

TEXTE

98/2024

Abschlussbericht

Stand des Wissens - Bedeutung von Vorläufersubstanzen für die Bildung von UFP

von:

Nicola Toenges-Schuller, Kirsten Etemad, Christiane Schneider
AVISO GmbH, Aachen

Herausgeber:

Umweltbundesamt

TEXTE 98/2024

Ressortforschungsplan des Bundesministeriums für
Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3721 52 202 0

FB001345

Abschlussbericht

Stand des Wissens - Bedeutung von Vorläufersubstanzen für die Bildung von UFP

von

Nicola Toenges-Schuller, Kirsten Etemad, Christiane
Schneider
AVISO GmbH, Aachen

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

Durchführung der Studie:

AVISO GmbH
Am Hasselholz 15
52074 Aachen

Abschlussdatum:

November 2023

Redaktion:

Fachgebiet II 4.5 - Luftmessnetz
Dr. Bryan Hellack und Dr. Michael Elsasser

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Juni 2024

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung: Stand des Wissens - Bedeutung von Vorläufersubstanzen für die Bildung von UFP

Ultrafeine Partikel (UFP) sind ein aktuell viel diskutierter Luftqualitätsparameter, der sich durch seine hohe räumlich-zeitliche Variabilität, in Abhängigkeit von Quellen und Entstehungsprozessen, auszeichnet und weiterhin im Verdacht steht, eigenständige gesundheitliche Wirkungen zu verursachen. Im Hinblick auf mögliche Minderungsmaßnahmen ist eine Übersichtsdarstellung zu Herkunft, Beiträgen, Entstehung und Zusammenhängen von UFP von Bedeutung, um UFP als Beurteilungsparameter zur Luftqualität verwenden zu können. Ziel dieser Studie war es, eine Literaturstudie zum Thema Bildung von UFP aus Vorläufersubstanzen zu erstellen und aufzuarbeiten. Dabei sollte der Schwerpunkt auf die Entstehung von UFP durch VOCs (natürlich und anthropogen) gelegt werden.

Im Rahmen der Recherche wurden die Quellgruppen „Straßenverkehr“, „Flugverkehr“, „Schiffsverkehr“, „Holzverbrennung“ (in Kleinf Feuerungsanlagen und bei Wildfeuern), „Großfeuerungsanlagen“ sowie biogene Quellen als besonders relevant hinsichtlich der Emission von UFP und ihren Vorläufersubstanzen identifiziert. Zu diesen Quellgruppen wurden jeweils die relevantesten Veröffentlichungen der letzten Jahre recherchiert und vorgestellt.

Im zweiten Teil des Projekts wurden die Beiträge dieser Quellgruppen zusammengeführt und verglichen, einerseits hinsichtlich ihrer Emissionen von UFP-Vorläufersubstanzen und der damit verbundenen SOA (secondary organic aerosol) Bildungspotenziale, und andererseits hinsichtlich ihrer Immissionsbeiträge zu UFP. Schließlich wurden für die wichtigsten Quellgruppen Minderungspotenziale zusammengestellt.

Abstract: State of knowledge - Importance of precursor substances for the formation of UFP

Ultrafine particles (UFP) are a currently much-discussed air quality parameter that is characterized by its high spatial-temporal variability, depending on sources and production processes. Additionally, UFP is suspected of causing independent health effects. Regarding possible reduction measures, an overview of the origin, contributions, formation, and interactions of UFP is important to be able to use UFP as an assessment parameter for air quality. The aim of this study was to create and process a literature survey on the formation of UFP from precursor substances. The focus should be on the formation of UFP by VOCs (of natural and anthropogenic origin).

As part of the research, the source groups “road traffic”, “air traffic”, “shipping”, “wood burning” (in small combustion systems and wild fires), “large combustion systems” and biogenic sources were identified as particularly relevant with regard to the emission of UFP and their precursor substances. The most relevant publications of recent years for each of these source groups were researched and presented.

In the second part of the project, the contributions of these source groups were brought together and compared, on the one hand regarding their emissions of UFP precursor substances and the associated SOA (secondary organic aerosol) formation potential, and on the other hand with regard to their contributions to UFP concentrations. Finally, reduction potentials were compiled for the most important source groups.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	8
Tabellenverzeichnis.....	16
Abkürzungsverzeichnis.....	18
Zusammenfassung.....	22
Summary.....	27
1 Problemstellung und Zielsetzung.....	31
2 Grundlagen und verwendete Bezeichnungen.....	32
3 Literaturrecherche: Konzept.....	34
3.1 Erster Schritt.....	34
3.2 Zweiter Schritt.....	34
3.3 Dritter Schritt.....	36
3.4 Vierter Schritt.....	37
4 Literaturrecherche: Überblick.....	38
5 Grundlagen.....	52
5.1 Aerosoldynamik.....	52
5.2 Größenverteilung.....	53
5.3 Zusammensetzung.....	55
5.4 Volatilitätsklassen.....	57
5.5 Nukleation und atmosphärische Alterung.....	60
5.6 Auswirkungen auf Gesundheit und Klima.....	62
5.7 Wichtige Quellgruppen.....	63
6 Literaturrecherche: Straßenverkehr.....	65
6.1 Überblicksartikel.....	65
6.2 Messungen.....	74
6.3 Modellrechnungen.....	105
7 Literaturrecherche: Weitere mobile Quellen.....	109
7.1 Flugverkehr.....	109
7.2 Schiffsverkehr.....	119
8 Literaturrecherche: Weitere Quellgruppen.....	131
8.1 Holzfeuerung in Kleinf Feuerungsanlagen und Wildfeuer.....	131
8.2 Großfeuerungsanlagen.....	140
8.3 Biogene Quellen.....	146
9 Literaturrecherche: Quellgruppenübergreifende Betrachtung.....	154

9.1	Partikelanzahl-Konzentrationen	154
9.2	Chemische Zusammensetzung und Verursacheranalysen für Feinstaub und UFP.....	163
9.3	Emissionsinventare	175
10	Zusammenführung der Immissionsbeiträge	179
10.1	Gegenüberstellung Immissionsbeiträge: Partikelanzahl.....	179
10.2	Gegenüberstellung Immissionsbeiträge: Masse SOA	185
11	SOA-Bildungspotenziale und „Delayed primary“ Emissionsfaktoren.....	189
11.1	Straßenverkehr	189
11.2	Flugverkehr	192
11.3	Schiffsverkehr.....	194
11.4	Kleinfeuerungsanlagen	195
11.5	Großfeuerungsanlagen	197
12	Zusammenfassung der Minderungspotenziale der wichtigsten Quellgruppen.....	198
13	Quellenverzeichnis	201

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematische Darstellung der Größenverteilung atmosphärischer Feinstaub-Partikel: Anzahlkonzentration ($dN/d\log D_p$, Partikelzahl pro Kubikmillimeter), Oberflächenkonzentration ($dS/d\log D_p$, Teilchenoberfläche pro Kubikmillimeter) und Masse ($dM/d\log D_p$, Partikelmasse pro Kubikmillimeter).....	54
Abbildung 2:	Beispiele gemessener Partikelanzahlverteilungen in Nanjing, China, im Winter 2015.....	55
Abbildung 3:	Ansätze zur Messung kohlenstoffhaltiger Komponenten von Partikeln nach EPA (2012)	56
Abbildung 4:	Jährliche durchschnittliche relative chemische Zusammensetzung von non-refractory (NR, nicht hitzebeständig) $PM_{1.0}$ in europäischen Hintergrundstationen .	57
Abbildung 5:	Zweidimensionales Volatility Basis Set: Oben: Volatilität (logarithmisch, x-Achse) und Oxidationszustand (OS_C , y-Achse) für wichtige organische Stoffe in der Atmosphäre.....	58
Abbildung 6:	Schematische Beschreibung von Emissionen und ihrer Alterung in der Atmosphäre in Abstand von ihrer Quelle.....	59
Abbildung 7:	Beispiele für gemessene Größenverteilungen an Tagen mit Partikelneubildungsereignissen in Egbert, Kanada	61
Abbildung 8:	Überblick über kohlenstoffhaltige Substanzen von EC bis NMVOC; Bildquelle: (Bessagnet et al., 2022)	68
Abbildung 9:	Emissionsfaktoren in g/kg Kraftstoff für BC, POA, SOA (nach 5 Stunden Altern) für Dieselmotoren unter unterschiedlichen Betriebszuständen und mit unterschiedlichen Nachbehandlungssystemen	69
Abbildung 10:	UFP aus dem Straßenverkehr	70
Abbildung 11:	Aerosolinstrumente (Messtechniken) und die physikalisch-chemischen Eigenschaften, die sie messen. Das Zeichen für „Uhr“ steht für die Möglichkeit zu zeitaufgelösten Messungen, das Zeichen „▲“ für die Möglichkeit zu größen aufgelösten Messungen	72
Abbildung 12:	Vorgeschlagener Messaufbau für TPN und SPN; gestrichelte Kästen: optionale Teile; grün: Teilchenzähler/Detektoren; Temperatur des Catalytic Strippers (CS (Thermodenuder), rot): 300°; PNC: Particle Number Counter; PND: Particle Number Diluter; PSD: Particle Size Distribution Instrument	74
Abbildung 13:	Emissionsfaktoren (BC, POA, PM) bzw. Produktionsfaktoren (SOA) für Euro-5-DPF-Diesel- und Benzin Pkw	76

Abbildung 14:	Straßenrandmessungen in zwei verschiedenen Umgebungen: semiurban (durchgezogene Linien, Geschwindigkeitsbegrenzung 80 km/h) und Straßenschlucht (gestrichelte Linien, Geschwindigkeit Höchstgeschwindigkeit 40 km/h)78
Abbildung 15:	Während des on-road-Versuchs gemessene NCA-Anzahlkonzentrationen79
Abbildung 16:	Emissions- und SOA-Produktionsdaten aus Photooxidationsexperimenten mit verdünntem Benzin-Fahrzeugabgas für verschiedene Fahrzeugklassen80
Abbildung 17:	NMOG-Zusammensetzung und prognostizierte SOA-Bildung für verschiedene Fahrzeugklassen81
Abbildung 18:	Flottenmittlere PN-Emissionsfaktoren für feste und volatile Partikel über verschiedene Messkampagnen in den Jahren 2013 bis 2015 im Sommer (>20°C Umgebungstemperatur) und im Winter (<0°C Umgebungstemperatur) an einer verkehrsbeeinflussten Messstelle in Toronto82
Abbildung 19:	Ohne Thermodenuder gemessene Partikelgrößenverteilungen für drei Kategorien nichtflüchtiger Partikelfractionen (NVPF) und zugehörige mittlere Schadstoff-Emissionsfaktoren für Abgasfahnen differenziert nach Außentemperatur (unter und über 10 °C). Fehlerbalken zeigen ein Konfidenzintervall von 95 % an.83
Abbildung 20:	Vergleich der Partikelbildung in Umgebungsluft und Kammer85
Abbildung 21:	Verbindung von UFPs und Fahrzeugabgasen86
Abbildung 22:	Emissionsfaktoren für die Partikelanzahl frischer emittierter Partikel (delayed primary)88
Abbildung 23:	Zeitreihen der gealterten organischen Aerosol- und gesamten frischen Aerosolmassenkonzentrationen, bezogen auf das Rohabgas89
Abbildung 24:	Aus Laborexperimenten bestimmte SOA-Produktionsfaktoren89
Abbildung 25:	Durchschnittliche IVOC-Emissionen nach Fahrzeugklasse90
Abbildung 26:	Klassifizierung der IVOC-SRA über alle Fahrzeugklassen.....91
Abbildung 27:	Partikelgrößenverteilung (a) Anzahl und (b) Volumen für unterschiedliche Orte der Probenahme (vor dem DOC, nach dem DOC, nach DOC+DPF)92
Abbildung 28:	Auf den Kraftstoff bezogene Gesamtkonzentrationen der IVOCs und SVOCs bei verschiedenen Abgaspartikelgrößen94

Abbildung 29:	Emissionsfaktoren von PN (a), PM (b), BC (c), IVOCs (d) und NMHCs (e) und das IVOC/NMHC-Verhältnis (f) für die sechs getesteten Euro 3–6-Dieselfahrzeuge und den Artemis Urban Kaltstart-Zyklus (UC, weiß) sowie den Artemis Motorway Zyklus (MW, hellgrau).....	96
Abbildung 30:	TEM-Bilder einzelner vom GDI-Fahrzeug emittierter Primärpartikel sowie einzelner in der Kammer nach 3,5-stündiger Einwirkung von Sonnenlicht gebildeter SOA-Partikel	98
Abbildung 31:	Anzahl-EF unterschiedlicher Arten von verbrennungsbedingten Partikeln in den Emissionen des GDI-Fahrzeugs nach Fahrzuständen	99
Abbildung 32:	Emissionsfaktoren für drei Diesel- (D1, D2 und D3) und vier Benzinfahrzeuge (GDI1, GDI2, PFI und GDI3) Euro 5: für BC EFs in mg/km, für organische Verbindungen, PAKs, Sulfat, Ammonium und Nitrat in µg/km	100
Abbildung 33:	HR-Massenspektren und chemische Zusammensetzung: (a) während der ersten 2 und der letzten 2 min der Artemis-Zyklen „Cold Urban“ (links), „Hot Urban“ (Mitte), und „Autobahn“ (rechts) für das Benzin-GDI3-Fahrzeug und (b) während der ersten 2 und letzten 2 Minuten der Artemis-Zyklen „Cold Urban“ (links) und „Autobahn“ (rechts) für das Dieselfahrzeug D3.....	101
Abbildung 34:	Durchschnittlicher Beitrag der verschiedenen PAK-Familien während Artemis-Zyklen für GDI3- (a), PFI- (b) und D3- (c) Fahrzeuge	102
Abbildung 35:	Primäre und gesamte gealterte Partikelmassenkonzentrationen des Abgases gemessen durch (a) SP-AMS, (c) EEPS und (d) HRLPI bei unterschiedlichen Motormodi und Katalysatortemperaturen	104
Abbildung 36:	(a) Modellierte NMOG- und IVOC-Emissionen nach Quelle für die vier Simulationsfälle. (b) Gemessene und modellierte IVOC-Massenkonzentrationen in Pasadena, CA, während der CalNex-Kampagne für die vier Simulationsfälle.....	106
Abbildung 37:	(a) PM1-OA-Komponente, stündlich gemittelte Zeitreihen von gemessenen Daten und Modellausgaben in Pasadena, Kalifornien, während der CalNex Kampagne. (b, c) Tagesgang der gemessenen und modellierten SOA- und POA-Massenkonzentration in Pasadena während der CalNex-Kampagne	108

Abbildung 38:	Tagesgänge (orange: warme Periode, blau: kalte Periode) der Anzahlkonzentrationen in Nukleationsmode, Aitken-Mode und Akkumulationsmode, der Flugbewegungen am Flughafen London Heathrow (LHR), der Globalstrahlung und von eBC...111
Abbildung 39:	Ergebnisse der PMF-Analyse für die Daten der warmen Jahreszeit112
Abbildung 40:	Ergebnisse der PMF-Analyse für die Daten der kalten Jahreszeit113
Abbildung 41:	Mittlere Emissionsindizes (a) und Emissionsindizes aus Einzeltests (b) für primäre organische Nichtmethangase (NMOG), aromatische Gase, primäres organisches Aerosol (POA), Ruß als equivalent black carbon (eBC), sekundäres organisches Aerosol (SOA), Nitrat (NO ₃) und Sulfat (SO ₄). Fehlerbalken entsprechen einem Konfidenzintervall von 95 %. Die OH-Exposition für die dargestellten sekundären Aerosol-Fälle lag im Bereich von (91–113) 10 ⁶ Molekülen/cm ³ h115
Abbildung 42:	Räumliche Verteilung der Anteile der Quellgruppen Kfz-Verkehr des Umlandes, Flugbetrieb und Bodenabfertigung und Hintergrundbelastung für die bodennah berechnete Anzahlkonzentration von Ultrafeinpartikeln117
Abbildung 43:	Der modellierte Beitrag (Halbjahresmittel) von Flugzeugemissionen, Straßenverkehr und Hintergrund zu PNC (in Anzahl pro cm ³) in den Messzeiträumen (Zeitraum 1: August 2017–Januar 2018, Zeitraum 2: März–August 2018)119
Abbildung 44:	Zusammensetzung von Feinstaub (als mg/m ³ im Abgas), gesammelt auf Filtern in verdünntem Zustand (FC) und im heißen Abgas (FH). Gezeigt sind die Auswertungen der Einzelfilter (FC1, FC2, FH1, FH2) und ihre Durchschnittswerte (avr.)121
Abbildung 45:	Ausschnitt der Zeitreihe gemessener Schadstoffkonzentrationen mit neun Abgasfahnen von Schiffen122
Abbildung 46:	Gemittelte chemische PM ₁ -Zusammensetzung für die nach Größen klassifizierten „Typ 1“, „Typ 2“, „Typ 3“-Schiffe, Emittenten mit hohem PN/BC sowie gemittelt über alle Abgasfahnen. Die PM ₁ -Zusammensetzung beinhaltet organische Stoffe (grün), Sulfat (rot) und Ruß (schwarz).....123
Abbildung 47:	Gemittelte größen aufgelöste Partikelanzahl-Emissionsfaktoren im Größenbereich von 6 bis 523 nm für die Schiffstypen 1, 2, 3, für hoch-Emitter von PN und BC sowie gemittelt über alle Abgasfahnen. Fehlerbalken repräsentieren die Variabilität (Standardabweichung) innerhalb der Schiffs-Abgasfahnen für jedes Bin in der Größenverteilung.....123

Abbildung 48:	Schiffsbeitrag zur durchschnittlichen Partikelanzahl (größenverteilt, Durchmesser D_p von 15 bis 200 nm), gemessen mit einem SMPS im Winter ($n = 113$) bzw. im Sommer ($n = 8$). Umgebungshintergrundkonzentrationen wurden jeweils subtrahiert.....	126
Abbildung 49:	Abhängigkeit der EF von der Motorlast für OC, EC/BC, PN (gesamt) und feste PN.....	128
Abbildung 50:	Vergleich der modellierten und der gemessenen Partikelgrößenverteilungen (a) Messung Schiff A_20110912 in Helsinki, (b) Messung Schiff J_20100811Turku (beide Messungen stammen aus den Feldkampagnen im Sommer)	129
Abbildung 51:	Modellierte tägliche Exposition der Bevölkerung ($\#/cm^3 \times$ Anzahl der Personen) in Helsinki und Turku in der Mikroumgebung „Wohnen“ im Winter: (a) Helsinki (basierend auf Messung Schiff A_20110111); (b) Turku (basierend auf Messung Schiff J_20110217)	130
Abbildung 52:	Durchschnittliche Anteile zum gemessenen SOA und Grad des wissenschaftlichen Verständnisses von 22 einzelnen NMOGs und zwei zusammengefassten NMOG-Kategorien.....	132
Abbildung 53:	PM _{2,5} -Emissionen (EC und OC) in Tonnen für Europa 2005 für die SNAP-Quellsektoren	134
Abbildung 54:	Änderungen der OA-Masse und -Zusammensetzung als Funktion der Alterungszeit unter der Annahme eines atmosphärischen [OH] von $1,5 \times 10^6$ molec/cm ³	136
Abbildung 55:	Emissionsfaktoren (EF) der zehn häufigsten PAKs nach Masse, gemessen (a) in der Partikelphase (Filterproben) und (b) in der Gasphase bei der Verbrennung von fünf verschiedenen Biomasse-Brennstoffen	137
Abbildung 56:	Modellierte tagesgemittelte bodennahe OA-Konzentrationen verursacht durch Waldbrände (a) und relativer Beitrag von VOCs (%) zu OA durch Waldbrände (b) im Sommer 2007 (Simulation Multistep-with VOC)	139
Abbildung 57:	Zeitreihe von (a) organischer Aerosolkonzentration; (b) CO-Konzentration; (c) Verhältnis der Differenz der organischen Aerosolkonzentration zum Hintergrund zur Differenz der CO-Konzentration zum Hintergrund auf Höhe der Mittellinie der Abgasfahne für den Basisfall	140
Abbildung 58:	Mit ELPI und SMPS gemessene Partikelgrößenverteilungen aus dem Rauchgas im Schornstein für die Betriebsbedingungen „FGD+FF on“ und „FGD+FF off“	142

