

Geo- und Klimaforschung

## Aerosolmassenspektrometrie – Messung verkehrsbedingter Partikelemissionen

Schneider, Johannes; Drewnick, Frank

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

Abteilung - Partikelchemie

Korrespondierender Autor

Schneider, Johannes, E-Mail: [schneider@mpch-mainz.mpg.de](mailto:schneider@mpch-mainz.mpg.de)

---

### Zusammenfassung

Moderne Methoden der Aerosolmassenspektrometrie bieten neue Möglichkeiten zur *in situ* Untersuchung verkehrsbedingter Partikelemissionen. So konnte durch Messungen an einem Fahrzeugprüfstand gezeigt werden, dass sehr kleine (< 100 Nanometer) Partikel im Abgas von Diesel-PKW aus frisch kondensierten Dämpfen von Schwefelsäure und organischen Substanzen bestehen. Diese Neubildung hängt stark vom Schwefelgehalt des Treibstoffs ab, woraus folgt, dass Schwefelsäure die wesentliche Rolle bei der Bildung dieser Partikel spielt. Messungen von Konzentrationen und Größenverteilungen verschiedener Aerosolkomponenten an einer Autobahn sowie in einer Großstadt (New York) zeigten deutlich den unterschiedlichen Einfluss des Verkehrs auf die Zusammensetzung des Umgebungsaerosols in den unterschiedlichen Partikelgrößenbereichen zu unterschiedlichen Tageszeiten.

### Abstract

*Novel in-situ mass spectrometric techniques offer new possibilities for the investigation of traffic related particle emissions. Measurements performed on an engine test facility showed that ultrafine particles (<100 nm) in diesel exhaust consist of freshly nucleated compounds as sulfuric acid and organics, which have been emitted as gaseous substances. Since it was found that the formation efficiency of these nucleation particles is strongly dependent on the fuel sulfur content, it was concluded that sulfuric acid plays a major role in this process. Measurements of mass concentrations and size distributions of various aerosol compounds in the vicinity of a German motorway and in New York City showed the various influences of traffic emissions on the composition of ambient aerosol in the different size ranges at different times.*

### Einleitung

Es ist nicht erst seit der Feinstaubdebatte im Jahr 2005 bekannt, dass der Straßenverkehr eine Quelle für kleinste Partikel ist. Schon seit längerer Zeit beschäftigen sich Wissenschaftler weltweit mit der Charakterisierung von Partikelemissionen speziell von Dieselmotoren. Auch Wissenschaftler des Max-Planck-Instituts für Chemie untersuchen seit einigen Jahren Aerosolpartikel aus Verkehrsemissionen – sowohl im Rahmen von Feldmesskampagnen als auch in Laborexperimenten in Kooperation mit einem Automobilunternehmen.

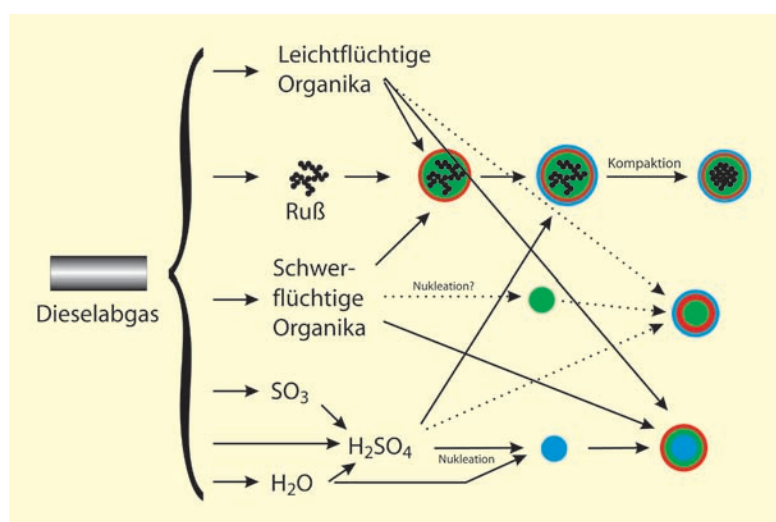
Bei den möglichen negativen Einwirkungen solcher Partikel auf die menschliche Gesundheit muss zwischen löslichen und unlöslichen Partikeln unterschieden werden. Die unlöslichen Partikelbestandteile, vor allem Ruß, können nach Ablagerung in der Lunge lokal Schaden anrichten – bis hin zur Auslösung von Lungenkrebs. Unlösliche Partikel können – wenn sie klein genug sind – über die Lunge ins

