  $\text{CO}_2^+$  berechnet werden und daher das Signal für  $\text{CO}_2^+$  in der Datenmatrix implizit mehrfach berücksichtigt ist, wurden die zuvor genannten Fragmentionen sowie  $\text{CO}_2^+$  in der Eingangsdatenmatrix ebenfalls abgewichtet (DeCarlo et al. 2010). Die PMF-Analyse der aufgearbeiteten Eingangsdatenmatrizen sowie der dazugehörigen Fehlermatrizen wurden mit dem PMF Evaluation Toolkit (PET)<sup>13</sup> Vers. 2.06 (Ulbrich et al. 2009) durchgeführt. Hierzu wurden stets die Lösungen für eine unterschiedliche Anzahl an Faktoren (1-7) sowie für unterschiedliche Einstellungen des Rotationsparameters *fPeak* (-1 bis +1;  $\Delta=0.1$ ) hinsichtlich ihrer physikalischen Interpretierbarkeit bewertet.

Die Unsicherheit einer gewählten PMF-Lösung kann durch die Variation des Startwertes (*seed*) des Algorithmus charakterisiert werden. Diese gibt Auskunft darüber, wie robust eine bestimmte PMF-Lösung hinsichtlich der potentiellen Identifizierung lokaler Minima im Lösungsraum, die nicht dem globalen Minimum entsprechen, in Abhängigkeit des Startwertes des mathematischen Algorithmus ist. Hier wurde der *seed*-Parameter im Intervall 0 bis 50 mit einer Schrittweite von 1 variiert. Zusätzlich zur Unsicherheit durch die Variation des Startwertes muss der Einfluss der Rotation der extrahierten Faktoren (*fPeak*) auf das PMF-Ergebnis berücksichtigt werden. Die Unsicherheitsbetrachtung der PMF-Analyseergebnisse erfolgte sowohl für die Massenspektren als auch die Zeitreihen der extrahierten Faktoren, wobei lediglich die physikalisch sinnvoll interpretierbaren Lösungen berücksichtigt wurden (Zhang et al. 2011). Die Unsicherheiten ergeben sich aus der Standardabweichung ( $1 \sigma$ ) der Ergebnisse. Eine detaillierte Beschreibung der Berechnungsvorschrift zur Quantifizierung der mittleren relativen Unsicherheiten der Massenspektren ( $\Delta_{MS}$ ) sowie der mittleren relativen Unsicherheit der Zeitreihen ( $\Delta_{TS}$ ) für die extrahierten Faktoren findet sich in von der Weiden-Reinmüller (2012) und Freutel (2012):

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

- n: Gesamtanzahl der berücksichtigten Massenlinien bzw. Zeitschritte  
 $\bar{x}_{p,i}$ : Mittelwert für eine Massenlinie bzw. einen Zeitschritt  
 $\sigma_{p,i}$ : Standardabweichung für eine Massenlinie bzw. einen Zeitschritt

<sup>13</sup> Download möglich unter [http://cires.colorado.edu/jimenez-group/wiki/index.php/PMF-AMS\\_Analysis\\_Guide#PMF\\_Evaluation\\_Tool\\_Software](http://cires.colorado.edu/jimenez-group/wiki/index.php/PMF-AMS_Analysis_Guide#PMF_Evaluation_Tool_Software) (Stand: 20.08.2014).

### 3.4 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) ist eine schnelle, variable und zerstörungsfreie Messmethode zur Bestimmung der organischen funktionellen Gruppen in Umweltproben. Sie findet ihren Einsatz in atmosphärenchemischen Fragestellungen sowohl als online Messverfahren für die Untersuchung von Spurengasen (Burling et al. 2010) als auch als offline Analyseverfahren für die chemische Charakterisierung von Aerosolpartikeln auf Filtersubstraten (Russell et al. 2009a). Da die FTIR-Spektroskopie als *Non-Target*-Analyseverfahren analog zur Aerosolmassenspektrometrie die organische Aerosolfraction als Ganzes untersucht, ergänzen sich die Ergebnisse beider Messverfahren sehr gut und tragen zu einem besseren Verständnis der chemischen Charakteristika der organischen Aerosolkomponenten bei (Russell et al. 2009a). Die FTIR-Spektren können aufgrund ihrer spezifischen Merkmale ergänzend zur PMF-Analyse der AMS-Ergebnisse zur Quellenzuordnung herangezogen werden (Russell et al. 2011).

#### 3.4.1 Apparative und methodische Grundlagen der Analyseverfahren

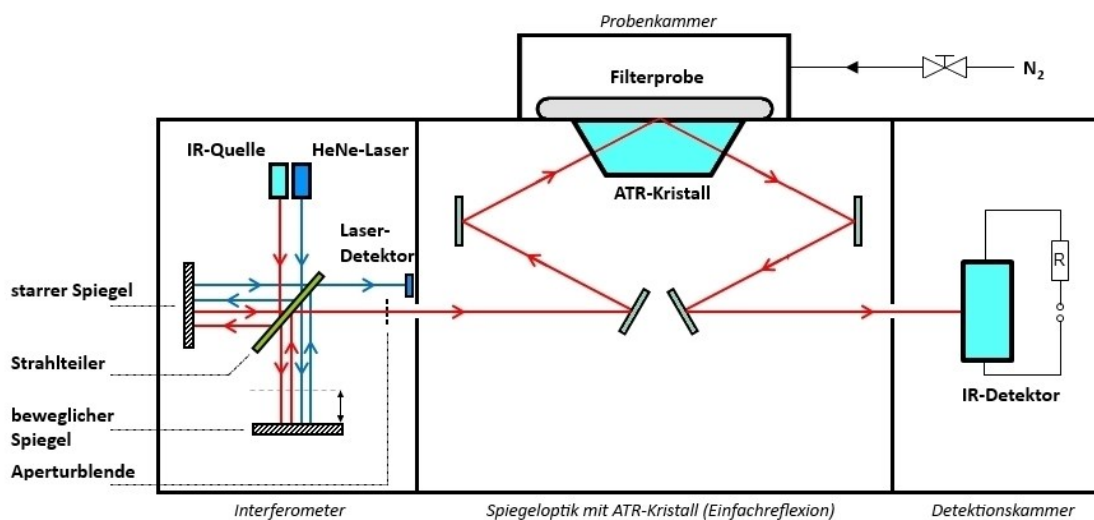
Die FTIR-Spektroskopie beruht auf der Absorption von elektromagnetischer Strahlung im Infrarot (IR)-Wellenzahlbereich<sup>14</sup> von 12.500 bis 10  $\text{cm}^{-1}$  durch verschiedene Moleküle oder Molekülgruppen in Folge der Anregung von Molekülschwingungen und -rotationen. Die Schwingungs- und Rotationsübergänge sind gequantelt. Die Absorption der elektromagnetischen Strahlung durch das Molekül erfolgt daher nur, falls die Energie der einfallenden Strahlung mit der strukturabhängigen zur Anregung von Schwingungs- bzw. Rotationszuständen des Moleküls notwendigen Energie übereinstimmt. Generell sind nur solche Moleküle bzw. Molekülgruppen IR-aktiv, die durch die Schwingungs- oder Rotationsbewegung eine periodische Änderung des Betrags oder der Richtung ihres Dipolmoments erfahren (Günzler und Gremlich 2003). Die elektromagnetische Strahlung zur Anregung der reinen Rotationszustände befindet sich im Mikrowellenbereich. Da die Strahlung der zur Anregung der für die Analyse funktioneller Gruppen wichtigen Schwingungszustände dagegen im mittleren Infrarot (MIR) liegt, beschränkt sich die FTIR-Spektroskopie häufig auf den Wellenzahlbereich von 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ . Neben den Molekülschwingungen, die in Valenz-( $\nu$ ) und Deformationsschwingungen ( $\delta$ ) untergliedert werden können, lassen sich im MIR ebenfalls die niederenergetischeren Molekülrotationen anregen, so dass man ein komplexes Rotations-Schwingungs-Spektrum erhält (Skoog et al. 2013)<sup>15</sup>. Im Gruppenfrequenz-Bereich (4000 – 1500  $\text{cm}^{-1}$ ) weisen die Schwingungsübergänge der funktionellen Gruppen von organischen Molekülen charakteristische Absorptionsbanden auf, welche weitgehend unabhängig von ihrer chemischen Umgebung sind. Leichte Verschiebungen der Absorptionsbanden durch sterische, mesomere oder induktive Effekte sowie intra- und intermolekulare Wechselwirkungen können zur näheren Differenzierung der funktionellen

<sup>14</sup> Die Wellenzahl ( $\tilde{\nu}$ ) findet als reziproker Wert der Wellenlänge ( $\nu$ ) in der IR-Spektroskopie häufig Verwendung, da die Wellenzahl linear proportional zur Frequenz und somit aufgrund der Beziehung  $E = h \cdot \nu$  auch zur Energie der elektromagnetischen Strahlung ist (Günzler und Gremlich 2003):  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^7 = \frac{\nu}{c} \cdot 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .  
mit  $\lambda$ : Wellenlänge in nm;  $\nu$ : Frequenz in Hz;  $c$ : Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ( $2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ );  $E$ : Energie in J;  $h$ : Planck'sches Wirkungsquantum ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ );  $10^7$  bzw.  $10^{-1}$ : Faktoren zur Konvertierung der Einheiten.

<sup>15</sup> Die Feinstruktur der Rotationsschwingungen ist nur für gasförmige Moleküle stark ausgeprägt. Im flüssigen oder festen Zustand, wie er für Aerosolpartikel relevant ist, zeigt sich das Rotationsschwingungsspektrum eines Moleküls als Folge der starken intramolekularen Wechselwirkungen lediglich als Kontinuum (Skoog et al. 2013).

Gruppen herangezogen werden. Der Fingerprint-Bereich ( $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) umfasst die Absorptionen aufgrund der Schwingungswechselwirkung aller im Molekül enthaltenen Gruppen und ist sehr bandenreich. Die genaue Lage und Intensität der Banden ist hochspezifisch für die molekulare Struktur einer Reinsubstanz, weshalb der Fingerprint-Bereich meist zur Substanzidentifizierung genutzt wird (Günzler und Gremlich 2003). Für die Auswertung komplex zusammengesetzter Umweltproben ist er bedingt durch die starken Bandenüberlagerungen jedoch von untergeordneter Bedeutung. Auf eine graphische Darstellung des Fingerprint-Bereichs wird daher in dieser Arbeit zu Gunsten der Übersichtlichkeit der FTIR-Spektren verzichtet. Generell können mittels IR-Spektroskopie neben organischen Substanzen auch anorganische Verbindungen nachgewiesen werden, die einen kovalenten Charakter aufweisen und IR-aktiv sind (z.B. Metall-Komplexe, Salze anorganischer Oxosäuren, Ammoniumsalze).

In der IR-Spektroskopie haben die FTIR-Spektrometer in den letzten Jahren die dispersiven Geräte, die eine spektrale Zerlegung des Emissionsspektrums zur Untersuchung der wellenzahl-abhängigen Absorption einer Probe nutzen, aufgrund ihrer kürzeren Analysedauer sowie einer höheren Empfindlichkeit zunehmend verdrängt. In diesem Abschnitt soll daher näher auf die FTIR-Spektrometrie eingegangen werden mit besonderer Berücksichtigung der Ausstattung des in dieser Arbeit verwendeten Bruker Tensor27 FTIR-Spektrometers mit einer A225/Q Platinum ATR-Einheit und einem LN-MCT-Detektor (Bruker Optik GmbH, Deutschland; Abb. 4).



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung des in der vorliegenden Studie verwendeten FTIR-Spektrometers mit ATR-Einheit. (Quelle: eigene Darstellung)

Als Strahlungsquelle im Spektralbereich des mittleren Infrarots wurde ein Globar aus Siliciumcarbid eingesetzt, der bei einer Temperatur von etwa 1500 K eine breitbandige Strahlung emittiert. Die in der FTIR-Spektroskopie eingesetzten thermischen Strahler zeigen ein ähnliches spektrales Verhalten wie ein Planck'scher Strahler, jedoch mit einer bei gleicher Temperaturanregung verminderten Emissivität. Die spektrale Zerlegung der IR-Strahlung erfolgt in FTIR-Spektrometern über ein Interferometer, dessen Aufbau grundsätzlich auf den Prinzipien des Michelson-Interferometers basiert. Dabei trifft die breitbandige IR-Strahlung auf einen Strahlteiler, der aus einem IR-transparenten Substrat (KBr) mit einer aufgedampften Reflexionsschicht aus Germanium (50 % Transmission) besteht. Hier erfolgt die Aufteilung in

zwei gleich intensive Teilstrahlen, wobei ein Teilstrahl auf einen fest montierten Spiegel, der andere auf einen beweglichen Spiegel trifft. Bei der anschließenden Zusammenführung der beiden Strahlhälften auf dem Strahlteiler ergibt sich in Abhängigkeit von der optischen Weglängendifferenz eine Interferenz der beiden Teilstrahlen. Eine konstruktive Interferenz für eine bestimmte Wellenlänge tritt nur dann auf, wenn die Weglängendifferenz ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  ist. Der Vorteil der FTIR-Spektroskopie zu den dispersiven Spektroskopie-Verfahren liegt somit in der simultanen Erfassung des gesamten Frequenzbereichs des IR-Emissionsspektrums im Detektionssystem. Die Bestimmung der optischen Weglängendifferenz erfolgt über einen HeNe-Referenzlaser ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ). Hierbei wird die Interferenz der monochromatischen Strahlung in Abhängigkeit der Spiegelbewegung am Laser-Detektor bestimmt. Die maximale optische Wegdifferenz beeinflusst die Auflösung des FTIR-Spektrometers. Die durch die Spiegelbewegung modulierte IR-Strahlung verlässt das Interferometer und tritt in den Probenraum ein. Die Aperturblende im optischen Strahlengang dient der Anpassung der Signalamplitude des Interferogramms. Die Einstellung der Aperturblende (hier: 0,5 mm) beeinflusst das Signal-zu-Rausch-Verhältnis und die spektrale Auflösung. Die Rauschamplitude des Interferogramms ist umgekehrt proportional zur spektralen Auflösung und verbessert sich mit der Quadratwurzel der Anzahl der Scans (Signalmittelung). Alle Messungen wurden in einem Wellenzahlbereich von  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  durchgeführt und umfassten jeweils 35 Scans.

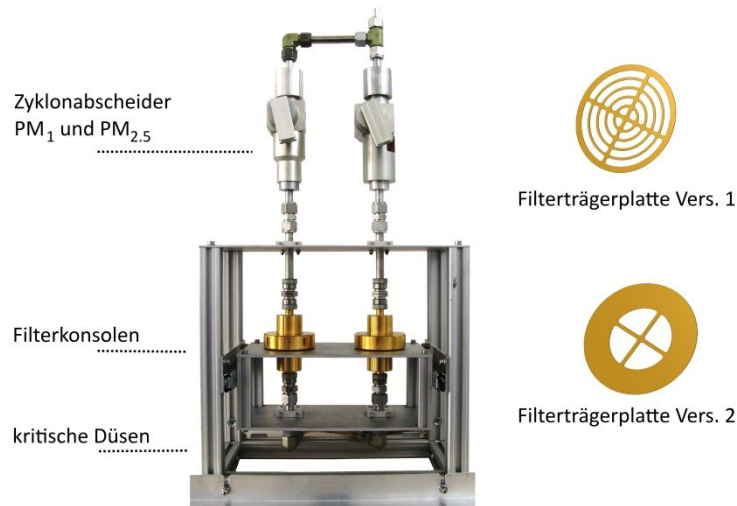
Für die Analyse der Proben im Rahmen der FTIR-Spektroskopie können neben der Transmissionsmessung im Durchstrahlverfahren auch Reflexionstechniken wie die ATR-Technik (abgeschwächte Totalreflexion, engl. *Attenuated Total Reflection*) oder die Diffuse Reflexion (DRIFTS – engl. *Diffuse Reflection IR Fourier Transform Spectroscopy*) verwendet werden. Einen Überblick über die verschiedenen Messtechniken liefern Günzler und Gremlich (2003). An dieser Stelle soll die in der vorliegenden Arbeit verwendete ATR-Technik näher beschrieben werden. Die im ATR-Kristall (Diamant) mit im Vergleich zur Probe höherer optischer Dichte in Totalreflexion geführte IR-Strahlung bildet an der Grenzfläche zum optisch dünneren Probenmaterial eine evaneszente Welle aus. Die Amplitude der evaneszenten Welle, deren Eindringtiefe von der Wellenlänge der Strahlung, des Einfallwinkels sowie vom Brechungsindex der Probe abhängt, klingt mit zunehmendem Abstand vom Reflexionselement exponentiell ab. Eine Anpressvorrichtung gewährleistet den bestmöglichen Kontakt zwischen Probe und ATR-Kristall (Günzler und Gremlich 2003). Die Messungen der vorliegenden Untersuchung wurden unter Verwendung der Einfachreflexion durchgeführt. Bei einem IR-Strahlungsquerschnitt von 1,5 mm wurde pro Messpunkt eine Filterfläche von  $1,8 \text{ mm}^2$  erfasst. Neben ATR-Kristallen mit Einfachreflexionen stehen auch solche für Mehrfachreflexionen zur Verfügung, welche eine größere Probenfläche abdecken und damit intensivere Signale bedingen. ATR-FTIR-Spektren zeigen gegenüber solchen Spektren, die im Durchstrahlverfahren generiert wurden, teilweise deutliche Unterschiede. So ergeben sich aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit der Eindringtiefe der evaneszenten Welle intensivere Signale bei kleineren Wellenzahlen/größeren Wellenlängen. Außerdem hängt die Absorptivität der Probe bei der ATR-Messung vom wellenzahlabhängigen Imaginärteil des Brechungsindex der Probe ab, so dass aufgrund der anomalen Dispersion die Bandenpositionen zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben sind (Skoog et al. 2013).

Die optischen Signale der transmittierten IR-Strahlung werden in einem Detektor in elektrische Signale umgewandelt. Neben den weit verbreiteten thermischen Detektoren (z.B. DTGS - deuteriertes Triglycinsulfat) stellen die photoelektrischen Quantendetektoren eine weitere wichtige Gruppe an Detektoren in der FTIR-Spektroskopie dar. Der in dieser Arbeit verwendete LN-MCT (engl. *Liquid Nitrogen cooled Mercury, Cadmium, Telluride*; auch HgCdTe)-Quantendetektor beruht auf der direkten Wechselwirkung der Photonen der IR-Strahlung mit dem Halbleitermaterial des Detektors und somit auf dem inneren photoelektrischen Effekt. Der MCT-Detektor besitzt eine deutlich höhere Empfindlichkeit gegenüber dem DTGS-Detektor, erfordert zur Erhaltung der Empfindlichkeit jedoch die Kühlung mit Flüssigstickstoff (Günzler und Gremlich 2003).

Das von der Weglängendifferenz abhängige Interferogramm, welches die Signalintensität der IR-Strahlung als Funktion der optischen Weglängendifferenz darstellt, wird nach der Detektion PC-gestützt mittels mathematischer Fouriertransformation in spektrale Informationen überführt. Bei Einkanalgeräten ist es erforderlich, das Spektrum der Probe und der Referenzmessung zeitlich nacheinander zu messen. Der Quotient aus beiden Messungen liefert schließlich das Absorptionsspektrum der Probe. Als Referenz wurde eine unbelegte Stelle des Probenfilters herangezogen. Mögliche Kontaminationen des Filters während der Probenahme und -lagerung betrafen somit auch die Referenzmessung und wurden korrigiert. Die Einzelheiten zur chemischen Interpretation und Quantifizierung der ATR-FTIR-Absorptionsspektren werden eingehend in Abschnitt 3.4.3 beschrieben.

### 3.4.2 Filterbasierte Probenahme: Instrumente und Methode

Zur filterbasierten Probenahme als Grundlage für eine nachgeschaltete FTIR-Analyse wurde im Rahmen dieser Arbeit ein kompaktes Filtersammelsystem zum Einbau in MoLa entwickelt (Abb. 5). Da die Analyse der organischen Aerosolfraktion mittels AMS auf den Partikelgrößenbereich  $d_p < 1 \mu\text{m}$  beschränkt ist ( $\text{PM}_{10}$ ), wurde in den offline Analysen mittels FTIR zu den Filterproben der Fraktion  $\text{PM}_{10}$  zusätzlich die Fraktion  $\text{PM}_{2.5}$  betrachtet. Hierdurch soll geklärt werden, ob sich beide Größenfraktionen aufgrund potentiell unterschiedlicher Bildungsprozesse für die verschiedenen beprobten Quellen signifikant unterscheiden. Durch die parallele Anordnung von zwei Filterkonsolen mit unterschiedlichen größe selektiven Zyklonabscheidern (beide Rupprecht & Patashnick Co., Inc., USA) wurde die parallele Probenahme der Aerosolfraktionen  $\text{PM}_{10}$  und  $\text{PM}_{2.5}$  realisiert. Die abgeschätzten Partikelverluste lagen für den Filtersammler unter Berücksichtigung der Zuleitung in MoLa über den gesamten Größenbereich bis  $2,5 \mu\text{m}$  stets  $< 12,5 \%$ . Der Luftdurchsatz durch die beiden Konsolen wurde mit Hilfe kritischer Düsen auf einen konstanten Fluss von je  $16,7 \text{ l min}^{-1}$  ( $\cong 1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) eingestellt. Um die Filtermessung an die vorherrschenden Partikelemissionen anzupassen, wurden zwei Filterträgerplatten mit unterschiedlichen Depositionsflächen (Vers. 1:  $982 \text{ mm}^2$ ; Vers. 2:  $453 \text{ mm}^2$ ) entwickelt. Bei geringen Partikelmassenkonzentrationen konnte bei Verwendung der Filterträgerplatte Vers. 2 bei gleicher Probenahmedauer eine im Vergleich zur Filterträgerplatte Vers. 1 um den Faktor 2,17 höhere Beladungsdichte realisiert werden. Dies ist insbesondere dann von Interesse, wenn der Filter zur weitergehenden Analyse wie hier im Falle der FTIR-Spektroskopie nicht extrahiert wird.



**Abbildung 5:** Filtersammler mit Zyklonabscheidern, austauschbaren Filterkonsolen und kritischen Düsen ( $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) zur parallelen Probenahme der Aerosolpartikelfractionen  $\text{PM}_1$  und  $\text{PM}_{2.5}$ . Ebenfalls dargestellt sind die beiden Filterträgerplatten für die Probenahme unter Bedingungen mit hohen (Vers. 1) oder geringen (Vers. 2) Partikelmassenkonzentrationen.

Während der Messkampagnen konnte ein Filterwechsel durch den flexiblen und schnellen Austausch der einzelnen mit Filtern bestückten Konsolen vorgenommen werden, ohne den jeweiligen Filter selbst vor Ort entnehmen zu müssen. Hierdurch wurde eine mögliche Kontamination im Feld weitgehend verhindert. Alle Filterkonsolen außerhalb des Filtersammler-Racks wurden zum Schutz vor Kontaminationen und zur Vermeidung von Artefakten mit Parafilm (Pechiney Plastic Packaging, USA) verschlossen und möglichst kühl gelagert. Die beladenen Filter wurden noch am gleichen Tag unter Laborbedingungen entnommen. Sowohl die Filterkonsolen als auch die Filterträgerplatten wurden aus Messing gefertigt und anschließend mit Gold galvanisiert, um eine Kontamination der Filterproben durch solche Metallverbindungen, die typischerweise ebenfalls in atmosphärischen Aerosolpartikeln auftreten, zu unterbinden. Damit ist der Filtersammler über die in der vorliegenden Studie durchgeführten Analysen der organischen Aerosolfraction hinaus geeignet zur Entnahme von filtergetragenen Aerosolproben, die element- oder metallanalytisch untersucht werden sollen. Als Substrat wurden analog zu den Arbeiten von Takahama et al. (2013) und Russell et al. (2009b) Filter aus reinem Polytetrafluorethylen (PTFE; Sartorius Stedim Biotech GmbH, Deutschland) mit einem Durchmesser von 47 mm und einer Porengröße von  $1,2 \mu\text{m}$  verwendet, die für eine geringe bis mittlere Beladung ausgelegt sind. Neben einer hohen chemischen Beständigkeit und geringen Hintergrundkontaminationen zeigen PTFE-Filter im Gegensatz zu vielen alternativ verfügbaren Substraten aufgrund ihrer nicht-aktiven hydrophoben Oberfläche eine häufig vernachlässigbare Adsorption von VOCs oder Wasserdampf (Hoffmann und Warnke 2007; Raynor et al. 2011).

Die Verwendung eines unspezifischen Gasabscheiders führt neben der Abtrennung reaktiver anorganischer Gase durch die Entfernung gasförmiger organischer Substanzen aus dem Luftstrom auch zu einer Veränderung des Verteilungsgleichgewichts semi-volatiler organischer Verbindungen zwischen der Gasphase und der kondensierten Phase, was möglicherweise die Evaporation von auf dem Filtersubstrat abgeschiedenen organischen Partikelbestandteilen fördert (Turpin et al. 2000). In der vorliegenden Studie wurde für die filterbasierte Probenahme der Aerosolpartikel analog des Vorgehens von Gilardoni et al. (2007) und Russell et al. (2009b)

auf die Verwendung eines Gasabscheiders im Zuluftstrom der Probenahmeleitung verzichtet. Die über variable Sammelzeiträume entnommenen Filterproben wurden in Anlehnung an die Vorgehensweise von Gilardoni et al. (2007) in Polystyrol-Petrischalen, welche mit Parafilm verschlossen wurden, bei  $-22\text{ °C}$  im Tiefkühler gelagert. Die Filter wurden 24 Stunden vor der FTIR-Analyse bei Raumtemperatur im Exsikkator (Temperatur  $22 \pm 0,5\text{ °C}$ , relative Luftfeuchte  $6 \pm 3\%$ ) akklimatisiert und getrocknet.

Zur Herstellung von Referenzspektren bekannter chemischer Verbindungen mit definierten molekularen Gruppen (Glutarsäure, Levoglucosan, Natriumlaurylsulfat, Zitronensäure, Leucin) wurden analog zur Beschreibung in Unterkapitel 3.3 wässrige Lösungen der jeweiligen Reinsubstanzen vernebelt und die Partikel ohne Größenselektion nach der Passage durch zwei mit Silikagel gefüllte Diffusionstrockner für definierte Zeitintervalle auf den PTFE-Filtern abgeschieden. Die jeweilige Beladung der Referenzfilter (in  $\mu\text{g}$ ) berechnete sich aus der mittleren Massenkonzentration ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) auf Basis der gemessenen Größenverteilung und Dichte der erzeugten Aerosolpartikel (Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS Model 3936, TSI, Inc., USA) sowie der entsprechenden Sammelzeit (min) bei einem konstanten Fluss von  $5\text{ l min}^{-1}$  ( $\approx 0,3\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$ ). Die Referenzspektren der unterschiedlich beladenen Filter für die Reinsubstanzen Glutarsäure, Levoglucosan und Natriumlaurylsulfat wurden zur Erstellung von Kalibrierfunktionen für die quantitative Auswertung unbekannter Partikelproben verwendet (siehe Abschnitt 3.4.3).

### 3.4.3 Interpretation und Quantifizierung der ATR-FTIR-Absorptionsspektren

Zur Datenaufnahme und Spektrenbearbeitung wurde die Software OPUS Vers. 7.2 (Bruker Optik GmbH, Deutschland) verwendet. Alle gemessenen Transmissionsspektren wurden in einem ersten Schritt in Absorptionsspektren überführt. Anschließend erfolgte eine einfache ATR-Korrektur, so dass die Intensitäten der mittels ATR gemessenen Absorptionsspektren solchen aus der Literatur, die im Durchstrahlverfahren aufgenommen wurden (Takahama et al. 2013), entsprechen. Eine erweiterte ATR-Korrektur wurde aufgrund der fehlenden Kenntnis über die jeweiligen Brechungsindices der einzelnen Filterproben nicht durchgeführt. Die Bandenlagen der in dieser Arbeit dargestellten FTIR-Spektren können daher leicht von solchen, die in Transmission gemessen wurden, im Sinne einer Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen abweichen. Anschließend wurde eine modellgestützte automatische Kompensation der durch die atmosphärischen Gase  $\text{CO}_2$  ( $2400 - 2300\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{H}_2\text{O}$  ( $4000 - 3600\text{ cm}^{-1}$ ) in den Einkanalsspektren hervorgerufenen Absorptionsbanden vorgenommen. Die Grundlinienkorrektur erfolgte durch die Anpassung einer Polynomfunktion an die Basislinie des Originalspektrums, wobei die Referenzbereiche für die Auswahl der lokalen Minima in den Absorptionsspektren analog zu Takahama et al. (2013) gewählt wurden. Die Identifizierung der spezifischen Absorptionsbanden im Wellenzahlbereich  $4000 - 1500\text{ cm}^{-1}$  in den FTIR-Spektren der atmosphärischen Aerosolproben orientierte sich an Referenzspektren sowie den Angaben in der wissenschaftlichen Literatur (Tahakama et al. 2013; Gilardoni et al. 2007; Pretsch et al. 2010). Aufgrund der hohen Komplexität der atmosphärischen Aerosolproben waren viele FTIR-Spektren durch die Überlagerung mehrerer Absorptionsbanden gekennzeichnet. In diesen Fällen wurde mit Hilfe der Ableitung 2. Ordnung abgeschätzt, wie viele Einzelbanden an der Überlappung beteiligt sind und bei welchen Wellenzahlen ihre Absorptionsmaxima auftreten (Skoog et al.

2013). Die durch die CF<sub>2</sub>-Valenz- (1206, 1155 cm<sup>-1</sup>) und Deformationsschwingungen (640, 553, 511 cm<sup>-1</sup>) des PTFE-Filters bedingten Signale wurden generell nicht in die Auswertung mit einbezogen.

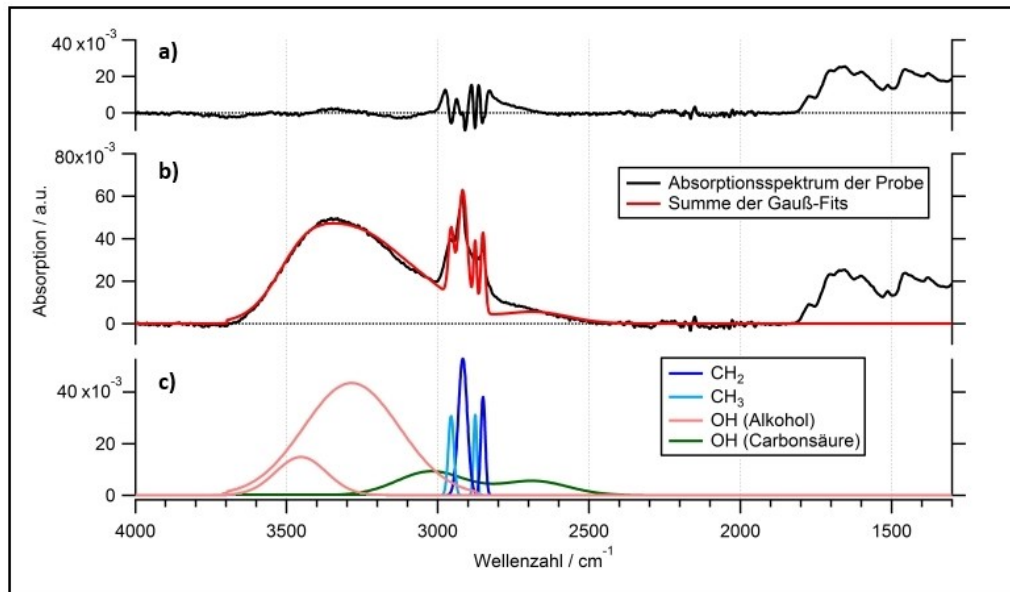
Zur Quantifizierung in der FTIR-Spektroskopie wird wellenlängenabhängig die Transmission, d. h. das Intensitätsverhältnis der elektromagnetischen Strahlung vor und nach Durchgang durch eine Probe ermittelt. Aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz erhält man den physikalischen Zusammenhang zwischen der Abnahme der Strahlungsintensität durch Materie und der Stoffkonzentration (Atkins und de Paula 2008):

$$A(\lambda) = -\log T(\lambda) = a(\lambda) \cdot l \cdot c_p$$

mit A(λ): wellenlängenabhängige Absorption; T(λ): wellenlängenabhängige Transmission; a(λ) = wellenlängenabhängiger integraler molarer Absorptionskoeffizient (l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); l = Weglänge der Strahlung durch die Probe (cm); c<sub>p</sub> = Stoffkonzentration der Probe (mol l<sup>-1</sup>).

Die wellenlängenabhängige Absorption<sup>16</sup> A(λ) einer Probe ist linear proportional zur Stoffkonzentration. Der Proportionalitätsfaktor wird durch den ebenfalls wellenlängenabhängigen integralen Absorptionskoeffizienten a(λ) beschrieben. Der Zusammenhang zwischen A(λ) und a(λ) wurde hier empirisch über eine univariate Kalibrationskurve bestimmt (Gilardoni et al. 2007). Die quantitative Auswertung der Signale der verschiedenen funktionellen Gruppen erfolgte hier in Anlehnung an Takahama et al. (2013) und Gilardoni et al. (2007), wobei in der vorliegenden Studie lediglich die Alkylgruppen (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), alkoholische OH- sowie carboxylische OH-Gruppen berücksichtigt wurden. Die hier berücksichtigten funktionellen Molekülgruppen repräsentieren typischerweise über 80 % der Gesamtmasse organischer Submikrometer-Aerosolpartikel (Russell et al. 2009a). Auf eine quantitative Auswertung von *Aminen* (NH-Gruppe) wurde zur Vermeidung falsch-positiver Resultate verzichtet, da aufgrund der komplexen Überlagerung verschiedener Molekülgruppen (z. B. NO, NO<sub>2</sub>, CC, CO; Pretsch et al. 2010) in dem für die Auswertung der Amine wichtigen Absorptionsbereich von 1630 bis 1620 cm<sup>-1</sup> eine eindeutige Interpretation der FTIR-Spektren oftmals nicht möglich war. Zur Identifizierung von organischen Carbonsäuren in den Aerosolpartikeln wurden stets sowohl die Absorptionsbanden der Carbonyl-Gruppe (ν CO) im Wellenzahlbereich 1800 bis 1650 cm<sup>-1</sup> als auch die der carboxylischen OH-Gruppe im Bereich von 3400 bis 2400 cm<sup>-1</sup> als Entscheidungskriterium berücksichtigt. Die Quantifizierung der Carbonsäuren erfolgte wegen der möglichen Interferenzen durch andere Carbonylverbindungen hingegen allein auf Basis der Hydroxyl-Gruppe. Das Absorptionsmuster der carboxylischen OH-Gruppe wurde entsprechend der Darstellungen von Takahama et al. (2013) als überlagerndes Signal von zwei gaußförmigen Profilen angenommen. Die Flächenbestimmung des Absorptionssignals der carboxylischen OH-Gruppe erfolgte schließlich durch eine Anpassung der fixen Linienform an das Absorptionsspektrum einer Filterprobe im weitgehend interferenzfreien Wellenzahlbereich < 2600 cm<sup>-1</sup> (Takahama et al. 2013). Nach Subtraktion des Absorptionssignals der carboxylischen OH-Gruppe wurden schließlich die Signale der Alkyl- und alkoholischen OH-Gruppen in einem Multi-Peak-Fitting-Verfahren (*IGOR Pro*, WaveMetrics, USA) quantifiziert (Abb. 6).

<sup>16</sup> Der Begriff *Absorption* ist in der Fachliteratur nicht einheitlich definiert. Es wird darauf hingewiesen, dass in der vorliegenden Arbeit die Definition nach Atkins und de Paula (2008) verwendet wird. Absorption ist somit bedeutungsgleich mit den Begriffen Absorbanz und Extinktion zu verstehen.



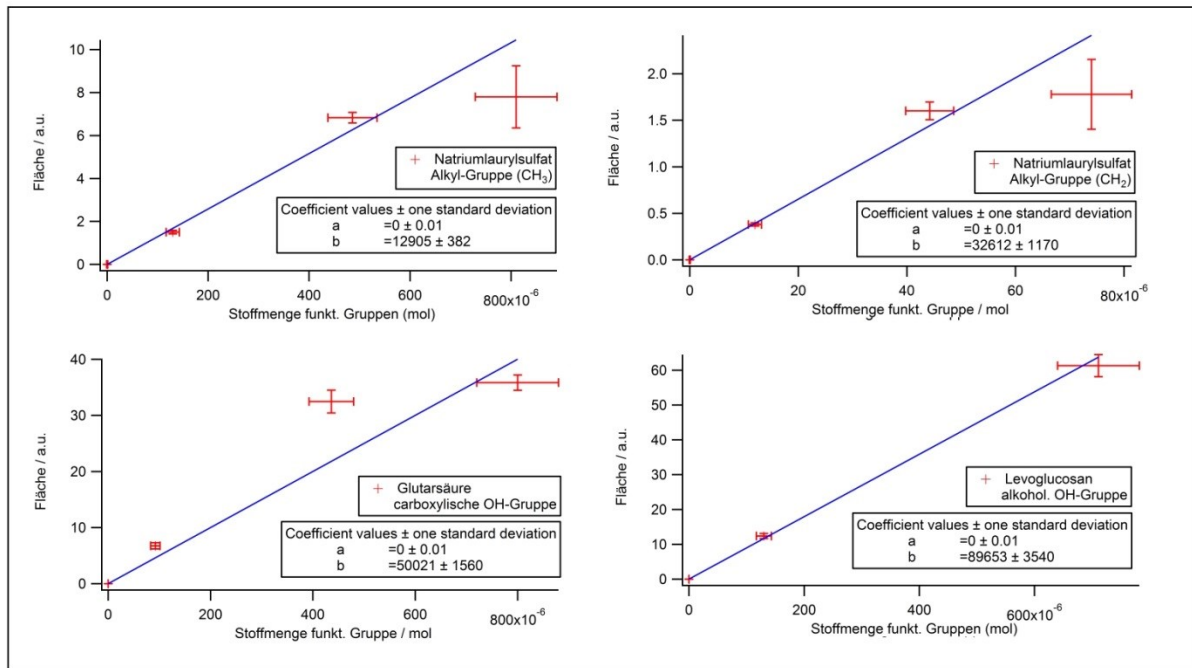
**Abbildung 6:** Multi-Peak-Fitting-Verfahren zur quantitativen Auswertung des FTIR-Absorptionsspektrums (35 Scans) am Beispiel einer Filterprobe (Zigarettenrauch,  $PM_{10}$ ): a) Residuen des modellierten Absorptionsspektrums; b) Vergleich des gemessenen Absorptionsspektrums der Filterprobe mit der Summe der modellierten Signale; c) angepasste Absorptionssignale der verschiedenen funktionellen Gruppen.

Im Gegensatz zum Vorgehen von Gilardoni et al. (2007), die zur Flächenbestimmung des Absorptionssignals der alkoholischen OH-Gruppe eine Gaußverteilung mit einem Maximum bei  $\sim 3350 \text{ cm}^{-1}$  anfitten, wurde in der vorliegenden Studie auf Grundlage des Absorptionsspektrums der Referenzsubstanz Levoglucosan und in Anlehnung an die Methode von Takahama et al. (2013) eine Kurvenanpassung von zwei voneinander unabhängigen Gaußverteilungen im Wellenzahlbereich  $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  vorgenommen (Tab. 4).

**Tabelle 4:** Auswahl der Wellenzahlbereiche (mit Toleranzgrenzen) der entsprechenden Absorptionssignale zur quantitativen Bestimmung der Gehalte an Alkygruppen ( $\text{CH}_2$  bzw.  $\text{CH}_3$ ) sowie alkoholischen Hydroxyl-Gruppen (OH) mittels ATR-FTIR-Spektroskopie.

Funktionelle Gruppe		Position ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>Alkohol (OH)</b>	1	$3450 \pm 25$
	2	$3285 \pm 25$
<b>Alkan (<math>\text{CH}_2</math>)</b>	1	$2920 \pm 5$
	2	$2850 \pm 5$
<b>Alkan (<math>\text{CH}_3</math>)</b>	1	$2956 \pm 5$
	2	$2872 \pm 5$

Die Bestimmung der Kalibrierfunktionen (Abbildung 7) für die unterschiedlichen funktionellen organischen Molekülgruppen basierte auf der Auswertung der Referenzspektren von Glutarsäure (carboxylische OH-Gruppe), Levoglucosan (alkoholische OH-Gruppe) und Natriumlaurylsulfat ( $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppe). Mittels linearer Regression wurden die Signalfächen der FTIR-Absorptionsbanden als Funktion der Stoffmenge der betrachteten funktionellen Gruppen (in mol) dargestellt. Dabei berechneten sich die jeweiligen Stoffmengen an funktionellen Gruppen aus der bekannten Partikelbeladung der Referenzfilterproben (siehe Abschnitt 3.4.2), dem Molekulargewicht der jeweiligen Referenzsubstanz sowie der Anzahl an funktionellen Gruppen pro Molekül.



**Abbildung 7:** Kalibrierfunktionen für die ATR-FTIR-Spektroskopie. Dargestellt sind die linearen Regressionen der Signalflächen der untersuchten Absorptionsbanden (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, alkoholische OH- sowie carboxylische OH-Gruppe) gegen die aus der Partikelbeladung der Filter berechnete Stoffmenge der betrachteten funktionellen Molekülgruppen. Die Unsicherheiten der aus den Filterbeladungen berechneten Stoffmengen werden durch die Messunsicherheit des CPC (10 %) bestimmt. Die Unsicherheiten der Flächenbestimmung ergeben sich aus der Variation der Messsignale bei 10-facher Analyse des Probenfilters. Die hier gezeigten Kalibrierfunktionen gelten für solche Filterproben, die unter Verwendung der Filterträgerplatte *Vers. 2* gesammelt wurden. Für Filterproben unter Verwendung der Trägerplatte *Vers. 1* ist entsprechend die um den Faktor 2,17 geringere Beladungsdichte zu berücksichtigen (siehe auch Abschnitt 3.4.2).

Zur Validierung der Kalibrierfunktionen wurden die hierüber aus den Absorptionssignalen ermittelten Gehalte der jeweiligen funktionellen Gruppen für die Filterproben der nicht in die Kalibration eingebundenen Substanzen Leucin und Zitronensäure mit den auf Grundlage der Filterbeladung berechneten tatsächlichen Mengen verglichen. Hier zeigte sich für Zitronensäure für die carboxylische OH-Gruppe sowie die alkoholische OH-Gruppe eine recht gute Übereinstimmung der mittels FTIR bestimmten Stoffmengen ( $8,1 \cdot 10^{-4} \pm 0,6 \cdot 10^{-4}$  mol bzw.  $2,9 \cdot 10^{-4} \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$  mol) mit den aus den SMPS-Daten berechneten Stoffmengen ( $1,1 \cdot 10^{-3} \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$  mol bzw.  $3,5 \cdot 10^{-4} \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$  mol). Ebenso lagen die für Leucin mittels FTIR bestimmten Stoffmengen der carboxylischen OH-Gruppe sowie der Alkylgruppen (CH<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>) mit  $1,8 \cdot 10^{-3} \pm 0,8 \cdot 10^{-4}$  mol bzw.  $9,6 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-4}$  mol in guter Übereinstimmung mit den auf Grundlage der Filterbeladung berechneten Werten ( $1,1 \cdot 10^{-3} \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$  mol bzw.  $1,1 \cdot 10^{-3} \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$  mol), so dass sowohl das relative Signal-Verhältnis der funktionellen Molekülgruppen als auch ihre Absolutgehalte mit den hier verwendeten Kalibrierfunktionen korrekt dargestellt werden können. Die Unsicherheiten der bestimmten Konzentrationen ergeben sich aus den Unsicherheiten der Kalibrierfunktionen und berücksichtigen die Ungenauigkeiten der Bestimmung der Filterbeladung (10 %) sowie die Größtfehler der mittleren Absorptionssignale in den FTIR-Spektren bei 3-facher Analyse der Probenfilter.

Während in der Statistik zur Berechnung der Standardabweichung ein großer Stichprobenumfang empfohlen wird, stehen in der praktischen Analytischen Chemie bedingt durch die geringe Anzahl an Replikatmessungen häufig nur wenige bis sehr wenige Messwerte einer untersuchten Probe für die Bestimmung der Messunsicherheit zur Verfügung (Meier und Zünd

2000). Die aus den Messwerten berechnete Standardabweichung ist folglich mit einer nicht zu vernachlässigenden Unsicherheit behaftet (Meier und Zünd 2000). In solchen Fällen wird daher zur Abschätzung der Messunsicherheit anstelle der Standardabweichung häufig der Größtfehler, der sich aus dem höchsten und niedrigsten Messwert berechnet und keine konkrete Verteilungsfunktion voraussetzt, herangezogen (Meier und Zünd 2000). Außerdem stellt die Abschätzung der Messunsicherheit auf Basis von Erfahrungswerten und Literaturdaten bei geringer Fallzahl eine Alternative zur Bestimmung der Unsicherheit aus den Einzelmesswerten dar (Kromidas 2011). Da die Analyse von filtergetragenen Partikelproben aus besonderen Emissionsquellen mittels ATR-FTIR-Spektroskopie als Nicht-Standard-Verfahren bislang unzureichend charakterisiert ist, stehen jedoch keine belastbaren Erfahrungswerte zur Verfügung. Die Messunsicherheit der FTIR-Analyse wurde in der vorliegenden Arbeit – sofern nicht anders angegeben – durch den Größtfehler abgebildet.

#### **3.4.4 Experimentelle Vorstudien zur Charakterisierung der filterbasierten Analyse von Aerosolpartikeln mittels ATR-FTIR-Spektroskopie**

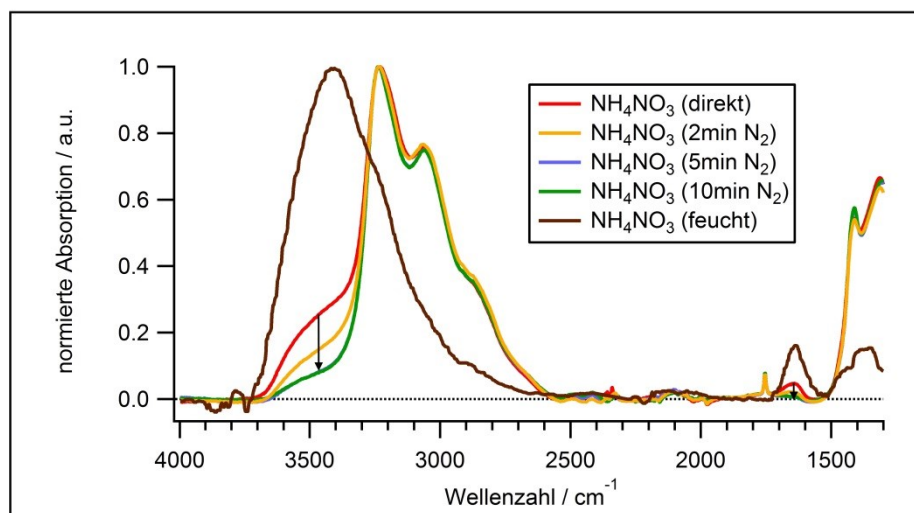
Zur Charakterisierung der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Filtersammelmethode sowie der Probenanalyse mittels ATR-FTIR-Spektroskopie wurden einige Voruntersuchungen durchgeführt. Hierbei wurden die Absorptionsinterferenzen in Aerosolproben durch Wasser und anorganische Ammoniumverbindungen, die die Interpretation und Auswertung der Absorptionsbanden organischer funktioneller Molekülgruppen stören können, näher untersucht und mögliche Techniken zur Reduzierung dieser Störungen diskutiert. Zusätzlich wurde die verwendete Filtersammelmethode charakterisiert und geklärt, ob mögliche Kontaminationen der Filterproben während der Probenahme, -lagerung und Analyse auftreten und ob Gaskomponenten am Filtermaterial adsorbieren und dadurch die Analyse beeinflussen. Ebenso wurde anhand einer Filterprobe die Homogenität der Filterbeladung sowie die Präzision der Messmethode charakterisiert.

##### *Absorptionsinterferenzen durch Wasser und anorganische Ammoniumverbindungen*

Die Absorptionsbanden anorganischer Substanzen wie  $\text{H}_2\text{O}$  oder diverse Ammoniumsalze in den FTIR-Spektren von Filterproben können die Identifizierung und Auswertung wichtiger organischer funktioneller Gruppen insbesondere in der Absorptionsregion der Valenzschwingung alkoholischer Hydroxylgruppen ( $\nu \text{OH}$  bei etwa  $3350 \text{ cm}^{-1}$ ) in negativer Weise stark beeinflussen. Im Folgenden werden die durch  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4^+$  bedingten Störeinflüsse in den FTIR-Spektren organischer Aerosolproben näher erläutert sowie mögliche Strategien und Maßnahmen zur Überwindung dieser Einschränkungen diskutiert. Das Absorptionsspektrum von  $\text{H}_2\text{O}$  im mittleren Infrarot-Bereich kann in Abhängigkeit der konkreten Bindungsform der Wassermoleküle in der betreffenden Filterprobe sehr stark variieren. Während die Absorption des im Strahlengang des FTIR-Spektrometers in der Luft enthaltenen gasförmigen Wasserdampfs in den Wellenzahlbereichen  $4000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  sowie  $1800 - 1350 \text{ cm}^{-1}$  durch den Kompensationsalgorithmus im Zuge der Datenaufbereitung korrigiert werden kann, stellen die durch flüssige Wassermoleküle bedingten Signale eine Herausforderung für die Dateninterpretation von FTIR-Spektren dar. Ein Problem stellt dabei die Anlagerung von Wassermolekülen an die Oberfläche hygroskopischer Aerosolpartikelbestandteile in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte dar. Über die Bildung

molekularer Wasserschichten an der Oberfläche der Aerosolpartikel hinaus wächst der Wasserfilm bei Überschreitung der substanz- und temperaturabhängigen Deliqueszenz-feuchte stark an bis zur Lösung des Aerosolpartikels, was mit einem sprunghaften Anstieg der Partikelgröße einhergeht. Da der hygroscopische Wachstumsprozess einer Hysterese unterliegt, existiert ein zuvor gelöstes Partikel auch unterhalb des Deliqueszenzpunktes bis zur Erreichung des Effloreszenzpunktes weiterhin als Lösungstropfen. Die Deliqueszenz verändert u. a. die optischen Eigenschaften und somit auch die Absorptionseigenschaften eines Aerosolpartikels (Weis und Ewing 1999).

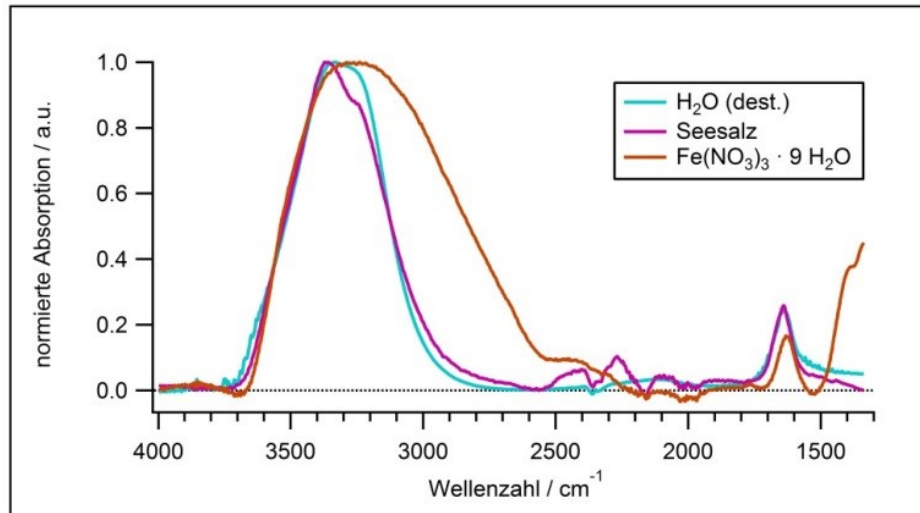
Hier wurden die Absorptionsspektren für  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  bei unterschiedlichen Feuchtebedingungen gemessen. Durch die Spülung der Probenkammer des FTIR-Spektrometers mit Stickstoff konnten die Absorptionssignale der angelagerten Wassermoleküle in den Wellenzahlbereichen  $3650 - 3350 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu \text{ OH}$ ) sowie  $1700 - 1550 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta \text{ H}_2\text{O}$ ) deutlich verringert werden (Abb. 8). Die Fläche der Absorptionsbande im Bereich  $1700 - 1550 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta \text{ H}_2\text{O}$ ) konnte durch 5-minütige Spülung der Probenkammer mit Stickstoff um etwa 86 % reduziert werden. Eine Spüldauer von 5 min wurde daher zur Entfernung der störenden adsorbierten Wassermoleküle als ausreichend betrachtet. Die Absorptionsbanden des reinen Wassers sind bei  $3700-3200$  und  $1700-1550 \text{ cm}^{-1}$  zu finden (Abb. 9: blaue Kurve).



**Abbildung 8:** Normierte FTIR-Absorptionsspektren von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  bei sofortiger Messung nach Lagerung im Exsikkator (rot), nach 2 minütiger (gelb), 5 minütiger (blau), 10 minütiger (grün) Spülung der Probenkammer mit Stickstoff und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit  $> 90 \%$  (braun). Die blaue Kurve wird von der grünen Kurve überdeckt. Die eingezeichneten Pfeile kennzeichnen die Reduktion der Absorptionssignale des angelagerten Wassers.

Im Gegensatz zum Prozess der Deliqueszenz können die Absorptionsbanden der in Hydratsalzen kristallin gebundenen Wassermoleküle durch eine Spülung der Probenkammer mit Stickstoff auch nach einer Dauer von 15 min nicht signifikant reduziert werden. Während die Hydrate der Seesalz-Mischung einen deutlichen Doppelpeak bei  $3360$  und  $3250 \text{ cm}^{-1}$  aufweisen (Frossard und Russell 2012) und insgesamt eine hohe Ähnlichkeit zum Absorptionsspektrum für flüssiges Wasser zeigen, ist das hier gemessene Absorptionsspektrum für  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  im Wellenzahlbereich  $< 3200 \text{ cm}^{-1}$  deutlich verbreitert (Abb. 9, braune Kurve) und überlagert damit auch die Absorptionsbereiche der Valenzschwingungen der  $\text{CH}_3$ -,  $\text{CH}_2$ - und carboxylischen OH-Gruppen (Takahama et al. 2013). Wie in Abbildung 9 gezeigt wird, kann eine allgemein gültige Beschreibung des durch Hydratwasser bedingten Absorptionsspektrums nicht gegeben werden

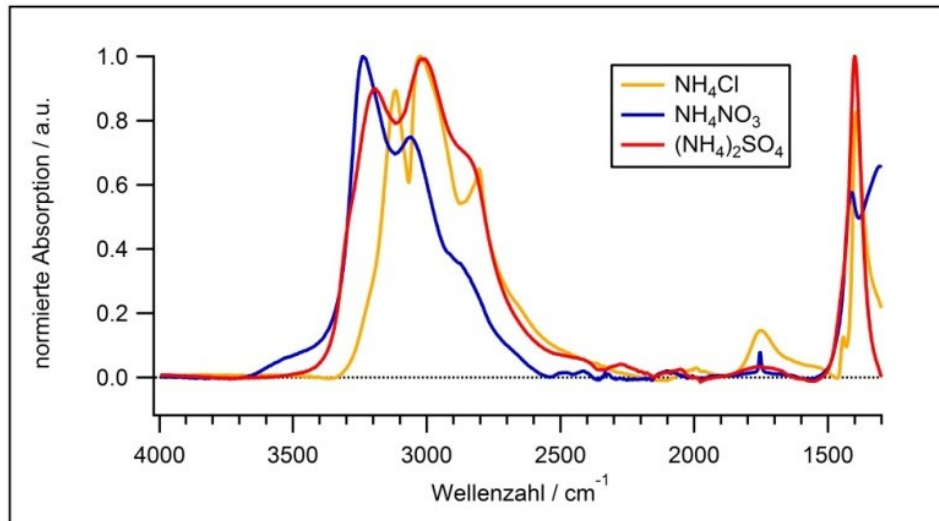
und muss substanzspezifisch geprüft werden. Eine Möglichkeit zur effektiven Reduktion der Absorptionsbanden partikelförmiger Hydrate durch Erhitzung der Filterproben (Frossard und Russell 2012) wurde in der vorliegenden Arbeit aufgrund des möglichen Verlustes semi-volatiler Aerosolbestandteile nicht umgesetzt.



**Abbildung 9:** Normierte FTIR-Absorptionsspektren von Reinstwasser (blau), Seesalz (pink) und  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (braun). Die Absorptionssignale in den Wellenzahlbereichen  $3700 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  und  $1700 - 1600 \text{ cm}^{-1}$  sind für die Proben *Seesalz* und  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  auf Hydratwasseranteile zurückzuführen.

Des Weiteren beschreiben Frossard und Russell (2012) sowie Weis und Ewing (1999) deutliche Absorptionsbanden aufgrund von Flüssigwassereinschlüssen in abgeschlossenen Poren und Taschen zwischen den verschiedenen Aerosolpartikelschichten einer Filterprobe bzw. innerhalb einzelner Aerosolpartikel. Das Spülen mit Stickstoff kann hier nicht zu einer Reduktion der Absorptionssignale führen (Weis, Ewing 1999).

Ähnlich zu den Störeinflüssen durch die teilweise in den Filterproben enthaltenen Wassermoleküle zeigen auch die anorganischen Ammoniumsalze aufgrund der NH-Valenzschwingung ( $\nu \text{ NH}$ ) im Wellenzahlbereich von  $3400 - 2700 \text{ cm}^{-1}$  sowie der NH-Deformationsschwingung ( $\delta \text{ NH}$ ) bei etwa  $1420 \text{ cm}^{-1}$  (Coates 2000) deutliche Interferenzen mit dem Absorptionsspektrum organischer Aerosolbestandteile. Für Filterproben des typischen troposphärischen Aerosols schlagen Gilardoni et al. (2007) zur Korrektur des FTIR-Spektrums der organischen Partikelbestandteile die Subtraktion eines skalierten Referenzspektrums von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  vor. Allerdings konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass das Absorptionsspektrum für verschiedene Ammoniumsalze in Abhängigkeit der spezifischen Verbindung stark variiert (Abb. 10). Bei fehlender Kenntnis der dominierenden Ammoniumverbindung im beprobten Aerosol bzw. bei gleichzeitigem Auftreten verschiedener Ammoniumsalze ist der von Gilardoni et al. (2007) beschriebene Ansatz unzureichend.



**Abbildung 10:** Normierte FTIR-Absorptionsspektren verschiedener Ammoniumverbindungen:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (orange),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (blau) und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (rot).

Auf Grundlage der Ergebnisse der hier durchgeführten Voruntersuchungen wurde die Probenkammer des FTIR-Spektrometers vor jeder Messung über eine Dauer von 5 min mit Stickstoff ( $\text{N}_2 \geq 99,999\%$ ) gespült, um mögliche interferierende Absorptionsbanden aufgrund der Anlagerung von Wassermolekülen an der Oberfläche hygroskopischer Aerosolbestandteile zu reduzieren. Mögliche Überlagerungen der Absorptionssignale organischer funktioneller Gruppen durch anorganische Ammoniumsalze wurden bei fehlenden Kenntnis über die dominierende Ammoniumspezies in den Partikelproben der in dieser Studie untersuchten Emissionsquellen – sofern nicht anders angegeben – nicht korrigiert. Eine quantitative Auswertung der organischen Partikelbestandteile wurde in diesen Fällen nicht durchgeführt. Die Interferenzen durch  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4^+$  konnten durch die Spülung der Probenkammer mit Stickstoff sowie die Subtraktion von skalierten Referenzspektren teilweise nicht zufriedenstellend eliminiert werden. Die Interpretation insbesondere der alkoholischen OH-Gruppen, die im betroffenen Wellenzahlbereich von  $3700\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$  absorbieren, erfolgte zur Vermeidung falsch-positiver Ergebnisse stets nach eingehender Plausibilitätsprüfung basierend auf den zusätzlich zur Verfügung stehenden AMS- und MoLa-Messdaten.

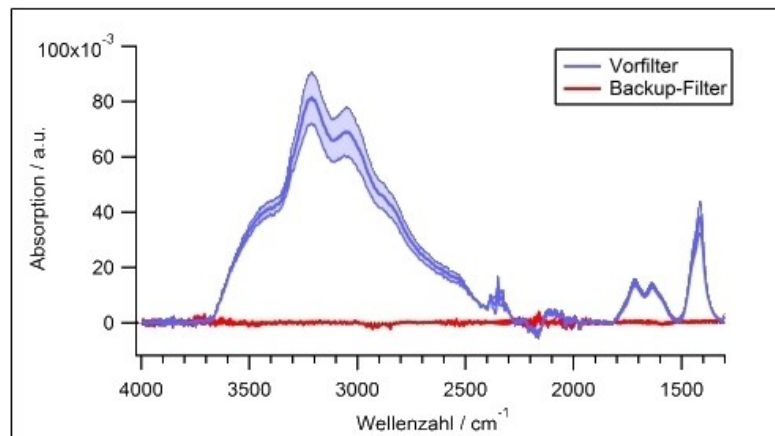
#### *Filter- und Methodenblindwerte*

Zur Untersuchung möglicher Kontaminationen der Filter während des gesamten Analyseprozesses wurden wiederholt Blindwerte von Filtern, die nicht mit Aerosolpartikeln beaufschlagt wurden, bestimmt. In keinem Fall konnten signifikante Signale im Absorptionsspektrum nachgewiesen werden, so dass eine Kontamination während des Analyseprozesses ausgeschlossen werden kann.

#### *Adsorption gasförmiger Substanzen an der Filtermatrix*

Die Adsorption gasförmiger Komponenten des beprobten Aerosols an der Matrix des verwendeten Filters kann bei der Analyse von Aerosolpartikeln aufgrund positiver Artefakte zu Fehlern des Analyseergebnisses führen (Turpin et al. 2000). Der Einfluss der Gasadsorption durch die in der vorliegenden Studie verwendeten PTFE-Filter wurde daher im Rahmen der Vorstudie untersucht. Hierzu wurden zwei mit PTFE-Filtern bestückte Konsolen hintereinander in einer Reihe angeordnet. Während auf dem Vorfilter die Aerosolpartikel ( $\text{PM}_{10}$ ) abgeschieden wurden,

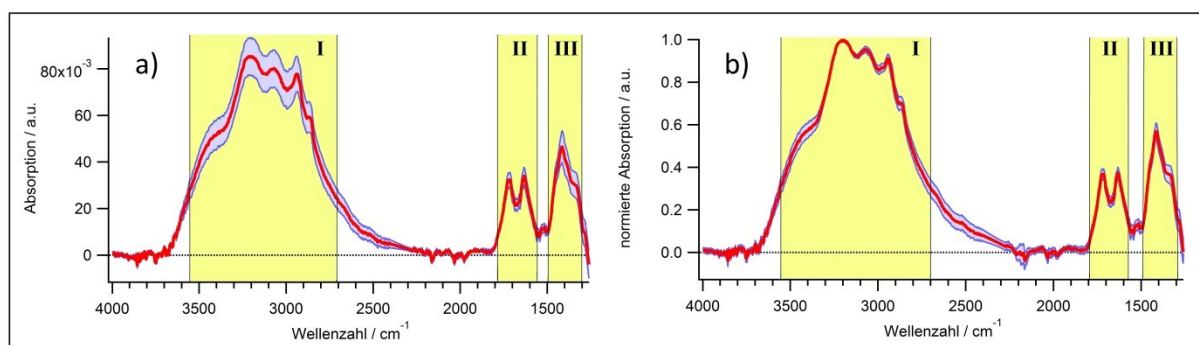
wurde der Back-up-Filter lediglich den gasförmigen Substanzen des beprobten Aerosols ausgesetzt. Die Probenahme erfolgte in einem typisch sub-urbanen Gebiet über eine Dauer von 40,5 Stunden. Da die Sammelzeiten der Filterproben in der Hauptstudie deutlich geringer ausfielen (meist nur wenige Stunden), ist die in der Vorstudie untersuchte potentielle Gasadsorption am Back-up-Filter somit als obere Grenze zu verstehen. Abbildung 11 zeigt sehr deutlich die Absorptionsbanden des Vorfilters im Vergleich zu denen des Back-up-Filters. Eine signifikante Adsorption gasförmiger Substanzen durch den verwendeten PTFE-Filter kann verneint werden. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Russell et al. (2009b).



**Abbildung 11:** FTIR-Absorptionsspektrum des Vorfilters (blau) im Vergleich zum Backup-Filter (rot). Die in Pastelltönen hinterlegten Bereiche veranschaulichen den jeweiligen Größtfehler der verschiedenen Messungen.

### Homogenität der Filterbelegung und Präzision der Messmethode

Zur Überprüfung der Homogenität der Filterbelegung sowie der Präzision der Auswertemethode wurden mehrfach ( $n = 13$ ) FTIR-Analysen an unterschiedlichen Stellen des gleichen Filters ( $PM_{10}$ , 30 Stunden, sub-urbanes Gebiet) vorgenommen. Die Streuung der absoluten Signalintensitäten der Filterprobe kann als Maß für die Präzision der Quantifizierung der Massenkonzentrationen der verschiedenen IR-aktiven anorganischen und organischen Verbindungen betrachtet werden (Abb. 12a). Zusätzlich ist die Streuung der auf das Maximum des jeweiligen Absorptionsspektrums normierten Signalintensitäten dargestellt (Abb. 12b), welche als Maß für die Präzision der Messung der relativen Zusammensetzung der verschiedenen IR-aktiven Gruppen innerhalb der Partikelprobe (z. B. Verhältnis der OH- zur  $CH_3$ -Gruppe) interpretiert werden kann.



**Abbildung 12:** a) Mittleres FTIR-Absorptionsspektrum (rot) der absoluten Gehalte (a) sowie der auf das Maximum im Wellenzahlbereich  $4000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$  normierten Signale (b). Die Bewertung der Präzision der Messung wurde für die gelb markierten Referenzbereiche I ( $3560 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ ), II ( $1790 - 1570 \text{ cm}^{-1}$ ) und III ( $1495 - 1296 \text{ cm}^{-1}$ ) vorgenommen. Der blau hinterlegte Bereich veranschaulicht jeweils die Standardabweichung der 13 Messungen.

Eine systematische Abhängigkeit der Signalintensitäten vom jeweiligen Messpunkt auf dem Filter konnte nicht nachgewiesen werden. Insgesamt zeigt sich sehr deutlich, dass die Variation der Messwerte der absoluten Gehalte – hier berechnet als Standardabweichung– in den gewählten Referenzbereichen aufgrund möglicher Inhomogenitäten der Filterbelegung oder kleiner Abweichungen im Rahmen der Spektrenmanipulation gegenüber der Variation der normierten Absorptionssignale erhöht ist (Tab. 5).

**Tabelle 5:** Mittlere relative Variation (in %) der absoluten sowie der normierten Signale bei 13-facher Analyse unterschiedlicher Messpunkte der gleichen Filterprobe (PM<sub>1</sub>). Ebenfalls angegeben ist die Standardabweichung der Variation in den jeweiligen betrachteten Referenzbereichen.

Referenzbereich	Wellenzahlbereich (cm <sup>-1</sup> )	Variation der absoluten Signale (%)	Variation der normierten Signale (%)
I	3560 – 2700	11,5 ± 2,0	4,7 ± 3,5
II	1790 – 1570	10,9 ± 2,1	10,5 ± 4,3
III	1495 – 1296	16,7 ± 6,7	11,0 ± 5,1

Mit der in diesem Unterkapitel dargestellten Analyseverfahren lässt sich folglich die relative Zusammensetzung der verschiedenen IR-aktiven Gruppen innerhalb der Partikelprobe gegenüber den absoluten Gehalten IR-aktiver Substanzen mit höherer Präzision bestimmen. Generell ist davon auszugehen, dass die methodenbedingte Unsicherheit abhängig ist vom betrachteten Wellenzahlbereich sowie vom SNR des Absorptionssignals. Die Analyse der Aerosolproben im Hauptteil der Arbeit (Kapitel 5 und 6) erfolgte basierend auf den hier dargestellten Resultaten durch eine dreimalige Messung an unterschiedlichen Stellen des gleichen Filters, um mögliche Inhomogenitäten der Filterbelegung sowie Variationen durch Unterschiede in der Spektrenauswertung zu berücksichtigen.

### 3.4.5 Limitierungen der Analyseverfahren

Die Identifizierung einzelner organischer Substanzen ist bei der Untersuchung komplexer Aerosolproben mittels FTIR-Spektroskopie generell nicht möglich. Auch können die organischen funktionellen Molekülgruppen in komplexen Filterproben häufig nicht vollständig aufgelöst werden. Die Unsicherheit, die Masse der Gesamtheit der organischen Substanzen (OM, engl. *organic matter*) mittels FTIR quantitativ zu bestimmen, liegt für typische atmosphärische Aerosolproben < 20 % (Russell et al. 2011). Sie ist vor allem durch die fehlende Detektion bestimmter funktioneller Gruppen der organischen Aerosolpartikel aufgrund einer nicht ausreichenden spektralen Auflösung in Folge der Überlagerung von Absorptionsbanden sowie aufgrund von Artefakten während der Probenahme und Probenaufbewahrung begründet (Russell et al. 2011). Die Unsicherheit der quantitativen Bestimmung einzelner funktioneller Molekülgruppen liegt dagegen bei 30 % (Russell et al. 2011). Für komplex zusammengesetzte Aerosolpartikel, wie sie in der Nähe ihrer Emissionsquellen auftreten, sind höhere Unsicherheiten zu erwarten. Die Bestimmung des OM-Gehalts mittels FTIR-Spektroskopie zeigt insgesamt im Rahmen der Unsicherheiten beider Analyseverfahren eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Aerosolmassenspektrometrie (Russell et al. 2009b). Dagegen zeigen sich für die beiden Messmethoden signifikante Abweichungen in der Bestimmung des O:C-Verhältnisses für atmosphärische Aerosolpartikel (Russell et al. 2009b). Mögliche Ursachen für diese Abweichungen wurden detailliert im Abschnitt 3.3.3 diskutiert.

## 4. Methodenentwicklung: Verbesserung der analytischen Aussagekraft der AMS-Massenspektren von Metallverbindungen und Organik

Wie bereits ausführlich in Abschnitt 3.3.3 dargestellt, zeigen sich bei der Analyse spezifischer Partikelemissionen mittels AMS insbesondere in lokaler Nähe zur Aerosolquelle die Limitierungen der Messmethode. Dabei sind sowohl über die schwer verdampfenden Verbindungen wie beispielsweise Seesalz, Mineralstaub oder einzelne Metallverbindungen als auch über die organischen Partikelbestandteile lediglich begrenzte Aussagen möglich. Das Hauptziel im methodologischen Teil dieser Arbeit ist die Verbesserung der analytischen Aussagekraft der mittels AMS generierten Massenspektren. Dabei liegt der Schwerpunkt der Methodenentwicklung auf den semi-refraktären Aerosolpartikeln sowie auf den organischen Partikelbestandteilen. Dieses Kapitel befasst sich mit den Ergebnissen der zur Weiterentwicklung der Analytik von Aerosolpartikeln mittels Aerosolmassenspektrometrie durchgeführten Untersuchungen.

### 4.1 Systematische Untersuchungen zur quantitativen und qualitativen Bestimmung von Metallverbindungen in Aerosolemissionen mittels AMS

Hier wird anhand ausgewählter Metallsalze untersucht, ob eine qualitative und quantitative Bestimmung schwer verdampfbarer Substanzen mittels AMS möglich ist. Der thematische Einstieg in die Analytik schwer verdampfbarer Substanzen mittels AMS erfolgt über die Darlegung des wissenschaftlichen Forschungsstands (Abschnitt 4.1.1). Anschließend wird neben der Identifizierung relevanter Fragmentationen sowie der Erstellung von Referenzmassenspektren (Unterabschnitt 4.1.2.1) eine Charakterisierung des Verhaltens schwer verdampfbarer Verbindungen in der Ionisationskammer des AMS vorgenommen (Unterabschnitt 4.1.2.2). Dabei wird Kaliumchlorid aufgrund seines spezifischen Verhaltens gesondert betrachtet (Unterabschnitt 4.1.2.3). Schließlich werden die zur quantitativen Auswertung notwendigen RIE-Werte ausgewählter Metallverbindungen bestimmt (Unterabschnitt 4.1.2.4). Unterabschnitt 4.1.2.5 untersucht mögliche Einflussfaktoren auf die Verdampfung und Ionisation der Metallsalze sowie die Folgen, die sich daraus für eine Quantifizierung der Testsubstanzen ergeben. Anschließend erfolgt die Bewertung der Spezifität des AMS zur Unterscheidung verschiedener Fe(III)- und Fe(II)-Salze (Unterabschnitt 4.1.2.6). Die Systematischen Untersuchungen zur quantitativen und qualitativen Bestimmung von Metallverbindungen in Partikelemissionen mittels AMS schließen mit der Beschreibung der  $WO_xCl_y^+$ -Fragmente in den Massenspektren der untersuchten Metallsalze (Unterabschnitt 4.1.2.7). Unterkapitel 4.3 fasst die wesentlichen Erkenntnisse und allgemeingültigen Schlüsse der vorangegangenen Methodenentwicklung zusammen.

#### 4.1.1 Forschungsstand

Verbindungen von Spurenmetallen machen in der Regel nur wenige Prozent der Gesamtmasse der troposphärischen Aerosolpartikel aus, allerdings treten sie ubiquitär sowohl in urbanen Zentren als auch in ländlichen Gebieten auf (Hueglin et al. 2005). Metallverbindungen werden sowohl durch natürliche Prozesse (z.B. Sea Spray, vulkanische Eruption, Aufwirbelung von Mineralstaub, Biomasseverbrennung) als auch durch anthropogene Quellen wie etwa den

Straßenverkehr oder industrielle Prozesse in die Atmosphäre eingetragen (Allen et al. 2001). Während die Elemente der Erdkruste und des Sea Sprays in Folge der mechanischen Erzeugung vorrangig in der Grobstaubmode auftreten (Hueglin et al. 2005), sind insbesondere die in urbanen Zentren durch anthropogene Tätigkeiten emittierten Metallverbindungen größtenteils in der  $PM_{10}$ -Fraktion vertreten. Dabei kann ein signifikanter Anteil innerhalb der ultrafeinen Partikel  $d_p < 100$  nm nachgewiesen werden (Utsunomiya et al. 2004). Metallhaltige Submikrometer-Aerosolpartikel treten insbesondere in Quellnähe in hohen Massenkonzentrationen auf. Sie weisen eine relativ lange atmosphärische Verweildauer auf und werden daher in quellferne Gebiete transportiert (Allen et al. 2001). Dabei verfügen sie über eine hohe Eindringtiefe in das menschliche Respirationssystem. Bedingt durch ihre potentiell öko- (Paytan et al. 2009) und humantoxischen Effekte (Utsunomiya et al. 2004; Kappos et al. 2004) stehen metallhaltige Aerosolpartikel zusätzlich zur Forschung auch im Blickfeld der Politik, was sich u. a. in der Festschreibung von gesetzlich einzuhaltenden Immissionsgrenzwerten bzw. Zielwerten für einzelne Metalle in Aerosolpartikeln widerspiegelt (39. BImSchV, Teil 2, §6 und §10).

Aufgrund der Limitierungen der Verdampfungs- und Ionisationsmethode des AMS und der damit verbundenen Ausrichtung dieser Messmethode auf die typischen Bestandteile der kontinentalen troposphärischen Aerosolpartikel ( $PM_{10}$  ohne Ruß) werden semi-refraktäre Metallverbindungen, die bei der gewählten Verdampfer-Temperatur in Folge einer geringen Flüchtigkeit nicht innerhalb eines Bruchteils eines *open-closed*-Zyklus quantitativ verdampfen, standardmäßig nicht in eine Auswertung der AMS-Daten mit einbezogen. Wie in Abschnitt 3.3.3 eingehend dargestellt werden die Analysen von semi-refraktären Metallverbindungen in besonderer Weise durch den jeweiligen Verdampfungsprozess beeinflusst (Ovadnevaite et al. 2012; Abschnitt 3.3.3), was sich in sehr unterschiedlichen RIE-Werten für die verschiedenen Verbindungen eines Metalls zeigt (Salcedo et al. 2010 und 2012). Semi-refraktäre Substanzen liefern durch ihre längere Verweilzeit auf der Verdampferoberfläche im MS-Modus ein signifikantes *closed*-Signal, welches sogar bestehen bleibt, wenn die Substanz nicht mehr ins AMS eingeführt wird. Eine Auswertung über das *diff*-Signal ist somit nicht ohne Weiteres möglich (Salcedo et al. 2010). Salcedo et al. (2010) beschreiben einen Ansatz zur Modellierung der tatsächlichen Massenkonzentration einer semi-refraktären Substanz in der Atmosphäre ausgehend von den gemessenen *open*- und *closed*-Signalen unter der Annahme eines zweistufigen Desorptionsprozesses der Testsubstanz nach Impaktion auf dem Verdampfer. Auch kann durch eine Erhöhung der Verdampfer-Temperatur der Dampfdruck der Substanzen in der Ionisationskammer und somit die Detektion schwer verdampfbarer Aerosolbestandteile verbessert werden (Salcedo et al. 2012), jedoch wirkt sich eine solche Maßnahme negativ auf die Quantifizierung der nicht-refraktären Aerosolspezies aus (Ovadnevaite et al. 2012).

Einzelne ausgewählte Studien zeigen die Relevanz verschiedener Metalle in den mittels AMS aufgenommenen Massenspektren troposphärischer Aerosolpartikel: Drewnick et al. 2012b (Na, K, Rb, Fe, Zn, Pb), Ovadnevaite et al. 2012 (Na), Salcedo et al. 2010 und 2012 (Pb, Na, K, Rb, Cu, Zn, As, Se, Sn, Sb), Takegawa et al. 2009 (K, Na, Rb, Cs) und Drewnick et al. 2006 (Li, Na, K). Eine systematische Untersuchung zur quantitativen und qualitativen Analyse von semi-refraktären Metallverbindungen in Submikrometer-Aerosolpartikeln mittels AMS existiert bislang jedoch nicht. Dieses Forschungsdesiderat soll daher unter vorrangiger Berücksichtigung der Standard-Messbedingungen (EI: 70 eV; Verdampfer-Temperatur: ~600 °C) in der vorliegenden Studie am

Beispiel ausgewählter Metallverbindungen aufgebrochen werden. Die Auswahl der Testsubstanzen orientierte sich an ihrer Relevanz für die Untersuchung pyrotechnischer Emissionen (Wang et al. 2007; Vecchi et al. 2008; Moreno et al. 2010), da diese eine Quelle für partikelförmige Metallverbindungen darstellen und im weiteren Verlauf dieser Arbeit näher thematisiert werden (Unterkapitel 5.2).

#### 4.1.2 Ergebnisse der Methodenentwicklung zur Analyse semi-refraktärer Metallverbindungen

Die folgenden Unterabschnitte beschreiben die Resultate der hier durchgeführten empirischen Untersuchungen zur möglichen qualitativen und quantitativen Bestimmung von verschiedenen semi-refraktären Metallsalzen in Aerosolpartikeln mittels AMS.

##### 4.1.2.1 Fragmentierungsverhalten und Referenzspektren

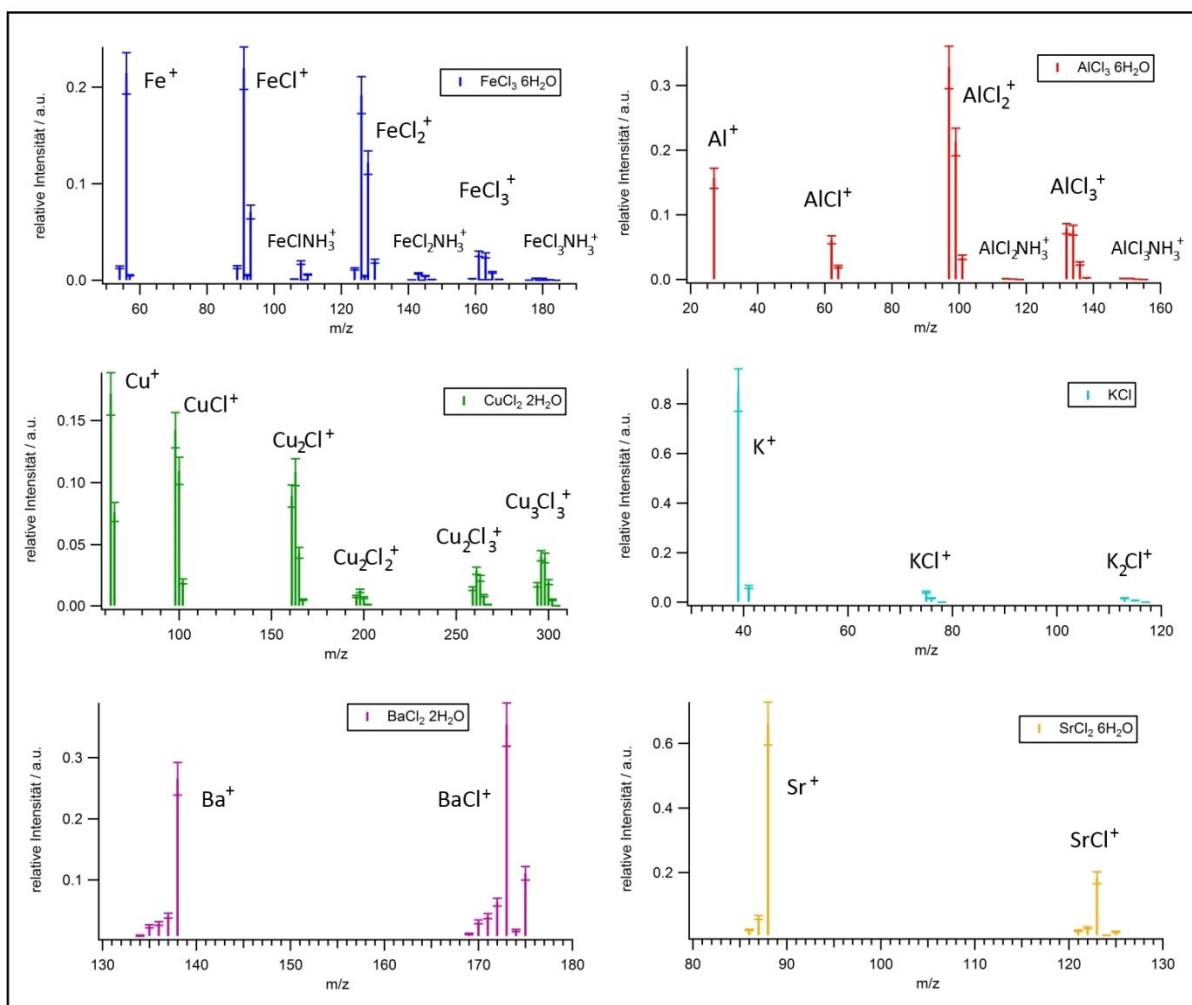
Chemische Substanzen können mit dem AMS generell analysiert werden, falls die Verbindung bei einer gewählten Verdampfer-Temperatur einen ausreichend großen Dampfdruck aufweist. Da fundierte Daten über den Dampfdruck einer Substanz häufig nicht verfügbar sind, kann in erster Näherung zur Abschätzung des thermischen Verhaltens einer Substanz im AMS der jeweilige Schmelzpunkt herangezogen werden. Dabei verfügen Metallhalogenide im Gegensatz zu vielen anderen Metallverbindungen generell über niedrige Schmelzpunkte und weisen selbst im festen Zustand relativ hohe Dampfdrücke und somit eine hohe Volatilität auf (Lai 2007), weshalb diese Verbindungsklasse mit hoher Wahrscheinlichkeit mittels AMS detektiert werden kann. Die im Rahmen der vorliegenden Studie untersuchten Metallsalze (Tab. 6) liegen bedingt durch die besondere Form der Aerosolerzeugung (Unterkapitel 3.3) mit Ausnahme von KCl als Hydrate vor. Eindeutig definierte Schmelzpunkte weisen die Metallchloridhydrate im Gegensatz zu KCl (771 °C) nicht auf, da sie ab einer Temperatur von etwa 37 – 120 °C thermisch zersetzt werden und häufig unter Freisetzung von HCl hydrolysieren. Die als Endprodukt der vollständigen thermischen Degradation gebildeten Metalloxide (Kanungo und Mishra 1996) zeigen allgemein eine sehr geringe Flüchtigkeit und können mit dem AMS nicht analysiert werden.

**Tabelle 6:** Ausgewählte chemisch-physikalische Kennwerte der in dieser Studie untersuchten Metallverbindungen. Alle Angaben wurden von Haynes (2014) übernommen.

Substanz	Molekulargewicht (g mol <sup>-1</sup> )	Dichte (g cm <sup>-3</sup> )	Schmelzpunkt (°C) <sup>a</sup>
AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	241,4	2,40	100 dec
BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	244,3	3,10	120 dec
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	170,5	2,51	100 dec
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	270,3	1,82	37 dec
FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	198,8	1,93	105 dec
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	404,0	1,68	47dec
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	278,0	1,90	60 dec
KCl	74,6	1,99	771
NaCl	58,4	2,17	800
SrCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	266,6	1,96	100 dec

<sup>a</sup> dec = thermische Zersetzung

Neben der durch den Verdampfungsprozess bedingten Dehydratisierung, Hydrolyse sowie thermischen Degradation von Partikelbestandteilen können die verschiedenen Substanzen eines Aerosolpartikels darüber hinaus in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte, des Sauerstoffpartialdrucks sowie der molekularen Oberflächenbeschaffenheit des Verdampfers komplexen heterogenen Reaktionen in der Ionisationskammer unterliegen (Diesch 2008; Li et al. 2010). So wird etwa bei höheren Feuchtegehalten die Bildung von schwerflüchtigeren Metalloxiden aus den leichter flüchtigen Metallchloriden begünstigt (Li et al. 2010), was folglich zu reduzierten Signalen des entsprechenden Metalls in den AMS-Spektren führt. Diesch (2008) konnte einen Effekt der relativen Luftfeuchte auf die Ionisationseffizienz von NaCl nicht nachweisen, jedoch wurde dieser unter Umständen durch einen verbesserten CE-Wert aufgrund der höheren relativen Luftfeuchte überkompensiert und somit maskiert. Durch die Vielzahl und hohe Komplexität der ablaufenden heterogenen Reaktionen kann ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Schmelz- und Siedepunkten sowie der Flüchtigkeit verschiedener Metallverbindungen in der Ionisationskammer des AMS empirisch nicht bestätigt werden (Salcedo et al. 2010). Als Voraussetzung einer quantitativen Auswertung der semi-refraktären Metallverbindungen wurden im ersten Schritt die relevanten metallhaltigen Fragmentionen in den Massenspektren identifiziert (Abb. 13).



**Abbildung 13:** Mittlere Massenspektren (AMS) verschiedener metallhaltiger Aerosolpartikel, wobei lediglich die metallhaltigen Fragmentionen sowie deren Isotope berücksichtigt wurden.

Neben ihren Massen in den hoch aufgelösten Spektren wurden zur eindeutigen Erklärung der spezifischen Fragmentierungsmuster der verschiedenen Metallverbindungen zusätzlich auch die typischen Isotopenmuster der enthaltenen Elemente herangezogen. Die so generierten Standardspektren<sup>17</sup> für die verschiedenen Testsubstanzen können schließlich als Grundlage für die Bestimmung der für die Quantifizierung notwendigen substanzspezifischen RIE-Werte (Abschnitt 3.3.2) genutzt werden. In den Massenspektren der Substanzen  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sowie  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  konnten zusätzlich zu den Metall- $\text{Cl}_x^+$ -Fragmentationen auch Signale von Metall- $\text{Cl}_x\text{-NH}_3^+$ -Fragmentationen identifiziert werden. Diese sind vermutlich auf eine in der Ionisationskammer ablaufende Adduktbildung mit  $\text{NH}_3$  in Folge der thermischen Zersetzung von in den Aerosolpartikeln enthaltenen Ammoniumverbindungen zurückzuführen. Da die  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen bedingt durch die Säurestärke der mehrfach geladenen hydratisierten Kationen einen niedrigen pH-Wert aufweisen (hier: pH 2), ist davon auszugehen, dass gasförmiges  $\text{NH}_3$  in die Lösungströpfchen diffundiert und nach anschließender Säure-Base-Reaktion als Ammoniumverbindung in den erzeugten Aerosolpartikeln vorliegt. Dies würde erklären, weshalb die  $\text{NH}_3$ -Addukt-Fragmentationen für die weiteren untersuchten Testsubstanzen, deren Säurestärke im gelösten Zustand im Vergleich zu der der hydratisierten  $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{Al}^{3+}$ -Kationen deutlich geringer ist, nicht nachgewiesen werden konnten.

Zusätzlich wurde exemplarisch der Einfluss einer erhöhten Verdampfer-Temperatur von 800 °C auf das Fragmentierungsmuster von  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  untersucht. Es konnte aufgrund der in Folge der höheren Temperaturen stärkeren Fragmentierung eine Zunahme der relativen Signalintensität des Fragmentions  $^{56}\text{Fe}^+$  bei gleichzeitiger Abnahme der anderen Fragmentationen nachgewiesen werden. Ähnliche Beobachtungen werden von Ovadnevaite et al. (2012) für NaCl beschrieben. Eine von Ovadnevaite et al. (2012) beobachtete Abnahme der auf die mittlere Massenkonzentration der Aerosolpartikel normierten Signale bei der erhöhten Verdampfer-Temperatur von 800 °C, welche auf die höhere thermische Energie der Moleküle und somit auf ein schnelleres Passieren der Ionisationsregion zurückzuführen ist, konnte in der vorliegenden Studie für  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  jedoch nicht bestätigt werden.

Da Kupferchlorid bei erhöhten Temperaturen – wie sie im AMS auf dem Verdampfer vorherrschen – vorrangig in Form des Trimers  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$  vorliegt (Dolata 2005), können in den Massenspektren der  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -haltigen Aerosolpartikel die für die Fragmentierung von  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$  typischen Massenlinien  $^{63}\text{Cu}^+$ ,  $^{63}\text{Cu}^{35}\text{Cl}^+$ ,  $^{63}\text{Cu}_2^{35}\text{Cl}^+$ ,  $^{63}\text{Cu}_2^{35}\text{Cl}_2^+$ ,  $^{63}\text{Cu}_3^{35}\text{Cl}_2^+$  sowie  $^{63}\text{Cu}_3^{35}\text{Cl}_3^+$  detektiert werden. Für die Chloride von Barium und Strontium dominieren unter erhöhten Temperaturen hingegen die Formen BaCl und SrCl (Dolata 2005), weshalb in den Massenspektren entsprechend keine Signale für die Ionen  $^{138}\text{Ba}^{35}\text{Cl}_2^+$  sowie  $^{88}\text{Sr}^{35}\text{Cl}_2^+$  gefunden wurden. Zur Besonderheit der Analyse von Kaliumverbindungen mittels Aerosolmassenspektrometrie siehe Unterabschnitt 4.1.2.3. Die Massenspektren der Verbindungen  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  sowie  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  sind hier nicht dargestellt und werden detailliert in Unterabschnitt 4.1.2.6 beschrieben.

<sup>17</sup> Nachfolgend werden aus Gründen der besseren Lesbarkeit und Übersichtlichkeit im Text lediglich die Massenlinien der jeweiligen Hauptisotope (bezogen auf die relativen Signalintensitäten) benannt. Zur Identifizierung eines Fragmentions sowie zur quantitativen Auswertung wurden jedoch stets alle Isotope mit einer auf das jeweilige Hauptisotop bezogenen relativen Signalintensität  $\geq 2\%$  herangezogen.

Auf Grundlage der durchgeführten Untersuchungen zur Identifizierung der Massenspektren verschiedener Metallverbindungen konnte die Ionenliste der Standardauswertesoftware PIKA<sup>18</sup> um insgesamt 29 metallhaltige Fragmentionen sowie deren entsprechende Isotope erweitert werden (siehe Anhang: Tab. A-1). Die Arbeit ermöglicht somit Nutzern der Auswertesoftware PIKA die sichere Detektion der hier untersuchten Metallverbindungen in den AMS-Massenspektren. Die beschriebenen Fragmentierungsmuster erlauben darüber hinaus auch die Identifizierung der untersuchten Metallverbindungen in den mit Einheitsmassenauflösung aufgenommenen Massenspektren. In den UMR-Massenspektren interferieren die metallhaltigen Fragmentionen mit den Einträgen der Fragmentierungstabelle für die Quantifizierung von organischen Partikelbestandteilen sowie teilweise (z. B.  $^{63}\text{Cu}_2^{35}\text{Cl}_2^+$ ) mit den Signalen partikelgebundener PAK (Dzepina et al. 2007). Anhand der hier vorgestellten Referenzmassenspektren kann für die untersuchten Metallsalze eine Korrektur dieser Signalüberlagerung vorgenommen werden, wodurch falsch-positive Signale der AMS-Organik sowie der partikelgebundenen PAK, die zu einer Überschätzung der jeweiligen Massenkonzentration führen würden, unterbunden werden.

#### 4.1.2.2 Desorptionskinetik

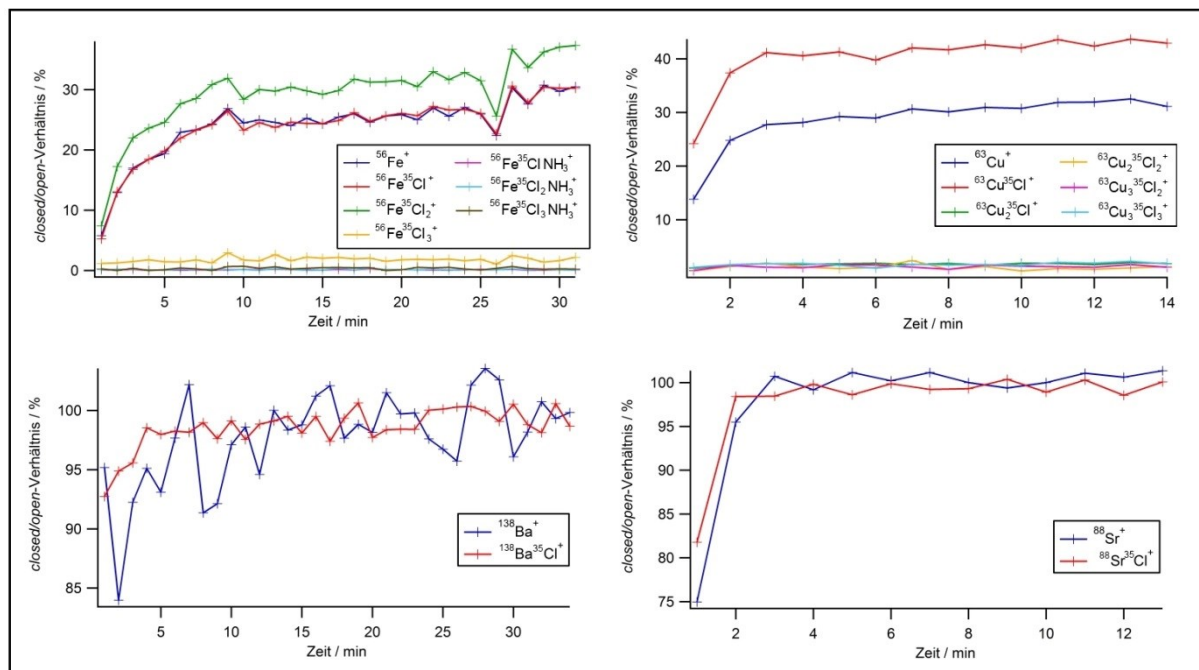
Die Kinetik der thermischen Desorption von Partikelbestandteilen nach Impaktion der Aerosolpartikel auf dem Verdampfer des AMS wird in dieser Studie in erster Näherung vereinfacht durch das relative Verhältnis des *closed*-Signals zum *open*-Signal der gebildeten Ionen (*c/o*-Verhältnis) dargestellt. Wie in Unterkapitel 3.1 beschrieben, ist das *c/o*-Verhältnis einer Verbindung umso größer, je langsamer die Testsubstanz im AMS verdampft und folglich detektiert werden kann. Die Desorptionskinetik lässt somit Rückschlüsse auf den Grad der Refraktärität einer bestimmten Substanz zu. Während die innerhalb eines Bruchteils des *open*-Zyklus quantitativ verdampfenden nicht-refraktären Substanzen wie bspw.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  typischerweise relative *c/o*-Verhältnisse von < 1 % aufweisen, liegen diese für die hier untersuchten Metallsalze aufgrund ihres semi-refraktären Charakters in der Regel deutlich höher. Die in dieser Arbeit berechneten *c/o*-Verhältnisse für die verschiedenen Testsubstanzen wurden um die vor Beginn der jeweiligen Messung bereits vorhandenen *closed*-Signale (Instrumentenhintergrund) korrigiert. Damit berücksichtigen alle in dieser Studie angegebenen Werte zur Desorptionskinetik lediglich die reinen Beiträge der Metallverbindungen der jeweiligen Messung.

Das *c/o*-Verhältnis der bei der Analyse von  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  detektierten Fragmentionen liegt bei einem Wert von annähernd 100 % und deutet auf eine sehr langsame Verdampfung dieser Substanz hin. Mitunter können signifikante Unterschiede zwischen den Desorptionskinetiken der verschiedenen Fragmentionen einer Testsubstanz (z.B.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) auftreten. Dieser Effekt ist auf komplexe heterogene Reaktionen der Testsubstanzen bzw. ihrer thermischen Zersetzungsprodukte auf der Oberfläche des Verdampfers bzw. innerhalb der Ionisationskammer zurückzuführen, wodurch sich unterschiedliche Bildungswege für die verschiedenen Ionen ergeben können. So beschreiben Diesch (2008) und Ovadnevaite et al. (2012) neben der schnellen und schlagartigen Verdampfung der Aerosolpartikelbestandteile von der heißen Verdampfer-Oberfläche (kleine Werte für das *c/o*-Verhältnis) auch eine langsamere

<sup>18</sup>

Die Angabe bezieht sich auf das Software-Toolkit *ToF-AMS HR Analysis 1.14D* vom 25.07.2014.

thermische Desorption der Partikelbestandteile von den kühleren Wänden der Ionisationskammer, was sich in höheren  $c/o$ -Verhältnissen zeigen würde. Gleiche  $c/o$ -Verhältnisse für mehrere Fragmentationen einer Testsubstanz (vgl.  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) weisen dagegen auf einen gemeinsamen Bildungsprozess hin. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Ion  $^{88}\text{Sr}^+$  durch die Fragmentierung von  $^{88}\text{Sr}^{35}\text{Cl}^+$  gebildet wurde.



**Abbildung 14:** Zeitliche Entwicklung des  $c/o$ -Signalverhältnisses als Indikator für die Desorptionskinetik ausgewählter Fragmentationen bei der Analyse verschiedener Metallverbindungen mittels AMS ( $open$ - $closed$ -Zyklus jeweils 7,5 s). Der Zeitpunkt  $t = 0$  min stellt den Startpunkt der Messung dar.

Die signifikanten  $closed$ -Signale der schwer verdampfenden Verbindungen bedingen generelle Probleme für die Untersuchung von Metallsalzen oder anderen semi-refraktären Aerosolbestandteilen mittels AMS. Zum einen ist eine Vergleichbarkeit des  $diff$ -Signals zwischen verschiedenen Messungen generell nur bei gleicher Chopperzyklus-Dauer, d. h. bei gleicher Dauer der  $open$ - (Partikelsignal) und  $closed$ -Messungen (Instrumentenhintergrund) gegeben. Während der Chopperzyklus auf das  $diff$ -Signal der innerhalb einer  $open$ -Messung quantitativ verdampfenden nicht-refraktären Substanzen keinen Einfluss ausübt, ist das  $diff$ -Signal der langsam verdampfenden semi-refraktären Metallsalze umso höher, je länger die Dauer eines Chopperzyklus ist. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von Diesch (2008). Die Chopperzyklus-Dauer beeinflusst somit die auf dem  $diff$ -Signal einer Testsubstanz basierende Bestimmung des RIE-Werts semi-refraktärer Substanzen. In der vorliegenden Studie wurden zur besseren Vergleichbarkeit alle Messungen mit einer  $o/c$ -Zyklusdauer von jeweils 7,5 s durchgeführt.