Abbildung 59:	Helikoptermessungen der Konzentrationen von SO ₂ (ppb, blaue Linien) und CO ₂ (ppm, schwarze Linien), linke Achsen, sowie Partikelanzahl (gesamt, 1/cm ³ , rote Linien), rechten Achsen, jeweils in Abhängigkeit vom Alter der Abgasfahne.....	143
Abbildung 60:	Aerosolgrößenverteilungen gemessen ca. 1 Stunde in Windrichtung von Kohlekraftwerken)	145
Abbildung 61:	Räumliche Verteilung von Aitken-Mode-Partikeln aus Emissionen von Verbrennungskraftwerken in Deutschland modelliert mit COSMO-ART modelliert unter Verwendung der Y2000-AeroCom-Emissionen (rechtes Bild) und unter Verwendung von aus den Messflügen über Deutschland abgeleiteten UFP-Emissionen (linkes Bild) für südöstliche Winde	146
Abbildung 62:	Räumliche Verteilung der über den Zeitraum 2000–2019 gemittelten Emissionen für (a) Isopren, (b) Summe der Monoterpene, (c) Methanol, (d) Summe der Sesquiterpene, (e) Aceton und (f) Ethen im CAMS-GLOB-BIOv3.1-Datensatz.	148
Abbildung 63:	Isopren-Emissionen 2016 über Europa, Version CAMS-GLOB-BIO.v3.1	149
Abbildung 64:	Die Bedeutung von Vorläuferdämpfen für das Aerosolwachstum bei verschiedenen Größen	150
Abbildung 65:	Vergleich der simulierten vertikalen Profile der Aerosolanzahlkonzentration mit Flugzeugmessungen.....	152
Abbildung 66:	Mittlere modellierte Größenverteilungen der Aerosolanzahl und Partikelbildungsraten (new particle formation rate, NPF rate) als Funktion der Höhe über Grund (above ground level, AGL)	153
Abbildung 67:	Beteiligte Partner und Messstandorte des GUAN-Netzwerks. Farbkodierung der Messorte: Alpen (hellblau), ländlicher Hintergrund (grün), städtischer Hintergrund (gelb), Verkehr (rot).....	155
Abbildung 68:	Median der gemessenen Anzahl-Größenverteilung für fünf Stationskategorien 2009 bis 2014 der 17 GUAN-Messstationen	157
Abbildung 69:	Langzeit-Änderungsindex der gemessenen Parameter an regionalen Hintergrund- und Bergstationsstandorten und Gesamtemissionen in Deutschland	158
Abbildung 70:	Mittlere gemessene Tagesgänge der durch den Straßenverkehr bedingten lokalen Zusatzbelastung der eBC-Massenkonzentration (a) sowie für zwei Partikel-Größenklassen (b, c) 2010 bis 2018 in Leipzig.....	159

Abbildung 71:	Monatlich gemittelte PNCs nach Größenklassen (graue Kreuze) und die entsprechenden Trendergebnisse nach verschiedenen statistischen Ansätzen. Links: Rohdaten, rechts: Dispersionsnormalisierte PNCs160
Abbildung 72:	Tagesgänge der PNC (particle number count)-Konzentrationen der Größenklasse von 11–20 nm für verschiedene Jahreszeiten. Durchgezogene Linien stehen für die Rohdaten (unkorrigierte PNCs) und gestrichelte Linien für die dispersionsnormalisierten PNCs.....161
Abbildung 73:	Zeitreihen (2009-2015) verschiedener Luftschadstoffe an vier Messstellen in UK;163
Abbildung 74:	Zusammensetzung der wichtigsten chemischen Komponenten von PM _{2.5} , gesammelt während Winterkampagnen in London (North Kensington), Peking und Delhi165
Abbildung 75:	Quellbeiträge 2012 zu PM _{2.5} in North Kensington (%), abgeleitet aus einem chemischen Massenbilanzmodell166
Abbildung 76:	Absolute und prozentuale Beiträge verschiedener Quellgruppen zur PM ₁₀ - und PM _{2,5} -Konzentration an der Messstelle Stuttgart Bad Cannstatt für das Jahr 2021 auf Basis der Positivmatrix-Faktorisierung (PMF)167
Abbildung 77:	Jahresgang der gemessenen SOC (Secondary Organic Carbon) - Konzentrationen von November 2014 bis Dezember 2015 an einer vorstädtischen Hintergrundstation 25 km südlich des Stadtzentrums von Paris, Quellzuordnung mit der SOA-Tracer-Methode168
Abbildung 78:	Zeitreihe von (a) der chemischen Zusammensetzung der Partikel PM _{1.0} , (b) dem entsprechenden Massenanteil; (c) durchschnittlicher Beitrag der chemischen Komponenten....169
Abbildung 79:	Variation nach Jahreszeiten von PM _{1.0} (a) absolute Massenkonzentration und (b) Massenanteil.....170
Abbildung 80:	Jährliche durchschnittliche relative chemische Zusammensetzung von non-refractory (NR, nicht hitzebeständig) PM _{1.0} in europäischen Hintergrundstationen.171
Abbildung 81:	Ergebnisse der OA-Quellzuordnung mittels PMF-Analyse: Absolute und relative Beiträge der PMF-Faktoren nach Jahreszeiten172
Abbildung 82:	(a) Modellierte PM _{2.5} und (b) PM _{0.1} Tagesmittelwerte (µgm ⁻³) während einer Periode hoher Feinstaubwerte im Sommer 2010. Der Maßstab wurde jeweils gewählt, um alle Bereiche hervorzuheben174

Abbildung 83:	Entwicklung der NMVOC-Emissionen von 2005-2020 in Deutschland (in kt/a) gemäß Emissionsberichterstattung 2022	176
Abbildung 84:	NMVOC-Emissionen des Verkehrs von 2005-2020 in Deutschland (in kt/a) gemäß Emissionsberichterstattung 2022	177
Abbildung 85:	Zeitreihe der globalen jährlichen Emissionen von NO _x CO, SO ₂ , NMVOC, NH ₃ , BC und OC für alle Sektoren und Kraftstoffarten: Emissionen des CEDS (Community Emission Data System) Inventars im Vergleich mit EDGAR v4.3.2 und ECLIPSE v5a. Alle Bestände inklusive internationaler Schifffahrt, jedoch ohne Flugzeugemissionen	178
Abbildung 86:	Gegenüberstellung der Mittelwerte der Partikelanzahlkonzentrationen aus langjährigen Messungen, siehe auch Abschnitt 9.1.....	180
Abbildung 87:	Gegenüberstellung der Mittelwerte der Partikelanzahlkonzentrationen aus Messkampagnen in Quellnähe; siehe auch jeweilige Kapitel zur Literaturrecherche	183
Abbildung 88:	Der modellierte Beitrag (Halbjahresmittel) von Flugzeugemissionen, Straßenverkehr und Hintergrund zu PNC (in Anzahl pro cm ³) am Flughafen Schiphol in den Messzeiträumen (Zeitraum 1: (August 2017–Januar 2018, Zeitraum 2: (März–August 2018)	184
Abbildung 89:	Gegenüberstellung der Mittelwerte des im Feinstaub (Partikelfractionen nicht identisch, siehe Beschriftung) gemessenen SOA während verschiedener Messkampagnen; siehe auch jeweilige Kapitel zur Literaturrecherche	186
Abbildung 90:	Zusammenstellung kraftstoffbezogener SOA-Bildungspotenziale für Pkw; siehe auch Beschreibungen in Abschnitt 6.2.....	190
Abbildung 91:	Mittlere Emissionsindizes (a) und Emissionsindizes aus Einzeltests (b) für primäre organische Nichtmethangase (NMOG), aromatische Gase, primäres organisches Aerosol (POA), Ruß als equivalent black carbon (eBC), sekundäres organisches Aerosol (SOA), Nitrat (NO ₃) und Sulfat (SO ₄).....	193

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Liste der im Rahmen der Literaturrecherche gefundenen Veröffentlichungen, sortiert nach Erscheinungsjahr, angegeben sind weiterhin Autoren, Zeitschrift und Titel39
Tabelle 2:	Beispiele für räumliche Skalen bei der Modellierung von Aerosolen und jeweils relevante Prozesse nach Kumar et al. (2011): s: sehr wichtig, w: wichtig, n: nicht wichtig53
Tabelle 3:	Schätzungen für Kraftstoffverbrauch und UFP-Emissionsfaktoren118
Tabelle 4:	Beitrag des Schiffsverkehrs zur Partikelanzahlkonzentration am Küstenmessplatz Falsterbo im Winter, gemessen mit CPC und SMPS, angegeben sind die Hintergrundkonzentrationen, die Zusatzbelastung (Median) durch die Abgasfahne eines Schiffes (Plume), der mittlere Beitrag des Schiffsverkehrs an Tagen mit Wind aus Richtung des Schifffahrtsweges, der mittlere Beitrag des Schiffsverkehrs für alle Tage des Winters sowie die Anzahl der ausgewerteten Plumes.....125
Tabelle 5:	Beitrag des Schiffsverkehrs zur Partikelanzahlkonzentration am Küstenmessplatz Falsterbo im Sommer, gemessen mit CPC und SMPS, angegeben sind die Hintergrundkonzentrationen, die Zusatzbelastung (Median) durch die Abgasfahne eines Schiffes (Plume), der mittlere Beitrag des Schiffsverkehrs an Tagen mit Wind aus Richtung des Schifffahrtsweges, der mittlere Beitrag des Schiffsverkehrs für alle Tage des Sommers sowie die Anzahl der ausgewerteten Plumes.....125
Tabelle 6:	OC-, EC- und PN-Basisemissionsfaktoren, Standardabweichung (und Anzahl der Einzelwerte in Klammern). OC und EC beziehen sich auf 50 % Motorlast, während sich PN (gesamt und nichtflüchtig) 75 % Motorlast beziehen127
Tabelle 7:	Emissionsfaktoren von OC gesamt und PAKs in der Partikelphase sowie von PAKs in der Gasphase bei Verbrennung von Biomasse für fünf verschiedene Brennstoffe138
Tabelle 8:	Rauchgaskonzentrationen für die gemessenen Spurengase, die Partikelanzahl (N_{tot}) und für Staub im Schornstein. Durchschnittswerte und Standardabweichung werden jeweils für aus- und eingeschaltete Rauchgasreinigung (FGD+FF off und FGD+FF on) ausgewiesen142
Tabelle 9:	Mittelwerte 2009-2014 der Partikelanzahl-Konzentrationen an den 17 ausgewerteten GUAN-Standorten nach Stationskategorie, basierend auf stündlichen Werten.....156
Tabelle 10:	Schätzungen für Kraftstoffverbrauch und PN (gesamt)-Emissionsindizes (EI).....192

Tabelle 11:	Biomasseverbrennung in Kleinfeuerungsanlagen: Emissionsfaktoren für Kondensate.....	196
Tabelle 12:	Mit Anteil am EEE der Biomasseverbrennung gewichtet gemittelter EF-Kondensate in g/GJ.....	197

Abkürzungsverzeichnis

AIS	Automated Identification System
AMS	Aerosol Massenspektrometer
AP	Arbeitspaket
APAH	Amino-PAKs
Apiflame	Analysis and Prediction of the Impact of Fires on Air Quality Modeling
BC	Black Carbon
BrC	Brown Carbon
BVOC	biogene VOC-Emissionen
C	Kohlenstoff
CAEP	Committee on Aviation Environmental Protection
CAMS	Copernicus Atmosphere Monitoring Service
CCI	Climate change initiative
CLM	Community land model
CLRTAP	Convention on long-range transboundary air pollution
CMAQ	Community Multiscale Air Quality
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO₂	Kohlenstoffdioxid
CPC	Condensation Particle Counter
c-ToF-AMS	compact time-of-flight aerosol mass spectrometer
DEFRA	Department for Environment, Food and Rural Affairs
DMS	differential mobility spectrometer
DOC	Diesel-Oxidationskatalysatoren
DPF	Diesel-Partikelfilter
eBC	equivalent black carbon
EC	elemental carbon (elementarer Kohlenstoff)
EEDB	(Aircraft) Engine Emissions Data Base
EEE	Endenergieeinsatz
EEPS	engine exhaust particle sizer
EF	Emissionsfaktor
EI	Emissionsindex
ELPI	Electrical Low Pressure Impactor
ELVOC	extremely low volatile organic carbons
EMEP	European Monitoring and Evaluation Programme
EPA	Environmental Protection Agency
ESP	electrostatic precipitator
EUCAARI	European Integrated project on Aerosol, Cloud, Climate, and Air Quality Interactions

EURAD	EUROpean Air Pollution Dispersion
FGD	flue-gas desulfurization, halbtrockene Entschwefelung
FIREX	Fire Influence on Regional and Global Environments Experiment
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GDI	Gasoline Direct Injection
H	Wasserstoff
HALO	High altitude long range aircraft
HO₂	Hydroperoxyl-Radikal
HONO	salpetrige Säure
HRLPI	high-resolution low-pressure impactor
HR-ToF-AMS	high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer
I/S/L-VOC	intermediate/semi/low-volatiliy organic compounds
ICAO	International Civil Aviation Organization
KW	Kohlenwasserstoffe
LASAT	Lagrange-Simulation von Aerosol-Transport
LEV	Low-emission vehicle
LNG	Liquefied Natural Gas
LTO	landing take-off
MAAP	multiangle absorption photometer
MADE	Modal Aerosol Dynamics model for Europe
MAFOR	Multicomponent Aerosol FORMation model
MEGAN	Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature
MPAH	PAKs mit Methylgruppen
MSCW	Meteorological Synthesizing Centre-West
Mw	Artemis Motorway Cycle
NCA	Nanocluster-Aerosol
NECA	nitrogen emission control area
NEFZ	Neuer Europäischer Fahrzyklus
NH₃	Ammoniak
NMHC	non-methane hydrocarbons, Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe
NMOGs	non-methane organic gases
NMVOC	Non-methane Volatile Organic Compounds
NO₂	Stickstoffdioxid
NOX	Stickstoffoxid
NPAH	Nitro-PAKs
NPF	new particle formation
NVPF	non-volatile particle fraction
nvPM	nicht-volatile Partikelmasse
nvPN	nicht-volatile Partikelanzahl

OA	organic aerosol
OC	organic carbon
OH	Hydroxyl-Radikal
OM	organic material
OPAH	oxidierte PAKs
PAH	polycyclic aromatic hydrocarbon
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PAM	potential aerosol mass
PFI	port fuel injection, Saugrohreinspritzung
PM	particulate matter
PM_{1,0}	Feinstaub, Partikel < 1 µm
PM_{2,5}	Feinstaub, Partikel < 2,5 µm
PMF	positive matrix factorization
PN	particle number
POA	primäres organisches Aerosol
p-PAH	particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons
ppb(v)	parts per billion (Volumenmischungsverhältnis)
ppm(v)	parts per million (Volumenmischungsverhältnis)
PSM	particle size magnifier
PTR-ToF-MS	proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometer
ReFoPlan	Ressortforschungsplan
RoRo	roll-on/roll-off
SCR	selective catalytic reduction
SECA	sulfur emission control area
SFOC	specific fuel oil consumption
SIA	secondary inorganic aerosol
SMPS	scanning mobility particle sizer
SOA	sekundäres organisches Aerosol
SOX	Schwefeloxide
SP-AMS	soot particle aerosol mass spectrometer
SPECIATE	U.S. EPA repository of VOCs PM speciation profiles of air pollution sources
SPN	solid particle number
SRA	single-ring aromatics
SULEV	super ultra low-emission vehicle
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
THC	total hydrocarbons
TPN	total particle number
UFP	Ultrafeinpartikel, Partikel im Größenbereich bis 100 nm
ULEV	ultra low-emission vehicle

ULVOC	ultra low volatile organic carbon
UnSubPAH	nicht substituierte PAKs
US-EPA	United States Environmental Protection Agency
UV	ultraviolett
VBA	volatility basis set
VOC	volatile organic compounds
WLTC	Worldwide Harmonized Light Vehicles Cycle

Zusammenfassung

Für die klassischen gasförmigen Luftschadstoffe, wie zum Beispiel NO_2 , und für Feinstaub (Teilchen mit einem dynamischen Durchmesser $< 10 \mu\text{m}$), sind Quellen, Ausbreitungsprozesse und Senken vergleichsweise gut verstanden. Sie sind im Rahmen der Luftqualitätsrichtlinien reglementiert, Minderungsmaßnahmen für die Emissionen zeigen auch auf Seiten der Luftqualität Wirkung.

Für ultrafeine Partikel (UFP), also sehr kleine Partikel im Größenbereich zwischen 1 nm und 100 nm, ist der Wissensstand geringer, sie rücken als Luftqualitätsparameter jedoch immer mehr in den Fokus. Statt der Partikelmasse wird in diesem Größenbereich häufig die Partikelanzahl (PN) als Maß angegeben. UFP sind im Rahmen der Luftqualitätsüberwachung immissionsseitig bisher nicht gesetzlich geregelt, stehen jedoch im Verdacht, eigenständige gesundheitliche Wirkungen zu verursachen.

UFP zeichnen sie sich durch eine hohe räumliche wie zeitliche Variabilität aus, die deutlich höher ist als die der größeren Feinstaub Partikel. Diese Variabilität ist eine Folge der Kurzlebigkeit: UFP-Partikel verschwinden entweder schnell durch Verdampfen oder Deposition, oder sie wachsen in den Feinstaub-Größenbereich hinein. Die räumliche Verteilung der UFP-Immissionsbelastungen ist damit stärker als bei anderen Luftschadstoffen abhängig von Quellen und Entstehungsprozessen.

Somit ist die Beantwortung der Fragen und auch die Zusammenstellung des Wissens nach der Herkunft, Verteilung, Exposition und Wirkung des hoch dynamischen und ubiquitären Luftschadstoffes eine grundlegende Aufgabe, auch um mögliche Minderungsmaßnahmen ableiten zu können.

Zum einen sind UFP ein Indikator für Schadstoffe aus Verbrennungsprozessen, insbesondere auch einer direkten UFP-Emission, zum anderen belegen Studien eine sekundäre zumeist photochemische Bildung über Vorläufersubstanzen. Diese sekundäre UFP-Bildung kann dabei generell durch sehr verschiedene Prozesse (z.B. Kondensation, Koagulation) und Nukleation gasförmiger Komponenten (VOCs, NH_3 , Schwefelsäure etc.) ausgelöst werden. Im Vordergrund steht hier eine photochemische Bildung.

Gerade im Hinblick auf mögliche Minderungsmaßnahmen ist eine Übersichtsdarstellung zu Herkunft, Anteilen, Entstehung und Zusammenhängen von UFP von Bedeutung, um UFP als Beurteilungsparameter zur Luftqualität verwenden zu können.

Ziel dieser Studie war es, eine Literaturstudie zum Thema Bildung von UFP aus Vorläufersubstanzen zu erstellen und aufzuarbeiten. Dabei sollte der Schwerpunkt auf die Entstehung von UFP durch VOCs (natürlich und anthropogen) gelegt werden.

Die Literaturrecherche wurde in mehreren Schritten durchgeführt, die in Kapitel 3 beschrieben werden. Das Ergebnis der Suche war eine Liste aus 121 Veröffentlichungen, die in einer Tabelle nach Zeitschrift, Jahr der Veröffentlichung und Autoren, aber auch inhaltlichen Stichpunkten wie Quellgruppe, Mess- oder Modellierungsort und Zeitraum etc. zusammengefasst wurden, siehe Kapitel 4.

In Kapitel 5 gibt einen allgemeinen Überblick über spezifische Eigenschaften und das Verhalten von UFP in der Atmosphäre wie Dynamik, Größenverteilung und Zusammensetzung, es wird das „Schicksal“ von UFP in der Atmosphäre von der Entstehung (Emission, Nukleation) bis zur Alterung beschrieben. Auch das Konzept der Volatilitätsklassen und ihre Bedeutung für die SOA (sekundäres organisches Aerosol) – Bildung wird hier erläutert: Kohlenwasserstoffe sehr geringer Volatilität werden vornehmlich in der Partikelphase als POA (primäres organisches

Aerosol) emittiert, mit zunehmender Volatilität der emittierten Substanzen verschiebt sich die Aufteilung zwischen Partikel- und Gasphase in Richtung Gasphase. Um dies in Emissionsinventaren oder Modellen berücksichtigen zu können, werden VOC-Emissionen in Volatilitätsklassen zusammengefasst.

In Kapitel 5 werden weiterhin kurz die Auswirkungen von UFP auf Gesundheit und Klima zusammengefasst und die wichtigsten Quellgruppen vorgestellt. Als solche wurden der Straßenverkehr sowie der Flug- und der Schiffsverkehr, die Holz- und Biomasseverbrennung in Kleinf Feuerungsanlagen zur Gebäudeheizung, aber auch bei Wildfeuern, Großfeuerungsanlagen sowie biogene Emissionen identifiziert.