Blut und in verschiedene Organe gelangen und sogar ins Gehirn transportiert werden. Lösliche Partikel dagegen werden nach ihrer Abscheidung in der Lunge gelöst und können sich im Körper verteilen. Obwohl ausreichende Konzentrationen solcher Partikel Entzündungen in den Atemwegen auslösen können, geht man davon aus, dass lösliche Partikel weniger gefährlich sind, da bei giftigen Substanzen im Allgemeinen die deponierte Substanzmenge so klein ist, dass selten eine akute Gefährdung auftritt.

Daher ist die Frage von großem Interesse, um was für Partikel es sich bei den Teilchen im Dieselabgas handelt. Sind diese Teilchen ausschließlich feste Partikel (Ruß), überzogen mit einer Schicht aus kondensiertem Material, oder handelt es sich um aus der Gasphase entstandene („nukleierte“) Partikel (z.B. Schwefelsäure/Wasser oder organische Substanzen), die teilweise oder sogar vollständig wasserlöslich sind? Bei den in Frage kommenden organischen Substanzen (Organika) handelt es sich im Wesentlichen um unverbrannte Bestandteile des Treibstoffs und des Motoröls, es können aber auch neue chemische Verbindungen während der Verbrennungsprozesse gebildet werden. Hierbei sind vor allem polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in der Diskussion.

Zur Klärung dieser Fragestellung wurde ein neuartiges mobiles Aerosolmassenspektrometer eingesetzt, das zu *in situ* Messungen im Abgas laufender Motoren oder in der freien Atmosphäre geeignet ist. Dieses Instrument bietet die Möglichkeit, die Massenkonzentration wichtiger Gruppen von chemischen Verbindungen größen aufgelöst mit hoher Zeitaufösung zu bestimmen. In den Dieselabgaspartikeln waren besonders die organischen Substanzen und Sulfat von Interesse.

Sulfataerosol bildet sich im Abgas aus dem im Treibstoff enthaltenen Schwefel, der bei der Verbrennung zu Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) oxidiert wird. Im Oxidationskatalysator, der dazu dient, giftiges Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ) in ungiftiges Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) umzuwandeln, wird Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid ( $\text{SO}_3$ ) oxidiert, welches dann mit dem im Abgas in hohen Konzentrationen vorhandenen Wasserdampf (Wasserdampf und  $\text{CO}_2$  sind die Hauptprodukte der Verbrennung von Benzin oder Diesel) sehr schnell zu Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) reagiert. Schwefelsäure und Wasser haben die Eigenschaft, als Gemisch sehr schnell Tröpfchen aus der Gasphase zu bilden (Nukleation), oder auf der Oberfläche von eventuell schon vorhandenem Aerosol zu kondensieren. Durch Aufnahme von in der Umgebungsluft praktisch immer vorhandenem Ammoniak wird die Schwefelsäure dann schnell zu Ammoniumsulfat neutralisiert. Diese Wege der Partikelbildung sind in **Abbildung 1** zusammengefasst.