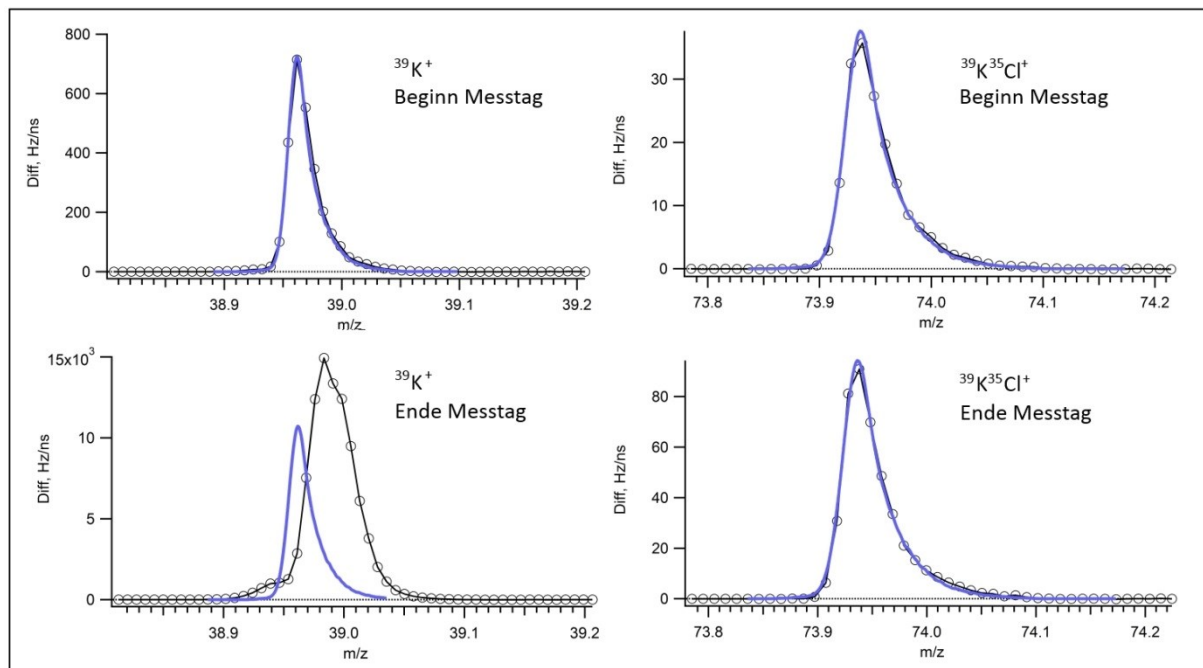
In Abbildung 14 ist ersichtlich, dass das  $c/o$ -Verhältnis und somit auch das  $diff$ -Signal im AMS bei nahezu konstanter Massenkonzentration des beprobten Partikelstroms eine Zeit von wenigen Minuten zur Erreichung eines Gleichgewichtszustands benötigt. Da das  $closed$ -Signal hier zeitlich vor dem  $open$ -Spektrum aufgenommen wird, treten somit insbesondere bei sich schnell, d. h. innerhalb eines  $open$ - bzw.  $closed$ -Zyklus ändernden Konzentrationen einer partikelgebundenen semi-refraktären Verbindung Ungenauigkeiten im Sinne von Über- bzw. Unterschätzungen des tatsächlichen Partikelsignals auf. Der sich hierdurch ergebende Fehler ist

umso größer, je höher das tatsächliche unkorrigierte *closed*-Signal im Verhältnis zum *open*-Signal (Signal-Rausch-Verhältnis) ist, und nimmt mit zunehmender Verschlechterung der Bestimmungsgrenze für die betroffenen Fragmentionen durch die kontinuierliche Analyse schwer verdampfbarer Substanzen sukzessive zu (Drewnick et al. 2009).

#### 4.1.2.3 Verbindungen von Kalium: Oberflächenionisation als Sonderfall

Die Alkalimetalle verfügen aufgrund ihrer Valenzelektronenkonfiguration ( $s^1$ ) im Vergleich zu den restlichen Metallen im Periodensystem der Elemente über relativ geringe Ionisierungsenergien und sind daher bei Impaktion der Aerosolpartikel auf den Verdampfer des AMS anfällig für eine Oberflächenionisation (Takegawa et al. 2009; Ovadnevaite et al. 2012). Die in Folge einer Oberflächenionisation entstehenden außergewöhnlich hohen Detektorsignale sind im Gegensatz zu den Signalen durch Elektronenstoßionisation generell nicht erwünscht, da sie nur bedingt zur quantitativen Datenanalyse herangezogen werden können (Allan et al. 2003). Aus diesem Grund werden die Verbindungen der Alkalimetalle in der Regel nicht in eine Auswertung der AMS-Daten mit einbezogen (Drewnick et al. 2006). Takegawa et al. 2009 beschreiben, dass das Signal der durch Oberflächenionisation erzeugten Ionen durch gerätespezifische Einstellungen und Konfigurationen wie bspw. die relative Position des Verdampfers zur Ionisationsregion beeinflusst wird, was sich in der wissenschaftlichen Literatur in sehr unterschiedlichen empirisch bestimmten RIE-Werten für Kalium widerspiegelt (Takegawa et al. 2009; Drewnick et al. 2006).

Die Oberflächenionisation von Kalium kann allgemein durch die Saha-Langmuir-Gleichung beschrieben werden (Datz und Taylor 1956), welche die Wahrscheinlichkeit der Ionisation als Funktion der Temperatur des Verdampfers, der Austrittsarbeit von Wolfram und der Ionisationsenergie von Kalium beschreibt. Das Auftreten der Oberflächenionisation erfordert, dass die Ionisationsenergie ( $E_i$ ) des entsprechenden Alkalimetalls geringer ist als die Austrittsarbeit des Wolfram-Verdampfers ( $E_A$ ), wodurch bei Impaktion der Aerosolpartikel auf der Verdampferoberfläche ein Elektron vom Alkalimetall auf den Wolfram-Verdampfer übertragen wird. Hierbei wird die Energie  $E = E_A - E_i$  freigesetzt (Datz und Taylor 1956). Die Ionisationsenergie für Kalium beträgt 4,34 eV, die Austrittsarbeit für Wolfram liegt mit Werten von 4,32 – 5,22 eV in einem ähnlichen Bereich (Haynes 2014). Das unter Standardbedingungen aufgenommene Massenspektrum für Kaliumchlorid (KCl) zeigt deutliche Fragmente bei den Massenlinien  $m/z$  35 ( $\text{Cl}^+$ ),  $m/z$  36 ( $\text{HCl}^+$ ),  $m/z$  39 ( $\text{K}^+$ ),  $m/z$  70 ( $\text{Cl}_2^+$ ),  $m/z$  74 ( $\text{KCl}^+$ ) und  $m/z$  113 ( $\text{K}_2\text{Cl}^+$ ). Dabei sind die Signalformen für  $^{39}\text{K}^+$  und  $^{41}\text{K}^+$  teilweise durch eine im Vergleich zu den anderen Fragmentionen ungleichmäßige und auffällig abweichende Peakform sowie eine Verschiebung zu höheren Massen gekennzeichnet (Abb. 15). Dieser Effekt kann als Hinweis für eine realisierte Oberflächenionisation und damit einhergehend für modifizierte Trajektorien der Fragmentionen  $^{39}\text{K}^+$  und  $^{41}\text{K}^+$  ins ToF-Massenspektrometer interpretiert werden.



**Abbildung 15:** Massenaufgelöste Signalformen der Fragmentionen  $^{39}\text{K}^+$  und  $^{39}\text{K}^{35}\text{Cl}^+$  (AMS) bei Analyse von KCl zu Beginn eines Messtags (ohne ablaufende Oberflächenionisation) und am Ende eines Messtags (mit Oberflächenionisation). Dargestellt sind die gemessenen Detektorsignale (schwarze Linien mit Kreisen) sowie die im Rahmen der Spektrenauswertung unter Berücksichtigung der Massenkalibration angefitzten Signalformen (blaue Linien).

Da die anderen Fragmentionen (z. B.  $\text{KCl}^+$ ,  $m/z$  74) hiervon nicht betroffen sind, kann davon ausgegangen werden, dass die Oberflächenionisation als zweistufiger Prozess abläuft. Hierbei erfolgt bei Kontakt der Aerosolpartikel mit der Verdampferoberfläche zuerst die thermische Dissoziation des Kaliumhalogenids in K und Cl mit einer anschließenden Kontaktionisation der Kaliumatome. Eine direkte Ionisation von Kaliumchlorid mittels Oberflächenionisation ist bedingt durch die vergleichsweise hohe Ionisationsenergie dieser Halogenverbindung nicht möglich (Datz und Taylor 1956). Durch die intensiven Kalium-Signale in Folge der Oberflächenionisation werden bei Verwendung von Unit Mass Resolution (UMR)-Daten die auf den Massenlinien  $m/z$  39 und 41 liegenden organischen Verbindungen gänzlich überdeckt (Takegawa et al. 2009). Die modifizierten Trajektorien der durch Oberflächenionisation erzeugten Kaliumionen beeinflusst aufgrund der Massenverschiebung ebenfalls die Interpretation der organischen Massenfragmente bei gleichen nominellen  $m/z$  in den höher aufgelösten Massenspektren des V- und W-Modus in negativer Weise. Aus diesem Grund ist ein besseres Verständnis der Einflussfaktoren der Oberflächenionisation von K-haltigen Aerosolbestandteilen auch im Hinblick auf die korrekte Bestimmung der organischen Anteile auf den Massenlinien  $m/z$  39 und 41 von zentraler Bedeutung.

Zur näheren Untersuchung des Einflusses der Oberflächenionisation auf die Signalintensitäten der Fragmentionen von Kaliumchlorid wurden daher weitere Messungen bei Verdampfer-Temperaturen von 400 °C, 600 °C bzw. 800 °C durchgeführt. Zusätzlich zur Temperaturvariation wurde in einigen Testansätzen die Filamentspannung auf 0 V reduziert, wodurch die Elektronenstoßionisation praktisch ausgesetzt wurde. Die Ergebnisse dieser Experimente finden sich in Tabelle 7. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle Signalflächen der detektierten Fragmentionen auf die mittlere Massenkonzentration der größenselektierten Kaliumchlorid-Partikel, die ins AMS gelangten, normiert.

**Tabelle 7:** Auf die mittlere Massenkonzentration der untersuchten Aerosolpartikel normierte Signale ausgewählter Fragmentionen für die Analyse von KCl unter verschiedenen Messbedingungen: a) Variation der Verdampfer-Temperatur sowie des Filamentstroms; b) Einfluss der Verdampferhistorie durch die Analyse zu Beginn und am Ende eines Messtages. Die relativen Unsicherheiten der angegebenen Werte ergeben sich aus dem PIKA-Fehler (10 %) und den Unsicherheiten der Massenbestimmung mittels DMA und CPC (10 %) und können mit 15 % angegeben werden.

	$^{39}\text{K}^+$ (a.u.)	$^{41}\text{K}^+$ (a.u.)	$^{39}\text{K}^{35}\text{Cl}^+$ (a.u.)	$^{39}\text{K}^{35}\text{Cl}^+$ (a.u.)
<b>a)</b>				
400 °C				
Filament an	2	<1	<1	<1
Filament aus	<1	<1	<1	<1
600 °C				
Filament an	870	53	6	5
Filament aus	207	16	<1	<1
800 °C				
Filament an	16398	1290	3	9
Filament aus	49838	33018	<1	2
<b>b)</b>				
600 °C, Anfang Messtag	68	5	6	5
600 °C, Ende Messtag	870	53	6	5

Es zeigt sich sehr deutlich, dass die Signalintensitäten aller Fragmentionen grundsätzlich mit steigender Temperatur des Verdampfers zunehmen bei gleichzeitig leichter Veränderung des Fragmentierungsmusters (zur Abhängigkeit des Fragmentierungsmusters von der Verdampfer-Temperatur siehe Ovadnevaite et al. 2012). Durch das Ausschalten des Filamentstroms und somit der Unterbindung der Elektronenstoßionisation können die alleinigen Effekte der Oberflächenionisation untersucht werden. Hierbei zeigt sich, dass für eine Verdampfer-Temperatur von 400 °C bei Abschaltung des Filamentstroms keine Kalium-Signale mehr detektiert werden konnten. Hingegen zeigen die Versuche bei einer Temperatur von 600 °C sehr deutliche Signale für  $^{39}\text{K}^+$  und  $^{41}\text{K}^+$ , diese sind jedoch geringer als die Signale mit zugeschalteter Elektronenstoßionisation. Dass für den alleinigen Effekt der Oberflächenionisation bei 600 °C keine Signale für  $^{74}\text{KCl}^+$  und  $^{113}\text{K}_2\text{Cl}^+$  nachgewiesen werden konnten, verstärkt die oben beschriebene Annahme des zweistufigen Prozesses (1. thermische Dissoziation von KCl und 2. Oberflächenionisation von K).

Für eine Verdampfer-Temperatur von 800 °C liegen die Signalintensitäten für  $^{39}\text{K}^+$  und  $^{41}\text{K}^+$  bei Abschaltung des Filamentstroms gut reproduzierbar sogar deutlich über denen der regulären Messung. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass für diesen Versuch das Signal für  $^{39}\text{K}^+$  aufgrund einer Detektorsättigung in der Höhe abgeschnitten wurde, weshalb das Isotopenverhältnis  $^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$  von 0,07 nicht mehr korrekt abgebildet wird. Das tatsächliche Signal für  $^{39}\text{K}^+$  ist somit höher als hier dargestellt zu erwarten. Dass die Signalintensitäten aus der Oberflächenionisation bei einer Verdampfer-Temperatur von 800 °C für  $^{39}\text{K}^+$  und  $^{41}\text{K}^+$  höher sind als die aus der Summe aus Oberflächen- und Elektronenstoßionisation, kann durch eine Veränderung der elektrischen Felder bei Abschaltung des Filamentstroms und einer damit verbundenen modifizierten – in diesem Fall besseren – Ionentransmission ins Massenspektrometer erklärt werden. Eine Erklärung für das Auftreten des Fragments  $^{39}\text{K}_2^{35}\text{Cl}^+$  (m/z 113) für die reine Oberflächenionisation bei 800 °C kann derzeit nicht gegeben werden. Insgesamt lässt sich konstatieren, dass die Oberflächenionisation bei einer Verdampfer-Temperatur von 400 °C keinen signifikanten Einfluss auf die Signale der Fragmentionen besitzt.

Hingegen werden bei 600 ° C im vorliegenden Beispiel etwa 24 % des Gesamtsignals für  $^{39}\text{K}^+$  und  $^{41}\text{K}^+$  durch Oberflächenionisation hervorgerufen. Da auch bei einer Temperatur von 600 ° C auf der Grundlage der oben beschriebenen Beobachtungen bei Abschaltung des Filamentstroms von einer Veränderung der Ionentrajektorien ausgegangen werden muss, ist der hier angegebene Anteil der durch Oberflächenionisation generierten Fragmentionen am Gesamtsignal als obere Grenze zu verstehen. Bei einer Verdampfer-Temperatur von 800 ° C hingegen dominiert die Oberflächenionisation über die Elektronenstoßionisation.

Ebenfalls wurde der Einfluss der Verdampferhistorie, d. h. der Einfluss vorausgegangener Interaktionen und Reaktionen von Aerosolpartikeln mit der Verdampferoberfläche auf das Messergebnis zukünftiger Aerosolanalysen untersucht. Hierzu wurde KCl unter Standardbedingungen zu Beginn eines Versuchstags analysiert und die Partikelsignale wie bereits oben beschrieben auf die mittlere Massenkonzentration des beprobten Aerosolstroms normiert. Nachdem verschiedene schwer verdampfbare Chloridsalze ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) mittels AMS charakterisiert wurden, wurde erneut eine Messung von KCl durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass die normierten Signalintensitäten für  $^{39}\text{K}^+$  und  $^{41}\text{K}^+$  für die zweite KCl-Messung deutlich erhöht waren, während die Signale für  $^{39}\text{K}^{35}\text{Cl}^+$  ( $m/z$  74) und  $^{39}\text{K}_2^{35}\text{Cl}^+$  ( $m/z$  113) nahezu unverändert blieben (Tab. 7). Dies kann durch eine Veränderung der molekularen Oberfläche des Verdampfers in Folge der vermehrten Adsorption von Chloratomen durch die vorangegangenen Analysen der schwer verdampfbaren Chloridsalze erklärt werden. Die Adsorption von Halogenen führt allgemein zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit des Wolfram-Verdampfers und begünstigt somit die Oberflächenionisation von Kalium (Datz und Taylor 1956).

Es konnte gezeigt werden, dass die Oberflächenionisation von Kalium einerseits von der Verdampfer-Temperatur des AMS abhängig ist. Andererseits wird sie stark von der chemischen Beschaffenheit der Verdampferoberfläche und somit von der Historie vorausgegangener Experimente beeinflusst. Allgemein führt eine Adsorption von Halogenen an der Verdampferoberfläche zu einer Steigerung der Ionisationseffizienz für Kalium (Datz und Taylor 1956). Aus diesem Grund ist eine einfache Bestimmung von RIE-Werten für Kaliumsalze, insbesondere unter Bedingungen mit hohen Anteilen halogenidhaltiger Aerosolpartikel (z.B. Feuerwerksemissionen oder marines Aerosol), auf Basis der Signalauswertung aller relevanten Kalium-Fragmentionen nicht ohne Weiteres sinnvoll. Wie sich in den hier dargelegten Experimenten gezeigt hat, sind die Signale für  $^{39}\text{K}^{35}\text{Cl}^+$  ( $m/z$  74) und  $^{39}\text{K}_2^{35}\text{Cl}^+$  ( $m/z$  113) trotz häufig unbekannter Verdampferhistorie bei einer Temperatur von 600 ° C gut reproduzierbar und können daher sowohl für den qualitativen Nachweis als auch für die Quantifizierung von Kaliumchlorid in Aerosolpartikeln herangezogen werden. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass der Einfluss der Oberflächenionisation möglicherweise durch eine Feinjustierung der Heater Bias-Spannung kompensiert werden kann (Ovadnevaite et al. 2012). Eine Änderung der Heater Bias-Spannung führt zu modifizierten elektrischen Feldern in der Ionisationskammer, wodurch u. U. verhindert werden kann, dass die durch Oberflächenionisation erzeugten Ionen die Ionenoptik des Massenspektrometers erreichen und folglich detektiert werden. Dieser Aspekt wurde in der vorliegenden Studie nicht untersucht. Wie stabil sich der korrigierende Effekt der Spannungsveränderung bei einer sich dynamisch verändernden Verdampferoberfläche verhält, kann daher an dieser Stelle nicht bewertet werden.

#### 4.1.2.4 Quantitative Analyse: Bestimmung von RIE-Werten

Die quantitative Auswertung einer Aerosolkomponente setzt die Kenntnis des jeweils spezifischen RIE-Werts<sup>19</sup> voraus. Zur Bestimmung des RIE-Werts können prinzipiell drei verschiedene Methoden unterschieden werden. Zum einen kann der RIE-Wert einer Verbindung durch den Abgleich der mittels AMS bestimmten gemittelten Signalintensitäten aller relevanten Fragmentionen der jeweiligen Testsubstanzen mit der mittels CPC (Condensation Particle Counter Model 3025a, TSI, Inc., USA) berechneten tatsächlichen mittleren Massenkonzentration des beprobten gröbenselektierten ( $d_{\text{mob}} = 400 \text{ nm}$ ; Electrostatic Classifier Model 3080 mit Long Differential Mobility Analyzer Model 3081, beides TSI, Inc., USA) Partikelstroms bestimmt werden. Der nach dieser Methode bestimmte RIE-Wert beinhaltet implizit ebenfalls den gerätespezifischen sowie substanz- und partikelgrößenabhängigen CE-Wert der Testsubstanz (Canagaratna et al. 2007).

Alternativ kann der RIE-Wert auch durch die Analyse einer internen Mischung der jeweiligen Testsubstanz mit einer vollständig innerhalb eines Chopperzyklus quantitativ verdampfbar Komponente, deren RIE-Wert bekannt ist, bestimmt werden. Da die Signale der Testsubstanz in diesem Fall direkt in Relation zur Referenzsubstanz ausgewertet werden, ist der so berechnete RIE-Wert um den CE-Wert bereinigt und berücksichtigt damit lediglich die substanzspezifischen Unterschiede hinsichtlich der Verdampfungs-, Ionisations- und Detektionseffizienz (Canagaratna et al. 2007). Auf eine Mischung mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  sollte wegen der relativ hohen Flüchtigkeit dieser Referenzsubstanz möglichst verzichtet werden. Eine partielle Evaporation von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in der Einlassleitung des AMS würde zu einer unbekanntem Veränderung des molaren Verhältnisses der Referenzsubstanz zur Testsubstanz und folglich zu einer fehlerhaften Bestimmung des RIE-Wertes führen. Auch wenn ein signifikanter Effekt in der praktischen Anwendung häufig nicht nachweisbar ist (Canagaratna et al. 2007), sollte diese potentielle Fehlerquelle bei der Wahl des Methodendesigns berücksichtigt werden.

Ebenfalls besteht die Möglichkeit zur Bestimmung des IE-Wertes und folglich auch des RIE-Wertes einer Testsubstanz über den *Brute Force Single Particle (BFSP)*-Modus des AMS, welcher auf der Auswertung der gröbenaufgelösten Signale einzelner Partikel basiert (Hings 2006). Die Bestimmung des RIE-Werts über den BFSP-Modus setzt eine sehr schnelle quantitative Verdampfung der zu untersuchenden Substanz innerhalb von 100 – 200  $\mu\text{s}$  voraus, weshalb diese Methode für die untersuchten semi-refraktären Metallchloride nicht weiter verfolgt wird.

In der vorliegenden Studie wurden die RIE-Werte der Metallsalze sowohl durch die Analyse der Reinsubstanzen ( $\text{RIE}_{\text{pur}}$ ) als auch durch eine Analyse der Mischung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $\text{RIE}_{\text{Mix}}$ ) bestimmt (Tab. 8).  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  stellt einen typischen Bestandteil des atmosphärischen Aerosols dar und ist häufig auch in pyrotechnischen Emissionen von großer Bedeutung. Lediglich  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wurden mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt, da beide Metalle in wässriger Lösung mit  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen schwerlösliche Niederschläge bilden. Zur Bestimmung der RIE-Werte wurden die Signale aller Metallfragmentionen (z. B.  $\text{FeCl}_2^+$ ) entsprechend des jeweiligen Massenanteils des betrachteten Metalls (z. B.  $\frac{MW(\text{Fe})}{MW(\text{FeCl}_2)} = 0,44$ ) aufsummiert. Die Bestimmung der RIE-Werte für

<sup>19</sup> Der RIE-Wert einer Substanz beschreibt ihre Ionisationseffizienz im AMS relativ zur Ionisationseffizienz von Nitrat. Für semi-refraktäre Partikelbestandteile berücksichtigt der RIE-Wert implizit auch Unterschiede in der Verdampfungseffizienz. Zur detaillierten Beschreibung siehe Abschnitt 3.3.2.

Kaliumchlorid erfolgte auf Grundlage der in Unterabschnitt 4.1.2.3 beschriebenen Ergebnisse unter der ausschließlichen Berücksichtigung des Fragmentions  $^{39}\text{K}^{35}\text{Cl}^+$  ( $m/z$  74). Alle RIE-Werte, die in dieser Studie bestimmt wurden, berücksichtigen neben der Ionisationseffizienz der unterschiedlichen Substanzen im AMS implizit auch die Verdampfungseffizienz der jeweiligen Testsubstanzen (vgl. Abschnitt 3.3.3) und sind somit abhängig von der Verdampfer-Temperatur (600 °C) sowie der Chopperzyklus-Dauer (je 7,5 s *open*- und *closed*-Messung).

Eine gebräuchliche Methode zur Bestimmung des substanzspezifischen CE-Werts beruht auf dem Vergleich des RIE-Werts der Reinsubstanz mit dem RIE-Wert der intern mit Ammoniumsulfat bzw. -chlorid oder -nitrat gemischten Aerosolpartikel (Alfarra 2004; Matthew et al. 2008). Diese Methode basiert auf der Annahme einer gleichwertigen Transmissions-effizienz der reinen und intern gemischten Aerosolpartikel durch die aerodynamische Linse sowie gleichem Verhalten dieser Partikel beim Auftreffen auf den Verdampfer. Dass sich der CE-Wert für intern gemischte Aerosolpartikel gegenüber solchen, die sich lediglich aus einer Verbindung zusammensetzen, bedingt durch eine veränderte Partikelform oder andere Oberflächeneigenschaften der Partikel stark unterscheiden kann, wurde bereits von Matthew et al. (2008) belegt. Hier soll auch am Beispiel der untersuchten Metallchloridhydrate gezeigt werden, dass die oben genannte Methode zur Bestimmung des CE-Werts für semi-refraktäre Substanzen nicht sinnvoll ist. Die substanzspezifischen CE-Werte wurden aus dem Verhältnis von  $\text{RIE}_{\text{Pur}}$  zu  $\text{RIE}_{\text{Mix}}$  bestimmt (Tab. 8).

**Tabelle 8:** RIE-Werte der Reinsubstanzen ( $\text{RIE}_{\text{Pur}}$ ) bzw. der Mischung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{RIE}_{\text{Mix}}$ ) sowie CE-Werte für ausgewählte Metallverbindungen. Die Messunsicherheiten der  $\text{RIE}_{\text{Mix}}$ - und  $\text{RIE}_{\text{Pur}}$ -Werte ergeben sich vorrangig aus dem PIKA-Fehler (10 %) sowie der Unsicherheit des zur Massenbestimmung verwendeten CPC (10 %) und wurden hier mit 15 % bestimmt. Die Unsicherheiten der aus den RIE-Werten berechneten CE-Werte liegen bei 21 %. Ebenfalls sind die über alle Fragmentionen gemittelten und signalgewichteten  $c/o$ -Verhältnisse der Testsubstanzen für die Messung als Reinsubstanz ( $c/o_{\text{Pur}}$ ) sowie für die Mischung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $c/o_{\text{Mix}}$ ) dargestellt. Die angegebenen Unsicherheiten beschreiben die Standardabweichungen der gemittelten  $c/o$ -Verhältnisse im Zeitverlauf.

	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	KCl
$\text{RIE}_{\text{Pur}}$	0,0089	0,0009	0,0242	<0,0001	<0,0001	0,0017
$\text{RIE}_{\text{Mix}}$	0,1584	0,0086	0,2317	0,0005	0,0006	0,0010
CE (%)	6	11	11	4	3	175
$c/o_{\text{Pur}}$	$12 \pm 1$	$16 \pm 3$	$26 \pm 4$	$79 \pm 12$	$98 \pm 3$	$4 \pm 1$
$c/o_{\text{Mix}}$	$20 \pm 4$	$8 \pm 1$	$19 \pm 3$	$98 \pm 1$	$97 \pm 5$	$25 \pm 9$

Die für die verschiedenen Metallchloridhydrate berechneten  $\text{RIE}_{\text{Mix}}$ -Werte liegen mit Werten < 1 in dem für schwer verdampfbare Verbindungen zu erwartenden Bereich (Salcedo et al. 2010). Die Sammeleffizienz des AMS für die verschiedenen Metallverbindungen kann mit Werten zwischen 3 und 11 % angegeben werden. Da der CE-Wert hier aus den Werten für  $\text{RIE}_{\text{Mix}}$  und  $\text{RIE}_{\text{Pur}}$  bestimmt wurde, sind mögliche Matrixeinflüsse sowie Unterschiede in der Verdampfungseffizienz, die in den RIE-Werten berücksichtigt sind (Unterabschnitt 4.1.2.5), implizit auch in der Angabe des CE-Werts enthalten. Die Analyse von KCl zeigt deutlich, dass die Annahme eines gleichmäßigen Verhaltens der Aerosolpartikel als Reinsubstanz wie auch in der Mischung mit anderen Verbindungen nicht zulässig ist, wodurch sich ein unrealistischer CE-Wert von 175 % ergibt.

Zusätzlich wurde der mögliche Einfluss der Verdampferhistorie auf die relative Ionisationseffizienz schwer verdampfbarer Metallverbindungen untersucht. Hierzu wurden

exemplarisch über einen Zeitraum von etwa 12 Monaten drei Analysen der Substanz  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zur Bestimmung des  $\text{RIE}_{\text{pur}}$ - bzw.  $\text{RIE}_{\text{mix}}$ -Werts durchgeführt. Der auf Basis der Massenbilanz der Testsubstanz berechnete mittlere  $\text{RIE}_{\text{pur}}$ -Werte kann mit  $0,0061 \pm 0,0025$  angegeben werden. Die aus dem Größtfehler berechnete Unsicherheit des mittleren  $\text{RIE}_{\text{mix}}$ -Werts aus den Analysen der internen Mischungen der Testsubstanz mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  lag hingegen mit einem Wert von  $0,064 \pm 0,083$  deutlich höher mit einer größeren Unsicherheit. Die aus den Ergebnissen der drei Analysen bestimmte Sammeleffizienz des AMS für die trockenen  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Partikel kann im Testzeitraum mit einem mittleren CE-Wert von  $31 \pm 33 \%$  angegeben werden.

Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass die RIE-Wert-Bestimmung von semi-refraktären Substanzen durch die Verdampferhistorie, d. h. durch die vorausgegangenen Interaktionen und Reaktionen von Aerosolpartikeln mit der Verdampferoberfläche in hohem Maße beeinflusst wird. Dabei treten für die mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  intern gemischten Aerosolpartikel deutlich größere Schwankungen auf. Der Einfluss der Verdampferhistorie ist in praktikabler Weise vermutlich nicht kontrollierbar und daher nicht korrigierbar. Auch das Hochsetzen der Verdampfer-Temperatur auf einen Wert von  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  (sog. Ausheizen) für einen Zeitraum von einigen Tagen im Vorfeld einer Messung konnte den Einfluss der Verdampferhistorie auf das Analyseergebnis nicht verhindern. Die RIE-Werte der semi-refraktären Substanzen sollten daher regelmäßig neu bestimmt werden, um mögliche chemische Alterationen der Verdampferoberfläche implizit zu berücksichtigen.

Der Einfluss von Matrixkomponenten auf die Verdampfungs- und Ionisationseffizienz von semi-refraktären Substanzen wird detailliert im folgenden Unterabschnitt (4.1.2.5) diskutiert. Die Angabe eines Standard-RIE-Werts für die hier untersuchten semi-refraktären Metallsalze – wie es für die AMS-Spezies Organik, Sulfat, Nitrat, Ammonium und Chlorid üblich ist (Alfarra et al. 2004) – ist hier nicht möglich. In weiterführenden Untersuchungen sollte daher geklärt werden, wie groß die Unsicherheit des RIE-Werts in Abhängigkeit unterschiedlicher Matrixbestandteile ist. Auch die Berechnung des CE-Werts aus dem Verhältnis von  $\text{RIE}_{\text{pur}}$  zu  $\text{RIE}_{\text{mix}}$  ist wie hier gezeigt wurde fehlerhaft. Die Bestimmung des CE-Werts sollte daher immer durch unabhängige Methoden wie etwa Einzelpartikelmessungen mit dem AMS unter Verwendung der *Light Scattering Probe* (z. B. Freutel 2012) erfolgen.

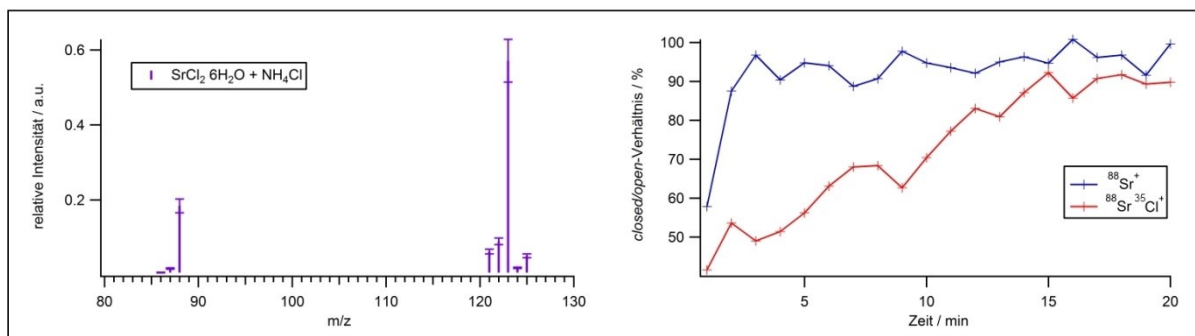
#### 4.1.2.5 Matrixeffekte durch Ammoniumverbindungen

Für die internen Mischungen der Testsubstanzen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  können gegenüber den Ergebnissen der jeweiligen Reinsubstanzen Matrixeffekte nachgewiesen werden, welche das Fragmentierungsmuster sowie die absoluten Signalintensitäten der relevanten Fragmentionen beeinflussen.

Wie bereits in Unterabschnitt 4.1.2.1 detailliert beschrieben, werden in den Massenspektren für  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zusätzlich zu den  $\text{FeCl}_x^+$ -Fragmentionen auch Signale von  $\text{FeCl}_x\text{NH}_3^+$  beobachtet, welche auf die Adduktbildung von  $\text{NH}_3$  mit der zu untersuchenden Metallverbindung zurückzuführen ist. Diese Addukt-Fragmentionen treten ebenfalls bei der Analyse der internen Mischungen des Eisen(III)chlorid-Hexahydrats mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  auf mit im Vergleich zur Analyse der Reinsubstanz signifikant erhöhten relativen Intensitäten. Dabei konnte in weiterführenden Experimenten eine Zunahme der relativen Signalintensität der  $\text{FeCl}_x\text{NH}_3^+$ -Fragmentionen mit steigender Konzentration an  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in der vernebelten Testlösung nachgewiesen werden. Die

*c/o*-Verhältnisse der  $\text{NH}_3$ -Addukt-Fragmentationen lagen mit Werten  $< 1\%$  deutlich unter denen der  $\text{FeCl}_x^+$ -Fragmentationen, was auf einen schnellen Bildungsprozess innerhalb eines *open-closed*-Zyklus schließen lässt. Die hier beschriebenen Beobachtungen gelten in ähnlicher Weise für die Analyse der Testsubstanzen bei einer Verdampfer-Temperatur von  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Analoge Ergebnisse können für  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  beschrieben werden. Für die Metallverbindungen  $\text{KCl}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sowie  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  konnten auch in den Analysen der mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  intern gemischten Aerosolpartikel keine  $\text{NH}_3$ -Addukt-Fragmentationen nachgewiesen werden. Die Gründe hierfür wurden bereits in Unterabschnitt 4.1.2.1 beschrieben.

Neben der für einige Metallverbindungen relevanten Bildung von Addukt-Fragmentationen durch die Probenmatrix konnte in der vorliegenden Studie ebenfalls eine gut reproduzierbare Verschiebung der relativen Signalintensitäten der Fragmentationen bei der Analyse der internen Mischungen mit Ammoniumverbindungen im Vergleich zur Untersuchung der Reinsubstanz beobachtet werden. Im Massenspektrum von  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dominiert das Fragmentation  $^{88}\text{Sr}^+$  (Abb. 13), während bei Anwesenheit von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  das Signal des Fragmentations  $^{88}\text{Sr}^{35}\text{Cl}^+$  ( $m/z$  123) am größten ist (Abb. 16). Dies ist auf einen veränderten Bildungsprozess der relevanten Fragmentationen durch die zusätzlich in den Aerosolpartikeln enthaltene Ammoniumverbindung oder den erhöhten Cl-Anteil der intern gemischten Partikel zurückzuführen. Auch in den *c/o*-Verhältnissen der beiden Fragmentationen zeigt sich der Einfluss der Matrixkomponenten. Während bei der Analyse der Reinsubstanz die *c/o*-Verhältnisse für  $^{88}\text{Sr}^+$  und  $^{88}\text{Sr}^{35}\text{Cl}^+$  ( $m/z$  123) im Zeitverlauf eine identische Entwicklung aufzeigen und in ihren Werten übereinstimmen (Abb. 14), können für die Messung der intern mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gemischten Aerosolpartikel der Metallverbindung für beide Fragmentationen gut reproduzierbar deutliche Unterschiede festgestellt werden (Abb. 16).



**Abbildung 16:** Fragmentierungsmuster und zeitliche Entwicklung des *c/o*-Verhältnisses der relevanten Fragmentationen bei der Analyse der internen Mischung von  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mittels AMS.

Analog wurde für  $\text{K}_2\text{SO}_4$  nachgewiesen, dass die relativen *c/o*-Verhältnisse für die Fragmente  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$  ( $M/z$  48) und  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$  ( $m/z$  64), die für die Reinsubstanz bei etwa  $30\%$  liegen, in der Mischung mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  mit Werten von etwa  $11\%$  reduziert waren. Die kleineren *c/o*-Verhältnisse lassen auch hier auf eine veränderte Desorptionskinetik schließen. In diesem Fall bedeutet dies konkret, dass die Testsubstanz in der Mischung effizienter verdampft und ionisiert wird als die Reinsubstanz.

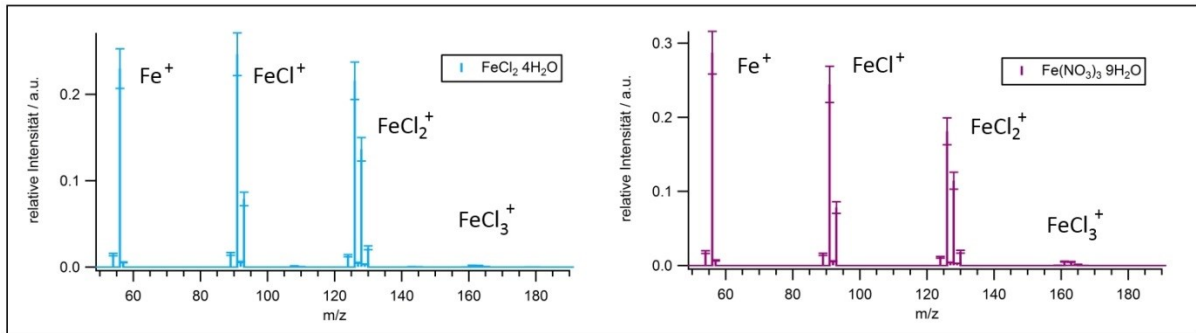
Es ist in Folge der Matrixkomponenten von einem veränderten Reaktionsverhalten der Aerosolpartikelbestandteile sowie einem modifizierten Bildungsprozess der Gasphasenkomponenten in der Ionisationskammer auszugehen. Ergänzend soll am Beispiel der Analyse von

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gezeigt werden, dass die Matrix der Aerosolpartikel – hier  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – die Verdampfung und Ionisation verschiedener semi-refraktärer Aerosolpartikelbestandteile in unterschiedlicher Weise modifiziert. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurden die Signalintensitäten nachfolgend auf die mittlere Fe-Massenkonzentration des beprobten Aerosolpartikelstroms normiert. Hierbei konnte im Vergleich zur Messung der Reinsubstanz eine etwa um den Faktor 8 signifikante Erhöhung der Signalintensitäten für  $^{35}\text{Cl}^+$  für die Analyse von  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in der Mischung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  nachgewiesen werden. Wäre die Signalerhöhung von  $^{35}\text{Cl}^+$  auf einen veränderten CE-Wert zurückzuführen, sollte sich für  $^{56}\text{Fe}^+$  ein ähnliches Ergebnis nachweisen lassen. Hingegen war die Signalintensität des Fragmentions  $^{56}\text{Fe}^+$  für die mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  intern gemischten Partikel gegenüber der Reinsubstanz etwa um den Faktor 6,5 reduziert. Dieser Effekt ist vermutlich durch eine komplexe Reaktion der verschiedenen Aerosolpartikelbestandteile beim Auftreffen auf die Verdampferoberfläche zu erklären. Beispielsweise wäre die Bildung von Eisensulfat in den intern gemischten Aerosolpartikeln denkbar, welches wie in Unterabschnitt 4.1.2.6 gezeigt wird, keine detektierbaren Signale im AMS liefert.

Die häufig angewandte Methode zur Bestimmung des RIE-Werts über die interne Mischung der Testsubstanz mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (z. B. Salcedo et al. 2010) ist insbesondere für semi-refraktäre Substanzen grundsätzlich kritisch zu bewerten. Wie hier gezeigt wurde, wird der RIE-Wert durch die Matrix-bedingte Modifikation des Verdampfungs- und Ionisationsprozesses sowie komplexe chemische Reaktionen der Testsubstanz mit den Matrixbestandteilen auf der Verdampferoberfläche stark beeinflusst. Entsprechend ist ebenso die Übertragung der auf Grundlage der Reinsubstanzen bestimmten RIE-Werte auf atmosphärische Aerosolpartikel, die häufig intern gemischt mit Matrixkomponenten vorliegen, nicht ohne Weiteres möglich. Die potentielle Beeinflussung des Analyseergebnisses für semi-refraktäre Verbindungen durch die Matrixkomponenten der beprobten Aerosolpartikel sollte daher in weiterführenden Untersuchungen für relevante Matrixbestandteile abgeklärt werden.

#### 4.1.2.6 Spezifität des AMS am Beispiel verschiedener Fe-haltiger Verbindungen

Nachfolgend soll geklärt werden, ob verschiedene Eisenverbindungen ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) in Aerosolpartikeln anhand ihrer Massenspektren mittels AMS unterschieden werden können. Der Vergleich des Massenspektrums für  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Abb. 13) mit dem für  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Abb. 17) zeigt, dass die relative Signalintensität des Fragmentions  $\text{FeCl}_3^+$  ( $m/z$  161) in den Massenspektren der Eisen(II)-haltigen Aerosolpartikel sehr gering ist. Ebenso ist der relative Beitrag der  $\text{NH}_3$ -Addukt-Fragmentionen sowohl für die Reinsubstanzen als auch für die intern mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gemischten Aerosolpartikel zum Gesamtbetrag aller Fe-haltiger Fragmentionen für die Messung von  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  im Vergleich zu  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sehr gering, so dass auf Grundlage der AMS-Spektren eine Unterscheidung von Eisen(II)- und Eisen(III)chlorid-Hydrat in den Aerosolpartikeln möglich ist.



**Abbildung 17:** Mittlere Massenspektren (AMS) von  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Die Auswertung der Massenspektren für  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  zeigte bei Verdampfer-Temperaturen von 600 °C sowie 800 °C keinerlei Signale für Fe-haltige Fragmentationen, jedoch konnten hohe Massenkonzentrationen für AMS-Sulfat nachgewiesen werden. Diese Beobachtung ist durch die thermische Zersetzung von  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  unter Freisetzung von  $\text{SO}_2$  sowie der Bildung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Masset et al. 2006), das unter den gewählten Einstellungen im AMS nicht verdampft werden kann, zu erklären. Der Nachweis von  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in Aerosolpartikeln mittels AMS ist somit nicht möglich. Die Bildung der refraktären Verbindung  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf dem Verdampfer des AMS ist grundsätzlich problematisch. Verbleibt  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dauerhaft auf dem Verdampfer kann es hierdurch zu einer Konditionierung, d. h. einer Veränderung der Oberflächeneigenschaften des Verdampfers kommen, was sich u. U. in veränderten CE-Werten des AMS für bestimmte Partikeltypen widerspiegelt. Andererseits besteht die Möglichkeit, dass  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in zukünftigen Analysen durch die heterogene Reaktion mit den Bestandteilen der auf der Verdampferoberfläche impaktierenden Aerosolpartikel in eine semi-refraktäre Verbindung transformiert und anschließend detektiert wird. Dies würde zu einem falsch-positiven Nachweis von Fe-haltigen Partikelbestandteilen führen. Der Einfluss refraktärer Substanzen auf der Verdampferoberfläche auf die zukünftige Analyse von Aerosolpartikeln ist bislang nicht geklärt und stellt einen wichtigen Forschungsgegenstand für zukünftige Untersuchungen dar.

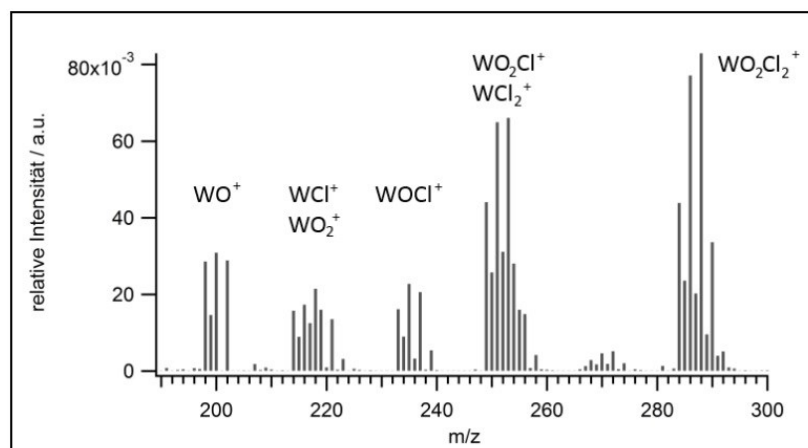
Die Analyse von  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ist durch einige spezifische Besonderheiten gekennzeichnet. Neben hohen Gehalten an AMS-Nitrat, was auf die thermische Zersetzung von  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  unter Freisetzung von  $\text{HNO}_3$  zurückzuführen ist (Wieczorek-Ciurowa und Kozak 1999), weisen die Massenspektren ebenso deutlich ausgeprägte Signale für die  $\text{FeCl}_x^+$ -Fragmentationen auf (Abb. 17). Die auf die mittlere Fe-Massenkonzentration der Aerosolpartikel bezogenen Signale lagen im Vergleich zur Messung von  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  allerdings um ein Vielfaches niedriger. Eine Kontamination des Systems zur Partikelerzeugung wurde als Ursache ausgeschlossen. Ebenso konnten durch eine komplementäre Analyse mittels eines Einzelpartikel-Laser-Ablations-Aerosolmassenspektrometers (Kamphus et al. 2008), welches die Aerosolpartikel durch einen Laser bei erhöhter Energiedichte gleichzeitig verdampft und ionisiert, keine signifikanten Signale chlorhaltiger Verbindungen in den Massenspektren der  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Partikel nachgewiesen werden. Die Bildung der in den AMS-Spektren detektierten  $\text{FeCl}_x^+$ -Fragmentationen ist somit wahrscheinlich auf eine heterogene Reaktion der Aerosolpartikel mit an der Verdampferoberfläche adsorbierten chlorhaltigen Verbindungen beim Auftreffen auf den Verdampfer zurückzuführen. Diese Annahme wird gestützt durch die Beobachtung, dass sich die Signalintensitäten der  $\text{FeCl}_x^+$ -Fragmentationen bei der Analyse von  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in der Mischung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gegenläufig zu den Resultaten der  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Messung verhält. Während die auf

die mittlere Fe-Massenkonzentration des beprobten Aerosols normierten Signalintensitäten der  $\text{FeCl}_x^+$ -Fragmentationen für die mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  intern gemischten  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Partikel im Vergleich zur Analyse der Reinsubstanz abnahmen (Unterabschnitt 4.1.2.5), nahmen die Signalintensitäten für die Analyse von  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in der Mischung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gegenüber der Messung der Reinsubstanz zu. Dies ist vermutlich durch einen in Folge der Matrixkomponenten erhöhten CE-Wert der intern gemischten  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Partikel zu erklären, wodurch der Anteil von Aerosolpartikeln auf der Verdampferoberfläche und somit die Reaktion von Aerosolpartikelbestandteilen mit adsorbierten Verbindungen begünstigt wird. Analog zu den in Abschnitt 4.1.2.1 beschriebenen Resultaten konnten auch für die mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  intern gemischten  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Partikel erhöhte Signale der  $\text{NH}_3$ -Addukt-Fragmentationen nachgewiesen werden. Eine eindeutige Zuordnung der  $\text{FeCl}_x^+$ -Fragmentationen in den AMS-Massenspektren zu  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ist somit nicht möglich.

Hier wurde gezeigt, dass anhand von AMS-Massenspektren bedingt durch die Unterschiede im Fragmentierungsmuster eine Differenzierung von  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  möglich ist. Die Analyse von  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  hat jedoch verdeutlicht, dass auch Cl-freie Aerosolpartikel aufgrund der Reaktion der Partikelbestandteile mit an der Verdampferoberfläche adsorbierten Verbindungen früherer Messungen Cl-haltige Metall-Fragmentationen bilden können. Der eindeutige Rückschluss vom AMS-Massenspektrum auf die in den Aerosolpartikeln vorliegende Metallverbindung wird dadurch erheblich erschwert. In weiterführenden Forschungsarbeiten sollte daher geklärt werden, ob diese Beobachtung einen Sonderfall darstellt oder ob weitere Metallverbindungen mit an der Verdampferoberfläche adsorbierten Substanzen reagieren und unerwartete Fragmentationen bilden.

#### 4.1.2.7 Besonderheiten der AMS-Massenspektren Cl-haltiger Verbindungen: Bildung von $\text{WO}_x\text{Cl}_y^+$ -Fragmentationen

Das Auftreten des typischen Fragmentierungsmusters von Wolframdioxidchlorid ( $\text{WO}_2\text{Cl}_2$ ) in den AMS-Massenspektren (Abb. 18) wurde erstmals von Drewnick (2008) im Rahmen einer Messung im Abluftstrom einer Müllverbrennungsanlage beschrieben.



**Abbildung 18:** Typisches Fragmentierungsmuster von  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$ , das bei der Analyse schwer verdampfbarer Cl-haltiger Metallverbindungen mittels AMS beobachtet werden kann.

Die Bildung von  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  ist vermutlich auf die Reaktion von  $\text{WO}_3$  auf der Oberfläche des Verdampfers mit Chlorgas, welches durch die thermische Zersetzung chlorhaltiger Aerosol-

partikelbestandteile freigesetzt wird, zurückzuführen. Mögliche in der Ionisationskammer ablaufende Fragmentierungsreaktionen für  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  werden von Diesch (2008) beschrieben. Ähnliche Beobachtungen zur Bildung des leicht schmelzenden und leichtflüchtigen  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  durch die Reaktion von Wolfram mit Chlorgasen unter erhöhten Temperaturen werden analog auch bei der Hochtemperaturkorrosion in industriellen Systemen beschrieben (Lai 2007).

In der vorliegenden Studie konnten in allen Massenspektren der untersuchten Cl-haltigen Aerosolpartikel die typischen  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$ -Fragmentierungsmuster nachgewiesen werden. Da die Bildung von  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  direkt proportional ist zum Cl-Partialdruck des untersuchten Systems (Lai 2007; Diesch 2008), wurden die Signalintensitäten zur besseren Vergleichbarkeit auf die mittlere Cl-Massenkonzentration des Aerosolpartikelstroms der jeweils untersuchten Testsubstanz normiert. Alle nachfolgenden Angaben zur Veränderlichkeit der Signalintensitäten der  $\text{WO}_x\text{Cl}_y^+$ -Fragmente beziehen sich auf das Hauptisotop  $^{184}\text{W}^{16}\text{O}_2^{35}\text{Cl}_2^+$  (m/z 286). In den vorliegenden Untersuchungen zeigt sich eine Abhängigkeit der Signalintensitäten der  $\text{WO}_x\text{Cl}_y^+$ -Fragmente von den jeweils analysierten Testsubstanzen (Tab. 9), so dass qualitativ folgende Priorisierung angegeben werden kann:  $\text{KCl} > \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \approx \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} > \text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \approx \text{NH}_4\text{Cl} \approx \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Die schlagartig verdampfende Substanz Ammoniumchlorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) zeigt im Vergleich zu den semi-refraktären Metallchloriden lediglich sehr geringe Signale der  $\text{WO}_x\text{Cl}_y^+$ -Fragmentationen.

**Tabelle 9:** Auf die mittlere Cl-Massenkonzentration des Aerosolpartikelstroms normierte Signalintensitäten des Fragmentions  $^{184}\text{W}^{16}\text{O}_2^{35}\text{Cl}_2^+$  (m/z 286) für die Messung unterschiedlicher Metallverbindungen. Die Unsicherheit der mittleren Cl-Massenkonzentration wurde durch die Unsicherheit des CPC (10 %) bestimmt. Die Unsicherheit der normierten Signalintensität von  $^{184}\text{W}^{16}\text{O}_2^{35}\text{Cl}_2^+$  wurde aus der Unsicherheit der Cl-Massenbestimmung sowie dem PIKA-Fehler (10 %) berechnet.

Testsubstanz	Mittlere Cl-Massenkonzentration des Aerosolpartikelstroms ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Normierte Signalintensität des Fragmentions $^{184}\text{W}^{16}\text{O}_2^{35}\text{Cl}_2^+$ ( $\text{NO}_3\text{-eq } \mu\text{g m}^{-3} / \mu\text{g Cl m}^{-3}$ )
KCl	$31,5 \pm 3,2$	$62,2 \cdot 10^{-5} \pm 8,8 \cdot 10^{-5}$
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$43,4 \pm 4,3$	$38,3 \cdot 10^{-5} \pm 5,4 \cdot 10^{-5}$
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$54,5 \pm 5,5$	$10,2 \cdot 10^{-5} \pm 1,4 \cdot 10^{-5}$
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$182,2 \pm 18,2$	$9,2 \cdot 10^{-5} \pm 1,3 \cdot 10^{-5}$
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$71,2 \pm 7,1$	$3,6 \cdot 10^{-5} \pm 0,5 \cdot 10^{-5}$
NaCl	$84,3 \pm 2,7$	$2,1 \cdot 10^{-5} \pm 0,1 \cdot 10^{-5}$
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$223,0 \pm 22,3$	$1,4 \cdot 10^{-5} \pm 0,2 \cdot 10^{-5}$
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$63,1 \pm 6,3$	$0,9 \cdot 10^{-5} \pm 0,2 \cdot 10^{-5}$
$\text{NH}_4\text{Cl}$	$68,6 \pm 6,9$	$0,9 \cdot 10^{-5} \pm 0,2 \cdot 10^{-5}$
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$84,7 \pm 8,5$	$0,7 \cdot 10^{-5} \pm 0,1 \cdot 10^{-5}$

Um den Einfluss der Verdampfer-Temperatur auf die Bildung der  $\text{WO}_x\text{Cl}_y^+$ -Fragmente zu untersuchen, wurde beispielhaft die Substanz  $\text{FeCl}_3$  zusätzlich zur Analyse bei 600 °C auch mit einer Verdampfer-Temperatur von 800 °C vermessen. Hier konnte ebenfalls das typische Fragmentierungsmuster für  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  nachgewiesen werden, wobei die Fragmentierung durch die Temperaturerhöhung stärker ausgeprägt war, was sich in einer relativen Zunahme der Signale der Fragmentationen  $^{184}\text{W}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{184}\text{W}^{16}\text{O}_2^+$ ,  $^{184}\text{W}^{35}\text{Cl}^+$  und  $^{184}\text{W}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}^+$  (Verschiebung zu kleineren m/z) im Vergleich zu  $^{184}\text{W}^{16}\text{O}_2^{35}\text{Cl}_2^+$  widerspiegelt. Insgesamt sind die auf die mittlere Cl-

Massenkonzentration normierten Signale gegenüber einer Analyse bei 600 °C etwa um den Faktor 2 erhöht. Diese Beobachtung wird durch die Erkenntnisse der Hochtemperaturkorrosion gestützt, da die Bildung des leichtflüchtigen Wolframdioxidchlorids  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  nicht nur eine Funktion des Cl-Partialdrucks, sondern auch der Temperatur des Verdampfers darstellt (Lai 2007).

Neben der Temperatur des Verdampfers wirkt sich ebenfalls die Matrix eines Aerosolpartikels auf die Bildung der  $\text{WO}_x\text{Cl}_y^+$ -Fragmente im AMS aus. Die Intensitäten der  $\text{WO}_x\text{Cl}_y^+$ -Fragmentationen für  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in der Mischung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  waren im Vergleich zur Reinsubstanz etwa um den Faktor 7 kleiner. Für eine Verdampfer-Temperatur von 800 °C folgt der Einfluss der Matrixkomponenten prinzipiell den gleichen Trends. Als Besonderheit soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass die  $\text{WO}_x\text{Cl}_y^+$ -Fragmente in den AMS-Massenspektren nicht nur für Cl-haltige Aerosolpartikel nachgewiesen werden konnten. Auch die Analyse von  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  liefert neben den bereits gezeigten typischen  $\text{FeCl}_x^+$ -Fragmenten auch schwache Signale der  $\text{WO}_x\text{Cl}_y^+$ -Fragmentationen. Diese zeigen im Gegensatz zum Testansatz mit  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  im Mix mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  jedoch deutlich erhöhte Werte. Für  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dagegen konnte weder für die Reinsubstanz, noch für die Mischung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  das typische Fragmentierungsmuster von  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  beobachtet werden.

Die im Massenbereich  $m/z > 180$  auftretenden  $\text{WO}_x\text{Cl}_y^+$ -Fragmentationen können in den UMR-Massenspektren mit den Signalen organischer Partikelbestandteile interferieren. Anhand der in Tabelle 9 dargestellten Werte konnte berechnet werden, dass für KCl bereits bei  $0,6 \mu\text{g Cl m}^{-3}$  die summierten Signale aller  $\text{WO}_x\text{Cl}_y^+$ -Fragmente in etwa genauso groß wären wie die summierten Signale der organischen Fragmente ( $m/z > 180$ ) für eine typische Außenluft-Messung an einem sub-urbanen kontinentalen Standort. Für  $\text{NH}_4\text{Cl}$  würden die Signale der  $\text{WO}_x\text{Cl}_y^+$ -Fragmente die Summe der Organik-Signale ( $m/z > 180$ ) ab einer Massenkonzentration von etwa  $42 \mu\text{g Cl m}^{-3}$  überschreiten.

## **4.2 Erweiterte chemische Charakterisierung der organischen Partikelbestandteile: Ein integratives Analysekonzept mit online (HR-ToF-AMS) und offline (ATR-FTIR) Messverfahren**

Im zweiten Unterkapitel der Methodenentwicklung zur Erweiterung der analytischen Aussagekraft von AMS-Massenspektren liegt der Fokus auf der organischen Fraktion der untersuchten Aerosolpartikel. Hier wird das der Arbeit zu Grunde liegende integrative Analysekonzept zur chemischen Charakterisierung von organischen Partikelbestandteilen erläutert (Abschnitt 4.2.1). Zur Verdeutlichung des methodischen Konzepts erfolgt bereits hier eine Bezugnahme auf die Ergebnisse der AMS- und FTIR-Messungen der Partikelemissionen der in dieser Arbeit untersuchten besonderen anthropogenen Aerosolquellen. Die ausführliche Beschreibung sowie die Einbindung dieser Analyseergebnisse in den wissenschaftlichen Diskurs finden sich jedoch in Kapitel 5. Nach einem ausführlichen Vergleich der Ergebnisse der AMS- und FTIR-Messungen (Abschnitte 4.2.2 und 4.2.3) werden die wesentlichen Erkenntnisse in Unterkapitel 4.3 noch einmal zusammengefasst.

### **4.2.1 Das integrative Analysekonzept: Verknüpfung von online und offline Analytik**

Wie bereits detailliert in Unterkapitel 3.3 beschrieben, eignet sich das AMS als online Messverfahren mit einer hohen Zeitauflösung für die Untersuchung von Prozessen und Emissionsdynamiken, die in Zeiträumen von wenigen Minuten ablaufen. Eine chemische Interpretation der organischen Partikelzusammensetzung auf der Grundlage spezifischer Muster in den AMS-Massenspektren ist jedoch grundsätzlich problematisch. So sind die Fragmentionen der AMS-Massenspektren häufig durch eine geringe Spezifität gekennzeichnet, was den Rückschluss auf die in den Aerosolpartikeln vorherrschenden Stoffgruppen erschwert. Durch die Verdampfung und Ionisation der organischen Partikelbestandteile im AMS entstehen stabile Fragmentionen, die in ihrer chemischen Zusammensetzung von ihren Muttersubstanzen abweichen können (Canagaratna et al. 2015). Schott (2008) untersuchte die im AMS entstehenden Fragmentierungsmuster einer Vielzahl unterschiedlicher Referenzsubstanzen und wertete die Massenspektren unter Berücksichtigung der molekularen Struktur der analysierten Verbindungen aus. Hierbei zeigte sich, dass Substanzen unterschiedlicher organischer Stoffgruppen teilweise ähnliche Muster in den AMS-Massenspektren und Fragmentionen der gleichen Ionengruppen erzeugten. Erschwerend kommt hinzu, dass mögliche Oxidations-, Dehydratisierungs- und Decarboxylierungsreaktionen in der Ionisationskammer des AMS eine signifikante Veränderung der chemischen Struktur der untersuchten Verbindungen bewirken können (Canagaratna et al. 2015; Schott 2008). Aus diesem Grund können mitunter O-haltige Fragmentionen in den Massenspektren reiner Kohlenwasserstoffverbindungen nachgewiesen werden (Schott 2008). Der Rückschluss von bestimmten Fragmenten in den AMS-Massenspektren auf das Vorliegen von Verbindungen mit spezifischen funktionellen Molekülgruppen ist somit nicht uneingeschränkt möglich. Die FTIR-Spektroskopie liefert prinzipiell spezifischere Informationen über die funktionellen Molekülgruppen der organischen Aerosolpartikel. Als filterbasierte offline Analysemethode kann sie mit einer Zeitauflösung von typischerweise einigen Stunden jedoch keine kurzzeitigen dynamischen Strukturen abbilden.

Durch das hier beschriebene integrative Analysekonzept werden die Ergebnisse der filterbasierten FTIR-Spektroskopie (höhere Selektivität) zur Interpretation von spezifischen Mustern in den AMS-Massenspektren (höhere Zeitauflösung) herangezogen, was eine größere Robustheit der chemischen Charakterisierung der organischen Aerosolbestandteile bewirken soll. Die kombinierte Anwendung der komplementären online (HR-ToF-AMS) und offline (ATR-FTIR-Spektroskopie) Analysemethoden zur chemischen Charakterisierung der organischen Partikelemissionen unterschiedlicher Aerosolquellen ermöglicht somit eine zeitlich hochaufgelöste chemische Interpretation bestimmter Strukturen der organischen AMS-Massenspektren auf der Ebene funktioneller Molekülgruppen. Hier wird davon ausgegangen, dass sich die chemische Zusammensetzung der Partikelemissionen einer Aerosolquelle während des Vergleichszeitraums von AMS und FTIR nicht grundlegend ändert. Für Aerosolquellen, deren Partikelemissionen sich in chemischer Hinsicht zeitlich hochdynamisch verhalten, ist die Übertragbarkeit der FTIR-Analyseergebnisse auf die dynamische Struktur der AMS-Massenspektren entsprechend eingeschränkt. In diesem Fall ist lediglich eine Interpretation der mittleren FTIR- und AMS-Spektren möglich. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass der obere Cutoff des AMS ( $d_{\text{mob},50} = 700 \text{ nm}$ ; Liu et al. 2007) vom Cutoff des  $\text{PM}_{1-}$  Filtersammlers ( $d_{50} = 1 \mu\text{m}$ ) abweicht, wodurch insbesondere bei einer relativ hohen Anzahl an Partikeln mit Durchmessern von  $700 \text{ nm} < d_{\text{mob}} < 1 \mu\text{m}$  signifikante Unterschiede beim Vergleich der Ergebnisse beider Messverfahren auftreten können.

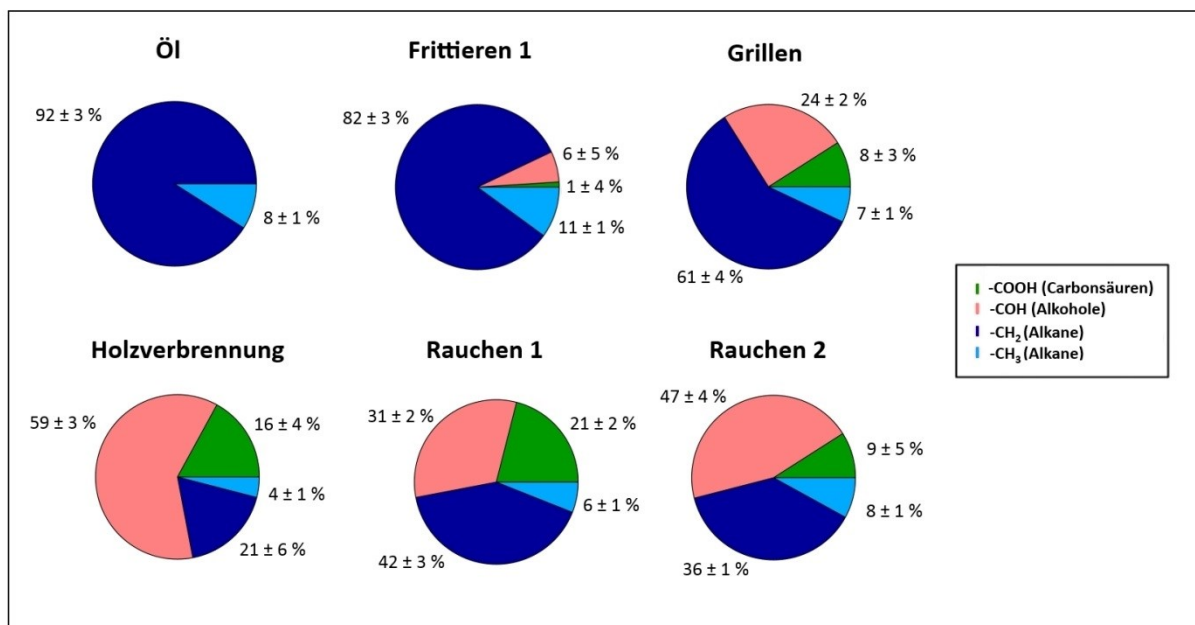
Eine allgemeingültige Interpretation von Fragmentionen als Marker für bestimmte funktionelle Gruppen der organischen Partikelbestandteile ist wie oben bereits dargestellt wurde nicht möglich. Dennoch können für spezifische Partikeltypen einzelne Massenlinien charakteristisch für bestimmte organische Stoffgruppen sein (Schneider et al. 2011; Canagaratna et al. 2015; Zhang et al. 2005). Beispiele hierfür werden im nachfolgenden Abschnitt (4.2.2) beschrieben und diskutiert. Russell et al. (2009a) haben gezeigt, dass in verschiedenen Datensätzen ausgewählte Massenlinien signifikant mit bestimmten funktionellen Molekülgruppen korrelieren. Dabei betrachteten Russell et al. (2009a) bedingt durch die geringe Massenauflösung (UMR) des von ihnen verwendeten AMS stets die gesamte Massenlinie. Eine Unterscheidung der zur jeweils untersuchten Massenlinie beitragenden Fragmentionen, deren relative Signalanteile in unterschiedlichen Partikelemissionen stark variieren können, war nicht möglich, wodurch mögliche Zusammenhänge unter Umständen maskiert wurden (Russell et al. 2009a).

Es soll nun geklärt werden, ob für die hier untersuchten Partikeltypen spezifische Fragmentionen in den AMS-Massenspektren als Marker für bestimmte funktionelle Molekülgruppen der organischen Partikelbestandteile herangezogen werden können. Dabei greift die vorliegende Arbeit den von Russell et al. (2009a) beschriebenen Ansatz auf und erweitert ihn erstmals durch die Betrachtung der hochaufgelösten AMS-Massenspektren. Hierbei werden für verschiedene Partikeltypen mögliche Korrelationen einzelner Fragmentionen in den AMS-Massenspektren mit den Gehalten organischer funktioneller Molekülgruppen, die in den Filterproben der gleichen Partikeltypen mittels FTIR bestimmt wurden, untersucht. Ebenso soll aufgezeigt werden, dass die Interpretation von AMS-Massenspektren anhand bestimmter Markerfragmentionen keine Allgemeingültigkeit besitzt. Eine zuverlässige Interpretation der Massenspektren ist in diesen Fällen nur durch die komplementäre FTIR-Spektroskopie möglich. Über die Auswertung und Interpretation einzelner Fragmentionen hinaus, wurden am Beispiel der Emissionen durch

Kochtätigkeiten ebenfalls verschiedene Delta-Gruppen (Abschnitt 4.2.3; McLafferty und Tureček 1993) in den Vergleich mit den funktionellen Molekülgruppen einbezogen. Für den Vergleich der Analyseergebnisse von AMS und FTIR wurden lediglich die Aerosolproben berücksichtigt, die im Hinblick auf die mittels FTIR quantifizierten molekularen Gruppen weitgehend interferenzfrei und eindeutig ausgewertet werden konnten:

- unbenutztes Frittieröl (Unterabschnitt 5.1.2.1)
- Partikelemissionen durch Erhitzen von Frittieröl (Unterabschnitt 5.1.2.1)
- Partikelemissionen durch Grillen einer Bratwurst (Unterabschnitt 5.1.2.1)
- Partikelemissionen durch Zigarettenrauchen von zwei unterschiedlichen Rauchern (Unterabschnitt 5.1.2.2)
- Partikelemissionen durch Holzverbrennung (Eiche, Scheitholz)<sup>20</sup>

Die quantitative Auswertung der Absorptionsspektren der Filterproben erfolgte entsprechend der in Abschnitt 3.4.3 beschriebenen Vorgehensweise (Abb. 19). Neben Carbonsäuren (COOH) und Alkoholen (COH) wurden ebenso Alkane (CH) berücksichtigt. Der Gesamtgehalt der Alkylgruppen berechnete sich als Summe der Stoffmengen der CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Gruppen. Die Auswahl der in die Untersuchung inkludierten Fragmentationen der jeweiligen AMS-Massenspektren orientierte sich an Ergebnissen in der wissenschaftlichen Literatur (Russell et al. 2009a) sowie ihrer allgemeinen Relevanz für die Massenspektren organischer Aerosolpartikel.



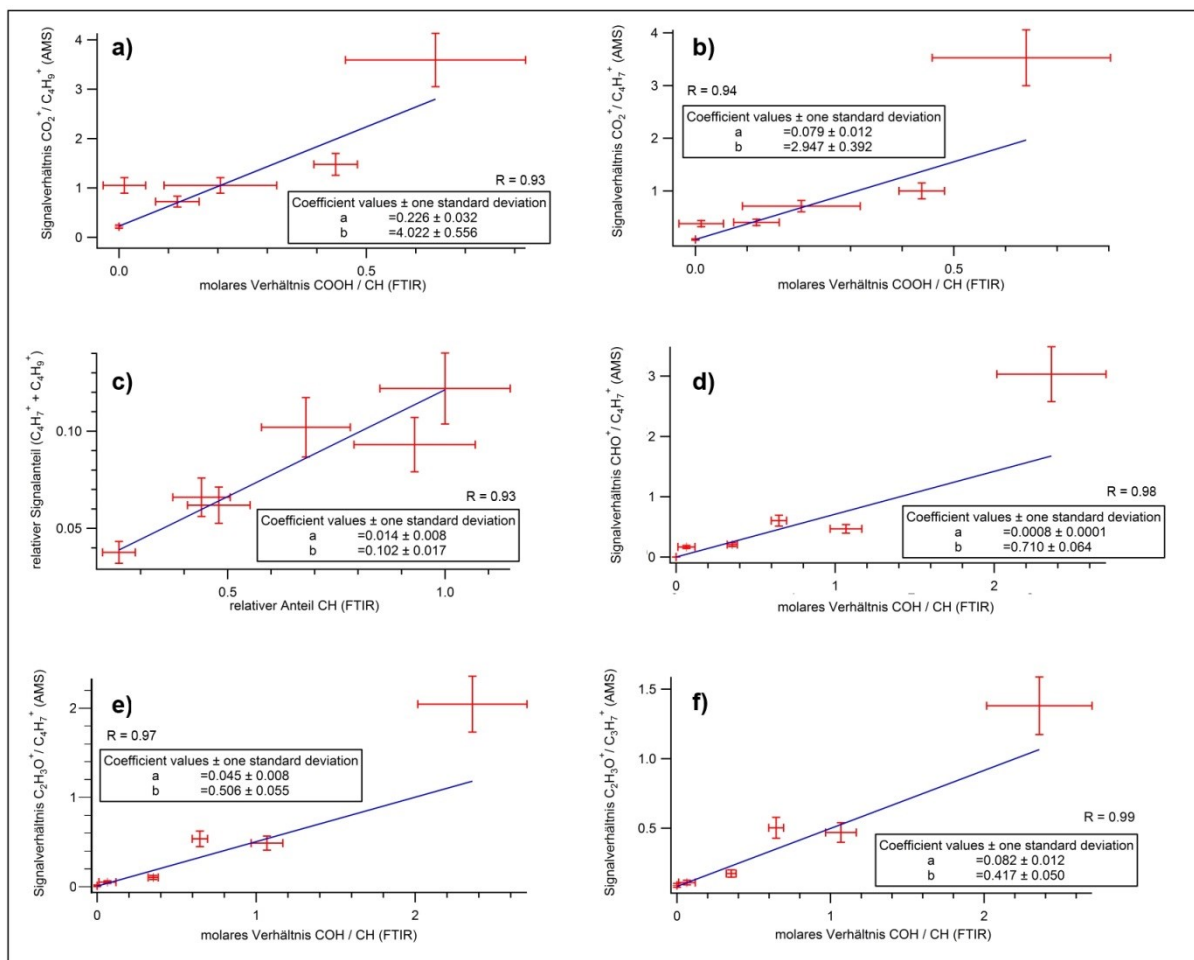
**Abbildung 19:** Relative Stoffmengen der funktionellen Gruppen COOH (Carbonsäuren), COH (Alkohole), CH<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub> (Alkane) in den mittels FTIR-Spektroskopie analysierten Filterproben. Die Unsicherheiten der mittleren relativen Zusammensetzung wurden als Standardfehler des Mittelwerts der Replikatanalysen der Filterproben berechnet.

<sup>20</sup>

Die bislang unveröffentlichten AMS-Massenspektren der Partikelemissionen durch Verbrennung von Eichenholz wurden freundlicherweise von F. Freutel zur Verfügung gestellt. Auf eine graphische Darstellung wird hier verzichtet. Das gemessene ATR-FTIR-Absorptionsspektrum findet sich im Anhang (Anhang: Abb. A-2).

#### 4.2.2 Zusammenhang zwischen Fragmentationen (AMS) und funktionellen Gruppen (FTIR)

Die Auswertung der Ergebnisse der AMS- und FTIR-Analysen erfolgte zur Vermeidung möglicher inhärenter Korrelationen aufgrund von Konzentrationseffekten auf Basis der Signalverhältnisse von Fragmentationen (Höhe im Stickpektrum) sowie der molaren Verhältnisse der untersuchten funktionellen Gruppen. Das häufig mit hohen relativen Intensitäten in den AMS-Massenspektren auftretende Fragmentation  $\text{CO}_2^+$  ( $m/z$  44) wird allgemein auf die Fragmentierung von Mono- und Dicarbonsäuren zurückgeführt (Zhang et al. 2005). Allerdings bilden nicht alle Carbonsäuren das Fragmentation  $\text{CO}_2^+$  (Canagaratna et al. 2015). Ebenfalls ist zu beachten, dass neben Carbonsäuren auch Carbonsäurederivate wie Ester (Ng et al. 2011) sowie anorganische Carbonate (Unterkapitel 5.2) ein signifikantes Signal von  $\text{CO}_2^+$  bedingen. Eine eindeutige Identifizierung ist in diesem Fall nur durch die komplementären FTIR-Analysen möglich. Russell et al. (2009a) fanden keine eindeutige Abhängigkeit der Masselinie  $m/z$  44 vom Gehalt an Carbonsäuren und Alkoholen. Jedoch zeigte sich für das Signalverhältnis von  $m/z$  44 zu  $m/z$  57 mit einigen Einschränkungen eine positive Abhängigkeit von dem molaren Verhältnis der Carbonsäuren zu Alkanen. Diese Beobachtung wird unter Berücksichtigung der Fragmentationen  $\text{CO}_2^+$  ( $m/z$  44) und  $\text{C}_4\text{H}_9^+$  ( $m/z$  57) in dieser Arbeit für die ausgewählten Partikelemissionen bestätigt (Abb. 20a).



**Abbildung 20:** Korrelationen der Signalverhältnisse ausgewählter Fragmentationen (AMS) mit den molaren Verhältnissen verschiedener funktioneller Gruppen (FTIR). Die Gesamtunsicherheiten wurden aus dem Pika-Fehler (AMS, 10 %) sowie dem Standardfehler des Mittelwerts der FTIR-Analysen berechnet.

Darüber hinaus zeigt das Verhältnis der Fragmentionen  $\text{CO}_2^+$  und  $\text{C}_4\text{H}_7^+$  ( $m/z$  55) hier eine lineare Abhängigkeit vom molaren Verhältnis von Carbonsäuren zu Alkanen (Abb. 20 b). Obwohl in den vorliegenden Partikelemissionen der Kochtätigkeiten auch Carbonsäureester nachgewiesen werden konnten, deutet der hier aufgezeigte Trend auf eine Dominanz der Carbonsäuren bei der Bildung des Fragmentions  $\text{CO}_2^+$  hin. Prinzipiell sollte berücksichtigt werden, dass mögliche Korrelationen, die das Fragmention  $\text{CO}_2^+$  betreffen, durch die auf dem Verdampfer des AMS stattfindenden Oxidations-, Dehydratisierungs- und Decarboxylierungsreaktionen bei einem Vergleich mit den FTIR-Absorptionsspektren maskiert sein können (Abschnitt 3.3.3). Die thermische Degradation organischer Partikelbestandteile kann unabhängig der vorliegenden funktionellen Molekülgruppen zu erhöhten Signalen von  $\text{CO}_2^+$  führen. Eine Abhängigkeit dieses Fragmentions von bestimmten funktionellen Molekülgruppen wäre in diesem Fall nicht gegeben.

Der von Russell et al. (2009a) durchgeführte Vergleich der Massenlinie  $m/z$  57, die typischerweise in Verkehrsemissionen auf unverbrannte Anteile des Kraftstoffs (Schneider et al. 2006) und somit auf langkettige Kohlenwasserstoffe zurückzuführen ist, mit dem Gehalt an Alkanen ist uneindeutig und weist für verschiedene Datensätze sowohl positive als auch negative Korrelationen auf. Dies ist vermutlich durch die Überlagerung der Fragmentionen  $\text{C}_4\text{H}_9^+$  sowie  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$  (beide  $m/z$  57) zu erklären. Im Gegensatz dazu zeigt die hier durchgeführte Untersuchung auf Grundlage der hochaufgelösten Massenspektren (V-Modus) eine gute lineare Abhängigkeit des Signalanteils der beiden Fragmentionen  $\text{C}_4\text{H}_7^+$  und  $\text{C}_4\text{H}_9^+$  ( $m/z$  55 und 57; Signalanteil bezogen auf das Gesamt-Organik-Signal) vom molaren Anteil der Alkylgruppen (Anteil bezogen auf die summierte Stoffmenge für alle quantifizierten funktionellen Gruppen einer Probe; Abb. 20c).

Das Fragmention  $\text{CHO}^+$  ( $m/z$  29) wird typischerweise als Markerfragment für Polyole (Polyalkohole), Ester oder Verbindungen mit polyfunktionellen Gruppen ohne carboxylische OH-Gruppen interpretiert (Canagaratna et al. 2015). McLafferty und Tureček (1993) führen das Fragmention  $\text{CHO}^+$  ebenso auf die Fragmentierung kurzkettiger Aldehyde zurück. In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals für das Signalverhältnis von  $\text{CHO}^+$  ( $m/z$  29) zu  $\text{C}_4\text{H}_7^+$  ( $m/z$  55) ein linearer Zusammenhang mit dem molaren Verhältnis der alkoholischen OH-Gruppen zu den Alkylgruppen nachgewiesen (Abb. 20d). Dies bestätigt die Bildung von  $\text{CHO}^+$  durch die Verdampfung und Fragmentierung von organischen Aerosolpartikeln mit Alkoholgruppen.

Ähnlich wie für das Fragmention  $\text{CHO}^+$  ( $m/z$  29) zeigt auch das Signalverhältnis von  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$  ( $m/z$  43) zu  $\text{C}_4\text{H}_7^+$  ( $m/z$  55) für die untersuchten Partikelemissionen einen linearen Zusammenhang mit dem molaren Verhältnis der alkoholischen OH-Gruppen zu den Alkylgruppen (Abb. 20e). Die  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ -Signale in den AMS-Massenspektren werden für die hier untersuchten Partikeltypen daher gut durch das Vorliegen alkoholischer Verbindungen in den organischen Aerosolpartikeln erklärt. Zusätzlich kann das molare Verhältnis von Alkoholen und Alkanen auch durch das Signalverhältnis der Fragmentionen  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  (beide  $m/z$  43; Abb. 20f) abgeschätzt werden. Russell et al. (2009a) fanden auf Grundlage der mit im Vergleich zur vorliegenden Studie geringerer Massenauflösung (UMR) generierten AMS-Massenspektren für die Massenlinie  $m/z$  43 dagegen lediglich eine schwache Korrelation ( $0,25 < R < 0,5$ ) mit dem relativen Gehalt an Alkylgruppen.

Die Massenslinie  $m/z$  60 - vor allem das Fragment  $C_2H_4O_2^+$  - wird von Schneider et al. (2011) als Marker für Kohlenhydrate beschrieben. Russell et al. (2009a) zeigen für die Massenslinie  $m/z$  60 und den Anteil an Alkoholen eine schwache Korrelationen mit  $0,26 < R < 0,54$ . Dagegen führen Aiken et al. (2008) die Signale der Massenslinie  $m/z$  60 vorrangig auf Carbonsäuren zurück. Eine signifikante Korrelation für das Signalverhältnis von  $C_2H_4O_2^+$  ( $m/z$  60) zu  $C_4H_7^+$  ( $m/z$  55) mit dem molaren Verhältnis der alkoholischen OH-Gruppen zu den Alkylgruppen bzw. mit dem molaren Verhältnis der carboxylischen OH-Gruppen zu den Alkylgruppen konnte hier nicht beobachtet werden. Am Beispiel des Fragmentions  $C_2H_4O_2^+$  kann somit verdeutlicht werden, dass eine eindeutige Interpretation dieser Massenslinie als Folge der Fragmentierung einer bestimmten Stoffgruppe nicht möglich ist. Der Vergleich der Massenspektren für die Kochemissionen *Frittieren 1* und *Grillen* (Abb. 23) zeigt für die organischen Partikelemissionen durch Frittieren deutlich erhöhte relative Signalintensitäten des Fragmentions  $C_2H_4O_2^+$  ( $m/z$  60), obwohl für die Emissionen durch Grillen auf Basis der filterbasierten FTIR-Analyse höhere relative molare Anteile sowohl der alkoholischen als auch der carboxylischen OH-Gruppe nachgewiesen werden.

Die Zuordnung von N-haltigen Fragmentionen in den AMS-Massenspektren zu möglichen Ausgangssubstanzen ist bislang wenig untersucht und daher mit großen Unsicherheiten behaftet. Schneider et al. (2011) beschreiben die Massenslinien  $m/z$  30 ( $CH_4N^+$ ) und 42 ( $C_2H_4N^+$ ) als Markerfragmente für Aminosäuren und Peptide. Sie können ebenso durch die Fragmentierung aliphatischer und aromatischer Amine sowie sekundärer und tertiärer Säureamide auftreten (Pretsch et al. 2010; McLafferty und Tureček 1993; Spiteller 1966). Eine tiefergehende Interpretation der Massenslinien ist in diesem Fall mittels FTIR-Spektroskopie möglich, die aufgrund unterschiedlicher Absorptionsbereiche eine Unterscheidung von Aminen und Amiden ermöglicht (siehe z. B. Unterkapitel 5.4).

Auch das Beispiel der Analyse der Partikelemissionen verschiedenfarbiger Rauchpatronen (Unterabschnitt 5.1.2.4) verdeutlicht den Vorteil der integrativen Betrachtung der Ergebnisse von AMS und FTIR. Die AMS-Massenspektren enthalten unter anderem die Fragmentionen  $C_2H_2N^+$  ( $m/z$  40) und  $C_2H_3N^+$  ( $m/z$  41), die häufig durch die Fragmentierung von Nitrilen und Isonitrilen nach Eliminierung der Alkylradikale und einer McLafferty-Umlagerung auftreten (McLafferty und Tureček 1993; Pretsch et al. 2010). Die FTIR-Spektren der Filterproben weisen dagegen keine Absorptionsbanden von Nitrilen und Isonitrilen auf, sondern geben einen klaren Hinweis auf das Vorliegen von Amin-Strukturen, was im Hinblick auf die in den Emissionen enthaltenen organischen Farbstoffe plausibel erscheint.

Die hier dargestellten Korrelationen der Signalverhältnisse ausgewählter Fragmentionen mit den molaren Verhältnissen bestimmter funktioneller organischer Molekülgruppen verdeutlichen, dass einige Strukturen in den AMS-Massenspektren gut durch das Vorliegen bestimmter funktioneller Gruppen der organischen Partikelbestandteile erklärt werden können. Streng genommen gelten diese Korrelationen jedoch ausschließlich für die Aerosolpartikel der hier betrachteten Quellen (Kochen, Zigarettenrauchen, Holzverbrennung). Weiterführende Untersuchungen sollten daher klären, ob diese Korrelationen auch für andere Partikeltypen gültig sind. Dass der Rückschluss bestimmter Strukturen in den AMS-Massenspektren auf eine funktionelle Molekülgruppe keine Allgemeingültigkeit besitzt, wurde hier an einigen Beispielen belegt. Eine eindeutige Erklärung der AMS-Massenspektren ist häufig nur durch die komplementären Ergebnisse der FTIR-Spektroskopie möglich, was die Bedeutsamkeit des

integrativen Analyseansatzes aufzeigt. Die chemische Charakterisierung der Partikelemissionen aus besonderen anthropogenen Aerosolquellen in Kapitel 5 erfolgte daher durch den impliziten Vergleich der AMS-Massenspektren mit den FTIR-Absorptionsspektren.

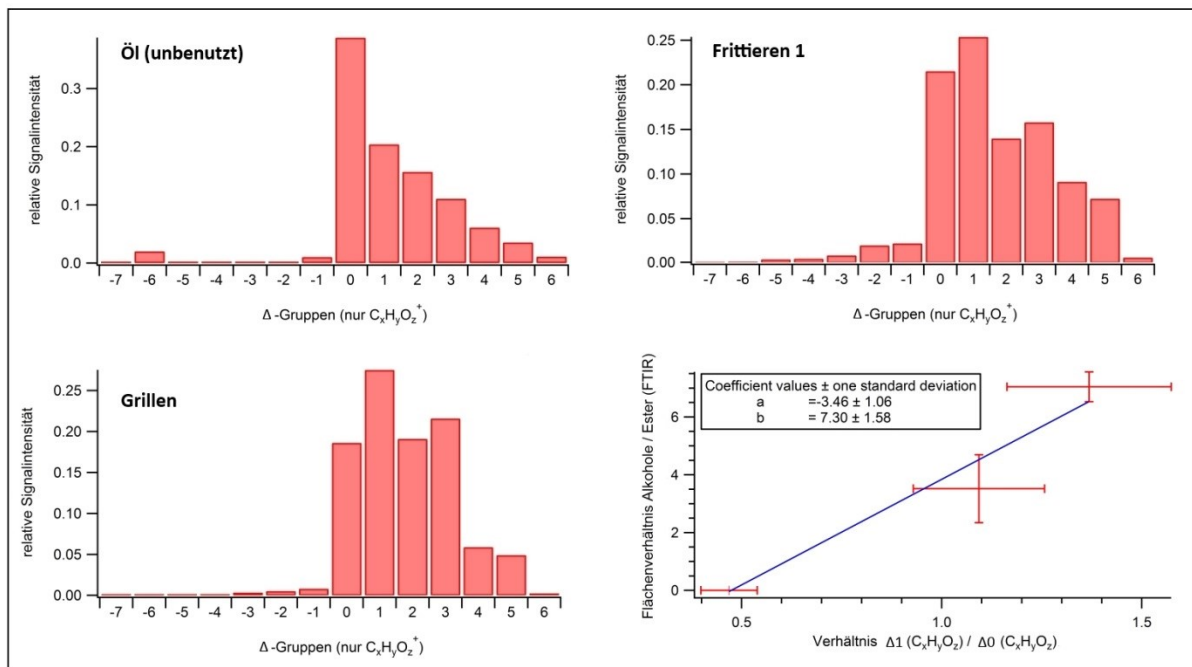
#### 4.2.3 Zusammenhang zwischen Delta-Gruppen (AMS) und funktionellen Gruppen (FTIR)

Über die Auswertung und Interpretation einzelner Fragmentationen hinaus, wurde eine Delta-Analyse (McLafferty und Tureček 1993) der Massenspektren der ausgewählten Partikelemissionen durchgeführt. Die Delta-Analyse beruht auf der vereinfachenden Annahme, dass organische Moleküle aus einem  $\text{CH}_2$ -Grundgerüst aufgebaut sind. Durch die Fragmentierung an unterschiedlichen Stellen dieses Grundgerüsts ergeben sich Lattenzaun-artige periodische Fragmentierungsmuster mit typischen Ionenserien, deren genaue Lage im Massenspektrum von den funktionellen Gruppen im organischen Molekül abhängt (Drewnick et al. 2004). Die Signale der verschiedenen Ionenserien werden schließlich in insgesamt 14 Gruppen eingeteilt und chemisch interpretiert. Ein direkter Rückschluss von den Ergebnissen der Delta-Analyse auf das Vorliegen bestimmter Substanzklassen ist ohne Weiteres nicht möglich, jedoch zeigen unterschiedliche Partikeltypen häufig ein charakteristisches Muster (Drewnick et al. 2004). Hier wurde auf die O-haltigen Fragmentationen in den HR-Massenspektren fokussiert, weshalb im Gegensatz zum Vorgehen von Drewnick et al. (2004) und Canagaratna et al. (2007) ausschließlich die  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_{z>0}^+$ -Fragmentationen in die Delta-Analyse mit einbezogen wurden. Die  $\Delta$ -Gruppe 0 der  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_{z>0}^+$ -Fragmentationen weist für die Emissionen durch verschiedene Kochprozesse (*Öl, Frittieren 1* und *Grillen*) gegenüber denen der anderen Partikeltypen deutlich erhöhte relative Signalintensitäten auf, weshalb die Kochemissionen nachfolgend untersucht werden sollen.

Während die  $\Delta$ -Gruppe 0 für die Aerosolpartikel des vernebelten unbenutzten Frittieröls dominiert, nehmen die relativen Signalintensitäten der  $\Delta$ -Gruppe 0 für die Partikelemissionen durch das Erhitzen von Frittieröl sowie durch Grillen einer Bratwurst ab bei gleichzeitigem Anstieg der relativen Intensitäten der  $\Delta$ -Gruppen 1, 2 und 3 (Abb. 21). Frittieröl wird bei starker Erhitzung thermisch zersetzt, wodurch u. a. in Folge der Esterspaltungen polare Verbindungen wie Fettsäuren und Alkohole freigesetzt werden. Analog ist beim Grillen eine thermische Degradation der in der Wurst enthaltenen Fette und Öle zu erwarten. Eine detaillierte Beschreibung dieser Prozesse findet sich in Unterabschnitt 5.1.2.1. Für die hier betrachteten Partikelemissionen durch Kochtätigkeiten konnte ein positiver Zusammenhang des mittels FTIR bestimmten Signalverhältnisses der alkoholischen OH-Gruppe zur Estergruppe<sup>21</sup> von dem Signalverhältnis der  $\Delta$ -Gruppe 1 zur  $\Delta$ -Gruppe 0 ( $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_{z>0}^+$ ) nachgewiesen werden. Die Abnahme der Esterbande und die Zunahme der Absorptionsbande durch Alkohole in den FTIR-Spektren der Kochemissionen werden gut durch die Veränderungen der  $\Delta$ -Gruppen 0 und 1 beschrieben. Die hier gewonnenen Erkenntnisse lassen sich auf zukünftige AMS-Messungen von organischen Partikelbestandteilen, welche durch Kochtätigkeiten (Frittieren, Grillen) emittiert werden, übertragen. Dagegen ist eine Übertragbarkeit auf andere Partikeltypen bislang nicht validiert. Zur Überprüfung, ob auch in anderen Partikeltypen organische Ester durch die  $\Delta$ -Gruppe 0 und

<sup>21</sup> Aufgrund einer fehlenden Kalibration für die Absorptionssignale der Ester-Gruppe erfolgte der Vergleich der funktionellen Gruppen hier auf Basis der Flächenanteile der jeweiligen Absorptionssignale im FTIR-Spektrum.

Alkohole durch die  $\Delta$ -Gruppe 1 repräsentiert werden, ist die Untersuchung weiterer Referenzspektren notwendig.



**Abbildung 21:** Relative Signalintensitäten der verschiedenen  $\Delta$ -Gruppen bei ausschließlicher Berücksichtigung der  $C_xH_yO_z>0^+$ -Fragmentationen für die Analyse des unbenutzten Frittieröls sowie die Partikelemissionen durch das Aufheizen von Frittieröl (*Frittieren 1*) und das Grillen einer Bratwurst (*Grillen*). Die Unsicherheit der Signalintensitäten der verschiedenen  $\Delta$ -Gruppen beträgt 10 % (PIKA-Fehler). Ebenfalls dargestellt ist der Vergleich des Flächenverhältnisses der Absorptionsbanden von Alkoholen und Estern (FTIR) mit den Signalverhältnissen der  $\Delta$ -Gruppen 1 und 0 (AMS, nur  $C_xH_yO_z>0^+$ ).

### 4.3 Zusammenfassung: Erkenntnisse der Methodenentwicklung

Die Untersuchungen zur systematischen Verbesserung der analytischen Aussagekraft der AMS-Massenspektren haben gezeigt, dass mittels AMS verschiedene semi-refraktäre Metallverbindungen in Aerosolpartikeln detektiert und anhand ihres spezifischen Fragmentierungsmusters identifiziert werden können. Allerdings wurde in Folge ablaufender heterogener Reaktionen auf dem Verdampfer bzw. in der Ionisationskammer für  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  ein für die Analyse von  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  identisches Fragmentierungsmuster beobachtet, was die Unterscheidung dieser beiden Verbindungen auf Basis ihrer AMS-Massenspektren verhindert. Ob diese Beobachtung einen Sonderfall darstellt oder ob weitere Metallverbindungen mit an der Verdampferoberfläche adsorbierten Substanzen reagieren und unerwartete Fragmentationen bilden, sollte in weiterführenden Untersuchungen geklärt werden. Außerdem ist eine quantitative Bestimmung schwer verdampfbarer Metallverbindungen auf Basis ihres jeweiligen RIE-Werts aufgrund potentieller Matrixeffekte problematisch. Am Beispiel von intern mit  $(NH_4)_2SO_4$  bzw.  $NH_4Cl$  gemischten metallhaltigen Aerosolpartikeln wurde verdeutlicht, dass Matrixbestandteile in den Aerosolpartikeln auf die Verdampfung und Ionisation von semi-refraktären Substanzen einwirken und chemische Reaktionen in der Ionisationskammer bedingen können. Im Vergleich zur Messung der Reinsubstanz ergeben sich für die Analyse der intern gemischten Aerosolpartikel neben veränderten (meist reduzierten) Signalintensitäten der metallhaltigen Fragmentationen auch veränderte Fragmentierungsmuster und teilweise zusätzliche Fragmentationen durch die Modifikation der dominanten Bildungsprozesse der Fragmentationen. Die Angabe eines Standard-RIE-Werts für die hier untersuchten semi-refraktären

Metallsalze ist somit nicht möglich und muss stets matrixbezogen diskutiert werden. In weiterführenden Untersuchungen sollte daher geklärt werden, wie groß die Unsicherheit des RIE-Werts in Abhängigkeit unterschiedlicher Matrixbestandteile ist.

Unabhängig von den Matrixbestandteilen ist eine quantitative Auswertung der Verbindungen des Alkalimetalls Kalium unter Berücksichtigung der Fragmentionen  $^{39}\text{K}^+$  sowie  $^{41}\text{K}^+$  wegen der in Unterabschnitt 4.1.2.3 ausführlich beschriebenen Oberflächenionisation nicht sinnvoll. Analoge Ergebnisse sind prinzipiell für die Verbindungen der Elemente der ersten Hauptgruppe des Periodensystems zu erwarten. Hier wurde gezeigt, dass die Signale des Fragmentions  $^{39}\text{K}^{35}\text{Cl}^+$  ( $m/z$  74) nicht durch Oberflächenionisation beeinflusst sind. Eine quantitative Auswertung für KCl kann daher über das Ion  $^{39}\text{K}^{35}\text{Cl}^+$  erfolgen.

Zusätzlich zu den aktuellen Messbedingungen muss generell auch die Verdampferhistorie vorausgegangener Analysen mit dem AMS berücksichtigt werden. Insbesondere schwerflüchtige Verbindungen können über einen langen Zeitraum von bis zu mehreren Wochen in der Ionisationskammer persistieren (Drewnick et al. 2009). Der Einfluss vorausgegangener Analysen auf die Verdampfung und Ionisation schwerflüchtiger Verbindungen wurde hier für einige ausgewählte Metallverbindungen belegt.

Aus den hier dargestellten Ergebnissen geht hervor, dass eine quantitative Analyse von semi-refraktären Partikelbestandteilen prinzipiell möglich ist. Allerdings reicht das Verständnis über die Verdampfung und Ionisation dieser Substanzen in Abhängigkeit der Partikelmatrix sowie der chemischen Struktur der Verdampferoberfläche bislang für eine verantwortungsvolle quantitative Auswertung nicht aus. Weitere Forschungsarbeiten zur Untersuchung der Einflussfaktoren auf die Analyse von semi-refraktären Substanzen mittels AMS sind daher zwingend notwendig.

Das integrative Analysekonzept dieser Arbeit ermöglicht durch die Bewertung der Ergebnisse der komplementären online (HR-ToF-AMS) und offline (ATR-FTIR-Spektroskopie) Messverfahren eine zeitlich hochaufgelöste chemische Interpretation bestimmter Strukturen der organischen AMS-Massenspektren auf der Ebene funktioneller Molekülgruppen. Hier wurde erstmals gezeigt, dass für ausgewählte Partikeltypen einzelne Fragmentionen in den AMS-Massenspektren signifikant mit bestimmten funktionellen Molekülgruppen der FTIR-Absorptionsspektren korrelieren. Bedingt durch ihre fehlende Spezifität ist eine allgemeingültige Interpretation von Fragmentionen als Marker für verschiedene funktionelle Gruppen der organischen Aerosolpartikel jedoch nicht zulässig. Wie in der vorliegenden Studie anhand der im empirischen Teil der Arbeit charakterisierten Aerosolpartikel aufgezeigt, ist die Erklärung bestimmter Strukturen in den AMS-Massenspektren häufig nur durch die komplementären Ergebnisse der FTIR-Spektroskopie möglich, was die Bedeutsamkeit des hier verwendeten integrativen Analysekonzepts verdeutlicht.

## 5. Charakterisierung der Emissionen besonderer anthropogener Aerosolquellen

Dieses Kapitel umfasst den empirischen Teil der Arbeit und beschreibt die Ergebnisse der in diversen Labor- und Feldstudien untersuchten Emissionen besonderer anthropogener Aerosolquellen zur physikalischen und chemischen Charakterisierung ihrer spezifischen Emissionsmuster. Da sich die betrachteten Aerosolquellen stark voneinander unterscheiden, ist eine gesonderte Betrachtung des jeweiligen Forschungsstandes sowie der Ergebnisse sinnvoll. Die Aerosolquellen werden entsprechend in den folgenden Unterkapiteln in sich geschlossen beschrieben. Die Zusammenführung der Charakteristika der Emissionsmuster für die verschiedenen Quellen erfolgt abschließend in Kapitel 6.