Im Rahmen der vorliegenden Studie konnten nicht alle 121 gefundenen Veröffentlichungen im Detail ausgewertet und vorgestellt werden. Es wurde daher für jede Quellgruppe eine Auswahl der relevantesten Veröffentlichungen getroffen, dabei wurden Kriterien berücksichtigt wie Jahr der Publikation, Bezug zum Thema und Qualität der Arbeit. Ältere Publikationen wurden berücksichtigt, wenn dort relevante Konzepte eingeführt wurden, die in späteren Veröffentlichungen aufgegriffen wurden. In den Kapiteln 6 bis 8 werden die ausgewählten Publikationen einzeln vorgestellt: Für den Straßenverkehr, dort ist der Forschungsstand am besten, werden in Kapitel 6 17 Paper vorgestellt, darunter Überblicksartikel sowie Paper zu Messungen und zu Modellrechnungen. In Kapitel 7 werden jeweils 5 Veröffentlichungen zum Flug- und zum Schiffsverkehr vorgestellt. Kapitel 8 enthält mit 7 Publikationen zur Holzfeuerung, 5 Publikationen zu Großfeuerungsanlagen und 3 Publikationen zu biogenen Quellen alle übrigen Quellgruppen. In Kapitel 9 werden weitere 9 Paper vorgestellt, in denen UFP quellgruppenübergreifend betrachtet wird.

Kapitel 9 schließt die im Rahmen dieser Studie durchgeführte Literaturrecherche ab. Im Anschluss daran werden in Kapitel 10 und 11 die Ergebnisse dieser Recherche zusammengeführt und verglichen.

In Kapitel 10 werden die Immissionsbeiträge der wichtigsten Quellgruppen zur Partikelanzahl (PN) und zu SOA verglichen, d.h. die Beiträge, die im Bereich der Luftreinhalte relevant sind, also auf Menschen und ihre direkte Umwelt einwirken. PN (gesamt) schließt feste und volatile Teilchen ein. In Kapitel 11 werden die SOA-Bildungspotenziale und Emissionsfaktoren für PN verglichen.

Minderungspotenziale für PN bzw. für SOA sind für die Quellgruppen besonders hoch, die einerseits hohe Beiträge zur Immissionsbelastung liefern, und bei denen andererseits technische Maßnahmen zur Minderung der Emissionsfaktoren der Partikel selbst bzw. ihrer Vorläufersubstanzen möglich sind.

Nicht alle Emissionen organischer Gase tragen in gleicher Weise zur SOA-Bildung bei, es ist daher wichtig, die Emissionen differenziert zu betrachten. Weiterhin sind die Zusammenhänge zwischen der Emission von SOA-Vorläufersubstanzen, der SOA-Bildung und der Bildung von Nukleationsteilchen nicht immer linear. Auch dies kann die Minderungspotenziale beeinflussen.

In Kapitel 12 werden folgende Punkte zusammengefasst:

Immissionsseitige Betrachtung: Welche Konzentrationen wurden gemessen?

- ▶ Bei langjährigen Messreihen wurden mittlere Werte für die PN (gesamt) – Konzentration zwischen ca. 3.500 #/cm³ (regionaler Hintergrund) und ca. 30.000 #/cm³ (straßennah) gemessen.
- ▶ Zumindest bis zum Jahr 2018 wurden überall negative Trends (d.h. Reduktionen) gemessen.

- ▶ Der SOA-Beitrag zum Feinstaub lag bei den europäischen Messungen zwischen knapp 3 und 3,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Immissionsseitige Betrachtung: Welche Quellgruppen sind wichtig?

- ▶ Zur Partikelanzahl an bodennahen Messstationen in Deutschland gesamt trug ganzjährig der *Straßenverkehr* am meisten bei.
- ▶ Im Winter dominierten Beiträge zu SOA aus der Biomasseverbrennung in *Kleinfeuerungsanlagen*.
- ▶ In der Nähe von *Flughäfen, Häfen und Schifffahrtslinien* lieferten auch der Flug- und der Schiffsverkehr signifikante Beiträge zur Partikelanzahlkonzentration.
- ▶ PN-Emissionen aus *Großfeuerungsanlagen* tragen aufgrund hoher Schornsteine in der Regel nicht zur lokalen Zusatzbelastung an Messstationen in Bodennähe bei, sondern sind nach starker Verdünnung und Vermischung Teil der Hintergrundkonzentration.

Wie wichtig sind die volatilen Partikel?

- ▶ Der *Straßenverkehr* trägt sowohl in Form von direkt emittierten festen Primärpartikeln als auch über sekundär in der Atmosphäre gebildete volatile Partikel zur PN-Konzentration bei. In Abgasfahnen vorbeifahrender Autos haben Wang et al. (2017) einen Anteil volatiler Partikel an PN gesamt bis zu über 90% gemessen.
- ▶ Insbesondere im Zusammenhang mit *Kleinfeuerungsanlagen* stehen häufig Kondensate im Fokus der Diskussion. Diese sind im heißen Abgas gasförmig, gehen bei Abkühlung jedoch ohne weitere chemische Umwandlung in die Aerosolphase über und gehören damit zu den POA (primary organic aerosol) -Emissionen. Van der Gon et al. (2015) fanden für Kleinfeuerungsanlagen bei Berücksichtigung der Kondensate um bis zu einem Faktor fünf höhere $\text{PM}_{2,5}$ -Emissionsfaktoren als ohne Berücksichtigung der Kondensate. Durch die Alterung bildet sich zusätzlich SOA: Bei Kammermessungen fanden Bruns et al. (2016) im verdünnten und gealterten Abgas von Kleinfeuerungsanlagen bei der Verbrennung von Holz drei- bis siebenmal mehr SOA als POA.
- ▶ Für die *Flugzeugemissionen* am Züricher Flughafen fanden Kılıç et al. (2018) einen SOA-Anteil am gesamten sekundären Aerosol (SA) von über 90%.
- ▶ Eine ähnliche Größenordnung gilt für den *Schiffsverkehr*, nach (Grigoriadis et al., 2021) liegt kurz nach der Emission der Anteil der emittierten volatilen PN-Emissionen des Schiffsverkehrs bei über 80% der gesamt-PN-Emissionen des Schiffsverkehrs.

Emissionsseitige Betrachtung: Welche organischen Gase sind als SOA-Vorläufer besonders relevant?

- ▶ Organische Gase wirken umso stärker als SOA-Vorläufer, je weniger volatil sie unter atmosphärischen Bedingungen sind. Hier ist das zweidimensionale Volatility Basis Set (erste Dimension: Volatilität, zweite Dimension: Oxidierungszustand) als Differenzierung für VOC-Emissionen etabliert (Donahue et al., 2012). Im Bereich der gasförmigen Emissionen wirken insbesondere die IVOCs (intermediate volatile organic carbons) und die SVOCs (semi volatile organic carbons) als SOA-Vorläufersubstanzen.
- ▶ Zur Entstehung volatiler Partikel und zur Bildung von SOA führt weiterhin die Emission von zunächst volatilen Aromaten und anderen zyklischen Kohlenwasserstoffen. Durch Oxidation

wird die Ringstruktur aufgebrochen, als Reaktionsprodukte entstehen dabei Substanzen von deutlich geringerer Volatilität.

- ▶ Kondensate und „delayed primary“-PN zählen zum POA, weil sie nur durch Abkühlung und ohne chemische Umwandlung aus der Gasphase in die Aerosolphase übergehen. Minderungsmaßnahmen sollten sich auf das gesamte organische Aerosol in der Atmosphäre beziehen, also POA und SOA betreffen.

Emissionsseitige Betrachtung: Wo gibt es Minderungspotenziale bei den relevanten Quellgruppen?

- ▶ Beim *Straßenverkehr* wurden durch technische Maßnahmen wie Katalysatoren und Filter in der Vergangenheit (Euro 5) bereits deutliche Minderungen (~90%) hinsichtlich der Emissionen von PN (gesamt) wie auch von SOA-Vorläufersubstanzen erzielt (Zeraati-Rezaei et al., 2019). Es ist zu erwarten, dass die Euronormstufen 6 und 7 zu weiteren Minderungen führen.
- ▶ Die Emissionsfaktoren für SOA-Vorläufersubstanzen beim *Flug- und beim Schiffsverkehr* liegen in der Größenordnung der Emissionsfaktoren des Straßenverkehrs vor der Einführung von Minderungsmaßnahmen. Für PN (gesamt) liegen diese beim Flugverkehr aufgrund der hohen Temperaturen in den Triebwerken etwas höher. Es sind daher hohe Minderungspotenziale vorhanden. Technische Maßnahmen sind jedoch noch nicht so ausgereift wie beim Straßenverkehr.
- ▶ Bei *Kleinf Feuerungsanlagen* ist das maximale Minderungspotenzial für die Emissionen von Kondensaten durch den Ersatz traditioneller handbeschickter Öfen durch moderne automatisch beschickte Anlagen hoch (ca. 80%). Im Rahmen der Literaturrecherche wurde nicht gefunden, ob (wie beim Straßenverkehr der Fall) durch solche Maßnahmen auch Reduktionen der Emissionen gasförmiger SOA-Vorläufer erzielt werden können.
- ▶ Mehr als zwei Drittel des Kohleeinsatzes in *Großfeuerungsanlagen* findet in Kraftwerken im Energiesektor statt, weniger als ein Drittel in stationären Feuerungsanlagen der Industrie. Durch den Kohleausstieg sind daher Minderungen der PN-Emissionen aus Kohlekraftwerken um ca. zwei Drittel zu erwarten. Bei vermehrtem Einsatz von Gaskraftwerken ist zu berücksichtigen, dass diese auch Primärpartikel im UFP-Bereich emittieren.

Führt eine Reduktion der SOA-Vorläufersubstanzen immer zu einer Minderung der PN-Konzentrationen?

Die Zusammenhänge zwischen der Emission von SOA-Vorläufersubstanzen, der SOA-Bildung und der Bildung von Nukleationsteilchen sind nicht linear. Die rückläufigen Trends der gemessenen PN-Konzentrationen zeigen, dass in der Vergangenheit Minderungen der primären PN-Emissionen und der SOA-Vorläufersubstanzen auch immissionsseitig Wirkung zeigten. Teilweise sanken die PN-Konzentrationen sogar stärker als die Vorläufersubstanzen. Dies muss jedoch nicht immer so sein, wie Anstiege der PN-Messungen z.B. von Chen et al. (2022) in den letzten Jahren zeigen. Mögliche Gründe dafür sind:

- ▶ Ganz allgemein hängen Schadstoffkonzentrationen nicht nur von den entsprechenden Emissionen, sondern auch von meteorologischen Größen wie Windgeschwindigkeit oder Mischungsschichthöhe ab. Chen et al. (2022) konnten die Anstiege ihrer PN-Messungen teilweise durch einen abnehmenden Trend der Mischungsschichthöhe seit 2015 erklären. Auch für um diesen Effekt korrigierte Daten blieb jedoch ein zunehmender Trend insbesondere der Nukleationsteilchen seit 2018 übrig.

- ▶ Eine „sauberere“ Atmosphäre kann zu verstärkter Partikelneubildung führen: Wenn weniger Oberfläche von Partikeln der Akkumulationsmode für die Kondensation zur Verfügung steht, kann die Nukleation gegenüber der Kondensation begünstigt sein.
- ▶ Beim Straßenverkehr werden durch den Einsatz von Katalysatoren sowohl allgemein die VOC-Emissionen wie auch speziell die Emissionen der SOA-Vorläufer gemindert (Zeraati-Rezaei et al., 2019). Zhao et al. (2017) fanden jedoch, dass mit zunehmend strengeren Abgasnormen das SOA-Bildungspotenzial pro emittiertem VOC zunahm (höherer Anteil IVOCs und SVOCs an den VOCs). Weiterhin argumentieren Zhao et al (2017), dass im Abgas von Fahrzeugen strengerer Abgasnormen weniger Stickoxide vorhanden sind, was ebenfalls zu höheren SOA-Ausbeuten führen kann.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Minderungsmaßnahmen für primäre Partikel und SOA-Vorläufer in der Vergangenheit auch immissionsseitig zu Reduktionen der PN-Konzentrationen führten, dass sie unter ungünstigen Bedingungen jedoch auch Zunahmen bewirken können. Dies sollte überwacht und ggf. bei weiteren Maßnahmen berücksichtigt werden.

Summary

For classic gaseous air pollutants, such as NO₂, and for fine dust (particles with a dynamic diameter < 10 µm), sources, dispersion processes and sinks are comparatively well understood. They are regulated within the framework of the air quality guidelines, and measures to reduce emissions and improve air quality are available.

There is less knowledge about ultrafine particles (UFP), i.e., very small particles in the size range between 1 nm and 100 nm, but they are becoming increasingly important as air quality parameters. Instead of the particle mass, the particle number (PN) is often given as a measure in this size range. UFP have not yet been legally regulated in terms of emissions in the context of air quality monitoring, but are suspected of causing independent health effects.

UFP are characterized by a high spatial and temporal variability, which is significantly higher than that of the larger fine dust particles. This variability is a consequence of lifetime: UFP particles either disappear quickly through evaporation or deposition, or they grow into the fine dust size range. Spatial distribution of UFP pollution is therefore more dependent on sources and production processes than with other air pollutants.

To be able to derive possible reduction measures, it therefore is an important task to answer the questions and also to compile knowledge about the origin, distribution, exposure and effects of the highly dynamic and ubiquitous air pollutant.

On the one hand, UFP are an indicator of pollutants from combustion processes, especially direct UFP emissions; on the other hand, studies show a secondary, mostly photochemical formation via precursor substances. This secondary UFP formation can generally be triggered by very different processes (e.g., condensation, coagulation) and nucleation of gaseous compounds (VOCs, NH₃, sulfuric acid, etc.). The focus here is on photochemical formation.

Especially regarding possible reduction measures, an overview of the origin, proportions, formation, and connections of UFP is important to be able to use UFP as an assessment parameter for air quality.

The aim of this study was to create and process a literature survey about the formation of UFP from precursor substances. The focus should be on the formation of UFP by VOCs (natural and anthropogenic). The literature search was carried out in several steps, which are described in Chapter 3. The result of the search was a list of 121 publications, which were summarized in a table by journal, year of publication and authors, but also key content points such as source group, measurement or modelling location and time period, etc., see Chapter 4.

Chapter 5 provides a general overview of specific properties and behaviour of UFP in the atmosphere such as dynamics, size distribution and composition; the “fate” of UFP in the atmosphere from formation (emission, nucleation) to aging is described. The concept of volatility classes and their significance for SOA (secondary organic aerosol) formation is also explained here: Hydrocarbons with very low volatility are primarily emitted in the particle phase in the form of POA (primary organic aerosol), with increasing volatility of the emitted substances, the division shifts between particle and gas phase towards gas phase. To be able to take this into account in emissions inventories or models, VOC emissions are grouped into volatility classes.

Chapter 5 briefly summarizes the effects of UFP on health and climate and presents the most important source groups. Road traffic as well as air and shipping traffic, wood and biomass combustion in small combustion systems for building heating, but also wildfires, large combustion systems and biogenic emissions were identified as such.

In the context of this study, not all 121 publications found could be evaluated and presented in detail. A selection of the most relevant publications was therefore made for each source group, considering criteria such as year of publication, relevance to the topic and quality of the work. Older publications were considered if they introduced relevant concepts that were taken up in later publications. The selected publications are presented individually in Chapters 6 to 8: For road traffic, where the state of research is best, 17 papers are presented in Chapter 6, including overview articles as well as papers on measurements and model calculations. Chapter 7 presents five publications on air traffic and five publications on shipping. Chapter 8 includes all other source groups with 7 publications on wood combustion, 5 publications on large combustion systems, and 3 publications on biogenic sources. In Chapter 9, another 9 papers are presented in which UFP is considered across source groups.

Chapter 9 concludes the literature review conducted as part of this study. The results of this research are then brought together and compared in Chapters 10 and 11.

In Chapter 10, the emission contributions of the most important source groups to particle number (PN) and to SOA are compared in areas that are relevant in air pollution control, that affect people and their immediate environment. PN (total) includes solid and volatile particles. In Chapter 11, the SOA formation potentials and emission factors for PN are compared.

Reduction potentials for PN or SOA are particularly high for those source groups that, on the one hand, make high contributions to pollution, and, on the other hand, for which technical measures to reduce the emission factors of the particles themselves or their precursor substances are possible.

Not all emissions of organic gases contribute to SOA formation in the same way, so it is important to look at emissions individually. Furthermore, the relationships between the emission of SOA precursor substances, the formation of SOA, and the formation of nucleation particles are not always linear. This can also influence the reduction potential.

Chapter 12 summarizes the following points:

Air Quality consideration: What concentrations were measured?

- ▶ In long-term series of measurements, average values for PN (total) concentration were measured between approx. 3,500 #/cm³ (regional background) and approx. 30,000 #/cm³ (roadside).
- ▶ At least until 2018, negative trends (i.e., reductions) were measured everywhere.
- ▶ SOA contributes to fine dust in the European measurements between just under 3 and 3.5 µg/m³.

Air Quality consideration: Which source groups are important?

- ▶ *Road traffic* contributed the most to the number of particles at ground-level measuring stations in Germany all year round.
- ▶ In winter, contributions to SOA from biomass combustion in *small combustion plants* dominated.
- ▶ Near *airports, ports and shipping lines*, air and shipping traffic also made significant contributions to the particle number concentration.

- ▶ Due to high chimneys, PN emissions from *large combustion plants* generally do not contribute to the local pollution increment at measuring stations near the ground but are part of the background concentration after significant dilution and mixing.

How important are the volatile particles?

- ▶ *Road traffic* contributes to the PN concentration both in the form of directly emitted solid primary particles and via secondarily volatile particles formed in the atmosphere. In exhaust plumes from passing cars, Wang et al. (2017) measured a proportion of volatile particles in the total PN of up to over 90%.
- ▶ Condensables are often the focus of discussion, particularly in connection with *small combustion systems*. These are gaseous in the hot exhaust gas, but when they cool down, they go into the aerosol phase without any further chemical conversion, and are therefore actually POA (primary organic aerosol) emissions. Van der Gon et al. (2015) found PM_{2.5} emission factors for small combustion systems when taking condensables into account that are up to a factor of five higher than without taking condensates into account. Aging also causes the formation of SOA: In chamber measurements, Bruns et al. (2016) found three to seven times more SOA than POA in the diluted and aged exhaust gas from small combustion systems when burning wood.
- ▶ For *aircraft emissions* at Zurich Airport, Kılıç et al. (2018) found a SOA share of the total secondary aerosol (SA) of over 90%.
- ▶ A similar magnitude applies to *shipping traffic*; according to (Grigoriadis et al., 2021), shortly after the emission, the proportion of emitted volatile PN emissions from shipping traffic is over 80% of the total PN emissions from shipping traffic.

Emissions-side consideration: Which organic gases are particularly relevant as SOA precursors?

- ▶ Organic gases act more strongly as SOA precursors when they are less volatile under atmospheric conditions. Here, the two-dimensional Volatility Basis Set (first dimension: volatility, second dimension: oxidation state) is established as a differentiation for VOC emissions (Donahue et al., 2012). In the area of gaseous emissions, IVOCs (intermediate volatile organic carbons) and SVOCs (semi volatile organic carbons) in particular act as SOA precursor substances.
- ▶ The emission of initially volatile aromatics and other cyclic hydrocarbons also leads to the creation of volatile particles and the formation of SOA. By oxidation, the ring structure is broken up, and substances with significantly lower volatility are formed as reaction products.
- ▶ Condensates and “delayed primary” -PN are considered POA because they only pass from the gas phase to the aerosol phase through cooling and without chemical conversion. Mitigation measures should apply to the total organic aerosol in the atmosphere, i.e., address POA and SOA.

Emissions-side consideration: Where is there potential for reduction in the relevant source groups?

- ▶ In *road traffic*, technical measures such as catalytic converters and filters have already achieved significant reductions (~90%) in emissions of PN (total) and SOA precursor

substances for the emission standard Euro 5 (Zeraati-Rezaei et al., 2019). It is to be expected that Euro 6 and 7 will lead to further reductions.