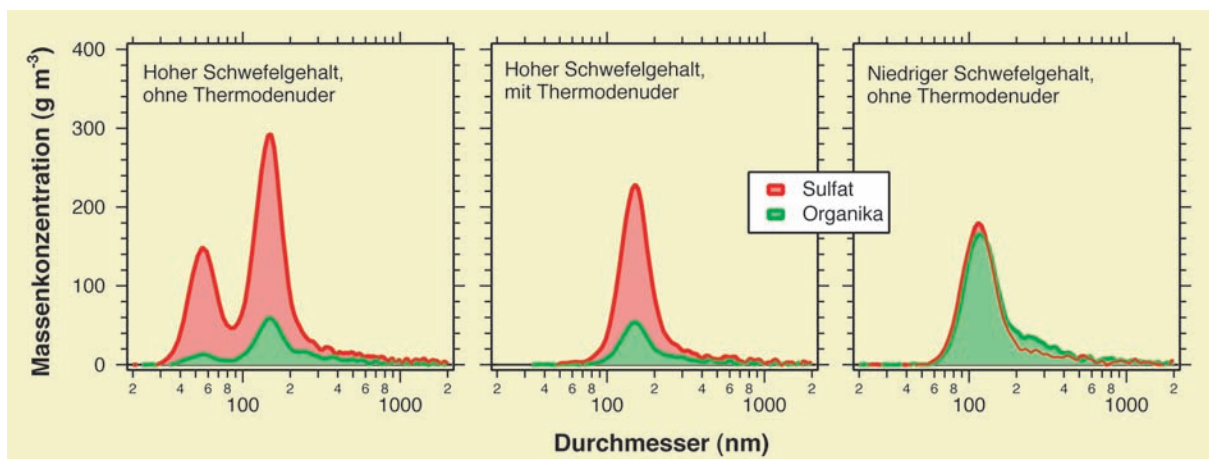


**Abb. 1:** Entstehungsprozesse von Partikeln im Abgas von Dieselmotoren: Schwefelsäure und schwer flüchtige organische Verbindungen können auf den festen Rußteilchen kondensieren, eventuell aber auch neue Partikel aus der Gasphase bilden. Durchgezogene Linien kennzeichnen gut bekannte Prozesse, gepunktete Linien symbolisieren Prozesse, die zurzeit noch in der Diskussion sind.

Urheber: Max-Planck-Institut für Chemie

## Messungen am Chassis-Teststand

**Abbildung 2** zeigt die Größenverteilung von Partikeln, die mit einem Aerosolmassenspektrometer hinter dem Auspuff eines Diesel-PKW gemessen wurden, separiert nach chemischer Zusammensetzung (organische Komponenten und Sulfat). Die Größenverteilungen geben an, wie viel Masse an Partikeln bei einem bestimmten Durchmesser vorhanden ist. Die Größenverteilung der Partikel zeigt deutlich, dass es verschiedene Typen von Partikeln geben kann, was sich an den Konzentrationsmaxima bei verschiedenen Durchmessern erkennen lässt. Das Auftreten der kleinen Partikel (linkes Bild, bei etwa 50 nm), die bei der Untersuchung von besonderem Interesse waren, hängt stark von den gewählten Fahrbedingungen (Geschwindigkeit, Lastzustand) und dem Schwefelgehalt des Treibstoffs ab. Die Messungen zu dem linken Bild wurden mit einem Treibstoffschwefelgehalt von 0,036 Massenprozent durchgeführt, was deutlich über dem seit Anfang 2005 in der EU zulässigen Höchstwert von 0,005 Massenprozent liegt.



**Abb. 2:** Größenverteilungen, separiert nach chemischer Zusammensetzung, gemessen auf einem Fahrzeugteststand direkt hinter dem Auspuff eines Diesel-PKW. Links: hoher Schwefelgehalt, ohne Thermodenuder; Mitte: hoher Schwefelgehalt, mit Thermodenuder; rechts: niedriger Schwefelgehalt, ohne Thermodenuder.

Urheber: Max-Planck-Institut für Chemie

Um herauszufinden, ob die kleinen Partikel im linken Bild einen festen Kern haben (der mit dem Massenspektrometer nicht gemessen werden kann), wurden die Partikel durch einen so genannten Thermodenuder geleitet. In diesem Gerät werden die Partikel erhitzt, sodass die verdampfenden Anteile (z. B. Schwefelsäure und organische Verbindungen) verdampfen, und nur die festen Rußpartikel übrig bleiben. Es stellte sich heraus, dass nach dieser Behandlung nur die kleineren Partikel verschwunden waren (mittlerer Graph in Abb. 2). Dies lässt sich dadurch erklären, dass die kleineren Partikel vollständig verdampfbar waren, und dass nach der Verdampfungsstrecke im Thermodenuder die verdampften Substanzen teilweise wieder auf den übrig gebliebenen (größeren) Partikeln kondensierten, sodass auch weiterhin messbare Mengen organischer Substanzen und Sulfat auf den Rußpartikeln zu finden sind. Daher kann es als erwiesen gelten, dass es sich bei den kleinen Partikeln um reine Nukleationspartikel ohne einen Rußkern handelt, und dass die Partikel bei ca. 150 Nanometer Größe einen festen Kern aus Ruß besitzen.