### 5.1 Das Fußballstadion als komplexe Mischung verschiedener Aerosolquellen

*Ein Großteil der in Unterkapitel 5.1 beschriebenen Ergebnisse wurde bereits von Faber et al. (2013) sowie Veres et al. (2013) gemeinsam veröffentlicht.*

Stadien vereinen bei Sportereignissen eine komplexe Mischung verschiedener anthropogener Aerosolquellen. Neben dem spezifischen Emissionsmuster einer Aerosolquelle ist die Bedeutsamkeit einer Quelle stets auch abhängig von der raum-zeitlichen Verteilung ihrer Emissionen, der Emissionsmengen sowie der Anzahl der exponierten Personen. Da Fußballstadien nur episodisch für Veranstaltungen genutzt werden, ist ihre Bedeutung als Schadstoffquelle vor allem auf die lokale Ebene und auf kurze Zeiträume beschränkt. Dennoch sind die Emissionen von besonderem Interesse aufgrund der in Deutschland hohen und stetig ansteigenden Zahl an Personen, die diesen Emissionen ausgesetzt sind. So stiegen die Zuschauerzahlen in den Stadien der 1. und 2. Fußball-Bundesliga in den letzten sechs Jahren stetig um insgesamt 9 % auf einen Wert von jährlich etwa 18,8 Mio (Saison 2013/2014) an (Deutscher Fußball-Bund 2014).

#### 5.1.1 Forschungsstand

Kochtätigkeiten und Zigarettenrauchen wurden bereits in früheren Studien nicht nur in Innenräumen, sondern auch in der urbanen Atmosphäre als signifikante Emissionsquellen für organische Aerosolpartikel identifiziert (Unterkapitel 2.1). Es ist daher davon auszugehen, dass diese Aerosolquellen bedingt durch die Cateringaktivitäten bzw. das Rauchverhalten der Zuschauer ebenfalls signifikant zu den partikelförmigen Emissionen im Stadion beitragen. Darüber hinaus stellt das Abbrennen pyrotechnischer Gegenstände eine potentielle Quelle von Aerosolpartikeln im Stadion dar. Obwohl in deutschen Fußballstadien ein striktes Verbot für das Mitführen und Abbrennen jeglicher Art von Pyrotechnik gilt, werden immer wieder bengalische Feuer (sogenannte „Bengalos“), Rauchbomben sowie Feuerwerkskörper im Rahmen von Fan-Choreographien eingesetzt (Abb. 22). Avgerinou und Giakoumatos (2011) konstatieren, dass der Gebrauch von pyrotechnischen Gegenständen in griechischen Stadien trotz Verbots durch einen signifikanten Anstieg gekennzeichnet ist. Analoge Trends sind für Deutschland zu erwarten. Eine systematische Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie der zeitlichen Dynamik der von den verschiedenen Aerosolquellen in einem Fußballstadion

emittierten Partikel existiert bislang nicht. Im Rahmen der vorliegenden Studie wurden daher mit einem Set an modernen online Messgeräten die dynamischen Aerosolemissionen in einem deutschen Stadion (Coface-Arena, Mainz) während eines offiziellen Bundesliga-Fußballspiels untersucht. Ergänzend durchgeführte Labormessungen dienten der physikalischen und chemischen Charakterisierung der Partikelemissionen durch Kochaktivitäten, Zigarettenrauchen sowie verschiedene pyrotechnische Gegenstände. Die Laboruntersuchungen zielten auf die Generierung robuster Referenzmassenspektren ab, die eine zuverlässige Identifizierung der einzelnen Quellenbeiträge während der Feldmessung gewährleisten sollen.



**Abbildung 22:** Illegales Abbrennen von pyrotechnischen Gegenständen in der Coface-Arena (Mainz) während des Bundesliga-Spiels zwischen dem 1. FSV Mainz 05 und dem SV Werder Bremen am 29.10.2011. (Foto: mit freundlicher Genehmigung von C. Schmitt)

### 5.1.2 Ergebnisse der Laborstudien: Charakterisierung der Emissionen durch Frittieren und Grillen, Zigarettenrauchen und pyrotechnische Gegenstände

Die Auswahl der in den Laborstudien untersuchten Kochprozesse richtete sich nach ihrer Relevanz für den im Stadion tätigen Cateringservice. Der Gesamtumsatz der Speisen in der Coface-Arena setzt sich zu etwa 90 % aus dem Verkauf von Bratwürsten und lediglich zu 4 % aus dem Verkauf von Pommes frites zusammen. Während Bratwürste über das gesamte Sportereignis hinweg kontinuierlich gegrillt werden, werden Pommes frites stets nach Bedarf zubereitet. In den Frittierpausen wird das Öl auf eine Temperatur von 100 °C heruntertemperiert. Die Aerosolemissionen der Kochtätigkeiten *Frittieren von Pommes frites* sowie *Grillen von Bratwürsten* wurden hier in eine systematische Untersuchung eingebunden. Zur Analyse der Emissionen beim Frittieren wurden 1000 ml eines pflanzlichen Frittieröls für 10 Minuten in einer Friteuse auf eine Temperatur von etwa 170 °C erhitzt. Anschließend wurden tiefgefrorene Kartoffelstäbchen über einen Zeitraum von 10 Minuten frittiert<sup>22</sup>. Zusätzlich wurde

<sup>22</sup> Hier wurde die Frittierdauer für eine bessere Statistik der Messdaten gegenüber dem Vorgehen des Cateringservice in der Coface-Arena von 4 auf 10 Minuten verlängert. Sowohl die physikalischen als auch die chemischen

das zum Frittieren verwendete Öl auch direkt mittels FTIR bzw. nach Vernebelung mittels AMS analysiert. Darüber hinaus wurden in Anlehnung an das Vorgehen des Cateringservice im Stadion die Emissionen von Bratwürsten „Thüringer Art“ beim Grillen über einer Propangasflamme ohne zusätzliche Verwendung von Öl untersucht. Alle in diesen Untersuchungen verwendeten Kochzutaten waren geläufige Supermarkt-Produkte (Anhang - *Liste verwendeter Chemikalien und Produkte*).

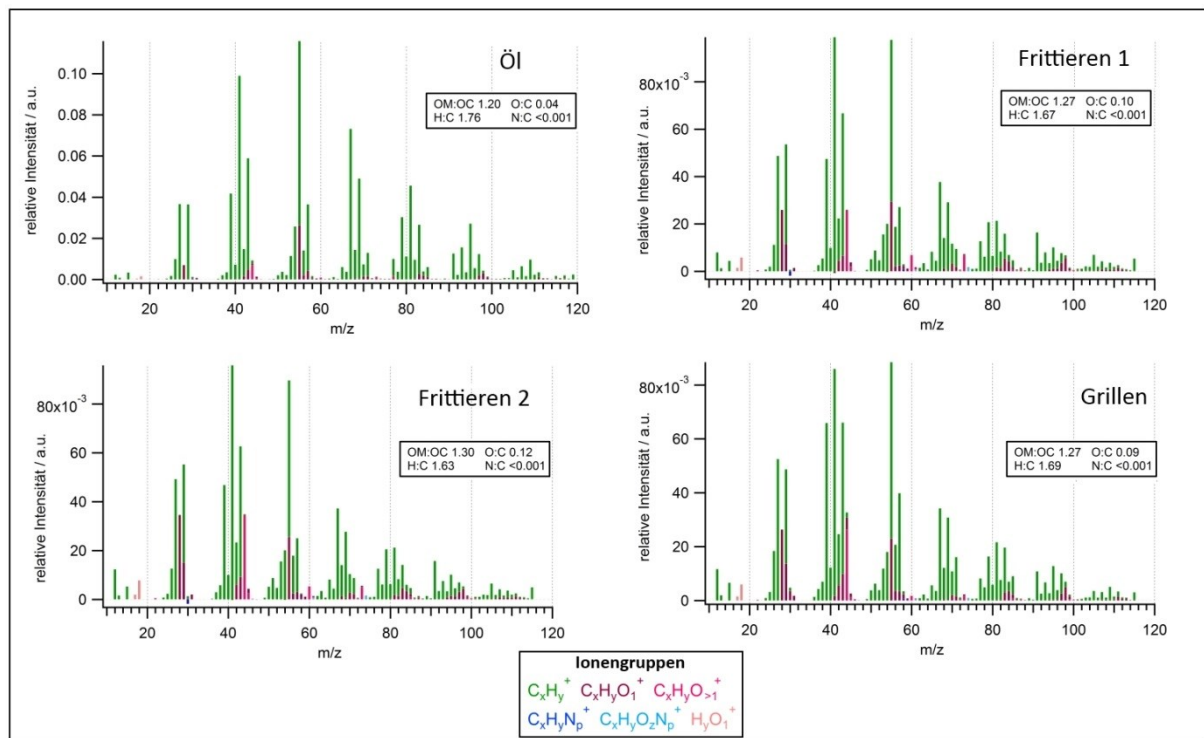
Zigaretten (Pall Mall rot, British American Tobacco, GB) wurden von zwei verschiedenen Personen geraucht, um den Einfluss des unterschiedlichen Rauchverhaltens (z.B. Zugrate) auf die chemische Zusammensetzung von Tabakrauch (ETS, engl. *Environmental Tobacco Smoke*) zu untersuchen. Darüber hinaus wurden einige pyrotechnische Gegenstände abgebrannt. Neben Rauchbomben (AX-18, 18 g, Björnax AB, Schweden) in verschiedenen Farben (gelb, blau, rot, orange, grün) wurde ebenfalls eine Handfackel (Modell HGY60-15000, 85,5 g, Ningbo Zhenhua Life Saving Equipment Co., Ltd, China), die trotz ihrer primären Anwendung als Notfall-Signalfackel aufgrund der extrem hohen Leuchtkraft häufig in Stadien verwendet wird, untersucht. Alle Tests erfolgten an einem ländlichen Standort mit niedrigen und weitgehend konstanten Hintergrundkonzentrationen der untersuchten Messparameter. Die Emissionen der untersuchten Aerosolquellen wurden kontinuierlich durch den oberen vorderen Einlass von MoLa in einem Abstand von zwei Metern (Kochen, Rauchen) bzw. fünf Metern (Rauchbomben und Handfackel) gemessen. Die Probenahme wurde durch die vorherrschenden Windbedingungen beeinflusst. Die Konzentrationen der Messgrößen konnten daher zufallsbedingt stark schwanken. Um diesen Effekt zu nivellieren, wurden quantitative Aussagen über die Emissionen stets auf Grundlage der Konzentrationsverhältnisse der untersuchten Messgrößen getroffen. Alle Messparameter wurden um ihre jeweiligen Hintergrundkonzentrationen korrigiert.

#### 5.1.2.1 Frittieren und Grillen

Sowohl die Partikelemissionen ( $PM_{10}$ ) beim Frittieren als auch beim Grillen waren nahezu vollständig organischer Art und enthielten keine nennenswerten Anteile anorganischer Komponenten (< 3 %). Im Gegensatz zum Frittieren führte das Grillen der Wurst neben einer erhöhten OA-Konzentration ebenso zu einem Anstieg der Ruß-, PAK-,  $CO_2$ - und  $NO_x$ -Konzentrationen in der Umgebungsluft. Dabei konnten die Emissionen von PAK und Ruß durch das Anbrennen der Wurst begründet werden. Die gasförmigen Emissionen sind hingegen vermutlich auf den Gebrauch des Propangasbrenners zurückzuführen und stammen somit nicht aus dem eigentlichen Grillprozess. Die HR-Massenspektren und Elementverhältnisse der organischen Aerosolfraction für das vernebelte unbenutzte Öl sowie die Emissionen beim Frittieren und Grillen sind in Abbildung 23 dargestellt.

---

Eigenschaften der beim Frittieren emittierten Aerosolpartikel zeigten hierdurch keine signifikanten Unterschiede gegenüber einer 4-minütigen Frittierdauer.



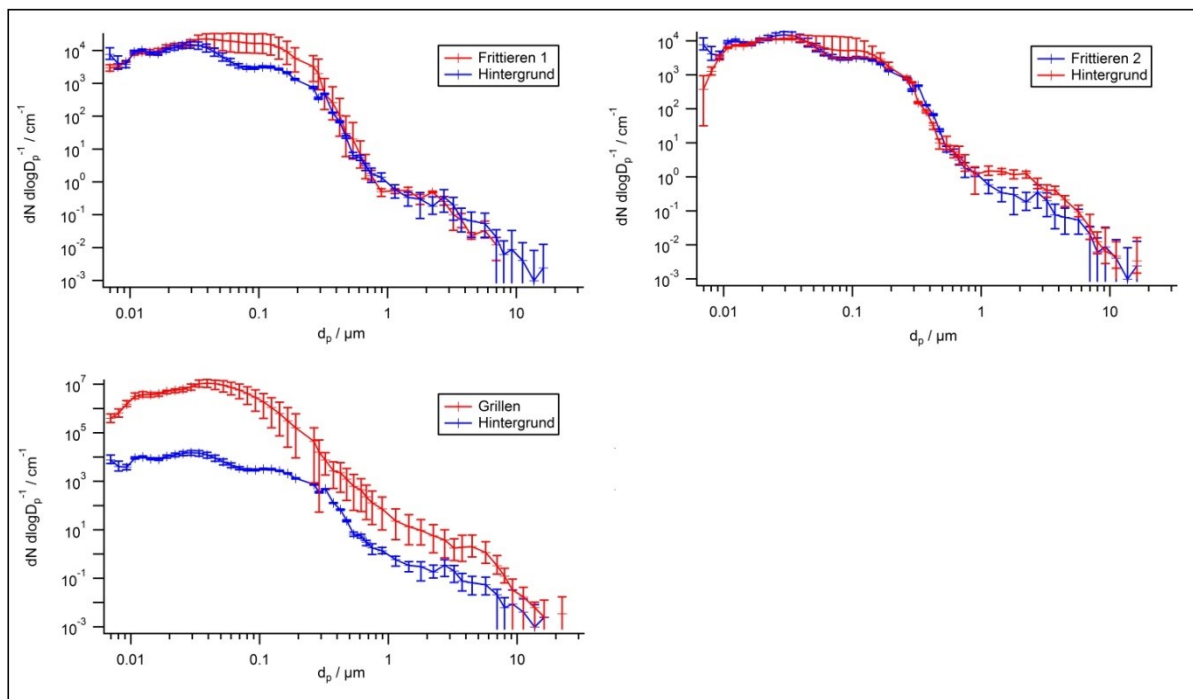
**Abbildung 23:** Mittlere nach Ionengruppen aufgelöste und hintergrundkorrigierte AMS-Massenspektren der durch verschiedene Kochtätigkeiten emittierten organischen Aerosolpartikel: direkte Analyse von Frittieröl (*Öl*) sowie Partikelemissionen durch Erhitzen des Frittieröls (*Frittieren 1*), durch Frittieren gefrorener Kartoffelstäbchen (*Frittieren 2*) und durch Grillen einer Bratwurst (*Grillen*).

Entsprechend früherer Analysen von Kochemissionen mittels AMS (Allan et al. 2010; Mohr et al. 2012), dominieren die Massenlinien  $m/z$  41 (v.a.  $C_3H_5^+$ ) und  $m/z$  55 ( $C_4H_7^+$  und  $C_3H_3O^+$ ) auch in den AMS-Spektren des Öls sowie der hier untersuchten Aerosolemissionen durch Frittieren und Grillen. Die Massenspektren zeigen einen signifikanten Beitrag der Ionenserien  $C_nH_{2n+1}^+$  und  $C_mH_{2m+1}CO^+$  ( $m/z$  29, 43, 57, 71, ...), die typischerweise als Produkte der Fragmentierung verzweigter und n-Alkane sowie organischer Säuren auftreten. Ebenfalls wurden die Ionenserien  $C_nH_{2n-1}^+$  ( $m/z$  41, 55, 69, 83, ...) und  $C_nH_{2n-3}^+$  ( $m/z$  53, 67, 81, 95, ...) nachgewiesen, die auf ungesättigte Fettsäuren sowie Cycloalkane zurückgeführt werden können (Mohr et al. 2009). Die UMR-Massenspektren der Kochemissionen in der vorliegenden Studie korrelieren sehr gut mit den Emissionen der durch Braten dominierten chinesischen Küche ( $R = 0,97$  für Grillen und  $0,98$  für Frittieren) (He et al. 2010). Trotz geringfügiger Unterschiede wie bspw. höheren relativen Signalintensitäten der  $m/z$  39 und 57 für die Grillemissionen und höheren relativen Signalintensitäten der für Fettsäuren typischen  $m/z$  60 und 73 (Mohr et al. 2009) für das direkt vernebelte Öl sowie die Emissionen beim Frittieren weisen die Massenspektren der hier untersuchten Kochemissionen untereinander eine hohe strukturelle Ähnlichkeit auf und korrelieren sehr gut ( $R > 0,92$ ).

Die Elementverhältnisse (C, H, O, N) der partikelförmigen Grill- und Frittieremissionen liegen in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen Werten für frisch emittierte Kochemissionen (Mohr et al. 2009, He et al. 2010). Das N:C-Verhältnis der Kochemissionen ist generell sehr klein, was auf den geringen Anteil an N-haltigen Substanzen in den hier verwendeten Kochkomponenten zurückzuführen ist. Innerhalb des Frittierprozesses wurden für das Erhitzen des Öls („Frittieren 1“, O:C = 0,10) im Vergleich zum Frittieren der tiefgefrorenen

Kartoffelstäbchen („Frittieren 2“, O:C = 0,12) tendenziell weniger stark oxidierte Aerosolpartikel nachgewiesen. Das direkt analysierte Frittieröl weist einen sehr geringen Oxidationsgrad auf („Öl“, O:C = 0,04). Das hauptsächlich aus Triglyceriden bestehende Frittieröl wird bei starker Erhitzung durch Oxidations-, Hydrolyse- und Polymerisationsreaktionen thermisch zersetzt, wodurch polare Verbindungen wie Fettsäuren, Alkohole sowie Mono- und Diglyceride freigesetzt werden (Choe und Min 2007). Dabei wird die thermische Zersetzung des Frittieröls durch den Wassergehalt des Frittierguts beeinflusst (Choe und Min 2007), weshalb für das Frittieren der gefrorenen Kartoffelstäbchen im Vergleich zum Erhitzen des Öls ein höherer relativer Anteil sauerstoffhaltiger Fragmentationen beobachtet werden konnte. Des Weiteren sind die relativen Signalintensitäten der für aromatische Verbindungen typischen Fragmentationen  $C_6H_5^+$  (m/z 77, Phenylum-Ion) sowie  $C_7H_7^+$  (m/z 91, Tropylium-Ion) in den Aerosolpartikeln beim Frittieren gegenüber den Partikeln des vernebelten Öls erhöht. Dies deutet auf eine relative Anreicherung aromatischer Verbindungen in den beim Frittieren gebildeten Aerosolpartikeln hin.

Die Partikelgrößenverteilung für die verschiedenen Kochaktivitäten (Abb. 24) zeigt eine trimodale Verteilung mit auffälligen Moden bei 10 nm durch die Nukleation kleiner Partikel, bei etwa 30 nm und bei 100 nm Partikeldurchmesser ( $d_{mob}$ ).

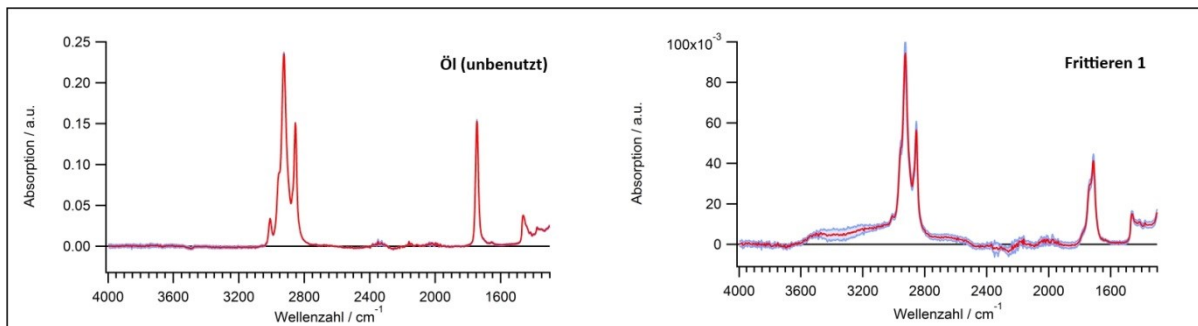


**Abbildung 24:** Partikelgrößenverteilungen (FMPS + OPC) der Aerosolemissionen durch Erhitzen von Frittieröl (*Frittieren 1*), durch Frittieren von gefrorenen Kartoffelstäbchen (*Frittieren 2*) sowie durch Grillen einer Bratwurst (*Grillen*) im Vergleich zum Hintergrund. Die Unsicherheiten beschreiben die Wertebereiche der gemessenen größen aufgelösten Signale im jeweiligen Mittelungszeitraum (5 – 8 min).

Diese Moden sind auf die Partikelbildung infolge der Kondensation von Öl- und Fettbestandteilen nach Verdampfung und anschließender Abkühlung zurückzuführen. Die beim Grillen emittierten Partikel ( $PM_1/PM_{10} = 95 \pm 4 \%$ ) waren ebenso wie die Aerosolpartikel durch das Erhitzen des Frittieröls ( $PM_1/PM_{10} = 96 \pm 6 \%$ ) sowie die während der Abkühlphase der zubereiteten Pommies frites nach Entnahme aus dem Frittieröl emittierten Partikel ( $PM_1/PM_{10} = 95 \pm 7 \%$ ) bezogen auf ihren Anteil an der  $PM_{10}$ -Gesamtmasse vor allem im Bereich  $d_p < 1 \mu m$  zu finden. Im Gegensatz hierzu wurden beim Frittieren der tiefgefrorenen Kartoffelstäbchen vor

allem große Partikel  $d_p > 2,5 \mu\text{m}$  emittiert ( $\text{PM}_1/\text{PM}_{10} = 30 \pm 31 \%$ ), was auf das Eintauchen der wasserhaltigen Kartoffelstäbchen in das heiße Öl und die in Folge dessen zerplatzenden Öltröpfchen zurückzuführen ist. Da dieser spezifische Partikelbildungsprozess als zufallsbedingter Prozess nicht gleichförmig, sondern in Abhängigkeit der sich im Zeitverlauf ändernden Frittierbedingungen (z. B. Wassergehalt des Frittierguts, Temperatur des Frittieröls) hochdynamisch abläuft, lässt sich folglich auch die relativ hohe Unsicherheit des Massenverhältnisses  $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$  erklären.

Ergänzend wurden FTIR-Messungen von Filterproben durchgeführt. Die FTIR-Spektren der  $\text{PM}_1$ - und  $\text{PM}_{2.5}$ -Filterproben für die Emissionen durch das Aufheizen des Frittieröls sowie der Emissionen beim Grillen waren aufgrund des hohen Beitrags der Submikrometer-Partikel zur Gesamtmasse im Rahmen der Unsicherheit nicht signifikant verschieden. Die Ergebnisse der FTIR-Analyse der  $\text{PM}_1$ -Filterprobe gelten somit gleichermaßen auch für die  $\text{PM}_{2.5}$ -Filterproben, welche an dieser Stelle nicht eigens thematisiert werden. Für den Prozess des Frittierens der gefrorenen Kartoffelstäbchen können keine FTIR-Spektren gezeigt werden. Die Filter waren nach erfolgter Probenahme stark gewellt und durch deutliche Abscheidungen von Wassertropfen auf der Filteroberfläche gekennzeichnet. Die FTIR-Analyse dieser Filter lieferte keine signifikanten Absorptionssignale. Abbildung 25 zeigt einen Vergleich der FTIR-Spektren für die durch das Erhitzen des Frittieröls emittierten Aerosolpartikel sowie für das direkt analysierte unbenutzte Öl<sup>23</sup>.



**Abbildung 25:** FTIR- Absorptionsspektren des frischen Frittieröls (links) sowie der beim Erhitzen von Frittieröl emittierten Partikel ( $\text{PM}_1$ , rechts). Der blau hinterlegte Bereich veranschaulicht jeweils den Größtfehler der verschiedenen Messungen.

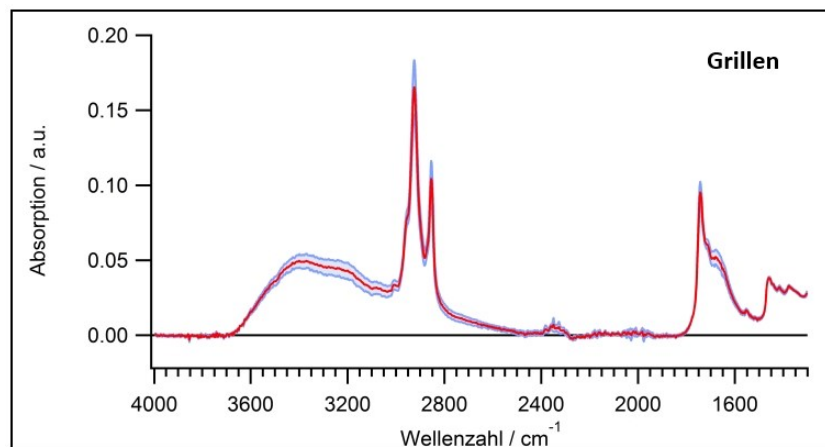
Alle Spektren weisen die typischen Absorptionsbanden der Valenzschwingungen der  $\text{CH}_3$ - ( $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3 = 2959 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3 = 2874 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{CH}_2$ -Gruppen ( $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2 = 2925 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{s}} \text{CH}_2 = 2854 \text{ cm}^{-1}$ ) auf. Ebenfalls ist eine auf olefinisch ungesättigte Verbindungen hindeutende Valenzschwingung ( $\nu =\text{CH}$ ) bei einer Wellenzahl von  $3010 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die Spektren der beim Aufheizen des Öls emittierten Partikel unterscheiden sich aufgrund der oben bereits beschriebenen thermischen Zersetzung des Öls deutlich von den Partikeln bei Zerstäubung des unbenutzten Öls. Die Produkte der thermischen Degradation zeigen sich für die Aerosolpartikel in den signifikanten Absorptionsbanden der carboxylischen OH-Gruppe der Fettsäuren im Bereich  $3300$  bis  $2400 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu \text{ OH}$ ; Takahama et al. 2013) sowie in der in Folge intermolekularer Wechselwirkungen stark verbreiterten Absorptionsbande der alkoholischen OH-Gruppe ( $\nu \text{ OH}$ ) bei  $3325 \text{ cm}^{-1}$ . Darüber hinaus ist die für das frische Frittieröl dominante Absorptionsbande der

<sup>23</sup>

Eine Probe des Öls wurde zusätzlich nach Aufheizung und Kontakt mit dem Frittiergut in abgekühltem Zustand mittels FTIR analysiert. Das Absorptionsspektrum war im Rahmen der Messunsicherheit mit dem der im Text beschriebenen unbenutzten, frischen Probe des Frittieröls identisch.

Carbonylbindung innerhalb einer Estergruppe ( $\nu$  C=O) bei  $1745\text{ cm}^{-1}$  in der Filterprobe deutlich reduziert bei gleichzeitigem Auftreten der für die Carbonylgruppe in Carbonsäuren typischen Bande ( $\nu$  C=O) bei  $1711\text{ cm}^{-1}$ . Auch nimmt das Signal der ungesättigten Verbindungen in der Filterprobe relativ zum Signal der Alkylgruppen ab. Die Erhöhung des O:C-Verhältnisses für die Filterprobe im Gegensatz zur direkten AMS-Analyse des Frittieröls lässt sich somit durch die Auswertung der FTIR-Spektren chemisch auf molekularer Ebene interpretieren.

Die beim Grillen der Bratwurst erzeugten Aerosolpartikel (Abb. 26) zeigen in den FTIR-Spektren ein den Partikeln durch Frittieren recht ähnliches Absorptionsmuster, weshalb die oben gemachten Interpretationen im Prinzip auch hier gelten. Allerdings ist der relative Beitrag der alkoholischen OH-Gruppe ( $\nu$  OH bei  $\sim 3325\text{ cm}^{-1}$ ) zum Gesamtsignal in den Grillemissionen deutlich erhöht. Zusätzlich treten im Wellenzahlbereich  $< 1800\text{ cm}^{-1}$  neben den Banden für die Ester- und Carboxylgruppen zwei weitere vermutlich durch die Absorption der Valenzschwingung einer C=O-Gruppe verursachte Schultern bei  $1677$  und  $1660\text{ cm}^{-1}$  auf. Eine eindeutige Identifikation der hierfür verantwortlichen funktionellen Gruppen war bedingt durch die Komplexität der FTIR-Spektren nicht möglich. Die Ergebnisse der FTIR-Analyse zeigen für die durch Frittieren und Grillen freigesetzten Aerosolpartikel ähnliche relative Anteile der unterschiedlichen funktionellen organischen Gruppen und erklären die gute Korrelation der AMS-Massenspektren dieser beiden Emissionstypen.

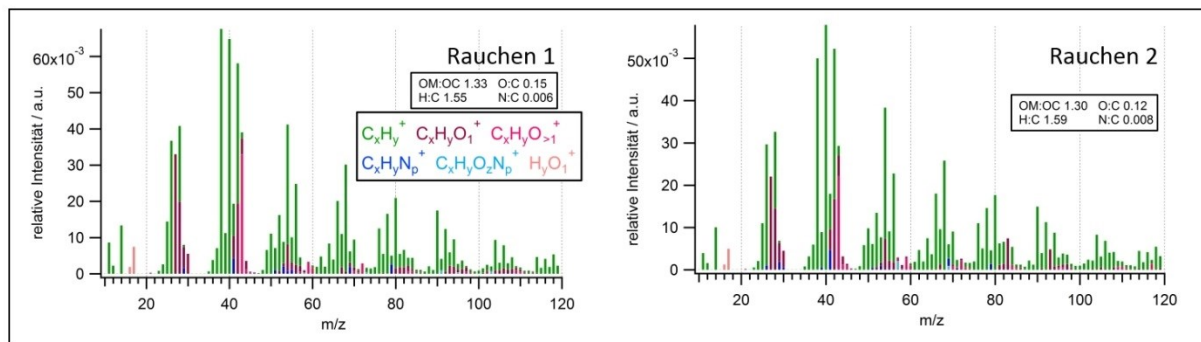


**Abbildung 26:** FTIR- Absorptionsspektrum der beim Grillen einer Bratwurst emittierten Aerosolpartikel (PM<sub>1</sub>).

### 5.1.2.2 Zigarettenrauchen

Tabakrauch besteht aus einer komplexen Mischung einer Vielzahl an größtenteils organischen gas- und partikelförmigen Einzelsubstanzen (Nazaroff und Klepeis 2003; Tang et al. 2012.). Dies konnte im Wesentlichen durch die Ergebnisse der vorliegenden Studie bestätigt werden. Neben einem dominanten Anteil der organischen Substanzen in der nicht-refraktären PM<sub>1</sub>-Fraktion des ETS (engl. *Environmental Tobacco Smoke*) waren die auf die mittlere Massenkonzentration bezogenen Gehalte der anorganischen Komponenten Ruß und Nitrat mit jeweils  $< 2\%$  von lediglich untergeordneter Bedeutung. Des Weiteren konnten gegenüber der Umgebungsluft signifikant erhöhte PAK- und NO<sub>x</sub>-Konzentrationen im Zigarettenrauch nachgewiesen werden. Im Vergleich zum Hintergrund erhöhte CO<sub>2</sub>-Gehalte konnten hingegen nicht eindeutig bestimmt werden aufgrund der Überlagerung der durch Zigarettenrauch bedingten Signale durch die CO<sub>2</sub>-Anteile in der Atemluft der rauchenden Testperson.

Die Größenverteilung sowie die chemische Zusammensetzung des frisch emittierten Zigarettenrauchs sind grundsätzlich abhängig von mehreren Faktoren wie der Art der Zigaretten, dem individuellen Rauchverhalten sowie den vorherrschenden Umweltbedingungen (Jones 1999). In der vorliegenden Studie wurden daher die physikalischen und chemischen Eigenschaften von ETS in zwei Testansätzen mit verschiedenen Rauchern und unter sehr unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen durchgeführt (Temperatur: 17 °C bzw. 29 °C; relative Luftfeuchte: 60 % bzw. 47 %). Durch dieses Vorgehen sollte stichprobenartig die Variation der Ergebnisse durch Unterschiede im Rauchverhalten verschiedener Personen sowie durch unterschiedliche meteorologische Bedingungen abgebildet werden. Im Gegensatz zur Messung von ETS unter Verwendung einer Rauchmaschine sind die spezifischen Rauchbedingungen wie bspw. Zugraten beim hier gewählten Ansatz weniger gut definiert. Dagegen wird das tatsächliche Rauchverhalten von Personen, ähnlich wie sie im Stadion vorherrschen, realistischer nachempfunden. Die in Abbildung 27 dargestellten Massenspektren des Zigarettenrauchs weisen bis auf geringfügige Abweichungen der spektralen Muster eine hohe Ähnlichkeit zueinander auf ( $R = 0,99$ ).



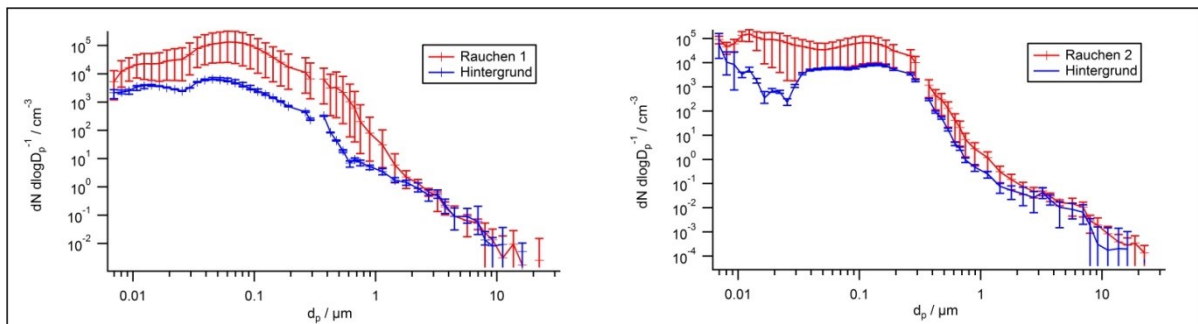
**Abbildung 27:** Mittlere nach Ionengruppen aufgelöste und hintergrundkorrigierte AMS-Massenspektren der organischen Partikelbestandteile der beim Zigarettenrauchen durch zwei verschiedene Personen (*Rauchen 1* bzw. *Rauchen 2*) emittierten Aerosolpartikel.

Es wird daher davon ausgegangen, dass trotz unterschiedlicher Messbedingungen das chemische Analyseergebnis für ETS mittels AMS gut reproduzierbar ist. Beide Massenspektren sind durch hohe Signale der Ionenserien  $C_nH_{2n-1}^+$  sowie  $C_nH_{2n+1}^+$  und  $C_mH_{2m+1}CO^+$  charakterisiert, die typischerweise als Folge der Fragmentierung verzweigter und unverzweigter Alkane, Cycloalkane und Alkohole auftreten. Die prominentesten Massenlinien sind  $m/z$  39 ( $C_3H_3^+$ ), 41 ( $C_3H_5^+$ ) und 43 ( $C_3H_7^+$  und  $C_2H_3O^+$ ). Zusätzlich sind deutliche Signale der Ionenserie  $C_6H_5C_nH_{2n}^+$  ( $m/z$  77, 91, 105, 119, ...) als Indikator aromatischer Verbindungen in den organischen Zigarettenrauchpartikeln nachweisbar. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit den von Rogge et al. (1994) sowie Borgerding und Klus (2005) für ETS beschriebenen chemischen Substanzklassen. Ebenfalls weisen die hier dargestellten AMS Massenspektren sowie die Ergebnisse der Elementaranalyse der organischen Aerosolfaktion eine hohe Ähnlichkeit zu dem von Tang et al. (2012) untersuchten Nebenstrom-Rauch<sup>24</sup> einer Zigarette auf. Dies ist plausibel, da der Nebenstrom-

<sup>24</sup> Als *Nebenstrom-Rauch* (engl. *sidestream smoke*) bezeichnet man den diffus vom glühenden Ende der Zigarette emittierten Anteil des Zigarettenrauchs. Im Gegensatz hierzu bezeichnet der Begriff *Hauptstrom-Rauch* (engl. *mainstream smoke*) den vom Raucher durch das Mundstück inhalieren und anschließend wieder ausgeatmeten Anteil des Zigarettenrauchs. Generell ist der Nebenstrom-Rauch aufgrund einer geringeren Verbrennungstemperatur weniger stark oxidiert als der Hauptstrom-Rauch. Beide Komponenten tragen gemeinsam zum ETS bei. (Jones 1999; Nazaroff und Klepeis 2003)

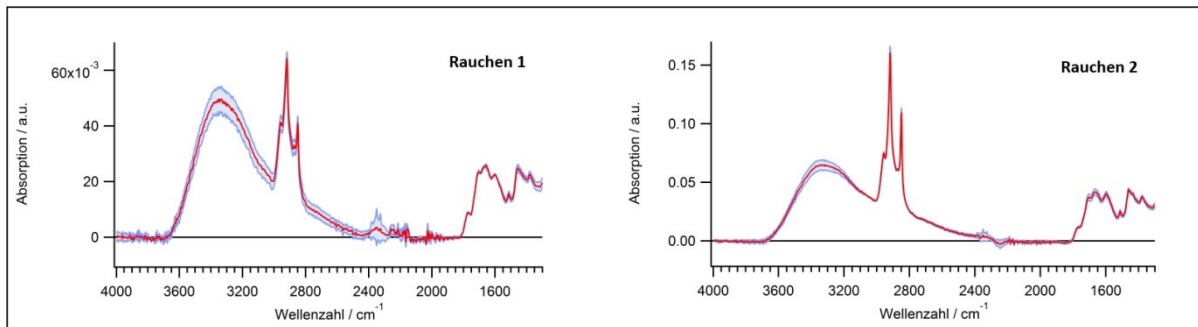
Rauch einer Zigarette für viele emittierte Substanzen den dominanten Anteil des ETS ausmacht (Borgerding und Klus 2005), der hier gemessen wurde. Der Hauptstrom-Rauch ist somit für die Charakterisierung von ETS lediglich von untergeordneter Bedeutung. Mögliche Veränderungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Partikel des Hauptstrom-Rauchs während der Lungenpassage der Raucher wurden daher nicht explizit untersucht. Die beobachteten N:C-Verhältnisse von ETS (0,006 bzw. 0,008) sind im Vergleich zu denen vieler anderer Partikeltypen des anthropogen geprägten urbanen Aerosols (N:C häufig  $<0.001$ ) deutlich erhöht (Abschnitt 5.1.3; Unterabschnitte 5.3.4.3 und 5.5.3.1), was auf den hohen Anteil an N-heterocyclischen Verbindungen wie Alkaloiden im Zigarettenrauch zurückzuführen ist (Rogge et al. 1994). Die in den AMS-Spektren nachgewiesenen Fragmentationen  $\text{CH}_4\text{N}^+$  ( $m/z$  30),  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$  ( $m/z$  42) sowie  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$  ( $m/z$  70) sind typisch für die Fragmentierung von Pyridin- und Pyrrolidin-Derivaten, die zur Gruppe der cyclischen sekundären Amine zählen (Pretsch et al. 2010).

Die Partikelgrößenverteilung des frisch emittierten ETS in dieser Studie weist eine bimodale Verteilung auf mit einer deutlichen Nukleationsmode bei 10 nm und einer zweiten Mode bei etwa 50 nm (*Rauchen 1*) bzw. 100 nm (*Rauchen 2*)  $d_{\text{mob}}$  (Abb. 28). Während die Nukleation neuer Partikel häufig zu Beginn des Rauchens auftritt, dominiert im späteren Zeitverlauf die Kondensation an bereits existierende Partikel (Nazaroff und Klepeis 2003). Die Gesamtmasse (im Sinne von  $\text{PM}_{10}$ ) der durch das Zigarettenrauchen emittierten Aerosolpartikel wurde zu  $93 \pm 9\%$  (*Rauchen 1*) bzw.  $98 \pm 2\%$  (*Rauchen 2*) durch Partikel  $d_p < 1 \mu\text{m}$  bestimmt.



**Abbildung 28:** Partikelgrößenverteilungen von ETS durch zwei verschiedene Raucher (*Rauchen 1* bzw. *Rauchen 2*) im Vergleich zum Hintergrund. Die Unsicherheiten beschreiben die Wertebereiche der gemessenen größen aufgelösten Signale im jeweiligen Mittelungszeitraum (6 bzw. 10 min).

Generell waren die FTIR-Spektren der Fraktionen  $\text{PM}_1$  und  $\text{PM}_{2.5}$  aufgrund des dominierenden Beitrags der Submikrometer-Partikel zur Gesamtmasse nahezu identisch. Die Ergebnisse der FTIR-Analyse der  $\text{PM}_1$ -Filterprobe gelten somit gleichermaßen auch für die  $\text{PM}_{2.5}$ -Filterprobe, welche daher an dieser Stelle nicht eigens thematisiert wird. Entsprechend der guten Übereinstimmung der AMS-Massenspektren zeigen auch die FTIR-Spektren der Zigarettenrauchpartikel der beiden Testansätze ähnliche Absorptionsmuster (Abb. 29). Leichte Unterschiede können in ihrem Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen bzw. gesättigten Alkylresten beobachtet werden, was an den in Relation zu den anderen Absorptionsbereichen geringeren Signalintensitäten der  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingungen ( $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$  bei  $2959 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_s \text{CH}_3$  bei  $2874 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$  bei  $2925 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_s \text{CH}_2$  bei  $2854 \text{ cm}^{-1}$ ) der zweiten Probe zu erkennen ist. Mögliche Ursachen für Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung der beiden ETS-Proben wurden bereits bei der Beschreibung der Versuchsbedingungen thematisiert.



**Abbildung 29:** FTIR-Absorptionsspektren von ETS durch zwei verschiedene Raucher (*Rauchen 1* bzw. *Rauchen 2*). Der blau hinterlegte Bereich veranschaulicht jeweils den Größtfehler der verschiedenen Messungen einer Filterprobe.

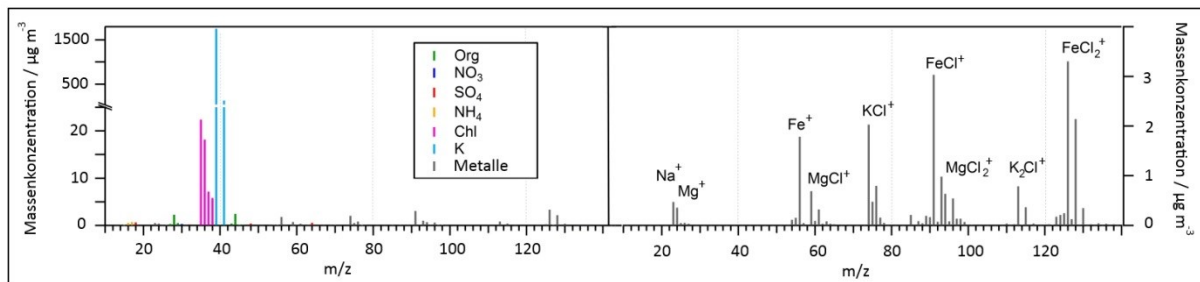
Das Verhältnis der Absorptionsbanden der  $\text{CH}_3$ - zur  $\text{CH}_2$ -Gruppe ist für die ETS-Filterproben im Vergleich zu den FTIR-Spektren der Kochemissionen (Unterabschnitt 5.1.2.1) deutlich erhöht, was auf einen höheren Anteil kurzkettiger oder stärker verzweigter organischer Verbindungen in den ETS-Aerosolproben hindeutet. Die Absorption im Wellenzahlbereich  $< 1800 \text{ cm}^{-1}$  lässt sich bedingt durch die Vielzahl an organischen Einzelverbindungen im Zigarettenrauch (Rogge et al. 1994; Calvo et al. 2013) nicht mehr zweifelsfrei auflösen. Die Absorptionsbande bei  $1708 \text{ cm}^{-1}$  ist vermutlich auf die Valenzschwingung der C=O-Bindung von Carbonsäuren zurückzuführen. Dies wird bestärkt durch das Absorptionssignal der carboxylischen OH-Gruppe (Takahama et al. 2013). Die Bande bei  $1779 \text{ cm}^{-1}$  ist u. a. typisch für aromatische oder ungesättigte Ester sowie heterocyclische Verbindungen. Allerdings konnten keine weiteren Kontrollbanden identifiziert werden, welche das Vorliegen ungesättigter oder aromatischer Verbindungen bestätigen würden. Die Absorptionsbande ist daher vermutlich auf Lactone zurückzuführen, welche bereits in früheren Messungen als Bestandteile des Zigarettenrauchs nachgewiesen wurden (Borgerding und Klus 2005). Primäre ( $\nu \text{ NH}_2$  bei  $3400 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\delta \text{ NH}$  bei  $1650 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ ) oder sekundäre Amine ( $\nu \text{ NH}$  bei  $3300 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\delta \text{ NH}$  bei  $1650 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie aromatische Verbindungen ( $\nu \text{ CH}$  bei  $3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ) im Zigarettenrauch konnten mittels FTIR dagegen nicht bestätigt werden. Allerdings weist das NIST<sup>25</sup> FTIR-Spektrum von Pyrrolidin ebenfalls keine signifikanten Absorptionsbanden der Amin-Gruppe im Wellenzahlbereich oberhalb  $3000 \text{ cm}^{-1}$  auf. Die Absorptionsspektren tertiärer Amine zeigen generell keine NH-Valenz- und Deformationsschwingungen und werden daher durch die Verschiebung der Valenzschwingung der an das zentrale N-Atom gebundenen  $\text{CH}_2$ -Gruppe zu tieferen Wellenzahlen identifiziert. Der Nachweis tertiärer Amine in den Filterproben des ETS war negativ.

### 5.1.2.3 Magnesium-Handfackel

Die hier verwendete Handfackel besteht hauptsächlich aus Magnesiumpulver, welches in eine Metallhülle gepresst ist. Bei Entzündung der Fackel durch den Abrisszünder konnten in den ersten zwei Minuten deutlich erhöhte Konzentrationen an  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$  detektiert werden. Ähnliche Ergebnisse für das Abbrennen von Schwarzpulver, welches eine häufige Verwendung in solchen Zündvorrichtungen findet, werden von Drewnick et al. (2006) berichtet. Die partikelförmigen Emissionen der Handfackel sind vermutlich durch Magnesiumoxid dominiert, welches als refraktäre Verbindung weder quantitativ noch qualitativ in den AMS-Spektren

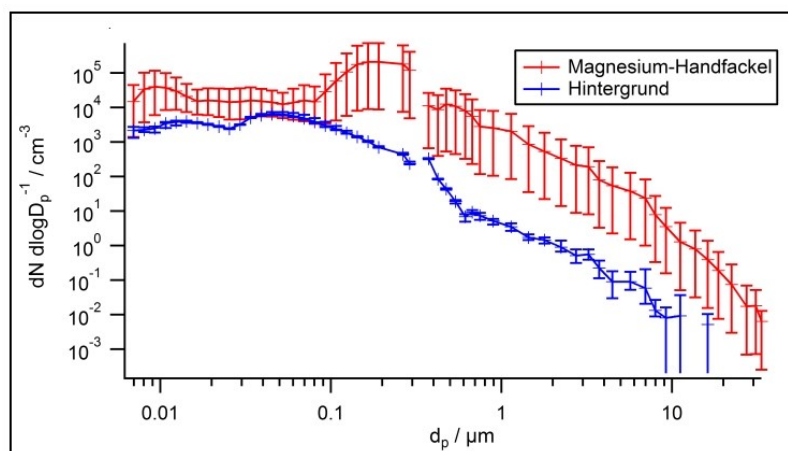
<sup>25</sup> National Institute of Standards and Technology (NIST) *Chemistry Webbook*: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (Stand: 19.12.2014).

nachgewiesen werden kann. Dennoch liefert das HR-Massenspektrum einige wichtige Einblicke in die chemische Zusammensetzung der von diesem pyrotechnischen Gegenstand freigesetzten Aerosolpartikel (Abb. 30).



**Abbildung 30:** Mittleres hintergrundkorrigiertes Massenspektrum der Partikelemissionen der Mg-Handfackel (links) mit vergrößerter Darstellung der Signalintensitäten der metallhaltigen Fragmentationen (rechts).

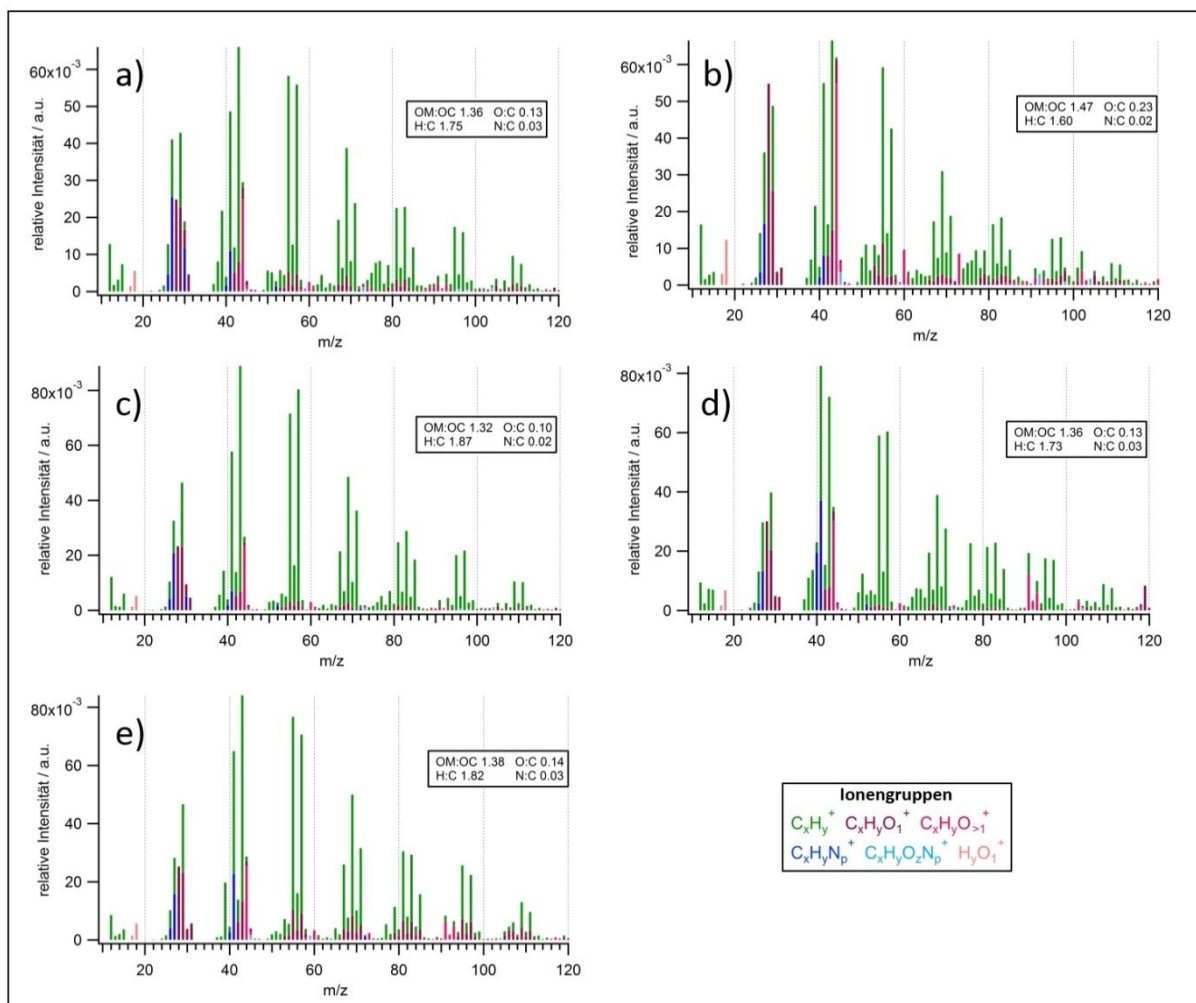
Kaliumverbindungen, die vermutlich wegen ihrer flammenfärbenden Wirkung den Inhaltsstoffen der Handfackel beigemischt wurden, verursachten aufgrund der hocheffizienten Oberflächenionisation von Kalium im AMS (Unterabschnitt 4.1.2.3) sehr dominante Signale für  $^{39}\text{K}^+$  und  $^{41}\text{K}^+$ . Neben deutlichen Signalen der Chloride ( $^{35}\text{Cl}^+$ ,  $^{37}\text{Cl}^+$ ,  $\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ ,  $\text{H}^{37}\text{Cl}^+$ ) konnten anhand ihrer typischen Isotopenmuster ebenfalls einige Metalle und Metallchlorid-Fragmente detektiert werden (hauptsächlich Na, Mg, Fe, aber auch kleinere Signale von Cu und Zn). Das organische Massenspektrum zeigte eine hohe Ähnlichkeit mit dem Fragmentierungsmuster stark gealterter oxidiertes organischer Aerosolpartikel (Mohr et al. 2012) und ist vermutlich auf eine unkorrekte Abtrennung des Hintergrundaerosols zurückzuführen. Mit dem Anstieg der Organik-Massenkonzentration war auch eine erhöhte Massenkonzentration an Ruß verbunden. Eine filterbasierte FTIR-Analyse der Aerosolemissionen liegt für die Magnesiumfackel nicht vor. Die Größenverteilung der Partikelemissionen der Magnesium Handfackel weist ein Maximum bei etwa 150 nm  $d_{\text{mob}}$  auf (Abb. 31). Dennoch wurde bezogen auf die  $\text{PM}_{10}$ -Gesamtmasse nur etwa ein Drittel der Masse ( $38 \pm 17\%$ ) durch Submikrometer-Partikel verursacht. Die Emissionen der Handfackel waren somit vor allem durch Partikel  $d_p > 1 \mu\text{m}$  gekennzeichnet, welche auf einen mechanischen Partikelbildungsprozess schließen lassen.



**Abbildung 31:** Partikelgrößenverteilung (FMPS und OPC) der Emissionen der Mg-Handfackel im Vergleich zum Hintergrund. Die Unsicherheiten beschreiben die Wertebereiche der gemessenen größen aufgelösten Signale im Mittelungszeitraum (4 min).

### 5.1.2.4 Rauchpatronen

Farbige Rauchpatronen bestehen normalerweise aus einer Kunststoff-Patronenhülse, die mit einem Oxidationsmittel (meist  $\text{KClO}_3$ ), einem Brennstoff (Lactose/Saccharose), einem organischen Farbstoff sowie einigen Additiven zur Modifizierung der ablaufenden Reaktion gefüllt ist. Dabei wird allgemein durch die exotherme Reaktion des Oxidationsmittels mit dem Brennstoff bei einer Temperatur von 400 – 600 °C die Sublimation des organischen Farbstoffs induziert. Die durch diese Reaktion ebenfalls gebildeten gasförmigen Produkte dienen dazu, den Farbstoff aus der Rauchpatronenhülse zu fördern. Nach erfolgter Abkühlung bildet der organische Farbstoff durch Kondensation die typischen farbigen Aerosolpartikel (Hemmilä et al. 2007). Die AMS Massenspektren der partikelförmigen Emissionen der verschiedenen Rauchpatronen sind in Abbildung 32 dargestellt.

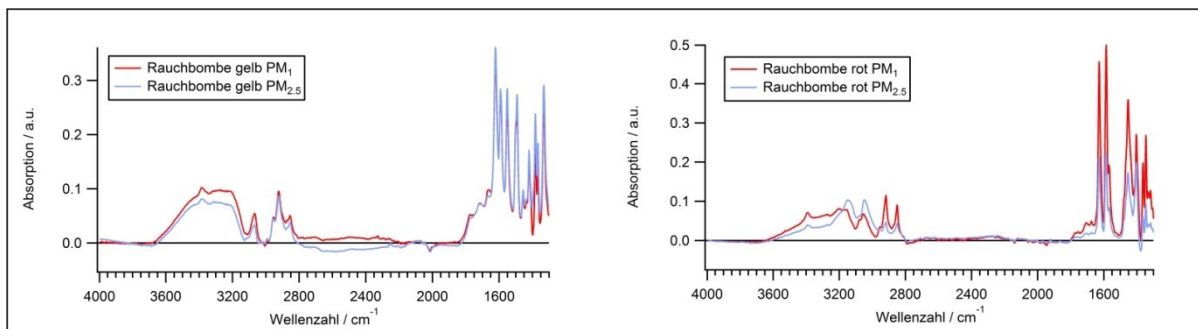


**Abbildung 32:** Mittlere nach Ionengruppen aufgelöste und hintergrundkorrigierte AMS-Massenspektren der organischen Partikelbestandteile der Emissionen verschiedenfarbiger (a: rot; b: orange; c: blau; d: gelb; e: grün) Rauchpatronen.

Trotz deutlicher Unterschiede aufgrund der differentiellen molekularen Zusammensetzung der organischen Farbstoffe zeigen die meisten Emissionen der hier getesteten pyrotechnischen Gegenstände dominante Peaks bei den Massenlinien  $m/z$  41 ( $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ), 43 ( $\text{C}_3\text{H}_7^+$ ), 55 ( $\text{C}_4\text{H}_7^+$ ) und 57 ( $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ), wobei die relative Signalintensität der Massenlinie  $m/z$  44 (hauptsächlich  $\text{CO}_2^+$ ) im MS der orangefarbenen Rauchpatrone (Abb. 32b) verglichen mit den anderen Rauchbomben deutlich erhöht ist. Die Massenspektren der Rauchbomben weisen signifikante Signale der

Ionenserien  $C_nH_{2n+1}^+$  und  $C_mH_{2m+1}CO^+$  sowie  $C_nH_{2n-1}^+$  und  $C_mH_{2m-1}CO^+$  auf. Dabei wurden für die gelbe Rauchpatrone (Abb. 32d) Anzeichen für aromatische Verbindungen ( $C_6H_5C_nH_{2n}^+$ :  $m/z$  77, 91, 105, 119) in den organischen Aerosolpartikeln detektiert. Das deutliche Auftreten N-haltiger Fragmentationen bei  $m/z$  27, 31, 40 und 41 ist vermutlich zurückzuführen auf die Fragmentierung von Chinon- oder Azofarbstoffen, die häufig als organische Farbstoffe in Rauchpatronen eingesetzt werden (Chin und Borer 1983). Entsprechend sind die berechneten N:C-Verhältnisse der Rauchbomben (0,02 bis 0,03) relativ hoch und liegen sogar noch über den für die Partikel des Zigarettenrauchs angegebenen Werten (Unterabschnitt 5.1.2.2). Mit Ausnahme der orangefarbenen Rauchpatrone liegen die O:C-Verhältnisse (0,10 bis 0,14) in einem ähnlichen Bereich wie sie für die Kochemissionen und Zigarettenrauch bestimmt wurden, wohingegen die H:C-Verhältnisse (1,73 bis 1,87) generell höher liegen. Im Allgemeinen weisen die Emissionen der Rauchpatronen hinsichtlich der dominanten UMR-Massenlinien im Bereich  $m/z < 120$  eine hohe Ähnlichkeit zu den typischen Massenspektren verkehrsbedingter organischer Partikelemissionen (Sun et al. 2011) auf. Die relativen Intensitäten der O- und N-haltigen Fragmentationen sind in den HR Spektren der Rauchbomben jedoch deutlich erhöht.

Zusätzlich zu den online Messungen wurden die Filterproben der Emissionen der roten und gelben Rauchpatrone mittels FTIR analysiert. Dabei zeigte sich im Wellenzahlbereich  $3400 - 2600 \text{ cm}^{-1}$  eine Überlagerung der Organik-Signale durch  $NH_4Cl$ , was durch die AMS-Analyse der Emissionen bekräftigt wird (Tab. 10). Zur Interpretation der organischen funktionellen Gruppen wurde daher das Referenzspektrum für  $NH_4Cl$  (Abschnitt 3.4.4) nach Skalierung an das gemessene Absorptionssignal der Filterprobe bei der interferenzfreien Wellenzahl von etwa  $2800 \text{ cm}^{-1}$  vom Absorptionsspektrum der Probe subtrahiert. Abbildung 33 zeigt die korrigierten FTIR-Spektren der verschiedenen Rauchpatronen.

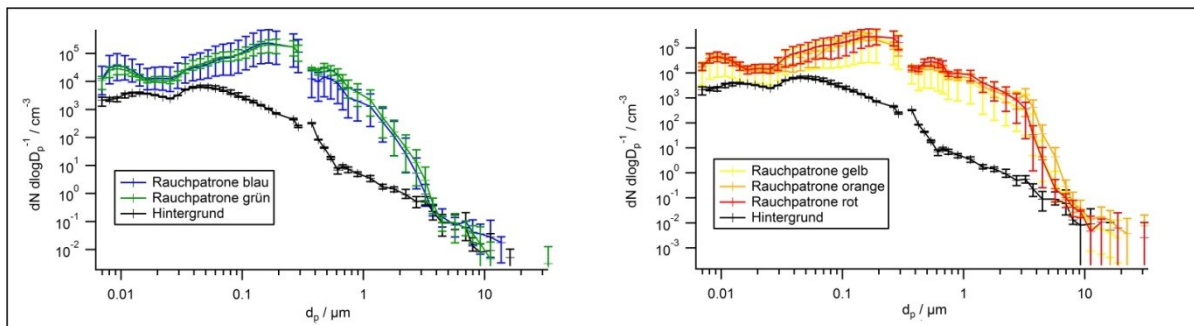


**Abbildung 33:** Mittlere FTIR-Absorptionsspektren der Partikelemissionen der gelben (links;  $PM_1$  bzw.  $PM_{2,5}$ ) sowie der roten Rauchpatrone (rechts;  $PM_1$  bzw.  $PM_{2,5}$ ) nach erfolgter Subtraktion des  $NH_4Cl$ -Referenzspektrums.

Auffällig für alle Filterproben der Rauchpatronen ist ein deutliches Signal im Wellenzahlbereich  $3080 - 3060 \text{ cm}^{-1}$ , das auf die CH-Valenzschwingung olefinisch ungesättigter oder aromatischer Verbindungen, welche typisch sind für eine Vielzahl organischer Azo- und Chinonfarbstoffe, zurückzuführen sein könnte. Die hohe Komplexität der Probe verhindert die zweifelsfreie Identifikation der für diesen Schluss notwendigen Kontrollbanden. Ebenfalls ist nicht ausgeschlossen, dass dieses Signal ein Artefakt der Spektrensubtraktion darstellt. Die Spektren aller Filterproben der Rauchpatronen weisen deutliche Signale alkoholischer OH-Gruppen auf, wohingegen keine carboxylischen OH-Gruppen nachgewiesen werden konnten. Mehrere Signale im Wellenzahlbereich  $< 1800 \text{ cm}^{-1}$  sind nicht zweifelsfrei zu identifizieren, hier zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede in den Absorptionsspektren für die verschiedenfarbigen Rauchpatronen.

Auch mögliche Absorptionen durch Azo-Gruppen, die typischerweise im Bereich  $1580 - 1175 \text{ cm}^{-1}$  auftreten und häufig sehr schwach sind (Pretsch et al. 2010), konnten nicht eindeutig identifiziert werden. Lediglich eine scharfe Bande bei etwa  $3400 \text{ cm}^{-1}$  deutet auf die Präsenz sekundärer Amine hin und liefert eine Erklärung für die mittels AMS bestimmten gegenüber vielen anderen Aerosolquellen erhöhten N:C-Verhältnisse der Rauchpatronen.

Die Partikelgrößenverteilungen ( $dN \text{ dlog}D_p^{-1}$ ) für die verschiedenen Rauchpatronen sind durch eine bi- bzw. trimodale Struktur gekennzeichnet (Abb. 34). Neben einer Mode bei  $150 \text{ nm}$  ( $d_{\text{mob}}$ ) und um  $400 \text{ nm}$  ( $d_{\text{opt}}$ ), weisen die gelb-, orange- und rotfarbenen Rauchpatronen eine zusätzliche Mode bei etwa  $2 \text{ }\mu\text{m}$  ( $d_{\text{opt}}$ ) auf. Die Massenverteilung der Partikelemissionen der farbigen Rauchpatronen variierte sehr stark von Patrone zu Patrone. Der hier berechnete mittlere prozentuale Anteil der Submikrometer-Partikel an der  $\text{PM}_{10}$ -Gesamtmasse von  $69 \pm 47 \%$  ist daher mit einer großen Unsicherheit behaftet. Für die Rauchpatronen stimmen die aus den Daten des EDM ermittelten  $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$ -Verhältnisse generell gut mit den aus den Größenverteilungen von FMPS und OPC bestimmten Massenverhältnissen überein.



**Abbildung 34:** Partikelgrößenverteilungen der Emissionen verschiedenfarbiger Rauchpatronen (links: blau, grün; rechts: gelb, rot, orange) im Vergleich zum Hintergrund. Die Unsicherheiten beschreiben die Wertebereiche der gemessenen größenauflösten Signale im jeweiligen Mittelungszeitraum (3 – 10 min).

Um eine erste Abschätzung der Auswirkungen der Emissionen durch die hier untersuchten Rauchpatronen auf die lokale Luftqualität vorzunehmen, ist die Berechnung von Emissionsfaktoren notwendig. Für die Bestimmung der Emissionsfaktoren für die verschiedenen Rauchpatronen ist die Kenntnis ihrer genauen chemischen Zusammensetzung entscheidend. Im vorliegenden Fall wurden vom Hersteller aus Gründen der Geheimhaltung lediglich die Gehalte an  $\text{KClO}_3$  (30 % w/w) sowie  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (19 % w/w) bekannt gegeben. Im Allgemeinen existieren zahlreiche verschiedene Möglichkeiten der chemischen Zusammensetzung solcher pyrotechnischen Gegenstände. Da das stöchiometrische Verhältnis von Oxidationsmittel zu Brennstoff für vergleichbare Rauchpatronen in früheren Untersuchungen empirisch mit einem Wert von 2,8 bestimmt wurde (Hemmilä et al. 2007; Chin und Borer 1983), wurde hier der Gehalt an Lactose/Saccharose mit 30 % (w/w) angenommen und geschätzt, dass die restliche Masse durch den organischen Farbstoff dargestellt wird (21 % w/w). Beim Abbrand der Rauchpatronen ist die thermische Degradation der organischen Farbstoffe nur von geringer Bedeutung (Chin und Borer, 1983). Ebenfalls wird davon ausgegangen, dass der organische Farbstoff hauptsächlich in der Partikelphase vorliegt. Die Emissionsfaktoren für die verschiedenen gemessenen gasförmigen und partikelförmigen Spezies  $x$  ( $EF_x$ ) wurden basierend auf den zuvor beschriebenen Angaben unter Berücksichtigung der Massenbilanz ausgehend von der Gesamtmasse des organischen Farbstoffs in der Rauchpatrone (3,78 g, entsprechend 21 %

der 18 g) sowie der mittels AMS gemessenen Massenkonzentration der organischen Aerosolfraktion ( $org_{AMS}$ ) berechnet. Hierbei wurde angenommen, dass die chemische Zusammensetzung der mittels AMS analysierten Aerosolfraktion  $PM_1$  für die Gesamtheit der durch diese pyrotechnischen Gegenstände emittierten Aerosolpartikel repräsentativ ist. Die  $EF_x$ 's werden in Gramm einer Aerosolspezies pro Gesamtmasse einer Rauchbombe ( $g\ 18g^{-1}$ ) bzw. in der Anzahl der Partikel pro Gesamtmasse einer Rauchbombe ( $\# 18g^{-1}$ ) dargestellt:

$$EF_x (g\ 18g^{-1}) = \frac{3,78\ g}{18\ g} \cdot \frac{x\ (\mu g\ m^{-3})}{org_{AMS}\ (\mu g\ m^{-3})} \quad \text{und}$$

$$EF_x (\# 18g^{-1}) = \frac{3,78\ g}{18\ g} \cdot \frac{x\ (\#\ cm^{-3})}{org_{AMS}\ (\mu g\ m^{-3})} \cdot 10^{12}.$$

Für die Bestimmung der Emissionsfaktoren wurden lediglich die Rauchpatronen berücksichtigt (gelb, grün und blau), deren  $PM_1$ -Masse nahezu quantitativ durch die Summe der AMS-Spezies und BC abgebildet werden konnte. Dieses Vorgehen stellt sicher, dass alle relevanten partikelförmigen Komponenten der Emissionen mit den hier verwendeten Analyseverfahren erfasst wurden. Die Masse der partikelförmigen Emissionen dieser drei Rauchpatronen wird vorwiegend durch Partikel  $d_p < 1\ \mu m$  bestimmt ( $PM_1/PM_{10} = 85 \pm 19\ \%$ ). Die berechneten Emissionsfaktoren für die AMS-Spezies,  $PM_1$ ,  $PM_{2,5}$ ,  $PM_{10}$ , Ruß, PAK sowie für die Spurengase  $NO_2$ , NO,  $O_3$  und für die Partikelanzahl finden sich in Tabelle 10.

**Tabelle 10:** Mittlere Emissionsfaktoren für verschiedenen Messparameter in Gramm einer Spezies pro Gesamtmasse einer Rauchbombe ( $g\ 18g^{-1}$ ) bzw. in der Anzahl der Partikel pro Gesamtmasse einer Rauchbombe ( $\# 18g^{-1}$ ). Die Mittelwerte wurden aus den Messergebnissen für die blaue, grüne und gelbe Rauchpatrone berechnet.

	Mittelwert ( $g\ 18g^{-1}$ bzw. $\# 18g^{-1}$ )	Standardabweichung ( $g\ 18g^{-1}$ bzw. $\# 18g^{-1}$ )
AMS-Organik	3,78	-
AMS- $NO_3$	0,01	0,01
AMS- $SO_4$	0,00	0,00
AMS-NH <sub>4</sub>	0,68	0,18
AMS-Chl	1,93	0,54
AMS-K	0,14	0,10
$PM_1$	6,01	0,55
$PM_{2,5}$	6,96	0,68
$PM_{10}$	7,14	0,86
PAK	0,01	0,01
BC	0,60	0,60
$NO_2$	0,05	0,09
NO	0,17	0,02
$O_3$	1,01	0,27
Partikelanzahl	$4,60 \cdot 10^{15}$	$1,88 \cdot 10^{15}$

Während die organischen Verbindungen bezogen auf die Massenkonzentration den größten Anteil des farbigen Rauchs darstellten, trugen Chlorid und Ammonium ebenfalls signifikant zu den partikulären Emissionen der Rauchpatronen bei. Im Gegensatz dazu waren Nitrat und Sulfat meist vernachlässigbar. Die Emissionen der potentiell gesundheitsschädigenden PAK und BC,

welche vermutlich aus einer unerwünschten und unvollständigen Verbrennung geringer Anteile der organischen Farbstoffe oder der Plastikhülse stammen, lassen sich aufgrund ihrer geringen Reproduzierbarkeit generell schlecht vorhersagen (Chin und Borer 1983), was sich in den hohen Standardabweichungen der Emissionsfaktoren für diese Messgrößen deutlich zeigt. Eine gegenüber den Hintergrundgehalten signifikant erhöhte Konzentration der Gase  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$ , welche durch die exotherme Reaktion beim Abbrand der Rauchpatrone gebildet werden (Hemmilä et al. 2007), konnte nicht bestätigt werden. Auch muss die Bildung von Ozon durch die hier verwendeten Rauchbomben kritisch hinterfragt werden und ist unter Umständen auf eine Interferenz von gasförmigen VOCs zurückzuführen.

Die hier für ein Set an farbigen Rauchpatronen bestimmten Emissionsfaktoren erlauben die quantitative Abschätzung der Auswirkung solcher Emissionen auf die lokale Luftqualität. Ihre praktische Anwendung wird in Unterabschnitt 5.1.3.2 am Beispiel der Coface-Arena detailliert vorgestellt.

### 5.1.3 Ergebnisse der Hauptstudie: Charakterisierung der Partikelemissionen in einem Fußballstadion (Coface Arena, Mainz) während eines Sportereignisses

Die Feld-Messkampagne in der am westlichen Stadtrand der Stadt Mainz gelegenen Coface Arena (Abb. 35) fand im Zeitraum vom 19.4. – 23.4.2012 statt. Die Coface Arena ist ein modernes, nach oben hin offenes Fußballstadion mit einem Volumen von ca. 200 000  $\text{m}^3$  und einer Kapazität von 34.000 Zuschauern und wird vorrangig für die Heimspiele des 1. FSV Mainz 05 e.V. genutzt. Unter den Tribünen des Stadions befinden sich zur Ausgabe von Speisen und Getränken 17 mit Propangasgrills und Fritteusen ausgestattete Catering-Stationen sowie ein VIP-Catering-Bereich. Rauchen ist in der Coface Arena mit Ausnahme des Familienblocks (1667 Plätze) erlaubt, wohingegen jegliche Pyrotechnik grundsätzlich verboten ist.

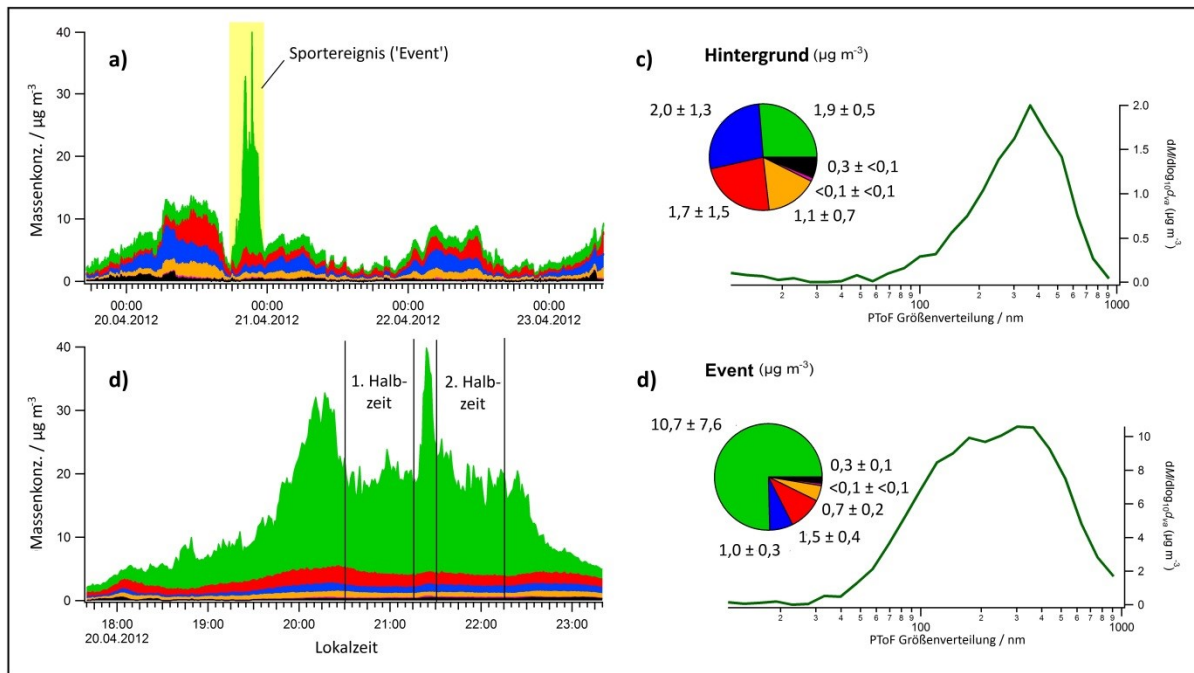


**Abbildung 35:** Coface-Arena in Mainz (oben) sowie Blick auf den Standort der Messgeräte innerhalb des Stadions (unten links, roter Kreis) und Blick auf die Messgeräte (unten rechts). (Fotos: P. Faber/A. Reuter)

Entsprechend des limitierten Platzangebots wurden lediglich einige ausgewählte Instrumente (AMS, CPC, MAAP, Airpointer) auf dem oberen Teil der Tribüne in der Nord-Ost-Ecke der Coface-Arena eingesetzt (Abb. 35). Zwei Wetterstationen (Vantage Pro2, Davis, USA) wurden zur Überwachung der meteorologischen Variablen innerhalb und außerhalb des Stadions verwendet. Zusätzlich wurden ein Protonentransfer-Reaktion-Flugzeit-Massenspektrometer (PTR-ToF-MS) zur Untersuchung flüchtiger organischer Verbindungen sowie ein CO<sub>2</sub>-Analysator (LI840, Licor, USA) betrieben. Für eine detaillierte Beschreibung der Analyse der gasförmigen Emissionen siehe Veres et al. (2013). Filterproben wurden während der Feldmesskampagne im Stadion nicht gesammelt. Die Probenahme für alle Messgeräte erfolgte über eine 3,7 m lange Edelstahlleitung mit einem PM<sub>1</sub>-Zyklonabscheider (URG-2000-30EHB, URG Corp, USA) in einer Höhe von etwa 12 m zwischen zwei Tribünenblöcken. Am 20. April (20.30 Uhr bis 22.15 Uhr) wurde das Bundesliga-Fußballspiel zwischen dem 1. FSV Mainz 05 und dem VFL Wolfsburg ausgetragen. Die offizielle Zuschauerzahl betrug 31.069 Menschen. Mit Ausnahme eines kurzen Zeitraums vor und nach dem Spiel gab es während der gesamten Messperiode keine wesentlichen Aktivitäten innerhalb des Stadions, so dass ebenfalls Hintergrundmessungen im Stadion durchgeführt werden konnten. Die meteorologischen Bedingungen während der Feldmesskampagne waren recht konstant mit einem Wind aus vorrangig südwestlicher Richtung. Die im Stadion gemessenen Aerosolpartikel wurden daher nur teilweise durch die Emissionen aus dem Mainzer Stadtgebiet beeinflusst. Auch waren die Temperatur und die relative Luftfeuchtigkeit innerhalb und außerhalb des Stadions aufgrund eines effektiven Luftaustauschs sehr ähnlich, so dass eine besondere Art von Mikro-Klima im Stadion ausgeschlossen werden konnte. Während des Fußballspiels lag die mittlere Temperatur im Stadion bei  $10,4 \pm 1,0$  °C (außerhalb des Stadions:  $9,2 \pm 1,1$  °C), die relative Luftfeuchte bei  $60 \pm 4$  % (außerhalb:  $67 \pm 5$  %).

#### 5.1.3.1 Zeitliche Dynamik der Partikelemissionen während des Sportereignisses

Die Zeitreihen der Massenkonzentrationen der AMS-Spezies und BC während der Feldmessungen in der Coface Arena sind in Abbildung 36a dargestellt. Hierbei zeigt sich sehr deutlich, dass die Massenkonzentration der organischen Aerosolfraktion nicht nur während des Fußballspiels, sondern in einem begrenzten Zeitraum von etwa 3 Stunden vor Anpfiff bis 1 Stunde nach dem Schlusspfiff (20.04.2012, 17:40 – 23:20) mit einem mittleren Wert von  $10,7 \pm 7,6$  µg m<sup>-3</sup> gegenüber der Hintergrund-Konzentration von  $1,9 \pm 0,5$  µg m<sup>-3</sup> signifikant erhöht war. Dieser Zeitraum wird nachfolgend mit dem Terminus „Event“ beschrieben. Die erhöhten Massenkonzentrationen der organischen Aerosolpartikel können direkt auf die Aktivitäten, welche im Zusammenhang mit der Ausrichtung des Fußballspiels stehen, zurückgeführt werden, weshalb ihr dynamischer Verlauf die zeitliche Struktur des Fußballspiels mit einer deutlich erhöhten Konzentration kurz vor Spielbeginn und dem Maximum während der Halbzeitpause gut widerspiegelt (Abb. 36b). Im Allgemeinen ist die Coface-Arena durch einen raschen Luftmassenaustausch gekennzeichnet, wodurch die während des Events erhöhten Konzentrationen für OA bereits innerhalb einer Stunde nach Spielende und Verlassen des Stadions durch die Zuschauer wieder das Hintergrundniveau erreichte. Im Gegensatz zu den organischen Aerosolbestandteilen waren die Massenkonzentrationen von Nitrat, Sulfat, Ammonium, Chlorid und BC während des Events im Vergleich zum Hintergrund nicht signifikant erhöht und werden an dieser Stelle nicht weiter diskutiert.



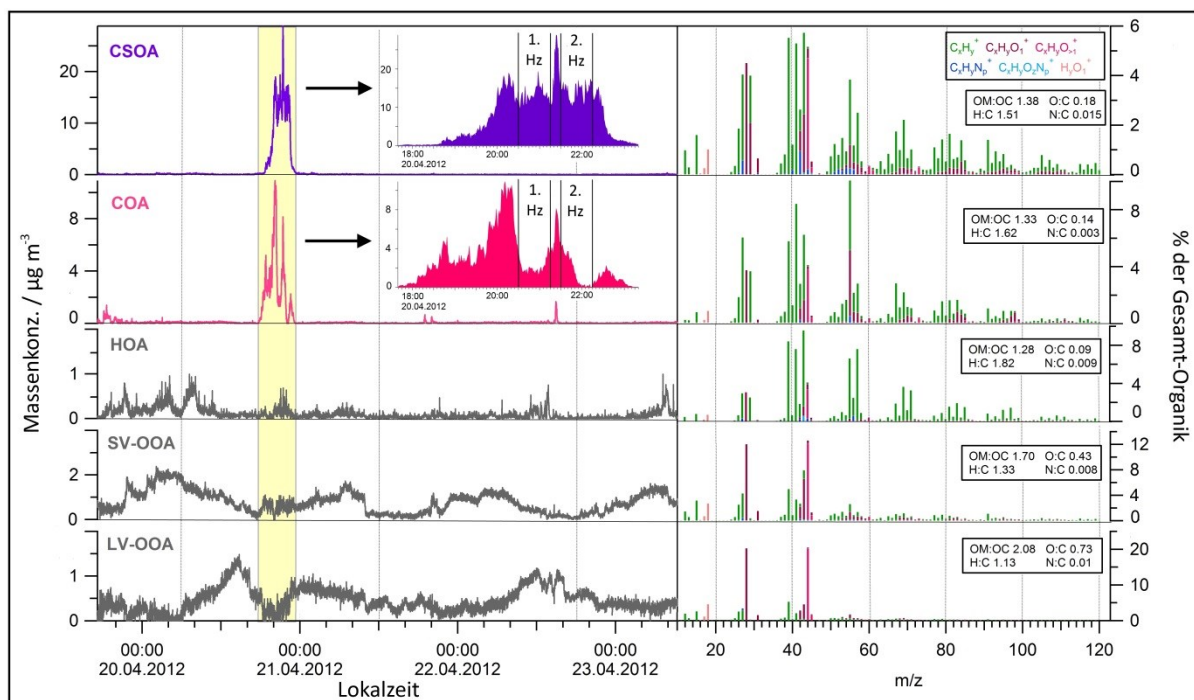
**Abbildung 36:** Zeitreihen der Massenkonzentrationen der AMS-Spezies und BC während der gesamten Feldmessung (a) sowie während des Sportereignisses (b). Ebenfalls sind die mittlere chemische Zusammensetzung der PM<sub>1</sub>-Fraktion sowie die mittlere Massenverteilung der organischen Submikrometer-Aerosolpartikel im Hintergrund (c) bzw. während des Events (d) dargestellt. Die Unsicherheiten beschreiben die Standardabweichungen der Massenkonzentrationen der verschiedenen Aerosolbestandteile.

Die Spurengasmessungen zeigten eine deutliche Reduktion der Ozon-Konzentration um etwa 20 % während des Fußballspiels (Veres et al. 2013) aufgrund der durch die Emission frischer Aerosolpartikel erhöhten Reaktionsoberfläche und/oder der Reaktion mit koemittierten VOCs. Die mittlere Ozon-Konzentration im Stadion lag während des Sportereignisses bei einem Wert von  $37,8 \pm 1,2$  ppbv. Hingegen wiesen die Konzentrationen der Spurengase NO<sub>x</sub> (NO<sub>2</sub>, NO), SO<sub>2</sub> und CO keine signifikanten Veränderungen während des Spiels auf. Die Massengrößenverteilung der organischen Aerosolpartikel war während des Events im Vergleich zum Hintergrund deutlich breiter (Abb. 36c und 36d). Der höhere relative Anteil sowohl kleiner Partikel  $d_{va} < 200$  nm als auch großer Partikel  $d_{va} > 600$  nm zur Gesamtmasse der OA während des Events deutet auf durch verschiedenen Bildungsprozesse frisch emittierte Aerosolpartikel im Stadion während des stattfindenden Sportereignisses hin. Diese Annahme wird gestützt durch die während des Events ebenfalls deutlich erhöhte Partikelanzahlkonzentration.

### 5.1.3.2 Identifizierung der dominanten Partikelquellen im Stadion mittels PMF

Zur Identifizierung der möglichen verschiedenen Quellen der organischen Aerosolpartikel sowie zur Untersuchung ihrer Emissionsdynamik wurde eine PMF-Analyse einer kombinierten HR-UMR-Eingangsmatrix (Abschnitt 3.3.4) durchgeführt. Im Gegensatz zu den Datensätzen vieler anderer AMS-Studien, die häufig durch eine relativ gleichmäßig verteilte Variation der OA-Massenkonzentration gekennzeichnet sind, ist der hier vorliegende Datensatz durch ein kurzes, zeitlich begrenztes dominierendes Einzelereignis mit einem starken Anstieg der OA-Massenkonzentration charakterisiert. So tragen die OA-Emissionen während des Events (6 % der gesamten Messzeit) etwa 33 % zur mittleren Gesamtmasse der organischen Aerosolpartikel bei. Diese Besonderheiten im vorliegenden Datensatz sind eine Herausforderung für die PMF-

Analyse. Entsprechend ergeben sich hier signifikante Abweichungen der Faktorenlösungen bei Rotation des Koordinatensystems (fPeak) im Vergleich zu solchen PMF-Analysen bei gleichmäßigeren Variationen der OA-Massenkonzentration (Freutel et al. 2013). Die meisten Lösungen für unterschiedliche fPeak-Parameter waren jedoch nicht physikalisch sinnvoll interpretierbar und wurden daher verworfen. Zur weiteren Auswertung wurde die 6-Faktor-Lösung (fPeak = -0,4 und seed = 0;  $Q/Q_{\text{expected}} = 1,4$ ) herangezogen, da diese Lösung eine sinnvolle Auftrennung der extrahierten Partikeltypen im Hintergrund und während des Events sowie eine auf Basis des Vergleichs mit Markersubstanzen und Referenzspektren gute Interpretierbarkeit zeigte. Zwei Faktoren, die anhand von AMS-Referenzspektren als semivolatiles organisches Aerosol (SV-OOA, engl. *semi-volatile oxygenated organic aerosol*) interpretiert wurden, zeigten eine hohe Übereinstimmung ihrer Massenspektren ( $R = 0,99$ ), jedoch wies der zeitliche Verlauf ihrer Massenkonzentrationen keine gute Übereinstimmung mit den für SV-OOA typischen Markersubstanzen auf (Lanz et al. 2007). Die Extraktion dieser beiden Faktoren ist durch ein Faktor-Splitting, d. h. die Auftrennung eines Faktors in zwei verschiedene Komponenten im Zuge der PMF-Analyse zu erklären. Beide Faktoren wurden daher durch Addition der Zeitreihen ihrer Massenkonzentrationen sowie durch eine Mittelung der massengewichteten Massenspektren rekombiniert, wodurch eine zufriedenstellende Interpretation des Faktors ermöglicht wurde. Die direkte Auswahl der 5-Faktor-Lösung hätte zwar das Faktor-Splitting verhindert, jedoch waren die Ergebnisse der 5-Faktor-Lösung hinsichtlich der extrahierten Massenspektren und Zeitreihen der anderen Faktoren nicht zufriedenstellend. Die Zeitreihen und Massenspektren der verschiedenen extrahierten Faktoren sowie des rekombinierten Faktors der gewählten PMF 6-Faktor-Lösung finden sich in Abbildung 37.



**Abbildung 37:** Mittlere Zeitreihen der Massenkonzentrationen sowie mittlere nach Ionengruppen aufgelöste normierte Massenspektren der organischen Partikelbestandteile der mittels PMF extrahierten Event- (CSOA, COA) und Hintergrundfaktoren (HOA, LV-OOA, SV-OOA). (Hz = Halbzeit).

Die Unsicherheit der gewählten Lösung (Abschnitt 3.3.4) wurde für die physikalisch sinnvoll interpretierbaren Lösungen ( $f_{\text{Peak}}$ : -0,5 bis 0,2; seed: 0 bis 50) bestimmt. Dabei lagen die durch die verschiedenen Faktorrotationen bedingten Unsicherheiten in einem Bereich von 7 – 30 % (Zeitreihen) bzw. 2 – 23 % (Massenspektren). Die Unsicherheiten durch die Variation des Startwertes des PMF-Algorithmus lagen für die verschiedenen Faktoren in einem vergleichbaren Bereich und betragen 2 – 35 % (Zeitreihen) bzw. 1 bis 22 % (Massenspektren). Die extrahierten Faktoren können anhand des zeitlichen Verlaufs ihrer Massenkonzentrationen grob in Hintergrund- und Event-Faktoren klassifiziert werden. Da die vorliegende Studie auf die OA-Emissionen während des Sportereignisses fokussiert, sind die Hintergrund-Faktoren von untergeordneter Bedeutung. Sie sollen dennoch nachfolgend thematisiert werden, da sie zur Validierung der gewählten PMF-Lösung beitragen.

#### *Partikeltypen und -quellen des Hintergrundaerosols*

Im Hintergrundaerosol konnten drei verschiedenen Subtypen der organischen Aerosolfraktion unterschieden werden, welche sich durch unterschiedliche Quellen oder Oxidationszustände auszeichneten. Das stark oxidierte und schwerflüchtige OA (LV-OOA, engl. *low-volatile oxygenated organic aerosol*, O:C = 0,73) ist durch ein dominantes Signal der Massenlinie  $m/z$  44 ( $\text{CO}_2^+$ ) gekennzeichnet und beschreibt stark gealtertes OA (Lanz et al. 2007; Mohr et al. 2012). Das Massenspektren dieses Faktors weist eine hohe Ähnlichkeit zu dem von Mohr et al. (2012) beschriebenen LV-OOA Spektrum auf ( $R = 0,94$ ) und korreliert mit der Konzentrationszeitreihe der vorwiegend sekundär gebildeten AMS-Spezies Sulfat ( $R = 0,66$ ). Außerdem zeigt der Tagesgang dieses Faktors analog zu den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen (Sun et al. 2011) eine in den Nachmittagsstunden signifikant erhöhte Massenkonzentration, was die Interpretation dieses Faktors als atmosphärisch gealterte und prozessierte organische Partikel unterstützt (Lanz et al. 2007).

Dagegen ist der als SV-OOA (O:C = 0,43) beschriebene rekombinierte Faktor durch einen geringeren Anteil oxidierte Fragmentationen charakterisiert und weist eine klare Korrelation mit der Nitrat-Konzentration ( $R = 0,66$ ) sowie eine signifikant negative Korrelation mit der Lufttemperatur ( $R = -0,70$ ) auf. Im Tagesgang ist die Massenkonzentration des SV-OOA durch Maximalwerte in den frühen Morgenstunden und einem Minimum gegen 19:00 Uhr gekennzeichnet (Lanz et al. 2007). Das Massenspektrum dieses Faktors weist darüber hinaus eine hohe Ähnlichkeit zu dem entsprechenden HR-MS von Mohr et al. (2012) auf.

Der als HOA (engl. *hydrocarbon-like organic aerosol*) interpretierte Faktor ist typisch für die unprozessierten Verbrennungsemissionen von Kraftfahrzeugen und weist daher intensive Signale der Ionenserien  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$  und  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}^+$  mit einem geringen Oxidationsgrad (H:C = 1,82; O:C = 0,09) auf (Mohr et al. 2012). Da HOA hauptsächlich durch Straßenverkehr gebildet wird, zeigt die Zeitreihe der Massenkonzentration dieses Faktors eine gute Korrelationen mit den ebenfalls größtenteils verkehrsbedingten Emissionen der Markersubstanzen  $\text{NO}_x$  ( $R = 0,81$ ) und BC ( $R = 0,80$ ). Die Interpretation des Faktors als HOA wird zusätzlich durch den typischen Tagesgang mit zwei Konzentrationsmaxima während der Hauptverkehrszeiten in den Morgen- (7.00 bis 08.00 Uhr) und Abendstunden (21.00 bis 22.00 Uhr) bestätigt (Lanz et al. 2007). Die HOA-Konzentration während des Sportereignisses ist trotz des hohen Publikumsverkehrs gegenüber den Hintergrundwerten nicht erhöht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Großteil der

Zuschauer das Stadion zu Fuß erreichte. Darüber hinaus sind die Parkplätze am Stadion, die nur mit einer Sondergenehmigung zugänglich sind, sowie die Bushaltestellen des öffentlichen Personennahverkehrs windabwärts des Messstandortes gelegen. Alle diese hier als Hintergrundfaktoren beschriebenen Subtypen der OA tragen auch im Zeitraum des Sportereignisses zur Gesamtmasse der organischen Aerosolfraktion bei. Da jedoch die Massenkonzentrationen von LV-OOA, SV-OOA, und HOA nicht signifikant gegenüber den Hintergrundwerten erhöht sind, sind sie lediglich von untergeordneter Bedeutung für die Interpretation der Aerosolemissionen während des Events.

#### *Dominante Partikeltypen und -quellen im Stadion während des Sportereignisses*

Die Gesamtmasse der organischen Aerosolpartikel während des Events wurde maßgeblich (90 %) durch zwei Faktoren dominiert, welche lediglich in geringem Ausmaß (6 %) zum Hintergrund-OA beitragen. Einer dieser beiden Faktoren wurde als organischer Partikelanteil der Emissionen durch Kochtätigkeiten (COA, engl. *cooking organic aerosol*) identifiziert. Das Massenspektrum dieses Faktors korreliert sehr gut mit den Massenspektren der im Rahmen der Vorstudie untersuchten Kochprozesse Frittieren ( $R = 0,97$ ) und Grillen ( $R = 0,98$ ) und ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Mohr et al. (2012) und Sun et al. (2011), die die gleichen dominanten Ionenserien fanden. Auch konnte eine Korrelation des COA-Massenspektrums mit den durch das Anbraten von Gerichten in chinesischen Küchen emittierten Aerosolpartikeln ( $R = 0,95$ ; He et al. 2010) nachgewiesen werden. Aufgrund der erhöhten Signale oxidierter Fragmentionen (z. B.  $m/z$  55:  $C_3H_3O^+$ ) liegt das berechnete O:C-Verhältnis des PMF-COA-Faktors mit 0,14 leicht über dem der in den Laborstudien analysierten Kochemissionen (0,09 - 0,12).

Der zweite Event-Faktor wurde als organischer Partikelanteil des Zigarettenrauchs (CSOA, engl. *cigarette smoking organic aerosol*) interpretiert. Das HR-Massenspektrum zeigt eine gute Übereinstimmung mit den in Abschnitt 5.1.2 dargestellten Ergebnissen ( $R = 0,97$  bzw. 0,96) sowie den in der Literatur beschriebenen Daten (Tang et al. 2012). Dennoch wies der CSOA-Faktor im Stadion einen höheren Anteil sauerstoff- und stickstoffhaltiger Fragmentionen auf, was sich im Vergleich zu den Referenzspektren der Laborstudie in einem ebenfalls erhöhten O:C-Verhältnis (0,18 statt 0,15 bzw. 0,12) sowie einem erhöhten N:C-Verhältnis (0,015 statt 0,006 bzw. 0,008) widerspiegelt. Der hier als CSOA definierte Faktor wurde im Rahmen dieser Studie erstmals in AMS-Messungen der urbanen Atmosphäre mittels PMF definiert und ausführlich beschrieben. Vergleichende Ergebnisse liegen daher in der aktuell verfügbaren wissenschaftlichen Literatur nicht vor. Die Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung der Emissionen der Referenzmaterialien und den PMF-Event-Faktoren sind sowohl durch unterschiedliche Quelleneigenschaften im Sinne von bspw. unterschiedlichen Zigarettentypen und Kochzutaten sowie durch Unterschiede der oxidierenden Eigenschaften der Atmosphäre begründet. Die PMF-Unsicherheiten (fPeak und seed) der beiden Eventfaktoren betragen für die Zeitreihen < 22 % und für die Massenspektren < 10 %.

Die Zeitreihen der beiden Event-Faktoren COA und CSOA weichen deutlich voneinander ab, was auf eine unterschiedliche Emissionsdynamik der jeweiligen Aerosolquellen schließen lässt. Der Konzentrationsanstieg des COA-Faktors begann etwa 2,5 Stunden vor Spielbeginn mit dem Start der Cateringaktivitäten und dominierte die erste Stunde des Events. Dabei wurde das

Konzentrationsmaximum von COA unmittelbar vor dem Anpfiff des Fußballspiels erreicht, während in der Halbzeitpause ein weiteres kleineres lokales Maximum beobachtet werden konnte. Unter der Annahme, dass die Kochemissionen in direkter Relation zu den Cateringaktivitäten stehen, sollte das zeitlich dynamische Emissionsmuster des COA-Faktors in guter Näherung auch durch die Verkaufszahlen der Gastronomiebetriebe im Stadion abgebildet werden. Hierzu wurden daher die Flächenteile unter der Zeitreihe der COA-Massenkonzentration für verschiedene Zeitintervalle berechnet und mit den geschätzten Verkaufszahlen<sup>26</sup> für die gleichen Zeitintervalle verglichen. Hierbei zeigte sich eine gute Übereinstimmung der relativen Flächenanteile des COA-Faktors während des Events (67,5 % vor, 26,3 % während und 6,2 % nach dem Spiel) mit den offiziellen Verkaufszahlen (60 %, 30 %, 10 % des Gesamtumsatzes), was die Interpretation der Kochtätigkeiten als Quelle dieses PMF-Faktors untermauert. Die Cateringtätigkeiten wurden etwa gegen 22:45 Uhr eingestellt, wodurch die Konzentration des COA-Faktors rasch absank. Neben den hohen Konzentrationen während des Events, treten für COA im Gegensatz zur Zeitreihe der Zigarettenemissionen auch einige kleinere Konzentrationsspitzen während der Hintergrundmessungen im Stadion auf. Diese Signale werden gehäuft nachmittags und in den frühen Abendstunden beobachtet (15:00 bis 20.00 Uhr) und können auf Grundlage der Windrichtungsdaten auf ein am Stadion gelegenes Restaurant zurückgeführt werden, welches auch unabhängig von Sportveranstaltungen geöffnet ist.

Die Konzentration der durch Zigarettenrauchen erzeugten organischen Aerosolpartikel zeigte eine starke Abhängigkeit von der Anzahl der im Stadion befindlichen Zuschauer<sup>27</sup> und begann etwa 2 Stunden vor Spielbeginn mit Öffnung des Stadions und dem Einlass der Zuschauer zu steigen. Während des Fußballspiels blieb die CSOA-Massenkonzentration relativ konstant, lediglich in der Halbzeitpause konnte ein kurzzeitiger, jedoch starker Konzentrationsanstieg beobachtet werden. Dabei korrelierte die Zeitreihe des PMF-Faktors sehr gut mit dem zeitlichen Verlauf der mittels PTR-ToF-MS bestimmten Konzentration der leichtflüchtigen organischen Verbindung Acetonitril ( $R = 0,97$ ), welche während des Events als Markersubstanz für die Emissionen durch Zigarettenrauchen gewertet wurde (Veres et al. 2013).