- ▶ The emission factors for SOA precursor substances from *aviation and shipping* are in the same order of magnitude as the emission factors from road traffic before the introduction of reduction measures. For PN (total) these are slightly higher for air traffic due to the high temperatures in the engines. There is therefore high potential for reduction. However, technical measures are not yet as sophisticated as those for road traffic.
- ▶ For *small combustion systems*, the maximum potential for reducing condensable emissions by replacing traditional hand-fed furnaces with modern, automatically-fed systems is high (approx. 80%). As part of the literature survey, it was not found whether (as is the case with road traffic) such measures also lead to reductions in emissions of gaseous SOA precursors.
- ▶ More than two thirds of the coal used in large combustion plants takes place in *power plants in the energy sector*, less than one third in stationary combustion plants in industry. The coal phase-out can therefore be expected to reduce PN emissions from coal-fired power plants by around two thirds. With increased use of gas power plants, it must be considered that these also emit primary particles in the UFP range.

Does a reduction in SOA precursors always lead to a reduction in PN concentrations?

The relationships between the emission of SOA precursors, SOA formation and the formation of nucleation particles are not linear. The declining trends in the measured PN concentrations show that in the past, reductions in primary PN emissions and SOA precursor substances also had an impact on emissions. In some cases, the PN concentrations even fell more sharply than the precursor substances. However, this does not always have to be the case, as increases in PN measurements e.g., by Chen et al. (2022) show in recent years. Possible reasons for this are:

- ▶ In general, pollutant concentrations depend not only on the corresponding emissions, but also on meteorological variables such as wind speed or mixing layer height. Chen et al. (2022) were able to partially explain the increases in their PN measurements by a decreasing trend in the mixing layer height since 2015. However, even for data corrected for this effect, an increasing trend remained, especially for nucleation particles, since 2018.
- ▶ A “cleaner” atmosphere can lead to increased new particle formation: If less surface area of accumulation mode particles is available for condensation, nucleation can be more favourable than condensation.
- ▶ In road traffic, the use of catalysts reduces both general VOC emissions and specifically the emissions of SOA precursors (Zeraati-Rezaei et al., 2019). Zhao et al. (2017) found, however, that as emissions standards became more stringent, the SOA formation potential per VOC emitted increased (higher proportion of IVOCs and SVOCs in the VOCs). Furthermore, Zhao et al (2017) argue that there are fewer nitrogen oxides in the exhaust gas of vehicles with stricter emission standards, which can also lead to higher SOA yields.

In summary, it can be stated that reduction measures for primary particles and SOA precursors in the past also led to reductions in PN concentrations on the emissions side, but that they can also cause increases under unfavourable conditions. This should be monitored and, if necessary, considered in further measures.

1 Problemstellung und Zielsetzung

Ultrafeine Partikel (UFP) sind ein aktuell viel diskutierter Luftqualitätsparameter, der sich durch seine hohe räumlich-zeitliche Variabilität, in Abhängigkeit von Quellen und Entstehungsprozessen, auszeichnet. Somit ist die Beantwortung der Fragen bzw. auch die Zusammenstellung des Wissens nach der Herkunft, Verteilung, Exposition und Wirkung des hoch dynamischen und ubiquitären Luftschadstoffes eine grundlegende Aufgabe, auch um letztlich mögliche Minderungsmaßnahmen ableiten zu können. Dies wiederum ist von Bedeutung, da UFP in Verdacht stehen, eigenständige gesundheitliche Wirkungen zu verursachen. Zugleich sind UFP bisher im Rahmen der Luftqualitätsüberwachung immissionsseitig nicht gesetzlich geregelt.

Zum einen sind UFP ein Indikator für Schadstoffe aus Verbrennungsprozessen, insbesondere auch einer direkten UFP-Emission, zum anderen belegen Studien eine sekundäre zumeist photochemische Bildung über Vorläufersubstanzen. Diese sekundäre UFP-Bildung kann dabei generell durch sehr verschiedene Prozesse (z.B. Kondensation, Koagulation) und Komponenten (VOCs, NH₃, Schwefelsäure etc.) ausgelöst werden. Im Vordergrund steht hier eine photochemische Bildung.

Gerade im Hinblick auf mögliche Minderungsmaßnahmen ist eine Übersichtsdarstellung zu Herkunft, Anteile, Entstehung und Zusammenhängen von UFP von Bedeutung, um UFP als Beurteilungsparameter zur Luftqualität verwenden zu können.

Ziel dieser Studie war es, eine Literaturstudie zum Thema Bildung von UFP aus Vorläufersubstanzen zu erstellen und aufzuarbeiten. Dabei sollte der Schwerpunkt auf die Entstehung von UFP durch VOCs (natürlich und anthropogen) gelegt werden.

2 Grundlagen und verwendete Bezeichnungen

Mit PM (particulate matter) wird die Gesamtheit der Teilchenmasse in der Atmosphäre bezeichnet, dabei werden unterschiedliche Größenklassen unterschieden. Grobstaub (mit einem dynamischen Durchmesser $> 10 \mu\text{m}$) sinkt größtenteils unter dem Einfluss der Schwerkraft zu Boden. Feinstaub schließt die luftgetragenen Teilchen der Größenklassen PM_{10} (mit einem dynamischen Durchmesser $< 10 \mu\text{m}$) und $\text{PM}_{2,5}$ ($< 2,5 \mu\text{m}$) ein. Mit Feinstaub $\text{PM}_{1,0}$ werden häufig Partikel $< 1 \mu\text{m}$ bezeichnet, UFP steht für Partikel im Größenbereich zwischen 1 und 100 nm, das entspricht der Bezeichnung $\text{PM}_{0,1}$. Während die Partikelmasse eher von den größeren Teilchen der jeweils betrachteten Partikelfraktion dominiert wird, tragen zur Partikelanzahl PN im Wesentlichen die sehr kleinen Teilchen bei, so dass ein hoher Wert bei UFP auch eine hohe Partikelanzahl PN bedingt. UFP kann aufgrund seines geringen dynamischen Durchmessers besonders weit in den menschlichen Körper eindringen (Blutkreislauf etc.).

Der Ausdruck Aerosol bezeichnet die luftgetragenen Partikel einschließlich der sie umgebenden Luft. Es handelt sich daher um ein Mehrphasensystem (fest, flüssig, gasförmig) mit stetigem Austausch einzelner Moleküle zwischen den beteiligten Phasen.

Im Gegensatz zum direkt emittierten primären PM (z.B. Abriebe, BC und primäres OC aus Verbrennungsprozessen) entsteht sekundäres PM zeitlich erst nach der Emission. Zunächst gasförmige Stoffe kondensieren, wenn der Umgebungsdruck ihren (von der Umgebungstemperatur abhängigen) Dampfdruck überschreitet. Dabei kommt es entweder zu Partikelneubildung (Nukleation), oder der entsprechende Stoff kondensiert an bereits bestehenden Partikeln (Kondensation) oder Oberflächen (Deposition). In der Atmosphäre vorhandene Partikel können weiterhin koagulieren (nach einem Zusammenstoß ein gemeinsames Teilchen bilden) oder verdampfen.

Substanzen, die bei den Temperaturen am Schornstein oder Auspuff noch gasförmig sind, bei Abkühlung und Verdünnung des Abgases in der Atmosphäre aber bereits kondensieren, werden als Kondensate bezeichnet. In der englischsprachigen Literatur wird auch der Begriff „delayed primary aerosol“ verwendet, die Kondensate werden also (mit Verzögerung) dem primären PM zugeordnet. Ihr Beitrag zum UFP ist Thema eines eigenen UBA-ReFoPlan-Vorhabens: „Einfluss von Kondensaten auf die Partikelkonzentration“. Kondensate stehen daher in diesem Projekt nicht im Fokus, werden jedoch mit betrachtet.

Unter Normalbedingungen gasförmige Emissionen bleiben dies zunächst. Durch photochemische Prozesse (z.B. Oxidationen durch Reaktion mit den Radikalen OH, HO_2 oder mit Ozon, häufig mehrfach) wird in der Regel die Polarität der Moleküle erhöht: Während z.B. zwischen Alkanen und ähnlichen Verbindungen aus C- und H-Atomen van-der-Waals-Kräfte wirken, führen zusätzliche Sauerstoffatome zu den stärkeren Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Dadurch wird der Dampfdruck erniedrigt und die Löslichkeit in Wasser erhöht. Dies kann zu Nukleation oder zur Kondensation auf bereits vorhandene Partikel bzw. zum Übergang in die flüssige Phase wässriger Partikel führen. Grundsätzlich kann durch Oxidation gasförmiger Kohlenwasserstoffe auch ihr Dampfdruck erhöht werden, wenn dadurch ihre Kettenlänge verkürzt wird, und als Endprodukte der Oxidationen in der Gasphase CO_2 und HO_2 gebildet werden. Beide Prozesse werden auch als „Selbstreinigung“ der Atmosphäre bezeichnet, weil gasförmige Schadstoffe auf diese Weise durch Auswaschung, Sedimentation oder Abbau aus der Atmosphäre entfernt werden.

Sekundäres PM entsteht somit durch Nukleation oder Kondensation. Neu gebildete Nukleationsteilchen sind sehr klein und fallen vollständig in die UFP-Fraktion, Kondensation

führt zum Wachstum bereits bestehender Teilchen. Sekundäre Prozesse sind also gerade im Größenbereich von UFP relevant.

Entsprechend ihrer Inhaltsstoffe werden SOA (secondary organic aerosol) und SIA (secondary inorganic aerosol) unterschieden.

VOC ist ein Sammelbegriff für die Gesamtheit aller volatilen organischen Kohlenwasserstoffe und kann je nach dominierenden Quellgruppen (Emissionen von Wäldern oder der Landwirtschaft im ländlichen Bereich, Verbrennungsprozesse im Straßenverkehr oder anderen Feuerungsanlagen, Einsatz von Lösungsmitteln im städtischen Bereich etc.) und Alter des betrachteten Luftpakets sehr unterschiedlich zusammengesetzt sein. Entsprechend kann auch SOA aus einer großen Vielzahl organischer Substanzen in variabler Zusammensetzung bestehen.

SIA besteht aus anorganischen Salzen wie Nitrat-, Sulfat- oder Ammoniumverbindungen. Auch diese entstehen in der Atmosphäre durch Oxidation primärer Emissionen wie z.B. NO_2 oder NH_3 aus Verkehr oder Landwirtschaft in Kombination mit Wasser.

Aufgrund von Alterungsprozessen wie Kondensation und Koagulation bestehen einzelne Partikel typischerweise aus mehreren Bestandteilen, so dass sie nicht direkt einzelnen Quellen zugeordnet werden können. Die Partikelmasse bleibt trotz dieser Prozesse erhalten. Bei UFP-Messungen können durch Analyse der Inhaltsstoffe die Bestandteile bestimmt werden.

Der Schwerpunkt dieses Projekts liegt auf den Vorläufersubstanzen für SOA und den entsprechenden Beiträgen zu UFP.

Der vorliegende Bericht besteht aus einer ausführlichen Literaturzusammenstellung zum Thema „UFP-Bildung aus Vorläufersubstanzen, insbesondere durch VOC“. Anschließend werden die Ergebnisse zusammengeführt und bewertet. Dabei werden Minderungspotenziale von UFP durch Minderung von Vorläufersubstanzen ermittelt.

3 Literaturrecherche: Konzept

Im Rahmen einer Literaturrecherche wurde der aktuelle Forschungsstand (insbesondere der neueren Entwicklungen der letzten 10-15 Jahre) zur Bedeutung von Vorläufersubstanzen auf die UFP-Bildung recherchiert. Der Schwerpunkt lag auf der Betrachtung der VOCs und der SOA-Bildung, es wurden jedoch auch weitere sekundäre Bildungsmechanismen, Quellen und Anteile (Kondensate, SIA) in Kürze zusammengestellt.

Es wurde unterschieden zwischen natürlichen und anthropogenen Quellen, jeweils werden Entstehungsprozesse, ursächliche Komponenten und Anteile an der Gesamt-UFP-Bildung basierend auf existierender Literatur dargestellt.

Die Literaturrecherche schloss wissenschaftliche Publikationen, Berichte von Institutionen im Forschungsbereich und von Behörden ein. Es wurden verschiedene Bereiche wie Emissionen, Messungen, Messkampagnen, Modelle, Bildungsmechanismen etc. abgedeckt. Gesucht wurde in deutscher und als Schwerpunkt in englischer Sprache.

Die Suche wurde iterativ in vier Schritten durchgeführt, dabei wurden jeweils etwas andere Schwerpunkte gesetzt, wie das nachfolgende Konzept für die Literaturrecherche zeigt.

3.1 Erster Schritt

Im ersten Schritt wurde allgemein nach inhaltlichen Schlagwörtern gesucht, nach Kombinationen aus den Begriffen SOA, SIA, condensable, UPF, particulate matter, fractions, particle number, precursors, source apportionment, aerosol dynamics, model calculation, measurement campaign, urban, rural, ... Die für die Suche verwendeten Schlagworte wurden zu Projektbeginn mit dem UBA abgestimmt.

Die Recherche schloss

- ▶ wissenschaftliche Publikationen sowie
- ▶ Veröffentlichungen von Umweltbehörden ein, beispielhaft genannt seien dafür US-EPA (z.B. (Solomon, 2012), (EPA, 2019)), CARB (Kalifornien), DEFRA, UK (z.B. (DEFRA, 2015)), INERIS (Frankreich), BAFU (Schweiz), EEA und WHO.

Relevante zitierte Publikationen wurden nachverfolgt, ebenfalls wurde recherchiert, welche späteren Paper ein gefundenes Paper zitieren. Startpunkte für weitergehende Recherchen waren insbesondere Review-Artikel.

Ziel dieser Suche war ein Überblick über den aktuellen Forschungsstand zu UFP und seinen Vorläufersubstanzen, darüber, welche Institute zu diesen Themen forschen sowie über den Stand und die Art der Umsetzung dieses Wissens bei Umweltbehörden.

3.2 Zweiter Schritt

Im zweiten Schritt wurde gezielter nach Messungen gesucht. Dies betraf

- ▶ Langzeitprojekte
wie z.B. GUAN (German Ultrafine Aerosol Network), insbesondere die beiden Veröffentlichungen von Sun et al. (2019, 2020),
- ▶ Messungen von Umweltbehörden
(UBA, Bundesländer, EEA, US-EPA etc.),

- ▶ Messungen von UFP-Inhaltsstoffen und statistische Analysen zur Ermittlung der Quellen (z.B. von (Minguillón et al., 2016) für eine Feldkampagne 2013 bei Barcelona mittels positive matrix factorization oder (Young et al., 2015) für eine städtische Hintergrundstation in London)
- ▶ Messkampagnen (z.B. die bereits etwas ältere ECHO-Kampagne (Emission und CHEmische Umwandlung biogener flüchtiger Organischer Verbindungen: Untersuchungen in und über einem Mischwaldbestand) am Forschungszentrum Jülich (Koppmann et al., 2004), dort wurden unter anderem die Emissionen von Isopren, Monoterpenen und weiteren VOC eines Mischwalds bestimmt) sowie
- ▶ Kammermessungen (z.B. von (Bruns et al., 2016) zur Identifizierung von signifikanten Vorläufergasen für SOA aus der Holzverbrennung zur Wohngebäudeheizung)
- ▶ Flugzeugmessungen zur Untersuchung der UFP-Konzentration in der freien Troposphäre (z.B. von (Junkermann & Hacker, 2018) im Ultraleichtflugzeug, sie fanden einen großen Einfluss von Abgasfahnen von Kraftwerken auf die UFP-Konzentration der freien Troposphäre).
- ▶ Satellitenmessungen ((Sullivan et al., 2016) verwenden Satellitenmessungen von UV-Strahlung, Temperatur, SO₂-, NO₂-, NH₃-, HCHO- und O₃-Konzentrationen, optischen Aerosol Eigenschaften sowie dem Blattflächenindex als Proxy für biogene VOC-Emissionen zur Vorhersage von Aerosolbildung und UFP-Konzentrationen für fünf Gebiete in Nordamerika)

Weiter gesucht wurde zusätzlich in den Referenzen bereits gefundener Veröffentlichungen sowie in den Veröffentlichungslisten auf Webseiten der entsprechenden Institute und Projekte (z.B. Paul-Scherrer-Institut, FZ Jülich, KIT, Uni Helsinki, Tropos Institut Leipzig, Desert Research Institute und weitere im Rahmen der Recherche gefundene Institute und Projekte).

Bei PN-Messungen ist zudem die Größenverteilung oder zumindest der Größenbereich, in dem gemessen wird (z.B. Teilchen mit dynamischem Durchmesser > 4nm, > 10nm oder > 23nm), relevant. Außerdem spielt es eine Rolle, ob alle Teilchen oder nur feste Teilchen gemessen werden. Für letzteres wird vor die Messung ein Thermodenuder geschaltet, bei dem durch Heizen und Verdünnen volatile Anteile verdampfen. Da feste Teilchen häufig primären Ursprungs sind (im Straßenverkehr z.B. Abriebe oder Kerne aus EC (elemental carbon, Ruß)) und volatile Anteile häufig sekundären Ursprungs sind (im Straßenverkehr z.B. Schwefelsäuretröpfchen oder OC (organic carbon) -Anteile aus kondensiertem Abgas), liefern parallele Messungen mit und ohne Thermodenuder Hinweise auf die jeweiligen Entstehungsprozesse. PN-Messungen werden häufig in klimatisierten Containern durchgeführt, d.h. bei konstanten Werten für Temperatur und Feuchte.

Ziel war eine Zusammenstellung von Messungen von SOA (SIA und Kondensate wurden mit betrachtet), seiner Aufteilung auf Größenfraktionen, PN, UFP, Zusammensetzung und Vorläufersubstanzen für die verschiedenen relevanten chemischen Regime (städtisch, landwirtschaftlich, Wald, Reinluft). Dabei wurden sowohl die Messwerte selbst als auch die Messmethoden und ihre jeweiligen Unsicherheiten betrachtet.

3.3 Dritter Schritt

Im dritten Schritt wurde gezielter nach Modellen (z.B. RCG, EURAD (-IM), LOTOS-EUROS (Manders-Groot et al., 2016), CHIMERE, EMEP, CMAQ, WRF-Chem, UCD/CIT chemical transport model) gesucht. Schwerpunkte waren dabei,

- ▶ welche Bildungsmechanismen für SOA und welche Ansätze zur Aerosol-Dynamik (zu Mechanismen: s. z.B. (Huang et al., 2021)) bei welcher räumlichen und zeitlichen Auflösung implementiert sind,
- ▶ welche Quellen für die Emissionen (natürlich und anthropogen) verwendet wurden,
- ▶ ob mit diesen Modellen Verursacheranalysen für UFP durchgeführt wurden.

Zur Modellierung von UFP muss die Aerosoldynamik und insbesondere die Partikelbildung vom Modell berücksichtigt werden. Im EURAD(-IM) -Modell z.B. ist als Aerosoldynamik MADE (Modal Aerosol Dynamics Model for Europe) implementiert (Ackermann et al., 1998). Darin findet Nukleation für die anorganischen Bestandteile statt (Schwefelsäure-Wasser-System), organische Anteile ergeben sich durch Kondensation auf vorhandene Teilchen. Außerdem ist in diesem Modell PN ein prognostischer Parameter, der nicht als Emission ins Modell eingeht (Modell-Input ist die Partikelmasse nach Größenfraktionen (Nukleationsmode, Akkumulationsmode) und nach Bestandteilen.

Partikelbildung, Verdampfung und Kondensation sind bei hohen Vorläufer-Konzentrationen im Abgas schnelle Prozesse auf kurzer Zeitskala (wenige Sekunden). Bei instantaner Verdünnung der Abgase in eine Modell-Gitterbox wird je nach Größe der Box sofort nahezu Umgebungskonzentration und -temperatur erreicht. Im Vergleich mit einer sich ausbreitenden und abkühlenden Abgasfahne ist dadurch die Aerosoldynamik verlangsamt. Weiterhin zeigen Messungen, dass sich die Partikelanzahl auch in Luftpaketen in gewisser Entfernung von den Emissionen häufig über lange Zeiträume zunächst nur langsam ändert, bei geeigneten atmosphärischen Bedingungen (Photolysefrequenz, Feuchte etc.) jedoch plötzlich Nukleationsevents auftreten können. Diese sind schwer zu modellieren, in einigen Modellen wird stattdessen versucht, die mittlere Teilchenzahl zu reproduzieren.