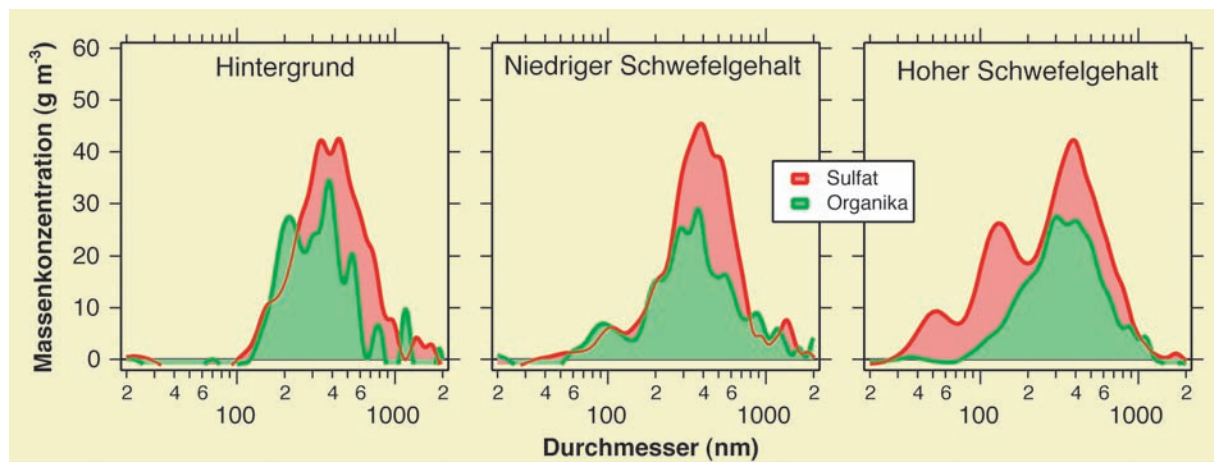
Um herauszufinden, welche der gemessenen Stoffgruppen (Organika oder Schwefelsäure) für die Nukleation verantwortlich ist, wurde das Experiment noch einmal ohne den Thermodenuder mit einem Treibstoff, der einen um einen Faktor 180 niedrigeren Schwefelanteil hatte (0,0002 %), wiederholt. Es zeigte sich (rechter Graph in Abb. 2), dass unter diesen Bedingungen keine Nukleation stattfand. Da es keinen Anhaltspunkt gibt, dass sich die Produktion von organischen Verbindungen (zumeist unverbrannter Treibstoff oder Motoröl) verändert, wenn sich der Schwefelanteil des Kraftstoffs ändert, ist

dies ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Schwefelsäure, die aus dem Treibstoffschwefel entsteht, für die Nukleation verantwortlich ist. Die organischen Substanzen, die in den Nukleationspartikeln (linkes Bild in Abb. 2) gefunden wurden, müssen demnach auf die schon gebildeten Schwefelsäure-Wasser-Partikel aufkondensiert sein.

### Messungen auf einer Teststrecke

Um dieses Experiment auch unter realen atmosphärischen Bedingungen durchführen zu können, wurde das Massenspektrometer in ein mobiles Labor eingebaut. Auf der Teststrecke eines Automobilkonzerns konnten somit entsprechende Messungen in kurzem Abstand hinter einem Diesel-PKW bei einer Geschwindigkeit von 100 km/h durchgeführt werden. Der Unterschied zwischen den Bedingungen auf dem Teststand und in der freien Atmosphäre liegt vor allem in dem vorhandenen Hintergrundaerosol, das im linken Bild der **Abbildung 3** zu sehen ist. Auf der Oberfläche dieser schon vorhandenen Aerosolpartikel können einerseits vom PKW emittierte Gasmoleküle kondensieren, andererseits neu gebildete Partikel durch Koagulation verloren gehen. Unter 100 nm Durchmesser war an diesem Tag (Juni) so gut wie kein Hintergrundaerosol zu finden.

Die Messungen hinter dem Diesel-PKW zeigen bei hohem Treibstoffschwefelgehalt (0,036 %) deutlich das Auftreten von Nukleationspartikeln bei einem Durchmesser von etwa 50 nm (rechtes Bild), die bei Verwendung eines Treibstoffs mit nur 0,003 % nicht zu finden sind (mittleres Bild). Die Partikel, die einen festen Rußkern haben, lassen sich im mittleren Bild deutlich bei etwa 100 nm erkennen, im rechten Bild bei ca. 130 nm, allerdings hauptsächlich in der Sulfat-Größenverteilung.