Die mittlere Massenkonzentration des CSOA war im Vergleich zu der des COA während des gesamten Events deutlich größer. Allerdings unterlag der relative Beitrag der Koch- und Zigarettenemissionen zu den Gesamt-OA-Konzentrationen der beiden Event-Faktoren einer ausgeprägten zeitlichen Dynamik. So lagen die mittleren Konzentrationen der organischen Partikelemissionen durch Kochaktivitäten und Zigarettenrauchen im Zeitraum vor Spielbeginn etwa in der gleichen Größenordnung (COA 45 %, CSOA 55 %). Im Gegensatz dazu war CSOA der dominierende Faktor in der Zeit während des Spiels und auch danach (85 % der Gesamtmasse der Event-Faktoren), was die hohe Relevanz des Zigarettenrauchens als Emissionsquelle von organischen Submikrometer-Partikeln im Stadion während eines Fußballspiels verdeutlicht. Aktuell besteht eine kontrovers geführte Diskussion über ein mögliches Rauchverbot in deutschen Fußballstadien wie es bereits in anderen europäischen Ländern entsprechend der Vorschriften während der UEFA Fußball-Europameisterschaft 2012 implementiert wurde. Ein

<sup>26</sup> Die Angaben zu den Verkaufszahlen für das Sportereignis am 20.04.2012 wurden freundlicherweise vom offiziellen Cateringservice, der die Gastronomie in der Coface-Arena betreut, zur Verfügung gestellt.

<sup>27</sup> Hier kann davon ausgegangen werden, dass die Zahl der Raucher in erster Näherung proportional zur Zuschauerzahl steigt.

Rauchverbot würde durch die Eliminierung einer der wichtigsten Emissionsquellen organischer Aerosolpartikel im Stadion am Beispiel der hier durchgeführten Studie die Massenkonzentration der organischen Submikrometer-Aerosolpartikel während des gesamten Sportereignisses im Mittel um 67 % reduzieren. Dabei wäre der Effekt auf die spezifischen Bestandteile des Zigarettenrauchs wie bspw. PAK und N-haltige Substanzen sogar noch deutlich größer.

Das Abbrennen pyrotechnischer Gegenstände wie Handfackeln und Rauchpatronen wurde im Stadion während des gesamten Messzeitraums nicht beobachtet. Die Partikelemissionen dieser Quellen wurden daher im Stadion nicht nachgewiesen. Allerdings liefern die in Unterabschnitt 5.1.2.4 für ein Set an farbigen Rauchpatronen berechneten Emissionsfaktoren eine erste Abschätzung der Auswirkungen solcher Emissionen auf die lokale Luftqualität. Unter der Annahme einer gleichmäßigen Dispersion der Aerosolpartikel im Stadion und fehlendem Luftaustausch mit der Atmosphäre würden die Emissionen einer Rauchpatrone (18 g) die OA-Konzentration in der gesamten Coface-Arena im Mittel um  $19 \mu\text{g m}^{-3}$  erhöhen. Dies zeigt die hohe Relevanz der Emissionen pyrotechnischer Gegenstände auf die lokale Luftqualität im Vergleich zu den gemessenen COA- und CSOA-Emissionen. Pyrotechnische Gegenstände stellen ebenfalls eine bedeutende Quelle für anorganische Aerosolpartikel dar. Die Massenkonzentration von Chlorid als wichtigster anorganischer Komponente der Partikelemissionen würde beim Abbrand einer Rauchpatrone im gesamten Stadion ohne Luftaustausch im Mittel um  $9,7 \pm 2,7 \mu\text{g m}^{-3}$  ansteigen. Hier ist darauf hinzuweisen, dass die zur Berechnung des Einflusses der Rauchpatronen auf die Luftqualität im Stadion getätigte Annahme eines fehlenden Luftaustauschs unter realistischen Bedingungen – wie bereits in Unterabschnitt 5.1.3.1 gezeigt wurde – nicht korrekt ist. Unter realistischen Bedingungen sind in lokaler Nähe zur Aerosolquelle deutlich höhere Konzentrationen als die hier kalkulierten Werte durch die Emissionen der Rauchpatronen zu erwarten. Andererseits werden die Konzentrationen der Emissionen durch einen sukzessiven Austausch der Luftmassen im sowie außerhalb des Stadions im Zeitverlauf zunehmend reduziert.

#### 5.1.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die hier durchgeführte Untersuchung fokussierte auf die chemische und physikalische Charakterisierung der von verschiedenen Aerosolquellen im Stadion während eines Sportereignisses emittierten Aerosolpartikel. Kochaktivitäten der Cateringstationen und Zigarettenrauchen der Zuschauer konnten als dominierende Partikelquellen im Stadion identifiziert werden. Ihre dynamischen Emissionstrukturen bildeten dabei den zeitlichen Verlauf des Sportereignisses gut ab und ließen sich durch die Aktivitäten des Cateringservice sowie das beobachtete Rauchverhalten der Zuschauer im Stadion erklären. Ergänzende Laboruntersuchungen haben gezeigt, dass die Partikelemissionen durch Kochaktivitäten und Zigarettenrauchen nahezu vollständig aus organischen Verbindungen zusammengesetzt (NR-PM<sub>1</sub>) sind. Die durch das Erhitzen von Frittieröl, Grillen von Bratwürsten und Zigarettenrauchen emittierten primären Partikel wurden durch das Verdampfen bzw. Verbrennen von organischem Material und anschließender Kondensation nach Abkühlung in der Atmosphäre gebildet. Ihre Partikeldurchmesser liegen weitgehend in einem Größenbereich von  $d_p < 1 \mu\text{m}$ . Das Frittieren von gefrorenen Kartoffelstäbchen war dagegen in Folge des Zerplatzens kleiner Öltröpfchen durch die Freisetzung eines hohen Anteils mechanisch erzeugter Partikel mit einem Partikeldurch-

messer  $d_p > 2,5 \mu\text{m}$  gekennzeichnet. Die Feldmessung in der Coface-Arena, Mainz, zeigte, dass Zigarettenrauchen im Stadion die dominante Emissionsquelle für organische Aerosolpartikel darstellte. Durch die Umsetzung eines stadionweiten Rauchverbots könnte die Massenkonzentration der organischen Submikrometer-Aerosolpartikel während des gesamten Sportereignisses im vorliegenden Beispiel im Mittel um 67 % reduziert werden.

Die durch den Abbrand von pyrotechnischen Gegenständen wie Rauchpatronen und Handfackeln freigesetzten Aerosolpartikel weisen im Vergleich zu COA und CSOA signifikante Anteile anorganischer Verbindungen auf. Ein Einsatz pyrotechnischer Gegenstände im Stadion konnte hier nicht nachgewiesen werden. Die im Rahmen der Laboruntersuchung für ein Set an verschiedenfarbigen Rauchpatronen berechneten Emissionsfaktoren ermöglichen allerdings die Abschätzung solcher Emissionen auf die Luftqualität im Stadion.

Die Auswirkungen der Partikelemissionen verschiedenartiger Aerosolquellen innerhalb des Stadions auf die Gesundheit der anwesenden Personen sowie ihr Einfluss auf die regionale Luftqualität wurden hier nicht untersucht und stellen weitergehende Forschungsansätze dar.

## 5.2 Feuerwerkskörper: Raketen und Fontänen

Feuerwerkskörper stellen eine Untergruppe der pyrotechnischen Gegenstände dar und finden weltweit ihre Anwendung zur Untermalung von besonderen gesellschaftlichen Feierlichkeiten (Moreno et al. 2010; Drewnick et al. 2006; Wang et al. 2007). Je nach Ereignis kann die räumliche Verteilung von Feuerwerken als lokales bis regionales Phänomen charakterisiert werden mit einer relativ kurzen Emissionsdauer von meist weniger als einer Stunde.

### 5.2.1 Forschungsstand

Die optischen und akustischen Effekte eines Feuerwerks beruhen auf einer exothermen Redoxreaktion der in den pyrotechnischen Sätzen der Feuerwerkskörper enthaltenen Chemikalien. Die in gepresster oder granulierter Form in Karton- oder Plastikhülsen vorliegenden thermodynamisch metastabilen pyrotechnischen Sätze bestehen aus Oxidations- und Reduktionsmitteln, Bindemitteln zur mechanischen Stabilität und je nach Anwendungszweck aus Additiven zur Stabilisierung und Modifikation der ablaufenden Reaktion sowie des gewünschten Effekts (Steinhauser und Klapötke 2008). Dabei stellt Schwarzpulver<sup>28</sup> mit einem Masseanteil von häufig > 50 % (Russell 2009) den dominierenden Bestandteil zahlreicher pyrotechnischer Sätze dar (Steinhauser und Klapötke 2008). Zusätzlich enthalten Feuerwerkskörper typischerweise eine Vielzahl an Metallen und Metallverbindungen, welche nach thermischer Anregung durch die ablaufende pyrotechnische Reaktion ein charakteristisches Linienspektrum emittieren und als Farbgeber wirken. Häufig werden Cl-Donatoren beigemischt (z. B.  $C_2Cl_6$  oder PVC), da die auf diese Weise im Zuge der pyrotechnischen Reaktion gebildeten Metallchloride aufgrund einer im Vergleich zu anderen Metallverbindungen höheren Flüchtigkeit meist stärker leuchtende Effekte bedingen (Steinhauser und Klapötke 2008). Die chemische Zusammensetzung der auf dem Markt verfügbaren Feuerwerkskörper ist durch eine sehr große Diversität gekennzeichnet und umfasst in Abhängigkeit des gewünschten pyrotechnischen Effekts zahlreiche anorganische und organische Inhaltsstoffe (Steinhauser und Klapötke 2008; Russell 2009).

Die beim Abbrand von Feuerwerkskörpern emittierten anorganischen und organischen Produkte der pyrotechnischen Reaktion sind entsprechend der großen Varietät an möglichen Inhaltsstoffen der Feuerwerkskörper sehr komplex zusammengesetzt (Moreno et al. 2010). Neben den Emissionen gasförmiger Substanzen wie  $SO_2$ ,  $NO_x$ ,  $O_3$  und VOCs (Wang et al. 2007, Drewnick et al. 2006, Attri et al. 2001) wirken sich insbesondere die während eines Feuerwerks emittierten Aerosolpartikel (Abb. 38) signifikant negativ auf die lokale und regionale Luftqualität der Atmosphäre aus.

---

<sup>28</sup> Die genaue chemische Zusammensetzung von Schwarzpulver in pyrotechnischen Sätzen kann je nach Anwendungszweck variieren und umfasst typischerweise 50 – 85 Gew.-%  $KNO_3$ , 0 – 30 Gew.-% Holzkohle sowie 0 – 50 Gew.-% Schwefel (Steinhauser und Klapötke 2008).



**Abbildung 38:** Freisetzung von Aerosolpartikeln in die Atmosphäre durch den Abbrand von Feuerwerkskörpern: Professionelles Höhenfeuerwerk (links) und Silvesterfeuerwerk (rechts). (Fotos: P. Faber)

So können beispielsweise an Silvester/Neujahr in deutschen Großstädten für  $PM_{10}$  Stundenmittelwerte  $> 1000 \mu\text{g m}^{-3}$  gemessen werden, wodurch trotz einer relativ kurzen Emissionsdauer die gesetzlich geregelte Obergrenze des Tagesmittelwerts für  $PM_{10}$  von  $50 \mu\text{g m}^{-3}$  vielerorts überschritten wird (Umweltbundesamt 2013). Das Abklingen der Feinstaubbelastung hängt von den meteorologischen Bedingungen ab und variiert daher sehr stark (Umweltbundesamt 2013), weshalb die Emissionswolke aufgrund des *Reservoir Effekts* (Moreno et al. 2010) auch einige Tage nach dem Feuerwerk eine bedeutende Beeinträchtigung der lokalen Luftqualität darstellen kann. Die durch Feuerwerkskörper emittierten komplex zusammengesetzten organischen und anorganischen Aerosolpartikel (Drewnick et al. 2006, Wang et al. 2007) sind vorrangig durch einen Partikeldurchmesser  $d_p < 2,5 \mu\text{m}$  charakterisiert (Moreno et al. 2007; Do et al. 2012) und stellen für zahlreiche Spurenmetalle einen temporär sehr bedeutenden Eintragspfad in die Umwelt dar (Wang et al. 2007; Vecchi et al. 2008). Potentielle Gefahren für die menschliche Gesundheit durch die erhöhten Feinstaubbelastungen der urbanen Atmosphäre in Folge eines Feuerwerks können nicht ausgeschlossen werden (Moreno et al. 2007). Neuere Entwicklungen in der Pyrotechnik berücksichtigen die potentiellen Gesundheitsgefahren durch Feuerwerksaerosol und zielen auf eine weitgehend rauchfreie pyrotechnische Reaktion mit vorrangig gasförmigen Reaktionsprodukten ab (Steinhauser und Klapötke 2008). Die Angaben zur chemischen Zusammensetzung der Partikelemissionen aus Feuerwerkskörpern in der wissenschaftlichen Literatur sind teilweise unklar und widersprüchlich und basieren weitgehend auf der Anwendung von auf die Metallanalytik ausgerichteten offline Messverfahren (Sarkar et al. 2010; Wang et al. 2007, Vecchi et al. 2008). Online Analysen zum dynamischen Verhalten von Feuerwerksemissionen in der Atmosphäre mittels moderner Aerosolmassenspektrometrie wurden nur vereinzelt durchgeführt (Drewnick et al. 2006; Freutel 2012; Liu et al. 1997). Eine systematische Untersuchung der Partikelemissionen verschiedener Feuerwerkskörper direkt in Quellennähe unter weitgehend kontrollierten Bedingungen steht

noch aus (Freutel 2012). Diese könnte jedoch ein besseres Verständnis zukünftiger Analysen von Feuerwerksaerosol mittels AMS ermöglichen. Die vorliegende Studie adressiert daher die chemische und physikalische Charakterisierung der Partikel- und Spurengasemissionen handelsüblicher Feuerwerkskörper und beleuchtet mögliche Limitierungen des AMS als Analyseverfahren. Die bislang publizierten AMS-Messungen von Feuerwerksaerosol sollen erstmalig um eine systematische Analyse verschiedener Metallverbindungen ergänzt werden.

### 5.2.2 Methodisches Vorgehen

Die verwendeten Feuerwerkskörper (4 Raketen und 2 Fontänen, *Liste der verwendeten Chemikalien und Produkte*) sind als pyrotechnische Artikel der Kategorie II<sup>29</sup> (neue Bezeichnung: F2) gekennzeichnet. Ihre Auswahl erfolgte zufällig aus dem zu Silvester im deutschen Einzelhandel verfügbaren Sortiment. Ebenfalls wurde die Effektladung (ohne Treibladung – meist Schwarzpulver - und Kartonagen) einer dem Feuerwerkskörper „Rakete 2“ identischen Rakete in die Untersuchung einbezogen. Hierdurch sollte der alleinige Einfluss der Effektladung auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der beim Abbrand gebildeten Aerosolpartikel herausgestellt werden. Die Feuerwerkskörper wurden einzeln bei einer Lufttemperatur von 5,3 - 8,1 °C und einer relativen Luftfeuchte von 59 - 68 % in einem abgeschlossenen Metallcontainer (~ 12 m<sup>3</sup>) abgebrannt. Die Zündung der Effektladung erfolgte mittels eines Gasbrenners. Das durch die Feuerwerkskörper erzeugte Aerosol wurde unter Verwendung eines zweistufigen Verdünnungssystems (VKL 10 und VKL 10 E, Palas GmbH, Deutschland) mit kohlenwasserstofffreier Druckluft um etwa den Faktor 100 verdünnt und durch den oberen vorderen Einlass von MoLa gemessen. Als Folge dieser besonderen Messanordnung lag der Cutoff ( $d_{50}$ )<sup>30</sup> des Gesamteinlasssystems bei etwa 3 µm. Die Bestimmung der Emissionsverhältnisse bezieht sich daher nachfolgend auf die Fraktion PM<sub>2.5</sub>. Um dennoch Aussagen über die Größenverteilung der Partikelemissionen durch Feuerwerkskörper treffen zu können, wurden ergänzend vergleichbare Raketen und Fontänen desselben Herstellers ohne Verwendung der Verdünnungsstufen analysiert. Der Cutoff ( $d_{50}$ ) des Einlasssystems betrug während dieser zusätzlichen Messungen etwa 13,5 µm. Zur Untersuchung des alleinigen Einflusses der Feuerwerksemissionen wurden alle Messparameter um ihre jeweiligen Hintergrundkonzentrationen korrigiert. Alle Mittelwerte der verschiedenen Messparameter beziehen sich auf einen Analysezeitraum von 15 min ab Beginn des Abbrands des jeweiligen Feuerwerkskörpers. Die Unsicherheiten der chemischen Zusammensetzung des Feuerwerksaerosols aufgrund potentieller Unterschiede im Reaktionsverhalten und in den Senkenprozessen der verschiedenen Messparameter wurden als Variation der Daten im Zeitraum 15 ± 2 min nach Emissionsbeginn bestimmt.

### 5.2.3 Ergebnisse der Laborstudie: Charakterisierung der Partikelemissionen durch Feuerwerkskörper

Dieser Abschnitt befasst sich mit der chemischen und physikalischen Charakterisierung der Partikelemissionen beim Abbrand diverser Feuerwerkskörper. Zunächst werden die hierbei

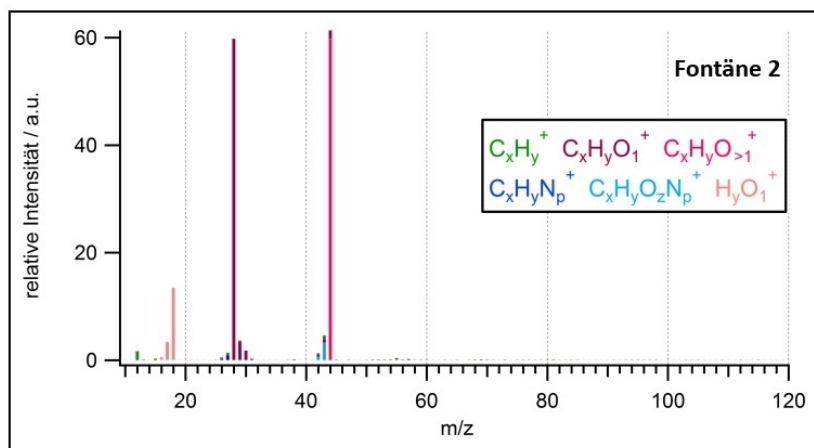
<sup>29</sup> „Kategorie II: Feuerwerkskörper, die eine geringe Gefahr darstellen, einen geringen Schallpegel besitzen und die zur Verwendung in abgegrenzten Bereichen im Freien vorgesehen sind“ (1. SprengV, Abschn 2, § 6).

<sup>30</sup> Die Angabe *Cutoff* ( $d_{50}$ ) beschreibt den aerodynamischen Partikeldurchmesser, für den das betreffende Einlasssystem einen effektiven Abscheidegrad von 50 % aufweist.

auftretenden analytischen Limitierungen des AMS aufgegriffen und mögliche Auswertestrategien zu ihrer Überwindung erarbeitet (Unterabschnitt 5.2.3.1). Anschließend erfolgt die Darstellung der Bildungsprozesse sowie der physikalischen und chemischen Eigenschaften der hier gemessenen Aerosolpartikel und Spurengase vor dem Hintergrund früherer Studien (Unterabschnitte 5.2.3.2, 5.2.3.3, 5.2.3.4). Der Abschnitt schließt mit einem Vergleich der spezifischen Emissionsmuster unterschiedlicher Feuerwerksartikel (Unterabschnitt 5.2.3.5).

### 5.2.3.1 Interferenzen der Messung von AMS-Organik durch (Hydrogen-)Carbonate: Darstellung der Referenzspektren für $K_2CO_3$ und $NaHCO_3$ und Erarbeitung möglicher Auswertestrategien

In allen Massenspektren der verschiedenen Feuerwerksemissionen scheint das Organik-Signal der Massenslinie  $m/z$  44 sowie die entsprechend der Standard-Fragmentierungstabelle<sup>31</sup> (Allan et al. 2004; Aiken et al. 2008) daraus berechneten Signale bei den Massenslinien  $m/z$  16, 17, 18 und 28 gegenüber den restlichen Organik-Massenslinien unrealistisch überhöht (Abb. 39).



**Abbildung 39:** Mittleres nach Ionengruppen aufgelöstes AMS-Massenspektrum der beim Abbrand des Feuerwerkskörpers *Fontäne 2* emittierten nominell „organischen“ Aerosolpartikel und Überlagerung der Signale durch Carbonate.

Eine unkorrekte Abtrennung des Gasphasen-Anteils von  $CO_2$  zu  $m/z$  44 kann auf Grundlage der PToF-Daten sowie der Licor-Messungen, die durch den Abbrand der Feuerwerkskörper keine signifikante Erhöhung der  $CO_2$ -Konzentration anzeigen, ausgeschlossen werden. Vielmehr ist davon auszugehen, dass Interferenzen von Organik und Nicht-Organik auf der Massenslinie 44 bestehen, wodurch auch die entsprechend der Fragmentierungstabelle aus dem  $m/z$  44-Signal berechneten Signale der Massenslinien 16, 17, 18 und 28 fehlerhaft sind. Als mögliche Ursache dieser Interferenzen können Carbonate (v. a.  $K_2CO_3$ ) genannt werden (Zhao et al. 2010), die bei der Verbrennung von Schwarzpulver emittiert werden (Hussain und Rees 1990). Zhao et al. (2010) konnten bereits nachweisen, dass Carbonate und Hydrogencarbonate im AMS unter Freisetzung von  $CO_2$  (Hydrogencarbonate zusätzlich  $H_2O$ ) thermisch zersetzt werden und zu den nicht-refraktären Substanzen gehören. Es muss folglich davon ausgegangen werden, dass die Fragmentierung von  $CO_2$  ebenfalls zu signifikanten Signalen auf der Massenslinie  $m/z$  28 ( $CO^+$ ) führt. Wie groß das  $CO^+$ -Signal im Verhältnis zum  $CO_2^+$ -Signal ist und welche Fragmente zusätzlich auftreten, beantworten Zhao et al. (2010) nicht. Eine mögliche Korrektur der

<sup>31</sup> Im Rahmen der Auswertung von HR-Massenspektren dient die Fragmentierungstabelle der Berechnung der Signale für die Fragmentionen  $O^+$ ,  $HO^+$ ,  $H_2O^+$  und  $CO^+$  (sowie deren Isotope) aus dem gemessenen  $CO_2^+$ -Signal.

organischen Massenspektren setzt neben der Kenntnis der überlagerten organischen Massenlinien auch das Wissen über die relativen Signalintensitäten der Fragmentationen von Carbonaten voraus.

#### *Darstellung der Referenzmassenspektren für $K_2CO_3$ und $NaHCO_3$*

Zur Untersuchung des Fragmentierungsmusters von Carbonaten wurde  $K_2CO_3$  (W- und V-Modus) mittels AMS analysiert. Die quantitative Bestimmung des partikelförmigen CO-Signals in den hochaufgelösten Massenspektren des W-Modus ist direkt möglich. Dagegen kann der Beitrag der partikelförmigen Bestandteile des Aerosols ( $CO^+$ ) zum Gesamtsignal auf der Massenlinie m/z 28 ( $CO^+ + N_2^+$ ) im niedriger aufgelösten V-Modus bedingt durch die Interferenzen mit der gasförmigen Komponente  $N_2$  nicht direkt bestimmt werden, sondern wird entsprechend der Standard-Fragmentierungstabelle empirisch aus dem Partikelsignal von  $CO_2^+$  berechnet. Zur korrekten Bestimmung des CO-Partikelsignals (m/z 28) wurden in der Literatur bereits zwei Methoden beschrieben (Takegawa et al. 2007; Zhang et al. 2005). Beide Verfahren basieren auf der Auswertung der PToF-Messungen bei der Massenlinie m/z 28, wobei die Abtrennung und Quantifizierung des partikelbedingten Signals vom Gesamtsignal entweder durch den Vergleich mit einer Referenzmessung ohne partikelbedingte CO-Signale (Takegawa et al. 2007) oder durch Subtraktion einer auf Basis des Gassignals modellierten exponentiellen Fitfunktion (Zhang et al. 2005) erfolgt. Beide Methoden liefern bei sehr hohen Partikelkonzentrationen robuste und übereinstimmende Ergebnisse, jedoch sind bei geringen Partikelkonzentrationen die PToF-Signale häufig stark verrauscht und daher mit einer hohen Unsicherheit behaftet.

#### *Entwicklung eines Verfahrens zur Bestimmung des partikelbedingten Signals auf der Massenlinie m/z 28: MS-AB-Methode*

In der vorliegenden Studie wurde eine weitere Möglichkeit entwickelt, um den Partikelanteil am Gesamtsignal der Massenlinie m/z 28 zu bestimmen. Dieses als *MS-AB-Methode* bezeichnete Verfahren beruht auf einer Analyse der Zeitreihe des Airbeam-Korrektur-Faktors, der sich aus dem Gesamtsignal der Massenlinie m/z 28 berechnet (Hings 2006) und normalerweise zur Korrektur der Schwankungen und Änderungen der MCP-Verstärkung und somit des SI-Wertes genutzt wird (Abschnitt 3.3.2). Die Überlagerung des gasförmigen  $N_2^+$ -Signals durch partikelbedingte  $CO^+$ -Signale in Folge der Analyse carbonathaltiger Substanzen bewirkt eine signifikante Erhöhung des Airbeam-Signals (m/z 28) und somit eine Verminderung des Airbeam-Korrektur-Faktors. Bei hohen Partikelkonzentrationen ist die Zeitreihe des Airbeam-Korrektur-Faktors während der Analyse carbonathaltiger Aerosolpartikel im Vergleich zur Hintergrundmessung daher als deutliche Senke ausgeprägt. Schwankungen und Veränderungen des SI-Werts, die ebenfalls im Zeitverlauf die Signalhöhe des Airbeam-Korrektur-Faktors beeinflussen (Hings 2006), konnten hier aufgrund der kurzen Messzeiträume von etwa 15 Minuten vernachlässigt werden. Die zeitliche Änderung des Airbeam-Korrektur-Faktors kann somit nahezu vollständig durch die partikelbedingten  $CO^+$ -Signale erklärt werden. Zur Modellierung des reinen Beitrags des Partikelsignals für  $CO^+$  wurden in einem ersten Schritt die Datenpunkte des Airbeam-Korrektur-Faktors während der  $K_2CO_3$ -Analyse aus der Zeitreihe entfernt und schließlich aus den Daten der Hintergrundmessung ohne  $K_2CO_3$  linear interpoliert. Die Differenz aus der mittels der interpolierten Zeitreihe des Airbeam-Korrektur-Faktors korrigierten Massenlinie m/z 28 und der mit dem ursprünglichen Airbeam-Korrektur-Faktor berechneten m/z 28-Zeitreihe

liefert schließlich den reinen Beitrag des Partikelsignals für  $\text{CO}^+$ . Die Validierung der Methode wurde für  $\text{K}_2\text{CO}_3$  durch Vergleich mit den Ergebnissen der Verfahren nach Takegawa et al. (2009) und Zhang et al. (2005) durchgeführt (Tab. 11). Die hochaufgelösten Daten (W-Modus) wurden als Referenz zur Beurteilung der Resultate der verschiedenen Verfahren genutzt. Die Auswertungen der Massenspektren erfolgten schließlich ohne Verwendung der Standard-Fragmentierungstabelle. Die Unsicherheit der Ergebnisse der W-Modus-Auswertung sowie der *MS-AB-Methode* wurde durch die zeitliche Variation der jeweiligen gemessenen Signalintensitäten im Mittelungszeitraum dargestellt. Die Unsicherheiten der Ergebnisse nach den Methoden von Takegawa et al. (2009) und Zhang et al. (2005) wurden für die mittlere PToF-Signalkurve aus dem Rauschen der Basislinie (ohne Gas- und Partikelsignal) berechnet.

**Tabelle 11:** Mittlere relative Signalintensitäten der bei der Analyse von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mittels AMS auftretenden Fragmentionen (als prozentuales Signalverhältnis bezogen auf  $m/z$  44 ( $\text{CO}_2^+$ )) für hohe (a) und niedrige (b) Partikelmassenkonzentrationen bei Auswertung über die hochaufgelösten Daten (W-Modus), die *MS-AB-Methode*, die Methode nach Takegawa et al. (2009) sowie die Methode nach Zhang et al. (2005). Die Unsicherheiten der Ergebnisse stellen die Standardabweichung der Messwerte im Mittelungszeitraum (W-Modus und *MS-AB-Methode*) bzw. die Standardabweichung der Basislinie der PToF-Kurve dar (Methode nach Takegawa bzw. Zhang).

		W-Modus	MS-AB-Methode	Methode nach Takegawa et al. (2009)	Methode nach Zhang et al. (2005)
<b>a)</b>					
m/z 44	$\text{CO}_2^+$	100	100	100	100
m/z 28	$\text{CO}^+$	15,5 ± 0,2	15,7 ± 0,4	16,8 ± 1,6	13,6 ± 1,1
m/z 18	$\text{H}_2\text{O}^+$	26,5 ± 0,5	26,3 ± 0,5	29,6 ± 3,1	
m/z 17	$\text{HO}^+$	7,1 ± 0,1	5,8 ± 0,1	5,8 ± 1,1	
m/z 16	$\text{O}^+$	5,9 ± 0,1	5,7 ± 0,1	5,5 ± 0,6	
m/z 12	$\text{C}^+$	3,8 ± 0,1	3,4 ± 0,1	3,7 ± 0,2	
<b>b)</b>					
m/z 44	$\text{CO}_2^+$	k.A.	100	100	100
m/z 28	$\text{CO}^+$	k.A.	15,7 ± 1,8	64,4 ± 55,9	50,7 ± 58,8
m/z 18	$\text{H}_2\text{O}^+$	k.A.	35,4 ± 1,4	73,2 ± 134	
m/z 17	$\text{HO}^+$	k.A.	8,7 ± 0,3	30,1 ± 38,1	
m/z 16	$\text{O}^+$	k.A.	7,2 ± 0,5	4,1 ± 39,8	
m/z 12	$\text{C}^+$	k.A.	4,6 ± 0,1	5,3 ± 6,6	

Die mittels *MS-AB-Methode* quantifizierten relativen Signalverhältnisse der Fragmentionen auf den Massenlinien 28, 18, 17, 16 und 12 (Angaben in % bezogen auf  $m/z$  44) stimmen gut mit den im W-Modus ermittelten Signalverhältnissen überein, was die Anwendbarkeit der *MS-AB-Methode* für V-Modus-Daten und UMR-Daten validiert. Außerdem ist die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der *MS-AB-Methode* unter hohen sowie niedrigen Testkonzentrationen insbesondere für das Signalverhältnis  $m/z$  28 zu  $m/z$  44 sehr gut. Die deutlichen Unterschiede der Signalintensitäten von  $\text{H}_2\text{O}^+$  ( $m/z$  18) sind vermutlich auf einen unterschiedlichen Trocknungsgrad des Testaerosols in beiden Experimenten zurückzuführen. Des Weiteren stimmen die auf den PToF-Daten basierenden Methoden von Takegawa et al. (2009) und Zhang et al. (2005) unter hohen Testkonzentrationen in ihren Ergebnissen gut mit den im W-Modus sowie den mittels der *MS-AB-Methode* bestimmten Werten überein. Unter niedrigen

Testkonzentrationen jedoch können die aufgrund des Rauschens des PToF-Signals mit höheren Unsicherheiten behafteten Signalverhältnisse nicht mehr korrekt bestimmt werden. Die vorgestellte Methode zur Bestimmung des partikelförmigen CO-Signalanteils eignet sich im Gegensatz zu den von Takegawa et al. (2009) und Zhang et al. (2005) beschriebenen Verfahren vorrangig für kurzzeitige Messungen unter Laborbedingungen, da ansonsten der Airbeam nicht mehr korrekt durch mathematische Interpolation rekonstruiert werden kann. Sind diese Bedingungen jedoch erfüllt, liefert die *MS-AB-Methode* robustere Ergebnisse mit einer geringeren Unsicherheit als die Verfahren nach Takegawa et al. (2009) und Zhang et al. (2005).

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit des Fragmentierungsmusters für verschiedene (Hydrogen-)Carbonatverbindungen wurde ergänzend NaHCO<sub>3</sub>-Aerosol mittels AMS analysiert und mit der *MS-AB-Methode* ausgewertet (Tab. 12).

**Tabelle 12:** Mittlere relative Signalintensitäten der bei der Analyse von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und NaHCO<sub>3</sub> mittels AMS auftretenden Fragmentionen (als prozentuales Signalverhältnis bezogen auf m/z 44 (CO<sub>2</sub><sup>+</sup>)) bei Anwendung der *MS-AB-Methode*. Die Werte für K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurden hier als Mittelwerte der in Tab. 11a und 11b angegebenen Werte für hohe und niedrige Konzentrationen berechnet.

		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>
m/z 44	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	100	100
m/z 28	CO <sup>+</sup>	15,7 ± 0,9	9,6 ± 2,9
m/z 18	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	30,9 ± 0,8	32,4 ± 1,1
m/z 17	OH <sup>+</sup>	7,6 ± 0,2	7,3 ± 0,3
m/z 16	O <sup>+</sup>	6,5 ± 0,3	6,7 ± 0,4
m/z 12	C <sup>+</sup>	4,1 ± 0,1	2,9 ± 0,1

Die relativen Signalintensitäten der Fragmentionen weisen für die untersuchten Referenzmaterialien auf leicht veränderte Fragmentierungsmuster hin. Es kann somit nicht von einer einheitlichen Fragmentierung unterschiedlicher (Hydrogen-)Carbonatverbindungen ausgegangen werden. Eine mathematische Rekonstruktion des organischen Massenspektrums unter Verwendung der Standard-Fragmentierungstabelle sowie eines Referenzspektrums für Carbonate ist prinzipiell möglich, falls die Signalintensitäten der interferierten Fragmentionen CO<sup>+</sup> (m/z 28) und CO<sub>2</sub><sup>+</sup> (m/z 44) bekannt sind.<sup>32</sup> Im zuvor beschriebenen Absatz wurde gezeigt, dass der durch Aerosolpartikel bedingte Signalanteil der Massenlinie m/z 28 bei V-Modus- und UMR-Daten mittels *MS-AB-Methode* bestimmt werden kann. Die hier vorgestellte Auswertestrategie ermöglicht somit grundsätzlich die Korrektur des Massenspektrums der AMS-Organik, falls es bei einigen Fragmentionen zu einer Signalüberlagerung durch ebenfalls in den Aerosolpartikeln vorhandene (Hydrogen-)Carbonatverbindungen kommt. Voraussetzung für diese Korrektur ist neben der Gültigkeit der Fragmentierungstabelle für AMS-Organik auch die Kenntnis der dominierenden (Hydrogen-)Carbonatverbindung.

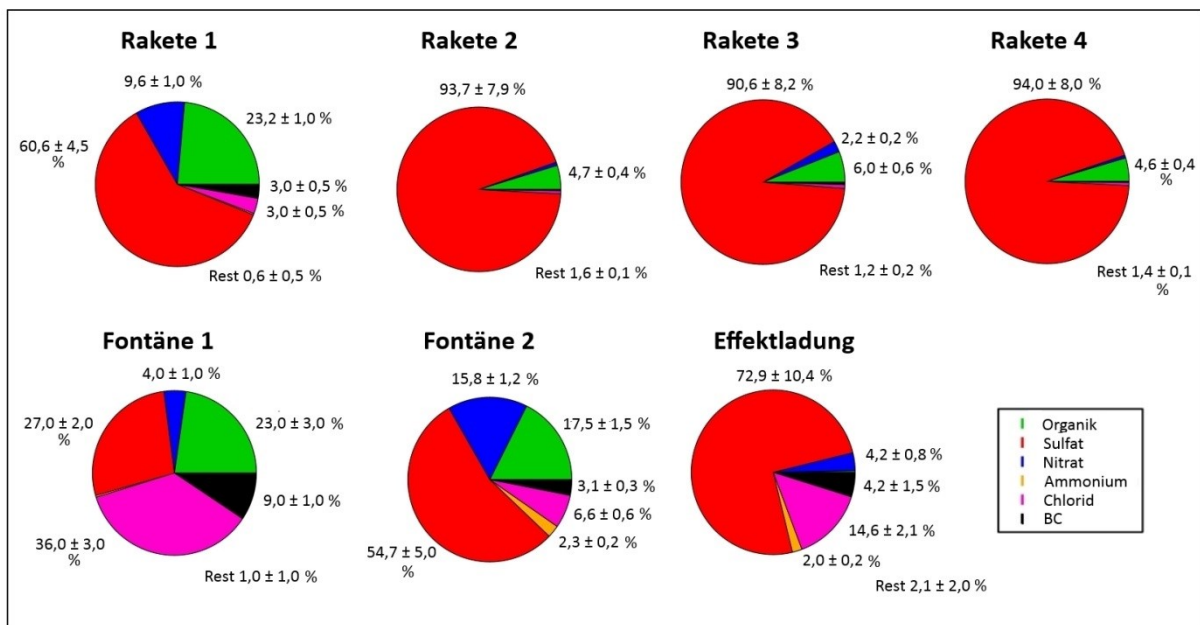
Für die Feuerwerksemissionen wurde jedoch keine Rekonstruktion des organischen Massenspektrums durchgeführt. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Standard-Fragmentierungstabelle für die organischen Partikelbestandteile, welche empirisch für typisches troposphärisches Aerosol entwickelt wurde, für die spezifischen Emissionen der Feuerwerkskörper vermutlich

<sup>32</sup> Hier gilt die Annahme, dass die Fragmentionen CO<sup>+</sup> und CO<sub>2</sub><sup>+</sup> einzig auf organische Partikelbestandteile sowie (Hydrogen-)Carbonate zurückzuführen sind. Die Ionen H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, HO<sup>+</sup> sowie O<sup>+</sup> werden hier nicht berücksichtigt, da diese in Analysen typischer Aerosolproben zusätzlich durch die Fragmentierung anorganischer Sulfate gebildet werden (Allan et al. 2004).

nicht korrekt ist, was zu hohen Unsicherheiten führen würde. Die nachfolgende Auswertung der organischen Massenspektren der jeweiligen Feuerwerks-emissionen versteht sich daher exklusive der Fragmentionen  $C^+$ ,  $O^+$ ,  $HO^+$ ,  $H_2O^+$ ,  $CO^+$  und  $CO_2^+$  und beschreibt die untere Grenze des organischen Partikelanteils. Entsprechend wurde auf eine Elementaranalyse der organischen Partikelbestandteile verzichtet. Auch wird keine Quantifizierung des Carbonatanteils vorgenommen. Der Nachweis von Carbonaten in den Feuerwerksemissionen erfolgt in qualitativer Weise.

### 5.2.3.2 Chemische Charakterisierung der Partikelemissionen

Drewnick et al. (2006) und Freutel (2012) beschreiben eine im Vergleich zum Hintergrundaerosol signifikante Erhöhung der Massenkonzentrationen für die AMS-Spezies Organik, Sulfat und Chlorid während eines Feuerwerks in Mainz bzw. Paris. Ähnliche Ergebnisse werden in der vorliegenden Studie beobachtet (Abb. 40). Die Aerosolpartikel der *Raketen 2, 3 und 4* zeigen eine sehr ähnliche chemische Zusammensetzung, was plausibel ist, da diese Feuerwerkskörper aus der gleichen Großpackung stammen und vermutlich auf ähnlichen chemischen Inhaltsstoffen basieren.

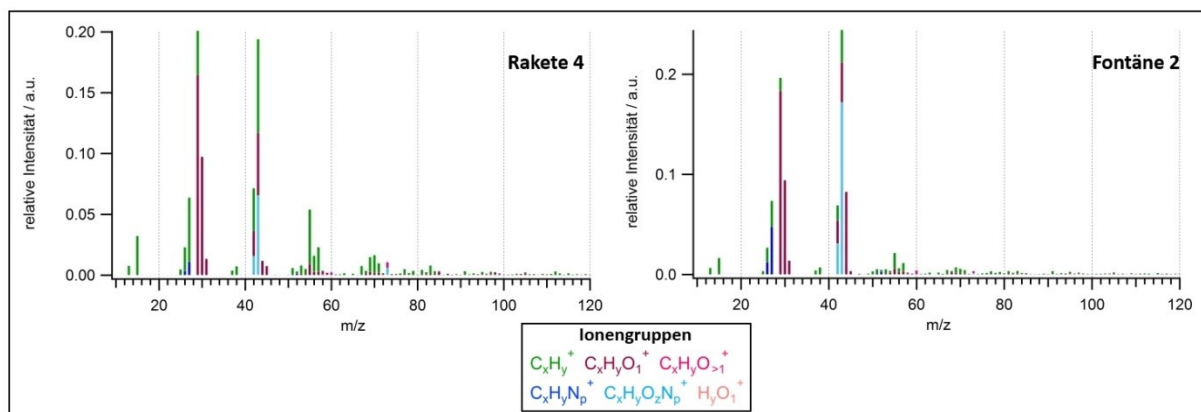


**Abbildung 40:** Mittlere chemische Zusammensetzung (AMS-Spezies + BC, in % der Gesamt-Massenkonzentration) der von verschiedenen Feuerwerkskörpern emittierten Aerosolpartikel. Die Unsicherheit beschreibt die Variation der relativen Zusammensetzung im Zeitraum von  $15 \pm 2$  Minuten nach Abbrand des Feuerwerkskörpers.

#### AMS-Organik

Die von Drewnick et al. (2006) und Freutel (2012) beschriebenen Massenspektren der organischen Aerosolfraktion weisen ähnliche dominante Ionenserien mit erhöhten Signalen der Massenzahlen  $m/z$  44 und  $m/z$  55 sowie ein im Vergleich zu  $m/z$  55 schwächeres Signal der Massenzahl  $m/z$  57 auf. Allerdings beschreiben Drewnick et al. (2006) eine höhere relative Signalintensität der Massenzahl  $m/z$  44. Die Präsenz von Carbonaten, die in der vorliegenden Studie als Bestandteil der partikelförmigen Emissionen der Feuerwerkskörper nachgewiesen wurde, konnte von Freutel (2012) auf Basis zusätzlicher Einzelpartikeldaten für die in Paris gemessene Emissionswolke von Feuerwerksaktivitäten nicht bestätigt werden. Generell

bestehen große Ähnlichkeiten zwischen den dominanten Massenlinien der von Drewnick et al. (2006) und Freutel (2012) beschriebenen Massenspektren der partikelförmigen organischen Feuerwerksemissionen und den direkt vermessenen Quellspektren der vorliegenden Studie. Die Organik-Massenspektren der Feuerwerkskörper zeigen alle einem hohen Anteil an O-haltigen Fragmentationen, die mit  $\text{CHO}^+$  ( $m/z$  29) eine der dominanten Massenlinien stellen (Abb. 41). Hierzu zählen außerdem die u. a. für Kohlenhydrate (Schneider et al. 2011) charakteristischen  $m/z$  60 ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^+$ ) und 73 ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$ ), welche vermutlich auf Dextrine, die häufig als nicht-energetische Bindemittel in Feuerwerkskörpern verwendet werden (Steinhauser und Klapötke 2008), oder auf Mehl und andere bioorganische Substanzen, die weit verbreitet als Reduktionsmittel für die pyrotechnische Reaktion genutzt werden (Steinhauser und Klapötke 2008), zurückzuführen sind. Des Weiteren treten deutliche Signale N-haltiger Fragmentationen bei  $m/z$  27 ( $\text{CHN}^+$ ), 42 ( $\text{CNO}^+$ ), 43 ( $\text{CHNO}^+$ ) und 73 ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}^+$ ) auf. Dabei dominieren im Feuerwerksaerosol die  $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_p\text{O}_z^+$ -Fragmentationen, welche häufig als Produkt der Fragmentierung organischer Salpetersäureester ( $\text{R-ONO}_2$ ) auftreten (Bruns et al. 2010), gegenüber den durch Amine bedingten  $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z^+$ -Fragmentationen. Das für organische Ester der Salpetersäure typische Fragmentation  $\text{CH}_3\text{NO}^+$  ( $m/z$  45) (Bruns et al. 2010) konnte im Feuerwerksaerosol jedoch nicht nachgewiesen werden. Steinhauser und Klapötke (2008) beschreiben einen zunehmenden Trend der Entwicklung raucharmer Feuerwerksinhaltsstoffe auf Basis N-heterocyclischer Verbindungen, welche eine potentielle Quelle für die hier beobachteten Signale darstellen könnten.



**Abbildung 41:** Mittlere nach Ionengruppen aufgelöste AMS-Massenspektren der organischen Partikelbestandteile der Emissionen der Feuerwerkskörper *Rakete 4* und *Fontäne 2*. Die durch Carbonate überlagerten Fragmentationen wurden hier nicht berücksichtigt.

Leichte Abweichungen zwischen den von Drewnick et al. (2006) sowie Freutel (2012) beschriebenen organischen Partikelbestandteilen aus Feuerwerkskörpern sind möglicherweise durch die heterogene Bildung sekundärer organischer Aerosolbestandteile begründet, die in Folge von Feuerwerksaktivitäten in der urbanen Atmosphäre beobachtet werden kann (Liu et al. 1997).

#### *Anorganische Partikelbestandteile: AMS-SO<sub>4</sub>, AMS-NO<sub>3</sub>, AMS-Chl, AMS-NH<sub>4</sub> und BC*

Ähnlich wie bei Drewnick et al. (2006), Vecchi et al. (2008) und Freutel (2012) sind die Beiträge von Nitraten und Ammonium zur Massenkonzentration aller AMS-Spezies gegenüber Sulfat, Organik und Chlorid sehr gering. Eine Ausnahme stellen die Emissionen der *Rakete 1* und *Fontäne 2* dar, die mit 10 % bzw. 16 % der NR-PM<sub>1</sub>-Gesamtmasse hohe relative Nitrat-Gehalte aufwiesen (Abb. 40). Diese sind vermutlich auf unverbrannte Inhaltstoffe der Feuerwerkskörper

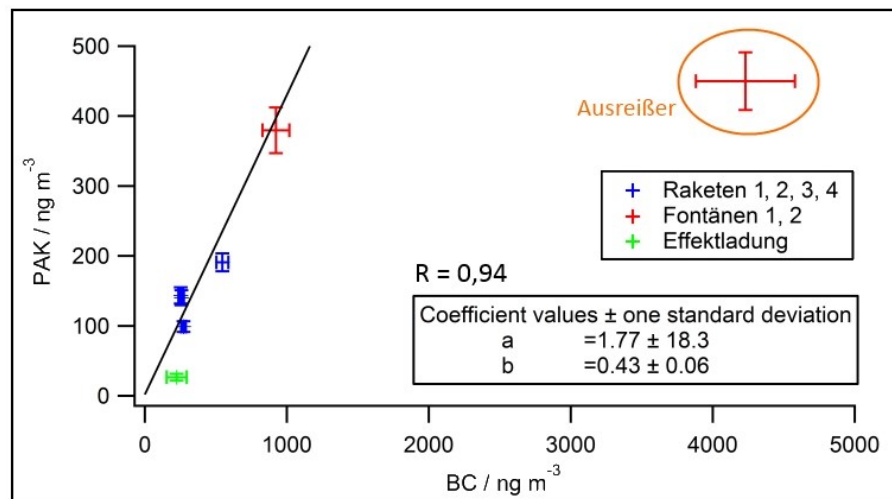
zurückzuführen. Im Allgemeinen ist davon auszugehen, dass Nitrate im Zuge der pyrotechnischen Reaktion durch thermische Zersetzung in gasförmiges  $\text{NO}_x$  überführt werden (Steinhauser und Klapötke 2008). Auffällig sind die Unterschiede in der relativen chemischen Zusammensetzung der Aerosolpartikel der *Rakete 2* im Vergleich zu denen der *Effektladung*. Während der Anteil Cl-haltiger Verbindungen sowie von Ruß in den Emissionen der *Effektladung* relativ erhöht ist, ist der Gehalt organischer Aerosolpartikel mit einem Massenanteil von  $< 1\%$  vernachlässigbar (Abb. 40). Der geringe Organik-Gehalt ist unter Umständen auf die thermische Degradation organischer Bestandteile der *Effektladung* in Folge der Zündung mittels eines Gasbrenners zurückzuführen. Diese Annahme würde ebenso die erhöhten Rußkonzentrationen erklären. Der bezogen auf *Rakete 2* höhere Cl-Gehalt der Emissionen der *Effektladung* ist möglicherweise bedingt durch eine veränderte pyrotechnische Reaktion als Folge des Entfernens der Treibladung sowie des veränderten Zündungsmechanismus.

Die Ammonium-Konzentration der durch die Feuerwerkskörper erzeugten Aerosolpartikel ist gegenüber den Konzentrationen der anionischen AMS-Spezies sehr gering (Abb. 40), weshalb von einer Emission schwefel- und chlorhaltiger Metallverbindungen ausgegangen werden kann. Diese Annahme wird gestützt durch die Untersuchung der *c/o*-Verhältnisse (Unterabschnitt 4.1.2.2) für die Hauptfragmentationen der AMS-Spezies Sulfat ( $\text{SO}^+$  und  $\text{SO}_2^+$ ). Die hintergrundkorrigierten Werte lagen für die Feuerwerksemissionen im Bereich von 4 - 12 %, wohingegen in Laborversuchen für das innerhalb eines *open-closed*-Zyklus quantitativ verdampfende Ammoniumsulfat ein Wert von  $< 1\%$  gefunden wird. Die Fragmentationen  $\text{SO}^+$  und  $\text{SO}_2^+$  im Feuerwerksaerosol weisen demnach eine langsamere Desorptionskinetik auf und werden durch den verwendeten RIE-Wert für  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  nicht korrekt in quantitativer Weise abgebildet, d. h. sie werden hinsichtlich ihrer Massenkonzentration unterschätzt. Außerdem kann aufgrund der hohen Variation der *c/o*-Verhältnisse für die Fragmentationen  $\text{SO}^+$  und  $\text{SO}_2^+$  für die verschiedenen Feuerwerkskörper nicht von einer einheitlich dominierenden schwefelhaltigen Verbindung ausgegangen werden. Hier zeigt sich die Limitierung des AMS in der Analyse von Feuerwerksemissionen, da ohne die genaue Kenntnis der zur AMS-Spezies „Sulfat“ beitragenden Verbindung(en) eine quantitative Auswertung auf Basis des RIE-Wertes für Ammoniumsulfat fehlerhaft ist. Eine gleiche Annahme ist für die Chlorid-Spezies zulässig. Die tatsächliche relative chemische Zusammensetzung des Feuerwerksaerosols kann daher von den hier gezeigten Ergebnissen abweichen. Somit ist auch die Abschätzung der Azidität der Aerosolpartikel auf Basis der Standard-AMS-Spezies in direkter Nähe zur Emissionsquelle im Falle der Feuerwerksaktivitäten fehlerhaft und nicht sinnvoll. Die von Freutel (2012) beschriebene starke Azidität und der daraus abgeleitete hohe Anteil an Schwefelsäurepartikeln in der Emissionswolke des Feuerwerks müssen daher kritisch hinterfragt werden. Ob tatsächlich sekundäre Schwefelsäurepartikel durch die Oxidation von  $\text{SO}_2$  gebildet wurden oder primär gebildete Partikel vorlagen, welche schwefelhaltige Metallverbindungen enthalten, kann ohne weitere Analysen nicht beurteilt werden.

Die für den Messzeitraum von 15 min aus den mittleren Massenspektren bestimmten  $\text{NO}^+/\text{NO}_2^+$ -Signalverhältnisse für die verschiedenen Feuerwerkskörper variieren mit Werten von 6,6 bis 45,4 stark. Das entsprechende  $\text{NO}^+/\text{NO}_2^+$ -Verhältnis für Ammoniumnitrat kann in Abhängigkeit des Gerätetunings leicht variieren und wurde in mehreren Labormessungen mit  $2,8 \pm 0,1$  bestimmt. Die höheren Signalverhältnisse der vorliegenden Studie weisen auf andere anorganische

Nitratverbindungen (Alfarra 2004) oder möglicherweise im Feuerwerksaerosol enthaltene organische Ester der Salpetersäure (Bruns et al. 2010) hin.

Die Rußkonzentration in den Emissionswolken der Feuerwerksartikel zeigt einen positiven Zusammenhang mit dem Gehalt an partikelgebundenen PAK (Abb. 42). Die Messung der Emissionen der *Fontäne 2* stellt einen Ausreißer dar. Der BC-Gehalt ist hier vorrangig auf das Brennen der Kartonage des Feuerwerkskörpers zurückzuführen. Berücksichtigt man diesen Fall nicht, korrelieren die BC- und PAK-Konzentrationen in den Emissionswolken der restlichen Feuerwerkskörper mit  $R = 0,94$  recht gut. Die vorgelegten Ergebnisse zeigen somit eine signifikante Emission partikelgebundener PAK durch Feuerwerkskörper. Sarkar et al. (2010) beobachteten jedoch, dass die Konzentrationen ausgewählter partikelgebundener PAK in der Atmosphäre während eines Feuerwerks aufgrund des reduzierten Verkehrsaufkommens tendenziell abnehmen, weshalb die Bedeutung der Feuerwerkskörper als Quelle von PAK in urbanen Zentren von untergeordneter Bedeutung ist.



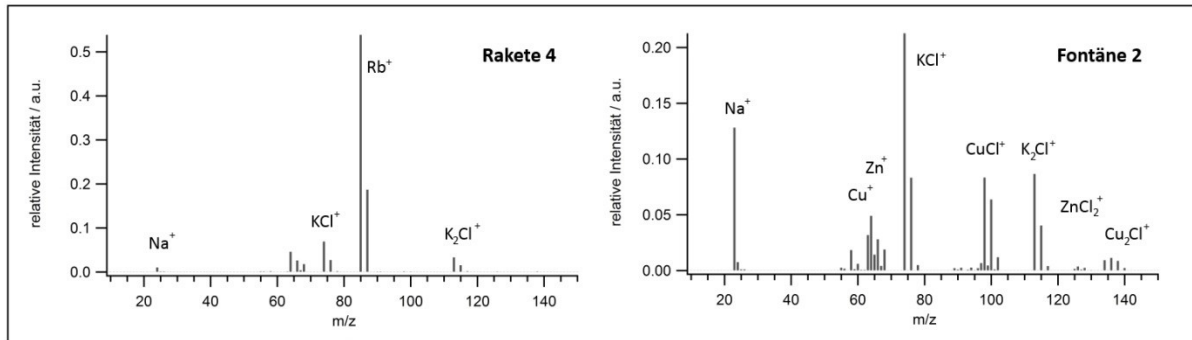
**Abbildung 42:** Linearer Zusammenhang der PAK- und BC-Konzentration in den Emissionswolken der verschiedenen untersuchten Feuerwerkskörper. Die Unsicherheiten wurden als Variation der Daten im Zeitraum  $15 \pm 2$  min nach Emissionsbeginn bestimmt.

### Metallverbindungen

In den Partikelemissionen der Feuerwerkskörper konnten Metalle und Metallverbindungen mit unterschiedlichen relativen Gehalten detektiert werden (Abb. 43). Dabei treten die Ionen  $^{23}\text{Na}^+$ ,  $^{39}\text{K}^{35}\text{Cl}^+$ ,  $^{39}\text{K}_2^{35}\text{Cl}^+$ ,  $^{64}\text{Zn}^+$  und  $^{64}\text{Zn}^{35}\text{Cl}^+$  in allen Feuerwerksemissionen mit deutlichen Signalintensitäten auf. Die Emissionen der *Raketen 2, 3* und *4* weisen hinsichtlich der Metalle ein sehr ähnliches Massenspektrum auf, obwohl sie sich in ihren Effektfarben und metallischen Inhaltstoffen unterscheiden. Eine Auswertung der Signale für  $^{39}\text{K}^+$  und  $^{41}\text{K}^+$  ist aufgrund der in Unterabschnitt 4.1.2.3 detailliert beschriebenen Problematik der Oberflächenionisation in sinnvoller Weise nicht möglich und wurde an dieser Stelle nicht durchgeführt. Während die Partikelemissionen der Raketen zusätzlich deutliche Rb-Gehalte<sup>33</sup> aufweisen, sind die Signale dieses Metalls für die Emissionen der beiden Fontänen nicht nachweisbar bzw. von lediglich untergeordneter Bedeutung. In den Emissionen der *Fontäne 2* konnten deutliche Signale von

<sup>33</sup> Rubidium ( $^{85}\text{Rb}$ ) unterliegt ähnlich wie Kalium ( $^{39}\text{K}$ ) der Oberflächenionisation, was sich u. a. in einer irregulären Peakform zeigt. Es gelten die in Unterabschnitt 4.1.2.3 für Kalium getroffenen Aussagen in gleicher Weise für Rubidium.

$^{63}\text{Cu}^+$ ,  $^{63}\text{Cu}^{35}\text{Cl}^+$  und  $^{63}\text{Cu}_2^{35}\text{Cl}^+$  detektiert werden. Der Vergleich der Emissionen der *Rakete 2* mit den Partikelemissionen der *Effektladung* zeigt, dass beim Abbrennen der *Effektladung* zusätzlich Signale der Fragmentionen  $^{63}\text{Cu}^+$ ,  $^{63}\text{Cu}^{35}\text{Cl}^+$  und  $^{63}\text{Cu}_2^{35}\text{Cl}^+$  auftreten. Für *Rakete 2* konnten hingegen keine Kupferverbindungen in den emittierten Aerosolpartikeln nachgewiesen werden. Dies ist vermutlich auf eine modifizierte pyrotechnische Reaktion oder auf die Bildung anderer Reaktionsprodukte in Folge der Entfernung der Treibladung sowie der veränderten thermischen Anregung zurückzuführen.

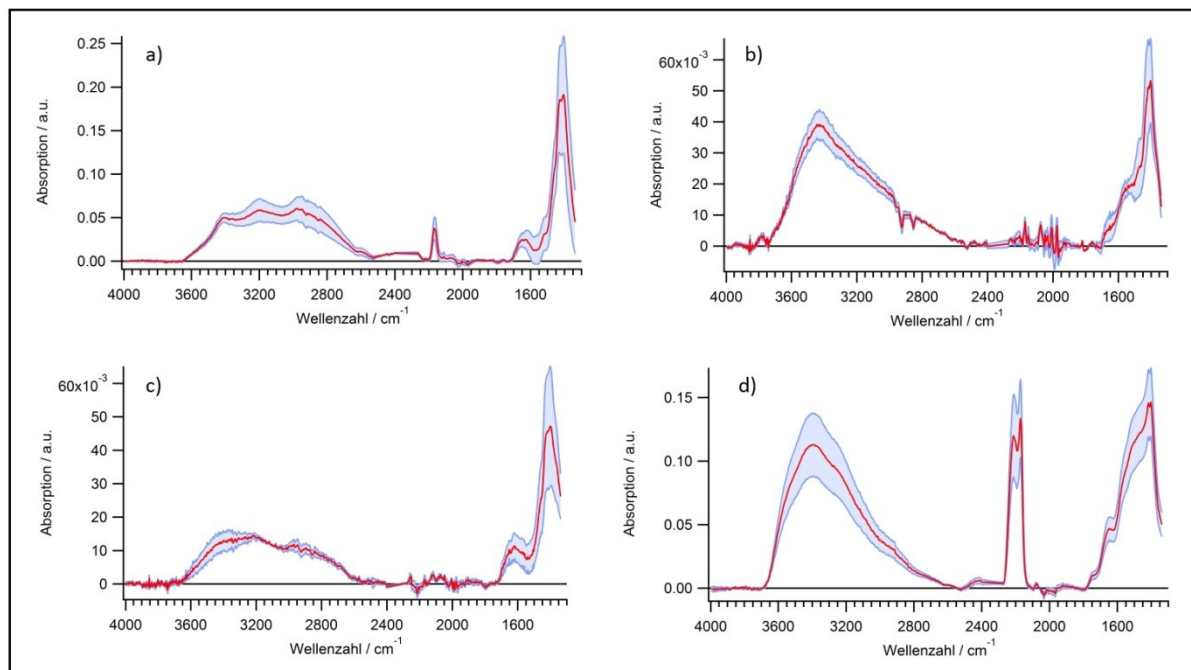


**Abbildung 43:** Metallhaltige Fragmentionen in den AMS-Massenspektren der Emissionen der Feuerwerkskörper *Rakete 4* (links) und *Fontäne 2* (rechts).

Die hier nachgewiesenen Metalle werden auch in der Literatur für Feuerwerksemissionen beschrieben (Moreno et al. 2010; Wang et al. 2007). Die für Feuerwerksemissionen ebenfalls typischen Metalle Barium und Strontium (Moreno et al. 2010) konnten hingegen in der vorliegenden Studie nicht nachgewiesen werden. Allerdings zeigen die in Unterkapitel 4.1 beschriebenen Ergebnisse der Labormessungen von  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{SrCl}_2$ , dass diese Verbindungen im AMS nur sehr schwer verdampfbar sind und lediglich bei hohen Testkonzentrationen Signale oberhalb der Nachweisgrenze liefern. Die hier vorgestellten Untersuchungen verdeutlichen, dass der Nachweis einzelner Metalle in den Partikelemissionen von Feuerwerkskörpern mittels AMS möglich ist. Dennoch können zahlreiche Metallverbindungen mit dem AMS grundsätzlich nicht detektiert werden, was die Diskrepanz zu den Ergebnissen anderer Studien (z. B. Vecchi et al. 2008) erklärt.

#### *Ergebnisse der ATR-FTIR-Spektroskopie von Filterproben*

Im Rahmen der FTIR-Analyse treten innerhalb der Unsicherheiten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Absorptionmustern der Aerosolfractionen  $\text{PM}_1$  und  $\text{PM}_{2.5}$  auf. Dies untermauert die Ergebnisse der Analyse der Partikelgrößenverteilungen (Unterabschnitt 5.2.3.3), wonach der dominante Anteil der  $\text{PM}_{2.5}$ -Gesamtmasse auf die Submikrometer-Partikel zurückgeführt werden kann. Hier werden daher nur die  $\text{PM}_1$ -FTIR-Daten diskutiert (Abb. 44).



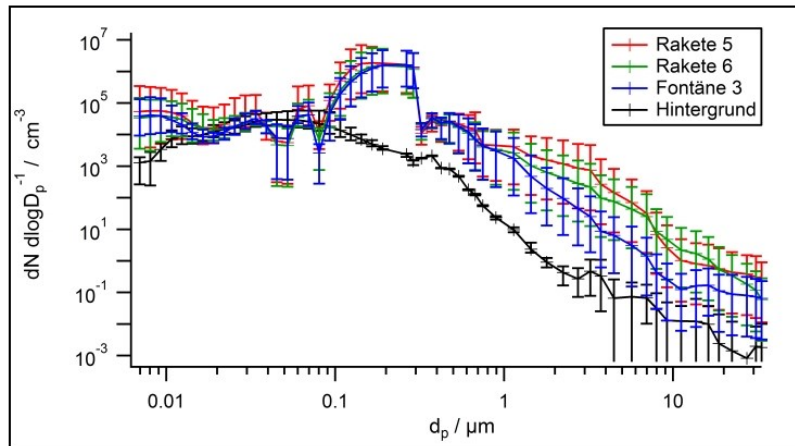
**Abbildung 44:** Mittlere FTIR-Absorptionsspektren diverser Feuerwerkskörper: a) *Rakete 1*, *Rakete 2* und *Rakete 3*; b) *Rakete 4*; c) *Fontäne 1*; d) *Fontäne 2*. Der blau hinterlegte Bereich veranschaulicht den Größtfehler der Einzelmessungen.

Die FTIR-Spektren der Feuerwerksemissionen sind insbesondere im Spektralbereich von  $3700 - 2700 \text{ cm}^{-1}$  vermutlich durch die überlagernden Absorptionsbanden verschiedener Hydratsalze (Abschnitt 3.4.4) hinsichtlich organischer Absorptionsmuster nicht auswertbar. Diese Annahme wird gestützt durch eine ausgeprägte Wasserbande ( $\delta \text{ H}_2\text{O}$ ) bei  $1650 \text{ cm}^{-1}$ . Eine eindeutige Auswertung organischer Absorptionsbanden ist bedingt durch die starke Signalüberlagerung auch im Bereich  $< 1800 \text{ cm}^{-1}$  nicht möglich. Potentielle Absorptionsbanden durch die Molekülgruppen der im Rahmen der AMS-Analyse diskutierten organischen Ester der Salpetersäure bei  $1660 - 1625 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}} \text{ NO}_2$ ),  $1285 - 1270 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}} \text{ NO}_2$ ) sowie  $800 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}} \text{ NO}$ ) (Pretsch et al. 2010) konnten hier aufgrund starker Interferenzen nicht eindeutig identifiziert werden. Auffällig sind jedoch die in Abbildung 44 (a und d) deutlich erkennbaren Absorptionsbanden bei  $2167 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2217 \text{ cm}^{-1}$  und  $2169 \text{ cm}^{-1}$ , die auf (Iso-)Nitrile, Diazo- oder Cyanatverbindungen zurückgeführt werden können (Pretsch et al. 2010) und eine Erklärung für den hohen Anteil N-haltiger Fragmentationen in den AMS-Massenspektren liefern. Diese Annahme wird gestützt durch das in den AMS-Massenspektren auftretende Fragmentation mit der Summenformel  $\text{CNHO}^+$  ( $m/z$  43), das bei der Fragmentierung kurzkettiger aliphatischer Cyanate durch die Spaltung der C-O-Bindung mit anschließender Wasserstoffumlagerung auftreten kann (Pretsch et al. 2010). Das Vorliegen möglicher (Iso-)Thiocyanatverbindungen wurde basierend auf den AMS-Massenspektren ausgeschlossen. Vergleichbare Absorptionsbanden treten in den FTIR-Spektren der anderen Feuerwerkskörper trotz ähnlicher AMS-Massenspektren jedoch nicht auf, was unter Umständen auf einen Verlust dieser Substanzen während der Probenlagerung in Folge ihrer hohen Reaktivität zurückzuführen ist.

### 5.2.3.3 Größenverteilungen der erzeugten Aerosolpartikel

Die Größenverteilung der beim Abbrand der unterschiedlichen Feuerwerkskörper freigesetzten Aerosolpartikel ist durch eine Verteilung mit mehreren Moden (25 nm, 150 – 200 nm, 2,5  $\mu\text{m}$ )

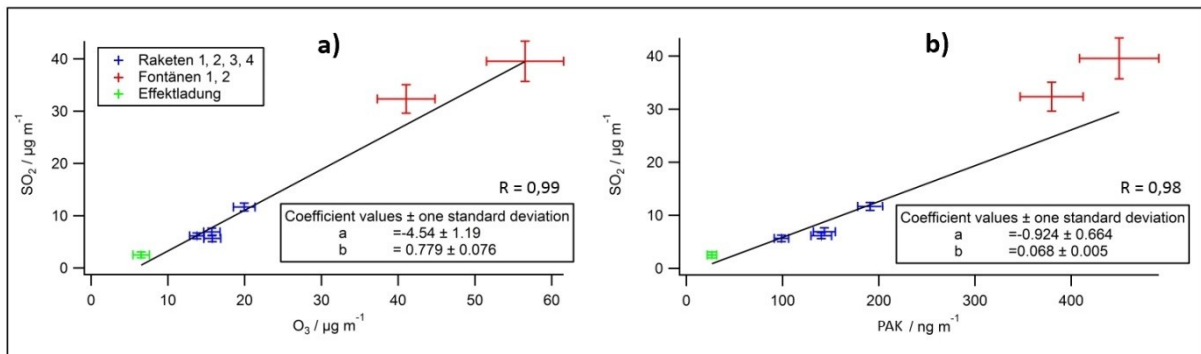
und einem Maximum im Partikelgrößenbereich  $100 \text{ nm} < d_p < 200 \text{ nm}$  gekennzeichnet (Abb. 45). Die für zwei Raketen und eine Fontäne bestimmten  $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$ -Verhältnisse mit Werten von  $71 \pm 18 \%$ ,  $73 \pm 15 \%$  bzw.  $96 \pm 4 \%$  zeigen, dass die Partikelemissionen von Feuerwerkskörpern bezogen auf ihre  $\text{PM}_{10}$ -Gesamtmasse durch Submikrometer-Partikel dominiert werden, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen in der wissenschaftlichen Literatur ist (Moreno et al. 2010).



**Abbildung 45:** Partikelgrößenverteilungen der Aerosolemissionen von Feuerwerkskörpern ohne Verwendung der Verdünnungseinheit im Vergleich zum Hintergrund. Die Unsicherheiten beschreiben die Wertebereiche der gemessenen größen aufgelösten Signale im jeweiligen Mittelungszeitraum (8 – 10 min).

#### 5.2.3.4 Spurengase

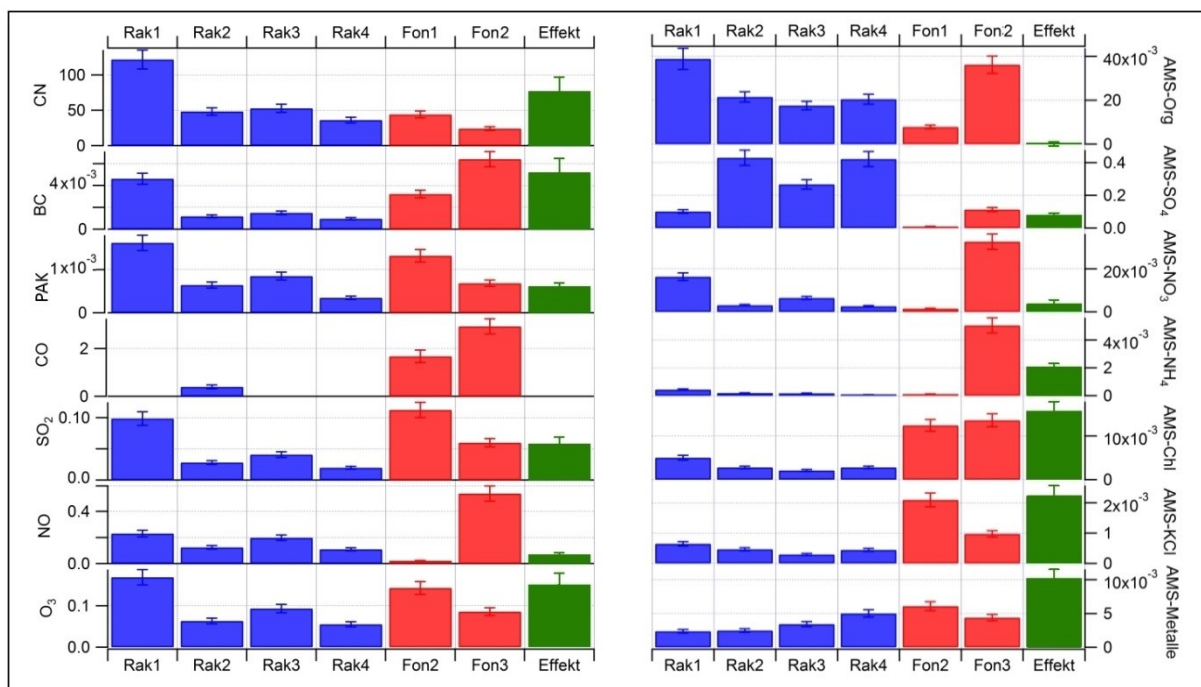
Neben Aerosolpartikeln emittieren Feuerwerkskörper beim Abbrennen ebenfalls eine komplexe Mischung von Spurengasen wie  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{SO}_x$  (Steinhauser und Klapötke et al. 2008). Während in der vorliegenden Studie die Gehalte an  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  in den Emissionswolken der untersuchten Feuerwerkskörper häufig nicht gegenüber dem Hintergrund erhöht waren, wurde in allen Fällen eine signifikante Freisetzung von  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{O}_3$  beobachtet. Dabei konnte eine gute Korrelation zwischen dem  $\text{SO}_2$ - und dem  $\text{O}_3$ -Gehalt ( $R = 0,99$ ) der Emissionswolke nachgewiesen werden (Abb. 46a). Während  $\text{SO}_2$  hauptsächlich aus der Verbrennung von Schwarzpulver stammt (Steinhauser und Klapötke 2008), sind die erhöhten Ozon-Emissionen auf die Dissoziation atmosphärischer Sauerstoffmoleküle und die anschließende Ozonbildungsreaktion in Folge der bei der thermischen Anregung der Metallverbindungen emittierten UV-Strahlung mit einer Wellenlänge  $\lambda < 240 \text{ nm}$  zurückzuführen (Attri et al. 2001). Attri et al. (2001) beobachteten einen linearen Zusammenhang zwischen dem Gesamtgehalt an brennbarem Material eines Feuerwerkskörpers und der kumulativen Menge an gebildetem Ozon. Als Folge der Querempfindlichkeit des in der vorliegenden Studie verwendeten Ozon-Messmoduls gegenüber höhermolekularen aromatischen Kohlenwasserstoffen kann eine Interferenz durch koemittierte VOCs hier nicht ausgeschlossen werden. Des Weiteren korreliert die Konzentration der partikelgebundenen PAK signifikant mit den Massenkonzentrationen der Spurengase  $\text{SO}_2$  ( $R = 0,98$ ; Abb. 46b) und  $\text{O}_3$  ( $R = 0,98$ ).



**Abbildung 46:** Lineare Zusammenhänge der  $SO_2$ - und  $O_3$ - (a) sowie  $SO_2$ - und PAK-Konzentrationen (b) in den Emissionswolken der Feuerwerkskörper. Die Unsicherheiten wurden als Variation der Daten im Zeitraum  $15 \pm 2$  min nach Emissionsbeginn bestimmt.

### 5.2.3.5 Vergleich unterschiedlicher Feuerwerkskörper auf der Grundlage von Emissionsverhältnissen

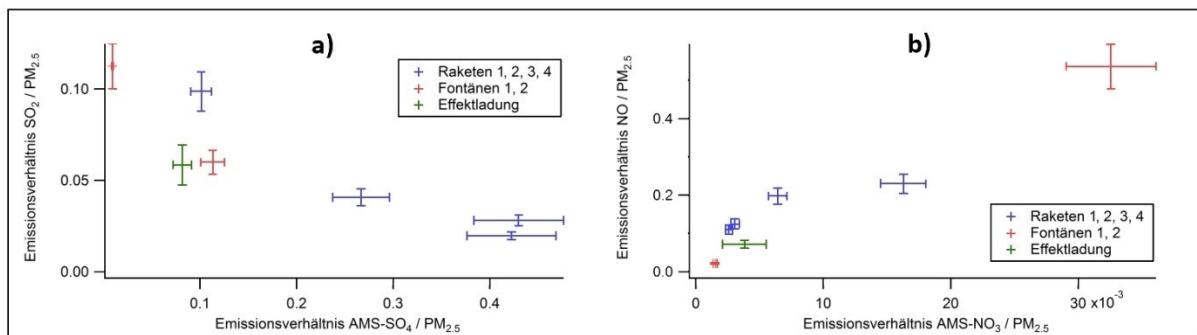
Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse der untersuchten Raketen und Fontänen wurden alle Messparameter auf die emittierte  $PM_{2,5}$ -Massenkonzentration des jeweiligen Feuerwerkskörpers normiert (Abb. 47).



**Abbildung 47:** Hintergrundkorrigierte Emissionsverhältnisse verschiedener Messgrößen (bezogen auf  $PM_{2,5}$ ) für die untersuchten Feuerwerkskörper. Alle Angaben in  $\mu\text{g m}^{-3} / \mu\text{g m}^{-3}$  (BC, PAK, CO,  $SO_2$ , NO,  $O_3$ , AMS-Spezies) bzw.  $\text{cm}^{-3} / \mu\text{g m}^{-3}$  (Partikelanzahl „CN“). Die Unsicherheiten wurden als Variation der Daten im Zeitraum  $15 \pm 2$  min nach Emissionsbeginn bestimmt.

Es wurde bereits gezeigt, dass die  $PM_{2,5}$ -Fraktion die  $PM_{10}$ -Fraktion bedingt durch den hohen Anteil kleiner Partikel mit  $d_p < 1 \mu\text{m}$  weitgehend repräsentativ abbildet. Die Berechnung der Partikelmassenkonzentration erfolgte unter der Annahme sphärischer Partikel und einer über den gesamten Größenbereich konstanten Dichte. Da die Bestimmung der Dichte auf Basis der AMS- und BC-Daten aufgrund der fehlenden Erfassung refraktärer Substanzen sowie der Unsicherheit der RIE-Werte nicht möglich war, wurde diese entsprechend der in der wissenschaftlichen Literatur beschriebenen Angaben über die wichtigsten Metalle sowie

anorganischen Verbindungen im Feuerwerksaerosol (Vecchi et al. 2008) mit einem Wert von  $2,9 \pm 0,3 \text{ g cm}^{-3}$  abgeschätzt. Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Calvo et al. (2013) ( $2,7 \text{ g cm}^{-3}$ ). Die größenabhängigen Partikelverluste im Einlasssystem wurden entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 3.2.2 für den Partikelgrößenbereich  $d_p < 2,5 \mu\text{m}$  korrigiert. Während die anorganischen Partikelmissionen der *Raketen 2, 3 und 4* vorrangig durch hohe Sulfat-Gehalte gekennzeichnet sind, zeigen die *Fontänen 1 und 2* erhöhte Emissionen chloridhaltiger Verbindungen. Generell konnten für die Emissionen der Feuerwerkskörper bei hohen  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen lediglich geringe  $\text{AMS-SO}_4$ -Gehalte nachgewiesen werden und umgekehrt (Abb. 48). Dieser komplementäre Prozess deutet auf die Freisetzung von gasförmigem  $\text{SO}_2$  durch die thermische Zersetzung partikelförmiger Sulfate hin. Die Bildung sekundärer Sulfate durch die photochemische Oxidation von  $\text{SO}_2$  wurde dagegen für die kurzen Untersuchungszeiträume als möglicher Prozess ausgeschlossen. Das Verhältnis partikelförmiger Sulfate zu gasförmigem  $\text{SO}_2$  nimmt tendenziell mit höherem Gesamt-S-Gehalt (berechnet aus  $\text{AMS-Sulfat}$  und  $\text{SO}_2$ ) der Emissionswolke zu. Dieser Effekt ist möglicherweise aber auch ein Artefakt der Quantifizierung der partikelförmigen Sulfate als Folge der bereits oben beschriebenen Problematik des unbekanntenen RIE-Wertes für  $\text{AMS-SO}_4$ .



**Abbildung 48:** a) Relation des Emissionsverhältnisses von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{PM}_{2,5}$  zum Emissionsverhältnis von  $\text{AMS-SO}_4$  zu  $\text{PM}_{2,5}$  (beide  $\mu\text{g m}^{-3} / \mu\text{g m}^{-3}$ ) für die untersuchten Feuerwerkskörper. b) Relation des Emissionsverhältnisses von  $\text{NO}$  zu  $\text{PM}_{2,5}$  zum Emissionsverhältnis von  $\text{AMS-NO}_3$  zu  $\text{PM}_{2,5}$  (beide  $\mu\text{g m}^{-3} / \mu\text{g m}^{-3}$ ) für die untersuchten Feuerwerkskörper. Die Unsicherheiten beschreiben die Variation der Daten im Zeitraum  $15 \pm 2 \text{ min}$  nach Emissionsbeginn.

Die Konzentrationen des Spurengases  $\text{NO}$  sowie der partikelförmigen Nitrate steigen demgegenüber in der Emissionswolke gleichermaßen an. Der relative Anteil von  $\text{AMS-NO}_3$  an der Masse des Gesamt-Stickstoffs (berechnet aus  $\text{AMS-NO}_3$  und  $\text{NO}$ ) ist in den Emissionswolken der jeweiligen Feuerwerkskörper mit einem Wert von  $5 \pm 2 \%$  annähernd gleich. In der vorliegenden Studie waren signifikante Emissionen von  $\text{CO}$  nur für das Abbrennen der beiden Fontänen sowie *Rakete 2*, nicht jedoch für die restlichen Raketen und die *Effektladung* nachweisbar. Auch ein Anstieg der  $\text{CO}_2$ -Konzentration durch den Abbrand der Feuerwerkskörper wurde nicht beobachtet. Eine ergänzende Messung ohne Verdünnungsstufe zeigt, dass die Emissionsverhältnisse für vergleichbare Raketen für  $\text{CO}/\text{PM}_{2,5}$  bei  $0,65 \pm 0,31 \mu\text{g m}^{-3} / \mu\text{g m}^{-3}$  und für  $\text{CO}_2/\text{PM}_{2,5}$  bei  $1,95 \pm 1,04 \mu\text{g m}^{-3} / \mu\text{g m}^{-3}$  liegen. Die *Effektladung* weist im Vergleich zur *Rakete 2* teilweise deutliche Unterschiede in ihren Emissionscharakteristika auf. Während der Anteil der organischen und schwefelhaltigen Aerosolpartikel sehr gering ist, zeigen sich relativ hohe Emissionsfaktoren für die chlorid- sowie metallhaltigen Partikelbestandteile. Wie bereits beschrieben sind diese Unterschiede vermutlich auf eine modifizierte pyrotechnische Reaktion aufgrund der Entfernung der Treibladung zurückzuführen.

#### 5.2.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorgestellten Ergebnisse der chemischen und physikalischen Untersuchung der Emissionen verschiedener handelsüblicher Feuerwerkskörper verdeutlichen, dass neben den Spurengasen  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{O}_3$  ebenfalls hohe Konzentrationen partikelförmiger Verbindungen auftreten. Dabei sind die freigesetzten Aerosolpartikel größtenteils durch Partikeldurchmesser  $d_p < 1 \mu\text{m}$  gekennzeichnet, was eine hohe atmosphärische Verweildauer sowie eine hohe Lungengängigkeit der Feuerwerksaerosolpartikel zur Folge hat. Grundsätzlich können kleinere Unterschiede in den Emissionscharakteristika verschiedener Arten von Feuerwerkskörpern beobachtet werden. Wie hier gezeigt wurde, ist der Nachweis einzelner Metallverbindungen in der Emissionswolke von Feuerwerksprodukten mittels AMS prinzipiell möglich. Jedoch ist davon auszugehen, dass ein Großteil der Metallverbindungen refraktär ist und im AMS kein auswertbares Signal liefert. Dies erklärt die große Diskrepanz der beschriebenen Befunde im Vergleich zu Ergebnissen in der wissenschaftlichen Literatur. Ein Nachweis der refraktären Substanzen ist daher nur durch den Einsatz komplementärer Messverfahren (z. B. ICP-MS) möglich. Weitere Limitierungen des AMS bei der Analyse von Feuerwerksaerosol betreffen sowohl die organischen (Interferenz von Carbonaten) als auch die anorganischen Partikelemissionen (Unkenntnis der substanzspezifischen RIE-Werte), was eine hohe Unsicherheit der Analyseergebnisse bedingt. Ein Vergleich der Ergebnisse der AMS-Analysen mit denen komplementärer Messmethoden wie etwa GC-MS und IC-MS könnte für die Untersuchung von Feuerwerksaerosol zu einem besseren Verständnis der analytischen Grenzen des AMS sowie zur Entwicklung geeigneter Auswertestrategien von AMS-Messungen beitragen. Ohne diese ist die quantitative Auswertung zukünftiger AMS-Massenspektren von Feuerwerksaerosolen kritisch zu hinterfragen.

### 5.3 Kläranlage – abwasserbürtige Aerosolpartikel

In Deutschland existieren über 10.000 Kläranlagen (Stand: 2013, Statistisches Bundesamt 2014) zur verfahrenstechnischen Behandlung von Abwasser<sup>34</sup>. Ihre Bedeutung für den Eintrag potentiell toxischer Xenobiotika in die aquatische Umwelt wurde bislang in zahlreichen Studien untersucht (z. B. Faber und Bierl 2012). Darüber hinaus stellen die typischerweise in besiedelten Gebieten ansässigen Kläranlagen auch eine Quelle für abwasserbürtige Gase sowie Aerosolpartikel in die Atmosphäre dar (Upadhyay et al. 2013).

#### 5.3.1 Forschungsstand

Neben einer Vielzahl an Pathogenen wie Viren, Bakterien, Pilzen, Protozoen und Helminthen (Sánchez-Monedero et al. 2008) werden auch potentiell toxische und reaktive Abwasserinhaltsstoffe durch die in der Kläranlage ablaufenden Prozesse in die Atmosphäre eingetragen (Lepri et al. 2000; Radke und Herrmann 2003). So zeigt Radke (2005), dass das für Menschen und Tiere typische exkretorische Abbauprodukt Coprostanol als Markersubstanz für kommunales Abwasser im Feinstaub der urbanen Atmosphäre nachgewiesen werden kann. Da die chemische Zusammensetzung und somit auch die Toxizität des kommunalen Abwassers u.a. in Abhängigkeit der dynamischen Abflussbedingungen stark variieren kann (Faber und Bierl 2012), ist generell davon auszugehen, dass auch die stoffliche Zusammensetzung der aus dem Abwasser freigesetzten Aerosolpartikel im Zeitverlauf variiert. Einen direkten Zusammenhang zwischen den Konzentrationen ausgewählter Abwasserinhaltsstoffe mit ihren Gehalten im Aerosol konnte bislang mit Ausnahme von Coprostanol jedoch nicht nachgewiesen werden (Beck und Radke 2006).

Abwasserbürtige Aerosolpartikel können prinzipiell durch verschiedene in einer Kläranlage ablaufende verfahrenstechnische Prozesse emittiert werden (Heinonen-Tanski et al. 2009; Radke 2005). Hierbei stellt die Belüftung des Belebungsbeckens in der biologischen Reinigungsstufe (Abb. 49) den wichtigsten Prozess für den Eintrag von Aerosolpartikeln in die Atmosphäre dar (Upadhyay et al. 2013; Sánchez-Monedero et al. 2008). Analog der Freisetzung von Meersalzpartikeln werden die abwasserbürtigen Partikel durch das Zerplatzen kleiner Luftbläschen im Belebungsbecken (*Bubble bursting*) in die Atmosphäre eingetragen. Dabei spielen vor allem die durch das *Bubble bursting* gebildeten Filmtröpfchen gegenüber den ebenfalls entstehenden Jettröpfchen eine bedeutende Rolle (Lewis und Schwartz 2004; Radke und Herrmann 2003), weshalb abwasserbürtige Aerosolpartikel in der Atmosphäre vorrangig hydrophobe unpolare sowie amphiphile organische Abwasserinhaltsstoffe, die sich im Oberflächenfilm des Abwassers anreichern, enthalten (Beck und Radke 2006; Radke 2005; Radke und Herrmann 2003). Die unter hohen Windgeschwindigkeiten mögliche Partikelfreisetzung durch die Abtrennung von Flüssigkeitstropfen (sog. *spume drops*) aus den Wellenkämmen, die im Zusammenhang mit der Bildung von Meersalzaerosol ebenfalls beschrieben wird (Lewis und Schwartz 2004), kann für die untersuchte Kläranlage als Partikelbildungsprozess ausgeschlossen

<sup>34</sup>

„Abwasser im Sinne dieses Gesetzes sind das durch häuslichen, gewerblichen, landwirtschaftlichen oder sonstigen Gebrauch in seinen Eigenschaften veränderte und das bei Trockenwetter damit zusammen abfließende Wasser (Schmutzwasser) sowie das von Niederschlägen aus dem Bereich von bebauten oder befestigten Flächen abfließende und gesammelte Wasser (Niederschlagswasser). Als Schmutzwasser gelten auch die aus Anlagen zum Behandeln, Lagern und Ablagern von Abfällen austretenden und gesammelten Flüssigkeiten.“ (AbwAG, §2, Abs. 1)

werden. Neben der eingesetzten Belüftungstechnik (Sánchez-Monedero et al. 2008) wird die Emission der Aerosolpartikel aus dem Abwasser auch von den vorherrschenden meteorologischen Bedingungen beeinflusst (Lepri et al. 2000). Die Belüftung des Abwassers stellt darüber hinaus durch die Verflüchtigung von VOCs insbesondere für Substanzen mit geringem Molekulargewicht und geringer Wasserlöslichkeit einen wichtigen Prozess zur Freisetzung von Gasen in die Atmosphäre dar (Weinberg et al. 2011). Dabei kommt den Gas- und Partikelemissionen der Kläranlagen aufgrund des nachgewiesenen negativen Effekts auf die Gesundheit von Klärwerksmitarbeitern sowie umliegenden Anwohnern eine besondere Bedeutung zu (Upadhyay et al. 2013).

Kläranlagen stellen im Gegensatz zu den anderen Emissionsquellen, die in der vorliegenden Studie untersucht wurden, eine kontinuierliche Quelle für partikelförmige Emissionen dar (Radke 2005; Sánchez-Monedero et al. 2008) und können aufgrund ihres hohen Verbreitungsgrads die regionale Luftqualität potentiell dauerhaft negativ beeinflussen. Die chemische Charakterisierung der Aerosolemissionen aus dem Bereich einer Kläranlage erfolgte bislang meist einzelsubstanzbezogen mittels filterbasierter offline Analysemethoden. Für einzelne organische Verbindungen (Coprostanol, Cholesterin) kalkulierten Radke und Herrmann (2003) für das von ihnen untersuchte Belüftungsbecken eine Emissionsrate von etwa  $7 \mu\text{g d}^{-1}$ . Aufgrund der für die meist verwendeten offline Analysemethoden integral über Zeiträume von mehreren Stunden gesammelten Filterproben kann der Einfluss weiterer Quellen insbesondere bei Windwechseln nicht ausgeschlossen werden, was zu teilweise widersprüchlichen Ergebnissen führt (Lepri et al. 2000; Radke und Herrmann 2003). Das Ziel der vorliegenden Studie war daher die chemische und physikalische Charakterisierung der Partikelemissionen aus dem Belüftungsbecken einer typischen deutschen kommunalen Kläranlage unter Verwendung moderner online Analyseverfahren, die eine Zuordnung der Daten zur Emissionsquelle bzw. zum Hintergrundaerosol ermöglichen. Zusätzlich zur Feldkampagne wurde auch eine Laboruntersuchung von kommunalem Abwasser zur Generierung von AMS- und FTIR-Referenzspektren durchgeführt.

### 5.3.2 Methodisches Vorgehen

Die Untersuchung möglicher Partikel- und Spurengasemissionen aus dem Belüftungsbecken einer typischen Abwasserreinigungsanlage wurde an einer kommunalen dreistufigen Kläranlage (Ausbaugröße: 48.000 EW<sup>35</sup>) einer deutschen Kleinstadt<sup>36</sup> im Zeitraum vom 22.04. bis 26.04.2013 durchgeführt. Die Auswahl der Kläranlage richtete sich nach ihrer sub-urbanen Lage. Auch lagen keine offensichtlichen Störquellen, die die Feldmessung durch ihre Emissionen negativ beeinflussen könnten, im Umfeld der Kläranlage. Die stationäre Messung erfolgte entsprechend der vorherrschenden Windrichtung an drei verschiedenen Standorten jeweils in direkter Nähe zum Belebungsbecken durch den Dacheinlass von MoLa in einer Höhe von etwa 4 m (Abb. 49). Die berechneten Partikelverluste im gesamten Einlasssystem lagen im Größenbereich  $d_p < 10 \mu\text{m}$  unter 10 % und sind daher weitgehend vernachlässigbar. Die Belüftung der aeroben Beckenabschnitte der biologischen Reinigungsstufe wird wie in vielen modernen deutschen Kläranlagen entsprechend des Sauerstoffbedarfs für die biologischen Abbauprozesse durch eine

<sup>35</sup> EW = Einwohnerwert

<sup>36</sup> Aus Gründen der Anonymitätswahrung werden Betreiber und Ort der Kläranlage hier nicht genannt.

groblasige Druckluftbelüftungsanlage realisiert und variiert im Zeitverlauf. Ein Auszug des Laborberichts einer vom Kläranlagenbetreiber durchgeführten Abwasseranalyse vom 25.04.2013 findet sich im Anhang (Anhang: Tab. A-2). Ergänzend wurden Tagesmischproben aus dem Kläranlagenzulauf und -ablauf vom 12.07.2013 einer dreistufigen Kläranlage einer deutschen Großstadt nach Filtration und Verdünnung mit Reinstwasser (1:10, v:v) im Labor zerstäubt und mittels AMS (W-Modus) zur Generierung eines typischen Massenspektrums abwasserbürtiger Aerosolpartikel analysiert. Die Massenspektren der Abwasserproben wurden vor der Auswertung um das Spektrum einer Reinstwasserprobe korrigiert. Ebenfalls wurden die unverdünnten Abwasserproben nach Zerstäubung auf Filterträgern gesammelt und mittels FTIR untersucht.



**Abbildung 49:** Standort des mobilen Aerosolforschungslabors zur Untersuchung der abwasserbürtigen Aerosolpartikel aus dem Belüftungsbecken einer kommunalen Kläranlage (links). Nahaufnahme der im Belüftungsbecken erzeugten Blasen mit anschließendem *Bubble bursting* (rechts). (Fotos: P. Faber)

### 5.3.3 Ergebnisse der Laborstudie: Charakterisierung abwasserbürtiger Aerosolpartikel

Dieses Unterkapitel behandelt die Ergebnisse der chemischen Charakterisierung abwasserbürtiger Aerosolpartikel aus Rohabwasser bzw. gereinigtem Abwasser einer deutschen kommunalen Kläranlage mittels AMS und ATR-FTIR-Spektroskopie.

#### 5.3.3.1 Chemische Charakterisierung abwasserbürtiger Aerosolpartikel: Ein Vergleich von Rohabwasser und gereinigtem Abwasser

Die AMS-Organik-Massenspektren der beiden Abwasserproben aus dem Zu- und Ablauf<sup>37</sup> der Kläranlage zeigen ähnlich wie die Organik-Massenspektren der Feuerwerkskörper (Unterkapitel 5.2) unrealistisch überhöhte Signale für  $m/z$  44 sowie für die entsprechend der Standard-Fragmentierungstabelle daraus berechneten Beiträge zu anderen Massenlinien und  $m/z$  12. Auch hier sind vermutlich Interferenzen durch im Abwasser enthaltene (Hydrogen-)Carbonatverbindungen für diese Störung verantwortlich. Das aus den W-Modus-Daten ermittelte relative Signalverhältnis von  $\text{CO}^+$  zu  $\text{CO}_2^+$  liegt mit Werten von  $10,3 \pm 0,1$  % (KA-Z) bzw.  $7,1 \pm 0,1$  % (KA-A) unter Berücksichtigung der Unsicherheiten im gleichen Bereich wie die Werte der Referenzmessung von  $\text{NaHCO}_3$  (Unterkapitel 5.2). Dieses Ergebnis wurde durch eine Auswertung der PToF-Daten (V-Modus) bestätigt. Vermutlich liegen unterschiedliche (Hydrogen-)Carbonat-

<sup>37</sup> Aus Gründen der besseren Lesbarkeit werden die beiden Proben nachfolgend mit KA-Z (Kläranlagen-Zulauf) und KA-A (Kläranlagen-Ablauf) gekennzeichnet.

verbindungen im Zu- und Ablauf der Kläranlage vor, was die signifikante Differenz zwischen den Werten für KA-Z und KA-A erklären würde. Der Signalanteil der organischen Partikelbestandteile auf der Masselinie  $m/z$  39 konnte aufgrund der Überlagerung durch das Signal von  $^{39}\text{K}^+$  nicht ausgewertet werden. Im Vergleich zu dem in Unterkapitel 5.2 beschriebenen Ansatz zur Rekonstruktion der betroffenen Fragmentationen wurde hier ein anderer Ansatz gewählt, da die massenmäßig wichtigsten organischen Substanzen im Abwasser im Gegensatz zum Feuerwerksaerosol recht gut bekannt sind. Kommunales Abwasser enthält als gelöste organische Verbindungen (*engl. dissolved organic matter, DOC*) hauptsächlich die Aminosäuren Glycin, Alanin, Asparaginsäure und Glutaminsäure sowie das Monosaccharid Glucose (Brinkmann et al. 2004). Zwar treten diese Substanzen kaum frei, sondern stets komplex gebunden auf (Brinkmann et al. 2004), jedoch konnte bereits gezeigt werden, dass bei der Analyse von Proteinen und Kohlenhydraten mittels AMS in der Regel in den Massenspektren keine längeren Fragmente, sondern lediglich kleine stabile Bruchstücke der einzelnen enthaltenen Aminosäuren und Kohlenhydrate nachgewiesen werden können (Freutel 2009). Allerdings zeigen die Massenspektren der höhermolekularen Verbindungen in Folge einer stärkeren Oxidation auf dem Verdampfer des AMS im Vergleich zu denen der Einzelsubstanzen höhere relative Gehalte oxidierter Fragmentationen (Freutel 2009).

#### *Mathematische Rekonstruktion der interferierten organischen Fragmentationen*

Die Rekonstruktion der Signale der Fragmentationen  $\text{C}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{HO}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{CO}_2^+$  sowie des organischen Signalanteils der Masselinie  $m/z$  39 erfolgte über die Linearkombination verschiedener normierter AMS-Referenzspektren wichtiger Abwasserinhaltsstoffe. Ausgehend von den Angaben in Brinkmann et al. (2004) und Ma et al. (2001) wurden die Referenzspektren<sup>38</sup> Glutaminsäure, Glycin, Alanin, Glycogen (Schneider et al. 2011) sowie Huminsäure und Fulvinsäure (Alfarra 2004) berücksichtigt. Ebenfalls wurde aufgrund des hohen Bakterienanteils im Abwasser (Sánchez-Monedero et al. 2008) das Massenspektrum von Snomax® (Snomax LLC, USA) als Modellbakterium in die Linearkombination mit einbezogen. Freutel (2012) zeigte, dass die mittels AMS generierten Massenspektren unterschiedlicher Bakterienarten aufgrund einer auf molekularer Basis guten Übereinstimmung der chemischen Zusammensetzung eine hohe Ähnlichkeit aufweisen. Dabei erzeugt Snomax® im Vergleich zu anderen Bakterienarten einen größeren Anteil an Submikrometer-Partikeln und weist eine höhere Transmission im AMS auf. Aus diesem Grund wurde Snomax® (inaktivierte Fragmente des Bakterientyps *Pseudomonas syringae*) trotz fehlender Relevanz für das Auftreten im Abwasser als Modellbakterium verwendet. Eine ausführliche Beschreibung der chemischen Charakteristika von Snomax® auf Grundlage der AMS- und FTIR-Analyse findet sich in Unterabschnitt 5.3.3.2. Die Rekonstruktion wurde, da viele Referenzspektren nicht mit höherer Massenauflösung zur Verfügung stehen, anhand der UMR-Daten bis einschließlich  $m/z$  120 durchgeführt. Hierbei wurden aus den normierten Referenzspektren mittels Linearkombination durch Variation der Faktoranteile von 0 – 100 % mit einer Schrittweite von 1 % versucht, die gemessenen Massenspektren der Proben KA-Z und KA-A bestmöglich abzubilden. Hierzu wurden die von Interferenz betroffenen Massenspektren zuvor in den AMS-Spektren der beiden Abwasserproben entfernt. Als Gütekriterium der Linearkombination wurde die Summe der quadrierten Einzelresiduen der

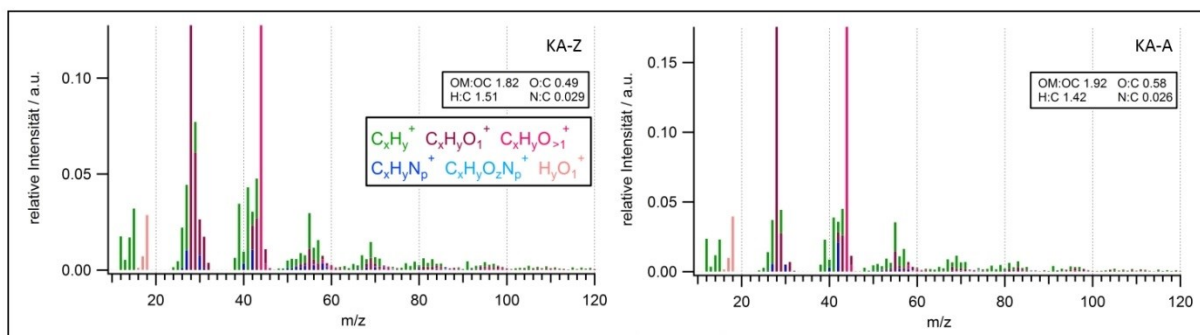
<sup>38</sup> Ulbrich, I.M./Lechner, M./Jimenez, J.L.: AMS Spectral Database. <http://cires.colorado.edu/jimenez-group/AMSsd/> (Stand: 19.12.2014). Siehe auch Ulbrich et al. (2009).

unterschiedlichen  $m/z$  herangezogen. Auf diese Weise konnte für das globale Minimum im Lösungsraum der relative Beitrag der Referenzspektren an der gemessenen Abwasserprobe approximiert werden (Tab. 13). Die Unsicherheit der gewählten Lösung wird durch die Variation der Faktoranteile für die zehn Kombinationen mit den geringsten Summen der quadrierten Einzelresiduen beschrieben.