(Yu et al., 2019) verwendeten im Modell UCD/CIT „Nahfeld-Emissionen“, die hinsichtlich Anzahl, Teilchengröße und Zusammensetzung bereits einige Minuten Alterung einschließen. Mit diesem Modell modellierten (Venecek et al., 2019) die Beiträge zu $PM_{0.1}$ für 39 Städte in den USA. Als Quellgruppen berücksichtigt wurden Straßenverkehr (Diesel, Benzin), Off-road Verkehr, Biomasseverbrennung, Kochen, Erdgasverbrennung, Prozesswärme, Destillate (Öl), Flugverkehr, Zement, Kohle, Stahlindustrie, Papierproduktion und sonstige Emissionen.

Im Rahmen des EURODELTA Multi-Modell-Experiments wurden für den Zeitraum von 1990–2010 unter anderem Trends anorganischer und organischer Aerosole sowie ihrer Vorläufergase in Europa analysiert (Ciarelli et al., 2019). Ein Ergebnis war, dass die modellierten SOA-Fraktionen im Vergleich mit Auswertungen von Messungen mittels Positive Matrix Factorization deutlich zu niedrig waren, wahrscheinlich aufgrund fehlender SOA Vorläufer und Bildungsprozesse.

Im Rahmen des nationalen Luftreinhalteplans wurden in UK für über 9.000 repräsentative Straßenzüge Modellrechnungen und Verursacheranalysen mit dem PCM (Pollution Climate Mapping) Modell durchgeführt, die Daten können auf der DEFRA Webseite (DEFRA 2020) abgerufen werden. Im Rahmen des PM_{2.5} Source Apportionments werden 48 Quellgruppen berücksichtigt, bei SOA werden anthropogene und natürliche Quellen unterschieden.

Ausgewertet werden für alle Modelle die Modellbeschreibungen / Referenz-Guides sowie die Veröffentlichungslisten der jeweiligen Modellbetreiber.

Die Ziele dieses Schritts sind eine Zusammenstellung der in den Modellen berücksichtigten Prozesse und Emissionsquellen sowie ein Überblick über modellierte Beiträge von Vorläufersubstanzen zu UFP Konzentrationen Vorläufersubstanzen in verschiedenen relevanten chemischen Regimen (städtisch, landwirtschaftlich, Wald, Reinluft). Analog zu den Messunsicherheiten im zweiten Schritt werden hier neben den Modellergebnissen auch die Modellunsicherheiten thematisiert.

3.4 Vierter Schritt

In einem vierten Schritt wurde der Schwerpunkt der Suche auf die bisher als relevant befundenen Quellgruppen gelegt, d.h. es wurden gezielt Publikationen zu den Beiträgen von Verkehr (Straße, Flug, ...), Kleinf Feuerungsanlagen zur Gebäudeheizung, mittleren und großen Feuerungsanlagen in Energieversorgung und Industrie, Landwirtschaft etc. gesucht.

Die jeweils gefundenen Publikationen in den vier Schritten überschneiden sich zu einem großen Teil. Z.B. beziehen sich die oben genannten Kammermessungen von Bruns et al. (2016) auf Kleinf Feuerungsanlagen zur Gebäudeheizung, und die ebenfalls oben genannten Messungen von Junkermann et Hacker, 2018, mit dem Ultraleichtflugzeug wurden zur Identifikation von UFP-Quellen in der unteren freien Troposphäre durchgeführt. Untersuchungen wie das UBA-Projekt zum Flughafen Frankfurt (Lorentz et al., 2021) wurden auch hinsichtlich der durchgeführten Messungen in Schritt 2 und Modellrechnungen in Schritt 3 ausgewertet. Zusätzlich genannt seien hier weiterhin eine Modellierung des UFP-Beitrags von Schiffen in der Nähe großer Häfen von (Karl et al., 2020) sowie eine Untersuchung zum Beitrag der Wildfeuer im Mittelmeerraum zur SOA-Bildung von (Majdi et al., 2019).

Im vierten Schritt lag der Fokus darauf, für die betrachteten chemischen Regime (städtisch, landwirtschaftlich, ggf. Wald und Reinluft) jeweils herauszuarbeiten, wie hoch die Beiträge der einzelnen Quellgruppen (primär und sekundär durch die entsprechenden Vorläufersubstanzen) zur UFP-Konzentration sind. Dafür wurden Publikationen zu Messungen und Modellrechnungen herangezogen. Der vierte Schritt liefert auch eine Zusammenfassung der Schritte eins bis drei und damit eine Überleitung zu Arbeitspaket 2.

4 Literaturrecherche: Überblick

Das folgende Kapitel enthält eine Auflistung der gefundenen Literaturquellen.

Bei der oben beschriebenen Recherche wurden 111 innerhalb der letzten zehn Jahre veröffentlichte sowie zehn etwas ältere Beiträge (Fachartikel in begutachteten Zeitschriften, Berichte von Institutionen, Foliensätze, Poster) gefunden, 47 davon stammen aus den letzten vier Jahren. In Tabelle 1 sind diese Beiträge, sortiert nach dem Jahr der Veröffentlichung, aufgelistet.

Neben dem Jahr der Veröffentlichung, den Autoren, der Zeitschrift und dem Titel enthält Tabelle 1 je nach Fokus der Beiträge zusätzlich Informationen zur Methode (Messung, Modellrechnung, Emissionsberechnung, Überblick etc.), zur schwerpunktmäßig betrachteten Quellgruppe, zum betrachteten Zeitraum (Zeitpunkt der Messungen, Modelljahr etc.) und zum betrachteten Gebiet.

Tabelle 1 kann platzbedingt nur übergeordnete Stichpunkte enthalten, so schließt z.B. ein Eintrag „Messung“ in der Spalte „Methode“ auch statistische Auswertungen von Messwerten ein, z.B. Verursacheranalysen mittels PMF. Unter „Quellgruppe“ wurde, falls ein Schwerpunkt vorhanden ist, jeweils die Quellgruppe betrachtet, die im Fokus der Veröffentlichung steht; es Teilweise wurden weitere Quellgruppen mit betrachtet.

Aufgrund der großen Menge an Literatur wurde daraus eine Auswahl der hier besonders relevanten und aktuellen Veröffentlichungen getroffen, in den darauffolgenden Kapiteln werden diese vorgestellt und zusammengefasst.

Tabelle 1: Liste der im Rahmen der Literaturrecherche gefundenen Veröffentlichungen, sortiert nach Erscheinungsjahr, angegeben sind weiterhin Autoren, Zeitschrift und Titel

Jahr	Autoren	Zeitschrift	Titel	Methode	Quellgruppe	Zeitraum	Gebiet
2004	Koppmann et al.	Poster	Emission and CHEMical Transformation of Biogenic Volatile Organic Compounds Investigation in and Above a Mixed Forest Stand An Overview	Feld-messungen	biogen	2003	Jülich
2009	Hallquist et al.	Atmos. Chem. Phys.	The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues	Überblick			
2009	Karl et al.	Biogeosciences	A new European plant-specific emission inventory of biogenic volatile organic compounds for use in atmospheric transport models	Emissionen	biogen		Europa
2009	Wehner et al.	Atmospheric Environment	Aerosol number size distributions within the exhaust plume of a diesel and a gasoline passenger car under on-road conditions and determination of emission factors	Abgas-messungen	Straßen-verkehr	Oktober 2004 und Mai 2005	Autobahn südlich von Leipzig
2009	Moldanova et al.	Atmospheric Environment	Characterisation of particulate matter and gaseous emissions from a large ship diesel engine	Messung am Schiff	Schiffsverkehr	2007	Nordsee
2010	Chirico et al.	Atmos. Chem. Phys.	Impact of aftertreatment devices on primary emissions and secondary organic aerosol formation potential from in-use diesel vehicles: results from smog chamber experiments	Kammer-messung	Straßen-verkehr	Euronorm 2, 3	Schweiz
2011	Kumar et al.	Journal of Aerosol Science	Dynamics and dispersionmodelling of nanoparticles from road traffic in the urban atmospheric environment—A review	Modell-rechnungen	Straßen-verkehr		
2012	Solomon et al.	Air & Waste Management Association	An Overview of Ultrafine Particles in Ambient Air	Überblick			
2012	Riipinen et al.	Nature	The contribution of organics to atmospheric nanoparticle growth	Mechanismus			

Jahr	Autoren	Zeitschrift	Titel	Methode	Quellgruppe	Zeitraum	Gebiet
2012	Donahue et al.	Atmos. Chem. Phys.	A two-dimensional volatility basis set – Part 2: Diagnostics of organic-aerosol evolution	Emissionen	allgemein		
2013	Brown et al.	Journal of the Air & Waste Management Association	Variations in the OM/OC ratio of urban organic aerosol next to a major roadway	Feld-messungen		2008	Las Vegas
2013	Emanuelsson et al.	Atmos. Chem. Phys.	Formation of anthropogenic secondary organic aerosol (SOA) and its influence on biogenic SOA properties	Kammer-messungen	anthropogen, biogen		
2013	Diesch et al.	Atmos. Chem. Phys.	Investigation of gaseous and particulate emissions from various marine vessel types measured on the banks of the Elbe in Northern Germany	Feld-messung	Schiffsverkehr	2011	Elbe
2014	Kumar et al.	Environment International	Review Ultrafine particles in cities	Überblick	allgemein		global
2014	Young et al.	Atmos. Chem. Phys.	Investigating the annual behaviour of submicron secondary inorganic and organic aerosols in London	Stations-messungen	allgemein	2012	London
2014	Pierce et al.	Atmos. Chem. Phys.	New-particle formation, growth and climate-relevant particle production in Egbert, Canada: analysis from 1 year of size-distribution observations	Feld-messung	allgemein	2007, 2008	Kanada
2014	Ehn et al.	Nature	A large source of low-volatility secondary organic aerosol	Kammer-messungen	biogen		
2015	DEFRA	DEFRA Report	A review of the state-of-the-science relating to secondary particulate matter of relevance to the composition of the UK atmosphere	Überblick			
2015	Beddows et al.	Atmos. Chem. Phys.	Receptor modelling of both particle composition and size distribution from a background site in London, UK	Stations-messungen		2011, 2012	Kensington

Jahr	Autoren	Zeitschrift	Titel	Methode	Quellgruppe	Zeitraum	Gebiet
2015	Alvarado et al.	Atmos. Chem. Phys.	Investigating the links between ozone and organic aerosol chemistry in a biomass burning plume from a prescribed fire in California chaparral	Modell-rechnungen	Wildfeuer	2009	Kalifornien
2015	van der Gon et al.	Atmos. Chem. Phys.	Particulate emissions from residential wood combustion in Europe – revised estimates and an evaluation	Emissionen	Biomasse-verbrennung	2005	Europa
2015	Nikolova et al.	Faraday Discuss.	FDATMOS16 Modelling component evaporation and composition change of traffic-induced ultrafine particles during travel from street canyon to urban background	Modell-rechnungen	Straßen-verkehr	2007	London
2015	Zhang et al.	Chem. Rev.	Formation of Urban Fine Particulate Matter	Review			
2015	Wang et al.	Atmos. Measurement Techniques	Plume-based analysis of vehicle fleet air pollutant emissions and the contribution from high emitters	Mess-kampagne	Straßen-verkehr	2014-2016	Toronto
2016	Tröstl et al.	Nature	The role of low-volatility organic compounds in initial particle growth in the atmosphere	Kammer-messungen		2008	
2016	Sullivan et al.	Geophys Res Atmos.	Using satellite-based measurements to explore spatiotemporal scales and variability of drivers of new particle formation	Satelliten-messungen			Nordamerika
2016	Manders-Groot et al.	TNO	LOTOS-EUROS Reference guide	Modell			
2016	Bruns et al.	Nature	Identification of significant precursor gases of secondary organic aerosols from residential wood combustion	Kammer-messungen	Biomasse-verbrennung		Schweiz
2016	Minguillon et al.	Faraday Discuss.	Secondary organic aerosol origin in an urban environment: influence of biogenic and fuel combustion precursors	Feld-messungen	allgemein	2013	Barcelona
2016	Ciarelli et al.	Geosci. Model Dev.	Trends of inorganic and organic aerosols and precursor gases in Europe: insights from the EURODELTA multi-model experiment over the 1990–2010 period	Modell-vergleich	allgemein	1990-2010	Europa

Jahr	Autoren	Zeitschrift	Titel	Methode	Quellgruppe	Zeitraum	Gebiet
2016	Zhu et al.	Environ Sci Pollut Res	The rural carbonaceous aerosols in coarse, fine, and ultrafine particles during haze pollution in northwestern China	Feld-messungen	allgemein	2014	Nordwest-China
2016	Hodzic et al.	Atmos. Chem. Phys.	Rethinking the global secondary organic aerosol (SOA) budget: stronger production, faster removal, shorter lifetime	Modell-rechnungen	allgemein	2005–2008	global
2016	Ortega et al.	Atmos. Chem. Phys.	Real-time measurements of secondary organic aerosol formation and aging from ambient air in an oxidation flow reactor in the Los Angeles area	Feld-messungen		2010	Pasadena
2016	Kukkonen et al.	Geosci. Model Dev.	Modelling the dispersion of particle numbers in five European cities	Modell-rechnungen	allgemein	2008	Helsinki, Oslo, London, Rotterdam, Athen
2016	Paasonen et al.	Atmos. Chem. Phys.	Continental anthropogenic primary particle number emissions	Emissionen	SNAP-Sektoren	2010 (Basis) bis 2030 (Szenarien)	global, nach Kontinenten
2016	Mylläri et al.	Atmos. Chem. Phys.	New particle formation in the fresh flue-gas plume from a coal-fired power plant: effect of flue-gas cleaning	Abgas-messungen	Kraftwerke	2014	Helsinki
2016	Lehtipalo et al.	Nature	The effect of acid–base clustering and ions on the growth of atmospheric nano-particles	Kammer-messungen, Mechanismus			
2016	Gentner et al.	Environ. Sci. Technol.	A review of urban secondary organic aerosol formation from gasoline and diesel motor vehicle emissions	Überblick	Straßenverkehr		
2016	Samburova et al.	Sci Total Environ	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Biomass-1 Burning Emissions and Their Contribution to Light Absorption and Aerosol Toxicity	Messung, Smog-Kammer	Wildfeuer		USA

Jahr	Autoren	Zeitschrift	Titel	Methode	Quellgruppe	Zeitraum	Gebiet
2016	Junkermann et al.	Tellus	Ultrafine particles over Germany - an aerial survey	Flugzeug-messungen	Kraftwerke	2012-2014	Deutschland
2017	Masiol et al.	Atmos. Chem. Phys.	Sources of sub-micrometre particles near a major international airport	Feld-messungen, Stationsmes-sungen	Flugverkehr	2014	London, Heathrow
2017	Rönkkö et al.	Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)	Traffic is a major source of atmospheric nanocluster aerosol	Feld-messungen	Straßen-verkehr	2012, 2015	Helsinki
2017	Mylläri et al.	Combustion and Flame	Physical and chemical characteristics of flue-gas particles in a large pulverized fuel-fired power plant boiler during co-combustion of coal and wood pellets	Abgas-messungen	Kraftwerke		Helsinki
2017	Platt et al.	Nature scientific reports	Gasoline cars produce more carbonaceous particulate matter than modern filter-equipped diesel cars	Messung	Straßen-verkehr	Euro 5	
2017	Zhao et al.	Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)	Reducing secondary organic aerosol formation from gasoline vehicle exhaust	Messung, Smog-Kammer	Straßen-verkehr	Baujahre 1988–2014	Kalifornien
2017	Alanen et al.	Atmos. Chem. Phys.	Comparison of primary and secondary particle formation from natural gas engine exhaust and of their volatility characteristics	Kammer-messung	Straßen-verkehr, Erdgas-Auto		
2017	Wang et al.	Environ. Sci. Technol.	Real-World Emission of Particles from Vehicles: Volatility and the Effects of Ambient Temperature	Mess-kampagne	Straßen-verkehr		
2017	Clappier et al.	Geosci. Model Dev.	Source apportionment and sensitivity analysis: two methodologies with two different purposes	Modellrechnungen	alle		

Jahr	Autoren	Zeitschrift	Titel	Methode	Quellgruppe	Zeitraum	Gebiet
2018	Junkermann et al.	American Meteorological Society	Ultrafine Particles in the lower Troposphere, Major Sources, Invisible Plumes, and Meteorological Transport Processes	Messung Ultraleichtflugzeug	Kraftwerke	1998-2014	weltweit, auch Deutschland
2018	Park et al.	Nature	Differential toxicities of fine particulate matters from various sources	Gesundheit	allgemein		
2018	Harrison et al.	Atmos. Chem. Phys.	Interpretation of Particle Number Size Distributions Measured across an Urban Area during the FASTER Campaign	Feldmessungen, Stationsmessungen	Straßenverkehr	Januar, Februar 2017	London
2018	Xue et al.	Environ. Sci. Technol.	Ultrafine Particle Emissions from Natural Gas, Biogas, and Biomethane Combustion	Kammermessungen	Emissionen Verbrennung Biogas und Biomethan		Kalifornien
2018	UBA Österreich	UBA Österreich	ULTRAFEINE PARTIKEL, BLACK CARBON Aktueller Wissensstand	Überblick	Emissionsinventar IIASA GAINS		
2018	Harrison	Nature	Urban atmospheric chemistry: a very special case for study	Überblick			
2018	DEFRA	DEFA Report	Ultrafine Particles (UFP) in the UK	Überblick	allgemein		UK
2018	Lu et al.	Atmos. Chem. Phys.	Comprehensive organic emission profiles for gasoline, diesel, and gas-turbine engines including intermediate and semi-volatile organic compound emissions	Emissionen	Straßenverkehr		
2018	Kılıç et al.	Atmos. Chem. Phys.	Identification of secondary aerosol precursors emitted by an aircraft turbofan	2018	Kılıç et al.	in-production CFM56 variant turbofan	Flughafen Zürich
2019	Sun et al.	Atmospheric Environment	Variability of black carbon mass concentrations, sub-micrometer particle number concentrations and size distributions: results of the German Ultrafine Aerosol Network ranging from city street to High Alpine locations	Stationsmessungen		2009-2014	Deutschland

Jahr	Autoren	Zeitschrift	Titel	Methode	Quellgruppe	Zeitraum	Gebiet
2019	Lorentz et al.	UBA	Einfluss eines Großflughafens auf zeitliche und räumliche Verteilungen der Außenluft-konzentrationen von Ultrafeinstaub < 100 nm, um die potentielle Belastung in der Nähe zu beschreiben - unter Einbeziehung weiterer Luftschadstoffe (Ruß, Stickoxide und Feinstaub (PM2,5 und PM10))	Messungen, Modell	Flugverkehr	2015	Flughafen Frankfurt
2019	Majdi et al.	Atmos. Chem. Phys.	Precursors and formation of secondary organic aerosols from wildfires in the Euro-Mediterranean region	Kammermessungen, Modellrechnungen	Wildfeuer	Sommer 2017	Mittelmeer-raum
2019	Yu et al.	Atmos. Chem. Phys.	Regional sources of airborne ultrafine particle number and mass concentrations in California	Modellrechnungen	allgemein	ausgewählte Monate der Jahre 2012, 2015, 2016	Kalifornien
2019	Venecek et al.	Atmos. Chem. Phys.	Predicted ultrafine particulate matter source contribution across the continental United States during summertime air pollution events	Modellrechnungen	allgemein	2010	USA
2019	Bousiotis et al.	Atmos. Chem. Phys.	Analysis of new particle formation (NPF) events at nearby rural, urban background and urban roadside sites	Stationsmessungen		2009–2015	südliches UK
2019	Hellack	Folien	Messungen von UFP im ländlichen Hintergrund und in Innenräumen	Überblick			
2019	Beddows et al.	Atmos. Chem. Phys.	Receptor modelling of both particle composition and size distribution from a background site in London, UK – a two-step approach	Stationsmessungen		2011, 2012	Kensington
2019	Rönkkö et al.	Journal of Alzheimer's Disease	Overview of Sources and Characteristics of Nanoparticles in Urban Traffic-Influenced Areas	Überblick	Straßenverkehr		
2019	EPA	EPA Report	Integrated Science Assessment for Particulate Matter	Überblick	allgemein		