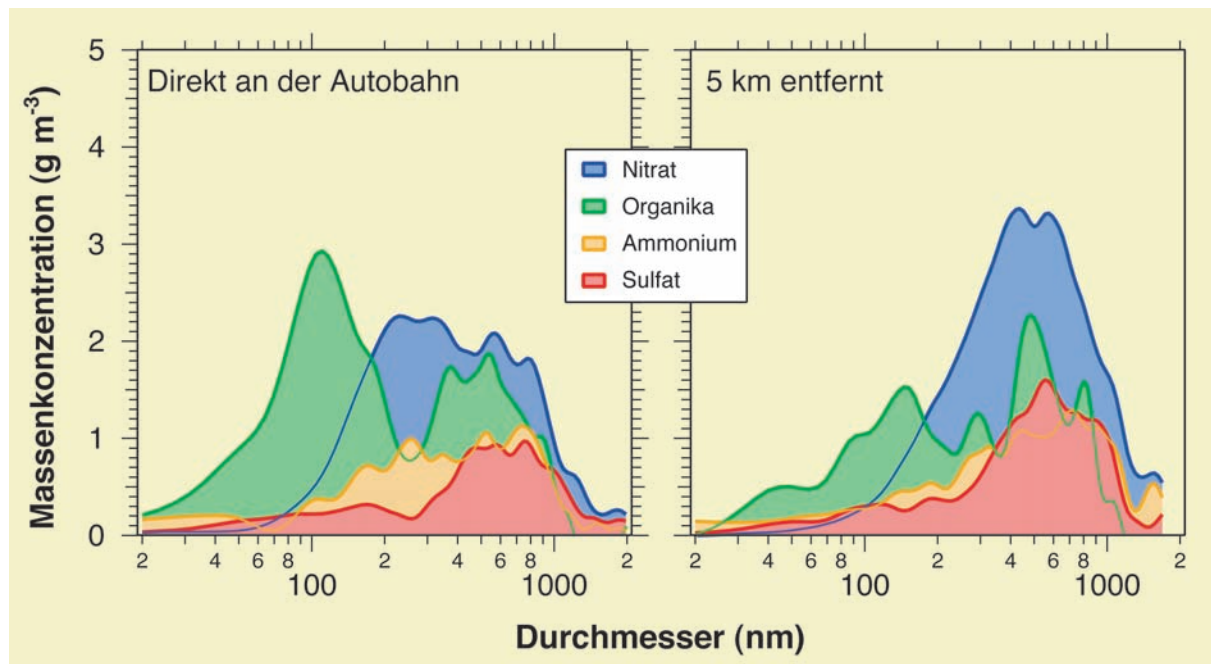
**Abb. 3:** Aerosol-Größenverteilungen, gemessen hinter einem vorausfahrenden Diesel-PKW bei 100 km/h in 10 m Abstand. Links: Hintergrund (ohne vorausfahrenden PKW); Mitte: bei Verwendung von Treibstoff mit niedrigem Schwefelgehalt (0,003%); rechts: Treibstoff mit hohem Schwefelgehalt (0,36%).

Urheber: Max-Planck-Institut für Chemie

### Messungen an einer Autobahn

Ein etwas anderes Bild ergab sich bei Messungen direkt neben einer stark von LKW befahrenen Autobahn. Das Aerosolmassenspektrometer wurde auf einem Parkplatz in ca. 16 Meter Entfernung von der Autobahn aufgebaut. Die gemessenen Größenverteilungen sind in **Abbildung 4** zu sehen. Das linke Bild zeigt die Daten, die neben der Autobahn gemessen wurden, das rechte Bild zeigt Hintergrundmessungen, die etwa 5 Kilometer entfernt von der Autobahn, nicht in Windrichtung, in einem Naherholungsgebiet gemacht wurden. Während ein deutlicher Unterschied in der Größenverteilung der organischen Substanzen sichtbar ist und daher der verkehrsbedingte Einfluss auf die Aerosolchemie deutlich