**Tabelle 13:** Anteile der verschiedenen Referenzspektren an den rekombinierten AMS-Spektren der Proben KA-Z und KA-A für die gewählten Lösungen der mathematischen Linearkombination. Die Unsicherheit beschreibt die Variation (Standardabweichung) der Faktoranteile für die Kombinationen ( $n = 10$ ) mit den geringsten Summen der quadrierten Einzelresiduen.

Referenzspektrum	Linearkombination KA-Z	Linearkombination KA-A
	Anteil in %	Anteil in %
Snomax®	43 ± 2	34 ± 2
Glycogen	27 ± 1	8 ± 1
Huminsäuren	0	0
Fulvinsäuren	25 ± 1	50 ± 1
Alanin	4 ± 1	4 ± 1
Glutaminsäure	1 ± 1	4 ± 1
Glycin	0	0

Dabei ergaben sich für die gemessenen Massenspektren der Abwasserproben KA-Z ( $R = 0,98$ ) und KA-A ( $R = 0,95$ ) hohe Korrelationen mit den Linearkombinationen der jeweils ausgewählten Lösungen. Auf Basis der Ergebnisse der Linearkombination konnten schließlich auch die durch Interferenzen beeinflussten Fragmentationen aus den Referenzspektren rekonstruiert werden (Abb. 50). Die Fragmentationen  $O^+$ ,  $HO^+$ ,  $H_2O^+$  und  $CO^+$  wurden entsprechend der Standard-Fragmentierungstabelle aus dem rekonstruierten  $CO_2^+$ -Signal berechnet. Der organische Signalanteil der Masselinie  $m/z$  39 wurde auf Basis der Auswertung verschiedener hochaufgelöster AMS-Spektren diverser Emissionsquellen als  $C_3H_3^+$ -Fragmentation angenommen. Der Anteil der rekonstruierten Fragmentationen am Gesamt-Organik-Signal beträgt für KA-Z etwa 30 % und für KA-A etwa 39 %.

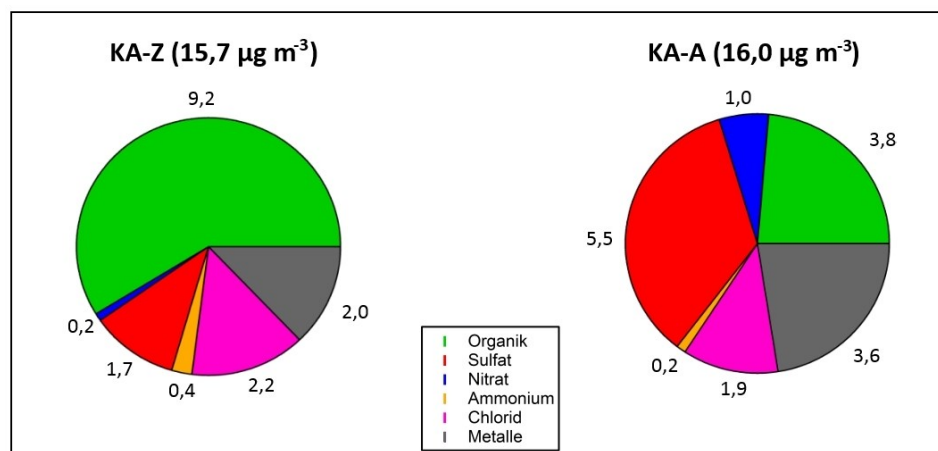


**Abbildung 50:** Mittlere nach Ionengruppen aufgelöste und AMS-Massenspektren der organischen Partikelbestandteile der Aerosolpartikel aus den Abwasserproben KA-Z und KA-A nach Korrektur der mit Carbonaten überlagerten Masselinien.

Die Anteile an Peptiden bzw. Aminosäuren und Kohlenhydraten an der Gesamt-Organik der vernebelten Abwasserproben wurden mit Hilfe der Methode der Markerpeaks (Schneider et al. 2011) bestimmt. Die Methode der Markerpeaks berücksichtigt hierfür die relativen Signalanteile der für diese Stoffgruppen charakteristischen Masselinien am Gesamtsignal für AMS-Organik. Für Peptide werden die Masselinien  $m/z$  30 ( $CH_4N^+$ ) und  $m/z$  42 ( $C_2H_4N^+$ ) herangezogen,

während Kohlenhydrate durch die Massenslinien  $m/z$  60 ( $C_2H_4O_2^+$ ),  $m/z$  61 ( $C_2H_5O_2^+$ ) und  $m/z$  73 ( $C_3H_5O_2^+$ ) abgebildet werden. Die Kalibrierfunktionen zur Berechnung der Anteile der Peptide und Kohlenhydrate an der Gesamt-Organik, die anhand von Referenzmassenspektren auf Basis der ganzen Massenslinien (UMR) bestimmt wurden, wurden der Literatur entnommen (Schneider et al. 2011). Die mit der Methode der Markerpeaks berechneten Anteile sind daher als obere Grenze zu verstehen, da teilweise mehrere Fragmentationen zu einer Massenslinie beitragen und die Marker- $m/z$  teilweise auch durch andere Substanzgruppen als Peptide und Kohlenhydrate gebildet werden (Schneider et al. 2011). In der vorliegenden Studie wurden statt der ganzen Massenslinien lediglich die charakteristischen Fragmentationen der Peptide und Kohlenhydrate berücksichtigt. Zur Abschätzung der Unsicherheit dieser Methode siehe Unterabschnitt 5.3.3.2.

Die hier mit Hilfe der Methode der Markerpeaks bestimmten Anteile an Aminosäuren bzw. Peptiden und Kohlenhydraten in den Abwasserproben liefert für die Proben KA-Z und KA-A einen Aminosäure-Anteil von  $21 \pm 5$  % bzw.  $31 \pm 7$  %, während der Anteil der Kohlenhydrate am Gesamtsignal der Organik mit Werten von  $5 \pm 2$  % bzw.  $4 \pm 2$  % sehr ähnlich ist. Trotz der berechneten unterschiedlichen Aminosäure-Gehalte ist das N:C-Verhältnis in beiden Proben annähernd gleich. Hingegen zeigen sich in der Ablaufprobe im Vergleich zur Probe KA-Z deutlich erhöhte O:C-Werte von 0,58 statt 0,49 sowie reduzierte H:C-Werte von 1,42 statt 1,51. Dies ist plausibel, da von einer Oxidation der organischen Abwasserinhaltsstoffe während der Passage durch die verschiedenen Reinigungsstufen der Kläranlage auszugehen ist. Da für die Untersuchung des Abwassers aus dem Zu- und Ablauf der kommunalen Kläranlage alle Test- und Messbedingungen konstant gehalten wurden, kann über die mittleren Massenkonzentrationen der verschiedenen Aerosolpartikelbestandteile direkt der Einfluss der Belastung des Abwassers aufgezeigt werden. Hierbei gilt die Annahme eines für beide Proben nahezu gleichen CE-Werts. Der Vergleich der beiden Abwasserproben verdeutlicht, dass der Organik-Gehalt der Ablaufprobe KA-A gegenüber der Probe KA-Z um etwa 58 % reduziert ist, was auf die Reinigungsleistung der Kläranlage zurückzuführen ist. Ebenfalls wurden die Gehalte an Ammonium und Chlorid in der Ablaufprobe vermindert. Die AMS-Spezies Sulfat und Nitrat zeigen hingegen einen deutlichen Anstieg ihrer Massenkonzentrationen um 230 % bzw. 540 % für die Probe KA-A im Vergleich zu KA-Z (Abb. 51).



**Abbildung 51:** Mittlere Massenkonzentrationen (Organik, Sulfat, Nitrat, Ammonium, Chlorid) bzw.  $NO_3$ -äquivalente Massenkonzentrationen (Metalle) der Aerosolpartikel aus den Abwasserproben KA-Z und KA-A. Alle Angaben in  $\mu g m^{-3}$ .

Die anorganischen AMS-Spezies dominieren die chemische Zusammensetzung der Aerosolpartikel der Probe KA-A. Die  $\text{NH}_4$ -Konzentrationen sind in beiden Proben im Vergleich zu denen der Spezies Nitrat, Sulfat und Chlorid sehr gering. Es ist folglich davon auszugehen, dass ein hoher Anteil der anorganischen Anionen als Metallverbindungen im Aerosol vorliegt.

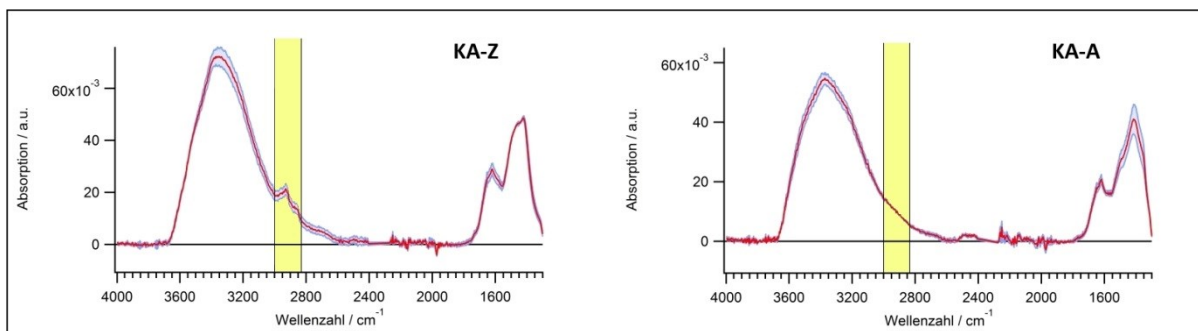
Das  $\text{NO}^+/\text{NO}_2^+$ -Signalverhältnis der AMS-Nitrat-Fragmente für die Proben KA-Z und KA-A beträgt 1,8 bzw. 12,6. Dies deutet auf die Präsenz leicht verdampfbarer Nitratverbindungen im Zulauf der Kläranlage hin. Hingegen muss für die Ablaufprobe KA-A von einer von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zumindest teilweise verschiedenen Nitratverbindung ausgegangen werden (Alfarra 2004), wodurch der hier verwendete RIE-Wert vermutlich nicht korrekt abgebildet und die tatsächlich vorliegende Nitratkonzentration in diesen Partikeln sogar unterschätzt wird. Die erhöhten Nitrat-Gehalte in der Probe KA-A können durch die mikrobielle Oxidation des aus organischen Verbindungen freigesetzten Ammoniums zu Nitrat (Nitrifizierung) und der anschließenden unter Umständen nicht vollständigen mikrobiellen Reduktion des Nitrats zu  $\text{N}_2$  (Denitrifizierung) erklärt werden. Einen ähnlichen Anstieg der Nitratkonzentration im Kläranlagenablauf im Vergleich zum -zulauf belegt die Laboranalyse der Wasserphase des Abwassers (Anhang: Tab. A-2).

Die Überprüfung des *closed/open*-Verhältnisses für die Fragmentionen  $\text{SO}^+$  und  $\text{SO}_2^+$  lieferte für die Proben KA-Z und KA-A Werte von 34 % bzw. 22 %, was als Hinweis auf das Vorliegen von im Vergleich zu Ammoniumsulfat schwerer verdampfbaren schwefelhaltigen Substanzen gewertet werden kann. Die im Vergleich zur Probe des Kläranlagenablaufs bessere Verdampfbarkeit der in der Probe KA-A enthaltenen Sulfate erklärt die im Aerosol der Ablaufprobe gemessenen erhöhten Sulfatkonzentration. Korrekterweise müssten die Sulfat-Spezies für den Zu- und Ablauf auf Basis unterschiedlicher RIE-Werte bestimmt werden, was die Kenntnis der dominierenden Sulfatverbindungen im Aerosol voraussetzt. Es ist davon auszugehen, dass die tatsächlichen Konzentrationen der Sulfate in den Aerosolproben des Abwassers über den hier dargestellten Werten liegen.

Im Aerosol der Abwasserproben finden sich Metallverbindungen. Aufgrund einer Sättigung des  $^{39}\text{K}^+$ -Signals und einer veränderten Peakform für das Fragmention  $^{41}\text{K}^+$  wird hier für Kalium auf eine quantitative Auswertung verzichtet. Die Fragmentionen  $^{23}\text{Na}^+$  (m/z 23),  $^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}^+$  (m/z 58),  $^{23}\text{Na}_2^{35}\text{Cl}^+$  (m/z 81) sowie  $^{39}\text{K}^{35}\text{Cl}^+$  (m/z 74) und  $^{39}\text{K}_2^{35}\text{Cl}^+$  (m/z 113) traten in den Partikeln der Probe KA-A im Vergleich zur Zulaufprobe mit höheren Absolutgehalten auf. Eine mögliche Ursache ist unter Umständen in einem veränderten CE-Wert der Probe KA-A im Vergleich zur Probe KA-Z zu sehen. Allerdings ist das Verhältnis von  $^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}^+$  zu  $^{39}\text{K}^{35}\text{Cl}^+$  im Ablauf (5,4) verglichen mit dem Zulauf (10,5) erhöht, was nicht allein durch einen veränderten CE-Wert erklärt werden kann. Auffällig ist ebenfalls, dass das Massenspektrum der Probe KA-A im Gegensatz zur Abwasserprobe des Kläranlagenzulaufs KA-Z deutliche  $\text{WO}_x\text{Cl}_y$ -Fragmente aufweist, die, wie in Unterabschnitt 4.1.2.7 gezeigt, insbesondere bei der Analyse schwer verdampfbarer chloridhaltiger Verbindungen auftreten. Eine mögliche Ursache hierfür ist in der Zugabe von Additiven in der chemischen Reinigungsstufe zu sehen. Hier finden u. a. Eisen- und Aluminiumchloride als Flockungs- und Koagulationsmittel zur Phosphatelimination ihren Gebrauch, wodurch die in der Probe KA-A erhöhten Signale der Metallchlorid-Fragmentionen erklärt werden können. Diese Annahme wird untermauert durch den Nachweis von  $\text{FeCl}_x^+$ -Fragmentationen in der Probe KA-A.

### Ergebnisse der ATR-FTIR-Spektroskopie

Die FTIR-Spektren der beiden Abwasserproben zeigen im Wellenzahlbereich  $3700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  eine breite Absorptionsbande. Ob diese auf organische Alkohole oder auf anorganische Hydratsalze zurückzuführen ist, kann auf Basis der FTIR-Spektren nicht sicher gesagt werden. Die für Hydratsalze ebenfalls typische Wasser-Bande bei  $1650 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) lässt sich aufgrund einer möglichen Überlagerung des breiten Absorptionsbereiches um  $1622 \text{ cm}^{-1}$  durch andere Substanzen nicht eindeutig bestimmen. Die mittels AMS in den Abwasserproben nachgewiesenen relativ hohen Gehalte an NaCl und KCl sowie der qualitative Nachweis von (Hydrogen-)Carbonatverbindungen legt jedoch die Vermutung der Anwesenheit weiterer anorganischer Salze, die im Abwasser als Hydrate vorliegen, nahe. Die Bande bei  $1622 \text{ cm}^{-1}$  könnte analog zum Vorgehen von Takahama et al. (2013) als Absorptionsbande primärer Amine ( $\delta \text{NH}_2$ ) gewertet werden, was den relativ hohen Gehalt der  $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_p^+$ -Fragmentionen in den AMS-Massenspektren erklären würde. Die für primäre Amine ebenfalls typischen Kontrollbanden ( $\nu_{\text{s,as}} \text{NH}_2$  bei  $\sim 3335 \text{ cm}^{-1}$ ) konnten hier jedoch nicht nachgewiesen werden. Takahama et al. (2013) verzichteten in ihrer Methode für die Identifizierung primärer Amine ebenfalls auf die Auswertung der Valenzschwingungen bei  $3335 \text{ cm}^{-1}$ , da ihre Signale oftmals relativ schwach ausgeprägt sind und von den Absorptionsbanden anderer Molekülgruppen überlagert sein können. Die Absorptionsbanden der Carbonate finden sich generell als breite Banden im Wellenzahlbereich  $1490 - 1410 \text{ cm}^{-1}$  (Coates 2000). Auch die beiden Abwasserproben zeigen in diesem Absorptionsbereich starke Signale, welche auf anorganische (Hydrogen-)Carbonatverbindungen, die ebenfalls in den AMS-Massenspektren detektiert wurden, zurückgeführt werden können. Eine eindeutige Auswertung der komplex überlagerten Absorptionsmuster ist nicht möglich.

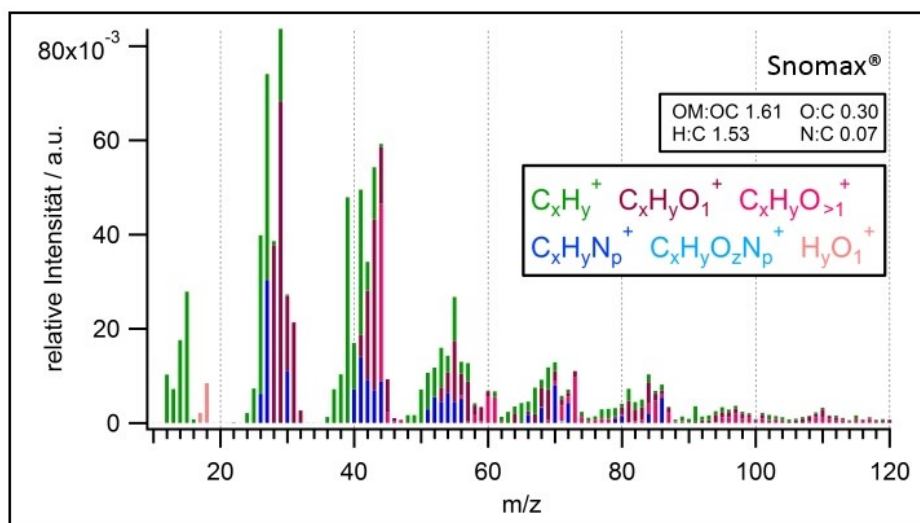


**Abbildung 52:** Mittlere FTIR-Absorptionsspektren der Abwasserproben KA-Z (links) und KA-A (rechts). Der blau hinterlegte Bereich veranschaulicht jeweils den Größtfehler der verschiedenen Messungen. Die gelb hinterlegten Bereiche markieren den Wellenzahlbereich, in dem die Absorptionen der  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Valenzschwingungen auftreten.

Der Vergleich der FTIR-Spektren der beiden Abwasserproben zeigt eine hohe Ähnlichkeit in ihren Absorptionsmustern, was auf ähnliche dominierende Molekülgruppen hindeutet. Auffällig ist, dass die Probe KA-A im Vergleich zu KA-Z deutlich reduzierte Signale aliphatischer Kohlenwasserstoffreste ( $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}_3$ -Gruppen) aufweist (Abb. 52, gelbe Bereiche). Dies ist plausibel, da viele langkettige Substanzen bereits in der Vorklä rung der Kläranlage mittels Öl- und Fettabscheidern zu einem hohen Anteil aus dem Abwasser entfernt werden und durch Oxidations- und Degradationsprozesse im Zuge der weiteren Kläranlagenpassage sukzessive reduziert werden.

### 5.3.3.2 Snomax® als Modellbakterium: Chemische Charakterisierung

Zur Untersuchung der chemischen Charakteristika von im Abwasser enthaltenen Bakterien wurde ein Referenzspektrum von Snomax® mittels HR-ToF-AMS im hochauflösenden W-Modus aufgenommen. Das Massenspektrum ist überwiegend organisch geprägt (> 90 %) und enthält des Weiteren 8 Gew.-% Sulfat. Nach Schneider et al. (2011) besteht die Trockenmasse von Bakterien typischerweise aus 55 % Proteinen und Aminosäuren, 24 % Nukleinsäuren, 10 % Kohlenhydraten, 7 % Lipiden und 5 % anorganischen Verbindungen und Spurenelementen. Das AMS-Massenspektrum von Snomax® weist entsprechend des hohen Anteils an Proteinen und Aminosäuren eine hohe relative Signalintensität N-haltiger Fragmentationen  $C_xH_yN_z^+$  auf, was sich in einem hohen N:C-Verhältnis von 0,07 widerspiegelt. Auch finden sich zahlreiche O-haltige Fragmente (O:C = 0,30), darunter die für Kohlenhydrate typischen Markerfragmente  $C_2H_4O_2^+$  (m/z 60),  $C_2H_5O_2^+$  (m/z 61) und  $C_3H_5O_2^+$  (m/z 73) (Abb. 53).



**Abbildung 53:** Mittleres nach Ionengruppen aufgelöstes AMS-Massenspektrum der organischen Snomax®-Aerosolpartikel.

Das von Freutel (2012) für das gleiche Modellbakterium beschriebene AMS-Spektrum weist gegenüber dem in dieser Studie dargestellten Massenspektrum signifikant höhere  $CO_2^+$ -Gehalte (m/z 44) auf. Um den Einfluss der Verdampfer-Temperatur auf das Massenspektrum als mögliche Ursache für die Abweichung der hier beschriebenen Ergebnisse zu den Angaben von Freutel (2012) zu überprüfen, wurde eine weitere Snomax®-Messung bei einer im Vergleich zur ersten Analyse höheren Verdampfer-Temperatur (800 °C statt 600 °C) durchgeführt. Die für die verschiedenen Messbedingungen beobachteten Massenspektren für Snomax® korrelieren sehr gut ( $R = 0,95$ ,  $n = 302$ ). Allerdings zeigt sich nach Differenzbildung der beiden auf das Gesamt-Organik-Signal normierten Massenspektren, dass das bei einer höheren Verdampfer-Temperatur aufgenommene Massenspektrum u. a. aufgrund der stärkeren Oxidation (O:C = 0,34 bei 800 °C statt 0,30 bei 600 °C) einen um etwa  $44 \pm 7$  % gegenüber der Messung bei 600 °C erhöhten relativen Anteil des Fragmentations  $CO_2^+$  aufweist. Die Beiträge der anderen ebenfalls zur Massenlinie 44 beitragenden Fragmentationen  $C_2H_4O^+$  und  $C_2H_6N^+$  sind hingegen annähernd unverändert ( $\pm 4$  %) und damit im untersuchten Temperaturbereich unabhängig von der Verdampfer-Temperatur. Während  $CO_2^+$  bei der Messung bei 600 °C einen Anteil von  $63,6 \pm 9,5$  % am Gesamtsignal der Massenlinie 44 ausmacht, liegt der Anteil bei einer Verdampfer-Temperatur von 800 °C bei  $70,6 \pm 10,6$  %. Ebenfalls ist bei einer höheren Temperatur des

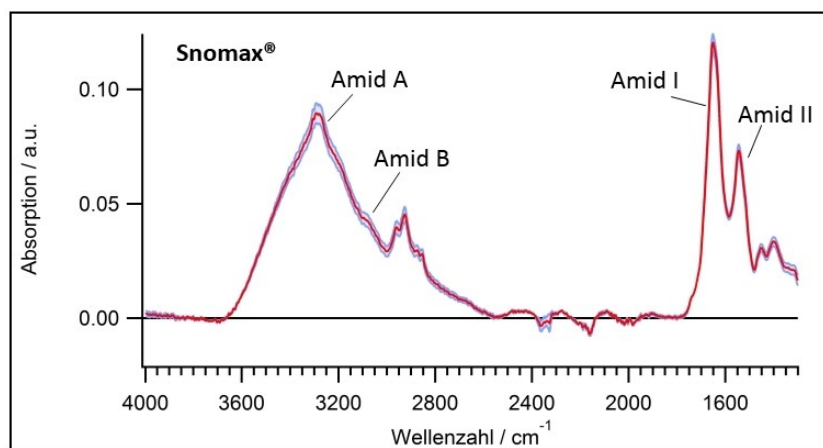
Verdampfers das Signal für  $C^+$  ( $m/z$  12) um etwa 106 % gegenüber der Messung bei 600 °C erhöht. Abweichungen in den Snomax<sup>®</sup>-Massenspektren in dieser Studie von den Angaben von Freutel (2012) können somit teilweise durch mögliche Unterschiede in den Messbedingungen erklärt werden. Zusätzlich können Unterschiede in den Ionentransmissionskurven für das hier verwendete HR-ToF-AMS im Vergleich zu dem von Freutel (2012) verwendeten C-ToF-AMS angenommen werden.

### Überprüfung der Markerpeak-Methode

Freutel (2012) forderte, die auf Basis von UMR-Daten entwickelte Methode der Markerpeaks (Unterabschnitt 5.3.3.1; Schneider et al. 2011) anhand von hochaufgelösten AMS-Massenspektren zu überprüfen. Entsprechend wurde hier am Beispiel von Snomax<sup>®</sup> der tatsächliche Anteil der Markerfragmentationen an den entsprechenden Massenlinien und somit die Unsicherheit der Methode quantifiziert. Die auf Grundlage des hochaufgelösten Massenspektrums für Snomax<sup>®</sup> mit Hilfe der Methode der Markerpeaks bestimmten Anteile der Aminosäuren und Kohlenhydrate an der Gesamt-Organik liegen bei  $24 \pm 6$  % bzw.  $24 \pm 9$  %. Der Fehler bei Verwendung der gesamten Massenlinien anstelle des spezifischen Fragmentions wurde für die Quantifizierung der Kohlenhydrate mit etwa  $24 \pm 17$  % berechnet, während insbesondere die Bestimmung des Gehalts an Aminosäuren mit einem Fehler von etwa  $24 \pm 67$  % durch eine große Unsicherheit behaftet ist. Die zu Freutel (2012) deutlichen Unterschiede in den mit Hilfe der Methode der Markerpeaks bestimmten prozentualen Gehalten an Proteinen bzw. Aminosäuren und Kohlenhydraten für das Modellbakterium Snomax<sup>®</sup> können nicht alleine auf die Unsicherheiten im Zuge der geringeren Massenauflösung des von Freutel (2012) verwendeten C-ToF-AMS erklärt werden. Zusätzlich sind ebenfalls abweichende Messbedingungen als mögliche Ursache einer veränderten Fragmentierung und somit eines veränderten Massenspektrums anzunehmen.

### Ergebnisse der ATR-FTIR-Spektroskopie

Das FTIR-Spektrum von Snomax<sup>®</sup> weist die für Bakterien typischen Absorptionsbanden auf (Abb. 54). Zwar können die relativen Intensitäten der Absorptionsbanden für unterschiedliche Bakterientypen und -stämmen abweichen, doch sind die FTIR-Spektren verschiedener Bakterien generell durch eine hohe Ähnlichkeit gekennzeichnet (Filip und Hermann 2001). Die Zellproteine können aufgrund einer Reihe von Amid-Banden detektiert werden (Filip und Hermann 2001).



**Abbildung 54:** Mittleres FTIR-Absorptionsspektrum von Snomax<sup>®</sup>. Der blau hinterlegte Bereich veranschaulicht jeweils den Größtfehler des Ensembles der Messungen.

Im vorliegenden Spektrum für Snomax® tritt neben der Amid A-Bande bei  $3283\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  NH) auch die Amid B-Bande bei  $3080\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  NH) in Erscheinung (Naumann 2000; Bozkurt et al. 2012), welche in Fermi-Resonanz, d. h. Schwingungskopplung mit der ersten Obertonschwingung der Amid II Bande bei ( $1546\text{ cm}^{-1}$ ) vorliegt (Filip und Hermann 2001). Filip und Hermann (2001) beschreiben ebenfalls eine Bande bei  $3300\text{ cm}^{-1}$  durch die  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingung ( $\nu$   $\text{NH}_2$ ) aufgrund der Adenin-, Guanin- und Cytosin-Strukturen der Nukleinsäuren. Während die Amid I-Bande bei  $1651\text{ cm}^{-1}$  auf die Valenzschwingung der C=O-Gruppe ( $\nu$  CO) sowie interferierende Absorptionen durch ( $\nu$  CN) und ( $\delta$  NH) zurückzuführen ist, wird die Amid II-Bande ( $1546\text{ cm}^{-1}$ ) durch überlagernde Absorptionen der CN-Valenz- und der CNH-Deformationsschwingung verursacht (Bozkurt et al. 2012). Im Bereich  $2960$  bis  $2855\text{ cm}^{-1}$  finden sich die symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen, die vor allem auf die aliphatischen Strukturen der Lipidmembranen der Bakterien (Filip und Hermann 2001), aber auch auf die aliphatischen Seitenketten der Proteine zurückzuführen sind (Naumann 2000). Ihre überlagernden Deformationsschwingungen sind bei einer Wellenzahl von etwa  $1454\text{ cm}^{-1}$  zu finden (Bozkurt et al. 2012). Des Weiteren kann die Absorption bei  $1742\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  CO) auf die Esterbindung der Phospholipide und Cholesterinester (Bozkurt et al. 2012) sowie auf die Nukleinsäuren der Bakterien zurückgeführt werden (Naumann 2000). Die Absorption der Carboxylatgruppe bei  $1402\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$   $\text{COO}^-$ ) zeigt die Präsenz von Fettsäuren und Aminosäuren.

Das hier gezeigte FTIR-Spektrum von Snomax® kann als charakteristisches Referenzspektrum für Bakterien zum Abgleich mit den Absorptionsspektren unbekannter Aerosolpartikelproben und somit zur Quellenidentifizierung genutzt werden.

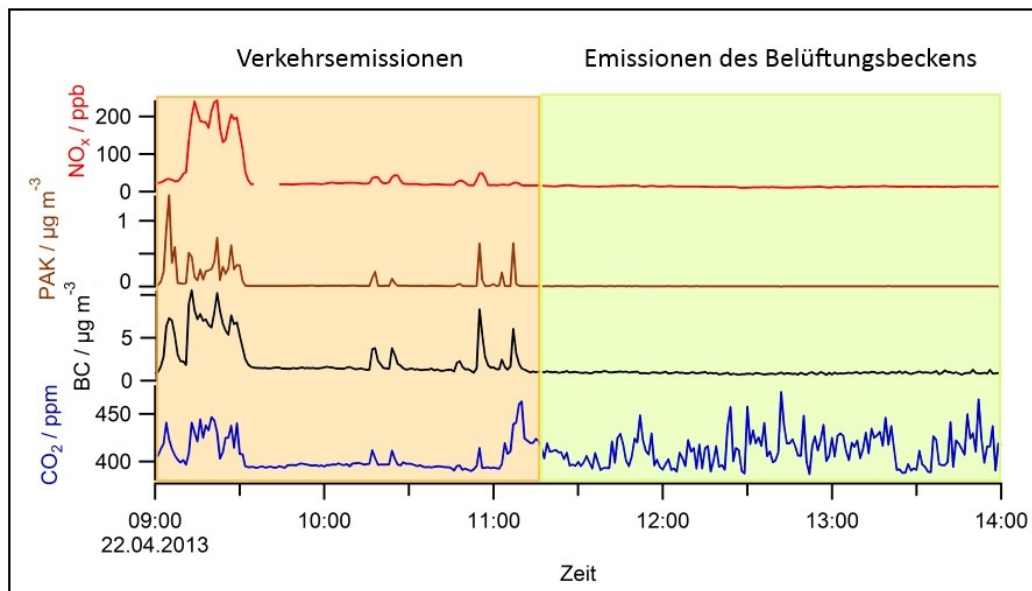
### **5.3.4 Ergebnisse der Feldstudie: Charakterisierung der Emissionen aus dem Belüftungsbecken einer kommunalen Kläranlage**

Aufgrund der unterschiedlichen Mittelungszeiten und Zeitauflösungen der verwendeten Messgeräte (Abschnitt 3.2.1) wurden hier zur weiteren Datenauswertung lediglich die über einen Zeitraum von je einer Minute gemittelten Messwerte betrachtet. Dieses Vorgehen ist jedoch problematisch, falls es im Mittelungszeitraum aufgrund von Windwechseln zu einer alternierenden Advektion von Emissionen der untersuchten Quelle und unbeeinflusstem Hintergrundaerosol kommt.

#### **5.3.4.1 Bestimmung der Emissionsbeiträge aus dem Belüftungsbecken der Kläranlage**

Die Zuordnung der Messdaten zur Quelle erfolgte mittels eines mathematischen Algorithmus auf Grundlage der Windrichtung, der Windgeschwindigkeit sowie einer gegenüber dem Hintergrundwert signifikant erhöhten  $\text{CO}_2$ -Konzentration oberhalb einer kritischen Schwelle von  $\Delta\text{CO}_2 = 20\text{ ppmv}$ , die dem 6-fachen Wert des Rauschens der  $\text{CO}_2$ -Basislinie entspricht. Gasförmiges  $\text{CO}_2$  entsteht in der Kläranlage zum einen durch die Respiration der aeroben Abwasserbakterien. Zum anderen wird  $\text{CO}_2$  als Degradationsprodukt aus der mikrobiellen Mineralisierung organischer Abwasserinhaltsstoffe gebildet und durch die Belüftung des Belebungsbeckens gemeinsam mit einer Vielzahl weiterer anorganischer und organischer Gase aus dem Abwasser in die Atmosphäre eingetragen.  $\text{CO}_2$  kann daher für die Identifizierung der kläranlagenspezifischen Emissionen herangezogen werden. Die gemessene Zeitreihe der  $\text{CO}_2$ -

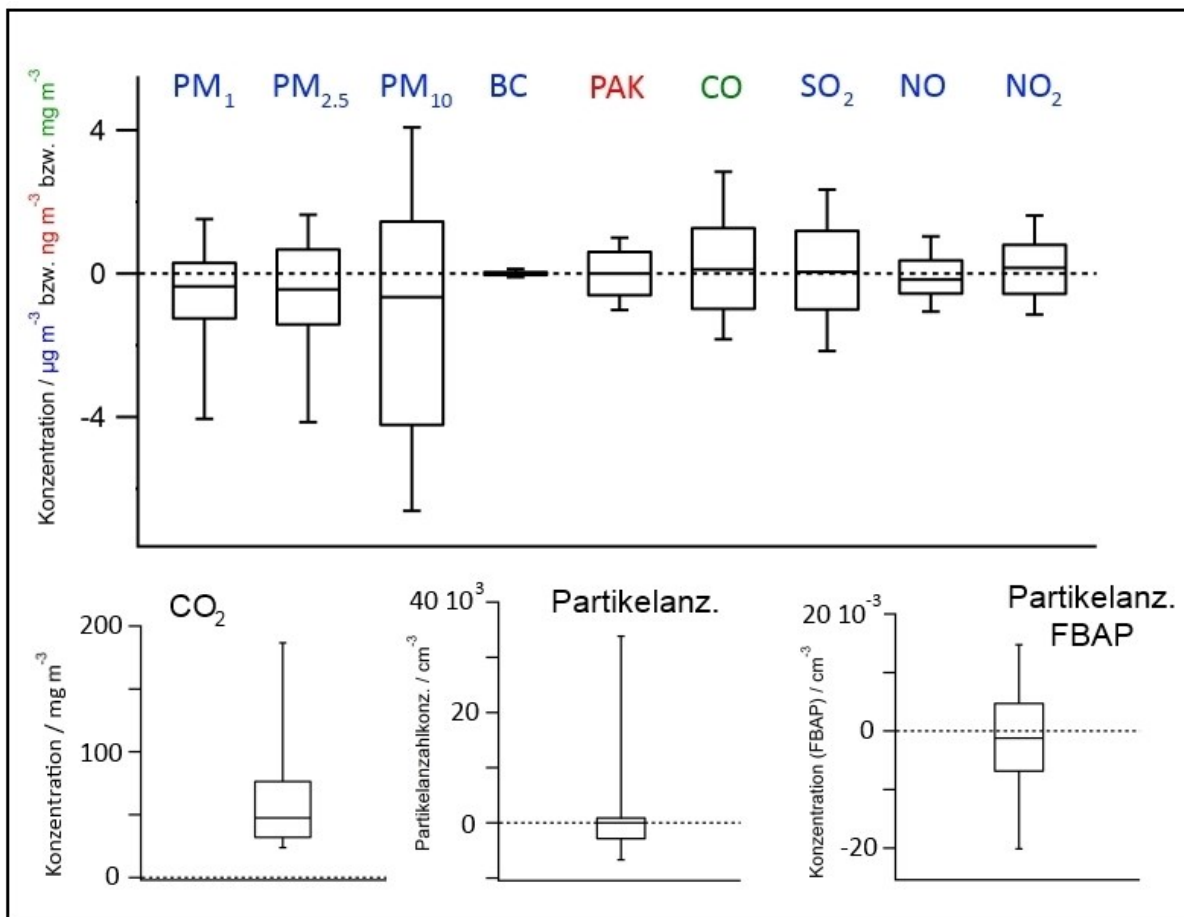
Konzentration ist neben einem variierenden Hintergrundwert, welcher nachts aufgrund des Absinkens der atmosphärischen Grenzschicht durch erhöhte Werte gekennzeichnet ist, durch deutliche Konzentrationsspitzen, die direkt auf die Emissionen der Kläranlage zurückgeführt werden konnten, charakterisiert. Lag die Windgeschwindigkeit  $< 0,2 \text{ m s}^{-1}$ , so wurden die Daten aufgrund der sich daraus ergebenden hohen Unsicherheit der Windrichtungszuordnung nicht berücksichtigt. Da die Windrichtung mit einer Zeitauflösung von 1 s aufgezeichnet wurde, ergab sich als weiteres Kriterium für die Zuordnung der Messdaten zur Kategorie „Quelle“, dass mindestens 83 % (50 s/60 s) der Windrichtungsdaten im Zeitraum von 1 Minute aus dem der Quelle zugeordnetem Windsektor stammen. Dieser konservative Ansatz zielt auf eine möglichst geringe Beeinflussung der Emissionsdaten der Kläranlage durch die Hintergrundwerte ab. Analog erfolgte die Bestimmung der Hintergrunddaten ( $\Delta\text{CO}_2 \leq 20 \text{ ppmv}$ , Windgeschwindigkeit  $> 0,2 \text{ m s}^{-1}$ , mindestens 83 % der Windrichtungsdaten nicht aus dem Windsektor des Belüftungsbeckens). Bei dieser Einteilung muss berücksichtigt werden, dass  $\text{CO}_2$  im urbanen Raum auch durch andere Quellen wie bspw. den Straßenverkehr emittiert wird, was zu einer falsch-positiven Zuordnung der Daten zur hier untersuchten Emissionsquelle „Kläranlage“ führen kann. Abbildung 55 zeigt sehr deutlich, dass die durch den Straßenverkehr bedingten Emissionen von  $\text{CO}_2$  ebenfalls durch einen Konzentrationsanstieg der koemittierten partikelgebundenen PAK, BC sowie des gasförmigen  $\text{NO}_x$  charakterisiert ist, während diese Substanzen weitgehend nicht aus dem Belüftungsbecken der Kläranlage freigesetzt werden. Als Kriterium zur Erstellung der Kontaminationsmaske wurde die Zeitreihe der partikelgebundenen PAK herangezogen. Lag die Konzentration über einem Wert von  $8 \text{ ng m}^{-3}$  (6-fache Standardabweichung der PAK-Basislinie), so wurde eine Kontamination der Daten durch die Emissionen des Straßenverkehrs angenommen. Die erhaltene Kontaminationsmaske wurde anschließend mit den Zeitreihen von BC und  $\text{NO}_x$  abgeglichen und gegebenenfalls korrigiert.



**Abbildung 55:** Einfluss von Verkehrsemissionen und Emissionen des Belüftungsbeckens der untersuchten Kläranlage auf die Messgrößen  $\text{CO}_2$ , BC, PAK und  $\text{NO}_x$ .

Die für die Dateneinteilung relevanten Schwellenwerte für  $\text{CO}_2$  und PAK wurden als 6-fache Standardabweichung des Rauschens der jeweiligen Konzentration in einem unkontaminierten Zeitraum ohne Emissionsbeitrag des Belüftungsbeckens berechnet. Zur weiteren Bestimmung

der um die Hintergrundkonzentrationen bereinigten Emissionsbeiträge aus dem Belüftungsbecken der Kläranlage wurden die gleitenden Mittelwerte ( $\pm 15$  min) der Hintergrundmessungen vom jeweiligen Wert der Quelle abgezogen. Hierbei wurden lediglich die unkontaminierten Daten verwendet. Die Beiträge des Belüftungsbeckens der Kläranlage zum Umgebungsaerosol sind in Abbildung 56 dargestellt.

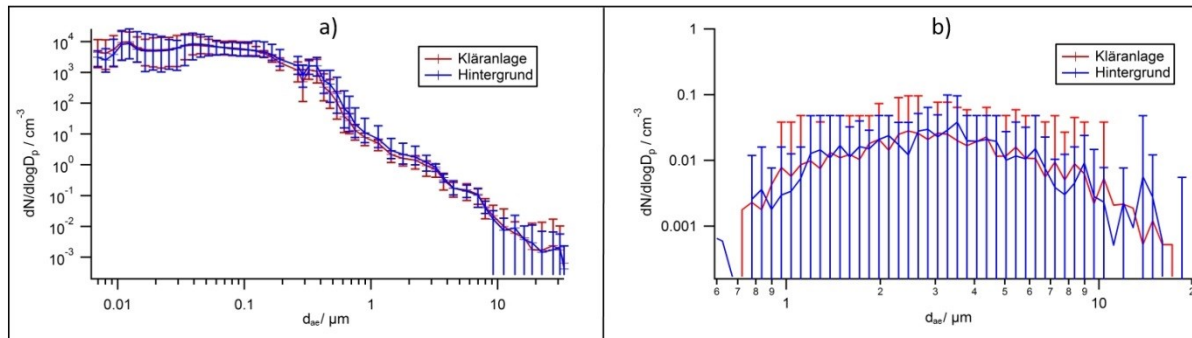


**Abbildung 56:** Konzentrationserhöhungen verschiedener Messparameter in der Umgebungsluft durch die Emissionen des Belüftungsbeckens einer kommunalen Kläranlage. Die Boxen kennzeichnen das untere Quartil (25%), den Median (50%) und das obere Quartil (75%). Die Whisker kennzeichnen das 10%-Quantil sowie das 90%-Quantil.

Wie in Abb. 56 dargestellt konnten für viele Messgrößen keine signifikanten Emissionen aus dem Belüftungsbecken der Kläranlage nachgewiesen werden. Lediglich die Konzentrationen für die Gaskomponente CO<sub>2</sub> weisen einen signifikant positiven Beitrag auf, da diese Messgröße zur Klassifizierung der Daten herangezogen wurde. Auch deutet die Partikelanzahlkonzentration auf temporär erhöhte Werte durch den Beitrag der Kläranlage hin, jedoch ist im Mittel kein signifikanter Beitrag zu erkennen. Alle weiteren Messparameter zeigen keine erhöhten Konzentrationen, die auf eine Freisetzung von Partikeln und Spurengasen aus dem Belüftungsbecken der untersuchten Kläranlage hindeuten würden. Zusätzlich wurde eine Tagesganganalyse der Emissionsverhältnisse der verschiedenen Messparameter durchgeführt, um mögliche tageszeitabhängige Emissionen nachzuweisen, die durch die Mittelung der Gesamtdaten verdeckt werden könnten. Die Ergebnisse der Tagesganganalyse bestätigten jedoch die bisher beschriebenen Resultate.

### 5.3.4.2 Größenverteilung der Aerosolpartikel

Der Nachweis einer signifikanten Partikelemission aus dem Belüftungsbecken der Kläranlage ist auch durch die Auswertung der Größenverteilungsmessungen hier nicht möglich (Abb. 57a). Radke und Herrmann (2003) beschreiben in der Volumengrößenverteilung auffällige Moden bei 0,17  $\mu\text{m}$  und 2,24  $\mu\text{m}$ , welche auf abwasserbürtige Aerosolpartikel zurückgeführt werden. Diese Beobachtungen konnten hier ebenfalls nicht bestätigt werden.



**Abbildung 57:** Mittlere Größenverteilung der gesamten Aerosolpartikel (a) sowie der FBAP (b) aus dem Windsektor des Belüftungsbeckens im Vergleich zum Hintergrundaerosol. Die Unsicherheiten beschreiben die 10%- bzw. 90%-Quantile der größenauflösenden Signale im jeweiligen Mittelungszeitraum.

Die Größenverteilung der FBAP (Abb. 57b) wie auch die Zeitreihe der Anzahlkonzentration der mittels UV-APS analysierten FBAP zeigen für die Daten aus dem Windsektor des Belüftungsbeckens keine signifikant erhöhten Werte gegenüber dem Hintergrund. Vielmehr wurde die Konzentration der FBAP durch einzelne unabhängige Ereignisse bestimmt, welche nicht auf die Kläranlagenprozesse zurückgeführt werden konnten. Die mittlere Anzahlgrößenverteilung der FBAP ist mit einem Maximum bei etwa 3  $\mu\text{m}$  in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Huffman et al. (2010) an einem vergleichbaren sub-urbanen Standort. Eine Emission biogener Aerosolpartikel aus dem Bereich der Kläranlage konnte somit nicht beobachtet werden.

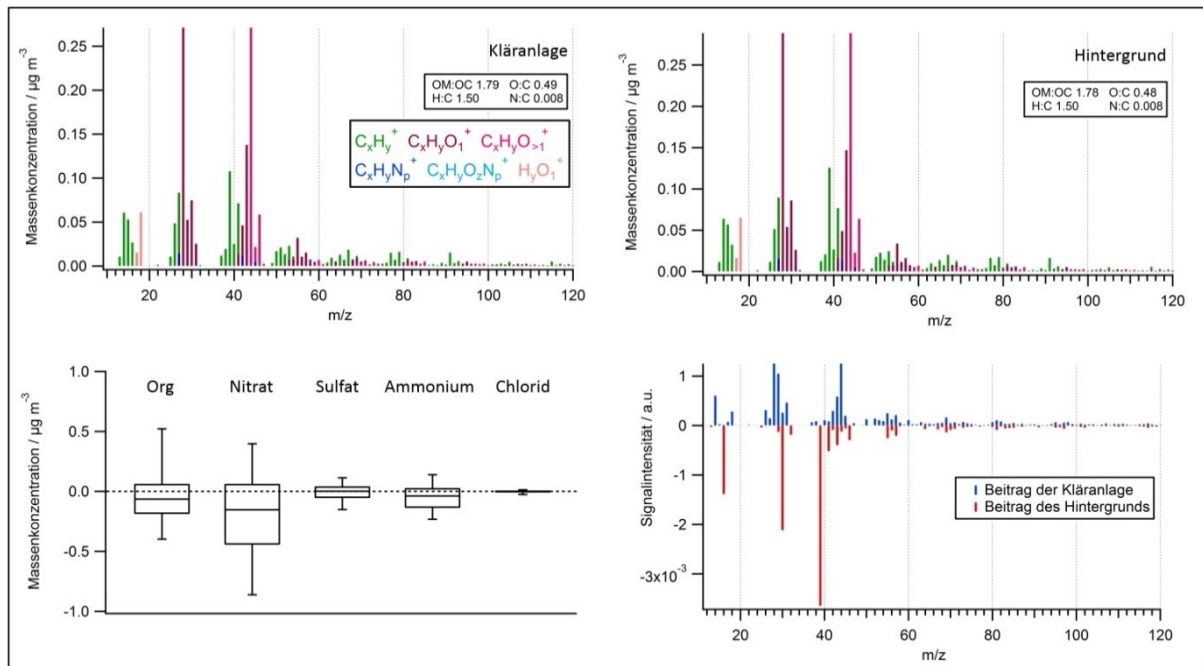
Da die Einteilung der Daten in *Quelle* und *Hintergrund* u. a. anhand der Windrichtung erfolgte, ist es bedingt durch die potentielle Anwesenheit weiterer unbekannter Quellen im jeweiligen Windsektor möglich, dass sich das Aerosol der Kategorie *Hintergrund* und der durch die möglichen Emissionen des Belüftungsbeckens veränderte Hintergrund der Kategorie *Quelle* unterscheiden, wodurch die Bestimmung der reinen hintergrundkorrigierten Emissionsdaten möglicherweise verfälscht wird. Aus diesem Grund wurde zusätzlich eine Vergleichsmessung windabwärts (Dauer der Messung: 61 min) sowie windaufwärts (Dauer der Messung: 42 min) des Belüftungsbeckens der Kläranlage durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Vergleichsmessung decken sich grundsätzlich mit den zuvor beschriebenen Resultaten. Es ist somit nicht von einer Änderung des Hintergrundaerosols in Abhängigkeit der lokalen Windrichtung auszugehen.

### 5.3.4.3 Chemische Charakterisierung der Aerosolpartikel

Nachfolgend werden die Ergebnisse der chemischen Analyse der Aerosolpartikel im Bereich des Belüftungsbeckens mittels Aerosolmassenspektrometrie und FTIR-Spektroskopie beschrieben.

### Ergebnisse der AMS-Messungen

Die relative chemische Zusammensetzung der Aerosolpartikel (NR-PM<sub>1</sub>) zeigt keine signifikanten Unterschiede für die Datenpunkte der Kategorien *Quelle* und *Hintergrund* (Abb. 58).



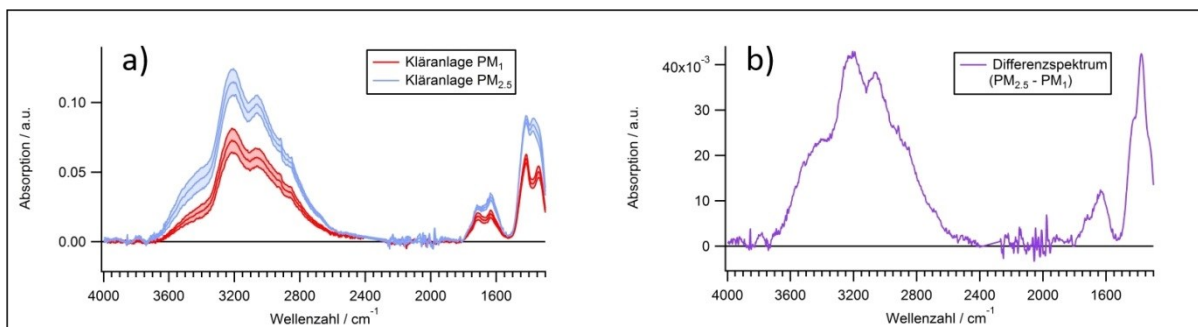
**Abbildung 58:** Mittlere nach Ionengruppen aufgelöste AMS-Massenspektren der organischen Partikelbestandteile der Aerosolpartikel aus dem Windsektor des Belüftungsbeckens (oben links) sowie des Hintergrunds (oben rechts). Gezeigt wird zusätzlich die Differenz der mittleren Massenkonzentrationen der AMS-Spezies für die Kategorien „Quelle“ und „Hintergrund“ (unten links) sowie das aus den normierten AMS-Spektren der organischen Partikelbestandteile der Kategorien „Quelle“ und „Hintergrund“ berechnete Differenzspektrum (unten rechts).

Auch in den PToF-Verteilungen sind innerhalb der Unsicherheiten keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Die Organik-Massenspektren für die Quelle und den Hintergrund weisen eine hohe Ähnlichkeit auf ( $R > 0,99$ ) und zeigen die für SV-OOA charakteristischen Massenlinien und Fragmentationen (Mohr et al. 2012). Allerdings ist das O:C-Verhältnis für das Quellen-Aerosol leicht erhöht (0,49 statt 0,48) und deutet auf eine stärkere Oxidation des beprobten Aerosols hin. Dies zeigt sich auch im Differenzspektrum der normierten gemittelten Organik-Massenspektren, das für die Emissionen der Kläranlage gegenüber dem Hintergrundaerosol erhöhte relative Signale der Fragmentationen  $\text{CO}^+$  ( $m/z$  28),  $\text{CHO}^+$  ( $m/z$  29) sowie  $\text{CO}_2^+$  ( $m/z$  44) aufweist. Demgegenüber ist das Hintergrundaerosol durch erhöhte relative Signale der Fragmentationen  $\text{CH}_4^+$  ( $m/z$  16),  $\text{CH}_2\text{O}^+$  ( $m/z$  30) und  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  ( $m/z$  39) gekennzeichnet. Der berechnete Beitrag der Kläranlage zur organischen Partikelfraktion korreliert mit den rekonstruierten Massenspektren der in den Labormessungen (Abschnitt 5.3.3) direkt zerstäubten Abwasserproben des Zulaufs ( $R = 0,90$ ) sowie des Ablaufs ( $R = 0,86$ ) recht gut. Der Anteil N-haltiger Fragmentationen, die in den Abwasserproben (Laborstudie) mit N:C-Verhältnissen von 0,029 (KA-Z) bzw. 0,026 (KA-A) gegenüber denen der Emissionen anderer typischer urbaner Quellen deutlich erhöht waren, ist im Differenzspektrum dagegen nicht sichtbar erhöht. Die Fragmentationen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NaCl}^+$ ,  $\text{Na}_2\text{Cl}^+$ ,  $\text{KCl}^+$ ,  $\text{K}_2\text{Cl}^+$  sowie  $\text{WO}_x\text{Cl}_y^+$  konnten im Differenzspektrum im Gegensatz zu den Massenspektren der direkt vernebelten Abwasserproben des Kläranlagenzulaufs und -ablaufs (Abschnitt 5.3.3) nicht nachgewiesen werden. Auch gibt es keine eindeutigen Anzeichen für (Hydrogen-)Carbonate in den

Aerosolpartikeln, da im Differenzspektrum neben dem Signal für  $\text{CO}_2^+$  ( $m/z$  44) keine signifikant erhöhten Signale für das Fragment  $\text{C}^+$  ( $m/z$  12) detektiert wurden.

### Ergebnisse der ATR-FTIR-Spektroskopie

Sofern überhaupt Partikelemissionen aus dem Belüftungsbecken der Kläranlage auftreten, ist ihr Beitrag zur Gesamtmassenkonzentration der Aerosolpartikel als sehr gering zu vermuten. Dies birgt für die FTIR-Analyse die Gefahr, dass potentielle Partikelbeiträge der Kläranlage zum Umgebungsaerosol durch die hohen Hintergrundwerte verdeckt werden. Daher erfolgte hier ein Vergleich der Absorptionssignale der Filterproben mit den typischen urbanen Hintergrundspektren in der wissenschaftlichen Literatur (Russell et al. 2011). Generell zeigt sich, dass die Absorptionssignale der  $\text{PM}_{2.5}$ -Filterproben über weite Wellenzahlbereiche qualitativ mit denen der  $\text{PM}_1$ -Filterproben übereinstimmen (Abb. 59a). Allerdings weist das Differenzspektrum ( $\text{PM}_{2.5} - \text{PM}_1$ ) im Wellenzahlbereich  $3700 - 3400 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu \text{ OH}$ ) sowie bei etwa  $1630 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta \text{ H}_2\text{O}$ ) deutliche Absorptionen auf (Abb. 59b). Diese können aufgrund der bereits in Abschnitt 3.4.4 dargestellten Ergebnisse auf das Vorliegen hydrathaltiger oder hygroskopischer anorganischer Substanzen zurückgeführt werden. Dies ist plausibel, da viele hygroskopische anorganische Verbindungen im troposphärischen Hintergrundaerosol mit Partikeldurchmessern  $d_p > 1 \mu\text{m}$  auftreten und daher in der  $\text{PM}_{2.5}$ -Filterprobe an Bedeutung gewinnen. Außerdem zeigen sich im Differenz-FTIR-Spektrum die für  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  typischen Absorptionsmuster mit deutlichen Banden im Bereich  $3400 - 2700 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu \text{ NH}$ ) und bei  $1420 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta \text{ NH}$ ). Das FTIR-Spektrum der  $\text{PM}_1$ -Filterprobe ist in der Lage der Absorptionsbanden sowie in den relativen Signalhöhen zueinander in guter Übereinstimmung mit den von Russell et al. (2011) beschriebenen Ergebnissen für urbanes Aerosol. Eine mögliche Emission IR-aktiver Substanzen aus dem Belüftungsbecken der Kläranlage kann auf Grundlage der FTIR-Daten nicht bestätigt werden. Bedingt durch die starke Interferenz durch  $\text{NH}_4^+$  sowie des Fehlens signifikanter Absorptionen durch die Emissionen der Kläranlage wurde an dieser Stelle auf eine weitere Auswertung der Filterproben verzichtet.



**Abbildung 59:** a) Mittlere FTIR-Absorptionsspektren der Aerosolpartikel ( $\text{PM}_1$  und  $\text{PM}_{2.5}$ ) aus dem Windsektor der Kläranlage und b) mittleres Differenzspektrum der in (a) gezeigten Absorptionen ( $\text{PM}_{2.5} - \text{PM}_1$ ). Die in Pastelltönen hinterlegten Bereiche veranschaulichen jeweils den Größtfehler der verschiedenen Messungen.

### 5.3.5 Zusammenfassung und Ausblick

Während der hier beschriebenen Feldmessungen neben dem Belüftungsbecken einer kommunalen Kläranlage wurde durch die Emissionen der Kläranlage eine Erhöhung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration von durchschnittlich  $72 \text{ mg m}^{-3}$  ( $Q_{0.1} = 24 \text{ mg m}^{-3}$ ;  $Q_{0.9} = 187 \text{ mg m}^{-3}$ )<sup>39</sup> gegenüber dem Hintergrundaerosol (Mittelwert:  $760 \text{ mg m}^{-3}$ ) beobachtet. Eine signifikante Emission von

<sup>39</sup> Die Angaben  $Q_{0.1}$  und  $Q_{0.9}$  kennzeichnen die Werte des 10%- bzw. 90%-Quantils.

Aerosolpartikeln sowie weiteren Spurengasen konnte hingegen nicht nachgewiesen werden. Dabei sind grobblasige Druckluftbelüftungsanlagen, wie sie in der untersuchten Kläranlage zum Einsatz kommen, gegenüber anderen Belüftungstechniken wie etwa kleinblasigen Diffusoren allgemein durch eine deutlich erhöhte Freisetzung von Aerosolpartikeln gekennzeichnet (Heinonen-Tanski et al. 2009; Radke und Herrmann 2003). Dies wurde jedoch mit dem gewählten Ansatz in der vorliegenden Studie nicht beobachtet. Ein Grund hierfür kann unter Umständen im gewählten Standort von MoLa in unmittelbarer Nähe zum Belüftungsbecken liegen. So könnten die durch die Belüftung des Abwassers erzeugten Tröpfchen an diesem Standort durch Partikeldurchmesser von deutlich über 10  $\mu\text{m}$  gekennzeichnet und daher von den in MoLa eingesetzten Messinstrumenten (vgl. Abschnitt 3.2.1) nicht erfasst worden sein. Eine Freisetzung von abwasserbürtigen Partikeln in die Atmosphäre kann daher trotz der vorliegenden Ergebnisse nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden. Auch berichten Upadhyay et al. (2013), dass die Gas- und Partikelemissionen aus dem Belüftungsbecken gegenüber dem städtischen Hintergrund bei Betrachtung von Summenparametern häufig nicht nachweisbar sind. Hingegen kann auf Basis einer Einzelsubstananalytik für abwasserspezifische Substanzen wie Coprostanol, die in Aerosolproben im Umfeld von Kläranlagen typischerweise mit Konzentrationen von wenigen  $\text{ng m}^{-3}$  vorliegen (Radke 2005), für einen weiten Partikelgrößenbereich eine signifikante Freisetzung von abwasserbürtigen Aerosolen bestätigt werden (Upadhyay et al. 2013). Weitere Untersuchungen in Abhängigkeit der eingesetzten Klärwerkstechnik sowie unter Verwendung alternativer Messaufbauten sind notwendig zur Verifizierung der gezeigten Ergebnisse.

Auch wenn in der vorliegenden Studie keine signifikanten Partikelemissionen aus dem Belüftungsbecken nachgewiesen werden konnten, ist die Kenntnis über die chemische Zusammensetzung abwasserbürtiger Aerosolpartikel dennoch wichtig, da diese bei Verwendung einer anderen Belüftungstechnik (Radke, Herrmann 2003), bei der Abwasserverregnung (Radke 2005) oder im Kontext von Kanalarbeiten oder Reinigungsarbeiten im Klärwerk von Bedeutung sein können. Generell ist darauf hinzuweisen, dass die chemische Zusammensetzung der in der Laborstudie aus der freien Wasserphase des Abwassers erzeugten Aerosolpartikel von den im Belüftungsbecken der Kläranlage erzeugten Partikel, welche hinsichtlich der Substanzen im Oberflächenfilm des Abwassers angereichert sind, abweichen kann.

Während hier aufgrund der direkten Nähe zur Kläranlage der Fokus der Untersuchung auf den direkt emittierten Primärpartikeln lag, beschreiben Weinberg et al. (2011) eine Dominanz der Freisetzung leichtflüchtiger organischer Substanzen gegenüber der Emission partikelgebundener organischer Abwasserinhaltsstoffe. Die mögliche Bildung von SOA aufgrund der aus dem Belüftungsbecken emittierten Vorläufergase ist bislang nicht untersucht.

## 5.4 Landwirtschaftliche Intensivtierhaltung

Dieses Unterkapitel fokussiert auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Emissionen – insbesondere der Submikrometer-Aerosolpartikel – in der Stallluft einer Intensiv-Legehennenhaltung mit besonderer Berücksichtigung der zeitlichen Emissionsdynamik. Die Ergebnisse der vorliegenden Studie sollen eine mögliche Abschätzung des Gefährdungspotentials der Emissionen aus der landwirtschaftlichen Legehennenhaltung ermöglichen.

### 5.4.1 Forschungsstand

Die partikel- und gasförmigen Emissionen aus der landwirtschaftlichen Intensivtierhaltung sind nicht nur als Innenraumbelastung für die Gefährdungsabschätzung gegenüber den Tieren und landwirtschaftlichen Arbeitern relevant, sondern sie werden durch die Entlüftung der Stallanlagen auch in die Atmosphäre eingetragen und können somit die Luftqualität auf lokaler bis regionaler Ebene negativ beeinflussen (Sorooshian et al. 2008; Lippmann 2011). Potentiell negative Effekte auf die menschliche Gesundheit sowie eine negative Beeinträchtigung des Ökosystems sind dabei nicht auszuschließen (Cambra-López et al. 2010). In den Ställen der Geflügelhaltung werden im Vergleich zur Schweine- und Rinderhaltung die höchsten PM-Massenkonzentrationen erreicht (Lippmann 2011; Cambra-López et al. 2010). Der in der Stallluft einer Legehennenhaltung befindliche Gesamtstaub, der sich mit einem Massenanteil von 40 – 85 % in der Fraktion  $PM_{10}$  und mit 25 – 30 Gew.-% in der Fraktion  $PM_{2.5}$  findet (Lippmann 2011; Cambra-López et al. 2010), setzt sich vorrangig aus Kot, Futterbestandteilen, Bestandteilen des Bodenbelags sowie Federfragmenten zusammen (Cambra-López et al. 2010). Neben anorganischen Bestandteilen (Lippmann 2011) ist der Gesamtstaub für Legehennenhaltungen vorrangig bis zu 90 Gew.-% durch organische Substanzen mit einem hohen Anteil an organisch gebundenem Stickstoff charakterisiert (Cambra-López et al. 2010). Die Luft in Ställen der Intensivtierhaltungen enthält einen hohen Anteil an Bioaerosolen wie Bakterien, Viren, Milben und Protozoen, welche beim Einatmen eine Gefahr der Infektion sowie eine toxische Reaktion auslösen können (Lippmann 2011). Während Bakterien vorrangig in der Fraktion  $PM_{2.5}$  zu finden sind, lassen sich Schimmelpilze v. a. in der Fraktion  $PM_{10}$  nachweisen (Lippmann 2011). Aufgrund der unterschiedlichen Aktivitätsphasen der Tiere zeigt sich grundsätzlich ein dynamisches Emissionsmuster mit ausgeprägten tageszeitabhängigen Strukturen (Cambra-López et al. 2010). Neben Aerosolpartikeln werden auch gasförmige Verbindungen wie VOCs,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $N_2O$  sowie  $CH_4$ , welche durch die Respiration der Hennen sowie den mikrobiellen Kotumsatz freigesetzt werden, in erhöhten Konzentrationen in der Stallluft nachgewiesen (Lippmann 2011). Damit stellt die landwirtschaftliche Viehhaltung ebenfalls eine wichtige Quelle für sekundär gebildete anorganische Substanzen (z. B.  $NH_4NO_3$ ) sowie SOA dar (Sorooshian et al. 2008; Cambra-López et al. 2010). Zwar regulieren gesetzliche Vorschriften die Emissionen von Feinstäuben aus landwirtschaftlichen Intensivtierhaltungsbetrieben, jedoch basieren diese weitgehend auf der alleinigen Betrachtung der Partikelmasse. Die für das Verhalten und die Reaktivität von Aerosolpartikeln wichtigen chemischen und physikalischen Eigenschaften finden hingegen bislang keine Berücksichtigung in der gesetzlichen Reglementierung. Sowohl die Emissionsbilanzen als auch die chemische Zusammensetzung der Submikrometer-Aerosolpartikel aus Intensivtierhaltungen sind weitgehend unbekannt (Cambra-López et al. 2010).

### 5.4.2 Methodisches Vorgehen

Die Untersuchung der Partikelemissionen in der Stallluft eines landwirtschaftlichen Intensivtierhaltungsbetriebs wurde im Zeitraum vom 12.08. – 14.08.2013 an einer Farm<sup>40</sup> für Legehennenhaltung durchgeführt (Abb. 60). Die Farm umfasst insgesamt 14 Ställe (65 m · 12 m) mit jeweils etwa 6.000 Hennen und 600 Hähnen. Jeder Stall besteht aus zwei spiegelbildlich aufgebauten und für Bodenhaltung ausgestatteten Halbställen mit mittig angelegten Legehennennestern, einer Kotgrube und einem zur Außenwand gerichteten Scharrbereich mit Holzspänen. Die Klimagestaltung in den Ställen erfolgt über ein Unterdrucklüftungssystem mit temperaturabhängiger Steuerung (Zielwert: 18 °C), wobei die zulässigen Minimal- und Maximalluftfrachten berücksichtigt werden. Hierbei wird die Abluft eines Stalls aktiv mittels Ventilatoren über einen der jeweils zentral angeordneten vier Abluftkamine in die Atmosphäre emittiert. Nach Aussage des Betreibers ist im Untersuchungszeitraum von einer weitgehend konstanten Luftaustauschrate auszugehen. Die Frischluft strömt durch 20 Lüftungseinlässe in den Seitenwänden der einzelnen Halbställe. Diese Frischlufteinlässe mit einer Größe von 0,3 m · 0,6 m befinden sich in einer Höhe von 1,25 m über dem Bodenniveau und sind im Abstand von etwa 3 m entlang der Außenwände der Halbställe angebracht. Die Temperatur und die relative Luftfeuchte im Stall zeigten im Zeitraum der Messung einen typischen Tagesgang mit Werten von  $17,4 \pm 4,0$  °C bzw.  $64 \pm 21$  %. Die Farm liegt in einer ländlich geprägten Gegend ohne großes Verkehrsaufkommen oder offensichtliche industrielle Beeinflussung im lokalen Anströmungsgebiet. Die Messung erfolgte durch den vorderen oberen Fronteinlass von MoLa durch einen mittig im Halbstall gelegenen Frischlufteinlass (Abb. 60). Eine direkte Messung der aus den einzelnen Kaminen austretenden Emissionen war mit MoLa aufgrund der hierfür notwendigen zusätzlichen Aufbauten nicht praktisch umsetzbar.



**Abbildung 60:** Standort des mobilen Messlabors zur Untersuchung der Emissionen im Stall eines Legehennenbetriebs (links). Durch die zentralen Abluftkamine werden die in der Stallluft vorherrschenden Aerosolpartikel in die Atmosphäre eingetragen (rechts). (Fotos: P. Faber)

Die Einlassleitung im Stall reichte mit einem Abstand von 1 m zur Außenwand in eine Höhe von etwa 2 m und befand sich über dem Übergang vom Scharrbereich zur Kotgrube. Die Partikelverluste im Einlasssystem aufgrund des besonderen Frontaufbaus (Anhang: Abb. A-3) zur Messung der Stallinnenluft wurden in einem anschließenden Laborversuch durch Vergleich des

<sup>40</sup> Aus Gründen der Anonymitätswahrung werden Betreiber und Ort des Legehennenbetriebes hier nicht genannt.

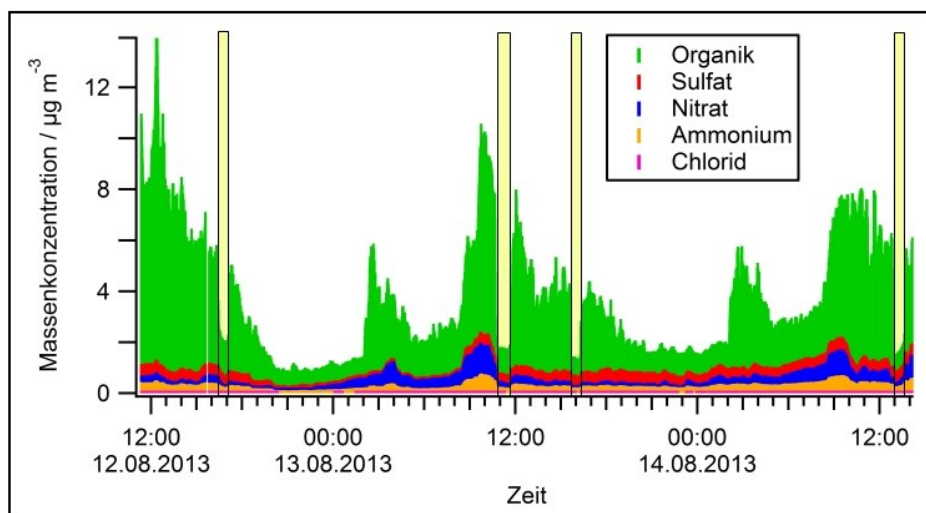
MoLa-OPC mit einem Referenz-OPC (Model 1.109, Grimm Aerosoltechnik, Deutschland), welcher in nächster Nähe zum Einlass der Probenahmeleitung platziert wurde, empirisch bestimmt. Der Cutoff ( $d_{50}$ ) des verwendeten Einlasssystems wurde auf diese Weise mit einem Partikeldurchmesser von 3 – 4  $\mu\text{m}$  bestimmt (Anhang: Abb. A-4). Zusätzlich wurden Messungen zur Analyse des Hintergrundaerosols unter Verwendung des Dacheinlasssystems in einer Höhe von etwa 4 m durchgeführt. Eine mögliche Kontamination der Hintergrundmessungen durch die Emissionen des Legehennenbetriebs wurde auf Grundlage der Windrichtung ausgeschlossen.

#### 5.4.3 Ergebnisse der Feldstudie: Charakterisierung der Partikel und Spurengase in der Stallluft einer Legehennenhaltung

Nachfolgend werden die Ergebnisse der physikalischen und chemischen Charakterisierung der Aerosolpartikel und Spurengase in der Stallluft einer Legehennenhaltung im Rahmen einer mehrtägigen Feldstudie beschrieben.

##### 5.4.3.1 Chemische Charakterisierung der Partikel in der Stallluft

Die Zeitreihen der Massenkonzentrationen der AMS-Spezies während der Feldmessungen sind in Abbildung 61 dargestellt. Die Massenkonzentrationen der organischen Aerosolbestandteile waren während der Analyse der Stallinnenluft im Vergleich zu den Messungen des Hintergrundaerosols (Abb. 61, gelb markierte Bereiche) erhöht, während die anorganischen AMS-Spezies keine signifikant erhöhten Konzentrationen in der Stallluft aufwiesen.

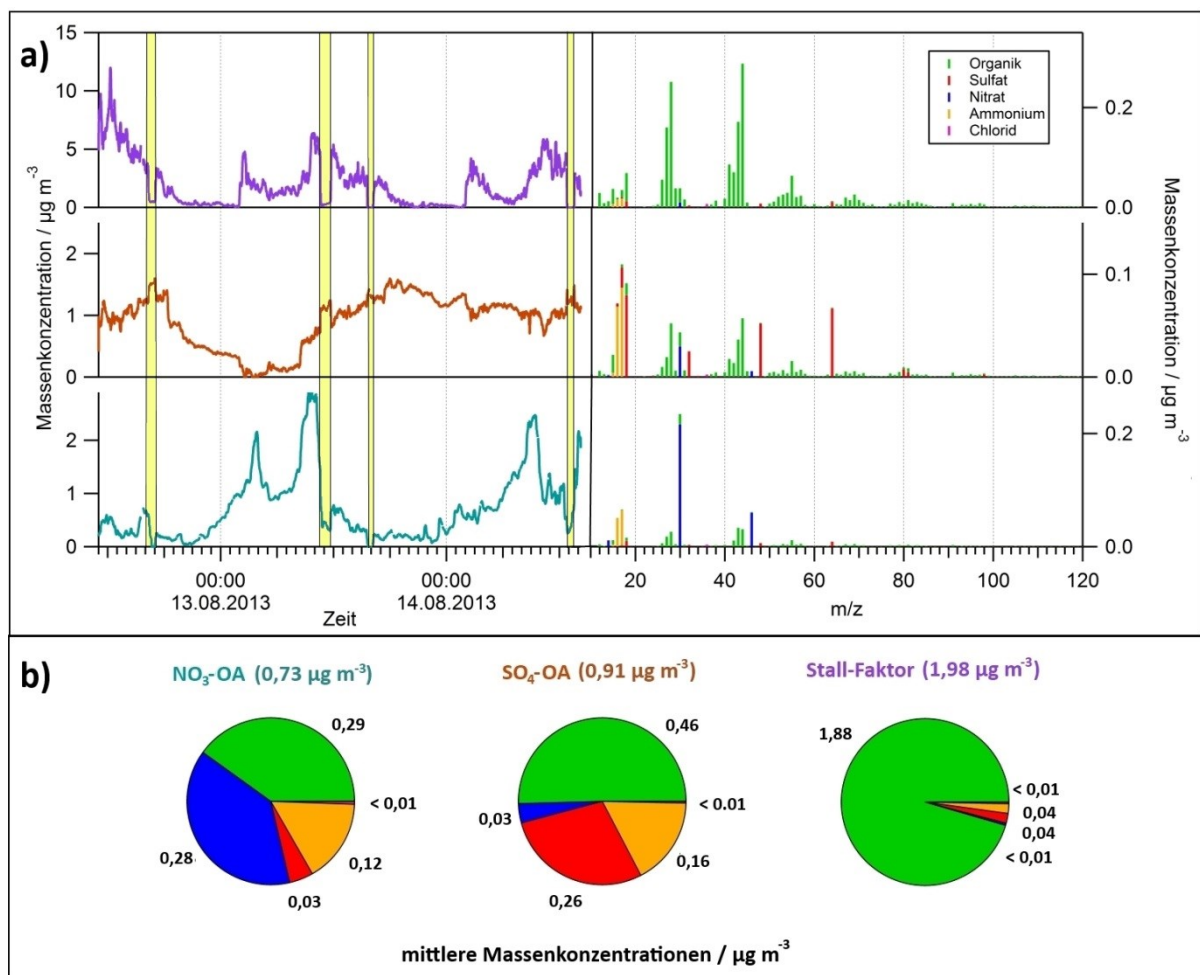


**Abbildung 61:** Zeitreihen der Massenkonzentrationen der AMS-Spezies während der Untersuchung der Aerosolpartikel im Stall eines Legehennenbetriebs. Die Zeitbereiche der Messungen der Außenluft („Hintergrund“) sind mit gelber Farbe markiert.

#### *Identifizierung des Emissionsbeitrags durch die Aktivitäten im Stall zur Gesamt-NR-PM<sub>1</sub>-Massenkonzentration mittels PMF*

Zur Abtrennung der Hintergrundaerosolpartikel von den durch die Aktivitäten im Stall erzeugten Partikeln, die gemeinsam die Zusammensetzung des Aerosols im Stall bestimmen, wurde als Grundlage zur Untersuchung des dynamischen Emissionsverhaltens eine PMF-Analyse durchgeführt (Abschnitt 3.3.4). Das organische Fragmentation  $\text{CHO}^+$  ( $m/z$  29) wurde aufgrund eines geringen SNR ebenso wie das Fragmentation  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  ( $m/z$  39) wegen der Signalüberlagerung

durch  $K^+$  ( $m/z$  39) von der PMF-Analyse ausgeschlossen. Zusätzlich zur organischen Aerosolfraction wurden die anorganischen AMS-Spezies in die PMF-Analyse mit einbezogen. Da nicht alle Fragmentationen der AMS-Spezies Nitrat, Sulfat, Ammonium und Chlorid für die PMF-Analyse berücksichtigt wurden, wurde analog dem Vorgehen von Sun et al. (2012) sichergestellt, dass die Auswahl der anorganischen Fragmentationen die jeweiligen AMS-Spezies möglichst repräsentativ abbildeten (Anhang: Abb. A-5). Die sich hieraus ergebende Unterschätzung der anorganischen AMS-Spezies wurde vor der Berechnung von Konzentrationszeitreihen sowie der Darstellung der Massenspektren nach erfolgter PMF-Analyse durch entsprechende Korrekturfaktoren berichtigt. Ebenso wurden die anorganischen Massenspektren der extrahierten PMF-Faktoren entsprechend der Standard-Fragmentierungstabelle hinsichtlich der in der PMF-Analyse nicht berücksichtigten Fragmentationen korrigiert. Zur weiteren Auswertung wurde die 3-Faktor-Lösung ( $f_{\text{Peak}} = 0$  und  $\text{seed} = 0$ ;  $Q/Q_{\text{expected}} = 3,26$ ) herangezogen, da diese Lösung eine sinnvolle Auftrennung der organischen Hintergrund- und Stallfaktoren zeigte (Abb. 62).



**Abbildung 62:** a) Zeitreihen der Massenkonzentrationen und Massenspektren der gewählten PMF-Faktoren (von oben: Stall-Faktor,  $\text{SO}_4\text{-OA}$ ,  $\text{NO}_3\text{-OA}$ ) für die Untersuchung der Emissionen im Stall eines Legehennenbetriebs. Die gelb hinterlegten Bereiche kennzeichnen die Hintergrundmessungen der Außenluft. b) Ebenfalls ist die mittlere chemische Zusammensetzung der verschiedenen PMF-Faktoren dargestellt.

Die Unsicherheit der Ergebnisse der PMF-Analyse wurde für die physikalisch sinnvoll interpretierbaren Lösungen ( $f_{\text{Peak}}$ : -1 bis 1;  $\text{seed}$ : 0 bis 50) bestimmt. Die durch die verschiedenen Faktorrotationen bedingten Unsicherheiten waren  $< 9\%$  (Zeitreihen) bzw.  $< 8\%$

(Massenspektren). Die Unsicherheiten aufgrund der Variation des Startwertes des PMF-Algorithmus waren für die verschiedenen Faktoren mit Werten  $< 1\%$  für die Zeitreihen und Massenspektren vergleichsweise gering.

#### *Hintergrundfaktoren: SO<sub>4</sub>-OA und NO<sub>3</sub>-OA*

Es wurden zwei Faktoren identifiziert, welche gemeinsam den größten Teil des Hintergrundaerosols darstellen. Der SO<sub>4</sub>-OA Faktor enthält mit 78,7 % den dominanten Anteil des Gesamtsignals für Sulfat, wobei die chemische Zusammensetzung dieses Faktors maßgeblich durch Organik (50,5 %) geprägt ist. Der Massenanteil an Nitrat und Chlorid ist mit  $< 5\%$  hingegen vernachlässigbar. Der organische Anteil dieses Faktors ist durch einen hohen Oxidationsgrad (O:C = 0,47; H:C = 1,45) mit einem dominanten Signal der Massenlinie m/z 44 (CO<sub>2</sub><sup>+</sup>) gekennzeichnet. Der Tagesgang des SO<sub>4</sub>-OA-Faktors ist lediglich schwach ausgeprägt mit einem Maximum in den Nachmittagsstunden zwischen 16 – 19 Uhr. Der SO<sub>4</sub>-OA-Faktor kann als stark gealtertes sekundäres Aerosol interpretiert werden, das durch regionalen Transport der Luftmasse herantransportiert wurde (Sun et al. 2012).

Der NO<sub>3</sub>-OA-Faktor enthält mit 86 % den Hauptanteil der im Stall gemessenen Massenkonzentration an Nitrat. Das NO<sup>+</sup>/NO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Verhältnis liegt mit 3,6 nahe an dem für Ammoniumnitrat typischen Wert (Unterkapitel 5.2). Der mit diesem Faktor assoziierte Organik-Anteil ist im Vergleich zum SO<sub>4</sub>-OA-Faktor durch einen geringeren Oxidationsgrad gekennzeichnet (O:C = 0,43; H:C = 1,55). Analog zu dem von Sun et al. (2012) beschriebenen NO<sub>3</sub>-OA-Faktor weist der in dieser Studie identifizierte NO<sub>3</sub>-OA-Faktor im Tagesgang nachts und in den frühen Morgenstunden tendenziell erhöhte Konzentrationen auf.

Es konnte auch bei Berücksichtigung von PMF-Lösungen mit einer höheren Anzahl an Lösungsfaktoren kein HOA-Faktor extrahiert werden. Dies ist plausibel, da die Hintergrundkonzentrationen des organischen Aerosols (PM<sub>1</sub>) während der Messkampagne sehr niedrig waren und es in unmittelbarer Nähe zum Messstandort aufgrund der ländlichen Lage keine größeren Emissionsquellen für HOA gab. Dies wird bestätigt durch die sehr geringen Konzentrationen der für Verkehrsemissionen typischen Markersubstanzen NO ( $2 \pm 2 \mu\text{g m}^{-3}$ ), BC ( $0,3 \pm 0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ ) und partikelgebundene PAK ( $2 \pm 1 \text{ng m}^{-3}$ ).

#### *Chemische Beschreibung und Validierung des Stall-Faktors*

Der dritte Faktor der gewählten PMF-Lösung repräsentiert die Emissionen in der Stallluft und wird daher nachfolgend als *Stall-Faktor* bezeichnet. Der *Stall-Faktor* wird durch organische Partikelbestandteile dominiert (94,4 %) und weist lediglich einen geringen Massenanteil anorganischer Komponenten auf. Der *Stall-Faktor* repräsentiert im Mittel 71,6 % des Gesamt-Organik-Signals und dominiert deutlich gegenüber den organischen Partikelanteilen im Hintergrundaerosol.

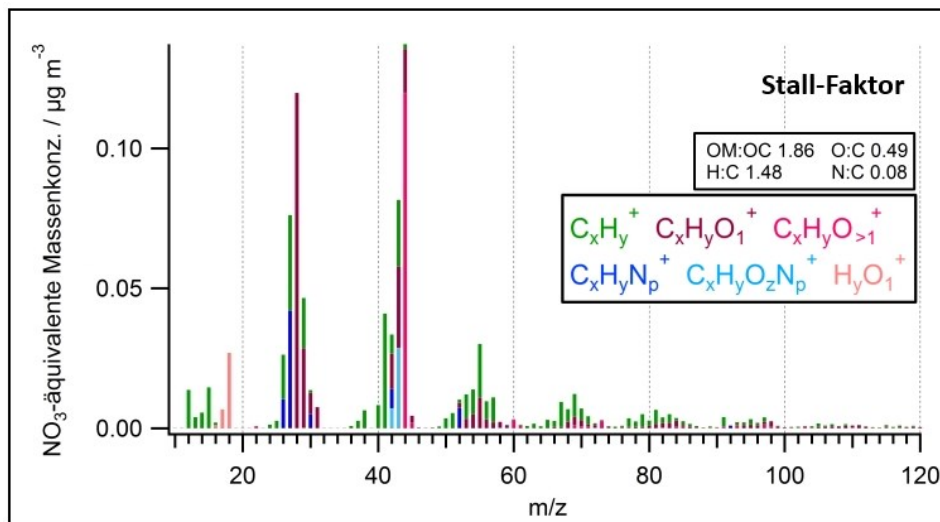
Es ist deutlich zu erkennen, dass die Massenkonzentration des *Stall-Faktors* während der Messungen des Hintergrundaerosols außerhalb des Stalls (Abb. 62a, gelbe Bereiche) nahezu auf  $0 \mu\text{g m}^{-3}$  absinkt, was die Auswahl der PMF-Lösung validiert. Da die Organik-Massenspektren der extrahierten Hintergrundfaktoren SO<sub>4</sub>-OA und NO<sub>3</sub>-OA jedoch nicht mit den Massenspektren der üblicherweise im troposphärischen Hintergrundaerosol gefundenen Partikeltypen LV-OOA und SV-OOA übereinstimmen, wurde zur Validierung der gewählten PMF-Lösung zusätzlich ein

weiterer Ansatz gewählt. Hierzu wurde in zwei verschiedenen Modellansätzen versucht, das Gesamtmassenspektrum der organischen Aerosolpartikel mittels einer Linearkombination durch die Variation der Massenanteile verschiedener klar definierter Referenzmassenspektren von 0 – 100 % mit einer Schrittweite von 0,5 % bestmöglich abzubilden. Als Gütekriterium der Linearkombination wurde die Summe der quadrierten Einzelresiduen der unterschiedlichen  $m/z$  herangezogen. Als Referenzmassenspektren wurden im ersten Modellansatz das aus den Zeitbereichen von 30 Minuten vor und nach den verschiedenen Hintergrundmessungen sowie den Hintergrundmessungen selbst berechnete Differenzmassenspektrum der organischen Aerosolfraktion der Stallemissionen sowie die im Rahmen der Stadionmessung (Abschnitt 5.1.3) extrahierten Hintergrundfaktoren SV-OOA und LV-OOA berücksichtigt. Im zweiten Modellansatz wurden neben dem Differenzspektrum der Stallemissionen die von Crippa et al. (2013) beschriebenen Faktoren SV-OOA und LV-OOA in die Linearkombination mit einbezogen. Die Ergebnisse der beiden Linearkombinationen (Anhang: Abb. A-6) lagen hinsichtlich der zeitlichen Dynamik der Emissionen durch die landwirtschaftliche Viehhaltung in sehr guter Übereinstimmung mit den Resultaten der PMF-Analyse ( $R > 0,98$ ). Die Unsicherheit wurde als mittlere prozentuale Standardabweichung der drei verschiedenen Zeitreihen mit einem Wert von 12 % berechnet. Hingegen wichen die Zeitreihen der Hintergrundfaktoren für die beiden Linearkombinationen ebenso wie für die gewählte PMF-Lösung deutlich voneinander ab und sind entsprechend durch eine hohe Unsicherheit von 32 % gekennzeichnet. Da der Fokus der vorliegenden Studie jedoch auf den Partikelemissionen durch die im Stall ablaufenden Prozesse und Aktivitäten liegt, sollen die Hintergrundfaktoren im folgenden Verlauf nicht weiter berücksichtigt werden. Insgesamt werden die Ergebnisse der PMF-Analyse zur Abtrennung der Emissionen im Stall vom Hintergrundaerosol durch die hier durchgeführten Linearkombinationen bestätigt.

Das hochaufgelöste Massenspektrum des extrahierten *Stall-Faktors* weist eine sehr große Ähnlichkeit zum zuvor beschriebenen Differenzspektrum auf ( $R > 0,99$ ). Daher wurde das Fragmention  $\text{CHO}^+$ , das in die PMF-Analyse nicht mit einbezogen wurde, für die weitere Darstellung und Auswertung gemäß seines Anteils am Gesamtsignal der Massenslinie  $m/z$  29 aus dem Differenzspektrum in das Massenspektrum des *Stall-Faktors* übertragen.

Das Organik-Massenspektrum des *Stall-Faktors* (Abb. 63) ist durch intensivere Signale der Ionenserien  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}^+$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ ,  $\text{C}_m\text{H}_{2m-2}\text{O}^+$  und  $\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O}^+$  charakterisiert, die typischerweise als Folge der Fragmentierung verzweigter und unverzweigter Alkane, Cycloalkane sowie cyclischer Alkohole und Ketone auftreten. Die signalstärksten Fragmente stellen die Massenslinien  $m/z$  44 ( $\text{CO}_2^+$ ) und  $m/z$  28 ( $\text{CO}^+$ ),  $m/z$  43 ( $\text{C}_3\text{H}_7^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{CHNO}^+$ ) sowie  $m/z$  27 ( $\text{C}_2\text{H}_3^+$  und  $\text{CHN}^+$ ) dar. Der hohe Anteil an O-haltigen Fragmenten bedingt das im Vergleich zu vielen anderen Aerosolquellen relativ hohe O:C-Verhältnis der Partikelemissionen von 0,49. Ebenso lässt sich anhand der hochaufgelösten Massenspektren des *Stall-Faktors* ein deutlich erhöhter Anteil an N-haltigen Fragmenten ( $\text{CN}^+$ ,  $\text{CHN}^+$ ,  $\text{CNO}^+$  und  $\text{CHNO}^+$ ) der Ionengruppen  $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_p^+$  sowie  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_p^+$  am Gesamt-Organik-Signal nachweisen. Entsprechend ist das N:C-Verhältnis der durch die Intensivtierhaltung emittierten organischen Aerosolpartikel mit 0,08 vergleichsweise hoch (Unterabschnitt 5.3.3.2). Dies deckt sich mit den Angaben von Cambra-López et al. (2010). Auch Sorooshian et al. (2008) konnten im Umfeld landwirtschaftlicher Viehhaltung einen hohen Anteil N-haltiger organischer Substanzen im SOA nachweisen. Das  $\text{NO}^+/\text{NO}_2^+$ -Verhältnis liegt weit über

dem für Ammoniumnitrat typischen Wert und könnte mit dem Auftreten der  $C_xH_yO_zN_p^+$ -Fragmentationen als Indikator für organische Salpetersäureester gewertet werden (Bruns et al. 2010). Hier muss jedoch beachtet werden, dass das  $NO^+/NO_2^+$ -Verhältnis für den *Stall-Faktor* aufgrund der sehr geringen Massenkonzentrationen mit großen Unsicherheiten behaftet ist. Wahrscheinlicher ist dagegen die Erklärung der  $C_xH_yN_p^+$ - und  $C_xH_yO_zN_p^+$ -Ionen in den Massenspektren durch die Fragmentierung sekundärer Amide. Während das Hauptfragment für primäre Amide typischerweise bei der Masselinie  $m/z$  44 ( $CONH_2^+$ ) aufzufinden ist (McLafferty und Tureček 1993), zeigen die NIST-Spektren einiger sekundärer Amide (z. B. N-Methylacetamid, N-Propylbutyramid) dagegen hohe relative Signalintensitäten des N-haltigen Fragmentions bei der Masselinie  $m/z$  43. Zusätzlich bilden sich aus sekundären Amiden durch die Abspaltung des Säurerests Amine, welche wiederum die für sie typischen Fragmentionen produzieren ( $CH_4N^+$ ,  $m/z$  30) (Spiteller 1966). Das Vorliegen möglicher Säureamide in den Aerosolpartikeln der Stallluft wird durch die FTIR-Analyse der Filterproben im Wesentlichen bestätigt.

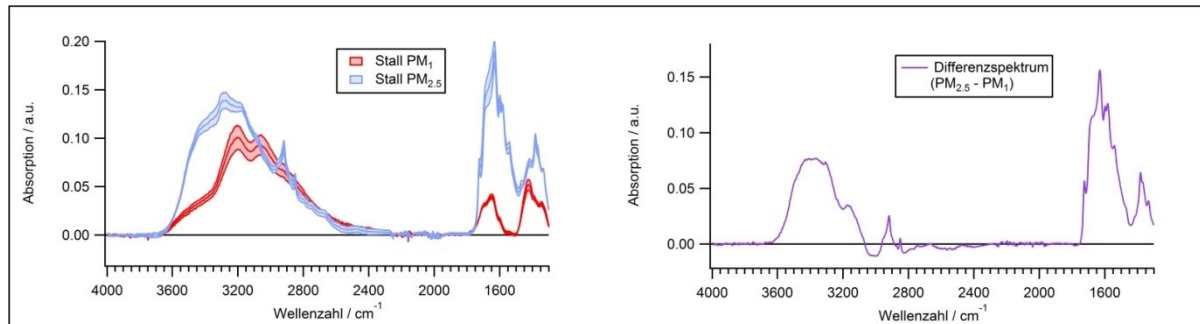


**Abbildung 63:** Nach Ionengruppen aufgelöstes AMS-Massenspektrum des organischen Partikelanteils des im Rahmen der PMF-Analyse extrahierten *Stall-Faktors*.

Schmale et al. (2013) berichten für AMS-Analysen in der Abluftfahne einer Pinguinkolonie sowie für zwei im Labor untersuchte Proben von Guano von Seevögeln ebenfalls von einem hohem Anteil an N-haltigen Fragmentationen ( $m/z$  30, 42, 58, 86), die bereits vorher als Marker für Aminosäuren identifiziert wurden (Schneider et al. 2011). Der Anteil der  $C_xH_yO_zN_p^+$ -Fragmente ist für die von Schmale et al. (2013) beschriebenen Messungen verglichen zum hier dargestellten *Stall-Faktor* mit einem Anteil von  $\leq 2\%$  vernachlässigbar. Schmale et al. (2013) führen die von der Pinguinkolonie emittierten Aerosolpartikel auf das Schlüpfen von Jungtieren bzw. auf Federfragmente zurück. Trotz einer mit Hühnerfedern vergleichbaren chemischen Zusammensetzung der Pinguinfedern (Schmale et al. 2013) weichen die von Schmale et al. (2013) beschriebenen Massenspektren deutlich von dem des in der vorliegenden Studie identifizierten *Stall-Faktors* ab. Die hier gemessenen Submikrometer-Aerosolpartikel sind daher auf andere Quellen im Stall zurückzuführen. Eine Übertragbarkeit der Ergebnisse der Emissionen von Pinguinen auf die Legehennenhaltung und vice versa ist somit nicht gegeben.

### Ergebnisse der ATR-FTIR-Spektroskopie

Im Gegensatz zu vielen anderen in der vorliegenden Studie untersuchten Emissionsquellen unterscheiden sich die FTIR-Absorptionsspektren der Fraktionen  $PM_1$  und  $PM_{2.5}$  sehr deutlich voneinander (Abb. 64), was auf unterschiedliche Quellen und Bildungsprozesse für die Aerosolpartikel mit  $d_p$  kleiner bzw. größer  $1 \mu m$  hindeutet.



**Abbildung 64:** Mittlere FTIR-Absorptionsspektren der Aerosolpartikel ( $PM_1$  und  $PM_{2.5}$ ) im untersuchten Stall (links). Zusätzlich ist das mittlere Differenzspektrum ( $PM_{2.5} - PM_1$ ) dargestellt (rechts). Die in Pastelltönen hinterlegten Bereiche veranschaulichen jeweils den Größtfehler der verschiedenen Messungen.

Das Spektrum der  $PM_1$ -Filterprobe zeigt eine große Ähnlichkeit zum Spektrum von  $NH_4NO_3$  mit deutlichen Absorptionssignalen bei  $3215$  und  $3065 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  NH) sowie  $1415 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  NH). Eine breite  $NO_3$ -Absorptionsbande mit einem Maximum bei  $1317 \text{ cm}^{-1}$  konnte in der Filterprobe für die  $PM_1$ -Fraktion der in der Stallluft enthaltenen Aerosolpartikel jedoch nicht nachgewiesen werden. Durch die Subtraktion eines skalierten Absorptionsspektrums von  $NH_4NO_3$  bzw.  $(NH_4)_2SO_4$  konnte kein plausibles Restspektrum erhalten werden. Auch die AMS-Analyse deutet lediglich auf einen geringen Massenanteil an  $NH_4NO_3$  in den Filterproben hin. Basierend auf den Ergebnissen der AMS-Analyse ist mit einem hohen Organikgehalt in den Filterproben zu rechnen. Pretsch et al. (2010) berichten, dass Lactame, d. h. cyclische Amide zwei Absorptionsbanden bei etwa  $3200$  und  $3100 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  NH) aufweisen. Dies wäre ebenfalls eine mögliche Erklärung für das vorliegende FTIR-Spektrum der Filterprobe und würde in guter Übereinstimmung mit den in den AMS-Analysen erhöhten N:C-Gehalten der beprobten Aerosolpartikel liegen. Diese Spektrinterpretation wird gestützt durch die Anwesenheit der für Lactame ebenfalls typischen Absorptionsbande bei  $1649 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}$  CO) (Pretsch et al. 2010). Auffällig für die  $PM_1$ -Filterprobe der Stallemissionen sind die sich teilweise überlagernden Absorptionen bei  $1711$  und  $1697 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  CO), die auf Carbonsäuren hindeuten. Ebenso lassen die Absorptionen im Bereich  $3300$  bis  $2400 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  OH; Takahama et al. 2013) auf carboxylische OH-Gruppen schließen, wodurch der relativ hohe Anteil an O-haltigen Fragmentationen in den AMS-Spektren der Stallemissionen erklärt werden kann. Die für die Valenzschwingungen der  $CH_2$ - und  $CH_3$ -Gruppen typischen Absorptionen konnten in den  $PM_1$ -Filterproben jedoch nicht nachgewiesen werden.