Jahr	Autoren	Zeitschrift	Titel	Methode	Quellgruppe	Zeitraum	Gebiet
2019	Drozd et al.	Environ. Sci. Technol.	Detailed Speciation of Intermediate Volatility and Semivolatile Organic Compound Emissions from Gasoline Vehicles: Effects of Cold-Starts and Implications for Secondary Organic Aerosol Formation	Abgas-messungen	Straßen-verkehr		
2019	Simonen et al.	Environmental Pollution	Characterization of laboratory and real driving emissions of individual Euro 6 light-duty vehicles e Fresh particles and secondary aerosol formation	Abgas-messungen	Straßen-verkehr		
2019	Commodo et al.	Combustion and Flame	On the early stages of soot formation: Molecular structure elucidation by high-resolution atomic force microscopy	Messung, Rasterkraft mikroskopie	Mechanismus		
2019	Andreas Kürten	Atmos. Chem. Phys.	New particle formation from sulfuric acid and ammonia: nucleation and growth model based on thermodynamics derived from CLOUD measurements for a wide range of conditions	Modell-rechnung, Messung			
2019	Ausmeel et al.	Atmospheric Measurement Techniques	Methods for identifying aged ship plumes and estimating contribution to aerosol exposure downwind of shipping lanes	Messung	Schiffsverkehr	2016	Ostsee
2019	Lopes et al.	Journal of Environmental Protection	Monitoring of Ultrafine Particles in the Surrounding Urban Area of In-Land Passenger Ferries	Messung	Schiffsverkehr	2018	Lissabon
2019	Lim et al.	Atmos. Chem. Phys.	Secondary organic aerosol formation from the laboratory oxidation of biomass burning emissions	Kammer-messung	Wildfeuer		
2020	Sun et al.	Atmos. Chem. Phys.	Decreasing trends of particle number and black carbon mass concentrations at 16 observational sites in Germany from 2009 to 2018	Stations-messungen		2009-2014	Deutschland
2020	Karl et al.	Int. J. Environ. Res. Public Health	Modeling of the Concentrations of Ultrafine Particles in the Plumes of Ships in the Vicinity of Major Harbors	Modell	Schiffsverkehr	2010-2011	Helsinki, Turku

Jahr	Autoren	Zeitschrift	Titel	Methode	Quellgruppe	Zeitraum	Gebiet
2020	Cai et al.	Atmos. Chem. Phys.	Size-segregated particle number and mass concentrations from different emission sources in urban Beijing	Feld-messungen	allgemein	2018	Peking
2020	Segalin et al.	Aerosol Air Qual. Res.	Chemical Composition of Quasi-ultrafine Particles and their Sources in Elderly Residences of São Paulo Megacity	Gesundheit			
2020	Kwon et al.	Experimental & Molecular Medicine	Ultrafine particles: unique physicochemical properties relevant to health and disease	Überblick	allgemein		
2020	Zimmerman et al.	Atmospheric Environment	Observations of new particle formation, modal growth rates, and direct emissions of sub-10 nm particles in an urban environment	Feld-messungen	anthropogen	April bis Juni 2019 und November 2019 bis Mai 2020	North Carolina
2020	Zhao et al.	Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)	High concentration of ultrafine particles in the Amazon free troposphere produced by organic new particle formation	Mechanismus	biogen	2014, Regenzeit, Trockenzeit	Amazonas, freie Troposphäre
2020	Harrison	Phil. Trans. R. Soc.	Airborne particulate matter	Überblick	allgemein		London, Peking, Delhi
2020	McClure et al.	Atmos. Chem. Phys.	Biomass-burning-derived particles from a wide variety of fuels – Part 1: Properties of primary particles	Kammer-messungen	Biomasse-verbrennung	2016	Kalifornien
2020	Cappa et al.	Atmos. Chem. Phys.	Biomass-burning-derived particles from a wide variety of fuels – Part 2: Effects of photochemical aging on particle optical and chemical properties	Kammer-messungen	Biomasse-verbrennung	2016	Kalifornien
2020	Lanzafame et al.	Science of The Total Environment	One-year measurements of secondary organic aerosol (SOA) markers in the Paris region (France): concentrations, gas/particle partitioning and SOA source apportionment	Feld-messungen	allgemein	2014, 2015	Paris
2020	EMEP	EMEP Technical Report	How should condensables be included in PM emission inventories reported to EMEP/CLRTAP? Report of the	Emissionen			

Jahr	Autoren	Zeitschrift	Titel	Methode	Quellgruppe	Zeitraum	Gebiet
			expert workshop on condensable organics organised by MSC-W, Gothenburg, 17-19th March 2020				
2020	Xing et al.	Atmos. Chem. Phys.	Morphology and size of the particles emitted from a gasoline-direct-injection-engine vehicle and their ageing in an environmental chamber	Kammermessung	Straßenverkehr		Peking
2020	Guo et al.	PNAS	Remarkable nucleation and growth of ultrafine particles from vehicular exhaust	Umgebungs- und Kammermessungen	Straßenverkehr, Mechanismus	2013	Peking
2020	Zeraati-Rezaei et al.	Atmospheric Environment	Size-resolved physico-chemical characterization of diesel exhaust particles	Abgasmessungen	Straßenverkehr	Euro 5	UK
2020	Lu et al.	Atmos. Chem. Phys.	Simulation of organic aerosol formation during the CalNex study: updated mobile emissions and secondary organic aerosol parameterization for intermediate-volatility organic compounds	Modellrechnung	Straßenverkehr, weitere	2010	Los Angeles Basin
2021	Huang et al.	Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)	Coexistence of three liquid phases in individual atmospheric aerosol particles	Mechanismus			
2021	Bousiotis et al.	Atmos. Chem. Phys.	A phenomenology of new particle formation (NPF) at 13 European sites	Stationsmessungen		2008-2018	Europa
2021	de Albuquerque et al.	Atmosphere	The Toxic Effect of Water-Soluble Particulate Pollutants from Biomass Burning on Alveolar Lung Cells	Gesundheit			
2021	Patoulias et al.	Atmosphere	Modeling Biomass Burning Organic Aerosol Atmospheric Evolution and Chemical Aging	Modellrechnungen	Wildfeuer	2009	Kalifornien
2021	Sato et al.	Atmosphere	Four- and Five-Carbon Dicarboxylic Acids Present in Secondary Organic Aerosol Produced from Anthropogenic and Biogenic Volatile Organic Compounds	Kammermessungen			

Jahr	Autoren	Zeitschrift	Titel	Methode	Quellgruppe	Zeitraum	Gebiet
2021	Bressi et al.	Atmospheric Environment	A European aerosol phenomenology - 7: High-time resolution chemical characteristics of submicron particulate matter across Europe	Feldmessungen	allgemein	2011-2015	
2021	Jiang et al.	Geosci. Model Dev.	Influence of biomass burning vapor wall loss correction on modeling organic aerosols in Europe by CAMx v6.50	Modellrechnungen	Biomasseverbrennung		
2021	Rissanen	J. Phys. Chem.	Anthropogenic Volatile Organic Compound (AVOC) Autoxidation as a Source of Highly Oxygenated Organic Molecules (HOM)	Mechanismus	biogen		
2021	Kostenidou et al.	Atmos. Chem. Phys.	Technical note: Emission factors, chemical composition, and morphology of particles emitted from Euro 5 diesel and gasoline light-duty vehicles during transient cycles	Abgasmessungen	Straßenverkehr		
2021	Vansevenant et al.	Atmos. Measurement Techniques	Evolution under dark conditions of particles from old and modern diesel vehicles in a new environmental chamber characterized with fresh exhaust emissions	Prüfstandsmessung	Straßenverkehr	Euro 3 bis Euro 6	
2021	Larsson et al.	SAE	Undiluted Measurement of sub 10 nm Non-Volatile and Volatile Particle Emissions from a DISI Engine Fueled with Gasoline and Ethanol	Prüfstandsmessung	Straßenverkehr		Benzin und Methanol
2021	Kim et al.	Atmosphere	The Characteristics and Distribution of Chemical Components in Particulate Matter Emissions from Diesel Locomotives	Prüfstandsmessung	Schieneverkehr	Motor einer Serie 7300 Diesel Lokomotive	Korea
2021	Grigoriadis et al.	Atmospheric Environment	Development of exhaust emission factors for vessels: A review and meta-analysis of available data		Schiffe		
2022	Li et al.	Atmos. Chem. Phys.	Impacts of condensable particulate matter on atmospheric organic aerosols and fine particulate matter (PM _{2.5}) in China	Modellrechnungen	Verbrennung	14.10. bis 14.11. 2014 und Dezember 2018	China

Jahr	Autoren	Zeitschrift	Titel	Methode	Quellgruppe	Zeitraum	Gebiet
2022	Bessagnet et al.	Applied Sciences	Emissions of Carbonaceous Particulate Matter and Ultrafine Particles from Vehicles—A Scientific Review in a Cross-Cutting Context of Air Pollution and Climate Change	Überblick	allgemein		Europa
2022	Niedek et al.	Atmospheric Measurement Techniques	Quantitative Chemical Assay of Nanogram-Level PM Using Aerosol Mass Spectrometry: Characterization of Particles Collected from Uncrewed Atmospheric Measurement Platforms	Messtechnik		2021	Kalifornien
2022	Kittelson et al.	Journal of Aerosol Science	Particle emissions from mobile sources: Discussion of ultrafine particle emissions and definition	Feldmessungen	Straßenverkehr		
2022	Patoulias et al.	Atmos. Chem. Phys.	Simulation of the effects of low-volatility organic compounds on aerosol number concentrations in Europe	Modellrechnungen	allgemein	2012	Po Ebene
2022	Giechaskiel et al.	Atmosphere	Revisiting Total Particle Number Measurements for Vehicle Exhaust Regulations	Def. Messmethoden Abgasgesetzgebung	Straßenverkehr		
2022	Geldenhuis et al.	Atmospheric Environment	Gas and particle phase polycyclic aromatic hydrocarbon emission factors from a diesel vehicle engine: Effect of operating modes in a developing country context	Abgasmessungen	Straßenverkehr		Südafrika
2022	Prakash et al.	Environ. Res. Commun.	Aerosol formation pathways from aviation emissions	Modellrechnung	Flugverkehr	2015	global
2022	Owen et al.	Atmosphere	Review: Particulate Matter Emissions from Aircraft	Review	Flughafen		
2022	Junkermann et Hacker	nature	Unprecedented levels of ultrafine particles, major sources, and the hydrological cycle	Flugzeugmessungen	Kraftwerke		weltweit
2022	Shen et al.	Atmosphere	Does Ambient Secondary Conversion or the Prolonged Fast Conversion in Combustion Plumes Cause Severe PM2.5 Air Pollution in China?		Kraftwerke	2019	China

Jahr	Autoren	Zeitschrift	Titel	Methode	Quellgruppe	Zeitraum	Gebiet
2022	Sindelarova et al.	Earth Syst. Sci. Data	High-resolution biogenic global emission inventory for the time period 2000–2019 for air quality modelling	Emissionen	biogen	2000-2019	weltweit
2022	Hellack et al.	UBA-Texte 126/2022	Ultrafeine Partikel Verursacher, Messung und Wirkungsbewertung	Überblick			Deutschland
2022	Chen et al.	Environmental Pollution	Long-term trends of ultrafine and fine particle number concentrations in New York State: Apportioning between emissions and dispersion	Messungen		2005-2019	New York State
2023	Vouitsis et al.	Atmospheric Environment	Review article: Transport-related airborne nanoparticles: Sources, different aerosol modes, and their toxicity	Review	Transport		
2023	Atabakhsh et al.	ACP	A 1-year aerosol chemical speciation monitor (ACSM) source analysis of organic aerosol particle contributions from anthropogenic sources after long-range transport at the TROPOS research station Melpitz	Feld-messungen	alle	September 2016 bis August 2017	Melpitz
2023	Li et al.	Atmospheric Environment	Review on main sources and impacts of urban ultrafine particles: Traffic emissions, nucleation, and climate modulation	Überblick	Verkehr		
2023	Voogt et al.	Atmospheric Environment	Assessment of the applicability of a model for aviation-related ultrafine particle concentrations for use in epidemiological studies	Modell-rechnung	Flughafen	2017/2018	Schiphol Airport, Amsterdam

Anmerkung: Die vier Spalten der Tabelle enthalten, je nach Fokus der Veröffentlichung, Informationen zur Methode (Messung, Modellrechnung, Emissionsberechnung, Überblick etc.), zur schwerpunktmäßig betrachteten Quellgruppe, zum betrachteten Zeitraum (Zeitpunkt der Messungen, Modelljahr etc.) und zum betrachteten Gebiet; die letzte Spalte enthält eine ID, mit der im weiteren Zwischenbericht auf die entsprechende Veröffentlichung verwiesen werden kann.

5 Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die wissenschaftlichen Grundlagen zu UFP erläutert. Diese umfassen Eigenschaften und Verhalten von Aerosolen in der Atmosphäre: Welche Prozesse sind bei der Aerosoldynamik relevant (Abschnitt 5.1)? Was sind typische Größenverteilungen (Abschnitt 5.2) und Zusammensetzungen (Abschnitt 5.3) für UFP in der Atmosphäre? Wie verteilt sich der in der Atmosphäre vorhandene organische Kohlenstoff auf die Gasphase und die Partikelphase (Volatilitätsklassen, Abschnitt 5.4)? Wie ist der Stand der Wissenschaft zu Nukleations- und Alterungsprozessen (5.5)?

Weiterhin werden die Auswirkungen von UFP auf Gesundheit und Klima zusammengefasst (Abschnitt 5.6).

5.1 Aerosoldynamik

Die Aerosoldynamik beinhaltet Quellen, Senken sowie Alterungsprozesse von Partikeln in der Atmosphäre. Es tragen folgende Prozesse bei:

- ▶ Emission: Primäre Partikel werden in die Atmosphäre emittiert.
- ▶ Nukleation: In Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Konzentration bilden sich sekundäre Partikel aus der Gasphase (Partikelneubildung).
- ▶ Verdünnung: Abgase werden nach der Emission verdünnt und abgekühlt, bis Umgebungskonzentration und Temperatur erreicht sind. Dies betrifft sowohl Partikel- wie auch Gasphase.
- ▶ Koagulation: Zwei (oder mehr) Partikel stoßen zusammen und bilden gemeinsam ein größeres Teilchen.
- ▶ Kondensation: Material aus der Gasphase kondensiert an den Teilchen und geht in die Partikelphase über.
- ▶ Verdampfung: Material aus der Partikelphase verdampft und geht in die Gasphase über.
- ▶ Trockene Deposition: Durch Diffusion stoßen Partikel an Oberflächen und bleiben dort haften.
- ▶ Feuchte Deposition: Auswaschung von Partikeln aus der Atmosphäre durch Regen.
- ▶ Sedimentation (nur für Grobstaub relevant): Absinken von Partikeln aufgrund der Schwerkraft.

(Kumar et al., 2011) haben in einem Übersichtsartikel die für die PN-Modellierung auf verschiedenen räumlichen Skalen (Verwirbelungszone, Straßenschlucht, Stadtteil, Großstadt und Tunnel) jeweils relevanten Prozesse zusammengefasst, die Ergebnisse werden hier leicht vereinfacht in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2: Beispiele für räumliche Skalen bei der Modellierung von Aerosolen und jeweils relevante Prozesse nach Kumar et al. (2011): s: sehr wichtig, w: wichtig, n: nicht wichtig

Prozess	Verwirbelungszone	Straßenschlucht	Stadtteil	Großstadt	Tunnel
Emission	s	s	s	s	s
Nukleation	s	w	w	w	w
Verdünnung	s	s	s	s	s
Koagulation	n	n	n	w	s
Kondensation	s	n	n	w	w
Verdampfung	s	w	w	n	w
trockene Deposition	s	w	w	w	s
feuchte Deposition	n	n	n	w	n

Anmerkung: Auf verschiedenen räumlichen Skalen tragen die unterschiedlichen Prozesse nicht alle gleichermaßen zur Aerosoldynamik bei: Emissionen und Verdünnung sind auf allen räumlichen Skalen gleichermaßen sehr wichtig. Nukleation, Kondensation/Verdampfung sowie trockene Deposition sind jedoch nur auf kleinen Skalen sehr wichtig, während z. B. Koagulation und feuchte Deposition erst auf großen räumlichen Skalen wichtig werden.

5.2 Größenverteilung

Bei der Größenverteilung atmosphärischer Aerosolpartikel werden typischerweise drei atmosphärische Modi unterschieden: Nukleationsmode, Akkumulationsmode und Grobstaub.

Die Nukleationsmode beinhaltet im Wesentlichen den hier betrachteten Ultrafeinstaub, also Teilchen bis zu einem dynamischen Durchmesser von 100 nm. In dieser Mode liegen die meisten Teilchen bei Betrachtung der Partikelanzahl (PN). Die atmosphärische Lebensdauer der Teilchen in dieser Mode ist kurz: Prozesse wie Verdampfung und trockene Deposition (geringe Teilchenmasse führt zu hoher Geschwindigkeit und daher zu hohen Depositionsraten) sind hier wichtig und führen zum Verlust der Teilchen, Wachstumsprozesse wie Kondensation von Material aus der Gasphase oder Agglomeration mit anderen Teilchen führen zum Wachstum der Teilchen, so dass alternde Nukleationsteilchen in die Akkumulationsmode übergehen.

In der Akkumulationsmode stellt sich ein Gleichgewicht aus Verdampfung und Kondensation ein, so dass die Teilchen nicht beliebig wachsen. Aufgrund der höheren Teilchenmasse ist die Teilchengeschwindigkeit geringer, so dass Agglomeration und Deposition an Bedeutung verlieren. Andererseits ist die Teilchenmasse noch so gering, dass Sedimentation durch Gravitation noch keine Rolle spielt. Die atmosphärische Lebensdauer von Teilchen in der Akkumulationsmode ist daher größer als in der Nukleationsmode, hier können Partikel akkumulieren.

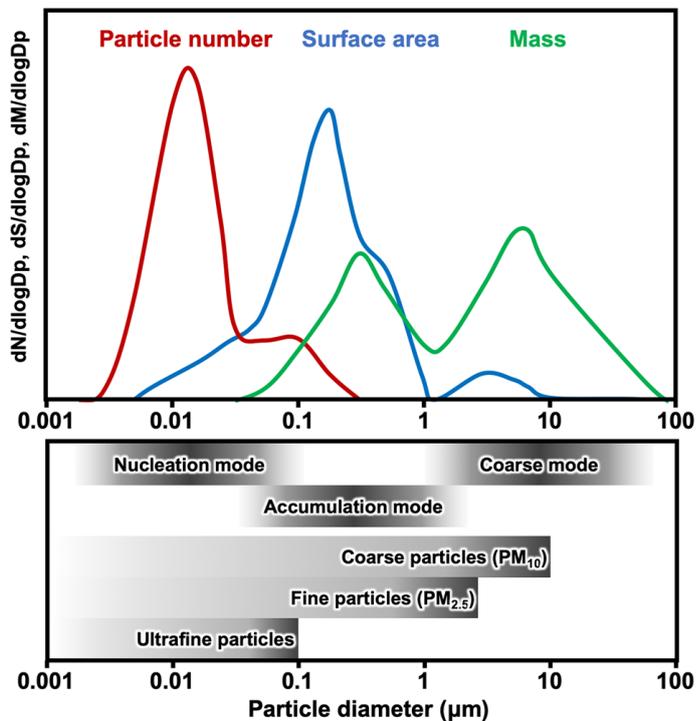
Als Grobstaub werden häufig Partikel bezeichnet, deren dynamischer Durchmesser größer ist als 2.5 µm, eine wichtige Quelle sind Abriebs- und Aufwirbelungsprozesse. Hier ist auch die Schwerkraft relevant, so dass die atmosphärische Lebensdauer aufgrund der Sedimentation wieder abnimmt.

Die Moden können näherungsweise jeweils als Lognormalverteilung beschrieben werden, wobei jede Mode wiederum durch Überlagerung einzelner Untermoden betrachtet werden kann. Zur

Akkumulationsmode tragen z.B. gealterte Nukleationsteilchen, Dieselruß und Wolken- bzw. Nebeltröpfchen mit jeweils eigenen Moden bei.

In Abbildung 1 ist die Größenverteilung atmosphärischer Feinstaub-Partikel schematisch dargestellt, die Abbildung stammt von (Kwon et al., 2020).