wird, ist in der Sulfat-Größenverteilung dieser Unterschied nicht zu sehen, hier überwiegt das Hintergrundaerosol. Dies kann zum einen auf einen höheren Anteil an LKW auf dieser Autobahn und damit auf unterschiedliche Emissionseigenschaften zurückzuführen sein, zum anderen aber auch auf einen geringen Schwefelgehalt des Treibstoffs. Dieser ist in der EU zwar erst ab dem 1.1.2005 von 0,035% auf 0,005% reduziert worden, in Deutschland ist aber schwefelärmer Treibstoff mit 0,005% schon seit 2001 und mit 0,001% seit 2003 im Handel. Daher werden bei diesen Messungen fast keine verkehrsbedingten Sulfatpartikel gefunden. Die Reduktion des Treibstoffschwefels führt also sehr effektiv zu einer Reduktion der Emission der Nukleationspartikel.



**Abb. 4:** Chemisch aufgelöste Aerosol-Größenverteilung, gemessen direkt an der Autobahn A4 (links) und ca. 5 km entfernt (rechts). Messdauer jeweils 12:00 – 18:00 Uhr.

Urheber: Max-Planck-Institut für Chemie

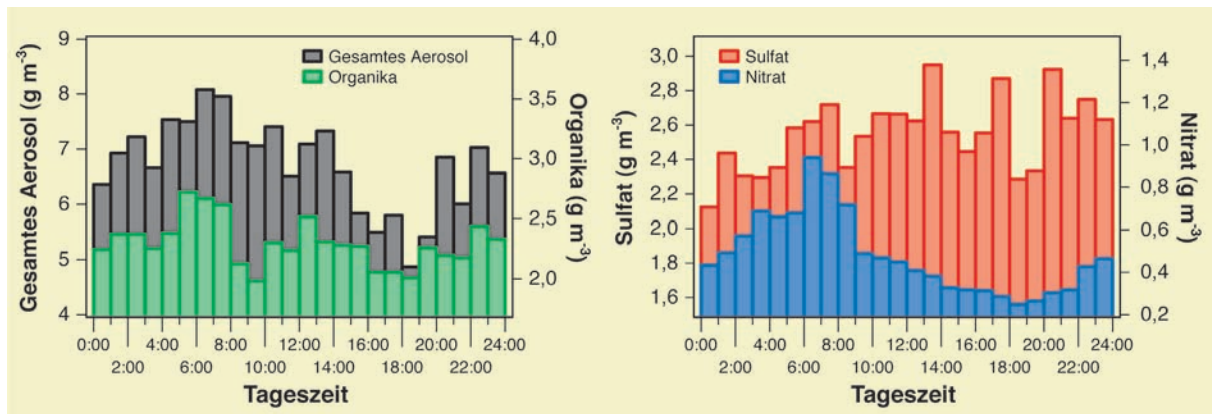
### Messungen in einer Großstadt

Im Rahmen eines anderen Projekts wurde mit einem Aerosolmassenspektrometer des gleichen Typs das Umgebungsaerosol in New York gemessen. Das Gerät wurde hierzu auf dem Campus eines Colleges mitten im Bezirk Queens am Rande eines Parkplatzes aufgestellt, um im Sommer über einen Zeitraum von etwa einem Monat die Konzentrationen und Größenverteilungen der Partikel in der New Yorker Stadtluft zu bestimmen. Der Standort war so gewählt worden, dass er in der Nähe von zwei viel befahrenen Highways, dem *Long Island Expressway* und dem *Van Wyck Expressway* lag.

Die Massenkonzentrationen der meisten Partikelkomponenten zeigten einen Verlauf, der vorwiegend durch regionalen Transport dominiert war und nur einen schwach ausgeprägten Tagesgang aufwies. In **Abbildung 5** sind die mittleren Tagesgänge der Konzentrationen von organischen Aerosolkomponenten, von Nitrat und Sulfat sowie des gesamten gemessenen Aerosols dargestellt. Lediglich für Nitrat wurde ein deutlicher Tagesgang gefunden, der hauptsächlich durch den täglichen Verlauf von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit erzeugt wurde.