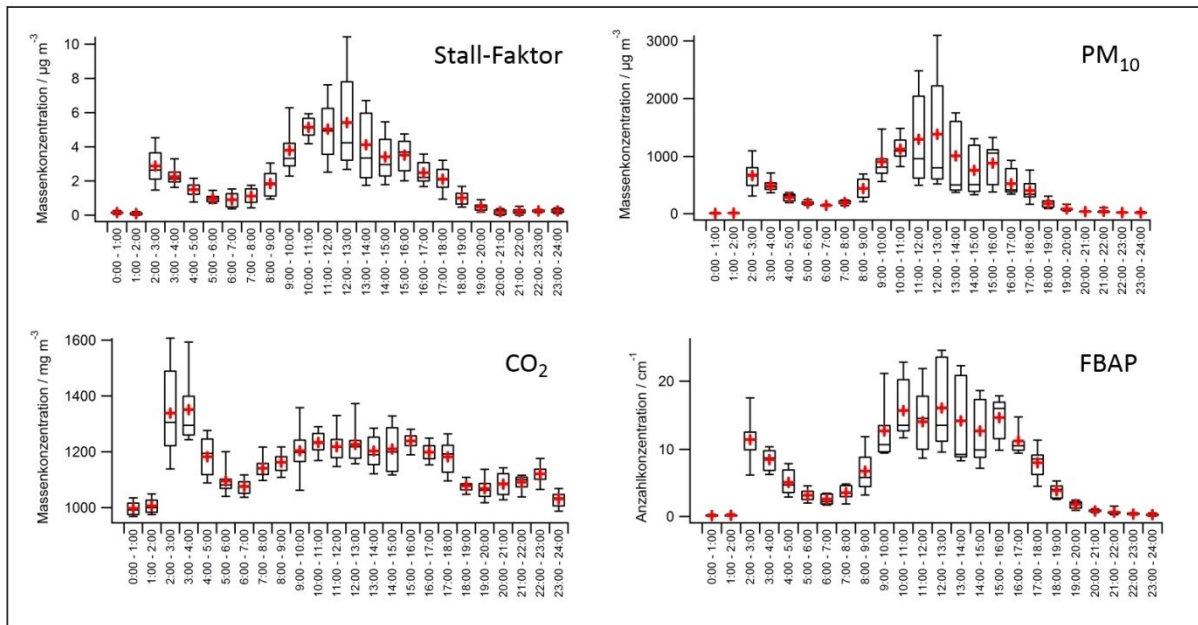
Das FTIR-Spektrum der  $PM_{2.5}$ -Filterproben zeigt im Vergleich zur  $PM_1$ -Fraktion signifikant abweichende Absorptionssignale. Da in diesen Signalen der  $PM_{2.5}$ -Filterprobe implizit die Absorptionen der Submikrometer-Aerosolpartikel enthalten sind, wird nachfolgend lediglich das Differenzspektrum, welches somit den Größenbereich  $1 \mu m < d_p < 2,5 \mu m$  repräsentiert, betrachtet (Abb. 64). Das Differenzspektrum weist unter Berücksichtigung der 1. Ableitungsfunktion die für primäre Amide typischen Amid A- und Amid B-Banden bei einer Wellenzahl von  $3350 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}$  NH) bzw.  $3180 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s$  NH) (Pretsch et al. 2010) auf. Dabei scheint die Bande bei

3350  $\text{cm}^{-1}$  durch die OH-Valenzschwingung ( $\nu$  OH) organischer Alkohole überlagert zu sein, was die starke Verbreiterung der Bande erklärt. Es können mehrere Absorptionsbanden identifiziert werden (1726, 1692, 1630  $\text{cm}^{-1}$ ), die potentiell der Amid I-Bande zugeordnet werden können (Pretsch et al. 2010) und somit auf die Valenzschwingung der Carbonylgruppe ( $\nu$  CO) sowie interferierende Absorptionen durch ( $\nu$  CN) und ( $\delta$  NH) zurückzuführen sind. Weitere Absorptionsbanden bei den Wellenzahlen 1598, 1579 und 1540  $\text{cm}^{-1}$  sind wahrscheinlich als Amid II-Bande und somit als überlagerndes Absorptionssignal von ( $\nu$  CN) und ( $\delta$  CNH) zu interpretieren. Eine eindeutige Zuordnung der Absorptionsbanden zu bestimmten funktionellen Gruppen ist aufgrund der hohen Komplexität der Proben nicht möglich. Vor dem Hintergrund der überwiegend aus biologischen Quellen mit einem hohen N-Gehalt stammenden Bestandteile der in der Stallluft enthaltenen organischen Aerosolpartikel (Cambra-López et al. 2010) erscheint eine Interpretation der FTIR-Spektren durch die Amidbindungen verschiedener Biomoleküle plausibel. Trotz der typischerweise hohen Konzentration von Bakterien in der Stallluft von Legehennenhaltungen (Lippmann 2011), weicht das hier vorgefundene Spektrum deutlich von dem in dieser Studie aufgenommenen Referenzspektrum für das Bakterium Snomax® (Unterabschnitt 5.3.3.2) sowie den in der Literatur beschriebenen Absorptionsspektren verschiedener Bakterien ab (Bozkurt et al. 2012; Filip und Hermann 2001). Das Signalverhältnis der Valenzschwingungen der  $\text{CH}_3$ - zur  $\text{CH}_2$ -Gruppe im Wellenzahlbereich 2960 bis 2855  $\text{cm}^{-1}$ , welche in der  $\text{PM}_{10}$ -Filterprobe nicht nachgewiesen werden konnten, ist für die  $\text{PM}_{2,5}$ -Filterprobe im Vergleich zum FTIR-Spektrum des Bakteriums Snomax® deutlich reduziert, was auf einen höheren Anteil langkettiger oder weniger stark verzweigter organischer Verbindungen in den Feinstäuben der Stallluft hindeutet. Eine mögliche Quelle für das Auftreten von primären Amiden in den Aerosolpartikeln der Stallluft stellt die Reaktion organischer Partikelbestandteile mit gasförmigem Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) dar, das in der Viehhaltung durch die mikrobielle Zersetzung leicht abbaubarer Stickstoffverbindungen im Hühnerkot in hohen Konzentrationen emittiert wird (Lippmann 2011). Neben den Ergebnissen der FTIR-Analyse stützen auch die AMS-Daten die Annahme von Amiden als Bestandteil der Partikelemissionen des Legehennenbetriebes. So liegt das molare Verhältnis von  $\text{AMS-NH}_4$  zur Summe der anorganischen AMS-Spezies Sulfat, Nitrat und Chlorid bei einem Wert von 3. Dieser erhöhte Gehalt an  $\text{AMS-NH}_4$ , welcher nicht gänzlich auf anorganische Partikelbestandteile zurückgeführt werden kann, kann durch die Fragmentierung primärer Amide erklärt werden.

#### 5.4.3.2 Charakterisierung der Emissionsdynamik und Ermittlung von Emissionsfaktoren für ausgewählte Messgrößen

Die Luftaustauschrate des Stalls durch die aktive Klimagestaltung hat einen bedeutenden Einfluss auf die im Stall gemessenen Konzentrationen der verschiedenen untersuchten Messgrößen. Beispielsweise ist die Konzentration einer Messgröße in der Stallluft bei konstanter Emissionsmenge umgekehrt proportional zur Höhe der Luftaustauschrate. Da die Luftaustauschrate im vorliegenden Fall während des Untersuchungszeitraums weitgehend als konstant angenommen werden kann (Abschnitt 5.4.2), lässt sich ausgehend von den gemessenen Konzentrationen in der Stallluft in qualitativer Weise auf die Emissionsdynamik der verschiedenen Messgrößen schließen. Mögliche Konzentrationsschwankungen der einzelnen Messparameter aufgrund der punktuellen Messung und der zufallsbedingten ungleichmäßigen Verteilung der Legehennen innerhalb des Stalls wurden durch Mittelung der Daten nivelliert.

Anhand einiger ausgewählter Messgrößen soll beispielhaft gezeigt werden, dass die Konzentrationen und somit auch die Emissionen im Stall im Zeitverlauf einer ausgeprägten Dynamik unterliegen und stark variieren. Dabei weist die Konzentration des im Rahmen der PMF-Analyse extrahierten *Stall-Faktors*, ebenso wie die Konzentrationen für PM<sub>10</sub>, CO<sub>2</sub> und FBAP einen deutlichen, gut reproduzierbaren Tagesgang auf (Abb. 65).



**Abbildung 65:** Mittlere Konzentrationen (rote Kreuze) verschiedener Messgrößen im Tagesgang während des Untersuchungszeitraums. Die Boxen kennzeichnen das untere Quartil (25%), den Median (50%) und das obere Quartil (75%). Die Whisker kennzeichnen das 5%-Quantil sowie das 95%-Quantil.

Die mittleren Tagesgänge für den *Stall-Faktor* (NR-PM<sub>1</sub>), PM<sub>10</sub> und FBAP weisen eine hohe Ähnlichkeit auf und korrelieren sehr gut miteinander ( $R > 0,96$ ), was auf eine gemeinsame Emissionsdynamik für diese Messgrößen hindeutet. Auch der Tagesgang der CO<sub>2</sub>-Konzentration zeigt einen ähnlichen typischen Verlauf. Der sprunghafte Anstieg der Konzentrationen zwischen 2:00 und 3:00 Uhr nachts kann auf das Einschalten des Lichts im Stall und somit auf die beginnende Aktivität der Tiere zurückgeführt werden. Die Lichtphasen dauerten generell von 2:00 bis 17:00 Uhr an, wobei die Intensität der Beleuchtung während dieser Zeit nicht verändert wurde. Nach einer anschließenden Phase (3:00 – 7:00 Uhr), welche durch ein Absinken der Konzentrationen der verschiedenen Messgrößen gekennzeichnet ist, steigen die Konzentrationen ab etwa 7:00 Uhr bis zum Maximum zwischen 11:00 und 13:00 Uhr an. Hohe Emissionsspitzen während dieser Zeit sind u. a. darauf zurückzuführen, dass Mitarbeiter des Betriebes die Ställe begehen und dadurch eine erhöhte Aktivität der Tiere bewirken. Mit Beendigung der Lichtphase gegen 17:00 Uhr und dem Einsetzen der Ruhephase der Tiere fallen die Konzentrationswerte für den *Stall-Faktor*, PM<sub>10</sub> und die FBAP rasch ab und können ab etwa 20:00 Uhr nahezu vollständig durch die Konzentrationen des ländlichen Hintergrunds erklärt werden. Die Konzentrationen des *Stall-Faktors* sind bereits um die im Hintergrundaerosol auftretenden Partikelgehalte korrigiert (Unterabschnitt 5.4.3.1). Die Anzahlkonzentration der FBAP ( $d_{ae} = 1 - 20 \mu\text{m}$ ) in der Stallluft liegt mit einem mittleren Wert von  $6,1 \text{ cm}^{-1}$  ( $Q_{0,1} = 0,4 \text{ cm}^{-1}$ ;  $Q_{0,9} = 15,3 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>41</sup> deutlich über dem mittleren Wert des Hintergrundaerosols ( $0,3 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ )

<sup>41</sup> Die Bezeichnungen  $Q_{0,1}$  und  $Q_{0,9}$  kennzeichnen die Werte für das 10%- bzw. 90%-Quantil.

sowie den von Huffman et al. (2010) beobachteten FBAP-Konzentrationen an einem semi-urbanen Standort ( $1,2 \cdot 10^{-3} - 1,4 \text{ cm}^{-3}$ ). Der Tagesgang der  $\text{CO}_2$ -Konzentration weist zwischen 23:00 und 2:00 Uhr ebenfalls ein Minimum auf, jedoch liegt die im Stall gemessene Konzentration bedingt durch die Ruheatmung der Legehennen etwa um den Faktor 3 über dem Wert des ländlichen Hintergrundaerosols. Cambra-López et al. (2010) sowie Lippmann (2011) berichten ähnliche typische Tagesgänge für die  $\text{PM}_{10}$ -Massenkonzentrationen in der Stallluft von Legehennenbetrieben mit einem dem Tagesrhythmus der Tiere angepassten dynamischen Verlauf. Dabei konnte wie hier gezeigt wurde ein direkter Zusammenhang der Staubemission mit der Aktivität der Tiere bestätigt werden (Cambra-López et al. 2010). Neben den hier dargestellten Tagesgängen für  $\text{NR-PM}_1$  (*Stall-Faktor*) und  $\text{PM}_{10}$  zeigt auch die Konzentration der  $\text{PM}_{2,5}$ -Fraktion den für  $\text{PM}_{10}$  beschriebenen typischen Tagesgang. Dabei kann das mittlere  $\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$ -Verhältnis mit  $24 \pm 5 \%$  angegeben werden. Generell ist davon auszugehen, dass außerdem die Massenkonzentration des Gesamtstaubs der Zeitreihe der  $\text{PM}_{10}$ -Massenkonzentration folgt (Lippmann et al. 2011).

### *Bestimmung von Emissionsfaktoren*

Um quantitative Daten zur Emissionsstärke liefern zu können, wurden Emissionsfaktoren für die unterschiedlichen Messgrößen berechnet. Die Bestimmung der Emissionsfaktoren ( $\text{EF}_x$ ) erfolgte auf Grundlage des gegenüber dem Hintergrundaerosol erhöhten  $\text{CO}_2$ -Gehalts in der Stallinnenluft ( $\text{Excess-CO}_2$ ). Hierbei gilt die Annahme, dass der  $\text{CO}_2$ -Beitrag zum Hintergrundaerosol gänzlich aus der Atemluft der Legehennen stammt. Ebenfalls wurden die in der Stallluft gegenüber dem Hintergrundaerosol veränderten Konzentrationen der jeweiligen Messgrößen ( $x$ ) berücksichtigt. Hierzu wurden die Differenzen der mittleren Konzentrationswerte der Messgrößen ( $x$ ) für die Zeitbereiche von 30 Minuten vor und nach den verschiedenen Hintergrundmessungen sowie den Hintergrundmessungen selbst (Abb. 61, gelbe Bereiche) herangezogen. Die Emissionsrate von  $\text{CO}_2$  durch die Atmung eines einzelnen Huhns wurde auf Basis der Angaben von Piiper et al. (1970) mit  $47,1 \pm 1,8 \text{ mg min}^{-1}$  bestimmt. Daraus ergibt sich folgende Formel zur Bestimmung der Emissionsfaktoren je Hennenplatz und Jahr:

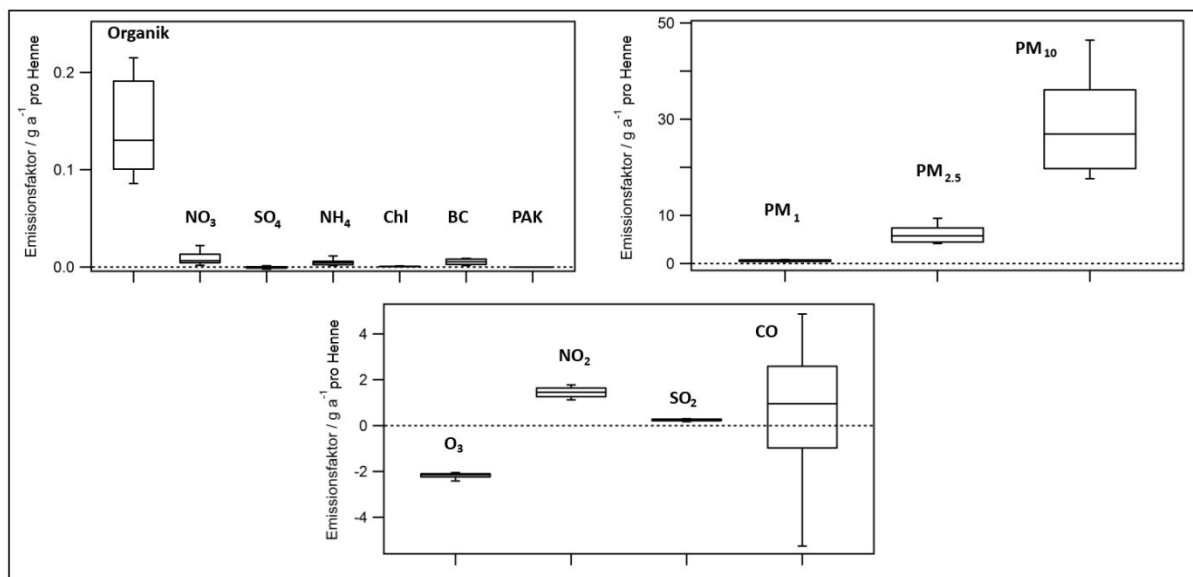
$$\text{EF}_x (\text{g a}^{-1}) = 47,1 \text{ mg min}^{-1} \cdot \frac{x (\mu\text{g m}^{-3})}{\text{Excess-CO}_2 (\text{mg m}^{-3})} \cdot 0,5256$$

Der Faktor 0,5256 dient der Konvertierung der Einheiten von  $\mu\text{g m}^{-3}$  in  $\text{mg m}^{-3}$  und von  $\text{mg min}^{-1}$  in  $\text{g a}^{-1}$ .

Anschließend erfolgte die Mittelung sowie die Berechnung der Unsicherheiten als Variation der Emissionsfaktoren über die verschiedenen Referenzbereiche (Abb. 66). Aufgrund der oben gezeigten tageszeitlichen Schwankungen der Emissionen sind die hier bestimmten mittleren Emissionsfaktoren streng genommen nur für die Zeitbereiche (etwa 11:00 bis 16:00 Uhr) repräsentativ, die zur Berechnung herangezogen wurden.

Die Emission der anorganischen AMS-Spezies Nitrat, Sulfat, Ammonium und Chlorid ist ebenso wie die Emission von BC und PAK nicht signifikant bzw. zu vernachlässigen. Lediglich für die organischen Partikelbestandteile wurde durch die Aktivitäten im Stall des Legehennenbetriebs ein signifikanter mittlerer Emissionsfaktor von  $0,15 \pm 0,05 \text{ g pro Hennenplatz und Jahr}$  bestimmt. Die Ozon-Konzentration im Stall ist gegenüber den Hintergrundmessungen aufgrund der im Stall ablaufenden Abbaureaktion von  $\text{O}_3$  mit  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  reduziert, was sich in einem negativen

Emissionsfaktor für  $O_3$  und einem signifikant positiven Emissionsfaktor für  $NO_2$  widerspiegelt. Eine nennenswerte Emission der Spurengase  $CO$  und  $SO_2$  konnte nicht nachgewiesen werden.



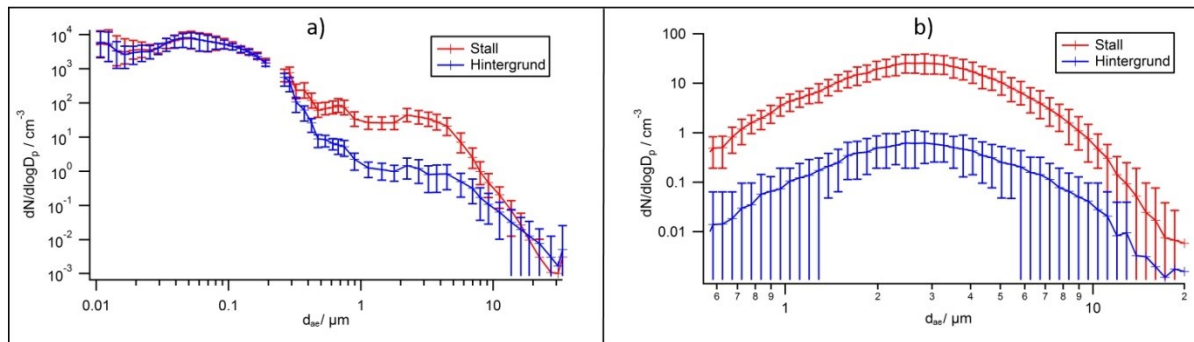
**Abbildung 66:** Hintergrundkorrigierte Emissionsfaktoren ( $g a^{-1}$  pro Henne) verschiedener Messparameter berechnet über den Überschuss- $CO_2$ -Gehalt in der Stallluft eines Intensivtierhaltungsbetriebs. Die Boxen kennzeichnen das untere Quartil (25%), den Median (50%) und das obere Quartil (75%). Die Whisker kennzeichnen das 10%-Quantil sowie das 90%-Quantil.

Für  $PM_{2.5}$  wurde ein mittlerer Emissionsfaktor von  $6,3 \pm 2,1$  g pro Hennenplatz und Jahr bestimmt. Der berechnete Wert für  $PM_{10}$  liegt bei  $30 \pm 11$  g pro Hennenplatz und Jahr. Lippmann (2011) kalkulierte für  $PM_{2.5}$  einen deutlich größeren Emissionsfaktor von 45 g pro Hennenplatz und Jahr. Er beschreibt jedoch die eingeschränkte Vergleichbarkeit von quantitativen Messergebnissen in unterschiedlichen Forschungsstudien, da die Messergebnisse sehr stark durch die spezifischen Eigenschaften des Stallaufbaus und der Tierhaltung, die Tiere selbst, sowie die meteorologischen Bedingungen kontrolliert werden (Lippmann 2011).

#### 5.4.3.3 Größenverteilungen der Partikelemissionen

Die Größenverteilungen der Partikel in der Stallluft wurden beispielhaft als mittleres Signal der Zeitbereiche von 30 Minuten vor und nach den verschiedenen Hintergrundmessungen ermittelt. Als Referenz wurden die in den Hintergrundmessungen des Umgebungsaerosols gemessenen mittleren Größenverteilungen dargestellt (Abb. 67a). Die Messungen im Stall weisen insbesondere ab einem Partikeldurchmesser ( $d_{opt}$ ) von etwa  $0,5 \mu m$  im Vergleich zum Hintergrundaerosol deutlich erhöhte Anzahlkonzentrationen. Aufgrund der bereits oben thematisierten Partikelverluste im Einlasssystem (Cutoff  $d_{50} = 3 - 4 \mu m$ ), die hier nicht korrigiert wurden, ist davon auszugehen, dass die Partikelanzahlkonzentration in der Stallluft v. a. in einem Größenbereich  $d_p > 4 \mu m$  deutlich über den dargestellten Werten liegt und somit lediglich als untere Grenze zu verstehen ist. Unter Berücksichtigung der in Abbildung A-4b (Anhang) dargestellten Transmissionseffizienz der Einlassleitung kann abgeschätzt werden, dass die tatsächliche  $PM_{10}$ -Konzentration in der Stallluft etwa um den Faktor 3 über dem hier gemessenen mittleren Wert liegt. Die Größenverteilung der FBAP (Abb. 67b) zeigt für die Analyse der Stallluft gegenüber dem Hintergrundaerosol ebenfalls deutlich erhöhte Anzahlkonzentrationen. Dabei ist eine gleichmäßige Erhöhung der Konzentration der FBAP um

etwa den Faktor 40 über alle Größenkanäle bis  $4 \mu\text{m}$  festzustellen. In einem Größenbereich  $d_{ae} > 4 \mu\text{m}$  macht sich der unterschiedliche Cutoff ( $d_{50}$ ) der Einlassleitungssysteme für die Stall- und die Hintergrundmessung bemerkbar. Wie die Größenverteilung der FBAP im Hintergrundaerosol weisen auch die in der Stallluft enthaltenen FBAP ein Maximum bei  $2,8 \pm 0,6 \mu\text{m}$  auf. Dieser Wert liegt im Rahmen der Unsicherheit in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungsergebnissen an anderen nicht-landwirtschaftlichen Quellen (Unterabschnitt 5.3.4.2; Huffman et al. 2010 und 2012).



**Abbildung 67:** Mittlere Größenverteilung der gesamten Aerosolpartikel (a) sowie der FBAP (b) in der Stallluft im Vergleich zum Hintergrundaerosol. Die Unsicherheiten beschreiben die 10%- bzw. 90%-Quantile der größen aufgelösten Signale im jeweiligen Mittelungszeitraum. Es wurde keine Korrektur für die Transmissionseffizienz durchgeführt.

#### 5.4.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die hier beschriebenen Ergebnisse der chemischen und physikalischen Charakterisierung der Partikelemissionen in einem Legehennenstall eines Intensivtierhaltungsbetriebes verdeutlichen, dass im Stall temporär hohe  $\text{PM}_{10}$ -Massenkonzentrationen von über  $1 \text{ mg m}^{-3}$  auftreten können. Die über den gesamten Messzeitraum gemittelte Massenkonzentrationen für  $\text{PM}_{10}$  lag bei  $471 \mu\text{g m}^{-3}$  ( $Q_{0,1} = 28 \mu\text{g m}^{-3}$ ;  $Q_{0,9} = 1168 \mu\text{g m}^{-3}$ )<sup>42</sup>. Die mittels AMS analysierten im Stall freigesetzten Partikel zeigen vorrangig organisch geprägte Massenspektren mit einem erhöhten Anteil N-haltiger Fragmentationen. Ergänzende Analysen von Filterproben mittels FTIR deuten auf signifikante Unterschiede in der chemischen Struktur der Aerosolpartikel der Fraktionen  $\text{PM}_1$  und  $\text{PM}_{2,5}$  hin. Absorptionsbanden von Lactamen in den  $\text{PM}_1$ -Filterproben stützten die Analysen des AMS. Am Beispiel der mittleren Tagesgänge für  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NR-PM}_1$ ,  $\text{PM}_{10}$  und FBAP wurde gezeigt, dass die Spurengas- und Partikelemissionen einer ausgeprägten tageszeitlichen Dynamik unterliegen, was bei der Erstellung von Emissionsbilanzen berücksichtigt werden muss. So treten insbesondere in den Aktivitätsphasen der Tiere zwischen 2:00 und 20:00 Uhr signifikante Partikelemissionen auf. Dagegen können die Konzentrationen der Partikel im Stall zwischen 20:00 und 2:00 Uhr weitgehend durch die Konzentrationen des Hintergrundaerosols erklärt werden, so dass der Eintrag von Aerosolpartikeln aus der Legehennenhaltung in die Umwelt während dieser Zeit größtenteils vernachlässigt werden kann.

Durch die Berechnung von mittleren Emissionsfaktoren pro Jahr und Henne ist eine Abschätzung der im Stall vorherrschenden Emissionen für verschiedene Messparameter ermöglicht worden, die auf die weiteren Ställe des Legehennenbetriebs übertragen werden können. Quantitative Aussagen über die Höhe der Emission von Aerosolpartikeln in die Umwelt sind auf Grundlage der hier durchgeführten Stallraummessungen ohne Kenntnis der genauen Luftumsatzraten jedoch

<sup>42</sup>

Die Bezeichnungen  $Q_{0,1}$  und  $Q_{0,9}$  kennzeichnen die Werte für das 10%- bzw. 90%-Quantil.

nicht möglich. So ergeben sich beispielsweise bei höheren Luftumsatzraten bedingt durch die stärkere Verdünnung geringe Konzentrationen der jeweiligen emittierten Messgrößen in der Abluffahne des Legehennenbetriebs. Weitere Untersuchungen, die die Konzentrationen emittierter Gase und Partikel im Lee von Tierhaltungsbetrieben bestimmen, sind daher notwendig zur Abschätzung des Einflusses der Emissionen aus der landwirtschaftlichen Viehhaltung auf die lokale und regionale Luftqualität.

## 5.5 Anthropogene Bautätigkeiten: Erd- und Straßenbauarbeiten

In der vorliegenden Studie wurden die auf diversen Baustellen freigesetzten Aerosolpartikel und Spurengase untersucht. Die Auswahl der Baustellen erfolgte auf Grundlage der dort ablaufenden verschiedenen mechanischen und thermischen Prozesse. Neben Erdarbeiten (Aushub und Abtransport) sowie Fräs-, Aufbruch- und Planiertätigkeiten wurden die im Straßenbau typischen Asphaltarbeiten in die Untersuchung mit einbezogen. Die hierbei auftretenden Partikel- und Spurengasemissionen wurden chemisch und physikalisch charakterisiert. Ebenso wurde auf Basis berechneter Emissionsverhältnisse eine Priorisierung der verschiedenen Aerosolquellen durchgeführt.

### 5.5.1 Forschungsstand

Die gas- und partikelförmigen Emissionen von Baustellen können in Abhängigkeit der Vielzahl an unterschiedlichen Bautätigkeiten, verwendeten Baustoffen und eingesetzten Arbeitsmaschinen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie in ihren Bilanzen sehr divers ausgeprägt sein (Muleski et al. 2005; Stolz und Wegmann 2001). Die ortsgebundenen oder mobilen Baustellen stellen generell räumlich und zeitlich dynamische Quellen für den Eintrag von Aerosolpartikeln und Gasen in die Atmosphäre dar.

Die Freisetzung von Aerosolpartikeln ist einerseits auf verschiedene mechanische Prozesse zurückzuführen. Hierzu zählen u. a. der Transport und Umschlag von Schüttgütern, Bohr-, Säge- und Fräsarbeiten, Tätigkeiten zur Verdichtung und Planierung des Untergrunds (Stolz und Wegmann 2001) sowie die mechanische Abnutzung der Arbeitsgeräte (Kaegi 2004). Insbesondere für Erdarbeiten können hohe Emissionsraten von 0,2 – 28 kg PM<sub>10</sub> pro Stunde bestimmt werden (Stolz und Wegmann 2001). Signifikante Partikelemissionen von bis zu 1,5 kg PM<sub>10</sub> km<sup>-1</sup> pro Fahrzeug treten auch durch den Werkverkehr auf unbefestigten Wegen oder verschmutzten Fahrbahnen sowie durch die Reinigung mechanisch behandelte Flächen auf (Stolz und Wegmann 2001). Andererseits werden Gase und Partikel durch thermische Prozesse wie das Verdampfen und anschließende Kondensieren von Material in Folge des Erhitzens von Heißverguss- und Dichtungsmassen emittiert (Stolz und Wegmann 2001). Eine besondere Bedeutung erfahren die im Asphaltstraßenbau verarbeiteten Mischungen aus mineralischem Gesteinsmaterial und organischen Bindemitteln (Rühl et al. 2006). Nach dem gesetzlichen Anwendungsverbot teerhaltiger Produkte im Straßenbau Ende der 1980er Jahre entwickelten sich weiche und mittelharte Bitumensorten mit einer Verarbeitungsmenge von etwa 2,5 Mio t a<sup>-1</sup> (Stand: 2010) zu einem essentiellen Grundstoff im Asphaltstraßenbau in Deutschland (Bretschneider-Hagemes et al. 2010). Für die Verarbeitung bitumengebundener Asphalte konnten Emissionsraten von 30 – 70 mg PM<sub>10</sub> m<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> bestimmt werden (Stolz und Wegmann 2001). Dabei steigt die Konzentration der emittierten Bitumenpartikel mit zunehmender Verarbeitungstemperatur exponentiell an (Stolz und Wegmann 2001). Neben den verschiedenen auf Baustellen durchgeführten mechanischen und thermischen Prozessen tragen die Verbrennungsmotoren der Arbeitsmaschinen zu den Partikel- und Spurengasemissionen auf Baustellen bei (Helms und Heidt 2014). Aufgrund der im Vergleich zum Straßenverkehr weniger streng regulierten Abgasgrenzwerte für Baumaschinen werden auf Baustellen häufig ältere Dieselfahrzeuge ohne entsprechende Partikelfilter sowie Maschinen mit Zweitaktmotoren

eingesetzt. Dabei weisen Dieselfahrzeuge gegenüber mit Benzin oder Gas betriebenen Fahrzeugen höhere Emissionsverhältnisse von  $PM_{10}$  zu  $CO_2$  (Canagaratna et al. 2004) sowie erheblich größere Emissionsfaktoren für BC auf (Dallmann et al. 2014). Helms und Heidt (2014) ermittelten, dass bis zu 6 % der  $NO_x$ - und bis zu 10 % der gesamten  $PM$ -Emissionen im Straßenverkehr auf mobile Baumaschinen zurückzuführen sind.

Im direkten Umfeld von Baustellen können neben erheblichen Mehrbelastungen an Aerosolpartikeln mit  $d_p < 10 \mu m$ , die zur Überschreitung der gesetzlich geregelten Obergrenze des Tagesmittelwertes für  $PM_{10}$  von  $50 \mu g m^{-3}$  führen können (Helms und Heidt 2014), potentiell toxisch wirkende Gase nachgewiesen werden (Chauhan et al. 2010). Negative Auswirkungen der im Bereich von Baustellen emittierten Aerosolpartikel und Gase auf die Gesundheit der Bauarbeiter wie auch der Allgemeinbevölkerung können dabei nicht ausgeschlossen werden (Stolz und Wegmann 2001; Chauhan et al. 2010).

### 5.5.2 Methodisches Vorgehen

Die Messungen der durch die verschiedenen Bautätigkeiten freigesetzten Spurengase und Aerosolpartikel wurden im Zeitraum vom 26.06.2014 bis 17.07.2014 durchgeführt. Die stationären Messungen erfolgten entsprechend der dominierenden Windrichtung windabwärts im Nahbereich (Abstand: 20 m - 100 m) der jeweiligen Baustellen durch den Dacheinlass von MoLa in einer Höhe von etwa 4 m über Grund. Die berechneten Partikelverluste im gesamten Einlasssystem lagen im Größenbereich  $d_p < 10 \mu m$  unter 10 % und sind somit weitgehend vernachlässigbar. Um den Beitrag der Baustellen zum Umgebungsaerosol herauszustellen, wurden alle Messparameter um ihre jeweilige mittlere Konzentration im Hintergrundaerosol korrigiert. Die Zuordnung der Messdaten zur jeweils beprobten Emissionsquelle bzw. zum Hintergrundaerosol wurde auf Grundlage der Windrichtung und Windgeschwindigkeit vorgenommen. Datenpunkte bei Windgeschwindigkeiten  $< 0,2 m s^{-1}$  wurden nicht verwendet, um eine korrekte Windrichtungszuordnung zu gewährleisten. Ein weiteres Kriterium für die Zuordnung der als 1 min-Mittelwerte vorliegenden Messdaten zur Kategorie „Baustelle“ war, dass mindestens 65 % der Windrichtungsdaten (Zeitauflösung: 1s) im Zeitraum von 1 Minute aus dem der Quelle zugeordnetem Windsektor stammen. Dieser konservative Ansatz zielt auf eine möglichst geringe Beeinflussung der Emissionsdaten durch die Hintergrundwerte ab. Analog wurde die Zuordnung der Daten zur Kategorie „Hintergrund“ vorgenommen, falls 65 % der zugehörigen Windrichtungsdaten nicht aus dem Windsektor der Baustelle stammten.

Während der Feldmessungen zeigten die Emissionen durch Bauarbeiten bedingt durch die wechselnden und teilweise sehr kurzzeitigen Prozesse sowie die Mobilität der Baumaschinen eine hohe Dynamik. Teilweise können aufgrund der Überlagerung der verschiedenen Emissionen die einzelnen ablaufenden Prozesse nicht eindeutig aufgelöst werden (Chauhan et al. 2010), weshalb die Emissionen in der vorliegenden Studie jeweils für eine charakteristische Bautätigkeit, welche ggfs. durch mehrere Prozesse und den gleichzeitigen Einsatz diverser Arbeitsmaschinen geprägt ist, beschrieben werden.

Zur Nivellierung möglicher Verdünnungseffekte wurden für alle relevanten Messparameter auf den Ausstoß von  $CO_2$  bezogene Emissionsverhältnisse bestimmt. Dies erlaubte eine bessere Vergleichbarkeit der Emissionen durch die verschiedenen Bautätigkeiten und Arbeitsmaschinen.

### *Interferenzen der BC-Messung durch Mineralstaubpartikel*

Der Rußmonitor MAAP verwendet zur optischen Bestimmung ( $\lambda = 670 \text{ nm}$ ) der Massenkonzentration des elementaren Kohlenstoffs (EBC) als weitgehend interferenzfreie Messmethode eine Kombination aus Reflektometermethode und Transmissionsmessung (Abschnitt 3.2.1). Dennoch konnten bereits Interferenzen des Messsignals durch bei gleicher Wellenlänge absorbierende Substanzen wie bestimmte Mineralstaubbestandteile oder spezifische organische Verbindungen (*Brown carbon*, Andreae und Gelencsér 2006) nachgewiesen werden, die zu einer Überschätzung der tatsächlich vorliegenden Rußkonzentration führen (Petzold et al. 2013; Lack et al. 2014). Ebenso kann die Strahlungsabsorption von Ruß durch Beschichtungen (*Coatings*) der Aerosolpartikel verstärkt werden, was ebenfalls in fälschlicherweise überhöhten BC-Konzentrationen mündet (Lack et al. 2014). Zur näheren Untersuchung von Störungen der Messung der Ruß-Konzentration durch die hohen Mineralstaubemissionen im Bereich der durch Erdarbeiten charakterisierten Baustelle wurden die nach Einstellung aller Bautätigkeiten erhobenen Messdaten von drei windbedingten Staubereignissen herangezogen. Diese verbrennungsemissionsfreien Partikelemissionen zeigten u. a. eine hohe  $\text{PM}_{10}$ -Massenkonzentration sowie signifikant erhöhte Konzentrationswerte für BC. Auf Grundlage weiterer Messgrößen, die typischerweise im Straßenverkehr gemeinsam mit BC emittiert werden, konnte eine mögliche verdeckte Kontamination dieser Messungen durch den Einfluss nicht beobachteter Verbrennungsemissionen ausgeschlossen werden. Für die mittlere windbedingte Staubkonzentration ( $\text{PM}_{10}$ ) und das Messsignal des MAAP wurde schließlich ein linearer Zusammenhang ermittelt (Anhang: Abb. A-7). Hierbei zeigte sich, dass im vorliegenden Beispiel etwa  $20 \pm 3 \%$  der mittels EDM bestimmten  $\text{PM}_{10}$ -Masse fälschlicherweise vom MAAP als BC detektiert wurden. Der Mineralstaubanteil an der  $\text{PM}_{10}$ -Gesamtmasse der Baustellen-Emissionen kann aufgrund der von den Verbrennungsmotoren der Arbeitsmaschinen ebenfalls in diesem Größenbereich koemittierten Aerosolpartikel häufig nicht eindeutig bestimmt werden. Der nachfolgend dargestellte BC-Gehalt ist daher als obere Grenze zu verstehen.

### **5.5.3 Ergebnisse der Feldstudie: Charakterisierung der Emissionen durch Erdarbeiten**

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der chemischen und physikalischen Charakterisierung der spezifischen Emissionsmuster im Umfeld einer durch Erdarbeiten gekennzeichneten Baustelle beschrieben. Dabei werden die möglichen Einflüsse meteorologischer Faktoren auf die Partikelemissionen beleuchtet.

#### **5.5.3.1 Einfluss der Bautätigkeiten auf die lokale Luftqualität: Aushub, Verladung und Abtransport von Erdmaterial**

Muleski et al. (2005) haben gezeigt, dass Erdarbeiten mit einem Anteil von 70 – 90 % an den Gesamtemissionen von  $\text{PM}_{10}$  durch Bautätigkeiten einen Prozess mit einer hohen Bedeutung für die Emissionsbilanzen von Baustellen darstellen. In der vorliegenden Studie wurden daher an drei aufeinander folgenden Arbeitstagen (26.06., 27.06. und 30.06.2014) an derselben Baustelle die beim Aushub und der Verladung von Erdmaterial durch einen Bagger sowie beim Abtransport des Aushubs durch mehrere LKW freigesetzten Spurengase und Aerosolpartikel hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Charakteristika untersucht. Zusätzlich konnte

über einen kurzen Zeitraum der alleinige Einfluss der Emissionen einer Planierdrape ohne Bagger und LKW auf die lokale Luftqualität beprobt werden (Abb. 68). Weitere Arbeitsgeräte waren nicht im Einsatz.



**Abbildung 68:** Aushub und Verladung von Erdmaterial mit einem Bagger sowie Abtransport des Aushubs durch mehrere LKW (oben links). Planierdrape zur Auflockerung des Untergrunds (oben rechts). Partikelemissionen durch das Befahren der unbefestigten Baupisten (unten links und rechts). (Fotos: P. Faber)

Während der Erdarbeiten wurden für einige Messgrößen gegenüber dem Hintergrundaerosol signifikant erhöhte Konzentrationswerte beobachtet. Dabei kann einerseits die Freisetzung von Mineralstaubpartikeln durch den Aushub und die Verladung des Erdmaterials als relevanter Emissionsprozess genannt werden, was sich in deutlich erhöhten Messwerten für  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  und  $PM_{10}$  zeigt. Zusätzlich werden durch das Befahren der Baupisten große Staubmengen aus dem Baustellenbereich ausgetragen (Abb. 68 unten). Die Mineralstaubpartikel werden von den Rädern der Baufahrzeuge gehoben und durch die starken turbulenten Luftströmungen hinter den Fahrzeugen aufgewirbelt und verlagert. Stolz und Wegmann (2001) konstatieren, dass die Partikelemissionen des Werkverkehrs auf unbefestigten Baupisten sowie verschmutzten befestigten Fahrbahnen direkt mit der Verkehrsbelastung korrelieren und eine Abhängigkeit vom Silt-Gehalt des Erdmaterials bzw. der Oberflächenstruktur der Fahrbahn, von der Geschwindigkeit und dem Gewicht der Fahrzeuge sowie vom Feuchtegehalt des bearbeiteten Erdmaterials aufweisen.

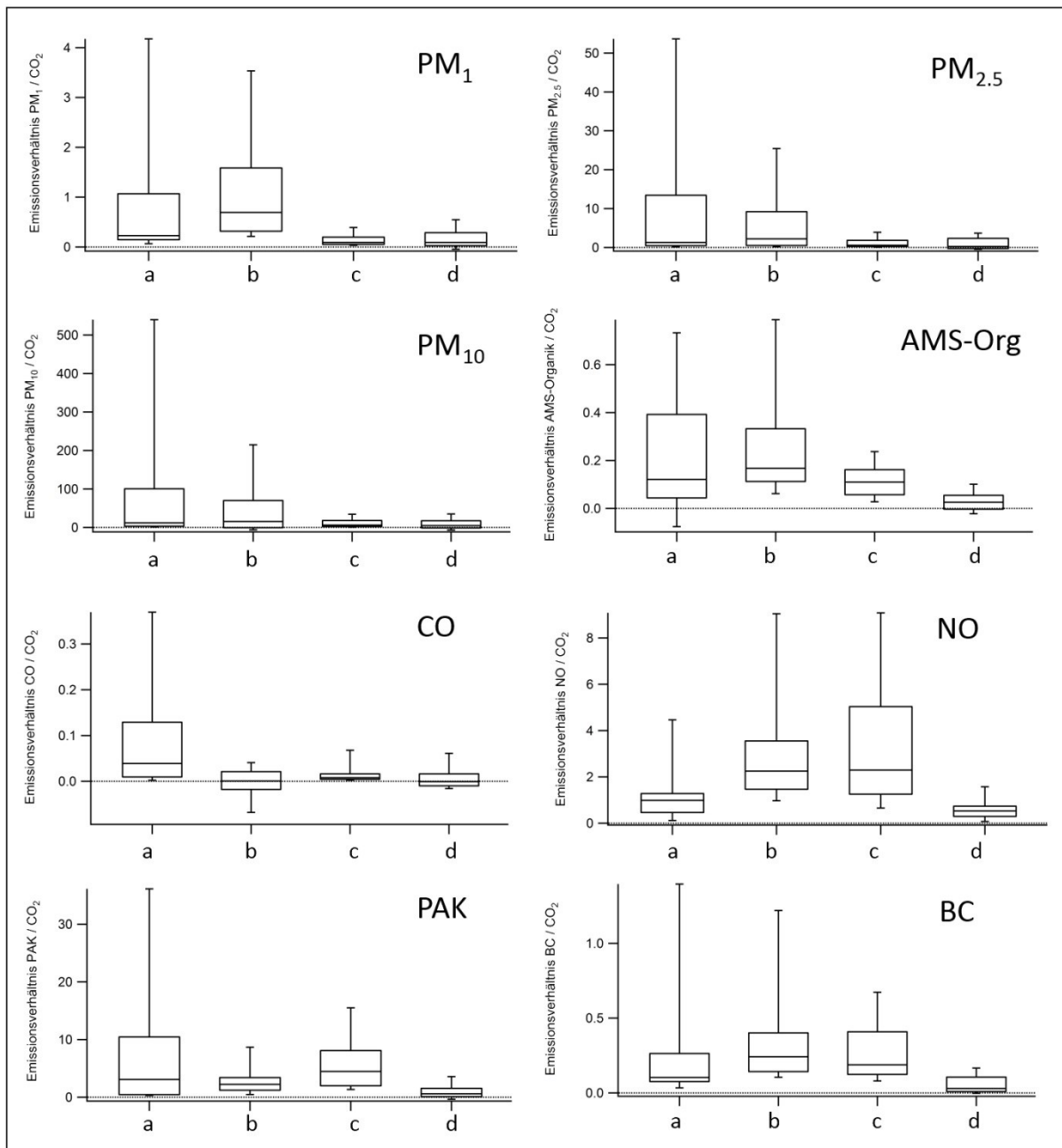
Am 26.06.2014 lag die hintergrundbereinigte PM<sub>10</sub>-Konzentration mit 144 µg m<sup>-3</sup> (Q<sub>0.1</sub> = 2 µg m<sup>-3</sup>; Q<sub>0.9</sub> = 526 µg m<sup>-3</sup>)<sup>43</sup> im Mittel etwa um den Faktor 20 über dem Hintergrundwert von 7,6 µg m<sup>-3</sup> (Q<sub>0.1</sub> = 5,6 µg m<sup>-3</sup>; Q<sub>0.9</sub> = 15,0 µg m<sup>-3</sup>). Während der Phase aktiver Bautätigkeit kann es somit bei stabiler Windrichtung nach einem gewöhnlichen Arbeitstag mit etwa 8 Stunden Aktivität im Nahbereich der Baustelle zu einer Überschreitung der gesetzlichen Obergrenze des Tagesmittelwerts der PM<sub>10</sub>-Massenkonzentration kommen. Ähnliche Ergebnisse werden von Helms und Heidt (2014) beschrieben. Die PM<sub>10</sub>-Konzentration während der Messung am 30.06. lag mit einem mittleren Wert von 122 µg m<sup>-3</sup> (Q<sub>0.1</sub> = 15 µg m<sup>-3</sup>; Q<sub>0.9</sub> = 334 µg m<sup>-3</sup>) in einem ähnlichen Bereich. Für die Messung am 27.06.2014 wurde die höchste mittlere Massenkonzentration für PM<sub>10</sub> detektiert (302 µg m<sup>-3</sup>; Q<sub>0.1</sub> = 2 µg m<sup>-3</sup>; Q<sub>0.9</sub> = 867 µg m<sup>-3</sup>), was auf den im Vergleich zu den anderen Messtagen geringeren Abstand von MoLa zu den Bautätigkeiten (etwa 20 m) zurückzuführen ist. Die teilweise negativen Werte der Emissionsbeiträge sind auf die natürliche Variation der hier als konstant angenommenen Konzentration der jeweiligen Messgröße im Hintergrundaerosol zurückzuführen.

Zusätzlich zur Freisetzung von Mineralstaubpartikeln tragen auch die Emissionen der Verbrennungsmotoren der Arbeitsmaschinen zu einer Verschlechterung der lokalen Luftqualität bei. Neben den Spurengasen NO, CO und CO<sub>2</sub>, welche typisch für die Abgase von Dieselfahrzeugen sind (Chirico et al. 2011), wurden gegenüber dem Hintergrundaerosol in der PM<sub>1</sub>-Fraktion erhöhte Konzentrationen von BC, partikelgebundenen PAK sowie organischen Partikelbestandteilen nachgewiesen. Am 27.06.2014 wurden folgende mittlere Emissionsbeiträge durch die Baumaschinen zum Hintergrundaerosol bestimmt: 7,1 mg m<sup>-3</sup> CO<sub>2</sub> (Q<sub>0.1</sub> = 0,8 mg m<sup>-3</sup>; Q<sub>0.9</sub> = 15,8 mg m<sup>-3</sup>), 13,7 µg m<sup>-3</sup> NO (Q<sub>0.1</sub> = 3,7 µg m<sup>-3</sup>; Q<sub>0.9</sub> = 26,3 µg m<sup>-3</sup>), 0,1 mg m<sup>-3</sup> CO (Q<sub>0.1</sub> = -0,1 mg m<sup>-3</sup>; Q<sub>0.9</sub> = 0,2 mg m<sup>-3</sup>), 18 ng m<sup>-3</sup> PAK (Q<sub>0.1</sub> = 1 ng m<sup>-3</sup>; Q<sub>0.9</sub> = 41 ng m<sup>-3</sup>), 1,4 µg m<sup>-3</sup> BC (Q<sub>0.1</sub> = 0,5 µg m<sup>-3</sup>; Q<sub>0.9</sub> = 2,7 µg m<sup>-3</sup>) und 1,2 µg m<sup>-3</sup> organische Partikelbestandteile (AMS-Organik; Q<sub>0.1</sub> = 0,4 µg m<sup>-3</sup>; Q<sub>0.9</sub> = 2,6 µg m<sup>-3</sup>). Eine detaillierte Beschreibung der Charakteristika der organischen Partikelbestandteile erfolgt im weiteren Verlauf dieses Unterabschnitts. Canagaratna et al. (2004) beschreiben im Abgas von Dieselfahrzeugen, welche während Verfolgungsfahrten beprobt wurden, deutlich höhere Konzentrationen für CO<sub>2</sub> (Anstieg der Konzentration um 400 ppm) sowie NR-PM<sub>1</sub> (100 – 200 µg m<sup>-3</sup>), wobei die Emissionen stark vom jeweiligen Motortyp abhängen.

Die hohen Variationen der Emissionsbeiträge durch die Erdarbeiten wie auch durch die Arbeitsmaschinen selbst sind auf die Konzentrationsschwankungen in Folge unterschiedlicher Verdünnungseffekte zurückzuführen. Zur besseren Vergleichbarkeit der Emissionsbeiträge für die verschiedenen Messgrößen an den unterschiedlichen Tagen wurden basierend auf den gegenüber dem Hintergrundaerosol erhöhten CO<sub>2</sub>-Konzentrationen Emissionsverhältnisse bestimmt (Abb. 69). Der Vergleich der Emissionsverhältnisse zeigt, dass die Werte für PM<sub>1</sub>, PM<sub>2,5</sub> und PM<sub>10</sub> am 26.06. und 27.06. gegenüber der Messung am 30.06.2014 deutlich erhöht sind, obwohl im Baustellenbereich an allen Tagen stets mit ähnlichen und teilweise identischen Baumaschinen gearbeitet wurde. Der Grund für diese starke Abweichung in den PM-Emissionsverhältnissen für die Messung am 30.06. wird in Unterabschnitt 5.5.3.3 erörtert.

---

<sup>43</sup>Die Angaben Q<sub>0.1</sub> und Q<sub>0.9</sub> kennzeichnen die Werte des 10%- bzw. 90%-Quantils.



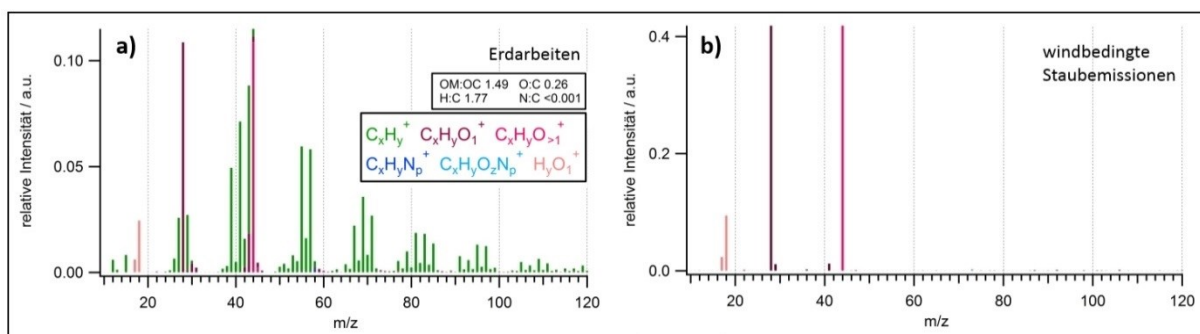
**Abbildung 69:** Hintergrundkorrigierte Emissionsverhältnisse ausgewählter Messgrößen (bezogen auf CO<sub>2</sub>) für die Erdarbeiten am 26.06. (a), 27.06. (b), 30.06.2014 (c) und die Tätigkeit der Planierraupe (d). Alle Angaben in  $\mu\text{g m}^{-3} / \text{mg m}^{-3}$  (PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>, NO, BC, AMS-Organik) bzw.  $\text{mg m}^{-3} / \text{mg m}^{-3}$  (CO) bzw.  $\text{ng m}^{-3} / \text{mg m}^{-3}$  (PAK). Die Boxen kennzeichnen das untere Quartil (25%), den Median (50%) und das obere Quartil (75%). Die Whisker kennzeichnen das 10%-Quantil sowie das 90%-Quantil. Eine Übersicht über die gemessenen Konzentrationswerte, die u. a. zur Berechnung der hier dargestellten Emissionsverhältnisse genutzt wurden, findet sich im Anhang (Tab. A-3).

Der relative Anteil der durch die Verbrennungsmotoren der Arbeitsgeräte emittierten Partikel mit  $d_p < 1 \mu\text{m}$  an der Gesamtmasse für PM<sub>10</sub>, welche durch die Freisetzung von Mineralstaub dominiert wird, ist für die untersuchten Quellen mit Werten kleiner 2 % recht gering. Das Emissionsverhältnis von AMS-Organik zu CO<sub>2</sub> wurde zur besseren Vergleichbarkeit mit den Angaben in der wissenschaftlichen Literatur zusätzlich in der Einheit  $\mu\text{g m}^{-3} / \text{ppm}$  bestimmt. Die Steigungen bei linearer Regression der Daten betragen für die unterschiedlichen Messungen  $0,14 \pm 0,07$  (26.06),  $0,09 \pm 0,04$  (27.06.),  $0,12 \pm 0,03$  (30.06.) und  $0,10 \pm 0,04$  (Planierraupe)  $\mu\text{g m}^{-3} / \text{ppm}$ . Die ermittelten Werte liegen in guter Übereinstimmung mit den Angaben von Chirico

et al. (2011), die im Straßenverkehr Werte im Bereich von  $0,02 - 0,12 \mu\text{g m}^{-3}$  / ppm fanden. Canagaratna et al. (2004) geben für Diesel-Busse dagegen einen höheren Wert von  $0,22 \pm 0,01 \mu\text{g m}^{-3}$  NR-PM<sub>1</sub> / ppm CO<sub>2</sub> an.

### Chemische Charakterisierung der Partikelemissionen mittels AMS

Lediglich für die organische Partikelfraktion konnten gegenüber dem Hintergrund signifikant erhöhte Emissionsverhältnisse nachgewiesen werden. Die hintergrundkorrigierten Massenspektren der untersuchten Aerosolpartikel (Abb. 70a) sind durch dominante Signale der Ionenserien  $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}^+$  ( $m/z$  53, 67, 81, 95, 109, ...),  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}^+$  (27, 41, 55, 69, 83, 97, ...) sowie  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$  (29, 43, 57, 71, 85, 99, ...), welche auf die Fragmentierung von gesättigten und ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie bspw. Alkane, Cycloalkane und Cycloalkene zurückzuführen sind (McLafferty, Tureček 1993), gekennzeichnet. Die organischen Aerosolpartikel, welche von Verbrennungsmotoren emittiert werden, setzen sich allgemein aus kondensierten unverbrannten Kraftstoffanteilen sowie dem Kraftstoff zugesetzten Motorölen zusammen (Chirico et al. 2011). Trotz Unterschieden in den Massenspektren für Benzin, Diesel und Motoröl, die in Laborversuchen aufgenommen wurden (Canagaratna et al. 2004), können bei Messungen unter realen Bedingungen aufgrund des dominierenden Beitrags von Motorölen zum gesamten Massenspektrum häufig keine signifikanten Unterschiede für die Partikelemissionen von Benzin- und Dieselfahrzeugen herausgestellt werden (Dallmann et al. 2014; Canagaratna et al. 2004). Der Anteil von Motoröl an den AMS-Massenspektren von Verkehrsemissionen kann ebenfalls an den Verhältnissen der Massenlinien  $m/z$  69 zu  $m/z$  71 bzw.  $m/z$  83 zu  $m/z$  85 abgeschätzt werden. Übersteigen diese wie in den hier vorgestellten Messungen einen Wert von 1, so ist grundsätzlich von einem dominanten Beitrag von Motorölen zum gesamten Massenspektrum der organischen Partikel aus Verbrennungsmotoren auszugehen (Dallmann et al. 2014).



**Abbildung 70:** Mittlere nach Ionengruppen aufgelöste und hintergrundbereinigte AMS-Massenspektren der organischen Partikelbestandteile für die Emissionen der Bautätigkeiten (a) sowie windbedingten Staubemissionen (b) am 27.06.2014.

Abweichungen in den hier dargestellten (Abb. 70a) von den in der Literatur beschriebenen Massenspektren (z. B. Dallmann et al. 2014; Schneider et al. 2005) zeigen sich lediglich in den relativen Signalintensitäten des Fragmentions  $\text{CO}_2^+$  ( $m/z$  44) und den daraus berechneten Fragmentionen. Auffällig ist, dass nahezu keine weiteren O-haltigen Fragmentionen detektiert wurden. Eine unvollständige Abtrennung des ebenfalls durch Verbrennungsmotoren emittierten gasförmigen  $\text{CO}_2$ -Signals vom Partikelsignal im Rahmen der AMS-Auswertung kann als Ursache ausgeschlossen werden. Die erhöhten  $\text{CO}_2^+$ -Signale in den AMS-Massenspektren sind vermutlich auf im Mineralstaub enthaltene Carbonate zurückzuführen (Unterkapitel 5.2). Es ist

anzunehmen, dass die mittels AMS detektierten größen aufgelösten Signale der Carbonate aufgrund der typischen Größenverteilung von Mineralstäuben im Vergleich zu denen der Verbrennungsemissionen der Arbeitsmaschinen bei größeren Partikeldurchmessern ( $d_{va}$ ) auftreten. Der Nachweis von Carbonaten durch die PToF-Analyse war in den vorliegenden Daten jedoch nicht signifikant. Hingegen konnte bestätigt werden, dass während windbedingter Staubemissionen ohne Bautätigkeit positive Signale in den hintergrundbereinigten AMS-Massenspektren lediglich für  $CO_2^+$  sowie die daraus berechneten Massenzustände auftraten. Dies belegt die Interferenz der organischen Partikelemissionen aus den Verbrennungsmotoren der Baumaschinen durch Carbonate als Bestandteil der ebenfalls emittierten Mineralstaubpartikel (Abb. 70b). Hierdurch kann erklärt werden, weshalb am 30.06. die relative Intensität der Massenzustände  $m/z$  44 am Gesamt-Organik-Signal im Vergleich zu den Messungen am 26./27.06. deutlich reduziert ist (0,03 im Vergleich zu 0,13 bzw. 0,27). Der Grund liegt in einem erhöhten Feuchtegehalt des Erdmaterials während der Messung am 30.06. in Folge der Niederschläge<sup>44</sup> am Wochenende des 28./29.06.2014, wodurch das Verhältnis der Emission carbonathaltiger Mineralstäube zu den Emissionen der Verbrennungsmotoren der Arbeitsmaschinen vermindert war (siehe hierzu auch Unterabschnitt 5.5.3.3). Aufgrund der Überlagerung der organischen Massenspektren durch die Carbonate weichen die H:C- (1,77) und O:C-Verhältnisse (0,26) hier entsprechend von den für Verkehrsemissionen typischen Angaben von  $H:C = 1,84 \pm 0,02$  und  $O:C = 0,07 \pm 0,02$  (Chirico et al. 2011) ab.

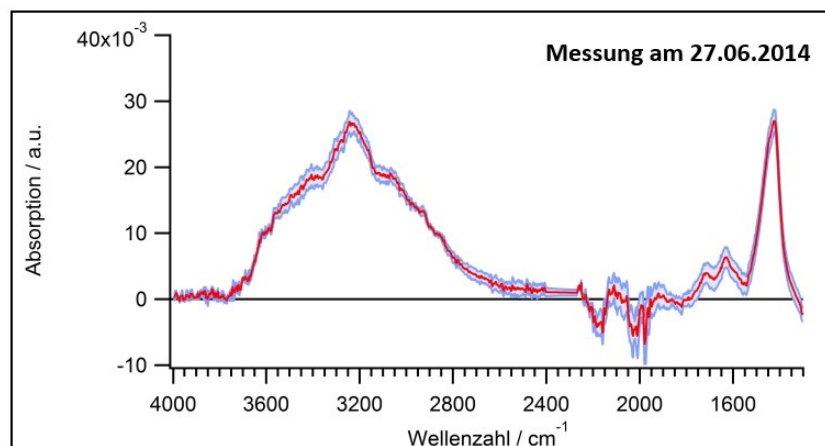
Signifikante Gehalte für AMS- $SO_4$ , die in Verkehrsemissionen mitunter beobachtet werden (Chirico et al. 2011), konnten hier in den untersuchten Aerosolpartikeln nicht nachgewiesen werden. Schneider et al. (2005) führen sulfathaltige Partikelbestandteile in Verkehrsemissionen auf im Kraftstoff enthaltenen Schwefel zurück, der bei der Verbrennung zu  $SO_2$  und – sofern die Fahrzeuge über Oxidationskatalysatoren verfügen – weiter zu  $SO_3$  oxidiert wird und anschließend rasch mit  $H_2O$  zu  $H_2SO_4$  reagiert. Da viele Schwerlastfahrzeuge nicht über solche Katalysatoren verfügen, ist AMS- $SO_4$  analog zu den hier gezeigten Messungen in Verkehrsemissionen häufig nicht nachweisbar (Schneider et al. 2005; Canagaratna et al. 2004). Zusätzlich wurde der gesetzlich geregelte Schwefelhöchstgehalt in Kraftstoffen in den letzten Jahren sukzessive auf  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  reduziert (z. B. Richtlinie 2009/30/EG des Europäischen Parlaments und des Rates), weshalb heutige Messungen von Verkehrsemissionen im Vergleich zu früheren Untersuchungen vermutlich generell einen geringeren AMS- $SO_4$ -Gehalt aufweisen.

#### *Chemische Charakterisierung der Partikelemissionen mittels ATR-FTIR-Spektroskopie*

Die FTIR-Spektren der Filterproben, welche an der durch Erdarbeiten charakterisierten Baustelle gesammelt wurden, zeigen lediglich sehr schwache Absorptionssignale (Abb. 71). Eine Auswertung der Messung der  $PM_{10}$ -Filterprobe war aufgrund des geringen SNR nicht möglich. Die Spektren der  $PM_{2,5}$ -Fraktion weisen dagegen signifikante Absorptionen im Wellenzahlbereich  $3700 - 2700 \text{ cm}^{-1}$  auf, welche zusammen mit einer starken Absorptionsbande bei etwa  $1420 \text{ cm}^{-1}$  auf eine Interferenz des organischen Absorptionsspektrums durch anorganische Ammoniumverbindungen ( $\delta \text{ NH}$ ) hindeutet. Carbonate zeigen ebenfalls eine starke Absorption im Wellenzahlbereich zwischen  $1490$  bis  $1410 \text{ cm}^{-1}$  (Coates 2000). Ein eindeutiger Nachweis für die

<sup>44</sup> Für den Zeitraum vom 28.06. – 29.06.2014 wurde im Untersuchungsgebiet ein Niederschlag von insgesamt 31,6 mm registriert ([http://www.wetter.com/wetter\\_aktuell/rueckblick/?id=DE0006632](http://www.wetter.com/wetter_aktuell/rueckblick/?id=DE0006632), Stand: 14.10.2014).

in den AMS-Massenspektren identifizierten Carbonate auf Grundlage der FTIR-Analyse ist jedoch aufgrund der Interferenz durch  $\text{NH}_4^+$  nicht möglich. Des Weiteren sind zwei deutlich ausgeprägte Banden bei  $1717\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ CO}$ ) und  $1630\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ CN}$ ) zu erkennen. Das FTIR-Spektrum der Filterproben ist in der Lage der Absorptionsbanden sowie in den relativen Signalhöhen zueinander in guter Übereinstimmung mit den von Russell et al. (2011) sowie Takahama et al. (2011) beschriebenen FTIR-Spektren von Aerosolpartikeln aus der Verbrennung fossiler Energieträger in der urbanen Atmosphäre. Diese sind durch einen hohen Anteil aliphatischer Gruppen (39 %) sowie Carbonsäuren (26 %) charakterisiert. Ebenso treten in den FTIR-Spektren der Verbrennungsemissionen des Straßenverkehrs stets signifikante Signale durch  $\text{SO}_4^{2-}$  sowie  $\text{NH}_4^+$  auf (Takahama et al. 2011). Kirchner et al. (2003) bestätigen diese Beobachtungen und führen den erhöhten Ammoniumgehalt in den Filterproben von Dieselabgas u. a. auf die Neutralisation von Schwefelsäurepartikeln durch gasförmiges  $\text{NH}_3$  während der Probenahme und Probenpräparation (positive Artefakte) zurück. Der Ammoniumgehalt der Filterproben kann daher über den direkt mittels online Messverfahren ermittelten Werten liegen (Kirchner et al. 2003). Die FTIR-Ergebnisse in der vorliegenden Studie bestätigen die Resultate der AMS-Massenspektren, dass die organischen Partikelbestandteile auf die Verbrennungsmotoren der Baumaschinen zurückzuführen sind. Die für die Erdarbeiten dominierenden Emissionen des Mineralstaubes sind im betrachteten Wellenzahlbereich weitgehend IR-inaktiv und in den Filterproben mittels FTIR nicht nachweisbar.

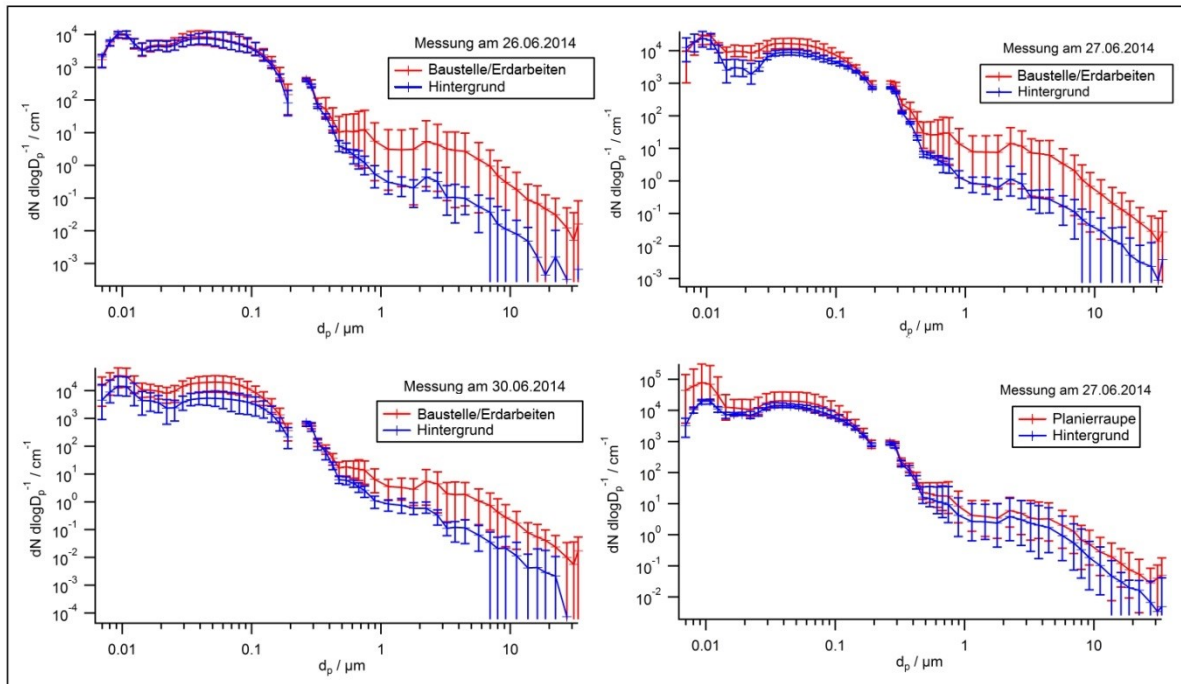


**Abbildung 71:** Mittleres FTIR-Absorptionsspektrum der Filterprobe ( $\text{PM}_{2,5}$ ) vom 27.06.2014. Der blau hinterlegte Bereich veranschaulicht den Größtfehler der verschiedenen Messungen.

### Größenverteilungen der Aerosolpartikel

Die Größenverteilungsmessungen an der Baustelle mittels FMPS und OPC (Abb. 72) zeigen eine Verteilung mit mehreren Moden. Dabei sind die Aerosolpartikel im Größenbereich  $< 200\text{ nm}$  ( $d_{\text{mob}}$ ) mit einer deutlichen Mode bei  $30\text{ nm}$  ( $d_{\text{mob}}$ ) auf die Emissionen der Verbrennungsmotoren der Arbeitsgeräte zurückzuführen. Canagaratna et al. (2004) beschreiben analog für die Partikelemissionen von Dieselfahrzeugen eine Mode durch Partikel mit  $d_p < 50\text{ nm}$  sowie eine dominante Akkumulationsmode ( $50\text{ nm} < d_p < 1\text{ }\mu\text{m}$ ). Die in den vorliegenden Messungen zu erkennende Mode bei etwa  $250\text{ nm}$  ist vermutlich ein Artefakt durch den Übergang von den FMPS- zu den OPC-Daten. Zusätzlich können die in Folge der Erdbewegungen freigesetzten Mineralstaubpartikel im Größenbereich ab etwa  $1\text{ }\mu\text{m}$  ( $d_{\text{opt}}$ ) mit einer deutlichen Mode bei  $2\text{ }\mu\text{m}$  identifiziert werden. Auch von Verbrennungsmotoren können Partikel mit  $d_p > 1\text{ }\mu\text{m}$ , die zuvor

an den Zylindern sowie in der Abgasanlage abgeschieden wurden, nach Remobilisierung emittiert werden (Canagaratna et al. 2004). Diese sind im Vergleich zu den durch Erdarbeiten erzeugten Mineralstaubpartikeln jedoch zu vernachlässigen. Windbedingte Staubereignisse ohne Baustellenaktivität zeigen erwartungsgemäß keine gegenüber dem Hintergrundaerosol erhöhten Anzahlkonzentrationen kleiner Partikel ( $d_{\text{mob}} < 200 \text{ nm}$ ), sondern lediglich Partikel im Größenbereich ab etwa  $300 \text{ nm}$  ( $d_{\text{opt}}$ ).



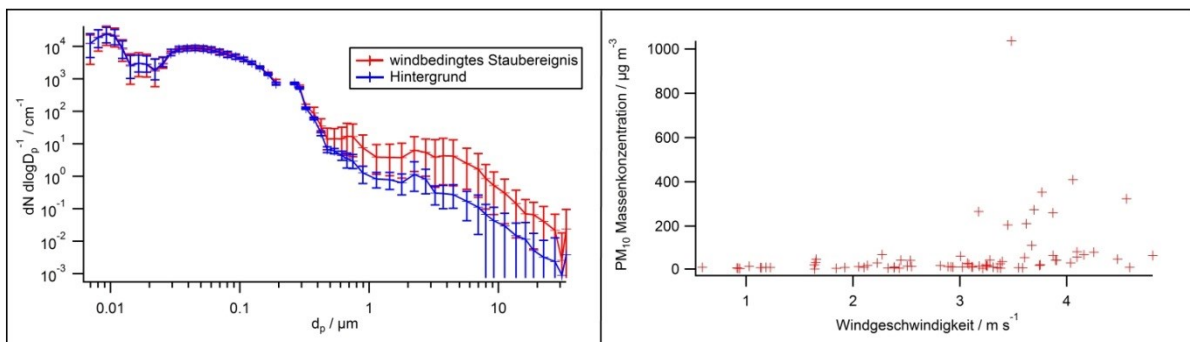
**Abbildung 72:** Anzahlgrößenverteilungen der Partikel aus dem Bereich der Baustelle für die Messung am 26.06. (oben links), 27.06. (oben rechts), 30.06. (unten links) sowie für die Emissionen der Planierraupe (27.06., unten rechts) jeweils im Vergleich zum Hintergrundaerosol. Hinweis:  $5 - 200 \text{ nm}$  (FMPS,  $d_{\text{mob}}$ ),  $250 \text{ nm} - 30 \mu\text{m}$  (OPC,  $d_{\text{opt}}$ ). Die Unsicherheiten beschreiben die 10%- bzw. 90%-Quantile der größen aufgelösten Signale im jeweiligen Mittelungszeitraum (12 – 96 min).

Das hintergrundkorrigierte Verhältnis der Emissionen von  $\text{PM}_{2.5}$  zu  $\text{PM}_{10}$  sowie von  $\text{PM}_1$  zu  $\text{PM}_{10}$  ist für die drei Messtage an der gleichen Baustelle sehr ähnlich. Auch für die Emissionen der Planierraupe sowie die windbedingten Partikelemissionen konnten typische  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ -Verhältnisse mit Mittelwerten im Bereich von 0,10 bis 0,13 bestimmt werden. Grobe Partikel ( $d_p > 2,5 \mu\text{m}$ ) tragen während der Erdarbeiten somit mit etwa 90 % entscheidend zur Gesamtmassenkonzentration von  $\text{PM}_{10}$  bei. Signifikante Abweichungen für das  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ -Verhältnis durch die unterschiedlichen Prozesse auf der Baustelle – wie von Muleski et al. (2005) bspw. für das Be- (0,24) und Entladen von LKW (0,40) beschrieben – kann die vorliegende Studie nicht bestätigen.

### 5.5.3.2 Winderosion: Aufwirbelung von Mineralstaubpartikeln im Bereich der Baustelle

Zusätzlich zur Partikelfreisetzung durch Arbeitsmaschinen und Bautätigkeiten sowie das Befahren von Baupisten und verschmutzten Fahrbahnen können Aerosolpartikel über offenen Bodenflächen auch windbedingt aus dem Bereich der Baustelle in die Atmosphäre eingetragen werden. Die Messung am 27.06.2014 erlaubte ab 13:00 Uhr nach Einstellung aller Bautätigkeiten die Untersuchung des direkten und alleinigen Einflusses der windbedingten Erzeugung von

Mineralstaubpartikeln. Im Gegensatz zu den in Abb. 72 dargestellten Partikelgrößenverteilungen während der Erdarbeiten sind die rein windbedingten Staubereignisse (Abb. 73) durch lediglich im Größenbereich  $d_{\text{opt}} > 0,5 \mu\text{m}$  gegenüber dem Hintergrundaerosol deutlich erhöhte Anzahlkonzentrationen gekennzeichnet. Emissionen kleiner Partikel  $d_{\text{mob}} < 200 \text{ nm}$ , wie sie von den Verbrennungsmotoren der Arbeitsmaschinen freigesetzt werden, treten für die windbedingten Staubereignisse nicht auf. Die Winderosion kann allgemein als Funktion der Textur und des Feuchtegehalts des Bodenmaterials sowie der Windexposition beschrieben werden (Stolz und Wegmann 2001). Eine eindeutige Abhängigkeit der  $\text{PM}_{10}$ -Konzentrationen von der Windgeschwindigkeit konnte in der vorliegenden Studie nicht nachgewiesen werden, jedoch wurde für Windgeschwindigkeiten über  $3 \text{ m s}^{-1}$  eine Häufung von Staubereignissen mit  $\text{PM}_{10}$ -Massenkonzentrationen größer  $100 \mu\text{g m}^{-3}$  beobachtet (Abb. 73).



**Abbildung 73:** Größenverteilung der windbedingten Staubereignisse am 27.06.2014 im Vergleich zum Hintergrundaerosol (links). Die Unsicherheiten beschreiben die 10%- bzw. 90%-Quantile der größen aufgelösten Signale im jeweiligen Mittelungszeitraum (15 min). Abhängigkeit der gemessenen  $\text{PM}_{10}$ -Massenkonzentration von der Höhe der Windgeschwindigkeit nach Beendigung der Bautätigkeiten (rechts).

Die windbedingte Partikelfreisetzung aus Baustellen ist im Gegensatz zu den Emissionen durch Bauaktivitäten als episodische Quelle auch nach Einstellen der Arbeiten relevant. Die in einer Entfernung von etwa 70 m gemessene und über einen Zeitraum von 75 Minuten gemittelte  $\text{PM}_{10}$ -Konzentration betrug  $70 \mu\text{g m}^{-3}$  ( $Q_{0,1} = 11 \mu\text{g m}^{-3}$ ;  $Q_{0,9} = 231 \mu\text{g m}^{-3}$ ) bei einer mittleren Windgeschwindigkeit von  $2,9 \pm 1,0 \text{ m s}^{-1}$ . Der Mittelwert des Hintergrundaerosols ohne windbedingte Staubereignisse betrug  $23 \mu\text{g m}^{-3}$  ( $Q_{0,1} = 10 \mu\text{g m}^{-3}$ ;  $Q_{0,9} = 48 \mu\text{g m}^{-3}$ ) bei einer mittleren Windgeschwindigkeit von  $2,6 \pm 1,0 \text{ m s}^{-1}$ . Zusätzlich zum oben bereits beschriebenen direkten Einfluss der Bauaktivitäten auf die lokale Luftqualität müssen mögliche windbedingte Austragungen von Mineralstäuben aus Baustellen ebenfalls als signifikante Quelle in der Emissionsbilanz berücksichtigt werden. Die hier vorgestellten Ergebnisse verdeutlichen, dass bei Extrapolation der Daten unter Annahme gleichbleibender meteorologischer Bedingungen der gesetzlich geregelte Tagesmittelwert für die Massenkonzentration von  $\text{PM}_{10}$  im Lee von Baustellen bereits alleine durch die windbedingten Emissionen überschritten werden kann. Dies zeigt die Wichtigkeit von Maßnahmen zur Minderung von PM-Emissionen etwa durch die Abdeckung oder Befeuchtung des Erdmaterials (Helms und Heidt 2014).

### 5.5.3.3 Einfluss der Bodenfeuchte auf die Partikelemissionen

Während die Emissionsverhältnisse für die Aerosolpartikel und Spurengase aus den Verbrennungsmotoren der Baumaschinen, die durch die typischen Markersubstanzen PAK und  $\text{NO}_x$  repräsentiert werden, an den verschiedenen Tagen in einer ähnlichen Größenordnung

liegen, weichen die Emissionsverhältnisse für  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  und  $PM_{10}$  für die verschiedenen Messtage deutlich voneinander ab (Abb. 69). Trotz einer höheren mittleren Windgeschwindigkeit ( $3,4 \pm 1,0 \text{ m s}^{-1}$ ) am 30.06.2014, die wie in Unterabschnitt 5.5.3.2 dargestellt wurde einen starken Einfluss auf die PM-Emissionen ausübt, sind die Beträge der Emissionsverhältnisse für  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  und  $PM_{10}$  am 30.06. im Vergleich zu den Messungen am 26.06. und 27.06. deutlich kleiner. Diese Beobachtung kann durch den am 30.06.2014 erhöhten Feuchtegehalt des Erdmaterials in Folge der Niederschläge am Wochenende des 28./29.06.2014 erklärt werden (siehe auch Unterabschnitt 5.5.3.1). Nach Stolz und Wegmann (2001) können Staubemissionen bei einem Feuchtegehalt des Bodens von über 20 % weitgehend vernachlässigt werden. Bezogen auf die Messung am 26.06. und 27.06. kann aufgrund des erhöhten Bodenfeuchtegehalts am 30.06. eine Reduzierung der Emissionsverhältnisse von  $PM_{2.5}$  und  $PM_{10}$  im Mittel von je etwa 88 % bzw. 90 % bestimmt werden. Muleski et al. (2005) berichten von einer Reduktion der  $PM_{10}$ -Emissionen um 75 % im Falle der Bewässerung des bearbeiteten Erdmaterials.

#### 5.5.4 Ergebnisse der Feldstudie: Charakterisierung der Emissionen im Straßenbau

Ergänzend zu den Untersuchungen der Emissionen durch Erdarbeiten wurden Messungen an einer Straßenbaustelle sowie einem Neubau eines Firmengeländes durchgeführt (Abb. 74).



**Abbildung 74:** Einsatz von Asphaltmaschine (oben links) und Rüttelmaschine (oben rechts) im Straßenbau. Beladung eines Asphaltfertigers mit frischem Asphalt (unten links). Auftragung einer Bitumenemulsion auf die frische Asphaltbahn (unten rechts). Alle Personen und Firmenzeichen wurden zur Wahrung der Anonymität unkenntlich gemacht. (Fotos: P. Faber)

Spezifische Bauaktivitäten waren neben dem Aufbrechen und der Entfernung von Asphaltsschichten im Straßenbau mittels Asphaltssäge und Bagger mit Hydraulikhammer die Erneuerung einer Asphaltdecke mittels Asphaltfertiger und Walzenzug. Zusätzlich wurden die Emissionen einer Rüttelplatte beim Verdichten und Planieren eines losen Gesteinsuntergrunds sowie die beim Reinigen von mechanisch behandelten Straßenoberflächen durch eine Kehrmaschine freigesetzten Aerosolpartikel auf ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften hin untersucht.

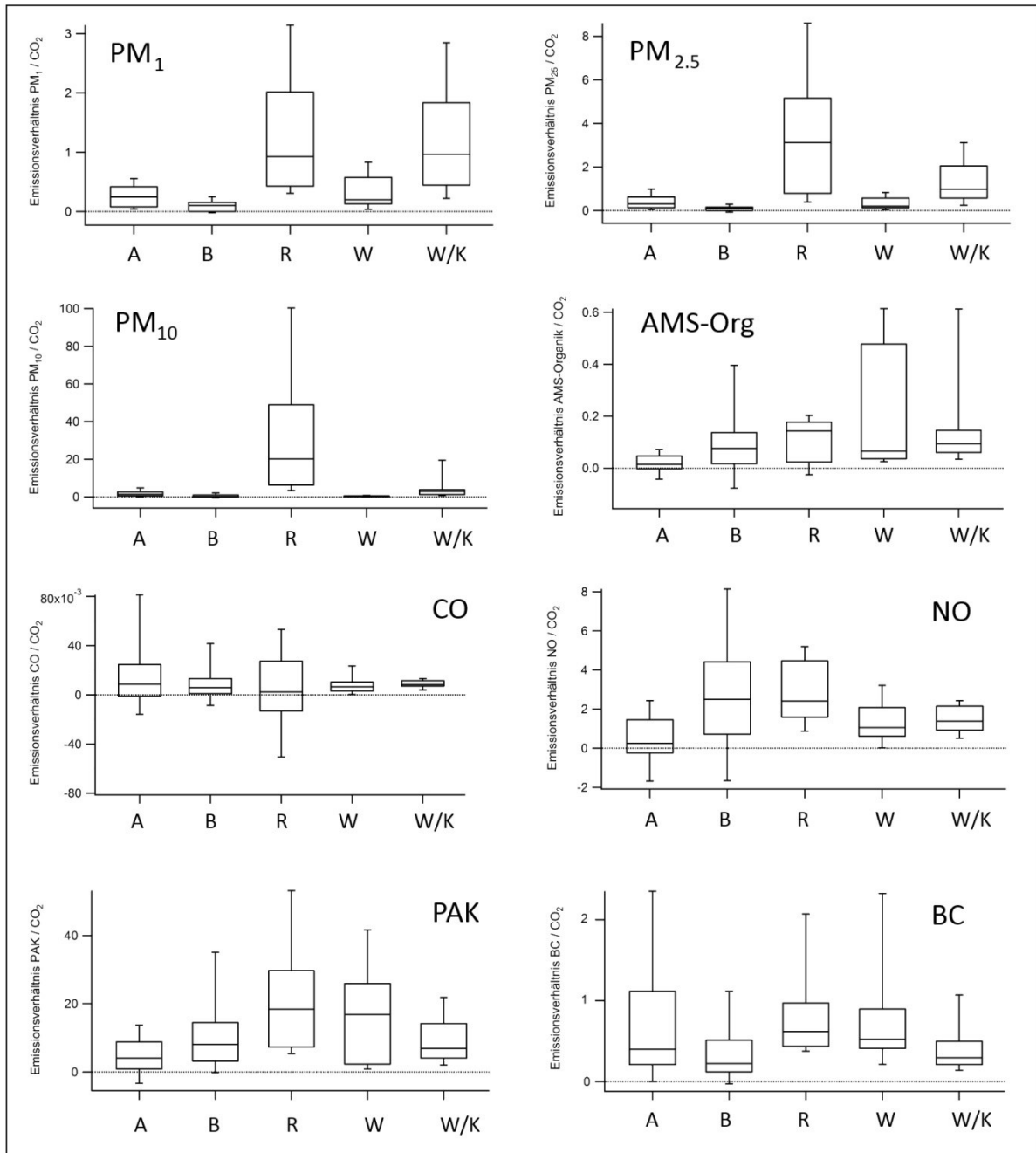
#### 5.5.4.1 Einfluss der Bautätigkeiten auf die lokale Luftqualität: Asphaltssäge, Bagger, Rüttelplatte, Walzenzug sowie Kehrmaschine

Analog zur Beschreibung der Erdarbeiten in Abschnitt 5.5.3 können auch die Tätigkeiten im Straßenbau grundsätzlich durch zwei verschiedene Emissionsprozesse charakterisiert werden. Zum einen werden große Mengen an Mineralstaubpartikeln durch mechanische Prozesse wie das Sägen, Zerschlagen, Verdichten sowie die Aufwirbelung von Gesteinsmaterial freigesetzt, was sich in deutlich erhöhten Konzentrationswerten für  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  und  $PM_{10}$  gegenüber dem Hintergrundaerosol zeigt. Die höchste mittlere hintergrundkorrigierte Konzentration für  $PM_{10}$  wurde mit einem Wert von  $279 \mu\text{g m}^{-3}$  ( $Q_{0.1} = 4 \mu\text{g m}^{-3}$ ;  $Q_{0.9} = 765 \mu\text{g m}^{-3}$ ) während des Einsatzes der Rüttelplatte gemessen. Im Vergleich hierzu lagen die hintergrundkorrigierten  $PM_{10}$ -Konzentrationen beim Einsatz der anderen Baumaschinen mit  $88 \mu\text{g m}^{-3}$  (Walzenzug mit Kehrmaschine;  $Q_{0.1} = 9 \mu\text{g m}^{-3}$ ;  $Q_{0.9} = 351 \mu\text{g m}^{-3}$ ),  $26 \mu\text{g m}^{-3}$  (Asphaltssäge;  $Q_{0.1} = 1 \mu\text{g m}^{-3}$ ;  $Q_{0.9} = 81 \mu\text{g m}^{-3}$ ),  $15 \mu\text{g m}^{-3}$  (Walzenzug;  $Q_{0.1} = 1 \mu\text{g m}^{-3}$ ;  $Q_{0.9} = 38 \mu\text{g m}^{-3}$ ) und  $14 \mu\text{g m}^{-3}$  (Bagger mit Hydraulikhammer;  $Q_{0.1} = 1 \mu\text{g m}^{-3}$ ;  $Q_{0.9} = 29 \mu\text{g m}^{-3}$ ) deutlich niedriger.

Zum anderen wurden Emissionen der Verbrennungsmotoren der Arbeitsmaschinen nachgewiesen. Diese zeigten sich in signifikant erhöhten Konzentrationen der Spurengase NO, CO und  $CO_2$  sowie in erhöhten Konzentrationen für BC, AMS-Organik und partikelgebundene PAK (jeweils für die Fraktion  $PM_{10}$  bestimmt). Die mittleren Emissionsbeiträge des Verbrennungsmotors der Rüttelplatte zum Hintergrundaerosol betragen für  $CO_2$   $8,8 \text{ mg m}^{-3}$  ( $Q_{0.1} = 1,5 \text{ mg m}^{-3}$ ;  $Q_{0.9} = 17,4 \text{ mg m}^{-3}$ ), für NO  $22,6 \mu\text{g m}^{-3}$  ( $Q_{0.1} = 3,8 \mu\text{g m}^{-3}$ ;  $Q_{0.9} = 50,1 \mu\text{g m}^{-3}$ ), für BC  $6,7 \mu\text{g m}^{-3}$  ( $Q_{0.1} = 2,2 \mu\text{g m}^{-3}$ ;  $Q_{0.9} = 17,3 \mu\text{g m}^{-3}$ ) für PAK  $205 \text{ ng m}^{-3}$  ( $Q_{0.1} = 25 \text{ ng m}^{-3}$ ;  $Q_{0.9} = 721 \text{ ng m}^{-3}$ ) und für AMS-Organik  $1,1 \mu\text{g m}^{-3}$  ( $Q_{0.1} = 0,2 \mu\text{g m}^{-3}$ ;  $Q_{0.9} = 3,0 \mu\text{g m}^{-3}$ ).

Auch hier sind die hohen Variationen der Emissionsbeiträge durch die Konzentrationschwankungen in Folge unterschiedlicher Verdünnungseffekte zu erklären. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die auf den Ausstoß von  $CO_2$  bezogenen Emissionsverhältnisse der aufgrund der Bautätigkeiten gegenüber dem Hintergrundaerosol signifikant erhöhten Messparameter berechnet und in Abbildung 75 dargestellt. Die Tätigkeiten im Straßenbau weisen im Vergleich zu den Emissionen der ebenfalls untersuchten Erdarbeiten (Abb. 69) deutlich geringere Emissionsverhältnisse für  $PM_{2.5}$  und  $PM_{10}$  auf. Hingegen liegen die Emissionsverhältnisse für die Spurengase und Partikelbestandteile, die von den Verbrennungsmotoren der Baumaschinen freigesetzt werden, für alle Messungen in einem ähnlichen Bereich. Die Steigungen bei linearer Regression des Emissionsverhältnisses von AMS-Organik zu  $CO_2$  ( $\mu\text{g m}^{-3} / \text{ppm}$ ) lagen für die Messungen in der Nähe des Baggers sowie der Asphaltssäge mit Werten von  $0,10 \pm 0,01$  bzw.  $0,06 \pm 0,01$  in guter Übereinstimmung mit den für die Arbeitsmaschinen der Erdbaustelle ermittelten Werten (Unterabschnitt 5.5.3.1) sowie den

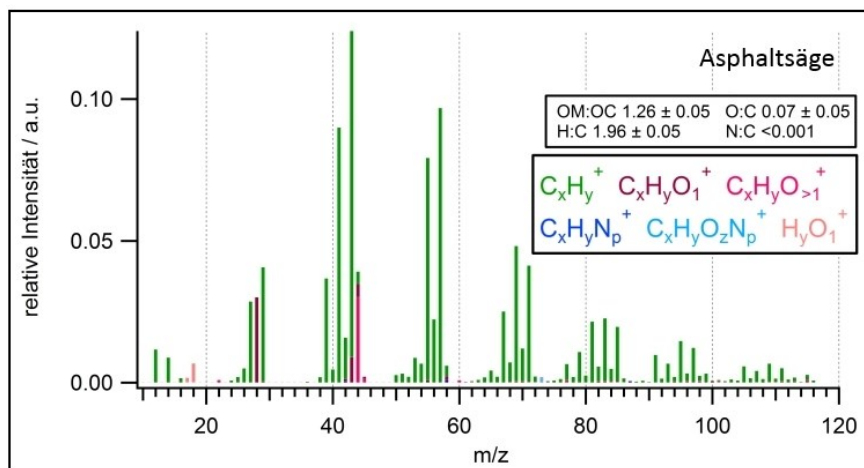
Angaben von Chirico et al. (2011). Für die Rüttelplatte wurde dagegen ein erhöhter Wert von  $0,26 \pm 0,04 \mu\text{g m}^{-3}$  AMS-Organik / ppm  $\text{CO}_2$  ermittelt, welcher unter Berücksichtigung der Unsicherheiten mit dem von Canagaratna et al. (2004) für Diesel-Busse angegebenen Wert von  $0,22 \pm 0,01 \mu\text{g m}^{-3}$  NR- $\text{PM}_{10}$  / ppm  $\text{CO}_2$  übereinstimmt.



**Abbildung 75:** Hintergrundkorrigierte Emissionsverhältnisse ausgewählter Messparameter (bezogen auf  $\text{CO}_2$ ) für die Straßenbauarbeiten mit Asphalt säge (A), Bagger mit Hydraulikhammer (B), Rüttelplatte (R), Walzenzug (W) sowie Walzenzug und Kehrmaschine (W/K). Alle Angaben in  $\mu\text{g m}^{-3} / \text{mg m}^{-3}$  ( $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$ ,  $\text{PM}_{10}$ , NO, BC, AMS-Organik) bzw.  $\text{mg m}^{-3} / \text{mg m}^{-3}$  (CO) bzw.  $\text{ng m}^{-3} / \text{mg m}^{-3}$  (PAK). Die Boxen kennzeichnen das untere Quartil (25%), den Median (50%) und das obere Quartil (75%). Die Whisker kennzeichnen das 10%-Quantil sowie das 90%-Quantil. Eine Übersicht über die gemessenen Konzentrationswerte, die u. a. zur Berechnung der hier dargestellten Emissionsverhältnisse genutzt wurden, findet sich im Anhang (Tab. A-4).

### Chemische Charakterisierung der Partikelemissionen mittels AMS

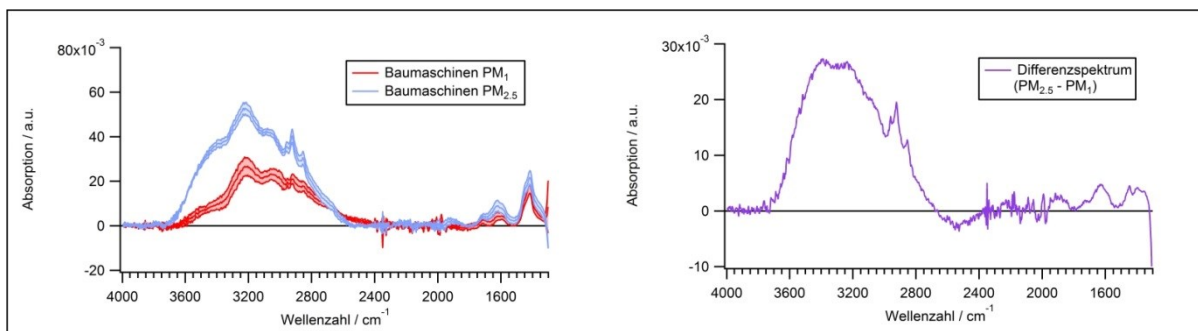
Durch die chemische Analyse der Fraktion  $PM_1$  mittels AMS wurden in Folge der Bautätigkeiten gegenüber dem Hintergrundaerosol signifikant erhöhte Konzentrationen für die organischen Partikelbestandteile nachgewiesen. Diese weisen dominante Signale der Ionenserien  $C_nH_{2n-3}^+$ ,  $C_nH_{2n-1}^+$  sowie  $C_nH_{2n+1}^+$  auf und wurden entsprechend der in Abschnitt 5.5.3 dargestellten Ergebnisse als primäre Partikel frischer Emissionen von Verbrennungsmotoren interpretiert. Es gelten die in Unterabschnitt 5.5.3.1 getroffenen Aussagen über die organischen Partikelbestandteile in gleicher Weise für die hier gemachten Beobachtungen, wobei das Signalverhältnis der Masselinie  $m/z$  55 zu  $m/z$  57 in den Messungen der Straßenbaustelle gegenüber den Messungen der Erdarbeiten reduziert ist. Dies kann auf die erhöhten Emissionen der Zweitakter (Straßenbau) im Vergleich zu den mit Diesel betriebenen LKW (Erdarbeiten) bzw. auf einen erhöhten Motorölanteil in den Partikelemissionen der im Straßenbau eingesetzten Arbeitsmaschinen zurückgeführt werden (Canagaratna et al. 2004). Die Massenspektren weisen für alle hier untersuchten Arbeitsmaschinen eine hohe Ähnlichkeit untereinander auf. Wie bereits im Unterabschnitt 5.5.3.1 erörtert, tauchen auch hier in den Massenspektren der organischen Aerosolfraktion gegenüber den Referenzspektren für die Emissionen von Verbrennungsmotoren (Dallmann et al. 2014) deutlich erhöhte relative Signalintensitäten des Fragmentions  $CO_2^+$  ( $m/z$  44) auf. Insbesondere die Massenspektren der Partikel durch die mechanischen Arbeitsprozesse, welche große Mengen an Mineralstaub freisetzen (z. B. Rüttelplatte, Kehrmaschine), sind hiervon betroffen. Der relative Beitrag der Signalintensität der Masselinie  $m/z$  44 zum Gesamtsignal der Organik variiert für die unterschiedlichen Quellen stark. Ein eindeutiger Rückschluss auf die Emission von Carbonaten beim Abtrag der Asphaltsschichten oder bei der Verdichtung des Unterbaus ist anhand der zur Verfügung stehenden AMS-Daten über die größen aufgelöste chemische Zusammensetzung der Aerosolpartikel nicht möglich. Nachfolgend findet sich die Darstellung des Massenspektrums der Emissionen der Asphaltssäge als repräsentatives Beispiel für die organischen Partikelemissionen ( $PM_1$ ) verschiedener Baumaschinen (Abb. 76). Die quellspezifischen Unterschiede im relativen Signalanteil des Fragmentions  $CO_2^+$  werden in der Darstellung der über alle hier untersuchten Emissionsquellen (Bagger, Asphaltssäge, Rüttelplatte, Walzenzug, Kehrmaschine) gemittelten Elementverhältnisse berücksichtigt.



**Abbildung 76:** Mittleres nach Ionengruppen aufgelöstes AMS-Massenspektrum der organischen Partikelemissionen der Asphaltssäge. Die Unsicherheit der Elementverhältnisse kennzeichnet die Variation (Standardabweichung) des jeweiligen Wertes für die verschiedenen Bautätigkeiten.

### Chemische Charakterisierung der Partikelemissionen mittels ATR-FTIR-Spektroskopie

Aufgrund der relativ kurzen Einsatzdauer der untersuchten Arbeitsmaschinen wurden die Partikelemissionen des Baggers, der Asphalt säge sowie der Rüttelplatte gemeinsam auf einem Filter gesammelt und analysiert (Abb. 77). Für die Emissionen der Walze sowie der Kehrmaschine liegen keine Filterproben vor. Das Absorptionsspektrum der  $PM_{10}$ -Fraktion zeigt die für die Partikelemissionen aus der Verbrennung fossiler Energieträger in der urbanen Atmosphäre typischen Banden (Russell et al. 2011). Zur detaillierten Beschreibung siehe Abschnitt 5.5.3. Damit verdeutlichen die AMS- und FTIR-Analysen übereinstimmend, dass die organischen Aerosolbestandteile der emittierten Partikel mit Durchmessern  $d_p < 1 \mu m$  durch die direkten Emissionen der Verbrennungsmotoren der Baumaschinen erklärt werden können. Das Differenzspektrum der Fraktionen  $PM_{2.5}$  und  $PM_{10}$  weist im Vergleich zum Spektrum der  $PM_{10}$ -Filterprobe reduzierte relative Absorptionssignale anorganischer Ammoniumverbindungen auf. Hingegen steigt für das Differenzspektrum die relative Signalintensität der dominanten breiten Absorptionsbande im Bereich  $3700$  bis  $2700 \text{ cm}^{-1}$ , welche möglicherweise auf die Wasseranlagerung an hygroskopische anorganische Substanzen oder auf Alkohole zurückzuführen ist.



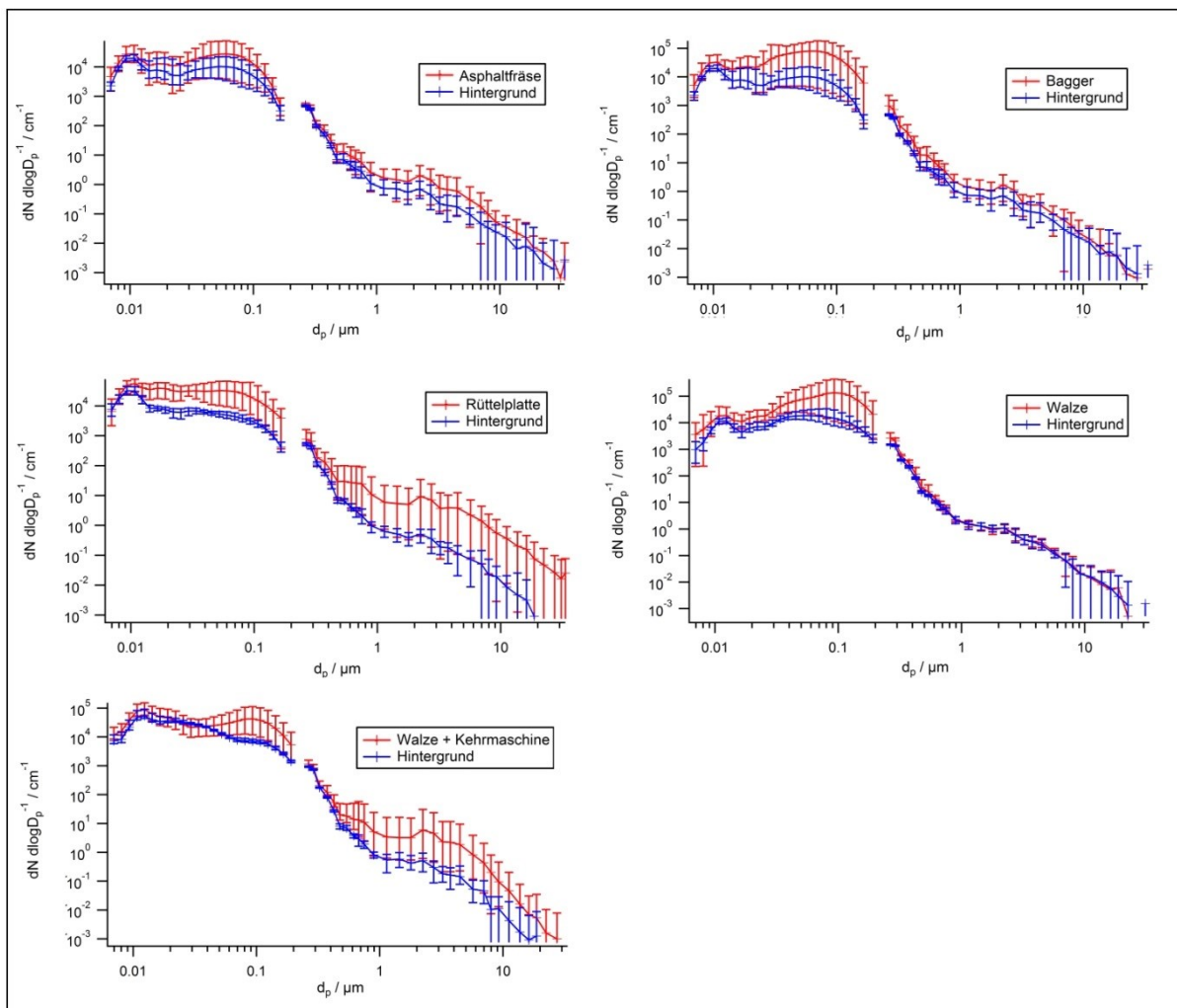
**Abbildung 77:** Mittlere FTIR-Absorptionsspektren der Partikelemissionen ( $PM_{10}$  und  $PM_{2.5}$ ) von Baumaschinen (links) sowie mittleres Differenzspektrum der Filterproben  $PM_{2.5}$  und  $PM_{10}$ . Die in Pastelltönen hinterlegten Bereiche veranschaulichen den Größtfehler der Einzelmessungen.