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Größenverteilung atmosphärischer Feinstaub-Partikel: Anzahlkonzentration ($dN/d\log D_p$, Partikelzahl pro Kubikmillimeter), Oberflächenkonzentration ($dS/d\log D_p$, Teilchenoberfläche pro Kubikmillimeter) und Masse ($dM/d\log D_p$, Partikelmasse pro Kubikmillimeter)

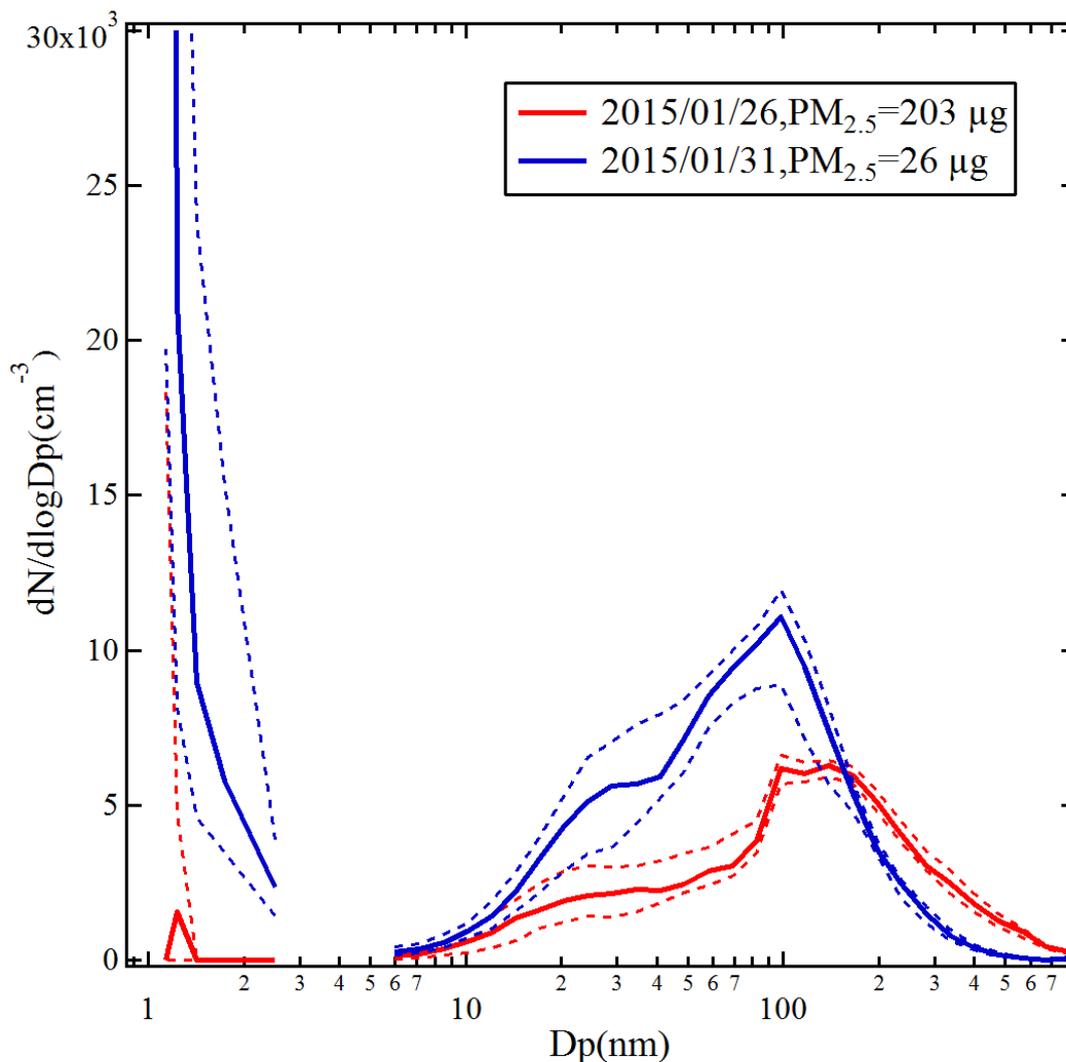


Bildquelle: Kwon et al. (2020)

Im unteren Teil der Abbildung sind die Größenbereiche für Nukleations- und Akkumulationsmode sowie für Grobstaub dargestellt, ebenso die für die Luftqualitätsgesetzgebung relevanten Größenfraktionen UFP, PM_{2.5} und PM₁₀. Im oberen Teil sind die Häufigkeitsverteilungen für Partikelanzahl (in rot), aktive Oberfläche (in blau) und Masse (in grün) dargestellt: Das Maximum der Anzahlverteilung liegt in der Nukleationsmode, das Maximum der aktiven Oberfläche in der Akkumulationsmode und das Maximum der Masse beim Grobstaub.

Verbesserungen in der Messtechnik führten dazu, dass zunehmend kleinere Partikel noch aufgelöst werden können. Die wenigen vorhandenen Messungen in diesem Bereich zeigen ein klar von der übrigen Verteilung abgegrenztes Maximum bei sehr kleinen Partikeln bis 3 nm in der sogenannten Clustermode. Die Teilchen hier entstehen im Wesentlichen durch Partikelneubildung aus Sekundärverbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit extrem geringer Flüchtigkeit zu bilden. In Abbildung 2 sind zwei Beispiele gemessener Partikelanzahlverteilungen in Nanjing, China, im Winter 2015 gezeigt (Bildquelle: (EPA, 2019)). Es ist ein deutliches Maximum der Teilchenzahl im Cluster-Mode zu erkennen, PN wird hier durch diese Mode dominiert.

Abbildung 2: Beispiele gemessener Partikelanzahlverteilungen in Nanjing, China, im Winter 2015



Bildquelle: EPA (2019)

5.3 Zusammensetzung

Neben anorganischen Salzen und Metallen stellen Kohlenstoffverbindungen den größten Anteil an UFP-Inhaltsstoffen.

Zur Beschreibung von Kohlenstoff als Bestandteil von Aerosolen werden häufig die Bezeichnungen EC (Elemental Carbon), OC (Organic Carbon), BC (Black Carbon) und BrC (Brown Carbon) verwendet. Diese orientieren sich an den jeweils eingesetzten Messverfahren:

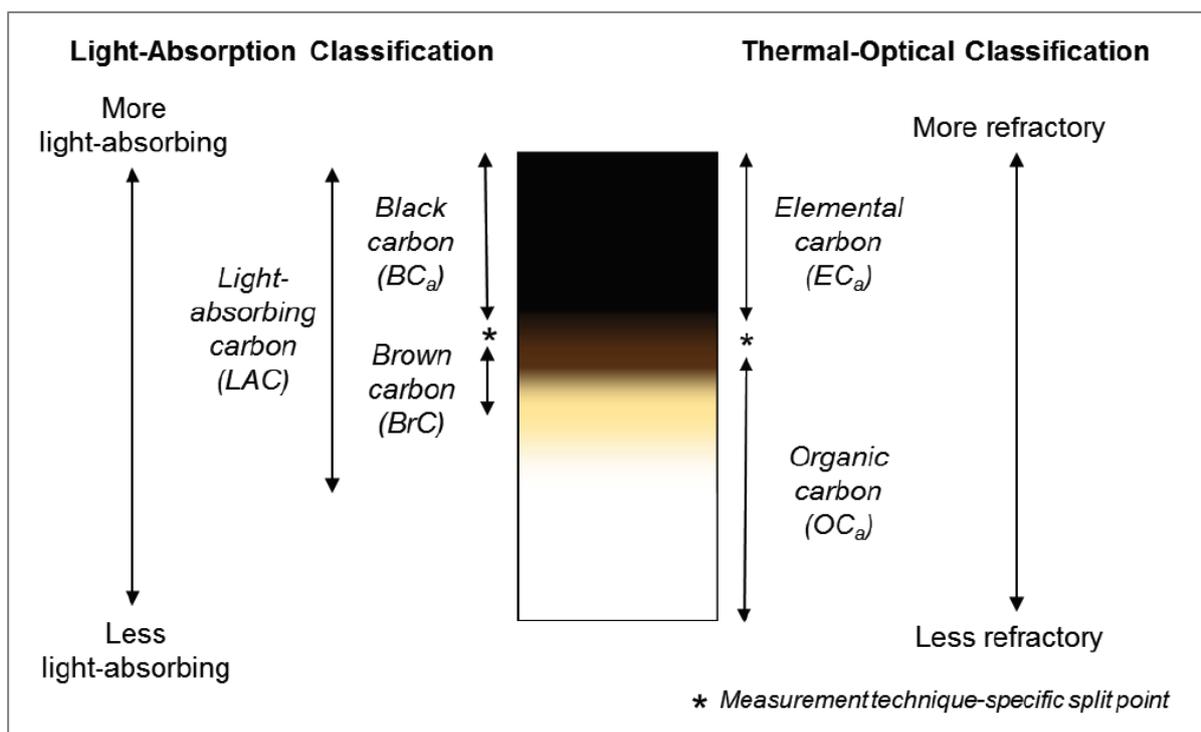
- ▶ Thermische oder thermisch-optische Messverfahren, die die Möglichkeit bieten, sowohl flüchtige Kohlenstoffverbindungen (OC) als auch nicht-flüchtigen, thermisch stabilen, elementaren Kohlenstoff (EC) zu messen.
- ▶ Optische Messverfahren, die die Licht-absorbierenden Bestandteile messen. Der über Licht-Adsorptions-Verfahren gemessene Kohlenstoff wird als Black Carbon (BC) bezeichnet. Dieser besteht überwiegend aus dem elementaren Kohlenstoff (EC), der mit thermisch-optischen Verfahren gemessen wird, es können aber auch einige schwer flüchtige organische Kohlenwasserstoffverbindungen (OC) enthalten sein.

BrC beinhaltet eine Vielzahl organischer und relativ hitzebeständiger Makromoleküle mit unterschiedlichsten molekularen Strukturen, die im Vergleich mit BC proportional mehr kurze Wellenlängen absorbieren.

In (EPA, 2012) findet sich das in Abbildung 3 dargestellte Schaubild zur Definition der Komponenten von kohlenstoffhaltigen Partikeln, ausgehend von den bei den eingesetzten Messverfahren genutzten Materialeigenschaften thermische Stabilität und Lichtabsorptionsfähigkeit.

Häufig findet sich in der Literatur der Hinweis, dass BC und EC gleichgesetzt werden, da der Anteil von OC im BC als eher gering angesehen wird und als vernachlässigbar im Vergleich zur Ungenauigkeit der Messungen dieser Komponenten.

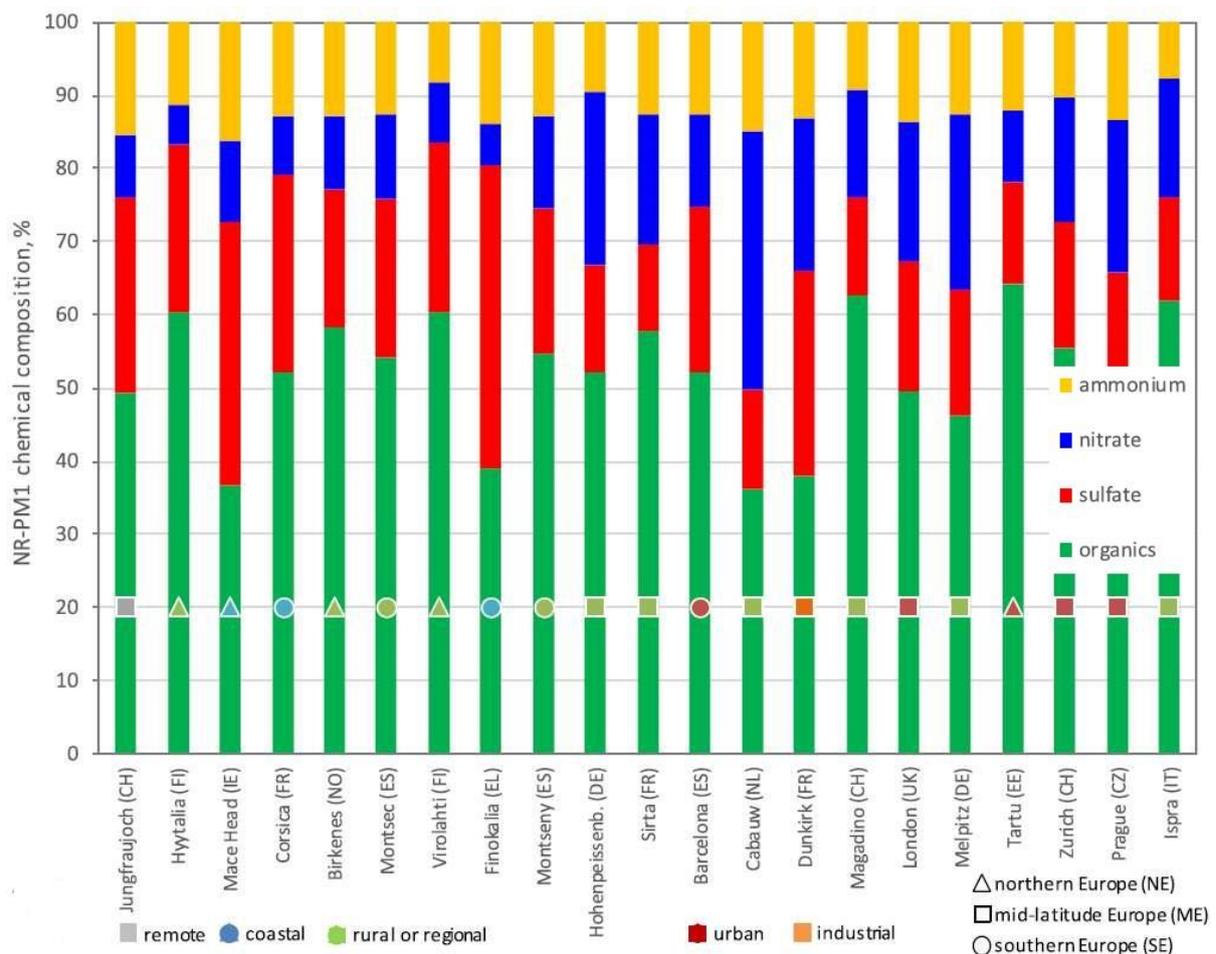
Abbildung 3: Ansätze zur Messung kohlenstoffhaltiger Komponenten von Partikeln nach EPA (2012)



Anmerkung: Linke Seite: BC und andere lichtabsorbierende Materialien (light absorbing carbon (LAC)), setzt sich zusammen aus apparent black carbon (BCa) und brown carbon (BrC) können charakterisiert werden durch ihre spezifischen optischen Eigenschaften; Rechte Seite: Andere Ansätze zur Charakterisierung beziehen sich auf die thermische Stabilität (apparent elemental carbon (ECa), thermisch sehr stabil, apparent organic carbon (OCa), thermisch weniger stabil); Bildquelle: EPA (2012)

(Bressi et al., 2021) untersuchten die Zusammensetzung von non refractory (NR, also ohne EC und ohne Metalle) Feinstaub der Partikelfraktion NR-PM1.0 (< 1µm) in 21 europäischen Hintergrundstationen unterschiedlichster Art (vom abgelegenen Jungfrauoch bis zum städtischen Hintergrund in London, von Mace Head an der Westküste Irlands bis Barcelona) und fanden OA-Anteile zwischen 35 % und 65 %, s. Abbildung 4.

Abbildung 4: Jährliche durchschnittliche relative chemische Zusammensetzung von non-refractory (NR, nicht hitzebeständig) PM_{1.0} in europäischen Hintergrundstationen



Anmerkung: Die Farbe der Symbole zeigt die Art des Standorts (abgelegen, Küste, ländlich, städtisch, Industrie) und die Form den Breitengrad (Nordeuropa, Mitteleuropa, Südeuropa) an; Bildquelle: Bressi et al. (2021)

5.4 Volatilitätsklassen

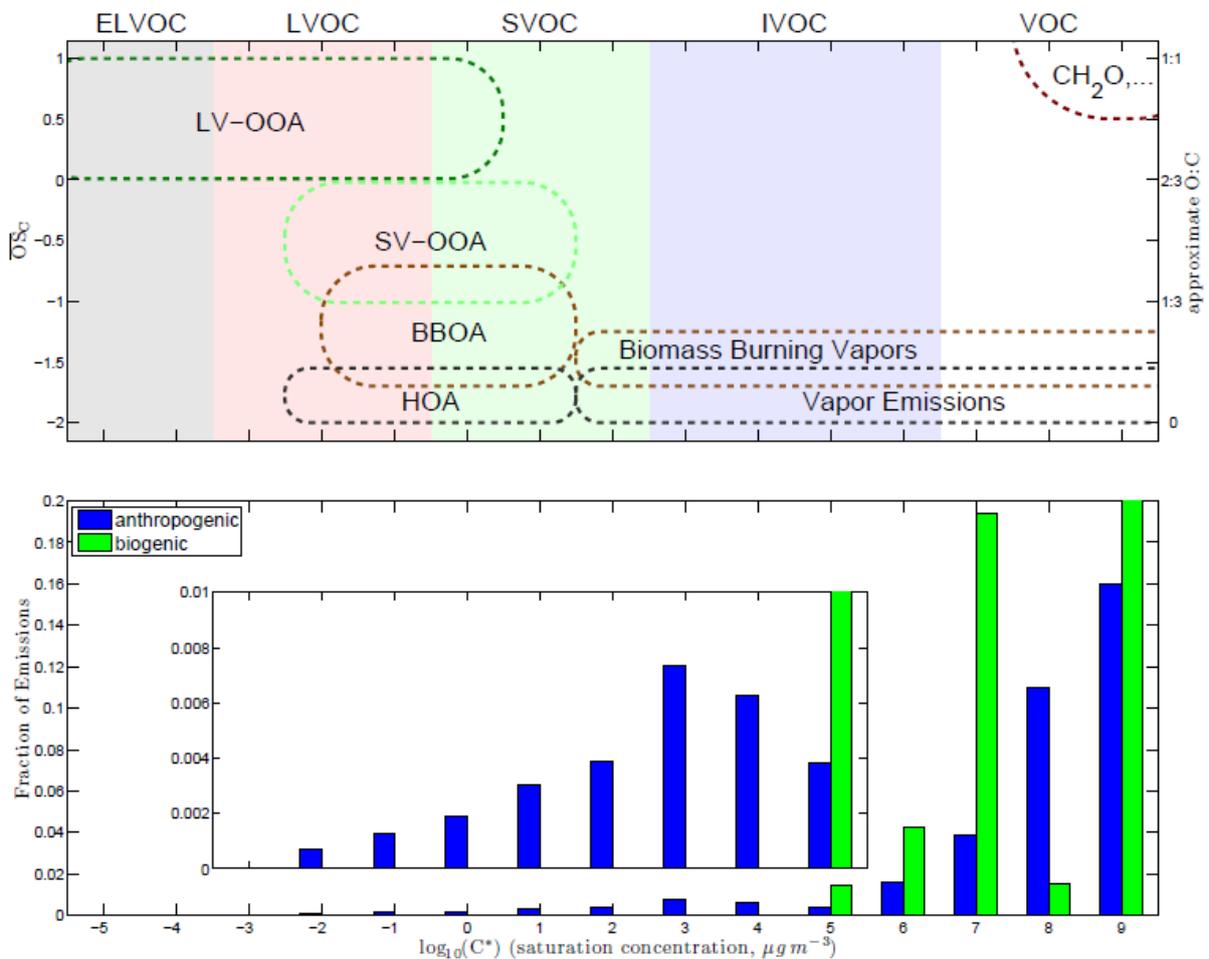
Kondensate im heißen Abgas gasförmiger, aber unter Umgebungsbedingungen flüssiger VOCs werden von (Giechaskiel et al., 2022) als „delayed primary emissions“, also als verzögerte Primäremissionen bezeichnet.

Wie die VOC in der Gasphase besteht auch OA in der Partikelphase aus einer Vielzahl unterschiedlicher Substanzen. Gasphase und Partikelphase sind dabei nicht scharf getrennt, sondern stehen in einem Gleichgewicht, dass sich in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen (Temperatur, Verdünnungsgrad) jeweils neu einstellt. POA-Messungen können dadurch positive oder negative Artefakte aufweisen: Auf einem Filter gesammeltes Material kann verdampfen oder es können durch Kondensation zusätzliche Anteile hinzukommen.

OA kann grob als Kontinuum kohlenstoffhaltiger Substanzen von hellen, gasförmigen VOCs zu festem, schwarzem Kohlenstoff angesehen werden, siehe Abbildung 3.

Bereits (Donahue et al., 2012) definierten ein zweidimensionales Volatility Basis Set, in dem neben der Volatilität als zweite Dimension der Oxidationszustand betrachtet wird, siehe Abbildung 5.

Abbildung 5: Zweidimensionales Volatility Basis Set: Oben: Volatilität (logarithmisch, x-Achse) und Oxidationszustand (OS_c , y-Achse) für wichtige organische Stoffe in der Atmosphäre; unten: Emissionen vs. Volatilität in USA zum Zeitpunkt der Veröffentlichung.