Während für die Sulfat-Konzentrationen keinerlei Tagesgang gefunden werden konnte, zeigt die Summe aller organischen Partikelkomponenten schwache Maxima in den Hauptverkehrszeiten morgens und nachmittags sowie am späteren Abend. Auch bei diesen Messungen zeigte sich kein sichtbarer

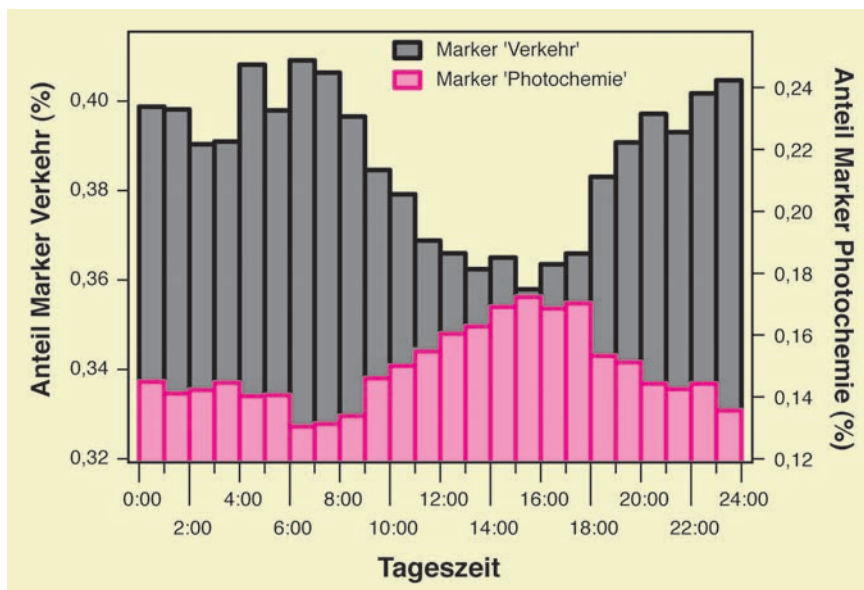
Einfluss des Verkehrs auf die Sulfat-Konzentrationen im Umgebungsaerosol. Der Einfluss verschiedener Quellen auf die organischen Aerosolkomponenten kann recht deutlich beobachtet werden, wenn man sich lediglich auf Ionensignale in den Massenspektren beschränkt, die als Marker für bestimmte Aerosoltypen dienen können. Ein typischer Marker für organische Aerosolkomponenten, die aus Verkehrsemissionen stammen, sind die Ionensignale bei den Massen  $(n \cdot 14) + 2$ . Eine Ionenserie mit den Massen  $(n \cdot 14) + 1$  dient dagegen als Marker für organische Komponenten im Aerosol, die durch photochemische Prozesse aus Gasen und Dämpfen gebildet wurden.



**Abb. 5:** Tagesgänge der Konzentrationen von organischen Aerosolkomponenten, von Nitrat und Sulfat sowie des gesamten gemessenen Aerosols. Die Messungen wurden in New York mit einem Aerosolmassenspektrometer durchgeführt.

Urheber: Max-Planck-Institut für Chemie

In **Abbildung 6** sind die Tagesgänge des Anteils dieser beiden Marker-Signale am gesamten organischen Aerosol dargestellt. Deutlich sieht man unterschiedliche tägliche Verläufe für beide Marker: Während der Anteil der Marker ‚Verkehr‘ klare Maxima in den morgendlichen und späten abendlichen Hauptverkehrszeiten besitzt, folgt der Anteil der Marker ‚Photochemie‘ etwas zeitlich versetzt, aber sehr deutlich dem täglichen Verlauf der Sonneneinstrahlung.