### Größenverteilungen der Aerosolpartikel

Die verschiedenen untersuchten Tätigkeiten im Straßenbau unterscheiden sich sehr deutlich in ihren Emissionsverhältnissen von  $PM_{10}$  zu  $CO_2$  (Abb. 75). Dies zeigt sich auch in den mittleren Größenverteilungen der Partikelanzahlkonzentrationen (Abb. 78). Während des Verdichtens der frisch gelegten Asphaltbahnen durch den Walzenzug dominieren die Verbrennungsemissionen der Baumaschine, so dass der mittlere Anteil der Aerosolpartikel mit einem Durchmesser  $d_p < 1 \mu m$  an der Massenkonzentration der Fraktion  $PM_{10}$   $94 \pm 9 \%$  beträgt. Während bereits in Abschnitt 5.5.3 detailliert auf die Partikelfreisetzung durch das Befahren verschmutzter Straßenoberflächen eingegangen wurde, soll hier verdeutlicht werden, dass auch bei der mechanischen Reinigung verschmutzter Fahrbahnen hohe Mineralstaubemissionen auftreten können. Der Einfluss der Kehrmaschine ist sehr gut während des gleichzeitigen Einsatzes mit dem Walzenzug zu erkennen. Aufgrund der mechanischen Dispergierung der auf den Straßenflächen abgelagerten Mineralstäuben durch die Kehrmaschine treten in der Größenverteilung zusätzlich zu den kleinen Partikeln der Verbrennungsmotoren auch im Partikelgrößenbereich  $d_{opt} > 300 \text{ nm}$  deutliche Partikelemissionen auf (Abb. 78). Das  $PM_{10}/PM_{10}$ -

Verhältnis für die gemeinsamen Emissionen von Kehmaschine und Walzenzug ist mit einem Wert von  $47 \pm 30 \%$  entsprechend niedrig. Gegenüber der alleinigen Messung der Emissionen des Walzenzugs erklärt sich die höhere Unsicherheit des Mittelwerts durch die Unregelmäßigkeiten im Entstehungsprozess der mechanisch erzeugten Partikel.

Der Bagger mit Hydraulikhammer brach die Asphaltdecke in große Fragmente auf. Der Anteil mechanisch erzeugter Staubpartikel mit Partikeldurchmessern kleiner  $10 \mu\text{m}$  ist im Verhältnis zu den Verbrennungsemissionen des Motors relativ gering, was sich in einem mittleren  $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$ -Verhältnis von etwa  $45 \pm 37 \%$  niederschlägt. Deutlich größer waren die Emissionen von Staubpartikeln  $> 1 \mu\text{m}$  für den Einsatz der Asphaltfräse und Rüttelplatte. Der mittlere Anteil der Submikrometer-Partikel an der Massenkonzentration der Fraktion  $\text{PM}_{10}$  lag für die Emissionen der Asphaltfräse bei  $29 \pm 31 \%$  und für die Rüttelplatte bei  $12 \pm 6 \%$ .



**Abbildung 78:** Partikelgrößenverteilungen der beim Einsatz verschiedener Arbeitsmaschinen im Straßenbau gemessenen Aerosolpartikel jeweils im Vergleich zum Hintergrundaerosol. Die Unsicherheiten beschreiben die 10%- bzw. 90%-Quantile der größen aufgelösten Signale im jeweiligen Mittelungszeitraum (14 – 55 min).

Die im Vergleich zu den Emissionen der Verbrennungsmotoren der Baumaschinen (z. B. Walze) größere Dynamik der mechanischen Prozesse der Partikelerzeugung durch den Abrieb und die Aufwirbelung von Gesteinsmaterial spiegelt sich in den relativ hohen Unsicherheiten für die Berechnung der  $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$ -Verhältnisse wider. Dieser Effekt liegt in der Normierung der Emissionsparameter auf den  $\text{CO}_2$ -Ausstoß durch die Verbrennungsmotoren der Baumaschinen

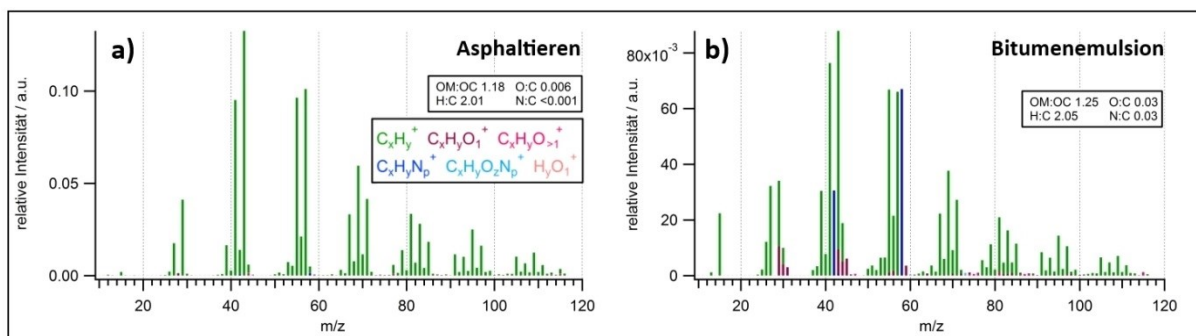
begründet, da die mechanische Erzeugung von Mineralstaubpartikeln nicht zwangsläufig an die Emission der Motoren der Baumaschinen gekoppelt ist.

#### 5.5.4.2 Einfluss auf die lokale Luftqualität: Asphalt und Bitumenemulsion

Zusätzlich zum Einsatz unterschiedlicher Arbeitsmaschinen im Straßenbau wird nachfolgend der Einfluss von Asphaltarbeiten auf die lokale Luftqualität näher beleuchtet.

##### *Chemische Charakterisierung der Aerosolpartikel mittels AMS und ATR-FTIR*

Bitumen wird durch die fraktionierte Destillation von Rohöl unter reduziertem Druck gewonnen und stellt eine komplexe und variable Mischung aus mehreren Hundert gering- bis leichtflüchtigen Einzelverbindungen dar (Chauhan et al. 2010). Neben einem hohen Anteil paraffinischer und naphthenischer Kohlenwasserstoffe (Chauhan et al. 2010) sowie PAK enthält Bitumen auch einige heterocyclische Verbindungen. Der Anteil der Heteroatome an der Bitumenmasse beträgt für Schwefel bis zu 8 Gew.-%, für Sauerstoff 2 bis 8 Gew.-% und für Stickstoff bis zu 3 Gew.-% (Herrick et al. 2007; Wang et al. 2001). Das hintergrundbereinigte hochaufgelöste AMS-Massenspektrum der beim Asphaltieren gemessenen Aerosolpartikel weist eine sehr große Ähnlichkeit ( $R > 0,99$ ) zu den partikelförmigen Emissionen der Verbrennungsmotoren der Baumaschinen auf (Abb. 79a) mit Signalen der Ionenserien  $C_nH_{2n-3}^+$  ( $m/z$  53, 67, 81, 95, 109, ...),  $C_nH_{2n-1}^+$  (27, 41, 55, 69, 83, 97, ...) sowie  $C_nH_{2n+1}^+$  (29, 43, 57, 71, 85, 99, ...).



**Abbildung 79:** Mittlere nach Ionengruppen aufgelöste und hintergrundbereinigte AMS-Massenspektren der Aerosolpartikel beim Asphaltieren (a) sowie beim Auftragen der Bitumenemulsion (b).

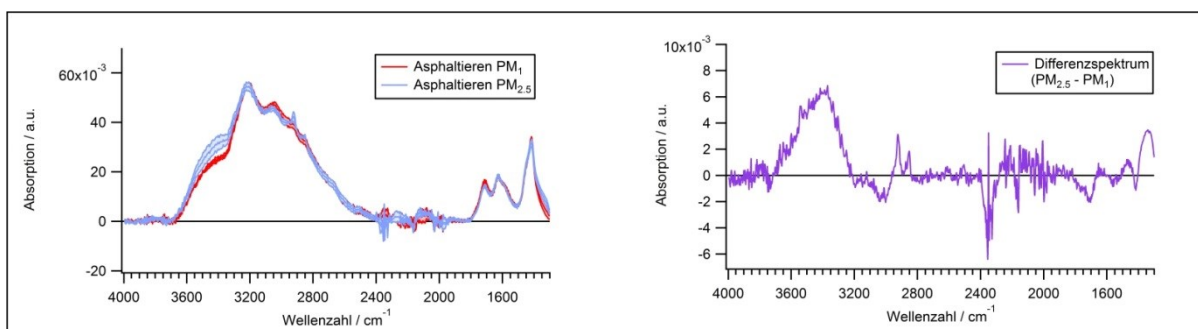
Dies ist plausibel, da die chemischen Zusammensetzungen von Diesel, Benzin und Bitumen ein ähnliches Fragmentierungsverhalten im AMS vermuten lassen. Zwar werden beim Asphaltieren zusätzlich zu den partikelförmigen Bitumenemissionen die Emissionen des LKW, welcher den heißen Asphalt anliefert, sowie des Asphaltfertigers, der eine neue Asphaltdecke auf die Straße aufträgt (Abb. 74), erfasst. Dennoch kann anhand der Emissionsverhältnisse für den organischen Partikelanteil und die für Verkehrsemissionen typischen Markersubstanzen (NO, PAK, BC) unter Berücksichtigung der in Abschnitt 5.5.3 dargestellten Ergebnisse abgeschätzt werden, dass der relative Beitrag der Verbrennungsemissionen zum AMS-Massenspektrum und damit auch zu den Emissionen der beim Asphaltieren erzeugten Partikel unter 5 % liegt.

Zusätzlich zum Vorgang des Asphaltierens wurden die Emissionen beim Auftragen einer Bitumenemulsion auf die frische Asphaltdecke beprobt (Abb. 74). Bitumenemulsionen sind durch eine hohe Benetzungsfähigkeit gekennzeichnet und finden ihren Einsatz im

Asphaltstraßenbau als Haftvermittler zur Herstellung des Schichtenverbundes der verschiedenen Asphaltsschichten. Die in der Kaltanwendung eingesetzten wässrigen Bitumenemulsionen enthalten Additive wie organische Polymere zur Haftverbesserung und häufig auch Silikonderivate als Entschäumer. Das Massenspektrum der beim Auftragen der Bitumenemulsion freigesetzten Partikel zeigt im Vergleich zu den beim Asphaltieren erzeugten Partikeln neben großen Übereinstimmungen einige spezifische Besonderheiten (Abb. 79b). Zum einen wurden typische Muster von Fragmentationen, deren Massenlinien ( $m/z$  73, 147, 207, 221, 267, 281) auf Silikone zurückgeführt werden können (McLafferty und Tureček 1993), detektiert. Außerdem konnten intensive N-haltige Fragmentationen auf den Massenlinien  $m/z$  42 ( $C_2H_4N^+$ ) und  $m/z$  58 ( $C_3H_8N^+$ ) nachgewiesen werden, welche vermutlich durch die Additive in der Bitumenemulsion zu begründen sind. Entsprechend ist das N:C-Verhältnis für die Partikel der Bitumenemulsion ( $N:C = 0,03$ ) gegenüber den Aerosolpartikeln beim Asphaltieren ( $N:C < 0,001$ ) deutlich erhöht. Auch der Anteil oxidierter Fragmentationen ist für die Bitumenemulsion ( $O:C = 0,03$ ) im Vergleich zur Messung der Partikel beim Asphaltieren ( $O:C < 0,01$ ) höher.

#### *Chemische Charakterisierung der Partikelemissionen mittels ATR-FTIR-Spektroskopie*

Die Ergebnisse der AMS-Analyse werden im Wesentlichen durch die Resultate der mittels FTIR-Spektroskopie analysierten Filterproben bestätigt. Das Absorptionsmuster der  $PM_{10}$ -Filterprobe entspricht in der Lage der Banden den für die Emissionen der Baumaschinen gefundenen Ergebnissen (Abb. 80). Das Differenzspektrum der  $PM_{2,5}$ - und  $PM_{10}$ -Filterproben zeigt für die Aerosolpartikel im Größenbereich  $1 \mu m < d_p < 2,5 \mu m$  starke Banden der  $CH_3$ - und  $CH_2$ -Gruppen im Wellenzahlbereich 2960 bis  $2855 \text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich ist eine starke Bande im Bereich 3700 bis  $3200 \text{ cm}^{-1}$  aufgrund der OH-Valenzschwingung organischer Alkoholgruppen oder hydratwasserhaltigen Substanzen zu finden. Interferenzen anorganischer Ammoniumverbindungen sind im Differenzspektrum nicht mehr zu erkennen.



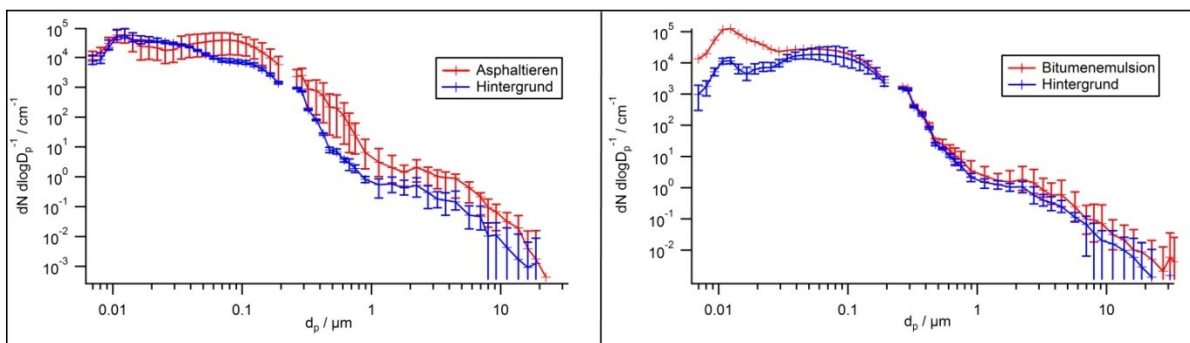
**Abbildung 80:** Mittlere FTIR-Absorptionsspektren der beim Asphaltieren emittierten Partikel (links). Mittleres Differenzspektrum der Filterproben  $PM_{2,5}$  und  $PM_{10}$  (rechts). Die in Pastelltönen hinterlegten Bereiche veranschaulichen jeweils den Größtfehler der verschiedenen Messungen.

Die Bitumenemissionen sind sehr unpolar und weisen ein hohes Akkumulationspotenzial in lebenden Systemen auf (Wang et al. 2001). Die in dieser Studie in einem Abstand von etwa 20 m gemessene hintergrundkorrigierte Partikelmassenkonzentration ( $PM_{10}$ ) beim Auftragen der Asphaltdecke variierte über einen Zeitraum von 20 min zwischen Werten von 11 ( $Q_{0,1}$ ) und 79 ( $Q_{0,9}$ )  $\mu g \text{ m}^{-3}$  (Mittelwert:  $53 \mu g \text{ m}^{-3}$ ). Die hintergrundkorrigierten  $PM_{10}$ -Massenkonzentrationen während des Auftragens der Bitumenemulsion lagen im Bereich von 1 ( $Q_{0,1}$ ) bis 92 ( $Q_{0,9}$ )  $\mu g \text{ m}^{-3}$  (Mittelwert:  $23 \mu g \text{ m}^{-3}$ ). Die Expositionskonzentrationen für die Bauarbeiter dürften für beide untersuchten Prozesse diese Werte deutlich übersteigen. Stolz und Wegmann (2001) sowie

Chauhan et al. (2010) berichten für Walzasphaltarbeiten Bitumenaerosol-Konzentrationen von  $0,1$  bis  $2 \text{ mg m}^{-3}$ , denen die ausführenden Bauarbeiter ausgesetzt sind. Ein gesicherter Grenzwert, unterhalb dessen keine gesundheitsschädigenden Effekte durch Bitumenemissionen zu erwarten sind, existiert bislang nicht (Rühl et al. 2006).

### Größenverteilungen der Aerosolpartikel

Die gemessenen Größenverteilungen veranschaulichen, dass beim Asphaltieren Partikel über den gesamten vermessenen Größenbereich von  $30 \text{ nm}$  bis  $10 \text{ }\mu\text{m}$  emittiert werden (Abb. 81). Das mittlere relative Verhältnis von  $\text{PM}_{10}$  zu  $\text{PM}_{10}$  ( $57 \pm 14 \%$ ) bzw. von  $\text{PM}_{2,5}$  zu  $\text{PM}_{10}$  ( $64 \pm 12 \%$ ) verdeutlicht, dass der Großteil der emittierten Feinstaubmasse durch Submikrometer-Partikel bedingt ist. Die Massenverteilung der organischen Aerosolfraction ( $\text{PM}_{10}$ ) weist ein klares Maximum bei einem Partikeldurchmesser von etwa  $320 \text{ nm}$  ( $d_{va}$ ) auf. Die Ergebnisse von Herrick et al. (2007), wonach  $90 \%$  der Masse der emittierten Partikel bei Asphaltarbeiten Partikeldurchmesser von  $d_p < 3,5 \text{ }\mu\text{m}$  aufweisen, können hier nicht bestätigt werden. Der Anteil der Partikel mit  $d_p < 3,5 \text{ }\mu\text{m}$  an der  $\text{PM}_{10}$ -Gesamtmasse liegt in der vorliegenden Studie bei  $73 \pm 11 \%$ .



**Abbildung 81:** Mittlere Partikelgrößenverteilung der Emissionen beim Asphaltieren (links) sowie beim Auftragen der Bitumenemulsion (rechts) im Vergleich zum Hintergrundaerosol. Die Unsicherheiten beschreiben die 10%- bzw. 90%-Quantile (Asphaltieren) bzw. den gemessenen Wertebereich (Bitumenemulsion) der größen aufgelösten Signale im jeweiligen Mittelungszeitraum (6 – 20 min).

Die Größenverteilung der Partikelanzahlkonzentrationen bei Auftragung der kalten Bitumenemulsion auf die heiße Asphaltdecke ist durch eine im Vergleich zum Hintergrundaerosol sehr stark ausgeprägte Nukleationsmode bei  $10 \text{ nm}$  und somit durch eine hohe Anzahl von Partikeln mit Partikeldurchmessern  $d_p < 50 \text{ nm}$  gekennzeichnet. Diese stammen vermutlich aus der Evaporation der Bitumenemulsion auf der heißen Asphaltdecke und der anschließenden homogenen Nukleation nach Abkühlung der Dämpfe. Ebenfalls wird ein großer Anteil der Partikelmasse in einem Größenbereich  $d_p > 1 \text{ }\mu\text{m}$  emittiert. Diese Partikel sind auf die windbedingte Verdriftung kleiner Tröpfchen der Bitumenemulsion zurückzuführen, welche als Spray appliziert wird. Der hintergrundbereinigte Anteil der Submikrometer-Partikel an der Gesamtmasse der Fraktion  $\text{PM}_{10}$  liegt mit  $51 \pm 14 \%$  bei einem ähnlichen wie dem für die Bitumenemissionen beim Asphaltieren ermittelten Wert.

Die chemischen und physikalischen Charakteristika der Emissionen beim Asphaltieren sind abhängig vom eingesetzten Asphalttyp und der Bearbeitungstemperatur, die für Walzasphalt im Straßenbau typischerweise bei  $140 - 180 \text{ }^\circ\text{C}$  liegt (Rühl et al. 2006). Sowohl die Masse der Partikelmissionen als auch das Verhältnis von Aerosolpartikeln zu den emittierten Gasen steigt

mit zunehmender Temperatur exponentiell an (Stolz und Wegmann 2001). Generell ist zu beachten, dass Emissionen bereits beim Transport des Walzasphalts mit dem LKW zur Baustelle nachgewiesen und damit unabhängig von der Lokalität der Baustelle auftreten können (Rühl et al. 2006).

#### 5.5.4.3 Strategien zur Verminderung von baubedingten Staubemissionen: Bewertung der Emissionsreduktion durch Befeuchtungsmaßnahmen

In der vorliegenden Studie wurde der Einfluss der Flächenbefeuchtung als Maßnahme zur Minderung der Partikelemissionen durch Bauaktivitäten untersucht. Hierzu wurden die Emissionen einer Rüttelplatte beim Planieren eines mineralischen Gesteinsuntergrunds vor und nach der Befeuchtung der betreffenden Fläche gemessen und ausgewertet. Zur besseren Vergleichbarkeit der Messdaten aufgrund unterschiedlicher Verdünnung wurden auf Basis der freigesetzten  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen Emissionsverhältnisse gebildet (Tab. 14). Die dargestellten Ergebnisse sind wegen der kurzen Messzeit als Fallbeispiel mit exemplarischem Charakter zu betrachten.

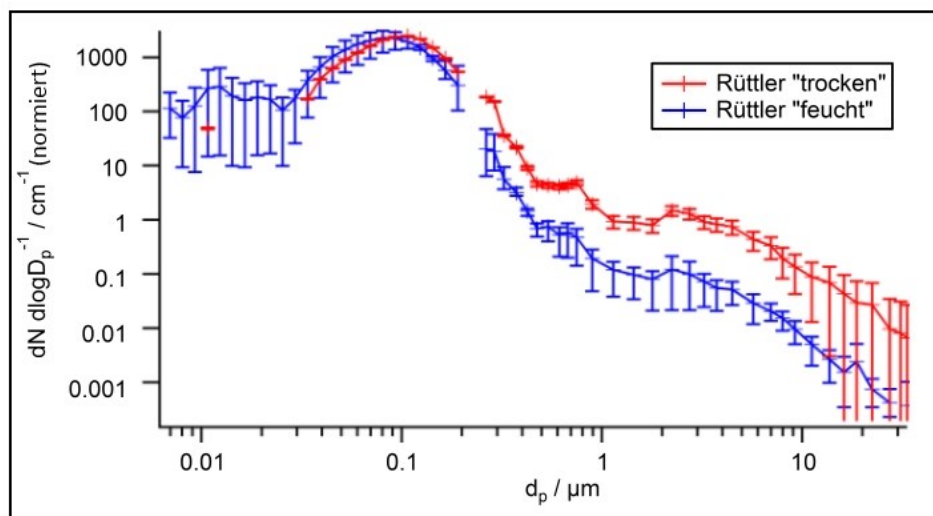
**Tabelle 14:** Mittlere hintergrundkorrigierte Emissionsverhältnisse ausgewählter Messgrößen (bezogen auf Überschuss- $\text{CO}_2$ ) für die Emissionen einer Rüttelplatte vor („trocken“) und nach („feucht“) Befeuchtung des Untergrunds.

Emissionsverhältnis	Einheit	Rüttelplatte „trocken“	Rüttelplatte „feucht“
<b>Anzahl Messpunkte (1 min-Mittelwerte)</b>		1	3
<b>BC / <math>\text{CO}_2</math></b>	$\text{ng m}^{-3} / \mu\text{g m}^{-3}$	105	$119 \pm 48$
<b>PAK / <math>\text{CO}_2</math></b>	$\text{ng m}^{-3} / \mu\text{g m}^{-3}$	37	$28 \pm 7$
<b><math>\text{PM}_1</math> / <math>\text{CO}_2</math></b>	$\mu\text{g m}^{-3} / \mu\text{g m}^{-3}$	1,2	$0,1 \pm 0,03$
<b><math>\text{PM}_{2,5}</math> / <math>\text{CO}_2</math></b>	$\mu\text{g m}^{-3} / \mu\text{g m}^{-3}$	6,3	$0,4 \pm 0,1$
<b><math>\text{PM}_{10}</math> / <math>\text{CO}_2</math></b>	$\mu\text{g m}^{-3} / \mu\text{g m}^{-3}$	60,9	$3,2 \pm 1,1$

Die Emissionsverhältnisse der Markersubstanzen für die Emissionen des Verbrennungsmotors der Rüttelplatte (PAK, BC), welche durch die Befeuchtungsmaßnahme nicht beeinflusst werden, stimmen für die beiden Messungen gut überein. Folglich ist ein direkter Vergleich der Partikelemissionen ( $\text{PM}_1$ ,  $\text{PM}_{2,5}$  und  $\text{PM}_{10}$ ) auf Basis ihrer Emissionsverhältnisse zur Abschätzung der Effizienz der Emissionsminderungsmaßnahme zulässig. Geht man davon aus, dass die relativen Unsicherheiten in beiden durchgeführten Messungen ähnlich sind, lassen sich diese für die Messung unter trockenen Bedingungen („trocken“) für alle Messgrößen aus den Daten der Messung nach Befeuchtung des Bodens („feucht“) mit einem Wert von 30 % approximieren. Unter Berücksichtigung dieser Unsicherheiten bewirkte die Befeuchtungsmaßnahme im vorliegenden Beispiel eine Reduktion der Emissionen von  $\text{PM}_1$  um  $92 \pm 30$  %, von  $\text{PM}_{2,5}$  um  $94 \pm 25$  % und von  $\text{PM}_{10}$  um  $95 \pm 34$  %. Die angegebenen Werte liegen im Mittel sogar noch über der von Muleski et al. (2005) beschriebenen Reduktion des Emissionsfaktors für  $\text{PM}_{10}$  von 75 % nach Bewässerung des Erdmaterials.

Die auf  $\text{CO}_2$  normierten Größenverteilungen verdeutlichen, dass die vom Verbrennungsmotor der Rüttelplatte emittierten Partikel im Größenbereich  $< 200$  nm ( $d_{\text{mob}}$ ) durch die Befeuchtungsmaßnahme erwartungsgemäß nicht beeinflusst wurden. Hingegen sind die Partikelanzahlkonzentrationen im Größenbereich  $> 260$  nm ( $d_{\text{opt}}$ ) nach der Befeuchtungsmaßnahme signifikant

reduziert (Abb. 82). Das Verhältnis der größen aufgelösten Partikelanzahl vor und nach Befeuchtung der Bodenfläche nimmt im Bereich von 0,26 bis 10  $\mu\text{m}$  ( $d_{\text{opt}}$ ) im Mittel mit steigender Partikelgröße tendenziell zu, was den bereits oben anhand der Verhältnisse von  $\text{PM}_1$  bzw.  $\text{PM}_{2.5}$  zu  $\text{PM}_{10}$  gezeigten Effekt der Befeuchtungsmaßnahme auf die Staubemissionen dokumentiert. Die tendenziell zunehmende Reduktion der Partikelemissionen mit zunehmender Größenfraktion ist durch den geringer werdenden Einfluss der Motorabgase auf die  $\text{PM}$ -Massenkonzentration zu erklären. Stolz und Wegmann (2001) berichten ebenfalls, dass die Effizienz der Staubunterdrückung als Folge des Einsprayens von Wasser in die Emissionswolke für größere Partikel ( $6 < d_p < 10 \mu\text{m}$ ) mit insgesamt 90 % höher sei als für kleinere Partikel ( $d_p < 2.5 \mu\text{m}$ ) mit 60 %.



**Abbildung 82:** Mittlere Partikelgrößenverteilung der Emissionen der Rüttelplatte vor („trocken“) und nach („feucht“) Bewässerung der Untergrunds. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Verteilungen auf den von der Rüttelplatte emittierten  $\text{CO}_2$ -Gehalt normiert. Der Sprung bei etwa 250 nm ist ein Artefakt durch den Übergang der FMPS- und OPC-Daten. Die Unsicherheiten beschreiben den gemessenen Wertebereich der größen aufgelösten Signale im jeweiligen Mittelungszeitraum („feucht“) bzw. aufgrund der geringen Anzahl an Datenpunkten pro Größenkanal den zählstatistischen Fehler („trocken“).

### 5.5.5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorgestellten Ergebnisse verdeutlichen, dass die durch verschiedene Bautätigkeiten und Arbeitsmaschinen freigesetzten Emissionen im Nahbereich von Baustellen einen signifikanten Einfluss auf die lokale Luftqualität ausüben. So wurden während des Einsatzes der unterschiedlichen Arbeitsmaschinen im Lee der Baustelle mittlere  $\text{PM}_{10}$ -Konzentrationen von teilweise über  $100 \mu\text{g m}^{-3}$  nachgewiesen. Dabei überlagern sich die Partikelemissionen der Motoren der Arbeitsmaschinen mit denen der spezifischen Bautätigkeiten. Die Freisetzung von Spurengasen ist hingegen vollständig auf die Emissionen der Verbrennungsmotoren sowie die thermischen Prozesse wie Asphaltieren zurückzuführen. Mechanische Prozesse wie Fräs- ( $\text{PM}_1/\text{PM}_{10} = 29 \pm 31 \%$ ), Planier- ( $\text{PM}_1/\text{PM}_{10} = 12 \pm 6 \%$ ) sowie Erdarbeiten ( $\text{PM}_1/\text{PM}_{10} = 3 \pm 5 \%$ ) emittieren vorwiegend große Partikel mit einem Durchmesser  $d_p > 1 \mu\text{m}$ . Dabei konnten die höchsten Emissionsverhältnisse für  $\text{PM}_{10}/\text{CO}_2$  im Bereich der Erdarbeiten nachgewiesen werden. Ähnliche Ergebnisse werden von Muleski et al. (2005) beschrieben. Eine Überschreitung der gesetzlichen Obergrenze des Tagesmittelwerts für  $\text{PM}_{10}$  ist – wie hier gezeigt wurde – im Nahbereich (20 – 100 m) von Erdarbeiten möglich. Im Gegensatz zu Mineralstäuben sind die

durch thermische Prozesse (Asphaltieren:  $PM_1/PM_{10} = 57 \pm 14 \%$ ) sowie die von den Verbrennungsmotoren der Baumaschinen (z. B. Walze:  $PM_1/PM_{10} = 94 \pm 9 \%$ ) emittierten Partikel größtenteils in der Fraktion  $PM_1$  zu finden. Diese werden durch Nukleation nach Abkühlung in der Atmosphäre gebildet. Die im Bereich der Baustellen freigesetzten nicht-refraktären Submikrometer-Aerosolpartikel wurden als größtenteils ( $> 90 \%$ ) organisch charakterisiert mit einem hohen Anteil unpolarer gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Die Konzentration der organischen Submikrometer-Partikel während der untersuchten Asphaltarbeiten variierte zwischen 11 ( $Q_{0,1}$ ) und 79 ( $Q_{0,9}$ )  $\mu\text{g m}^{-3}$  (Mittelwert:  $53 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Dabei wiesen die Massenspektren der Aerosolpartikel beim Asphaltieren eine sehr hohe Ähnlichkeit zu denen aus den Verbrennungsmotoren der Arbeitsmaschinen auf. Die Partikel der ebenfalls charakterisierten Bitumenemulsion zeigten aufgrund der darin enthaltenen Zusatzstoffe einige chemische Spezifika. Neben einem hohen Anteil N-haltiger Fragmentionen wurden in ihren Massenspektren deutliche Signale von Silikonen nachgewiesen. Den Aerosolpartikeln aus den Verbrennungsmotoren der Arbeitsmaschinen sowie den beim Asphaltieren und der Auftragung der Bitumenemulsion emittierten Partikel kommt aufgrund ihrer hohen atmosphärischen Verweildauer und der hohen Eindringtiefe in das respiratorische System des Menschen eine besondere Bedeutung für die Bewertung von Gesundheitseffekten durch die im Umfeld von Baustellen auftretenden Emissionen zu.

Die Ergebnisse der Studie veranschaulichen, wie wichtig und effizient die Umsetzung von Minderungsmaßnahmen zur gezielten Reduzierung der Emissionen durch Baustellenaktivitäten ist. Der Vergleich der Staubemissionen durch Erdarbeiten unter trockenen und feuchten meteorologischen Bedingungen zeigt ebenso wie der Vergleich der Staubemissionen einer Rüttelplatte vor und nach Befeuchtung der Arbeitsfläche, dass die Emissionen von Mineralstaub durch Befeuchtungsmaßnahmen erfolgreich um einen hohen Prozentsatz (für  $PM_{10}$  bis zu  $95 \pm 34 \%$ ) reduziert werden können. Weitere mögliche Strategien zur Verminderung von Partikelemissionen aus spezifischen Bautätigkeiten sowie aus den Verbrennungsmotoren der Arbeitsmaschinen – bspw. durch den Einsatz von Partikelfiltern – werden detailliert von Stolz und Wegmann (2001) sowie Helms und Heidt (2014) diskutiert.

Die Untersuchung stellt heraus, dass Baustellen nicht nur durch die Bauaktivitäten als Emissionsquelle in Erscheinung treten, sondern dass unter trockenen meteorologischen Bedingungen der windbedingte Austrag von Mineralstäuben auch unabhängig von Arbeitsaktivitäten signifikante Feinstaubemissionen aus Baustellenflächen bewirken kann. Dieser alleinige Effekt der Windverdriftung kann im Nahbereich der Baustelle mit einer mittleren  $PM_{10}$ -Konzentration von  $70 \mu\text{g m}^{-3}$  ( $Q_{0,1} = 11 \mu\text{g m}^{-3}$ ;  $Q_{0,9} = 231 \mu\text{g m}^{-3}$ ) bereits zu einer Überschreitung der gesetzlich geregelten Obergrenze des Tagesmittelwerts für  $PM_{10}$  führen. Analog ist von einer von den Bauaktivitäten unabhängigen Partikelfreisetzung durch das Befahren verschmutzter Fahrbahnen auszugehen. Diese Prozesse sind bei der Erstellung von Emissionsbilanzen zu berücksichtigen.

## 6. Resümee und wissenschaftlicher Ausblick

Die vorliegende Arbeit untersuchte die Eigenschaften der Partikel- und Spurengasemissionen ausgewählter anthropogener Aerosolquellen durch den Einsatz von online Analysemethoden sowie der offline ATR-FTIR-Spektroskopie von Filterproben in mehreren kombinierten Feld- und Labormessungen. Ein besonderer Fokus lag auf der chemischen Charakterisierung der von den verschiedenen Quellen emittierten primären organischen Aerosolpartikel. Während die vorangegangenen Kapitel die Ergebnisse des empirischen Teils sowie ihre Einbindung in den wissenschaftlichen Diskurs ausführlich beschreiben, sollen die Emissionsmuster der untersuchten Aerosolquellen nachfolgend anhand ausgewählter Parameter miteinander verglichen werden. Abschließend wird die Aerosolmassenspektrometrie als Analysemethode zur Untersuchung spezifischer Partikelemissionen beleuchtet und es werden mögliche Ansätze für weiterführende Forschungsstudien erörtert.

### *Charakterisierung der Emissionsmuster besonderer anthropogener Aerosolquellen: Ein Vergleich der chemischen und physikalischen Eigenschaften*

Die untersuchten anthropogenen Aerosolquellen unterscheiden sich – wie in Kapitel 5 eingehend dargestellt – teilweise erheblich in ihrer räumlichen Verbreitung, ihrer Emissionsdauer sowie ihren spezifischen Emissionsmustern und können die Luftqualität durch die Freisetzung von Spurengasen und Aerosolpartikeln lokal wie temporär negativ beeinflussen. Dabei konnte nicht für alle untersuchten Quellen eine Relevanz für den Eintrag partikelförmiger Schadstoffe in die Atmosphäre herausgestellt werden. Partikelemissionen aus dem Belüftungsbecken der kommunalen Kläranlage waren hier nicht nachweisbar. Die Erkenntnisse der Arbeit erlauben eine qualitative Priorisierung der untersuchten anthropogenen Quellen im Hinblick auf bestimmte Messparameter und stellen für ihre Emissionen den Ausgangspunkt einer Abschätzung von atmosphärischen Folgeprozessen sowie potentiell negativen Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit dar. Auf die Bedeutung unterschiedlicher chemischer und physikalischer Eigenschaften von Aerosolpartikeln für ihr reaktives und chemodynamisches Verhalten in der Atmosphäre wurde bereits in Kapitel 2 eingegangen. Hier sollen neben der chemischen Zusammensetzung unter besonderer Berücksichtigung der organischen Partikelbestandteile auch die Größenverteilungen der Partikelemissionen der unterschiedlichen anthropogenen Aerosolquellen verglichen und beleuchtet werden (Tab. 15).

Die NR-PM<sub>1</sub>-Emissionen der meisten der hier beschriebenen Aerosolquellen werden von organischen Partikelbestandteilen dominiert und zeigen wichtige quellspezifische Unterschiede in der Zusammensetzung der organischen Aerosolfraktion. Diese manifestieren sich unter anderem in den H:C- und O:C-Verhältnissen, welche zur Bestimmung des Oxidationszustands der organischen Partikelbestandteile herangezogen werden können (Kroll et al. 2011). Während die Partikelemissionen der Baumaschinen im Tief- und Straßenbau, durch Asphaltarbeiten und durch Kochaktivitäten einen hohen Masseanteil an Kohlenwasserstoffen ohne Heteroatome und mit einem unpolaren Charakter aufweisen, sind die Aerosolpartikel in der Stallluft des Legehennenbetriebs sowie die abwasserbürtigen Aerosolpartikel durch vergleichsweise hohe O:C-Verhältnisse und damit einen höheren Oxidationsgrad gekennzeichnet. Für die letztgenannten Partikeltypen wurden außerdem im Vergleich zu den

Emissionen vieler anderer Quellen des anthropogen geprägten urbanen Aerosols signifikant erhöhte Anteile N-haltiger organischer Verbindungen und somit erhöhte N:C-Verhältnisse  $> 0,03$  nachgewiesen. Mit Hilfe der komplementären FTIR-Spektroskopie von Filterproben wurden die organischen Bestandteile weitergehend chemisch charakterisiert. Die Interpretationen der Zusammensetzung der organischen Aerosolpartikel auf Grundlage der AMS-Massenspektren sowie der FTIR-Absorptionsspektren sind den Beschreibungen in Kapitel 5 zu entnehmen.

**Tabelle 15:** Zusammenfassende Darstellung der Partikelemissionen der untersuchten anthropogenen Aerosolquellen.

Aerosolquelle/ Partikeltyp	PM <sub>1</sub> /PM <sub>10</sub> (%)	Anteil Organik an NR-PM <sub>1</sub> (%)	Organik H:C	Organik O:C	Organik N:C	dominante anorganische Verbindung
<b>Kochen</b>						
Öl aufheizen	96 ± 6	> 99	1,67	0,1	< 0,001	-
Frittieren 2	30 ± 31	98	1,63	0,12	< 0,001	SO <sub>4</sub> (2 %)
Grillen	95 ± 4	97	1,69	0,09	< 0,001	BC (3 %)
<b>Zigarettenrauchen</b>						
Rauchen 1	93 ± 9	98	1,55	0,15	0,006	BC (2 %)
Rauchen 2	98 ± 2	97	1,59	0,12	0,008	BC (2 %)
<b>Pyrotechnik</b>						
Mg-Handfackel	38 ± 17	12	1,26	1,04	< 0,001	Chl (73 %)
Rauchpatronen	69 ± 47	53 ± 8	1,75 ± 0,1	0,15 ± 0,05	0,026 ± 0,005	Chl (29 ± 4 %)
Feuerwerkskörper <sup>a</sup>	80 ± 8	12 ± 10				Chl (71 ± 25 %)
<b>Kläranlage</b>						
Belüftungsbecken	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
Abwasser	k. A.	49 ± 25	1,47 ± 0,06	0,54 ± 0,06	0,03 ± 0,002	SO <sub>4</sub> (29 ± 23 %), Chl (16 ± 1 %)
<b>Viehhaltung</b>						
Stall (Legehennen)	2 ± 1	96	1,48	0,49	0,08	SO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> (je 2 %)
<b>Baustelle<sup>b</sup></b>						
Erdarbeiten	3 ± 5	93 ± 6	1,86 ± 0,1	0,17 ± 0,1	< 0,001	NO <sub>3</sub> (6 ± 6 %)
Straßenbau	47 ± 33	87 ± 8	1,96 ± 0,05	0,07 ± 0,05	< 0,001	SO <sub>4</sub> (6 ± 5 %)
Asphaltieren	57 ± 14	98 ± 2	2,01	0,006	< 0,001	SO <sub>4</sub> (1 ± 1 %)

<sup>a</sup> Der Organik-Anteil in den Emissionen der Feuerwerkskörper ist als untere Grenze zu verstehen, da die durch Carbonate überlagerten Fragmentationen hier nicht berücksichtigt wurden. Entsprechend wurde auf die Berechnung von Elementverhältnissen verzichtet.

<sup>b</sup> Die BC-Konzentrationen wurden aufgrund der Interferenz durch Mineralstaub für die Baustellenmessungen nicht berücksichtigt.

Neben organischen Bestandteilen enthielten die beim Abbrand von pyrotechnischen Gegenständen freigesetzten Partikel sowie die im Labor erzeugten abwasserbürtigen Aerosolpartikel hohe relative Gehalte anorganischer Substanzen (v.a. AMS-Chl und AMS-SO<sub>4</sub>). Als Spezifikum wurden Metallverbindungen in den AMS-Massenspektren der Feuerwerkskörper (Na<sup>+</sup>, ZnCl<sub>x</sub><sup>+</sup>, K<sub>x</sub>Cl<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Cu<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub><sup>+</sup>), der Magnesium-Handfackel (Na<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>, Fe<sup>+</sup>, MgCl<sub>x</sub><sup>+</sup>, FeCl<sub>x</sub><sup>+</sup>, K<sub>x</sub>Cl<sup>+</sup>) und der vernebelten Abwasserproben aus dem Zu- und Ablauf einer kommunalen Kläranlage (Na<sup>+</sup>, Na<sub>x</sub>Cl<sup>+</sup>, K<sub>x</sub>Cl<sup>+</sup>) nachgewiesen. Bei dieser Zusammenstellung wurden potentiell vorliegende refraktäre Verbindungen, die im AMS kein detektierbares Signal liefern, sowie

Kalium ( $^{39}\text{K}^+$  und  $^{41}\text{K}^+$ ) nicht berücksichtigt. Grundsätzlich verdeutlichen diese Ergebnisse die Relevanz der im Rahmen der Methodenentwicklung in dieser Arbeit durchgeführten systematischen Untersuchungen zur quantitativen und qualitativen Bestimmung von Metallverbindungen in Aerosolemissionen mittels AMS.

Neben der chemischen Zusammensetzung ist die Partikelgröße ein entscheidender Faktor zur Beurteilung der atmosphärischen Verweildauer der Aerosolpartikel (Seinfeld und Pandis 2006) sowie von potentiell negativen Effekten auf die menschliche Gesundheit (Nel 2005). Das  $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$ -Verhältnis einer spezifischen Emissionswolke liefert daher wichtige Informationen zur Bewertung der Effekte von Aerosolpartikeln. Viele der in dieser Arbeit charakterisierten Aerosolquellen emittieren vorrangig Partikel mit einem Durchmesser  $d_p < 1 \mu\text{m}$ , welche auf thermische Bildungsprozesse zurückzuführen sind (Tab. 15). Für diese Emissionen ergibt sich aufgrund der hohen Eindringtiefe in das respiratorische System des Menschen eine besondere Bedeutung für die Bewertung gesundheitlicher Effekte (Nel 2005). Im Gegensatz hierzu sind die Aerosolpartikel im Stall der landwirtschaftlichen Legehennenhaltung sowie die Emissionen durch Bauarbeiten, insbesondere beim Aushub und Abtransport von Erdmaterial, durch geringe  $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$ -Verhältnisse gekennzeichnet, was auf die primär mechanische Erzeugung der Partikel zurückzuführen ist. Potentiell ist auch von diesen Partikeln eine Gesundheitsschädigung zu erwarten (Kappos et al. 2004). Die Partikelgrößenverteilungen der Emissionen aus den untersuchten anthropogenen Aerosolquellen können starken Schwankungen unterliegen. Insbesondere die mechanischen Bildungsprozesse sind durch hohe Variabilitäten und dadurch hohe Unsicherheiten der  $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$ -Verhältnisse gekennzeichnet. Des Weiteren wurde am Beispiel der Kochemissionen aufgezeigt, dass unterschiedliche sequentiell ablaufende Arbeitsschritte einer Tätigkeit (*Aufheizen des Frittieröls* und anschließendes *Frittieren der gefrorenen Kartoffelstäbchen*) bedingt durch verschiedene Partikelerzeugungsmechanismen die Größenverteilung der Partikelemissionen stark beeinflussen können. Eine wesentliche Veränderung in der chemischen Zusammensetzung der Partikel wurde dagegen nicht nachgewiesen. Die Emissionen durch Bautätigkeiten verdeutlichen, dass die chemische Zusammensetzung der Aerosolpartikel in Abhängigkeit der Partikelgröße variieren kann. Während die Partikel der Verbrennungsmotoren der Baumaschinen vorrangig in der Fraktion  $\text{PM}_1$  aufzufinden sind, werden die hohen Massenkonzentrationen an  $\text{PM}_{10}$  durch die Freisetzung großer Mengen an Mineralstaub mit  $d_p > 1 \mu\text{m}$  begründet.

Die Arbeit liefert relevante Erkenntnisse über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der spezifischen Emissionsmuster ausgewählter anthropogener Aerosolquellen. Die in der Nähe der jeweiligen Emissionsquellen aufgenommenen AMS-Massenspektren ermöglichen eine Erweiterung der Standardspektren-Datenbanken und können als Eingangsdaten in Quellenzuordnungsmodellen (z. B. Positive Matrix Faktorisierung) zur Identifizierung unterschiedlicher Partikeltypen in komplexen Aerosolproben genutzt werden. Zusätzlich können die im Rahmen dieser Arbeit für ein Set an farbigen Rauchpatronen sowie für einen Stall eines Legehennenbetriebs bestimmten Emissionsfaktoren zur quantitativen Erstellung von Emissionsbilanzen genutzt werden.

### *Chemische Charakterisierung von spezifischen Partikelemissionen mittels AMS – Möglichkeiten und Grenzen*

Die vorgestellten Untersuchungen verdeutlichen, dass die hier verwendete Aerosolmassenspektrometrie als online Messmethode für die größen aufgelöste chemische Analyse von Aerosolpartikeln mit einer hohen Zeitauflösung wertvolle Informationen zur Charakterisierung der Partikelemissionen verschiedener anthropogener Aerosolquellen liefert. Dabei können über die typischen Bestandteile der troposphärischen Aerosolpartikel hinaus prinzipiell auch Informationen über weitere Partikelbestandteile wie bspw. Metallverbindungen gewonnen werden. Allerdings zeigten sich bei der Analyse der hier untersuchten spezifischen Partikelemissionen oftmals auch die Limitierungen der gewählten Messmethoden. Die Ursachen hierfür wurden in den vorausgegangenen Kapiteln eingehend diskutiert. An dieser Stelle sollen die wesentlichen Erkenntnisse der Methodenentwicklung sowie die erarbeiteten methodischen Strategien zur Erweiterung der analytischen Möglichkeiten des AMS zusammenfassend bewertet werden.

In einer umfangreichen Methodenentwicklung zur Verbesserung der analytischen Aussagekraft von organischen AMS-Massenspektren wurde erstmals gezeigt, dass für ausgewählte Partikeltypen einzelne Fragmentationen in den AMS-Massenspektren signifikant mit bestimmten funktionellen Molekülgruppen der FTIR-Absorptionsspektren korrelieren. Bedingt durch ihre fehlende Spezifität ist eine allgemeingültige Interpretation von Fragmentationen als Marker für verschiedene funktionelle Gruppen der organischen Aerosolpartikel jedoch nicht zulässig. Wie in der vorliegenden Studie anhand der im empirischen Teil der Arbeit charakterisierten Aerosolpartikel aufgezeigt, ist die Erklärung bestimmter Strukturen in den AMS-Massenspektren häufig nur durch die komplementären Ergebnisse der FTIR-Spektroskopie möglich, was die Bedeutsamkeit des hier verwendeten integrativen Analysekonzepts verdeutlicht. Dieses Konzept ermöglicht durch die Bewertung der Ergebnisse der online (HR-ToF-AMS) und offline (ATR-FTIR-Spektroskopie) Messverfahren eine zeitlich hochaufgelöste chemische Interpretation bestimmter Strukturen der organischen AMS-Massenspektren auf der Ebene funktioneller Molekülgruppen.

Des Weiteren wurde verdeutlicht, dass mittels AMS verschiedene semi-refraktäre Metallverbindungen in Aerosolpartikeln detektiert und anhand ihres spezifischen Fragmentierungsmusters mit wenigen Ausnahmen (z. B.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) sicher identifiziert werden können. Eine quantitative Analyse schwer verdampfbarer Partikelbestandteile ist aufgrund der im Rahmen dieser Studie beobachteten Abhängigkeit der Verdampfung und Ionisation semi-refraktärer Substanzen von der Partikelmatrix sowie der chemischen Struktur der Verdampferoberfläche (*Verdampferhistorie*) mit den Standard-Auswerteverfahren bislang nicht möglich. Weitere Forschungsarbeiten zur Untersuchung der Einflussfaktoren auf die Analyse von semi-refraktären Substanzen mittels AMS sind daher zwingend notwendig.

Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass die chemische Zusammensetzung der Partikelemissionen in lokaler Nähe zu den spezifischen Aerosolquellen von der typischen Zusammensetzung des troposphärischen Aerosols abweicht. Damit ist der RIE-Wert der anorganischen AMS-Spezies, welcher auf Basis der Ammoniumsalze bestimmt wurde, für die spezifischen Partikelemissionen nicht unbedingt gültig. Dies führt ggfs. zu einer verzerrten

chemischen Analyse der Aerosolpartikel. Aus diesem Grund sollten in lokaler Nähe zur Quelle zusätzlich zu den Differenzmassenspektren der *open*- und *closed*-Messungen des AMS (Abschnitt 3.3.1) stets die hintergrundkorrigierten *c/o*-Verhältnisse der anorganischen Partikelbestandteile berücksichtigt werden, da diese einen entscheidenden Hinweis auf das Vorliegen von schwer verdampfbaren Metallsalzen liefern. Wie in Unterkapitel 4.1 am Beispiel von  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  eingehend beschrieben, können Signale der anorganischen AMS-Spezies in Folge der thermischen Zersetzung und Oxidation von thermolabilen Metallverbindungen in der Ionisationskammer auch ohne signifikante Signale möglicher Metallfragmentationen auftreten. Eine direkte Korrektur ist ohne Kenntnis des substanzspezifischen RIE-Werts zwar nicht möglich, jedoch lassen sich die Trends der fehlerhaften Quantifizierung über die *c/o*-Verhältnisse dennoch erkennen.

Die Messungen im Bereich diverser Baustellen als auch die Untersuchung der Feuerwerksemissionen und abwasserbürtigen Aerosolpartikel zeigte, dass in lokaler Nähe zur jeweiligen Emissionsquelle signifikante Interferenzen der typischerweise durch organische Partikelbestandteile geprägten Massenlinien mit (Hydrogen-)Carbonaten auftreten können. Die unkorrigierte Auswertung der betroffenen Fragmentationen  $\text{C}^+$  ( $m/z$  12) und  $\text{CO}_2^+$  ( $m/z$  44) sowie der daraus berechneten Signale für die Fragmentationen  $\text{O}^+$  ( $m/z$  16),  $\text{HO}^+$  ( $m/z$  17),  $\text{H}_2\text{O}^+$  ( $m/z$  18) und  $\text{CO}^+$  ( $m/z$  28) impliziert eine verzerrte Darstellung der chemischen Zusammensetzung der Aerosolpartikel. Bei Kenntnis der in den Aerosolpartikeln dominierenden (Hydrogen)-Carbonatverbindung sowie Annahme der Gültigkeit der Standard-Fragmentierungstabelle kann auf Grundlage der gemessenen Signalintensitäten für  $\text{CO}^+$  und  $\text{CO}_2^+$  eine Auftrennung der Signalbeiträge zur Organik sowie zu den (Hydrogen-)Carbonaten und somit eine rechnerische Rekonstruktion der überlagerten organischen Fragmentationen vorgenommen werden. Eine robuste Möglichkeit zur Bestimmung des Partikelanteils am Gesamtsignal der Massenlinie  $m/z$  28 für im V-Modus aufgenommene und UMR-Massenspektren wurde hier entwickelt und validiert. Als weitere Möglichkeit zur Korrektur der Interferenzen wurde die mathematische lineare Rekombination des organischen AMS-Massenspektrums aus Referenzmassenspektren durchgeführt. Dieses Vorgehen setzt jedoch die Kenntnis der zum organischen Massenspektrum beitragenden Hauptbestandteile voraus. Beide Verfahren wurden im Rahmen des empirischen Teils der Arbeit diskutiert und bewertet.

#### *Anknüpfungspunkte weiterer Forschungsvorhaben*

Die Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit stellen einen Ausgangspunkt für weiterführende wissenschaftliche Untersuchungen dar. Auf der *inhaltlichen Ebene* lässt sich das hier angewandte methodische Konzept auf die Untersuchung weiterer bislang nicht oder nur unzureichend erforschter anthropogener Emissionsquellen wie beispielsweise spezifische industrielle Prozesse, Kompostieranlagen, Müll- und Elektroschrottverbrennung sowie landwirtschaftliche Biomasseverbrennung (z. B. Calvo et al. 2013) übertragen. Ihre Relevanz für die lokale Luftqualität in den anthropogen beeinflussten Räumen ist bislang unklar. Für ein detailliertes Verständnis der Wirkungen und Effekte anthropogener Partikelemissionen ist die physikalische und chemische Charakterisierung der spezifischen Emissionsmuster zwingend notwendig.

Über die in dieser Studie vorgenommene Kalkulation hinaus (Unterabschnitt 5.1.2.4 und 5.4.3.2) ist die Bestimmung weiterer Emissionsfaktoren, die eine Bilanzierung der hier charakterisierten

Partikelemissionen ermöglichen, notwendig. Ebenso ist die Verknüpfung der hier beschriebenen Emissionsmuster mit öko- und humantoxischen Effekten im Rahmen interdisziplinärer Studien von großem Interesse zur Bewertung des Schadpotentials der untersuchten Emissionen für die verschiedenen Aerosolquellen. Das Verständnis darüber, welche chemischen und physikalischen Eigenschaften von Aerosolpartikeln mögliche Gesundheitseffekte steuern, ist bislang gering (Pöschl 2005). Die hier gesammelten Filterproben können für eine Spezifizierung der Fragestellung – beispielsweise die Identifizierung von toxischen Markersubstanzen in den verschiedenen Partikeltypen – mit weiteren Messmethoden untersucht werden. Ebenso würden Arbeiten, welche auf die chemischen Charakteristika sekundärer Aerosolpartikel fokussieren, einen ergänzenden Beitrag zur umfassenden Beurteilung des Einflusses anthropogener Emissionsquellen auf die Luftqualität leisten. In der vorliegenden Studie wurden die Emissionen primärer Partikel untersucht. Der Einfluss emittierter Vorläufergase auf die Bildung sekundärer Aerosolpartikel ist dagegen weitgehend unbekannt. Einzelne Studien haben die potentielle Relevanz der Emission von Vorläufergasen auf die Bildung sekundärer Partikel für einige der hier betrachteten anthropogenen Quellen bereits angedeutet (Weinberg et al. 2011; Cambra-López et al. 2010; Liu et al. 1997).

Weiterführende Forschungstätigkeiten können auch an der *methodologischen Ebene* der Arbeit ansetzen. Trotz der Kombination aus Aerosolmassenspektrometrie und FTIR-Spektroskopie ist eine eindeutige Interpretation der organischen Partikelbestandteile für die untersuchten anthropogenen Aerosolquellen nicht immer möglich. Dies liegt neben der fehlenden Spezifität der Fragmentationen in den AMS-Massenspektren auch an der unspezifischen Lage der Absorptionsbanden sowie Interferenzen in den komplex zusammengesetzten FTIR-Spektren begründet. Weitere Laboruntersuchungen sind notwendig, um die Interferenzen durch IR-aktive anorganische Substanzen besser zu verstehen, und können die Grundlage zur Reduktion der Komplexität von FTIR-Spektren durch geeignete mathematische Verfahren wie etwa die Substraktion skaliertes FTIR-Referenzspektrums darstellen. Ebenfalls ist die Erweiterung des integrativen Analyseansatzes um die Raman-Spektroskopie, welche auf der Anregung von Molekülschwingungen bei sich hierdurch zeitlich verändernder Polarisierbarkeit des Moleküls basiert (Günzler und Gremlich 2003), eine sinnvolle Ergänzung zur FTIR-Spektroskopie von Aerosolpartikeln (Jung et al. 2014). Als komplementäre Methode kann die Raman-Spektroskopie gemeinsam mit der FTIR-Spektroskopie zur Identifizierung organischer Substanzgruppen in den Filterproben herangezogen werden, wodurch die Unsicherheiten der Spektreninterpretation reduziert und der Vergleich mit den AMS-Massenspektren gestärkt würde. Die hier verwendete ATR-FTIR-Spektroskopie erlaubt als filterbasierte Methode bedingt durch die geringe zeitliche Auflösung keine Untersuchung von kurzzeitigen Dynamiken in der chemischen Zusammensetzung der Emissionen. Die Umsetzung von online Messungen mittels FTIR-Spektroskopie mit einer deutlich verbesserten Zeitauflösung würde die Interpretation der AMS-Massenspektren - insbesondere bei kurzzeitigen Schwankungen der chemischen Partikelzusammensetzung - verbessern. Zudem würden mögliche Artefakte durch die Probensammlung und -lagerung deutlich reduziert. Wagner et al. (2005) beschreiben einen Ansatz zur zeitlich hochaufgelösten in-situ Analyse von Aerosolpartikeln mittels FTIR-Spektroskopie unter Verwendung einer Multireflexionszelle (White-Zelle). Aufgrund der Größe des instrumentellen Aufbaus stellt die online-FTIR-Spektroskopie für den hier verwendeten mobilen Messaufbau jedoch keine verfügbare Option dar.

Die Arbeit hat gezeigt, dass die Analyse von semi-refraktären Metallverbindungen mittels AMS problematisch ist. Weiterführende Untersuchungen des Verdampfungs- und Ionisationsprozesses von Metallverbindungen in Abhängigkeit unterschiedlicher Matrixkomponenten und unter Berücksichtigung der Verdampferhistorie sind zwingend erforderlich zur Beurteilung, inwieweit semi-refraktäre Bestandteile atmosphärischer Aerosolpartikel in qualitativer wie auch quantitativer Hinsicht mittels Aerosolmassenspektrometrie nachgewiesen werden können. Hinweise hierzu könnte der Vergleich der AMS-Massenspektren mit den Ergebnissen einer elementanalytischen Untersuchung der Filterproben beispielsweise mittels ICP-MS liefern. Die Relevanz der Analyse metallhaltiger Partikelbestandteile mittels AMS wurde im empirischen Teil der Studie für die Emissionen diverser pyrotechnischer Gegenstände sowie abwasserbürtiger Aerosolpartikel belegt.

Bedingt durch die analytischen Limitierungen der verwendeten Aerosolmassenspektrometrie bestehen insbesondere bei der Untersuchung spezifischer Emissionen in Quellennähe teilweise große Unsicherheiten für die chemische Charakterisierung der Partikelzusammensetzung. Die vergleichende Analyse der Partikelemissionen einer bestimmten Quelle unter Verwendung komplementärer Messsysteme ist daher sinnvoll, um weitere Limitierungen der Aerosolmassenspektrometrie zu identifizieren und um mögliche Auswertestrategien zur Überwindung dieser analytischen Grenzen zu entwickeln. Dies würde die Relevanz der Aerosolmassenspektrometrie als online Analysemethode zur Untersuchung der dynamischen Partikelemissionen anthropogener Aerosolquellen stärken.

## Literaturverzeichnis

- Agranovski, V./Ristovski, Z./Hargreaves, M./Blackall, P. J./Morawska, L. (2003): Real-time measurement of bacterial aerosols with the UV-APS: performance evaluation. In: *Journal of Aerosol Science*, 34, 3, S. 301-317.
- Aiken, A. C./DeCarlo, P. F./Jimenez, J. L. (2007): Elemental analysis of Organic Species with Electron Ionization High-Resolution Mass Spectrometry. In: *Analytical Chemistry*, 79, S. 8350-8353.
- Aiken, A. C./DeCarlo, P. F./Kroll, J. H./Worsnop, D. R./Huffman, J. A./Docherty, K. S./Ulbrich, I. M./Mohr, C./Kimmel, J. R./Sueper, D./Sun, Y./Zhang, Q./Trimborn, A./Northway, M./Ziemann, P. J./Canagaratna, M. R./Onasch, T. B./Alfarra, M. R./Prevot, A. S. H./Dommen, J./Duplissy, J./Metzger, A./Baltensperger, U./Jimenez, J. L. (2008): O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry. In: *Environmental Science and Technology*, 42, S. 4478-4485.
- 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./Worsnop, D. R. (2004): Characterization of urban and rural organic particulate in the Lower Fraser Valley using two Aerodyne Aerosol Mass Spectrometers. In: *Atmospheric Environment*, 38, S. 5745-5758.
- Alfarra, M. R. (2004): Insights Into Atmospheric Organic Aerosols Using An Aerosol Mass Spectrometer. Dissertation, University of Manchester, 2004.
- Allen, A. G./Nemitz, E./Shi, J. P./Harrison, R. M./Greenwood, J. C. (2001): Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. In: *Atmospheric Environment*, 35, S. 4581-4591.
- Allan, J. D./Alfarra, R. M./Bower, K. N./Williams, P. I./Gallagher, M. W./Jimenez, J. L./McDonald, A. G./Nemitz, E./Canagaratna, M. R./Jayne, J. T./Coe, H./Worsnop, D. R. (2003): Quantitative sampling using an Aerodyne aerosol mass spectrometer - 2. Measurements of fine particulate chemical composition in two U.K. cities. In: *Journal of Geophysical Research*, 108, 4091.
- 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./Worsnop, D. R. (2004): A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data. In: *Journal of Aerosol Science*, 35, S. 909-922.
- 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./Coe, H. (2010): Contributions from transport, solid fuel burning and cooking to primary organic aerosols in two UK cities. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, S. 647-668.
- Andreae, M. O./Gelencsér, A. (2006): Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, S. 3131-3148.
- Andreae, M. O./Rosenfeld, D. (2008): Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. In: *Earth-Science Reviews*, 89, S. 13-41.
- Atkins, P. W./de Paula, J. (2008): *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Attri, A. K./Kumar, U./Jain, V. K. (2001): Formation of ozone by fireworks. In: *Nature*, 411, S. 1015.

- Avgerinou, V./Giakoumatos, S. G. (2011): The Effect of Hooliganism on Greek Football Demand. In: Jewell, R. T. (Hrsg.): *Violence and Aggression in Sporting Contests: Economics, History and Policy*. Springer, New York, S. 155-174.
- Bahreini, R./Ervens, B./Middlebrook, A. M./Warneke, C./de Gouw, J. A./DeCarlo, P. F./Jimenez, J. L./Brock, C. A./Neumann, 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./Fehsenfeld, F. C. (2009): Organic aerosol formation in urban and industrial plumes near Houston and Dallas, Texas. In: *Journal of Geophysical Research*, 114, D00F16, und Supplemental Data.
- Beck, M./Radke, M. (2006): Determination of sterols, estrogens and inorganic ions in waste water and size-segregated aerosol particles emitted from waste water treatment. In: *Chemosphere*, 64, S. 1134-1140.
- Borgerding, M./Klus, H. (2005): Analysis of complex mixtures – Cigarette smoke. In: *Experimental and Toxicologic Pathology*, 57, S. 43-73.
- Boucher, O./Randall, D./Artaxo, P./Bretherton, C./Feingold, G./Forster, P./Kerminen, V.-M./Kondo, Y./Liao, H./Lohmann, U./Rasch, P./Satheesh, S. K./Sherwood, S./Stevens, B./Zhang, X. Y. (2013): Clouds and Aerosols. In: Stocker, T.F./Qin, D./Plattner, G.-K./Tignor, M./Allen, S. K./Boschung, J./Nauels, A./Xia, Y./Bex, V./Midgley, P. M. (Hrsg.): *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge und New York: Cambridge University Press, S. 571-658.
- Bozkurt, O./Bayari, S. H./Severcan, M./Krafft, C./Popp, J./Severcan, F. (2012): Structural alterations in rat liver proteins due to streptozotocin-induced diabetes and the recovery effect of selenium: Fourier transform infrared microspectroscopy and neural network study. In: *Journal of Biomedical Optics*, 17, 7, S. 076023-1 – 076023-8.
- Bretschneider-Hagemes, M./Schmidt, H./Rühl, R. (2001): Temperaturabsenkung bei der Verarbeitung von Bitumen – eine Chance für Umwelt, Arbeitsschutz und Wirtschaft. In: *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft*, 70, 7/8, S. 299-303.
- Brinkmann, T./Abbt-Braun, G./Karle, E./Hesse, S./Lungar, N./Frimmel, F. H. (2004): Transformation of Wastewater-derived Dissolved Organic Matter below Leaky Sewers – Fate of Amino Acids and Carbohydrates. In: *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 32, 4-5, S. 316-327.
- Bruns, E. A./Perraud, V./Zelenyuk, A./Ezell, M. J./Johnson, S. N./Yu, Y./Imre, D./Finlayson-Pitts, B. J./Alexander, M. L. (2010): Comparison of FTIR and Particle Mass Spectrometry for the Measurement of Particulate Organic Nitrates. In: *Environmental Science and Technology*, 44, S. 1056-1061.
- Burling, I. R./Yokelson, R. J./Griffith, D. W. T./Johnson, T. J./Veres, P./Roberts, J. M./Warneke, C./Urbanski, S. P./Readon, J./Weise, D. R./Hao, W. M./de Gouw, J. (2010): Laboratory measurements of trace gas emissions from biomass burning of fuel types from the southeastern and southwestern United States. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, S. 11115-11130.
- Calvo, A. I./Alves, C./Castro, A./Pont, V./Vincente, A. M./Fraile, R. (2013): Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. In: *Atmospheric Research*, 120-121, S. 1-28.

- Cambra-López, M./Aarnik, A. J. A./Zhao, Y./Calvet, S./Torres, A. G. (2010): Airborne particulate matter from livestock production systems: A review of an air pollution problem. In: *Environmental Pollution*, 158, S. 1-17.
- Canagaratna, M. R./Jayne, J. T./Ghertner, D. A./Herndon, S./Shi, Q./Jimenez, J. L./Silva, P. J./Williams, P./Lanni, T./Drewnick, F./Demerjian, D. L./Kolb, C. E./Worsnop, D. R. (2004): Chase Studies of Particulate Emissions from in-use New York City Vehicles. In: *Aerosol Science and Technology*, 38, S. 555-573.
- 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./Worsnop, D. R. (2007): Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the Aerodyne aerosol mass spectrometer. In: *Mass Spectrometry Reviews*, 26, S. 185-222.
- 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./Worsnop, D. R. (2015): Elemental ratio measurements of organic compounds using aerosol mass spectrometry: characterization, improved calibration, and implications. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, S. 253-272.
- Chauhan, S. K./Sharma, S./Shukla, A./Gangopadhyay, S. (2010): Recent trends of the emission characteristics from the road construction industry. In: *Environmental Science and Pollution Research*, 17, S. 1493-1501.
- Chin, A./Borer, L. (1983): Identification of Combustion Products from Colored Smokes Containing Organic Dyes. In: *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 8, S. 112-118.
- Chirico, R./Prevot, A. S. H./DeCarlo, P. F./Heringa, M. F./Richter, R./Weingartner, E./Baltensperger, U. (2011): Aerosol and trace gas vehicle emission factors measured in a tunnel using an Aerosol Mass Spectrometer and other on-line instrumentation. In: *Atmospheric Environment*, 45, S. 2182-2192.
- Choe, E./Min, D. B. (2007): Chemistry of Deep-Fat Frying Oils. In: *Journal of Food Science*, 72, 5, S. R77-R86.
- Coates, J. (2000): Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In: Meyers, R. A. (Hrsg.): *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*. New York: John Wiley & Sons Ltd., S. 10815-10837.
- Crippa, M./El Haddad, I./Slowik, J. G./DeCarlo, P. F./Mohr, C./Heringa, M. F./Chirico, R./Marchand, N./Sciare, J./Baltensperger, U./Prévôt, A. S. H. (2013): Identification of marine and continental aerosol sources in Paris using high resolution aerosol mass spectrometry. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118, S. 1950-1963.
- Dallmann, T. R./Onasch, T. B./Kirchstetter, T. W./Worton, D. R./Fortner, E. C./Herndon, S. C./Wood, E. C./Franklin, J. P./Worsnop, D. R./Goldstein, A. H./Harley, R. A. (2014): Characterization of particulate matter emissions from on-road gasoline and diesel vehicles using a soot particle aerosol mass spectrometer. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, S. 7585-7599.
- Dall'Osto, M./Drewnick, F./Fisher, R./Harrison, R. M. (2012): Real-Time Measurements of Nonmetallic Fine Particulate Matter Adjacent to a Major Integrated Steelworks. In: *Aerosol Science and Technology*, 46, 6, S. 639-653.

- Dall'Osto, M./Ovadnevaite, J./Ceburnis, D./Martin, D./Healy, R. M./O'Connor, I. P./Kourtchev, I./Sodeau, J. R./Wenger, J. C./O'Dowd, C. (2013): Characterization of urban aerosol in Cork city (Ireland) using aerosol mass spectrometry. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, S. 4997-5015.
- Datz, S./Taylor, E. H. (1956): Ionization on Platinum and Tungsten Surfaces. II. The Potassium Halides. In: *The Journal of Chemical Physics*, 25, 3, S. 395-397.
- DeCarlo, P. F./Slowik, J. G./Worsnop, D. R./Davidovits, P./Jimenez, J. L. (2004): Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements. Part 1: Theory. In: *Aerosol Science and Technology*, 38, S. 1185-1205.
- 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./Jimenez, J. L. (2006): Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer. In: *Analytical Chemistry*, 78, S. 8281-8289.
- DeCarlo P. F./Ulbrich I. M./Crouse J./de Foy B./Dunlea E. J./Aiken A. C./Knapp D./Weinheimer A. J./Campos T./Wennberg P. O./Jimenez J. L. (2010): Investigation of the sources and processing of organic aerosol over the Central Mexican Plateau from aircraft measurements during MILAGRO. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, S. 5257-5280.
- Després, V. R./Huffman, J. A./Burrows, S. M./Hoose, C./Safatov, A. S./Buryak, G./Fröhlich-Nowoisky, J./Elbert, W./Andreae, M. O./Pöschl, U./Jaenicke, R. (2012): Primary biological aerosol particles in the atmosphere: a review. In: *Tellus B*, 64, 15598, S. 1-40.
- Deutscher Fußball-Bund (2014): Statistik - Zuschauerzahlen. In: <http://www.dfb.de/bundesliga/statistik/zuschauerzahlen/>. Stand: 03.10.2014.
- Diesch, J.-M. (2008): Untersuchung des Verdampfungs- und Ionisationsprozesses im Aerodyne Aerosol Massenspektrometer. Diplomarbeit, Hochschule für Technik und Wirtschaft Aalen.
- Diesch J.-M./Drewnick, F./Zorn, S. R./von der Weiden-Reinmueller, S.-L./Martinez, M./Borrmann, S. (2012): Variability of aerosol, gaseous pollutants and meteorological characteristics associated with changes in air mass origin at the SW Atlantic coast of Iberia. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, S. 3761-3782.
- Diesch J.-M./Drewnick, F./Klimach, T./Borrmann, S. (2013): Investigation of gaseous and particulate emissions from various marine vessel types measured on the banks of the Elbe in Northern Germany. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, S. 3603-3618.
- Do, T.-M./Wang, C.-F./Hsieh, Y.-K./Hsieh, H.-F. (2012): Metals Present in Ambient Air before and after a Firework Festival in Yanshui, Tainan, Taiwan. In: *Aerosol and Air Quality Research*, 12, S. 981-993.
- Docherty, K. S./Stone, E. A./Ulbrich, I. M./DeCarlo, P. F./Snyder, D. C./Schauer, J. J./Peltier, R. E./Weber, R. J./Murphy, S. M./Seinfeld, J. H./Grover, B. D./Eatough, D. J./Jimenez, J. L. (2008): Apportionment of Primary and Secondary Organic Aerosols in Southern California during the 2005 Study of Organic Aerosols in Riverside (SOAR-1). In: *Environmental Science and Technology*, 42, S. 7655-7662.
- Dockery, D. W. (2009): Health Effects of Particulate Air Pollution. In: *Annals of Epidemiology*, 19, 4, S. 257-263.

- Dolata, D. P. (2005): Reassessment of the Identity of the Blue Light Emitter in Copper-Containing Pyrotechnic Flames – Is it really CuCl? In: *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 30, S. 63-66.
- Drewnick, F./Schwab, J. J./Jayne, J. T./Canagaratna, M./Worsnop, D. R./Demerjian, K. L. (2004): Measurement of Ambient Aerosol Composition During the PMTACS-NY 2001 Using an Aerosol Mass Spectrometer. Part I: Mass Concentrations. In: *Aerosol Science and Technology*, 38, S. 92-103.
- Drewnick, F./Hings, S. S./Curtius, J./Eerdekens, G./Williams, J. (2006): Measurement of fine particulate and gas-phase species during the New Year's fireworks 2005 in Mainz, Germany. In: *Atmospheric Environment*, 40, S. 4316-4327.
- Drewnick, F. (2008): Measurements with the ToF-AMS – Technical Aspects. Vortrag im Rahmen des AMS Users Meetings, 5.-7.9.2008, Manchester.
- Drewnick, F./Hings, S.S./Alfarra, M.R./Prévôt, A.S.H./Borrmann, S. (2009): Aerosol Quantification with the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer: Detection Limits and Ionizer Background Effects. In: *Atmospheric Measurement Techniques*, 2, S. 33-46.
- Drewnick, F./Böttger, T./von der Weiden-Reinmüller, S.-L./Zorn, S. R./Klimach, T./Schneider, J./Borrmann, S. (2012a): Design of a mobile aerosol research laboratory and data processing tools for effective stationary and mobile field measurements. In: *Atmospheric Measurement Techniques*, 5, S. 1443-1457.
- Drewnick, F./Fahinger, J./Freutel, F./von der Weiden-Reinmüller, S.-L. (2012b): Projektvortrag im Rahmen des ASEMIS Meetings, 13.11.2012, Lissabon.
- Dusek, U./Frank, G. P./Hildebrandt, L./Curtius, J./Schneider, J./Walter, S./Chand, D./Drewnick, F./Hings, S./Jung, D./Borrmann, S./Andreae, M. O. (2006): Size Matters More Than Chemistry for Cloud-Nucleating ability of Aerosol Particles. In: *Science*, 312, S. 1375-1378.
- Dzepina, K./Arey, J./Marr, L. C./Worsnop, D. R./Salcedo, D./Zhang, Q./Onasch, T. B./Molina, L. T./Molina, M. J./Jimenez, J. L. (2007): Detection of particle-phase aromatic hydrocarbons in Mexico City using an aerosol mass spectrometer. In: *International Journal of Mass Spectrometry*, 263, S. 152-170.
- Faber, P./Bierl, R. (2012): Influence of different flow conditions on the occurrence and behavior of potentially hazardous organic xenobiotics in the influent and effluent of a municipal sewage treatment plant in Germany: an effect-directed approach. In: *Environmental Sciences Europe*, 24:2.
- Faber, P./Drewnick, F./Piske, J./Kurz, T./Borrmann, S. (2012): Effects of atmospheric aerosol on the performance of environmentally sustainable passive air-breathing PEM fuel cells. In: *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, S. 17203-17208.
- Faber, P./Drewnick, F./Veres, P. R./Williams, J./Borrmann, S. (2013): 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. In: *Atmospheric Environment*, 77, S. 1043-1051.
- Filip, Z./Hermann, S. (2001): An attempt to differentiate *Pseudomonas spp.* and other soil bacteria by FT-IR spectroscopy. In: *European Journal of Soil Biology*, 37, S. 137-143.
- Fletcher, R. A./Ritchie, N. W. M./Anderson, I. M./Small, J. A. (2011): Microscopy and Microanalysis of Individual Collected Particles. In: Baron, P. A./Kulkarni, P./ Willeke, K. (Hrsg.): *Aerosol*

- Measurement – Principles, Techniques, and Application. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., S. 179-232.
- Freutel, F. (2009): Identifizierung charakteristischer massenspektrometrischer Marker für primäre biologische Aerosolpartikel. Diplomarbeit, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz.
- Freutel, F. (2012): Einzelpartikel- und Ensemblemessungen mit dem Aerosolmassenspektrometer (AMS): Untersuchungen zu Quellen und chemischer Zusammensetzung von Aerosolpartikeln im Submikrometerbereich. Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz.
- Frossard, A. A./Russell, L. M. (2012): Removal of Sea Salt Hydrate Water from Seawater-Derived Samples by Dehydration. In: *Environmental Science and Technology*, 46, S. 13326-13333.
- Gilardoni, S./Russell, L. M./Sorooshian, A./Flagan, R. C./Seinfeld, J. H./Bates, T. S./Quinn, P. K./Allan, J. D./Williams, B./Goldstein, A. H./Onasch, T. B./Worsnop, D. R. (2007): Regional variation of organic functional groups in aerosol particles on four U.S. east coast platforms during the international Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation 2004 campaign. In: *Journal of Geophysical Research*, 112, D10S27.
- Günzler, H./Gremlich, H.-U. (2003): IR-Spektroskopie: Eine Einführung. Weinheim: Wiley-VCH.
- Hayes, P. L./Ortega, A. M./Cubison, M. J./Froyd, K. D./Zhao, Y./Cliff, S. S./Hu, W. W./Toohey, W. D./Flynn, J. H./Lefer, B. L./Grossberg, N./Alvarez, S./Rappenglück, B./Taylor, J. W./Allan, J. D./Holloway, J. S./Gilman, J. B./Corrigan, A. L./Russell, L. M./Isaacman, G./Worton, D. R./Kreisberg, N. M./Goldstein, A. H./Thalman, R./Waxman, E. M./Volkamer, R./Lin, Y. H./Surrat, J. D./Kleindienst, T. E./Offenberg, J. H./Dusanter, S./Griffith, S./Stevens, P. S./Brioude, J./Angevine, W. M./Jimenez, J. L. (2013): Organic aerosol composition and sources in Pasadena, California, during the 2010 CalNex campaign. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118, S. 9233-9257.
- Haynes, W. M. (Hrsg.) (2014): CRC Handbook of Chemistry and Physics. A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data. 95. Auflage. Boca Raton: Taylor & Francis Group.
- He, L.-Y./Lin, Y./Huang, X.-F./Guo, S./Xue, L./Su, Q./Hu, M./Luan, S.-J./Zhang, Y.-H. (2010): Characterization of high-resolution aerosol mass spectra of primary organic aerosol emissions from Chinese cooking and biomass burning. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, S. 11535-11543.
- Heald, C. L./Spracklen, D. V. (2009): Atmospheric budget of primary biological aerosol particles from fungal spores. In: *Geophysical Research Letters*, 36, L09806.
- Heinonen-Tanski, H./Reponen, T./Koivunen, J. (2009): Airborne enteric coliphages and bacteria in sewage treatment plants. In: *Water Research*, 43, S. 2558-2566.
- Helms, H./Heidt, C. (2014): Erarbeitung eines Konzepts zur Minderung der Umweltbelastung aus NRMM (non road mobile machinery) unter Berücksichtigung aktueller Emissionsfaktoren und Emissionsverminderungsoptionen für den Bestand. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Im Auftrag des Umweltbundesamtes. Dessau-Roßlau: Umweltbundesamt. In: <http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/erarbeitung-eines-konzepts-zur-minderung-der>. Stand: 07.08.2014.

- Hemmilä, M./Hihkiö, M./Linnainmaa, K. (2007): Evaluation of the Acute Toxicity and Genotoxicity of Orange, Red, Violet and Yellow Pyrotechnic Smoke In Vitro. In: *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 32, S. 415-422.
- Herrick, R. F./McClean, M. D./Meeker, J. D./Zwack, L./Hanley, K. (2007): Physical and Chemical Characterization of Asphalt (Bitumen) Paving Exposures. In: *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 4(S1), S. 209-216.
- Hings, S. S. (2006): Characterisation and Field Deployment of a Novel Quantitative Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (ToF-AMS). Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- Hoffmann, T./Warnke, J. (2007): Organic Aerosols. In: Koppmann, R. (Hrsg.): *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. Oxford: Blackwell Publishing Ltd., S. 342-387.
- Hoffmann, T./Zetzsch, C./Rossi, M. R. (2007): Chemie von Aerosolen. In: *Chemie in unserer Zeit*, 41, S. 232-246.
- Hoffmann, T./Huang, R.-J./Kalberer, M. (2011): Atmospheric Analytical Chemistry. In: *Analytical Chemistry*, 83, S. 4649-4664.
- Hueglin, C./Gehrig, R./Baltensperger, U./Gysel, M./Monn, C./Vonmont, H. (2005): Chemical characterization of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. In: *Atmospheric Environment*, 39, S. 637-651.
- Huffman, J. A./Jayne, J. T./Drewnick, F./Aiken, A. C./Onasch, T./Worsnop, D. R./Jimenez, J. L. (2005): Design, modeling, optimization, and experimental tests of a particle beam width probe for the aerodyne aerosol mass spectrometer. In: *Aerosol Science and Technology*, 39, S. 1143-1163.
- Huffman, J. A./Treutlein, B./Pöschl, U. (2010): Fluorescent biological aerosol particle concentrations and size distributions measured with an Ultraviolet Aerodynamic Particle Sizer (UV-APS) in Central Europe. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, S. 3215-3233.
- Huffman, J. A./Sinha, B./Garland, R. M./Snee-Pollmann, A./Gunthe, S. S./Artaxo, P./Martin, S. T./Andreae, M. O./Pöschl, U. (2012): Size distributions and temporal variations of biological aerosol particles in the Amazon rainforest characterized by microscopy and real-time UV-APS fluorescence techniques during AMAZE-08. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, S. 11997-12019.
- Hussain, G./Rees, G. J. (1990): Combustion of Black Powder. Part I: Thermo-Analytical Studies. In: *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 15, S. 43-47.
- IPCC (2013): Summary for Policymakers. In: Stocker, T.F./Qin, D./Plattner, G.-K./Tignor, M./Allen, S. K./Boschung, J./Nauels, A./Xia, Y./Bex, V./Midgley, P. M. (Hrsg.): *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press: Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, S. 3-32.
- Jaenicke, R. (2005): Abundance of Cellular Material and Proteins in the Atmosphere. In: *Science*, 308, S. 73.
- Jayne, J. T./Leard, D. C./Zhang, X./Davidovits, P./Smith, K. A./Kolb, C. E./Worsnop, D. R. (2000): Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles. In: *Aerosol Science and Technology*, 33, S. 49-70.

- Jimenez, J. L./Jayne, J. T./Shi, Q./Kolb, C. E./Worsnop, D. R./Yourshaw, I./Seinfeld, J. H./Flagan, R. C./Zhang, X./Smith, K. A./Morris, J. W./Davidovits, P. (2003): Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. In: *Journal of Geophysical Research*, 108, D7, 8425.
- Jimenez, J. L./Canagaratna, M. R./Donahue, M. N./Prevôt, A. S. H./Zhang, Q./Kroll, J. H./DeCarlo, P. F./Allan, J. D./Coe, H./Ng, N. L./Aiken, A. C./Docherty, K. S./Ulbrich, I. M./Grieshop, A. P./Robinson, A. L./Duplissy, J./Smith, J. D./Wilson, K. R./Lanz, V. A./Hueglin, C./Sun, Y. L./Tian, J./Laaksonen, A./Raatikainen, T./Rautiainen, J./Vaattovaara, P./Ehn, M./Kulmala, M./Tomlinson, J. M./Collins, D. R./Cubison, M. J./Dunlea, E. J./Huffman, J. A./Onasch, T. B./Alfarra, M. R./Williams, P. I./Bower, K./Kondo, Y./Schneider, J./Drewnick, F./Borrmann, S./Weimer, S./Demerjian, K./Salcedo, D./Cottrell, L./Griffin, R./Takami, A./Miyoshi, T./Hatakeyama, S./Shimono, A./Sun, J. Y./Zhang, Y. M./Dzepina, K./Kimmel, J. R./Sueper, D./Jayne, J. T./Herndon, S. C./Trimborn, A. M./Williams, L. R./Wood, E. C./Middlebrook, A. M./Kolb, C. E./Baltensperger, U./Worsnop, D. R. (2009): Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. In: *Science*, 326, S. 1525-1529.
- Jones, A. P. (1999): Indoor air quality and health. In: *Atmospheric Environment*, 33, S. 4535-4564.
- Jung, H.-J./Eom, H.-J./Kang, H.-W./Moreau, M./Sobanska, S./Ro, C.-U. (2014): Combined use of quantitative ED-EPMA, Raman microspectrometry, and ATR-FTIR imaging techniques for the analysis of individual particles. In: *The Analyst*, 139, S. 3949-3960.
- Kaegi, R. (2004): Chemical and morphological analysis of airborne particles at a tunnel construction site. In: *Journal of Aerosol Science*, 35, S. 621-632.
- Kamphus, M./Ettner-Mahl, M./Brands, M./Curtius, J./Drewnick, F./Borrmann, S. (2008): Comparison of Two Aerodynamic Lenses as an Inlet for a Single Particle Laser Ablation Mass Spectrometer. In: *Aerosol Science and Technology*, 42, S. 970-980.
- Kanakidou, M./Seinfeld, J. H./Pandis, S. N./Barnes, I./Dentener, F. J./Facchini, M. C./Van Dingenen, R./Ervens, B./Nenes, A./Nielsen, C. J./Swietlicki, E./Putaud, J. P./Balkanski, Y./Fuzzi, S./Horth, J./Moortgat, G. K./Winterhalter, R./Myhre, C. E. L./Tsigaridis, K./Vignati, E./Stephanou, E. G./Wilson, J. (2005): Organic aerosol and global climate modelling: a review. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, S. 1053-1123.
- Kanungo, S. B./Mishra, S. K. (1996): Thermal dehydration and decomposition of  $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . In: *Journal of Thermal Analysis*, 46, S. 1487-1500.
- Kappos, A. D./Bruckmann, P./Eikmann, T./Englert, N./Heinrich, U./Höppe, P./Koch, E./Krause, G. H. M./Kreyling, W. G./Rauchfuss, K./Rombout, P./Schulz-Klemp, V./Thiel, W. R./Wichmann, H.-E. (2004): Health effects of particles in ambient air. In: *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 207, S. 399-407.
- Kirchner, U./Vogt, R./Natzeck, C./Goschnick, J. (2003): Single particle MS, SNMS, SIMS, XPS, and FTIR spectroscopic analysis of soot particles during the AIDA campaign. In: *Journal of Aerosol Science*, 34, S. 1323-1346.
- Koppmann, R. (Hrsg.) (2007): *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. Oxford: Blackwell Publishing Ltd.
- Kroll, J. H./Donahue, N. M./Jimenez, J. L./Kessler, S. H./Canagaratna, M. R./Wilson, K. R./Altieri, K. E./Mazzoleni, L. R./Wozniak, A. S./Bluhm, H./Mysak, E. R./Smith, J. D./Kolb, C. E./Worsnop, D.

- R. (2011): Carbon oxidation state as a metric for describing the chemistry of atmospheric organic aerosol. In: *Nature Chemistry*, 3, S. 133-139.
- Kromidas, S. (2011): *Validierung in der Analytik*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Kulmala, M./Kontkanen, J./Junninen, H./Lehtipalo, K./Manninen, H. E./Nieminen, T./Petäjä, T./Sipilä, M./Schobesberger, S./Rantala, P./Franchin, A./Jokinen, T./Järvinen, E./Äijälä, M./Kangasluoma, J./Hakala, J./Aalto, P. P./Paasonen, P./Mikkilä, J./Vanhanen, J./Aalto, J./Hakola, H./Makkonen, U./Ruuskanen, T./Mauldin III, R. L./Duplissy, J./Vehkamäki, H./Bäck, J./Kortelainen, A./Riipinen, I./Kurtén, T./Johnston, M. V./Smith, J. N./Ehn, M./Mentel, T. F./Lehtinen, K. E. J./Laaksonen, A./Kerminen, V.-M./Worsnop, D. R. (2013): Direct Observations of Atmospheric Aerosol Nucleation. In: *Science*, 339, S. 943-946.
- Lack, D. A./Moosmüller, H./McMeeking, G. R./Chakrabarty, R. K./Baumgardner, D. (2014): Characterizing elemental, equivalent black, and refractory black carbon aerosol particles: a review of techniques, their limitations and uncertainties. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406, S. 99-122.
- Lai, G. Y. (2007): *High-Temperature Corrosion and Materials Applications*. Ohio: ASM International.
- Lamarque, J.-F./Bond, T. C./Eyring, V./Granier, C./Heil, A./Klimont, Z./Lee, D./Liousse, C./Mieville, A./Owen, B./Schultz, M. G./Shindell, D./Smith, S. J./Stehfest, E./Van Aardenne, J.7Cooper, O. R./Kainuma, M./Mahowald, N./McConnell, J. R./Naik, V./Riahi, K./van Vuuren, D. P. (2010): Historical (1850-2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols: methodology and application. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, S. 7017-7039.
- Lanz, V. A./Alfarra, M. R./Baltensperger, U./Buchmann, B./Hueglin, C./Prévôt, A. S. H. (2007): Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, S. 1503-1522.
- Lee, S.-H./Allen, H. C. (2012): Analytical Measurements of Atmospheric Urban Aerosol. In: *Analytical Chemistry*, 84, S. 1196-1201.
- Lepri, L./Del Bubba, M./Masi, F./Udisti, R./Cini, R. (2000): Particle Size Distribution of Organic Compounds in Aqueous Aerosols Collected from Above Sewage Aeration Tanks. In: *Aerosol Science and Technology*, 32, 5, S. 404-420.
- Lewis, E. R./Schwartz, S. E. (2004): *Sea Salt Aerosol Production. Mechanisms, Methods, Measurements and Models – A Critical Review*. Geophysical Monograph 152. Washington D. C.: American Geophysical Union.
- Li, Q./Meng, A./Jia, J./Zhang, Y. (2010): Investigation of heavy metal partitioning influenced by flue gas moisture and chlorine content during waste incineration. In: *Journal of Environmental Sciences*, 22, 5, S. 760-768.
- Lippmann, J. (2011): *Stickstoffdynamik im Umfeld einer Legehennenhaltung: Bewertung der Bodenhaltung von Legehennen mit Auslauf hinsichtlich Stickstoffdynamik mit Bezug zu Wald, Geruchs- und Staubemissionen*. Schriftenreihe des Sächsischen Landesamtes für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie, Heft 27/2011. Dresden: Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie. In: <https://publikationen.sachsen.de/bdb/artikel/15036>. Stand: 29.08.2014.

- Liu, D.-Y./Rutherford, D./Kinsey, M./Prather, K. A. (1997): Real-Time Monitoring of Pyrotechnically Derived Aerosol Particles in the Troposphere. In: *Analytical Chemistry*, 69, S. 1808-1814.
- Liu, P. S. K./Deng, R./Smith, K. A./Williams, L. R./Jayne, J. T./Canagaratna, M. R./Moore, K./Onasch, T. B./Worsnop, D. R./Deshler, T. (2007): Transmission Efficiency of an Aerodynamic Focusing Lens System: Comparison of Model Calculations and Laboratory Measurements for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. In: *Aerosol Science and Technology*, 41, S. 721-733.
- Ma, H./Allen, H. E./Yin, Y. (2001): Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. In: *Water Research*, 35, 4, S. 985-996.
- Maguhn, J./Karg, E./Kettrup, A./Zimmermann, R. (2003): On-line Analysis of the Size Distribution of Fine and Ultrafine Aerosol Particles in Flue and Stack Gas of a Municipal Waste Incineration Plant: Effects of Dynamic Process Control Measures and Emission Reduction devices. In: *Environmental Science and Technology*, 37, S. 4761-4770.
- Maria, S. F./Russell, L. M. (2005): Organic and Inorganic Aerosol Below-Cloud Scavenging by Suburban New Jersey Precipitation. In: *Environmental Science and Technology*, 39, S. 4793-4800.
- Masset, P./Poinso, J.-Y./Poignet, J.-C. (2006): TG/DTA/MS study of the thermal decomposition of  $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 83, S. 457-462.
- Matthew, B. M./Middlebrook, A. M./Onasch, T. B. (2008): Collection Efficiencies in an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer as a Function of Particle Phase for Laboratory Generated Aerosols. In: *Aerosol Science and Technology*, 42, S. 884-898.
- McLafferty, F. W./Tureček, F. (1993): *Interpretation of Mass Spectra*. 4. Auflage. Mill Valley: University Science Books.
- McMurry, P. H. (2000): A review of atmospheric aerosol measurements. In: *Atmospheric Environment*, 34, S. 1959-1999.
- Meier, P. C./Zünd, R. E. (2000): *Statistical Methods in Analytical Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Middlebrook, A. M./Bahreini, R./Jimenez, J. L./Canagaratna, M. R. (2012): Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data. In: *Aerosol Science and Technology*, 46, S. 258-271.
- Mohr, C./Huffman, J. A./Cubison, M. J./Aiken, A. C./Docherty, K. S./Kimmel, J. R./Ulbrich, I. M./Hannigan, M./Jimenez, J. L. (2009): 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. In: *Environmental Science and Technology*, 43, S. 2443-2449.
- Mohr, C./DeCarlo, P. F./Heringa, M. F./Chirico, R./Slowik, J. G./Richter, R./Reche, C./Alastuey, A./Querol, X./Seco, R./Penuelas, J./Jimenez, J. L./Crippa, M./Zimmermann, R./Baltensperger, U./Prévôt, A. S. H. (2012): Identification and quantification of organic aerosol from cooking and other sources in Barcelona using aerosol mass spectrometer data. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, S. 1649-1665.

- Moreno, T./Querol, X./Alastuey, A./Minguillón, M. C./Pey, J./Rodríguez, S./Miró, J. V./Felis, C./Gibbons, W. (2007): Recreational atmospheric pollution episodes: Inhalable metalliferous particles from firework displays. In: *Atmospheric Environment*, 41, S. 913-922.
- Moreno, T./Querol, X./Alastuey, A./Amato, F./Pey, J./Pandolfi, M./Kuenzli, N./Bouso, L./Rivera, M./Gibbons, W. (2010): Effect of fireworks events on urban background trace metal aerosol concentrations: Is the cocktail worth the show? In: *Journal of Hazardous Materials*, 183, S. 945-949.
- Muleski, G. E./Cowherd, C. Jr./Kinsey, J. S. (2005): Particulate Emissions from Construction Activities. In: *Journal of the Air & Waste Management Association*, 55, S. 772-783.
- Naumann, D. (2000): Infrared Spectroscopy in Microbiology. In: Meyers, R. A. (Hrsg.): *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*. New York: John Wiley & Sons Ltd., S. 102-131.
- Nazaroff, W. W./Klepeis, N. E. (2003): Environmental Tobacco Smoke Particles. In: Morawska, L., Salthammer, T. (Hrsg.): *Indoor Environment: Airborne Particles and Settled Dust*. Weinheim: Wiley-VCH, S. 245-274.
- Nel, A. (2005): Air Pollution-Related Illness: Effects of Particles. In: *Science*, 308, S. 804-806.
- Ng, N. L./Canagaratna, M. R./Jimenez, J. L./Chhabra, P. S./Seinfeld, J. H./Worsnop, D. R. (2011): Changes in organic aerosol composition with aging inferred from aerosol mass spectra. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, S. 6465-6474.
- Ovadnevaite, J./Ceburnis, D./Canagaratna, M./Berresheim, H./Bialek, J./Martucci, G./Worsnop, D. R./O'Dowd, C. (2012): On the effect of wind speed on submicron sea salt mass concentrations and source fluxes. In: *Journal of Geophysical Research*, 117, D16201.
- Paatero, P./Tapper, U. (1994): Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. In: *Environmetrics*, 5, S. 111-126.
- Paytan, A./Mackey, K. R. M./Chen, Y./Lima, I. D./Doney, S. C./Mahowald, N./Labiosa, R./Post, A. F. (2009): Toxicity of atmospheric aerosols on marine phytoplankton. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106, 12, S. 4601-4605.
- Petzold, A./Ogren, J. A./Fiebig, M./Laj, P./Li, S.-M./Baltensperger, U./Holzer-Popp, T./Kinne, S./Pappalardo, G./Sugimoto, N./Wehrli, C./Wiedensohler, A./Zhang, X.-Y. (2013): Recommendations for reporting "black carbon" measurements. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, S. 8365-8379.
- Piiper, J./Drees, F./Scheid, P. (1970): Gas Exchange in the domestic fowl during spontaneous breathing and artificial ventilation. In: *Respiration Physiology*, 9, S. 234-245.
- Pöhlker, C./Huffman, J. A./Pöschl, U. (2012): Autofluorescence of atmospheric bioaerosols – fluorescent biomolecules and potential interferences. In: *Atmospheric Measurement Techniques*, 5, S. 37-71.
- Pöschl, U. (2005): Atmosphärische Aerosole: Zusammensetzung, Transformation, Klima- und Gesundheitseffekte. In: *Angewandte Chemie* 117, S. 7690-7712.
- Pratt, K. A./Prather, K. A. (2011a): Mass Spectrometry of Atmospheric Aerosols – Recent Developments and Applications. Part II: On-line Mass Spectrometry Techniques. In: *Mass Spectrometry Reviews*, 31, S. 17-48.

- Pratt, K. A./Prather, K. A. (2011b): Mass Spectrometry of Atmospheric Aerosols – Recent Developments and Applications. Part I: Off-line Mass Spectrometry Techniques. In: Mass Spectrometry Reviews, 31, S. 1-16.
- Pretsch, E./Bühlmann, P./Badertscher, M. (2010): Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen. Heidelberg: Springer.
- Radke, M./Herrmann, R. (2003): Aerosol-Bound Emissions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Sterols from Aeration Tanks of a Municipal Waste Water Treatment Plant. In: Environmental Science and Technology, 37, S. 2109-2113.
- Radke, M. (2005): Sterols and Anionic Surfactants in Urban Aerosol: Emissions from Wastewater Treatment Plants in Relation to Background Concentrations. In: Environmental Science and Technology, 39, S. 4391-4397.
- Raes, F./Van Dingenen, R. V./Vignati, E./Wilson, J./Putaud, J.-P./Seinfeld, J. H./Adams, P. (2000): Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. In: Atmospheric Environment, 34, S. 4215-4240.
- Ramanathan, V./Crutzen, P. J./Kiehl, J. T./Rosenfeld, D. (2001): Aerosols, Climate, and the Hydrological Cycle. In: Science, 294, S. 2119-2124, und Supplemental Data.
- Raynor, P. C./Leith, D./Lee, K. W./Mukund, R. (2011): Sampling and Analysis Using Filters. In: Baron, P. A./Kulkarni, P./ Willeke, K. (Hrsg.): Aerosol Measurement – Principles, Techniques, and Application. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., S. 107-128.
- Rehman, I. H./Ahmed, T./Praveen, P. S./Kar, A./Ramanathan, V. (2011): Black carbon emissions from biomass and fossil fuels in rural India. In: Atmospheric Chemistry and Physics, 11, S. 7289-7299.
- Robinson, A. L./Donahue, N. M./Shrivastava, M. K./Weitkamp, E. A./Sage, A. M./Grieshop, A. P./Lane, T. E./Pierce, J. R./Pandis, S. N. (2007): Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging. In: Science, 315, S. 1259-1262.
- Rogge, W. F./Hildemann, L. M./Mzurek, M. A./Cass, G. R./Simoneit, B. R. T. (1994): Sources of Fine Organic Aerosol. 6. Cigarette Smoke in the Urban Atmosphere. In: Environmental Science and Technology, 28, S. 1375-1388.
- Rühl, R./Musanke, U./Kolmsee, K./Prieß, R./Zoubek, G./Breuer, D. (2006): Vapours and Aerosols of Bitumen: Exposure Data obtained by the German Bitumen Forum. In: The Annals of Occupational Hygiene, 50, 5, S. 459-468.
- Russell, M. S. (2009): The Chemistry of Fireworks. 2. Auflage. Cambridge: RSC Publishing.
- Russell, L. M./Bahadur, R./Hawkins, L. N./Allan, J./Baumgardner, D./Quinn, P. K./Bates, T. S. (2009a): Organic aerosol characterization by complementary measurements of chemical bonds and molecular fragments. In: Atmospheric Environment, 43, S. 6100-6105.
- Russell, L. M./Takahama, S./Liu, S./Hawkins, L. N./Covert, D. S./Quinn, P. K./Bates, T. S. (2009b): Oxygenated fraction and mass of organic aerosol from direct emission and atmospheric processing measured on the R/V Ronald Brown during TEXASQS/GoMACCS 2006. In: Journal of Geophysical Research, 114, D00F05.
- Russell, L. M./Bahadur, R./Ziemann, P. J. (2011): Identifying organic aerosol sources by comparing functional group composition in chamber and atmospheric particles. In: Proceedings of the National Academy of Sciences, 108, 27, S. 11003-11008.

- Salcedo, D./Onasch, T. B./Aiken, A. C./Williams, L. R./de Foy, B./Cubison, M. J./Worsnop, D. R./Molina, L. T./Jimenez, J. L. (2010): Determination of particulate lead using aerosol mass spectrometry: MILAGRO/MCMA-2006 observations. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, S. 5371-5389.
- Salcedo, D./Laskin, A./Shutthanandan, V./Jimenez, J.-L. (2012): Feasibility of the Detection of Trace Elements in Particulate Matter Using Online High-Resolution Aerosol Mass Spectrometry. In: *Aerosol Science and Technology*, 46, S. 1187-1200.
- Sánchez-Monedero, M. A./Aguilar, M. I./Fenoll, R./Roig, A. (2008): Effect of the aeration system on the levels of airborne microorganisms generated at wastewater treatment plants. In: *Water Research*, 42, S. 3739-3744.
- Sarkar, S./Khillare, P. S./Jyethi, D. S./Hasan, A./Parween, M. (2010): Chemical speciation of respirable suspended particulate matter during a major firework festival in India. In: *Journal of Hazardous Materials*, 184, S. 321-330.
- Schmale, J./Schneider, J./Nemitz, E./Tang, Y. S./Dragosits, U./Blackall, T. D./Trathan, P. N./Phillips, G. J./Sutton, M./Braban, C. F. (2013): Sub-antarctic marine aerosol: dominant contributions from biogenic sources. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, S. 8669-8694.
- Schneider, J./Hock, N./Weimer, S./Borrmann, S. (2005): Nucleation Particles in Diesel Exhaust: Composition Inferred from in situ Mass Spectrometric Analysis. In: *Environmental Science and Technology*, 39, S. 6153-6161.
- Schneider, J./Kirchner, U./Borrmann, S./Vogt, R./Scheer, V. (2008): In situ measurements of particle number concentration, chemically resolved size distributions and black carbon content of traffic-related emissions on German motorways, rural roads and in city traffic. In: *Atmospheric Environment*, 42, S. 4257-4268.
- Schneider, J./Freutel, F./Zorn, S. R./Chen, Q./Farmer, D. K./Jimenez, J. L./Martin, S. T./Artaxo, P./Wiedensohler, A./Borrmann, S. (2011): Mass-spectrometric identification of primary biological particle markers and application to pristine submicron aerosol measurements in Amazonia. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, S. 11415-11429.
- Schott, M. (2008): Massenspektrometrische Untersuchungen zur Aufklärung der Bildungsmechanismen von Oligomeren in sekundärem organischen Aerosol und zur Zusammensetzung von marinem Hintergrund-Aerosol. Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz.
- Seinfeld, J. H./Pandis, S. N. (2006): *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Skoog, D. A./Holler, F. J./Crouch, S. R. (2013): *Instrumentelle Analytik: Grundlagen – Geräte – Anwendungen*. Berlin: Springer Spektrum.
- Solomon, P. A./Fraser, M. P./Herckes, P. (2011): Methods for Chemical Analysis of Atmospheric Aerosols. In: Baron, P. A./Kulkarni, P./Willeke, K. (Hrsg.): *Aerosol Measurement – Principles, Techniques, and Application*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., S. 153-178.
- Sorooshian, A./Murphy, S. M./Hersey, S./Gates, H./Padro, L. T./Nenes, A./Brechtel, F. J./Jonsson, H./Flagan, R. C./Seinfeld, J. H. (2008): Comprehensive airborne characterization of aerosol from a major bovine source. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, S. 5489-5520.
- Spiteller, G. (1966): *Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen*. Weinheim: Verlag Chemie, GmbH.

- Spracklen, D. V./Jimenez, J. L./Carslaw, K. S./Worsnop, D. R./Evans, M. J./Mann, G. W./Zhang, Q./Canagaratna, M. R./Allan, J./Coe, H./McFiggans, G./Rap, A./Forster, P. (2011): Aerosol mass spectrometer constraint on the global secondary organic aerosol budget. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, S. 12109-12136.
- Statistisches Bundesamt (2014): 1291 Gigawattstunden Strom aus Klärgas erzeugt. Pressemitteilung vom 7. Juli 2014 – 242/14. In: [https://www.destatis.de/DE/PresseService/Presse/Pressemitteilungen/2014/07/PD14\\_242\\_433.html](https://www.destatis.de/DE/PresseService/Presse/Pressemitteilungen/2014/07/PD14_242_433.html). Stand: 24.09.2014.
- Steinhauser, G./Klapötke, T. M. (2008): „Green“ Pyrotechnics: A Chemists' Challenge. In: *Angewandte Chemie International Edition*, 47, S. 3330-3347.
- Stolz, J./Wegmann, L. (2001): Luftschadstoff-Emissionen von Strassenbaustellen. Teil II: Aerosole und Partikel. Umwelt-Materialien Nr. 127 – Luft. Bern: Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft BUWAL/Bundesamt für Strassen ASTRA. In: <http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/00194/index.html?lang=de>. Stand: 08.10.2014.
- 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./Lin, Y.-C. (2011): 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. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, S. 1581-1602.
- Sun, Y. L./Zhang, Q./Schwab, J. J./Yang, T./Ng, N. L./Demerjian, K. L. (2012): Factor analysis of combined organic and inorganic aerosol mass spectra from high resolution aerosol mass spectrometer measurements. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, S. 8537-8551.
- Takahama, S./Schwartz, R. E./Russell, L. M./Macdonald, A. M./Sharma, S./Leaitch, W. R. (2011): Organic functional groups in aerosol particles from burning and non-burning forest emissions at a high-elevation mountain site. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, S. 6367-6386.
- Takahama, S./Johnson, A./Russell, L. M. (2013): Quantification of Carboxylic and Carbonyl Functional Groups in Organic Aerosol Infrared Absorbance Spectra. In: *Aerosol Science and Technology*, 47, S. 310-325.
- Takegawa, N./Miyakawa, T./Kawamura, K./Kondo, Y. (2007): Contribution of Selected Dicarboxylic and  $\omega$ -Oxocarboxylic Acids in Ambient Aerosol to the m/z 44 Signal of an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. In: *Aerosol Science and Technology*, 41, 4, S. 418-437.
- Takegawa, N./Miyakawa, T./Watanabe, M./Kondo, Y./Miyazaki, Y./Han, S./Zhao, Y./van Pinxteren, D./Bruggemann, E./Gnauk, T./Herrmann, H./Xiao, R./Deng, Z./Hu, M./Zhu, T./Zhang, Y. (2009): Performance of an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (AMS) during Intensive Campaigns in China in the Summer of 2006. In: *Aerosol Science and Technology*, 43, S. 189-204.
- Tang, X./Zheng, Z./Jung, H. S./Asa-Awuku, A. (2012): The Effect of Mainstream and Sidestream Environmental Tobacco Smoke Composition for Enhanced Condensational Droplet Growth by Water Vapor. In: *Aerosol Science and Technology*, 46, 7, S. 760-766.
- Turpin, B. J./Saxena, P./Andrews, E. (2000): Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. In: *Atmospheric Environment*, 34, S. 2983-3013.
- Ulbrich, I. M./Canagaratna, M. R./Zhang, Q./Worsnop, D. R./Jimenez, J. L. (2009): Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, S. 2891-2918.

- Umweltbundesamt (Hrsg.) (2013): Zum Jahreswechsel: Wenn die Luft „zum Schneiden“ ist. Dessau-Roßlau. In: <http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/jahreswechsel-wenn-die-luft-schneiden-ist>. Stand: 18.09.2014.
- Upadhyay, N./Sun, Q./Allen, J. O./Westerhoff, P./Herckes, P. (2013): Characterization of aerosol emissions from wastewater aeration basins. In: *Journal of the Air & Waste Management Association*, 63, 1, S. 20-26.
- Utsunomiya, S./Jensen, K. A./Keeler, G. J./Ewing, R. C. (2004): Direct Identification of Trace Metals in Fine and Ultrafine Particles in the Detroit Urban Atmosphere. In: *Environmental Science and Technology*, 38, 8, S. 2289-2297.
- Vecchi, R./Bernardoni, V./Cricchio, D./D'Alessandro, A./Fermo, P./Lucarelli, F./Nava, S./Piazzalunga, A./Valli, G. (2008): The impact of fireworks on airborne particles. In: *Atmospheric Environment*, 42, S. 1121-1132.
- Vecchi, R./Valli, G./Fermo, P./D'Allesandro, A./Piazzalunga, A./Bernardoni, V. (2009): Organic and inorganic sampling artefacts assessment. In: *Atmospheric Environment*, 43, S. 1713-1720.
- Veres, P. R./Faber, P./Drewnick, F./Lelieveld, J./Williams, J. (2013): Anthropogenic sources of VOC in a football stadium: Assessing human emissions in the atmosphere. In: *Atmospheric Environment*, 77, S. 1052-1059.
- von der Weiden, S.-L./Drewnick, F./Borrmann, S. (2009): Particle Loss Calculator - a new software tool for the assessment of the performance of aerosol inlet systems. In: *Atmospheric Measurement Techniques*, 2, S. 479-494.
- von der Weiden-Reinmüller, S.-L. (2012): Entwicklung und Anwendung von mobilen Messstrategien und Analysemethoden zur Untersuchung urbanen Aerosols – Charakterisierung der Abluftfahne einer Megastadt. Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz.
- von der Weiden-Reinmüller, S.-L./Drewnick, F./Crippa, M./Prévôt, A. S. H./Meleux, F./Baltensperger, U./Beekmann, M./Borrmann, S. (2014): Application of mobile aerosol and trace gas measurements for the investigation of megacity air pollution emissions: the Paris metropolitan area. In: *Atmospheric Measurement Techniques*, 7, S. 279-299.
- Wagner, R./Möhler, O./Saathoff, H./Stetzer, O./Schurath, U. (2005): Infrared Spectrum of Nitric Acid Dihydrate: Influence of Particle Shape. In: *The Journal of Physical Chemistry A*, 109, S. 2572-2581.
- Wang, J./Lewis, D. M./Castranova, V./Frazer, D. G./Goldsmith, T./Tomblyn, S./Simpson, J./Stone, S./Afshari, A./Siegel, P. D. (2001): Characterization of Asphalt Fume Composition under Simulated Road Paving Conditions by GC/MS and Microflow LC/Quadrupole Time-of-Flight MS. In: *Analytical Chemistry*, 73, S. 3691-3700.
- Wang, Y./Zhuang, G./Xu, C./An, Z. (2007): The air pollution caused by the burning of fireworks during the lantern festival in Beijing. In: *Atmospheric Environment*, 41, S. 417-431.
- Weinberg, I./Dreyer, A./Ebinghaus, R. (2011): Waste water treatment plants as sources of polyfluorinated compounds, polybrominated diphenyl ethers and musk fragrances to ambient air. In: *Environmental Pollution*, 159, S. 125-132.
- Weis, D. D./Ewing, G. E. (1999): Water content and morphology of sodium chloride aerosol particles. In: *Journal of Geophysical Research*, 104, D17, S. 21,275-21,285.

- Wieczorek-Ciurowa, K./Kozak, A. J. (1999): The thermal decomposition of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 58, S. 647-651.
- Zhang, Q./Alfarra, M. R./Worsnop, D. R./Allan, J. D./Coe, H./Canagaratna, M./Jimenez, J. (2005): Deconvolution and Quantification of Hydrocarbon-like and Oxygenated Organic Aerosols Based on Aerosol Mass Spectrometry. In: *Environmental Science and Technology*, 39, S. 4938-4952.
- Zhang, Q./Jimenez, J. L./Canagaratna, M. R./Allan, J. D./Coe, H./Ulbrich, I./Alfarra, M. R./Takami, A./Middlebrook, A. M./Sun, Y. L./Dzepina, K./Dunlea, E./Docherty, K./DeCarlo, P. F./Salcedo, D./Onasch, T./Jayne, J. T./Miyoshi, T./Shimono, A./Hatakeyama, S./Takegawa, N./Kondo, Y./Schneider, J./Drewnick, F./Borrmann, S./Weimer, S./Demerjian, K./Williams, P./Bower, K./Bahreini, R./Cottrell, L./Griffin, R. J./Rautiainen, J./Sun, J. Y./Zhang, Y. M. (2007): Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. In: *Geophysical Research Letters*, 34, L13801.
- Zhang, Q./Jimenez, J.L./Canagaratna, M.R./Ulbrich, I.M./Ng, N.L./Worsnop, D.R./Sun, Y. (2011): Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401, S. 3045-3067.
- Zhao, D. F./Buchholz, A./Mentel, T. F./Müller, K.-P./Borchardt, J./Kiendler-Scharr, A./Spindler, C./Tillmann, R./Trimborn, A./Zhu, T./Wahner, A. (2010): Novel method of generation of  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  and  $\text{CaCO}_3$  aerosols and first determination of hygroscopic and cloud condensation nuclei activation properties. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, S. 8601-8616.
- Zorn, S. R. (2009): Chemical Composition Measurements of Pristine Aerosols in the Southern Atlantic and Amazonian Regions by Means of On-line Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry. Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz.

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b>	Bildungsprozesse und idealisierte Größenverteilung der troposphärischen Aerosolpartikel als Summe mehrerer Log-Normalverteilungen mit Nukleations- (I), Akkumulations- (II) und Grobstaubmode (III). (Quelle: modifiziert nach Seinfeld und Pandis 2006) .....	5
<b>Abbildung 2:</b>	Mobiles Aerosolforschungslabor (MoLa) des Max-Planck-Instituts für Chemie, Mainz. (Foto: P. Faber).....	13
<b>Abbildung 3:</b>	Schematische Darstellung des Aufbaus des in der vorliegenden Studie verwendeten hochauflösenden Flugzeit-Aerosolmassenspektrometers (HR-ToF-AMS). (Quelle: modifiziert nach Zorn 2009) .....	19
<b>Abbildung 4:</b>	Schematische Darstellung des in der vorliegenden Studie verwendeten FTIR-Spektrometers mit ATR-Einheit. (Quelle: eigene Darstellung) .....	27
<b>Abbildung 5:</b>	Filtersammler mit Zyklonabscheidern, austauschbaren Filterkonsolen und kritischen Düsen ( $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) zur parallelen Probenahme der Aerosolpartikelfraktionen $\text{PM}_{10}$ und $\text{PM}_{2.5}$ . Ebenfalls dargestellt sind die beiden Filterträgerplatten für die Probenahme unter Bedingungen mit hohen (Vers. 1) oder geringen (Vers. 2) Partikelmassenkonzentrationen.....	30
<b>Abbildung 6:</b>	Multi-Peak-Fitting-Verfahren zur quantitativen Auswertung des FTIR-Absorptionsspektrums (35 Scans) am Beispiel einer Filterprobe (Zigarettenrauch, $\text{PM}_{10}$ ): a) Residuen des modellierten Absorptionsspektrums; b) Vergleich des gemessenen Absorptionsspektrums der Filterprobe mit der Summe der modellierten Signale; c) angepasste Absorptionssignale der verschiedenen funktionellen Gruppen. ....	33
<b>Abbildung 7:</b>	Kalibrierfunktionen für die ATR-FTIR-Spektroskopie. Dargestellt sind die linearen Regressionen der Signalflächen der untersuchten Absorptionsbanden ( $\text{CH}_2$ -, $\text{CH}_3$ -, alkoholische OH- sowie carboxylische OH-Gruppe) gegen die aus der Partikelbeladung der Filter berechnete Stoffmenge der betrachteten funktionellen Molekülgruppen. Die Unsicherheiten der aus den Filterbeladungen berechneten Stoffmengen werden durch die Messunsicherheit des CPC (10 %) bestimmt. Die Unsicherheiten der Flächenbestimmung ergeben sich aus der Variation der Messsignale bei 10-facher Analyse des Probenfilters. Die hier gezeigten Kalibrierfunktionen gelten für solche Filterproben, die unter Verwendung der Filterträgerplatte <i>Vers. 2</i> gesammelt wurden. Für Filterproben unter Verwendung der Trägerplatte <i>Vers. 1</i> ist entsprechend die um den Faktor 2,17 geringere Beladungsdichte zu berücksichtigen (siehe auch Abschnitt 3.4.2). .....	34
<b>Abbildung 8:</b>	Normierte FTIR-Absorptionsspektren von $\text{NH}_4\text{NO}_3$ bei sofortiger Messung nach Lagerung im Exsikkator (rot), nach 2 minütiger (gelb), 5 minütiger (blau), 10 minütiger (grün) Spülung der Probenkammer mit Stickstoff und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit > 90 % (braun). Die blaue Kurve wird von der grünen Kurve überdeckt. Die eingezeichneten Pfeile kennzeichnen die Reduktion der Absorptionssignale des angelagerten Wassers.....	36
<b>Abbildung 9:</b>	Normierte FTIR-Absorptionsspektren von Reinstwasser (blau), Seesalz (pink) und $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (braun). Die Absorptionssignale in den	

- Wellenzahlbereichen  $3700 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  und  $1700 - 1600 \text{ cm}^{-1}$  sind für die Proben *Seesalz* und  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  auf Hydratwasseranteile zurückzuführen. ....37
- Abbildung 10:** Normierte FTIR-Absorptionsspektren verschiedener Ammoniumverbindungen:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (orange),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (blau) und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (rot). ....38
- Abbildung 11:** FTIR-Absorptionsspektrum des Vorfilters (blau) im Vergleich zum Backup-Filter (rot). Die in Pastelltönen hinterlegten Bereiche veranschaulichen den jeweiligen Größtfehler der verschiedenen Messungen. ....39
- Abbildung 12:** a) Mittleres FTIR-Absorptionsspektrum (rot) der absoluten Gehalte (a) sowie der auf das Maximum im Wellenzahlbereich  $4000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$  normierten Signale (b). Die Bewertung der Präzision der Messung wurde für die gelb markierten Referenzbereiche I ( $3560 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ ), II ( $1790 - 1570 \text{ cm}^{-1}$ ) und III ( $1495 - 1296 \text{ cm}^{-1}$ ) vorgenommen. Der blau hinterlegte Bereich veranschaulicht jeweils die Standardabweichung der 13 Messungen. ....39
- Abbildung 13:** Mittlere Massenspektren (AMS) verschiedener metallhaltiger Aerosolpartikel, wobei lediglich die metallhaltigen Fragmentionen sowie deren Isotope berücksichtigt wurden. ....44
- Abbildung 14:** Zeitliche Entwicklung des *c/o*-Signalverhältnisses als Indikator für die Desorptionskinetik ausgewählter Fragmentionen bei der Analyse verschiedener Metallverbindungen mittels AMS (*open-closed*-Zyklus jeweils 7,5 s). Der Zeitpunkt  $t = 0 \text{ min}$  stellt den Startpunkt der Messung dar. ....47
- Abbildung 15:** Massenaufgelöste Signalformen der Fragmentionen  $^{39}\text{K}^+$  und  $^{39}\text{K}^{35}\text{Cl}^+$  (AMS) bei Analyse von KCl zu Beginn eines Messtags (ohne ablaufende Oberflächenionisation) und am Ende eines Messtags (mit Oberflächenionisation). Dargestellt sind die gemessenen Detektorsignale (schwarze Linien mit Kreisen) sowie die im Rahmen der Spektrenauswertung unter Berücksichtigung der Massenkalkulation angefitteten Signalformen (blaue Linien). ....49
- Abbildung 16:** Fragmentierungsmuster und zeitliche Entwicklung des *c/o*-Verhältnisses der relevanten Fragmentionen bei der Analyse der internen Mischung von  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mittels AMS. ....55
- Abbildung 17:** Mittlere Massenspektren (AMS) von  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . ....57
- Abbildung 18:** Typisches Fragmentierungsmuster von  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$ , das bei der Analyse schwer verdampfbarer Cl-haltiger Metallverbindungen mittels AMS beobachtet werden kann. ....58
- Abbildung 19:** Relative Stoffmengen der funktionellen Gruppen COOH (Carbonsäuren), COH (Alkohole),  $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_3$  (Alkane) in den mittels FTIR-Spektroskopie analysierten Filterproben. Die Unsicherheiten der mittleren relativen Zusammensetzung wurden als Standardfehler des Mittelwerts der Replikatanalysen der Filterproben berechnet. ....63
- Abbildung 20:** Korrelationen der Signalverhältnisse ausgewählter Fragmentionen (AMS) mit den molaren Verhältnissen verschiedener funktioneller Gruppen (FTIR). Die Gesamtunsicherheiten wurden aus dem Pika-Fehler (AMS, 10 %) sowie dem Standardfehler des Mittelwerts der FTIR-Analysen berechnet. ....64
- Abbildung 21:** Relative Signalintensitäten der verschiedenen  $\Delta$ -Gruppen bei ausschließlicher Berücksichtigung der  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_{z>0}^+$ -Fragmentionen für die Analyse des unbenutzten Frittieröls sowie die Partikelemissionen durch das Aufheizen von Frittieröl (*Frittieren 1*) und das Grillen einer Bratwurst (*Grillen*). Die

	Unsicherheit der Signalintensitäten der verschiedenen $\Delta$ -Gruppen beträgt 10 % (PIKA-Fehler). Ebenfalls dargestellt ist der Vergleich des Flächenverhältnisses der Absorptionsbanden von Alkoholen und Estern (FTIR) mit den Signalverhältnissen der $\Delta$ -Gruppen 1 und 0 (AMS, nur $C_xH_yO_{z>0}^+$ ). .....	68
<b>Abbildung 22:</b>	Illegales Abbrennen von pyrotechnischen Gegenständen in der Coface-Arena (Mainz) während des Bundesliga-Spiels zwischen dem 1. FSV Mainz 05 und dem SV Werder Bremen am 29.10.2011. (Foto: mit freundlicher Genehmigung von C. Schmitt) .....	71
<b>Abbildung 23:</b>	Mittlere nach Ionengruppen aufgelöste und hintergrundkorrigierte AMS-Massenspektren der durch verschiedene Kochtätigkeiten emittierten organischen Aerosolpartikel: direkte Analyse von Frittieröl ( <i>Öl</i> ) sowie Partikelmissionen durch Erhitzen des Frittieröls ( <i>Frittieren 1</i> ), durch Frittieren gefrorener Kartoffelstäbchen ( <i>Frittieren 2</i> ) und durch Grillen einer Bratwurst ( <i>Grillen</i> ).....	73
<b>Abbildung 24:</b>	Partikelgrößenverteilungen (FMPS + OPC) der Aerosolemissionen durch Erhitzen von Frittieröl ( <i>Frittieren 1</i> ), durch Frittieren von gefrorenen Kartoffelstäbchen ( <i>Frittieren 2</i> ) sowie durch Grillen einer Bratwurst ( <i>Grillen</i> ) im Vergleich zum Hintergrund. Die Unsicherheiten beschreiben die Wertebereiche der gemessenen größen aufgelösten Signale im jeweiligen Mittelungszeitraum (5 – 8 min). .....	74
<b>Abbildung 25:</b>	FTIR- Absorptionsspektren des frischen Frittieröls (links) sowie der beim Erhitzen von Frittieröl emittierten Partikel ( $PM_{10}$ , rechts). Der blau hinterlegte Bereich veranschaulicht jeweils den Größtfehler der verschiedenen Messungen.....	75
<b>Abbildung 26:</b>	FTIR- Absorptionsspektrum der beim Grillen einer Bratwurst emittierten Aerosolpartikel ( $PM_{10}$ ).....	76
<b>Abbildung 27:</b>	Mittlere nach Ionengruppen aufgelöste und hintergrundkorrigierte AMS-Massenspektren der organischen Partikelbestandteile der beim Zigarettenrauchen durch zwei verschiedene Personen ( <i>Rauchen 1</i> bzw. <i>Rauchen 2</i> ) emittierten Aerosolpartikel.....	77
<b>Abbildung 28:</b>	Partikelgrößenverteilungen von ETS durch zwei verschiedene Raucher ( <i>Rauchen 1</i> bzw. <i>Rauchen 2</i> ) im Vergleich zum Hintergrund. Die Unsicherheiten beschreiben die Wertebereiche der gemessenen größen aufgelösten Signale im jeweiligen Mittelungszeitraum (6 bzw. 10 min).....	78
<b>Abbildung 29:</b>	FTIR-Absorptionsspektren von ETS durch zwei verschiedene Raucher ( <i>Rauchen 1</i> bzw. <i>Rauchen 2</i> ). Der blau hinterlegte Bereich veranschaulicht jeweils den Größtfehler der verschiedenen Messungen einer Filterprobe.....	79
<b>Abbildung 30:</b>	Mittleres hintergrundkorrigiertes Massenspektrum der Partikelemissionen der Mg-Handfackel (links) mit vergrößerter Darstellung der Signalintensitäten der metallhaltigen Fragmentationen (rechts).....	80
<b>Abbildung 31:</b>	Partikelgrößenverteilung (FMPS und OPC) der Emissionen der Mg-Handfackel im Vergleich zum Hintergrund. Die Unsicherheiten beschreiben die Wertebereiche der gemessenen größen aufgelösten Signale im Mittelungszeitraum (4 min).....	80
<b>Abbildung 32:</b>	Mittlere nach Ionengruppen aufgelöste und hintergrundkorrigierte AMS-Massenspektren der organischen Partikelbestandteile der Emissionen	

	verschiedenfarbiger (a: rot; b: orange; c: blau; d: gelb; e: grün) Rauchpatronen.....	81
<b>Abbildung 33:</b>	Mittlere FTIR-Absorptionsspektren der Partikelemissionen der gelben (links; PM <sub>1</sub> bzw. PM <sub>2,5</sub> ) sowie der roten Rauchpatrone (rechts; PM <sub>1</sub> bzw. PM <sub>2,5</sub> ) nach erfolgter Subtraktion des NH <sub>4</sub> Cl-Referenzspektrums. ....	82
<b>Abbildung 34:</b>	Partikelgrößenverteilungen der Emissionen verschiedenfarbiger Rauchpatronen (links: blau, grün; rechts: gelb, rot, orange) im Vergleich zum Hintergrund. Die Unsicherheiten beschreiben die Wertebereiche der gemessenen größen aufgelösten Signale im jeweiligen Mittelungszeitraum (3 – 10 min). ....	83
<b>Abbildung 35:</b>	Coface-Arena in Mainz (oben) sowie Blick auf den Standort der Messgeräte innerhalb des Stadions (unten links, roter Kreis) und Blick auf die Messgeräte (unten rechts).(Fotos: P. Faber/A. Reuter) .....	85
<b>Abbildung 36:</b>	Zeitreihen der Massenkonzentrationen der AMS-Spezies und BC während der gesamten Feldmessung (a) sowie während des Sportereignisses (b). Ebenfalls sind die mittlere chemische Zusammensetzung der PM <sub>1</sub> -Fraktion sowie die mittlere Massenverteilung der organischen Submikrometer-Aerosolpartikel im Hintergrund (c) bzw. während des Events (d) dargestellt Die Unsicherheiten beschreiben die Standardabweichungen der Massenkonzentrationen der verschiedenen Aerosolbestandteile.....	87
<b>Abbildung 37:</b>	Mittlere Zeitreihen der Massenkonzentrationen sowie mittlere nach Ionengruppen aufgelöste normierte Massenspektren der organischen Partikelbestandteile der mittels PMF extrahierten Event- (CSOA, COA) und Hintergrund-Faktoren (HOA, LV-OOA, SV-OOA). (Hz = Halbzeit).....	88
<b>Abbildung 38:</b>	Freisetzung von Aerosolpartikeln in die Atmosphäre durch den Abbrand von Feuerwerkskörpern: Professionelles Höhenfeuerwerk (links) und Silvesterfeuerwerk (rechts). (Fotos: P. Faber) .....	95
<b>Abbildung 39:</b>	Mittleres nach Ionengruppen aufgelöstes AMS-Massenspektrum der beim Abbrand des Feuerwerkskörpers <i>Fontäne 2</i> emittierten nominell „organischen“ Aerosolpartikel und Überlagerung der Signale durch Carbonate.....	97
<b>Abbildung 40:</b>	Mittlere chemische Zusammensetzung (AMS-Spezies + BC, in % der Gesamt-Massenkonzentration) der von verschiedenen Feuerwerkskörpern emittierten Aerosolpartikel. Die Unsicherheit beschreibt die Variation der relativen Zusammensetzung im Zeitraum von 15 ± 2 Minuten nach Abbrand des Feuerwerkskörpers.....	101
<b>Abbildung 41:</b>	Mittlere nach Ionengruppen aufgelöste AMS-Massenspektren der organischen Partikelbestandteile der Emissionen der Feuerwerkskörper <i>Rakete 4</i> und <i>Fontäne 2</i> . Die durch Carbonate überlagerten Fragmentationen wurden hier nicht berücksichtigt.....	102
<b>Abbildung 42:</b>	Linearer Zusammenhang der PAK- und BC-Konzentration in den Emissionswolken der verschiedenen untersuchten Feuerwerkskörper. Die Unsicherheiten wurden als Variation der Daten im Zeitraum 15 ± 2 min nach Emissionsbeginn bestimmt. ....	104
<b>Abbildung 43:</b>	Metallhaltige Fragmentationen in den AMS-Massenspektren der Emissionen der Feuerwerkskörper <i>Rakete 4</i> (links) und <i>Fontäne 2</i> (rechts). ....	105

- Abbildung 44:** Mittlere FTIR-Absorptionsspektren diverser Feuerwerkskörper: a) *Rakete 1*, *Rakete 2* und *Rakete 3*; b) *Rakete 4*; c) *Fontäne 1*; d) *Fontäne 2*. Der blau hinterlegte Bereich veranschaulicht den Größtfehler der Einzelmessungen. ....106
- Abbildung 45:** Partikelgrößenverteilungen der Aerosolemissionen von Feuerwerkskörpern ohne Verwendung der Verdünnungseinheit im Vergleich zum Hintergrund. Die Unsicherheiten beschreiben die Wertebereiche der gemessenen größen aufgelösten Signale im jeweiligen Mittelungszeitraum (8 – 10 min). ....107
- Abbildung 46:** Lineare Zusammenhänge der  $\text{SO}_2^-$ - und  $\text{O}_3^-$ - (a) sowie  $\text{SO}_2^-$ - und PAK-Konzentrationen (b) in den Emissionswolken der Feuerwerkskörper. Die Unsicherheiten wurden als Variation der Daten im Zeitraum  $15 \pm 2$  min nach Emissionsbeginn bestimmt. ....108
- Abbildung 47:** Hintergrundkorrigierte Emissionsverhältnisse verschiedener Messgrößen (bezogen auf  $\text{PM}_{2.5}$ ) für die untersuchten Feuerwerkskörper. Alle Angaben in  $\mu\text{g m}^{-3} / \mu\text{g m}^{-3}$  (BC, PAK, CO,  $\text{SO}_2$ , NO,  $\text{O}_3$ , AMS-Spezies) bzw.  $\text{cm}^{-3} / \mu\text{g m}^{-3}$  (Partikelanzahl „CN“). Die Unsicherheiten wurden als Variation der Daten im Zeitraum  $15 \pm 2$  min nach Emissionsbeginn bestimmt. ....108
- Abbildung 48:** a) Relation des Emissionsverhältnisses von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{PM}_{2.5}$  zum Emissionsverhältnis von AMS- $\text{SO}_4$  zu  $\text{PM}_{2.5}$  (beide  $\mu\text{g m}^{-3} / \mu\text{g m}^{-3}$ ) für die untersuchten Feuerwerkskörper. b) Relation des Emissionsverhältnisses von NO zu  $\text{PM}_{2.5}$  zum Emissionsverhältnis von AMS- $\text{NO}_3$  zu  $\text{PM}_{2.5}$  (beide  $\mu\text{g m}^{-3} / \mu\text{g m}^{-3}$ ) für die untersuchten Feuerwerkskörper. Die Unsicherheiten beschreiben die Variation der Daten im Zeitraum  $15 \pm 2$  min nach Emissionsbeginn. ....109
- Abbildung 49:** Standort des mobilen Aerosolforschungslabors zur Untersuchung der abwasserbürtigen Aerosolpartikel aus dem Belüftungsbecken einer kommunalen Kläranlage (links). Nahaufnahme der im Belüftungsbecken erzeugten Blasen mit anschließendem *Bubble bursting* (rechts). (Fotos: P. Faber) ....113
- Abbildung 50:** Mittlere nach Ionengruppen aufgelöste und AMS-Massenspektren der organischen Partikelbestandteile der Aerosolpartikel aus den Abwasserproben KA-Z und KA-A nach Korrektur der mit Carbonaten überlagerten Massenlinien. ....115
- Abbildung 51:** Mittlere Massenkonzentrationen (Organik, Sulfat, Nitrat, Ammonium, Chlorid) bzw.  $\text{NO}_3^-$ -äquivalente Massenkonzentrationen (Metalle) der Aerosolpartikel aus den Abwasserproben KA-Z und KA-A. Alle Angaben in  $\mu\text{g m}^{-3}$ . ....116
- Abbildung 52:** Mittlere FTIR-Absorptionsspektren der Abwasserproben KA-Z (links) und KA-A (rechts). Der blau hinterlegte Bereich veranschaulicht jeweils den Größtfehler der verschiedenen Messungen. Die gelb hinterlegten Bereiche markieren den Wellenzahlbereich, in dem die Absorptionen der  $\text{CH}_2^-$ - und  $\text{CH}_3^-$ -Valenzschwingungen auftreten. ....118
- Abbildung 53:** Mittleres nach Ionengruppen aufgelöstes AMS-Massenspektrum der organischen Snomax<sup>®</sup>-Aerosolpartikel. ....119
- Abbildung 54:** Mittleres FTIR-Absorptionsspektrum von Snomax<sup>®</sup>. Der blau hinterlegte Bereich veranschaulicht jeweils den Größtfehler des Ensembles der Messungen. ....120

- Abbildung 55:** Einfluss von Verkehrsemissionen und Emissionen des Belüftungsbeckens der untersuchten Kläranlage auf die Messgrößen  $\text{CO}_2$ , BC, PAK und  $\text{NO}_x$ . .....122
- Abbildung 56:** Konzentrationserhöhungen verschiedener Messparameter in der Umgebungsluft durch die Emissionen des Belüftungsbeckens einer kommunalen Kläranlage. Die Boxen kennzeichnen das untere Quartil (25%), den Median (50%) und das obere Quartil (75%). Die Whisker kennzeichnen das 10%-Quantil sowie das 90%-Quantil. ....123
- Abbildung 57:** Mittlere Größenverteilung der gesamten Aerosolpartikel (a) sowie der FBAP (b) aus dem Windsektor des Belüftungsbeckens im Vergleich zum Hintergrundaerosol. Die Unsicherheiten beschreiben die 10%- bzw. 90%-Quantile der größen aufgelösten Signale im jeweiligen Mittelungszeitraum. ....124
- Abbildung 58:** Mittlere nach Ionengruppen aufgelöste AMS-Massenspektren der organischen Partikelbestandteile der Aerosolpartikel aus dem Windsektor des Belüftungsbeckens (oben links) sowie des Hintergrunds (oben rechts). Gezeigt wird zusätzlich die Differenz der mittleren Massenkonzentrationen der AMS-Spezies für die Kategorien „Quelle“ und „Hintergrund“ (unten links) sowie das aus den normierten AMS-Spektren der organischen Partikelbestandteile der Kategorien „Quelle“ und „Hintergrund“ berechnete Differenzspektrum (unten rechts). ....125
- Abbildung 59:** a) Mittlere FTIR-Absorptionsspektren der Aerosolpartikel ( $\text{PM}_{10}$  und  $\text{PM}_{2,5}$ ) aus dem Windsektor der Kläranlage und b) mittleres Differenzspektrum der in (a) gezeigten Absorptionen ( $\text{PM}_{2,5} - \text{PM}_{10}$ ). Die in Pastelltönen hinterlegten Bereiche veranschaulichen jeweils den Größtfehler der verschiedenen Messungen. ....126
- Abbildung 60:** Standort des mobilen Messlabors zur Untersuchung der Emissionen im Stall eines Legehennenbetriebs (links). Durch die zentralen Abluftkamine werden die in der Stallluft vorherrschenden Aerosolpartikel in die Atmosphäre eingetragen (rechts). (Fotos: P. Faber) .....129
- Abbildung 61:** Zeitreihen der Massenkonzentrationen der AMS-Spezies während der Untersuchung der Aerosolpartikel im Stall eines Legehennenbetriebs. Die Zeitbereiche der Messungen der Außenluft („Hintergrund“) sind mit gelber Farbe markiert. ....130
- Abbildung 62:** a) Zeitreihen der Massenkonzentrationen und Massenspektren der gewählten PMF-Faktoren (von oben: Stall-Faktor,  $\text{SO}_4\text{-OA}$ ,  $\text{NO}_3\text{-OA}$ ) für die Untersuchung der Emissionen im Stall eines Legehennenbetriebs. Die gelb hinterlegten Bereiche kennzeichnen die Hintergrundmessungen der Außenluft. b) Ebenfalls ist die mittlere chemische Zusammensetzung der verschiedenen PMF-Faktoren dargestellt. ....131
- Abbildung 63:** Nach Ionengruppen aufgelöstes AMS-Massenspektrum des organischen Partikelanteils des im Rahmen der PMF-Analyse extrahierten *Stall-Faktors*. ....134
- Abbildung 64:** Mittlere FTIR-Absorptionsspektren der Aerosolpartikel ( $\text{PM}_{10}$  und  $\text{PM}_{2,5}$ ) im untersuchten Stall (links). Zusätzlich ist das mittlere Differenzspektrum ( $\text{PM}_{2,5} - \text{PM}_{10}$ ) dargestellt (rechts). Die in Pastelltönen hinterlegten Bereiche veranschaulichen jeweils den Größtfehler der verschiedenen Messungen. ....135
- Abbildung 65:** Mittlere Konzentrationen (rote Kreuze) verschiedener Messgrößen im Tagesgang während des Untersuchungszeitraums. Die Boxen kennzeichnen

- das untere Quartil (25%), den Median (50%) und das obere Quartil (75%). Die Whisker kennzeichnen das 5%-Quantil sowie das 95%-Quantil.....137
- Abbildung 66:** Hintergrundkorrigierte Emissionsfaktoren ( $\text{g a}^{-1}$  pro Henne) verschiedener Messparameter berechnet über den Überschuss- $\text{CO}_2$ -Gehalt in der Stallluft eines Intensivtierhaltungsbetriebs. Die Boxen kennzeichnen das untere Quartil (25%), den Median (50%) und das obere Quartil (75%). Die Whisker kennzeichnen das 10%-Quantil sowie das 90%-Quantil.....139
- Abbildung 67:** Mittlere Größenverteilung der gesamten Aerosolpartikel (a) sowie der FBAP (b) in der Stallluft im Vergleich zum Hintergrundaerosol. Die Unsicherheiten beschreiben die 10%- bzw. 90%-Quantile der größen aufgelösten Signale im jeweiligen Mittelungszeitraum. Es wurde keine Korrektur für die Transmissionseffizienz durchgeführt.....140
- Abbildung 68:** Aushub und Verladung von Erdmaterial mit einem Bagger sowie Abtransport des Aushubs durch mehrere LKW (oben links). Planierdrape zur Auflockerung des Untergrunds (oben rechts). Partikelemissionen durch das Befahren der unbefestigten Baupisten (unten links und rechts). (Fotos: P. Faber) .....145
- Abbildung 69:** Hintergrundkorrigierte Emissionsverhältnisse ausgewählter Messgrößen (bezogen auf  $\text{CO}_2$ ) für die Erdarbeiten am 26.06. (a), 27.06. (b), 30.06.2014 (c) und die Tätigkeit der Planierdrape (d). Alle Angaben in  $\mu\text{g m}^{-3}$  /  $\text{mg m}^{-3}$  ( $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$ ,  $\text{PM}_{10}$ , NO, BC, AMS-Organik) bzw.  $\text{mg m}^{-3}$  /  $\text{mg m}^{-3}$  (CO) bzw.  $\text{ng m}^{-3}$  /  $\text{mg m}^{-3}$  (PAK). Die Boxen kennzeichnen das untere Quartil (25%), den Median (50%) und das obere Quartil (75%). Die Whisker kennzeichnen das 10%-Quantil sowie das 90%-Quantil. Eine Übersicht über die gemessenen Konzentrationswerte, die u. a. zur Berechnung der hier dargestellten Emissionsverhältnisse genutzt wurden, findet sich im Anhang (Tab. A-3).....147
- Abbildung 70:** Mittlere nach Ionengruppen aufgelöste und hintergrundbereinigte AMS-Massenspektren der organischen Partikelbestandteile für die Emissionen der Bautätigkeiten (a) sowie windbedingten Staubemissionen (b) am 27.06.2014. ....148
- Abbildung 71:** Mittleres FTIR-Absorptionsspektrum der Filterprobe ( $\text{PM}_{2.5}$ ) vom 27.06.2014. Der blau hinterlegte Bereich veranschaulicht den Größtfehler der verschiedenen Messungen. ....150
- Abbildung 72:** Anzahlgrößenverteilungen der Partikel aus dem Bereich der Baustelle für die Messung am 26.06. (oben links), 27.06. (oben rechts), 30.06. (unten links) sowie für die Emissionen der Planierdrape (27.06., unten rechts) jeweils im Vergleich zum Hintergrundaerosol. Hinweis: 5 – 200 nm (FMPS,  $d_{\text{mob}}$ ), 250 nm – 30  $\mu\text{m}$  (OPC,  $d_{\text{opt}}$ ). Die Unsicherheiten beschreiben die 10%- bzw. 90%-Quantile der größen aufgelösten Signale im jeweiligen Mittelungszeitraum (12 – 96 min). ....151
- Abbildung 73:** Größenverteilung der windbedingten Staubereignisse am 27.06.2014 im Vergleich zum Hintergrundaerosol (links). Die Unsicherheiten beschreiben die 10%- bzw. 90%-Quantile der größen aufgelösten Signale im jeweiligen Mittelungszeitraum (15 min). Abhängigkeit der gemessenen  $\text{PM}_{10}$ -Massenkonzentration von der Höhe der Windgeschwindigkeit nach Beendigung der Bautätigkeiten (rechts).....152
- Abbildung 74:** Einsatz von Asphaltsäge (oben links) und Rüttelplatte (oben rechts) im Straßenbau. Beladung eines Asphaltfertigers mit frischem Asphalt (unten

- links). Auftragung einer Bitumenemulsion auf die frische Asphaltbahn (unten rechts). Alle Personen und Firmenzeichen wurden zur Wahrung der Anonymität unkenntlich gemacht. (Fotos: P. Faber) .....153
- Abbildung 75:** Hintergrundkorrigierte Emissionsverhältnisse ausgewählter Messparameter (bezogen auf CO<sub>2</sub>) für die Straßenbauarbeiten mit Asphalt säge (A), Bagger mit Hydraulikhammer (B), Rüttelplatte (R), Walzenzug (W) sowie Walzenzug und Kehrmachine (W/K). Alle Angaben in  $\mu\text{g m}^{-3}$  /  $\text{mg m}^{-3}$  (PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>, NO, BC, AMS-Organik) bzw.  $\text{mg m}^{-3}$  /  $\text{mg m}^{-3}$  (CO) bzw.  $\text{ng m}^{-3}$  /  $\text{mg m}^{-3}$  (PAK). Die Boxen kennzeichnen das untere Quartil (25%), den Median (50%) und das obere Quartil (75%). Die Whisker kennzeichnen das 10%-Quantil sowie das 90%-Quantil. Eine Übersicht über die gemessenen Konzentrationswerte, die u. a. zur Berechnung der hier dargestellten Emissionsverhältnisse genutzt wurden, findet sich im Anhang (Tab. A-4). .....155
- Abbildung 76:** Mittleres nach Ionengruppen aufgelöstes AMS-Massenspektrum der organischen Partikelemissionen der Asphalt säge. Die Unsicherheit der Elementverhältnisse kennzeichnet die Variation (Standardabweichung) des jeweiligen Wertes für die verschiedenen Bautätigkeiten.....156
- Abbildung 77:** Mittlere FTIR-Absorptionsspektren der Partikelemissionen (PM<sub>1</sub> und PM<sub>2.5</sub>) von Baumaschinen (links) sowie mittleres Differenzspektrum der Filterproben PM<sub>2.5</sub> und PM<sub>1</sub>. Die in Pastelltönen hinterlegten Bereiche veranschaulichen den Größtfehler der Einzelmessungen. ....157
- Abbildung 78:** Partikelgrößenverteilungen der beim Einsatz verschiedener Arbeitsmaschinen im Straßenbau gemessenen Aerosolpartikel jeweils im Vergleich zum Hintergrundaerosol. Die Unsicherheiten beschreiben die 10%- bzw. 90%-Quantile der größen aufgelösten Signale im jeweiligen Mittelungszeitraum (14 – 55 min). .....158
- Abbildung 79:** Mittlere nach Ionengruppen aufgelöste und hintergrundbereinigte AMS-Massenspektren der Aerosolpartikel beim Asphaltieren (a) sowie beim Auftragen der Bitumenemulsion (b). .....159
- Abbildung 80:** Mittlere FTIR-Absorptionsspektren der beim Asphaltieren emittierten Partikel (links). Mittleres Differenzspektrum der Filterproben PM<sub>2.5</sub> und PM<sub>1</sub> (rechts). Die in Pastelltönen hinterlegten Bereiche veranschaulichen jeweils den Größtfehler der verschiedenen Messungen. ....160
- Abbildung 81:** Mittlere Partikelgrößenverteilung der Emissionen beim Asphaltieren (links) sowie beim Auftragen der Bitumenemulsion (rechts) im Vergleich zum Hintergrundaerosol. Die Unsicherheiten beschreiben die 10%- bzw. 90%-Quantile (Asphaltieren) bzw. den gemessenen Wertebereich (Bitumenemulsion) der größen aufgelösten Signale im jeweiligen Mittelungszeitraum (6 – 20 min). .....161
- Abbildung 82:** Mittlere Partikelgrößenverteilung der Emissionen der Rüttelplatte vor („trocken“) und nach („feucht“) Bewässerung des Untergrunds. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Verteilungen auf den von der Rüttelplatte emittierten CO<sub>2</sub>-Gehalt normiert. Der Sprung bei etwa 250 nm ist ein Artefakt durch den Übergang der FMPS- und OPC-Daten. Die Unsicherheiten beschreiben den gemessenen Wertebereich der größen aufgelösten Signale im jeweiligen Mittelungszeitraum („feucht“) bzw. aufgrund der geringen

---

Anzahl an Datenpunkten pro Größenkanal den zählstatistischen Fehler („trocken“)	163
--	-----

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b>	Globale Emissionsraten für verschiedene natürlich und anthropogen gebildete Aerosolpartikeltypen. ....	6
<b>Tabelle 2:</b>	Messinstrumente zur Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Aerosolpartikeln mit dem mobilen Aerosolforschungslabor (modifiziert nach Drewnick et al. 2012a; von der Weiden-Reinmüller 2012). ....	14
<b>Tabelle 3:</b>	Messinstrumente zur Untersuchung ausgewählter atmosphärischer Spurengase sowie zur Erfassung der meteorologischen Bedingungen und von Fahrzeugdaten mit dem mobilen Aerosolforschungslabor (modifiziert nach Drewnick et al. 2012a; von der Weiden-Reinmüller 2012).....	15
<b>Tabelle 4:</b>	Auswahl der Wellenzahlbereiche (mit Toleranzgrenzen) der entsprechenden Absorptionssignale zur quantitativen Bestimmung der Gehalte an Alkygruppen (CH <sub>2</sub> bzw. CH <sub>3</sub> ) sowie alkoholischen Hydroxyl-Gruppen (OH) mittels ATR-FTIR-Spektroskopie.....	33
<b>Tabelle 5:</b>	Mittlere relative Variation (in %) der absoluten sowie der normierten Signale bei 13-facher Analyse unterschiedlicher Messpunkte der gleichen Filterprobe (PM <sub>1</sub> ). Ebenfalls angegeben ist die Standardabweichung der Variation in den jeweiligen betrachteten Referenzbereichen. ....	40
<b>Tabelle 6:</b>	Ausgewählte chemisch-physikalische Kennwerte der in dieser Studie untersuchten Metallverbindungen. Alle Angaben wurden von Haynes (2014) übernommen. ....	43
<b>Tabelle 7:</b>	Auf die mittlere Massenkonzentration der untersuchten Aerosolpartikel normierte Signale ausgewählter Fragmentationen für die Analyse von KCl unter verschiedenen Messbedingungen: a) Variation der Verdampfer-Temperatur sowie des Filamentstroms; b) Einfluss der Verdampferhistorie durch die Analyse zu Beginn und am Ende eines Messtages. Die relativen Unsicherheiten der angegebenen Werte ergeben sich aus dem PIKA-Fehler (10 %) und den Unsicherheiten der Massenbestimmung mittels DMA und CPC (10 %) und können mit 15 % angegeben werden. ....	50
<b>Tabelle 8:</b>	RIE-Werte der Reinsubstanzen (RIE <sub>Pur</sub> ) bzw. der Mischung mit (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> oder NH <sub>4</sub> Cl (RIE <sub>Mix</sub> ) sowie CE-Werte für ausgewählte Metallverbindungen. Die Messunsicherheiten der RIE <sub>Mix</sub> - und RIE <sub>Pur</sub> -Werte ergeben sich vorrangig aus dem PIKA-Fehler (10 %) sowie der Unsicherheit des zur Massenbestimmung verwendeten CPC (10 %) und wurden hier mit 15 % bestimmt. Die Unsicherheiten der aus den RIE-Werten berechneten CE-Werte liegen bei 21 %. Ebenfalls sind die über alle Fragmentationen gemittelten und signalgewichteten c/o-Verhältnisse der Testsubstanzen für die Messung als Reinsubstanz (c/o <sub>Pur</sub> ) sowie für die Mischung mit (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bzw. NH <sub>4</sub> Cl (c/o <sub>Mix</sub> ) dargestellt. Die angegebenen Unsicherheiten beschreiben die Standardabweichungen der gemittelten c/o-Verhältnisse im Zeitverlauf. ....	53
<b>Tabelle 9:</b>	Auf die mittlere Cl-Massenkonzentration des Aerosolpartikelstroms normierte Signalintensitäten des Fragmentions <sup>184</sup> W <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> (m/z 286) für die Messung unterschiedlicher Metallverbindungen. Die Unsicherheit der mittleren Cl-Massenkonzentration wurde durch die Unsicherheit des CPC (10 %) bestimmt. Die Unsicherheit der normierten Signalintensität von	

	$^{184}\text{W}^{16}\text{O}_2^{35}\text{Cl}_2^+$ wurde aus der Unsicherheit der Cl-Massenbestimmung sowie dem PIKA-Fehler (10 %) berechnet. ....	59
<b>Tabelle 10:</b>	Mittlere Emissionsfaktoren für verschiedenen Messparameter in Gramm einer Spezies pro Gesamtmasse einer Rauchbombe ( $\text{g } 18\text{g}^{-1}$ ) bzw. in der Anzahl der Partikel pro Gesamtmasse einer Rauchbombe ( $\# 18\text{g}^{-1}$ ). Die Mittelwerte wurden aus den Messergebnissen für die blaue, grüne und gelbe Rauchpatrone berechnet. ....	84
<b>Tabelle 11:</b>	Mittlere relative Signalintensitäten der bei der Analyse von $\text{K}_2\text{CO}_3$ mittels AMS auftretenden Fragmentionen (als prozentuales Signalverhältnis bezogen auf $m/z 44 (\text{CO}_2^+)$ ) für hohe (a) und niedrige (b) Partikelmassenkonzentrationen bei Auswertung über die hochaufgelösten Daten (W-Modus), die MS-AB-Methode, die Methode nach Takegawa et al. (2009) sowie die Methode nach Zhang et al. (2005). Die Unsicherheiten der Ergebnisse stellen die Standardabweichung der Messwerte im Mittelungszeitraum (W-Modus und MS-AB-Methode) bzw. die Standardabweichung der Basislinie der PToF-Kurve dar (Methode nach Takegawa bzw. Zhang).....	99
<b>Tabelle 12:</b>	Mittlere relative Signalintensitäten der bei der Analyse von $\text{K}_2\text{CO}_3$ und $\text{NaHCO}_3$ mittels AMS auftretenden Fragmentionen (als prozentuales Signalverhältnis bezogen auf $m/z 44 (\text{CO}_2^+)$ ) bei Anwendung der MS-AB-Methode. Die Werte für $\text{K}_2\text{CO}_3$ wurden hier als Mittelwerte der in Tab. 11a und 11b angegebenen Werte für hohe und niedrige Konzentrationen berechnet. ....	100
<b>Tabelle 13:</b>	Anteile der verschiedenen Referenzspektren an den rekombinierten AMS-Spektren der Proben KA-Z und KA-A für die gewählten Lösungen der mathematischen Linearkombination. Die Unsicherheit beschreibt die Variation (Standardabweichung) der Faktoranteile für die Kombinationen ( $n = 10$ ) mit den geringsten Summen der quadrierten Einzelresiduen.....	115
<b>Tabelle 14:</b>	Mittlere hintergrundkorrigierte Emissionsverhältnisse ausgewählter Messgrößen (bezogen auf Überschuss- $\text{CO}_2$ ) für die Emissionen einer Rüttelplatte vor („trocken“) und nach („feucht“) Befeuchtung des Untergrunds. ....	162
<b>Tabelle 15:</b>	Zusammenfassende Darstellung der Partikelemissionen der untersuchten anthropogenen Aerosolquellen. ....	166

## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
AbwAG	Abwasserabgabengesetz
AMS	Aerosolmassenspektrometer
APES	<i>analytic procedure for elemental separation</i>
APS	<i>aerodynamic particle sizer</i>
ATR	<i>attenuated total reflection</i>
a. u.	<i>arbitrary units</i>
BC	<i>black carbon</i>
BFSP	<i>brute force single particle</i>
BImSchV	Bundes-Immissionsschutzverordnung
BSB <sub>5</sub>	biochemischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen
BVOC	<i>biogenic volatile organic compounds</i>
CCN	<i>cloud condensation nucleus/nuclei</i>
CE	<i>collection efficiency</i>
COA	<i>cooking organic aerosol</i>
CPC	<i>condensation particle counter</i>
CSOA	<i>cigarette smoking organic aerosol</i>
C-ToF-AMS	<i>compact time-of-flight aerosol mass spectrometer</i>
DRIFTS	<i>diffuse reflection IR fourier transform spectroscopy</i>
DTGS	deuteriertes Triglycinsulfat
EBC	<i>equivalent black carbon</i>
EDM	<i>environmental dust monitor</i>
EI	Elektronenstoßionisation
ETS	<i>environmental tobacco smoke</i>
EW	Einwohnerwert
FBAP	fluoreszierende biologische Aerosolpartikel
FMPS	<i>fast mobility particle sizer spectrometer</i>
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot
GC	Gaschromatographie
GPS	<i>global positioning system</i>
HEPA	<i>high-efficiency particulate air</i>
HOA	<i>hydrocarbon-like organic aerosol</i>
HR	<i>high resolution</i>
HR-ToF-AMS	<i>high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer</i>
IC	Ionenchromatographie
ICP-MS	<i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>
IE	<i>ionization efficiency</i>
IN	<i>ice nucleus/nuclei</i>
INAA	instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse
IR	Infrarot
k. A.	keine Angabe

Abkürzung	Bezeichnung
KA-A	Kläranlagen-Ablauf
KA-Z	Kläranlagen-Zulauf
LC	Flüssigkeitschromatographie
LN-MCT	<i>liquid nitrogen cooled mercury, cadmium, telluride</i>
LV-OOA	<i>low-volatile oxygenated organic aerosol</i>
MAAP	<i>multi-angle absorption photometer</i>
MCP	<i>micro channel plate</i>
MIR	mittleres Infrarot
MoLa	mobiles Aerosolforschungslabor
MS	Massenspektrum
MW	Molekulargewicht ( $\text{g mol}^{-1}$ )
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NMR	Kernspinresonanz-Spektroskopie
NR-PM <sub>1</sub>	nicht-refraktäre Aerosolpartikelbestandteile $d_p < 1 \mu\text{m}$
OA	organische Aerosolpartikel
OM	<i>organic matter</i>
OPC	<i>optical particle counter</i>
PAK	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PAS	photoelektrischer Aerosol Sensor
PBAP	primäre biologische Aerosolpartikel
PET	<i>PMF evaluation toolkit</i>
PIKA	<i>peak integration by key analysis</i>
PILS-IC	<i>Particle-into-liquid-sampler</i> gekoppelt mit Ionenchromatographie
PM <sub>1</sub>	<i>particulate matter</i> ; Aerosolpartikel, die einen größen- selektiven Probenahmeinlass passieren, der für einen aerodynamischen Durchmesser von $1 \mu\text{m}$ einen effektiven Abscheidegrad von 50 % aufweist. Analog ergeben sich für die Partikeldurchmesser von $2,5$ bzw. $10 \mu\text{m}$ die Definitionen für PM <sub>2,5</sub> bzw. PM <sub>10</sub> .
PMF	Positive Matrix Faktorisierung
POA	primäre organische Aerosolpartikel
PTFE	Polytetrafluorethylen
PToF	<i>particle time-of-flight</i> ; Flugzeit der Aerosolpartikel
PTR-ToF-MS	<i>proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometer</i>
PVC	Polyvinylchlorid
RIE	relative Ionisationseffizienz
SI	<i>single ion</i>
SNR	<i>signal-to-noise-ratio</i>
SOA	sekundäre organische Aerosolpartikel
SprengV	Verordnung zum Sprengstoffgesetz
SQUIRREL	<i>sequential Igor data retrieval</i>

Abkürzung	Bezeichnung
SV-OOA	<i>semi-volatile oxygenated organic aerosol</i>
TOC	<i>total organic carbon</i>
ToF-MS	Flugzeit-Massenspektrometer
UEFA	<i>Union of European Football Associations</i>
UMR	<i>unit mass resolution</i>
UV-APS	<i>ultraviolet aerodynamic particle sizer spectrometer</i>
VOC	<i>volatile organic compounds</i>
VUV	vakuum-ultraviolette Strahlung

## Verwendete Symbole

Symbol	Bezeichnung	Dimension
#	Partikelanzahl	-
a	y-Achsenabschnitt der Geradengleichung	-
$a(\lambda)$	wellenlängenabhängiger integraler molarer Absorptionskoeffizient	$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$A(\lambda)$	wellenlängenabhängige Absorption	-
$AB_{\text{corr}}$	Airbeam-Korrektur-Faktor	-
b	Steigung der Geradengleichung	-
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
CE	collection efficiency	-
$C_p$	Stoffkonzentration der Probe	$\text{mol l}^{-1}$
$C_s$	Massenkonzentration der Aerosolspezies s	$\mu\text{g m}^{-3}$
$\text{CO}_{2\text{Excess}}$	Überschuss- $\text{CO}_2$	$\text{mg m}^{-3}$
$d_{\text{ae}}$	aerodynamischer Partikeldurchmesser	$\mu\text{m}$
$d_{\text{mob}}$	Mobilitätsdurchmesser	$\mu\text{m}$
$d_{\text{opt}}$	optischer Partikeldurchmesser	$\mu\text{m}$
$d_p$	Partikeldurchmesser	$\mu\text{m}$
$d_{\text{va}}$	vakuum-aerodynamischer Partikeldurchmesser	$\mu\text{m}$
E	Energie	J
$E_A$	Austrittsarbeit	J
$EF_x$	Emissionsfaktor des Parameters x für die Emissionen der Rauchpatronen (a) bzw. für die Messung im Stall der Legehennenhaltung (b)	a: $\text{g } 18\text{g}^{-1}$ bzw. $\text{g } 18\text{g}^{-1}$ b: $\text{g a}^{-1}$
$E_i$	Ionisationsenergie	J
h	Planck'sches Wirkungsquantum	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
$IE_{\text{NO}_3}$	Ionisationseffizienz von $\text{NO}_3^-$	Ionen pro Molekü
$I_s$	Ionenintensität der Spezies s	Hz
l	Weglänge der Strahlung durch die Probe	cm
$MW_{\text{NO}_3}$	Molekulargewicht von $\text{NO}_3^-$	$62,0 \text{ g mol}^{-1}$
n	Anzahl an Datenpunkten	-
N	Partikelanzahl	$\text{cm}^{-3}$
$N_A$	Avogadro-Konstante	$6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$\text{org}_{\text{AMS}}$	Massenkonzentration der organischen Partikelbestandteile	$\mu\text{g m}^{-3}$
Q	Einlassflussrate	$\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$Q_{0,1}, Q_{0,9}$	Wert des 10%-Quantils; analog ergibt sich die Definition für $Q_{0,9}$ als Wert des 90%-Quantils.	je nach Eingangsdaten
R	Korrelationskoeffizient	-
$R^2$	Bestimmtheitsmaß	-
$RIE_s$	Ionisationseffizienz der Spezies s im Verhältnis zu $IE_{\text{NO}_3}$	-
$T(\lambda)$	wellenlängenabhängige Transmission	-
$\delta$	Deformationsschwingung	-
$\lambda$	Wellenlänge	nm
$\nu$	Frequenz	Hz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	$\text{cm}^{-1}$
$\nu_{\text{as}}$	asymmetrische Valenzschwingung	-
$\nu_s$	symmetrische Valenzschwingung	-
$\sigma$	Standardabweichung	je nach Eingangsdaten
$\bar{x}$	Mittelwert	je nach Eingangsdaten
$\Delta$ -Gruppe	Delta-Gruppen der AMS-Massenspektren	$\mu \text{ m}^{-3}$
$\Delta_{\text{TS}}$ und $\Delta_{\text{MS}}$	Unsicherheiten der PMF-Zeitreihen (TS) bzw. Massenspektren (MS)	-

## Liste verwendeter Chemikalien und Produkte

### verwendete Chemikalien

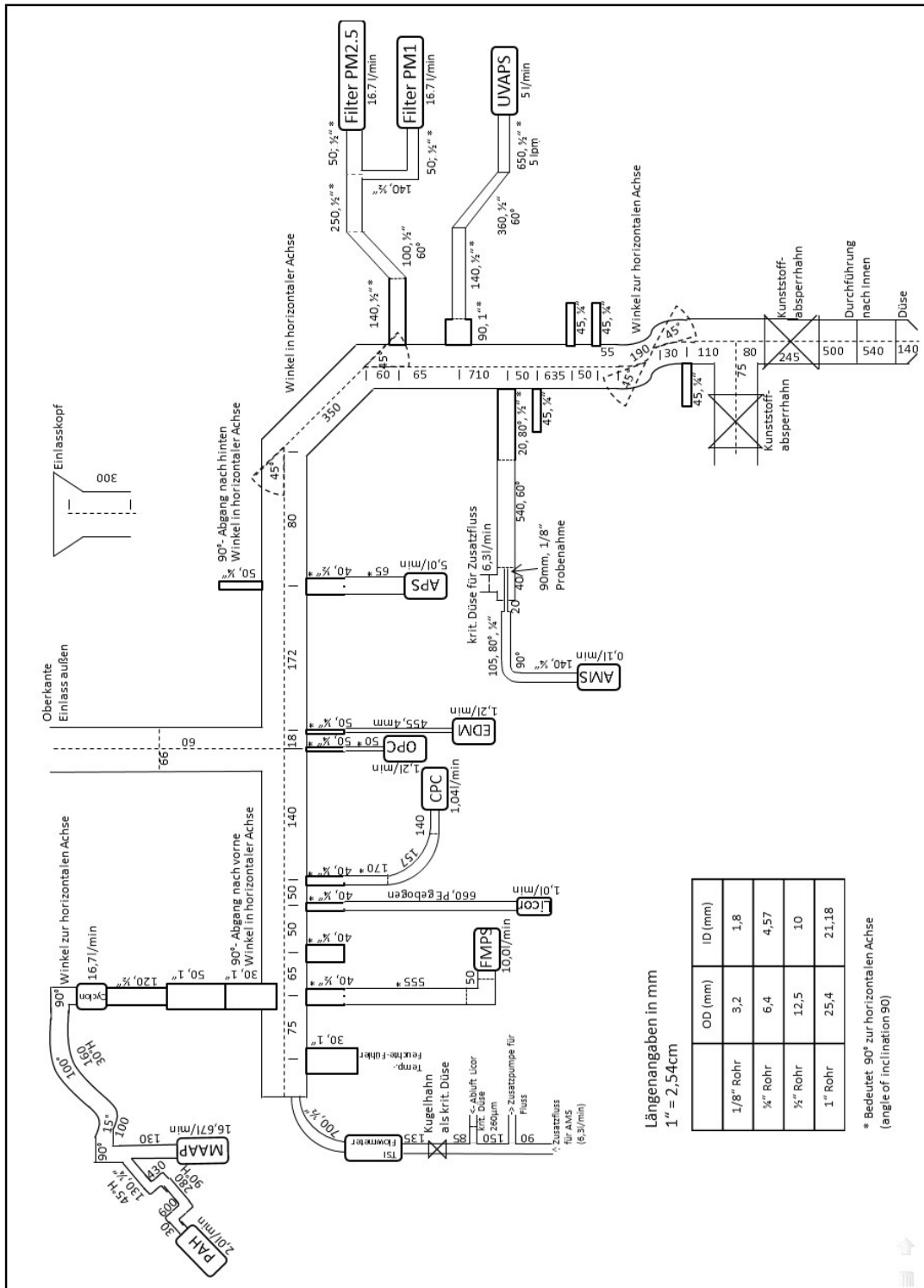
Chemikalie	Hersteller/Lieferant	Reinheit (%)	Molekulargewicht (g mol <sup>-1</sup> )
1,6-Anhydro-β-D-glycopyranose	Fluka, Schweiz	≥ 98	162,14
AlCl <sub>3</sub>	Carl Roth GmbH & Co, Deutschland	≥ 98	133,34
BaCl <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O	Carl Roth GmbH & Co, Deutschland	≥ 99	244,27
CuCl <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich Co. LLC., USA	97	134,45
FeCl <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich Co. LLC., USA	97	162,2
FeCl <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich Co. LLC., USA	≥ 99	198,81
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 9H <sub>2</sub> O	Carl Roth GmbH & Co, Deutschland	≥ 96	404,00
FeSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich Co. LLC., USA	≥ 99	278,01
Glutarsäure	Alfa Aesar, USA	99	132,12
KCl	Fluka, Schweiz	≥ 99,5	74,55
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1,5H <sub>2</sub> O	Merck KGaA, Deutschland	> 99,9	165,23
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acros Organics, USA	≥ 99	174,26
L-Leucin	Fluka, Schweiz	> 99	131,17
NaCl	Merck KGaA, Deutschland	> 99,9	58,44
NaHCO <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich Co. LLC., USA	≥ 99,5	84,01
Natriumlaurylsulfat	Carl Roth GmbH & Co, Deutschland	≥ 99	288,37
NH <sub>4</sub> Cl	Merck KGaA, Deutschland	≥ 99,8	53,49
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Carl Roth GmbH & Co, Deutschland	≥ 99	80,04
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck KGaA, Deutschland	≥ 99,5	132,14
Seesalz	Sigma-Aldrich Co. LLC., USA	k. A.	k.A.
Silica Gel Orange	Carl Roth GmbH & Co, Deutschland	k. A.	k.A.
SrCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	Carl Roth GmbH & Co, Deutschland	≥ 99	266,62
Zitronensäure	Acros Organics, USA	99,5	192,12

## verwendete Produkte

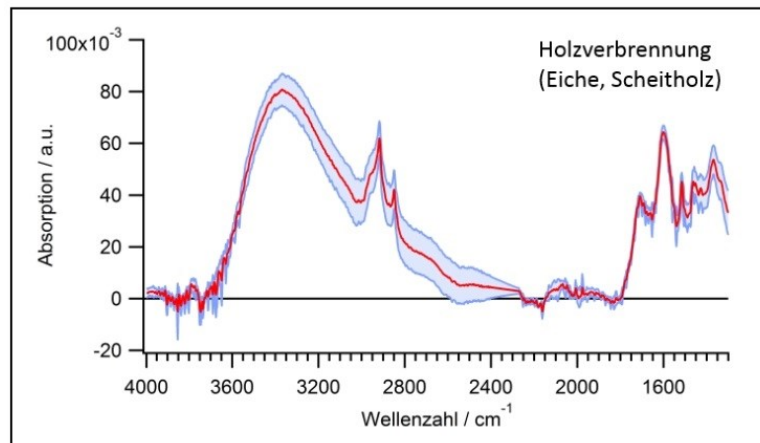
Produkt	Hersteller/Lieferant
Zigaretten "Pall Mall Red"	British American Tobacco Inc., USA
Frittieröl "Biskin Gold - reines Pflanzenöl"	Peter Kölln KGaG, Deutschland
Rauchpatronen in versch. Farben "AX-18" (18 g)	Björnax AB, Schweden
Seenotfackel "HGY60-15000" (85,5 g)	Ningbo Zhenhua Life-saving Equipment Co., Ltd, China
Snomax®	Snomax LLC, USA
Feuerwerkskörper	alle: Weco Pyrotechnische Fabrik GmbH, Deutschland
"Rakete 1"	"tri color" (Art.-Nr. 2633-2)
"Rakete 2"	"Eagle" (im Set, Art.-Nr. 2943-108),
"Rakete 3"	"Snake" (im Set, Art.-Nr. 2943-108)
"Rakete 4"	"Rebel" (im Set, Art.-Nr. 2943-108),
"Rakete 5"	"Smaragd" (Art.-Nr. 2629)
"Rakete 6"	"Alligator" (im Set, Art.-Nr. 2943-108)
"Fontäne 1"	Fontäne "Höllenzauber" (Art.-Nr. 3455)
"Fontäne 2"	Fontänenbatterie "Laser" (Art.-Nr. 1365-108)
"Fontäne 3"	"Chrysanthemen-Fontäne", (Art.-Nr. 4362)
"Effekt"	Effektladung der Rakete "Eagle" (im Set, Art.-Nr. 2943-108)

# Anhang – Ergänzende Abbildungen und Tabellen

## Abbildungen



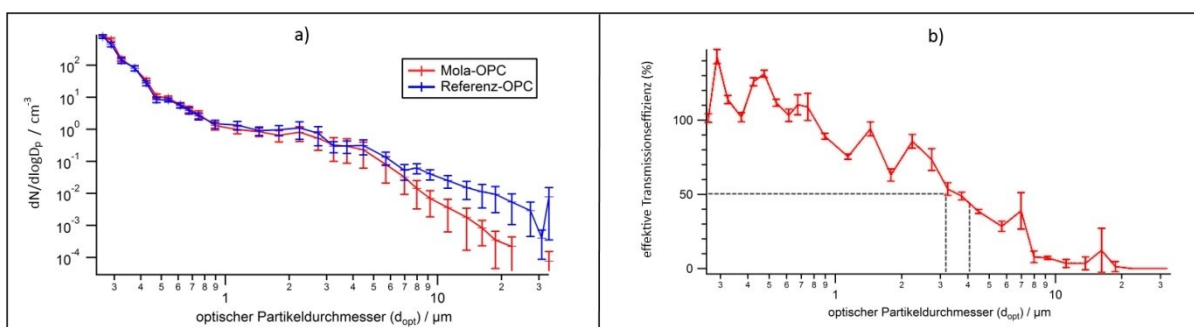
**Abbildung A-1:** Schematische Darstellung des Einlasssystems des mobilen Aerosolforschungslabors MoLa (modifiziert nach einer Vorlage von F. Drewnick).



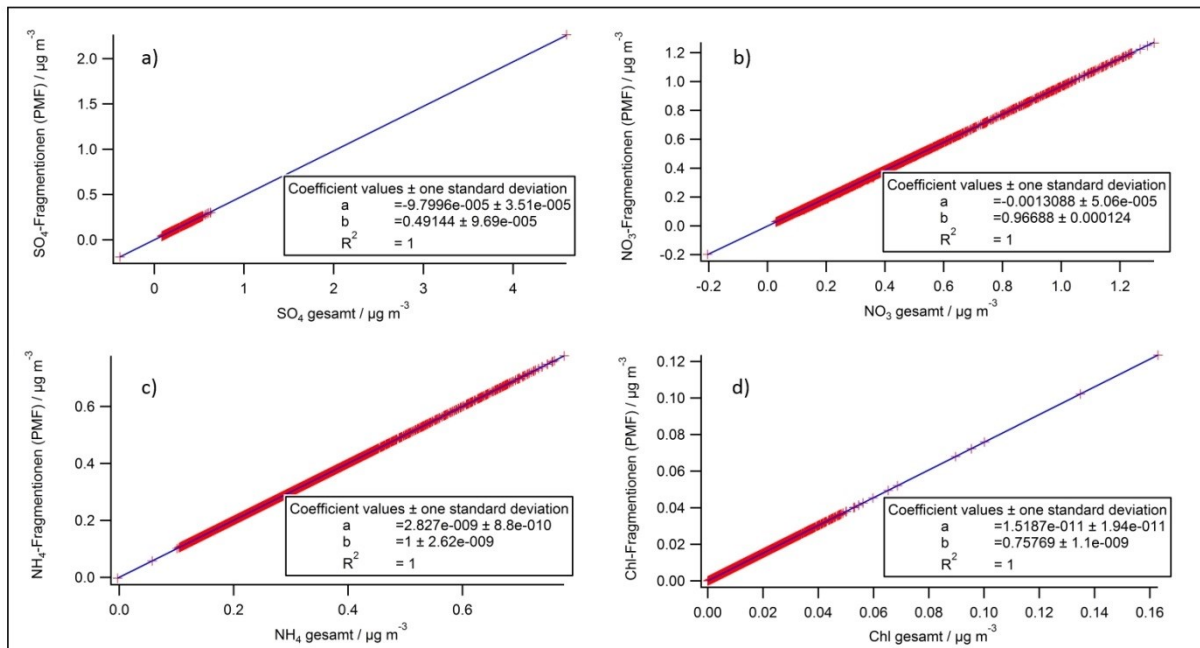
**Abbildung A-2:** Mittleres FTIR-Absorptionsspektrum der beim Verbrennen von Eichenholz (Scheitholz) emittierten  $PM_{10}$ -Partikel. Die in Pastelltönen hinterlegten Bereiche veranschaulichen den Größtfehler der 3-fachen Messung der gleichen Filterprobe.



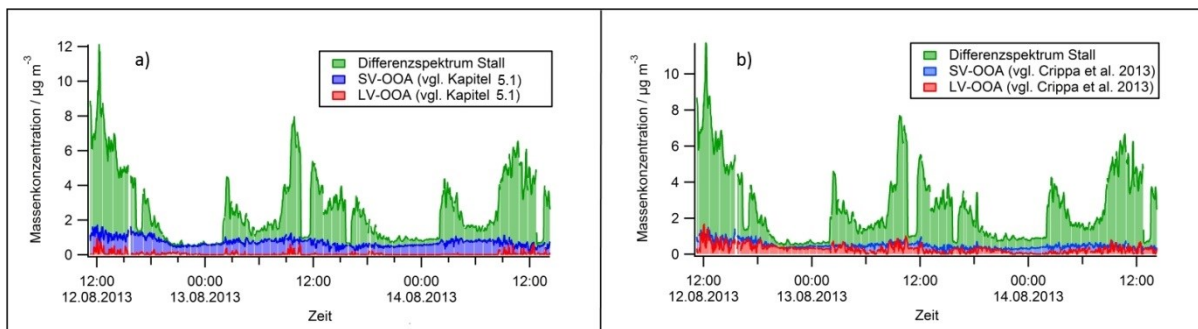
**Abbildung A-3:** Erweiterung des Fronteinlasssystems von Mola für die Messung der Aerosolpartikel im Stall einer Intensiv-Legehennenhaltung. (Foto: P. Faber)



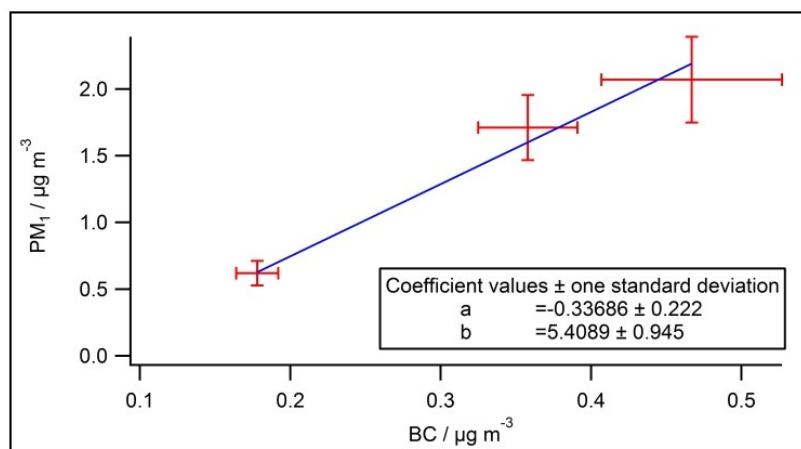
**Abbildung A-4:** a) Mittlere Partikelgrößenverteilung bei Verwendung des besonderen Frontaufbaus zur Messung der Stallinnenluft (Mola-OPC) im Vergleich zur Referenzmessung in nächster Nähe zum Einlass der Probenahmeleitung (Referenz-OPC). Die Unsicherheiten beschreiben den Standardfehler des jeweiligen Mittelwerts für den Messzeitraum von 4 Stunden. b) Effektive Transmissionseffizienz (%) der Einlassleitung bei Verwendung des Frontaufbaus im Vergleich zur Referenzmessung als Funktion der Partikelgröße. Die Unsicherheit beschreibt die Standardabweichung der Transmissionseffizienz.



**Abbildung A-5:** Korrelationen der Summen der ausgewählten Fragmenten für die PMF-Analyse mit den mittels PIKA bestimmten Gesamt-Massenkonzentrationen für Sulfat (a), Nitrat (b), Ammonium (c) und Chlorid (d).



**Abbildung A-6:** Ergebnisse der mathematischen Linearkombination zur Abtrennung des dynamischen Quellenbeitrags vom Hintergrundaerosol unter Verwendung des Differenzspektrums (Messung im Stall – Hintergrundmessung) der organischen Aerosolfraktion der Stallemissionen sowie der in Unterkapitel 5.1 extrahierten (a) bzw. von Crippa et al. (2013) (b) beschriebenen Faktoren SV-OOA und LV-OOA.



**Abbildung A-7:** Zusammenhang zwischen der mittels EDM bestimmten Massenkonzentration an PM<sub>1</sub> und der mittels MAAP bestimmten BC-Konzentration für drei ausgewählte Staubereignisse. Die Unsicherheiten beschreiben die Standardabweichung der Messwerte im jeweiligen Mittelungszeitraum.

## Tabellen

**Tabelle A-1:** In dieser Studie detektierte Massenspektren von Metallverbindungen, die der Ionenliste der Standardauswertungssoftware *PIKA* (ToF-AMS HR Analysis Vers. 1.14 D vom 25.07.2014) hinzugefügt wurden. Zusätzlich zu den Hauptisotopen wurden die Nebenisotope mit einer auf das Hauptisotop bezogenen relativen Signalintensität  $\geq 2\%$  berücksichtigt (siehe Angaben in den Klammern). Die genauen Werte der Massenspektren sowie die relativen Signalintensitäten wurden übernommen von <http://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm> (Stand: 16.01.2015).

Ion	Hauptisotop m/z	m/z und relative Signalintensität (bezogen auf Hauptisotop; Angabe in Klammern)	Nebenisotope
$\text{NaCl}^+$	57.95862	59.95567 (0,324)	
$\text{MgCl}^+$	58.9539	59.95469 (0,127); 60.95095 (0,324); 60.95145 (0,141); 61.95174 (0,041); 62.9485 (0,046)	
$\text{AlCl}^+$	61.95039	63.94744 (0,324)	
$\text{CaCl}^+$	74.93144	76.92849 (0,324); 78.92434 (0,215); 80.92139 (0,07)	
$\text{Na}_2\text{Cl}^+$	80.94839	82.94544 (0,324)	
$\text{Sr}^+$	87.90563	85.90927 (0,119); 86.9089 (0,085)	
$\text{FeCl}^+$	90.90379	88.90846 (0,063); 90.90551 (0,02); 91.90425 (0,024); 92.90084 (0,324)	
$\text{MgCl}_2^+$	93.92276	94.92355 (0,127); 95.91981 (0,648); 95.92031 (0,141); 96.9206 (0,082); 97.91686 (0,105); 97.91736 (0,096)	
$\text{AlCl}_2^+$	96.91925	98.9163 (0,648); 100.91335 (0,105)	
$\text{CuCl}^+$	97.89845	99.8955 (0,324); 99.89664 (0,446); 101.89369 (0,144)	
$\text{ZnCl}^+$	98.898	100.89489 (0,574); 100.89505 (0,324); 101.89589 (0,084); 102.89194 (0,186); 102.8937 (0,387); 103.89303 (0,027); 104.89075 (0,125); 104.89418 (0,012)	
$\text{FeClNH}_3^+$	107.93034	105.93501 (0,063); 107.93206 (0,02); 108.9308 (0,024); 109.92739 (0,324)	
$\text{CaCl}_2^+$	109.9003	111.89735 (0,648); 113.8932 (0,215); 113.8944 (0,105); 115.89025 (0,139); 117.8873 (0,023)	
$\text{K}_2\text{Cl}^+$	112.89627	114.89332 (0,324); 114.89438 (0,072); 114.89439 (0,072); 116.89143 (0,023); 116.89144 (0,023)	
$\text{AlCl}_2\text{NH}_3^+$	113.9458	115.94285 (0,648); 117.9399 (0,105)	
$\text{SrCl}^+$	122.87448	120.87812 (0,119); 121.87775 (0,085); 122.87517 (0,039); 123.8748 (0,027); 124.87153 (0,324)	
$\text{FeCl}_2^+$	125.87265	123.87732 (0,063); 125.87437 (0,041); 126.87311 (0,024); 127.8697 (0,648); 129.86675 (0,105)	
$\text{AlCl}_3^+$	131.881	133.88515 (0,972); 135.8822 (0,315); 137.87925 (0,034)	
$\text{ZnCl}_2^+$	133.86686	135.86375 (0,574); 135.86391 (0,648); 136.86484 (0,084); 137.8608 (0,372); 137.86095 (0,105); 137.86256 (0,387); 138.86189 (0,055); 139.85785 (0,06); 139.85961 (0,251); 141.85666 (0,041)	
$\text{Ba}^+$	137.90524	133.90449 (0,034); 134.90567 (0,092); 135.90456 (0,109); 136.90582 (0,157)	
$\text{FeCl}_2\text{NH}_3^+$	142.8992	140.90387 (0,063); 142.90092 (0,041); 143.89966 (0,024); 144.89625 (0,648); 146.8933 (0,105)	

Tabelle A-1: (Fortsetzung)

Ion	Hauptisotop m/z	Nebenisotope m/z und relative Signalintensität (bezogen auf Hauptisotop)
$\text{AlCl}_3\text{NH}_3^+$	148.91465	150.9117 (0,972); 152.90875 (0,315); 154.9058 (0,034)
$\text{Cu}_2\text{Cl}^+$	160.82805	162.8251 (0,324); 162.82624 (0,891); 164.82329 (0,289); 164.82443 (0,199); 166.82148 (0,064)
$\text{FeCl}_3^+$	160.8415	158.84617 (0,063); 160.84322 (0,061); 161.84196 (0,024); 162.83855 (0,972); 162.84027 (0,02); 163.83901 (0,023); 164.8356 (0,315); 166.83265 (0,034)
$\text{BaCl}^+$	172.87409	168.87334 (0,034); 169.87452 (0,092); 170.87341 (0,109); 171.87157 (0,03); 171.87467 (0,157); 172.87046 (0,035); 173.87172 (0,051); 174.87114 (0,324)
$\text{FeCl}_3\text{NH}_3^+$	177.86805	175.87272 (0,063); 177.86977 (0,061); 178.86851 (0,024); 179.8651 (0,972); 179.86682 (0,02); 180.86556 (0,023); 181.86215 (0,315); 183.8592 (0,034)
$\text{Cu}_2\text{Cl}_2^+$	195.79691	197.79396 (0,648); 197.7951 (0,891); 199.79101 (0,105); 199.79215 (0,578); 199.79329(0,199); 201.7892 (0,094); 201.79034 (0,129); 230.78739 (0,021)
$\text{Cu}_2\text{Cl}_3^+$	230.76576	232.76281 (0,972); 232.76395 (0,891); 234.75986 (0,315); 234.761 (0,866); 234.76214 (0,199); 236.75691 (0,034); 236.75805 (0,281); 236.75919 (0,193); 238.7551 (0,03); 238.75624 (0,063)
$\text{Cu}_3\text{Cl}_3^+$	295.69355	293.69536 (0,748); 295.69241 (0,727); 297.68946 (0,235); 297.6906 (0,972); 297.69174 (0,446); 299.68651 (0,025); 299.68765 (0,315); 299.68879 (0,433); 299.68994 (0,066); 301.6847 (0,034); 301.68584 (0,14); 301.68699 (0,064); 303.68404 (0,021)

**Tabelle A-2:** Auszug aus dem Laborbericht der Abwasseranalyse vom 25.04.2013.

Messparameter	Zulauf	Ablauf
TOC	116 mg l <sup>-1</sup>	6,6 mg l <sup>-1</sup>
BSB <sub>5</sub>	410 mg l <sup>-1</sup>	1,5 mg l <sup>-1</sup>
Leitfähigkeit	1012 µS cm <sup>-1</sup>	993 µS cm <sup>-1</sup>
NH <sub>4</sub> -N	31,7 mg l <sup>-1</sup>	0,03 mg l <sup>-1</sup>
NO <sub>3</sub> -N	0,40 mg l <sup>-1</sup>	6,00 mg l <sup>-1</sup>

TOC: Summe des gesamten organischen Kohlenstoffs in der Abwasserprobe (engl. total organic carbon)

BSB<sub>5</sub>: biochemischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen

NH<sub>4</sub>-N: Ammoniumstickstoff; NO<sub>3</sub>-N: Nitratstickstoff

**Tabelle A-3:** Gemessene Konzentrationswerte (Median, 10%-Quantil, 90%-Quantil) verschiedener Messgrößen für die Erdarbeiten am 26.06., 27.06., 30.06.2014 und die Tätigkeit der Planierdrape. Alle Angaben in µg m<sup>-3</sup> (PM<sub>1</sub>, PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>10</sub>, NO, BC, AMS-Organik) bzw. mg m<sup>-3</sup> (CO, CO<sub>2</sub>) bzw. ng m<sup>-3</sup> (PAK). Die Daten der Kategorie *Quelle* sind durch die Bautätigkeiten beeinflusst, die Daten der Kategorie *Hintergrund* sind unbeeinflusst.

	Quelle			Hintergrund		
	Median	Q <sub>0,1</sub>	Q <sub>0,9</sub>	Median	Q <sub>0,1</sub>	Q <sub>0,9</sub>
<b>Erdarbeiten 26.06.</b>						
PM <sub>1</sub>	2,4	1,6	9,8	1,4	1,3	1,8
PM <sub>2,5</sub>	7,8	2,7	78,4	2,2	1,9	3,4
PM <sub>10</sub>	52,5	9,5	534	5,6	3,5	15,0
PAK	17	11	41	3	1	39
BC	1,1	0,8	1,8	0,7	0,7	0,7
AMS-Org	2,1	1,5	3,1	1,8	1,7	2,2
CO <sub>2</sub>	699	698	706	696	692	706
CO	0,3	0,1	0,4	0,1	0,0	0,3
NO	5,8	3,4	9,5	1,8	0,0	7,3
<b>Erdarbeiten 27.06.</b>						
PM <sub>1</sub>	5,9	3,4	15,6	2,6	2,4	2,9
PM <sub>2,5</sub>	14,9	5,1	123	4,4	3,6	7,2
PM <sub>10</sub>	104	17,4	890	16,5	9,8	47,8
PAK	12	3	44	2	1	4
BC	1,8	1,2	3,3	0,6	0,4	0,8
AMS-Org	3,3	2,9	5,1	2,4	2,1	2,8
CO <sub>2</sub>	699	694	709	693	691	696
CO	0,1	0,0	0,3	0,1	0,0	0,3
NO	12,7	4,2	26,8	0,2	0,0	2,0
<b>Erdarbeiten 30.06.</b>						
PM <sub>1</sub>	4,3	3,5	6,6	3,4	2,0	4,1
PM <sub>2,5</sub>	33,2	7,6	157	4,8	3,5	6,1
PM <sub>10</sub>	71,4	25,6	345	10,1	6,2	17,7
PAK	62	31	145	15	2	38
BC	3,8	2,3	4,9	1,3	0,8	1,7
AMS-Org	2,5	1,5	4,9	1,3	1,1	1,8
CO <sub>2</sub>	714	704	729	702	697	706
CO	1,0	0,3	4,9	0,1	0,0	0,5
NO	37,4	18,8	76,8	10,3	4,4	21,3

Tabelle A-3: (Fortsetzung)

	Quelle			Hintergrund		
	Median	Q <sub>0,1</sub>	Q <sub>0,9</sub>	Median	Q <sub>0,1</sub>	Q <sub>0,9</sub>
<b>Planierraupe</b>						
PM <sub>1</sub>	6,9	5,6	11,8	5,0	3,6	9,5
PM <sub>2,5</sub>	36,5	18,8	69,2	10,9	6,1	50,5
PM <sub>10</sub>	283	109	796	50,2	21,0	383
PAK	31	14	52	9	4	34
BC	2,3	1,4	3,4	1,4	0,9	1,9
AMS-Org	3,4	3,0	5,1	3,1	2,8	3,6
CO <sub>2</sub>	735	722	743	716	708	726
CO	5,2	0,5	6,7	0,1	0,0	0,2
NO	21,5	15,0	27,5	12,0	3,5	26,2

**Tabelle A-4:** Gemessene Konzentrationswerte (Median, 10%-Quantil, 90%-Quantil) verschiedener Messgrößen für die Straßenbauarbeiten mit Asphalt säge, Bagger mit Hydraulikhammer, Rüttelplatte, Walzenzug sowie Walzenzug und Kehrmaschine. Alle Angaben in  $\mu\text{g m}^{-3}$  (PM<sub>1</sub>, PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>10</sub>, NO, BC, AMS-Organik) bzw.  $\text{mg m}^{-3}$  (CO, CO<sub>2</sub>) bzw.  $\text{ng m}^{-3}$  (PAK). Die Daten der Kategorie *Quelle* sind durch die Bautätigkeiten beeinflusst, die Daten der Kategorie *Hintergrund* sind unbeeinflusst.

	Quelle			Hintergrund		
	Median	Q <sub>0,1</sub>	Q <sub>0,9</sub>	Median	Q <sub>0,1</sub>	Q <sub>0,9</sub>
<b>Asphalt säge</b>						
PM <sub>1</sub>	4,2	2,3	16,6	2,2	2,0	2,4
PM <sub>2,5</sub>	7,5	4,3	24,0	3,9	3,3	5,7
PM <sub>10</sub>	26,7	15,6	95,7	13,9	6,6	28,9
PAK	67	13	268	21	3	70
BC	9,9	5,0	16,0	4,9	3,5	8,4
AMS-Org	1,1	0,9	2,0	0,9	0,8	1,3
CO <sub>2</sub>	713	704	736	701	698	708
CO	0,2	0,0	0,5	0,1	0,0	0,4
NO	14,6	5,1	38,9	9,5	5,6	24,0
<b>Bagger mit Hydraulikhammer</b>						
PM <sub>1</sub>	3,9	2,3	12,5	2,2	2,0	2,4
PM <sub>2,5</sub>	6,3	4,3	14,7	3,9	3,3	5,7
PM <sub>10</sub>	23,1	15,3	43,7	13,9	6,6	28,9
PAK	227	7,1	993	21	3	70
BC	12,5	5,4	22,8	4,9	3,5	8,4
AMS-Org	2,6	1,0	8,4	0,9	0,8	1,3
CO <sub>2</sub>	712	695	793	701	698	708
CO	0,2	0,0	0,4	0,1	0,0	0,4
NO	85,2	17,2	272	9,5	5,6	24,0

Tabelle A-4: (Fortsetzung)

	Quelle			Hintergrund		
	Median	Q <sub>0,1</sub>	Q <sub>0,9</sub>	Median	Q <sub>0,1</sub>	Q <sub>0,9</sub>
<b>Rüttelplatte</b>						
PM <sub>1</sub>	7,1	3,0	46,1	2,3	2,1	2,7
PM <sub>2,5</sub>	14,5	3,8	88,8	3,6	2,9	5,1
PM <sub>10</sub>	121	15,1	776	8,6	5,2	17,0
PAK	109	32	728	6	3	13
BC	5,6	3,1	18,2	0,8	0,7	1,2
AMS-Org	1,8	1,0	4,1	1,1	1,1	1,3
CO <sub>2</sub>	707	700	716	698	693	704
CO	0,1	0,0	0,8	0,1	0,0	0,3
NO	29,9	13,5	60,0	7,6	3,5	22,6
<b>Walzenzug</b>						
PM <sub>1</sub>	17,2	8,5	45,5	7,7	7,2	8,1
PM <sub>2,5</sub>	20,2	11,4	48,5	10,2	9,0	13,2
PM <sub>10</sub>	35,9	27,1	64,1	22,2	17,2	46,2
PAK	499	49	2104	32	4	96
BC	15,3	9,2	39,3	2,3	1,4	3,3
AMS-Org	6,9	5,2	27,4	4,6	4,4	5,3
CO <sub>2</sub>	766	752	810	741	735	753
CO	0,5	0,3	0,6	0,3	0,2	0,5
NO	48,4	20,3	117	19,1	10,3	31,5
<b>Walzenzug und Kehrmaschine</b>						
PM <sub>1</sub>	21,9	6,1	82,9	3,4	3,2	3,7
PM <sub>2,5</sub>	24,8	7,5	84,5	4,4	4,1	5,8
PM <sub>10</sub>	63,2	17,8	359,7	7,5	5,9	14,1
PAK	212	30	560	3	2	18
BC	8,1	3,7	15,5	0,8	0,6	1,0
AMS-Org	6,1	5,0	11,4	4,4	4,2	4,7
CO <sub>2</sub>	713	707	738	695	693	698
CO	0,4	0,3	0,6	0,3	0,0	0,5
NO	32,4	14,6	48,3	3,2	2,2	10,0

## Eigene Publikationen

### Beiträge in wissenschaftlichen Fachzeitschriften (peer-reviewed)

- Drewnick, F./Diesch, J.-M./**Faber, P.**/Borrmann, S. (2015): Aerosol Mass Spectrometry: Particle – Vaporizer Interactions and their Consequences for the Measurement. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 8, S. 3525-3570.
- Faber, P.**/Drewnick, F./Veres, P. R./Williams, J./Borrmann, S. (2013): 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, S. 1043-1051.
- Veres, P. R./**Faber, P.**/Drewnick, F./Lelieveld, J./Williams, J. (2013): Anthropogenic sources of VOC in a football stadium: Assessing human emissions in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 77, S. 1052-1059.
- Faber, P.**/Drewnick, F./Piske, J./Kurz, T./Borrmann, S. (2012): Effects of atmospheric aerosol on the performance of environmentally sustainable passive air-breathing PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, S. 17203-17208.
- Faber, P.**/Bierl, R. (2012): Influence of different flow conditions on the occurrence and behavior of potentially hazardous organic xenobiotics in the influent and effluent of a municipal sewage treatment plant in Germany: an effect-directed approach. *Environmental Sciences Europe*, 24:2, S. 1-13.

### Konferenzbeiträge

- Faber, P.**/Drewnick, F./Borrmann, S. (2013): Aerosol particles from smoking, cooking, and various pyrotechnical devices: laboratory characterization and detection in a football stadium. Vortrag auf der *European Aerosol Conference (EAC)*, 1.9. - 6.9.2013, Prag (Tschechische Republik).
- Veres, P. R./**Faber, P.**/Drewnick, F./Lelieveld, J./Williams, J. (2013): Anthropogenic Sources of VOCs and Aerosol in a European Football Stadium: Assessing Human Emissions in the Atmosphere. Posterpräsentation auf der *Gordon Research Conferences - Atmospheric Chemistry*, 28.07. - 02.08.2013, West Dover (Vermont, USA).
- Faber, P.**/Bierl, R. (2010): Effektorientierte Untersuchungen zur Toxizität fraktionierter Kläranlagenabwässer. Vortrag im Rahmen der Seminarreihe: Regionale Wasserwirtschaft in Theorie und Praxis, Themenschwerpunkt: Neue Stoffe und innovative Technologien in der Abwasserbehandlung und Wasserwirtschaft. Centre de Recherche Public (CRP) - Gabriel Lippmann, 21.10.2010, Belvaux (Luxemburg).

*Weitere Angaben wurden in der elektronischen Version der Dissertation gelöscht!*

*Weitere Angaben wurden in der elektronischen Version der Dissertation gelöscht!*

*Weitere Angaben wurden in der elektronischen Version der Dissertation gelöscht!*

*Weitere Angaben wurden in der elektronischen Version der Dissertation gelöscht!*

*Weitere Angaben wurden in der elektronischen Version der Dissertation gelöscht!*

*Weitere Angaben wurden in der elektronischen Version der Dissertation gelöscht!*

*Weitere Angaben wurden in der elektronischen Version der Dissertation gelöscht!*

*Weitere Angaben wurden in der elektronischen Version der Dissertation gelöscht!*

*Weitere Angaben wurden in der elektronischen Version der Dissertation gelöscht!*

*Weitere Angaben wurden in der elektronischen Version der Dissertation gelöscht!*

*Weitere Angaben wurden in der elektronischen Version der Dissertation gelöscht!*

*Weitere Angaben wurden in der elektronischen Version der Dissertation gelöscht!*

*Weitere Angaben wurden in der elektronischen Version der Dissertation gelöscht!*

*Weitere Angaben wurden in der elektronischen Version der Dissertation gelöscht!*

*Weitere Angaben wurden in der elektronischen Version der Dissertation gelöscht!*

*Weitere Angaben wurden in der elektronischen Version der Dissertation gelöscht!*

*Weitere Angaben wurden in der elektronischen Version der Dissertation gelöscht!*

## Lebenslauf

*In der elektronischen Version der Dissertation gelöscht!*