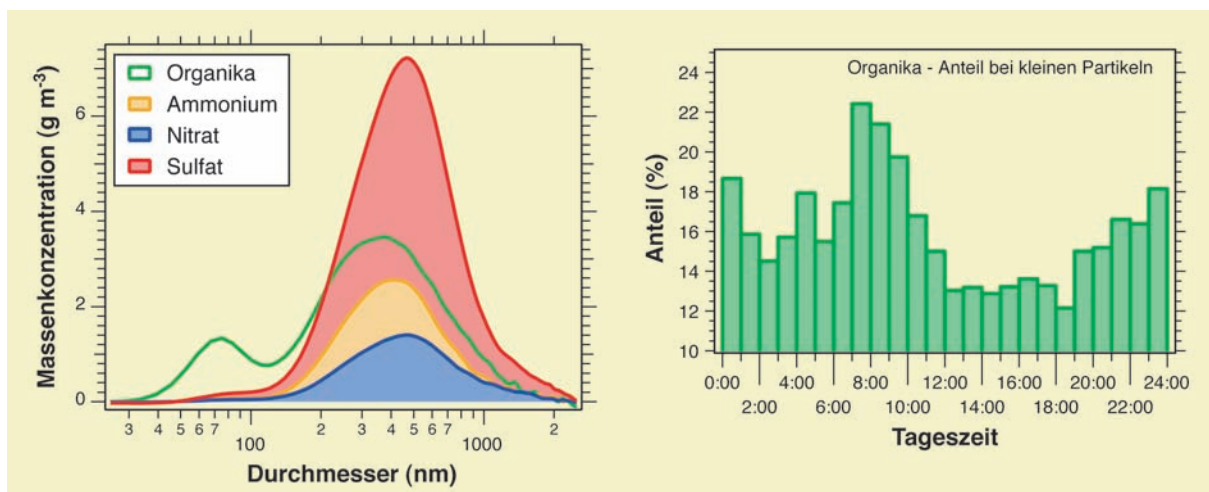


**Abb. 6:** Tagesgänge des Anteils zweier Marker für verschiedene organische Aerosoltypen am gesamten organischen Aerosol. Deutlich folgt der Marker ‚Verkehr‘ dem täglichen Verkehrsaufkommen, während der Marker ‚Photochemie‘ einen vergleichbaren Verlauf wie die Sonneneinstrahlung hat.

Urheber: Max-Planck-Institut für Chemie

Auf diese Weise ist es möglich, direkte Verkehrsemissionen aus der näheren Umgebung von im Hintergrund der Atmosphäre ablaufenden photochemischen Partikelbildungsprozessen zu separieren. Auch Messungen der Partikelgrößenverteilungen für verschiedene Aerosolkomponenten zeigen deutlich den Einfluss des Verkehrs auf das Umgebungsaerosol in New York. Im linken Graph der **Abbildung 7** sind die mittleren Größenverteilungen für die Partikelkomponenten Sulfat, Nitrat, Ammonium und Organika dargestellt. Während die nur wenig vom Verkehr beeinflussten anorganischen Substanzen alle vergleichbare Größenverteilungen mit einem Maximum bei ca. 500 nm aufweisen, findet man für die organischen Aerosolkomponenten eine Verteilung mit zwei Maxima: eines bei ca. 400 nm und eines bei etwa 70 nm.

Offensichtlich findet man in dem Aerosol zwei unterschiedliche Populationen von Partikeln, von denen die eine (die mit den größeren Partikeldurchmessern) vorwiegend aus Partikeln besteht, die durch regionalen Transport in die Stadt getragen wurden. Die andere Teilpopulation (die kleinen Partikel) besteht hauptsächlich aus organischen Komponenten und ist durch lokale Erzeugung neuer Partikel entstanden. Dies entspricht dem Ergebnis der Autobahn-Messungen aus Deutschland in Abbildung 4. Der tägliche Verlauf des Anteils der kleinen Partikel am gesamten organischen Aerosol ist in der rechten Grafik in Abbildung 7 zu finden. Wieder sieht man deutlich den bereits oben beobachteten Tagesgang, der weitgehend dem Verkehrsaufkommen folgt. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass diese kleinen Partikel zu einem erheblichen Teil durch Verkehrsemissionen erzeugt wurden.



**Abb. 7:** Mittlere Größenverteilungen für anorganische und organische Partikelkomponenten (links). Die Organika besitzen im Gegensatz zu den anderen Komponenten einen erheblichen Anteil sehr kleiner Partikel unter 100 nm. Der Tagesgang des Anteils dieser kleinen Partikel zeigt einen deutlichen Zusammenhang mit dem Verkehrsaufkommen (rechts).

Urheber: Max-Planck-Institut für Chemie

Die hier dargestellten Beispiele zeigen deutlich die Möglichkeiten, die die moderne Aerosolmassenspektrometrie zur Untersuchung komplexer Partikeleigenschaften wie derjenigen von Partikeln aus Verkehrsemissionen bietet. Mithilfe dieser schnellen und empfindlichen Methode ist es möglich, sehr viel über die Dynamik von Partikelkonzentrationen und -größen sowie ihre Chemie zu lernen, um so die komplexen Prozesse, die dahinter stehen, besser zu verstehen.