Anmerkung: Die Volatilitätsbereiche sind durch farbige Bänder gekennzeichnet: Aerosole befinden sich im ELVOC (grau), LVOC- (rot) und SVOC-Bereich (grün). Durch atmosphärische Alterungsprozesse erhöht sich der Oxidationszustand und die Substanzen bewegen sich im Diagramm nach oben. Die flüchtigen Endprodukte sind Formaldehyd (CH_2O , oben rechts dargestellt), CO und CO_2 (nicht dargestellt, bei $OS_c = 2$ bzw. 4). Bereiche für Primäremissionen sind niedrigen OS_c -Bereich als Bänder dargestellt. Bildquelle: Donahue et al. (2012)

In Anlehnung daran betrachteten (Bessagnet et al., 2022) sechs Kategorien, sortiert nach abnehmender Volatilität:

1. Methan (leichtestes VOC)
2. NMVOC (nicht-Methan VOC): typischerweise bestehend aus bis zu 12 C-Atomen
3. IVOC (intermediate VOC): Organische Komponenten mittlerer Volatilität
4. SVOC (semi-VOC): Semi-volatile VOC, die manchmal weiter aufgeteilt werden in SVOC und LVOC (low volatility organic compounds)
5. ELVOC (extremely low VOC): VOCs von extrem geringer Volatilität, unter Normalbedingungen nicht flüchtig
6. EC oder BC: kann einzelne Wasserstoffatome enthalten, gilt jedoch nicht als organische Substanz

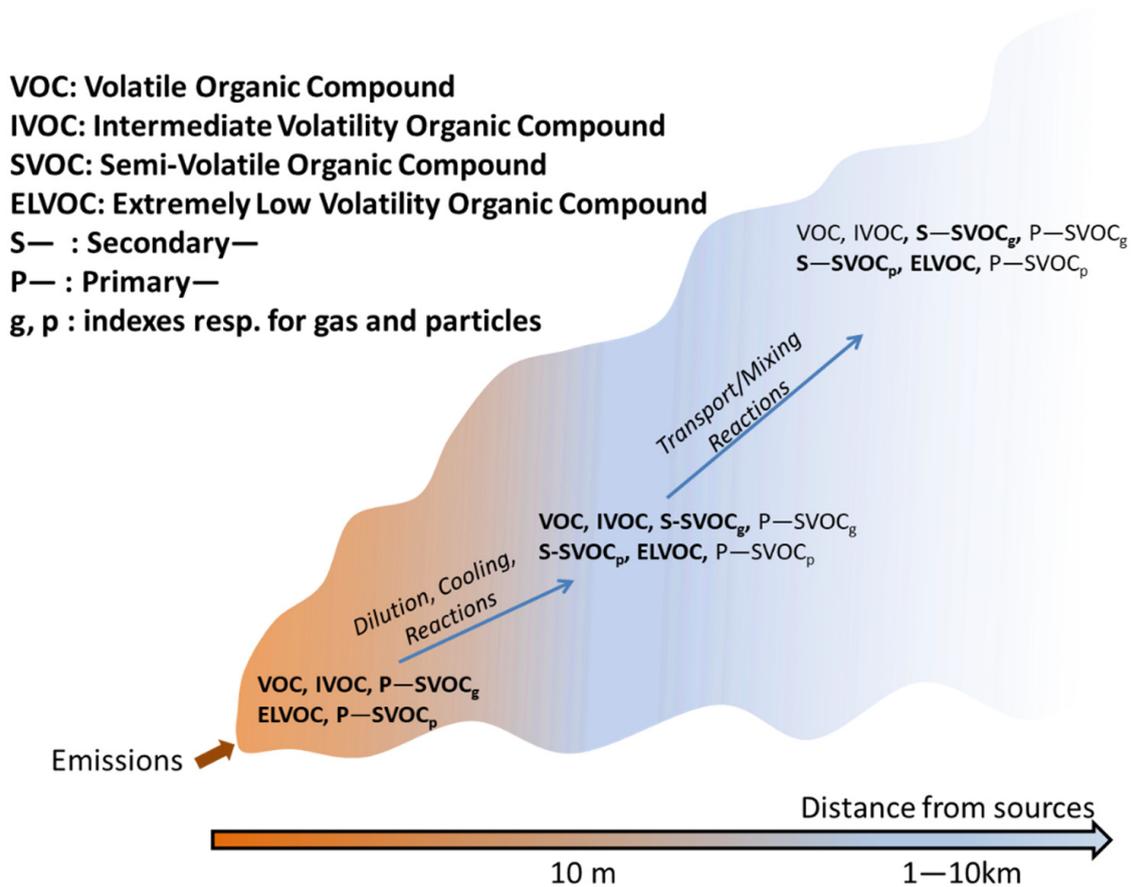
Kategorien 1 und 2 können unter allen Bedingungen als gasförmig angesehen werden. Kategorien 3 und 4 partitionieren zwischen der Gas- und der Partikelphase, wobei Kategorie 3 (IVOC) höhere Sättigungskonzentrationen aufweist, sich also eher in der Gasphase befindet, aber durch Oxidation leicht in SVOC umgewandelt wird. Kategorien 5 und 6 befinden sich ausschließlich in der Partikelphase.

Das Konzept der Volatilitätsklassen wird in vielen Veröffentlichungen übernommen. Die Abgrenzung der Kategorien, insbesondere zwischen IVOC und SVOC, ist nicht überall einheitlich. Sie kann durch Schwellwerte für die Sättigungskonzentrationen erfolgen, oder über Messmethoden. So wurden z.B. IVOCs auch definiert als Teil der VOC, die aufgrund ihrer niedrigeren Volatilität nicht mehr mit einem Gaschromatographie-Massenspektrometer gemessen werden können, aber dennoch zu volatil sind, um auf einem Filter gesammelt werden zu können.

SOA wird in der Atmosphäre durch Oxidation von VOCs (im weiteren Sinne) gebildet, die zu Verbindungen mit geringerer Flüchtigkeit führt, die sich zwischen Teilchen- und Gasphase neu partitionieren. Die Autoxidation von Kohlenwasserstoffen könnte ein schneller Weg für die Produktion von in situ Aerosol-Vorläuferverbindungen sein (Rissanen, 2021).

Schematisch wird die Entwicklung von OA in der Atmosphäre von Bassagnet et al. (2022) in Abbildung 6 dargestellt.

Abbildung 6: Schematische Beschreibung von Emissionen und ihrer Alterung in der Atmosphäre in Abstand von ihrer Quelle



NB: A sub category LVOC can be added between ELVOC and SVOC for low volatility organic compounds

Bildquelle: Bessagnet et al. (2022)

In den ersten Sekunden, nachdem eine Wolke den Schornstein oder Auspuff verlassen hat, neigen frisch emittierte primäre organische Spezies in der Gasphase durch schnelles Abkühlen zum Kondensieren, während andererseits die anschließende Verdünnung zur Verdunstung primärer POA führt. Wenn sich die Wolke verdünnt, finden chemische Oxidationsreaktionen auf einer großen Bandbreite von Zeitskalen statt und produzieren, oft über mehrere chemische Umwandlungen (z. B. VOCs zu IVOCs zu SVOCs), organische Verbindungen mit geringer Flüchtigkeit, die SOA bilden können.

5.5 Nukleation und atmosphärische Alterung

Sowohl die Nukleation als auch die atmosphärische Alterung sind Gegenstand aktueller Forschung.

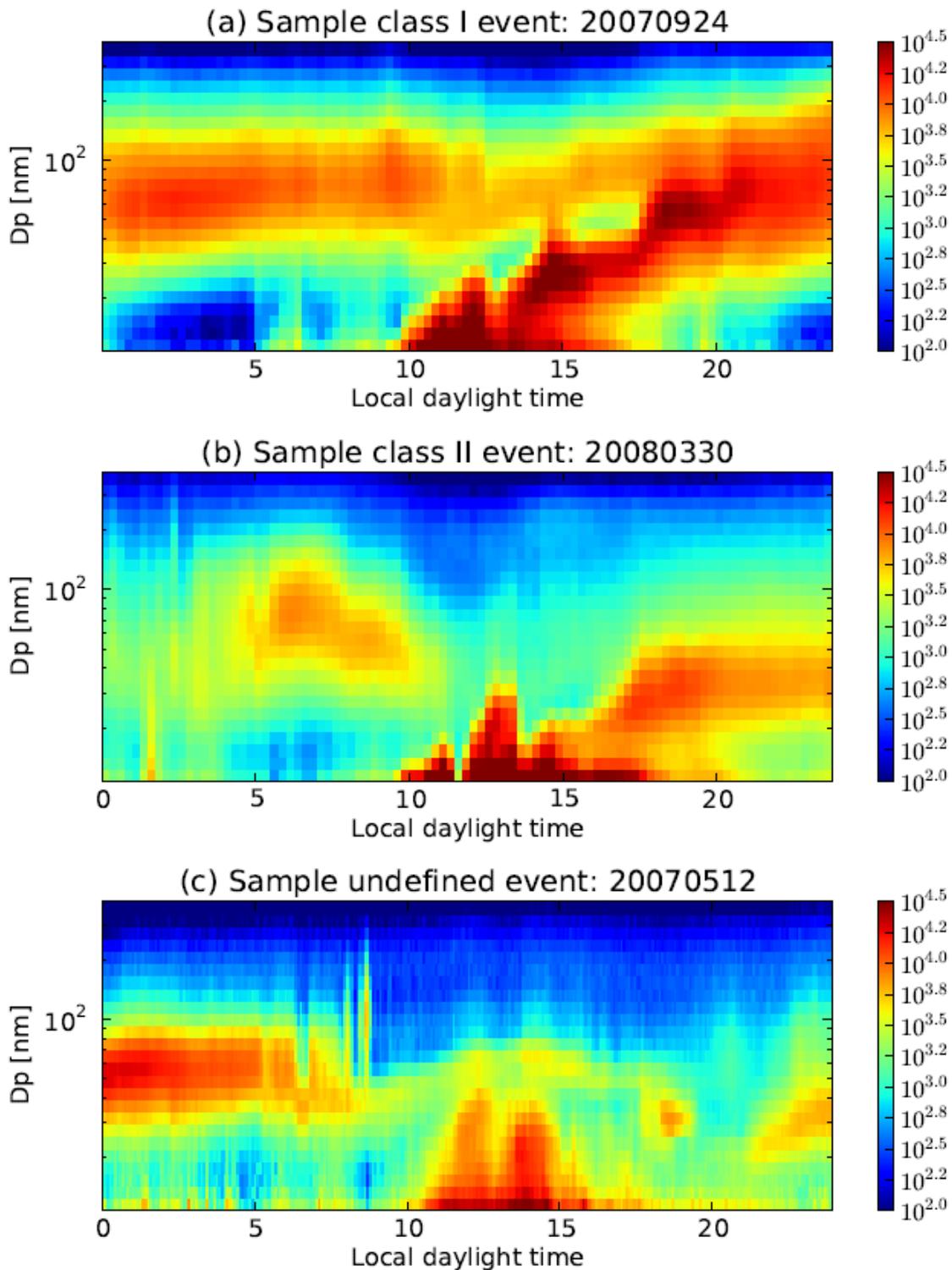
Atmosphärische Messungen von Partikel-Größenverteilungen zeigen, dass in Abhängigkeit bestimmter atmosphärischer Bedingungen Partikelneubildungsereignisse auftreten. Die für solche Ereignisse notwendigen Bedingungen sind noch nicht vollständig verstanden.

In Abbildung 7 sind drei Beispiele für gemessene Größenverteilungen an Tagen mit Partikelneubildungsereignissen in Egbert, Kanada, von (Pierce et al., 2014) gezeigt. Die x-Achse ist eine Zeitachse und umfasst jeweils einen Tag. Die y-Achse (logarithmisch) zeigt die Partikelgröße (dyn. Durchmesser) und die Farbskala die Teilchenanzahl.

An allen drei dargestellten Tagen kam es zu Partikelneubildung ab ca. 10 Uhr vormittags (dunkelrote Färbung, d.h. viele Partikel, bei kleinen Durchmessern). Im obersten der drei Bilder wachsen die Partikel im Laufe der Zeit an, es kommt zu einer „bananenförmigen“ Struktur der rot eingefärbten Fläche nach oben links. Der hellere rote Streifen bei mittelgroßen Partikeln ist die Auswirkung eines solchen Events vom Vortag. Im mittleren Bild wachsen die Partikel weniger stark an, im untersten Bild verschwinden die neu gebildeten Partikel nach 15 Uhr wieder.

Das Schwefelsäure-Wasser-System gilt als ein wichtiger Treiber für die Partikelneubildung in der Atmosphäre. Frisch gebildete Partikel in der Cluster-Mode ($< 3\text{nm}$) verdampfen entweder schnell oder wachsen in die Nukleationsmode. Dieses System allein ist jedoch nicht in der Lage, alle Partikelbildungsevents zu erklären.

Abbildung 7: Beispiele für gemessene Größenverteilungen an Tagen mit Partikelneubildungsereignissen in Egbert, Kanada



Bildquelle: Pierce et al. (2014)

(Lehtipalo et al., 2016) untersuchten in Kammernmessungen, unter welchen Bedingungen Wachstum oder Verdampfung stattfindet. Sie gaben Wachstumsraten an für Cluster-Mode-Teilchen unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen für atmosphärisch relevante Konzentrationen von Schwefelsäure, Wasser, Ammoniak und Dimethylamin. Ein Ergebnis ist,

dass kleine Säure-Base-Cluster und atmosphärische Ionen, die normalerweise nicht gemessen werden, die Cluster-Mode-Partikel stabilisieren und die Wachstumsraten erhöhen können.

In abgelegenen schwefelarmen Gegenden kann die beobachtete Partikelneubildung nur zu einem geringen Bruchteil durch Schwefelsäure erklärt werden. An solchen Standorten sind stattdessen Oxidationsprodukte von VOCs – vor allem biogene Monoterpene – die Haupttreiber der atmosphärischen Partikelneubildung (Riipinen et al., 2012).

(Emanuelsson et al., 2013) untersuchten die Bildung von SOA aus organischen Vorläufersubstanzen, die typisch für anthropogene (Aromaten) und biogene (alpha-Pinene und Limonene) Quellen sind, in Kammerexperimenten und bestimmten die SOA-Ausbeuten unterschiedlicher Mischungen zu unterschiedlichen Bedingungen. OH-Radikale (das wichtigste Oxidationsmittel) wurden mittels Laser-induzierter Fluoreszenz gemessen. Monoterpen-Oxidationsprodukte, einschließlich Carbonsäuren und Dimerester, wurden im gealterten Aerosol in vergleichbarer Menge wie in der Umgebungsluft identifiziert.

Auch die Partikelneubildung aus organischen Vorläufern wird durch Mischung verschiedener Vorläufer (z.B. in sowohl anthropogen wie auch biogen beeinflussten Luftmassen) begünstigt. So ist z.B. die SOA-Ausbeute durch Oxidation biogener Vorläufersubstanzen bei hohen NO_x-Konzentrationen erhöht (EPA 2019).

Durch Alterungsprozesse können komplexe Mischungen und Mehrphasensysteme in Aerosolen auftreten. (Huang et al., 2021) untersuchten die Zusammensetzung und die Eigenschaften gealterter Aerosole (POA+SOA+SIA) im Labor. Sie fanden, dass ein solches System, in Abhängigkeit vom Sauerstoff zu Kohlenstoff Verhältnis, drei separate flüssige Phasen enthalten kann: Eine organische Phase geringer Polarität, eine organische Phase höherer Polarität und eine wässrige Phase.

5.6 Auswirkungen auf Gesundheit und Klima

Feinstaub (PM_{2.5} und PM₁₀) steht als klassischer Luftschadstoff schon lange im Fokus von Luftreinhalteplanung und der Emissionsminderungsgesetzgebung. Es liegt ein engmaschiges Messnetz mit langjährigen Zeitreihen vor, so dass die Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit gut belegt sind. Auf globaler Ebene ist der durch verunreinigte Außenluft (im Wesentlichen durch Feinstaub und Ozon) verursachte Verlust der Lebenserwartung vergleichbar mit dem durch den Konsum von Tabak (Lelieveld et al., 2020).

UFP können tiefer in die Lunge eindringen und werden dort mit höherer Wahrscheinlichkeit dort deponiert als Partikel größerer Teilchenfraktionen. Sie können in das Kreislaufsystem eindringen und Organe wie Leber, Milz, Herz und Gehirn erreichen. Aus toxikologischer Sicht ist daher zu erwarten, dass Feinstaub-bedingte Gesundheitsschäden außerhalb der Atmungsorgane insbesondere den UFP zugeordnet werden können (Kwon et al., 2020).

Die im Vergleich mit PM_{2.5} große Oberfläche von UFP ermöglicht das Anlagern schädlicher Metalle oder krebserregender organischer Substanzen wie z.B. PAKs (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe). Die hohe Oberflächenreaktivität verursacht oxidativen Stress und Entzündungsreaktionen.

In epidemiologische Studien zum Nachweis der Schädlichkeit speziell von UFP zeigten sich verschiedene Probleme:

- ▶ Die Datenbasis ist deutlich schlechter als für PM_{2.5}, es liegen nur wenig zeitaufgelöste langjährige UFP-Messreihen vor.

- ▶ Es ist generell schwierig, die Effekte von UFP von denen anderer Schadstoffe aus gleichen Quellen zu trennen.
- ▶ In unterschiedlichen Disziplinen (Toxikologie, Epidemiologie, Luftreinhaltung) werden teilweise unterschiedliche Größenklassen betrachtet (Giechaskiel et al., 2022): Neben der Abgrenzung von 100 nm als Obergrenze für den dynamischen Durchmesser von UFP werden in verschiedenen Studien auch Obergrenzen von 50 nm, 200 nm oder 500 nm betrachtet. Das erschwert den Vergleich.
- ▶ Für die Partikelanzahl ist die betrachtete Untergrenze noch bedeutender. Auch hier gibt es unterschiedliche Definitionen (23 nm bzw. 10 nm in der Emissionsgesetzgebung).
- ▶ Fortschritte in der Messtechnik ermöglichen die Messung noch kleinerer Partikel (~3 nm). Eine Untergrenze von 3 nm im Vergleich mit 10 nm ergibt signifikant höhere gemessene Partikel-Anzahlen (Kittelson et al., 2022).

Die Studienlage ergibt zwar Hinweise auf negative Gesundheitswirkungen von UFP, diese werden aber nicht als ausreichend für die Festlegung von Richtwerten angesehen (EPA, 2019). Die neuen WHO Global Air Quality Guidelines von 2019 enthalten keine Empfehlungen für UFP.

Gut bekannt und in Klimamodellen implementiert ist die Klimawirkung von BC (Black Carbon): Die hohe Absorption von Licht führt zu einem direkten Erwärmungseffekt. Auf Oberflächen aus Schnee oder Eis wird die Albedo (d.h. die Reflektion von Sonnenlicht) verringert, so dass das Schmelzen von Land- und Meereis beschleunigt wird.

Zwischen BC (das im Idealfall aus elementarem Kohlenstoff besteht und wellenlängenunabhängig Licht absorbiert) und farblosen kurzkettigen Kohlenwasserstoffen liegt ein großer Übergangsbereich aus polyzyklischen Aromaten, Biopolymeren und humusartigen Substanzen, die im Vergleich mit BC proportional mehr kurze Wellenlängen absorbieren und als Brown Carbon (BrC) zusammengefasst werden (Abbildung 3). Ein großer Teil der OC-Emissionen aus der Biomasseverbrennung fällt in den Bereich BrC, aber auch andere Quellgruppen emittieren BrC. Für den Straßenverkehr wurde unter kontrollierten Laborbedingungen ein Verhältnis von BrC/CB von ca. 1,7 gefunden (Bessagnet et al, 2022). Sowohl die BrC-Anteile der OC-Emissionen als auch die Änderung der optischen Eigenschaften beim Altern intern gemischter Aerosole (BC, BrC, sonstige OC sowie anorganische Bestandteile), sind aktuell Gegenstand der Forschung (z.B. (Cappa et al., 2020)).

Eine indirekte Klimawirkung von UFP ist der Effekt auf Wolkenbildung und Wolkenstruktur (Pierce et al., 2014). Je nach Höhe der Wolke und Größe der Wolkentröpfchen (viele kleine versus weniger größere) kann UFP zu Erwärmung oder zu Abkühlung führen.

5.7 Wichtige Quellgruppen

Die wichtigsten Entstehungsprozesse für UFP sind Verbrennungsprozesse, Pyrogenese sowie homogene oder heterogene Nukleation (EPA 2019). Frisch entstandene Nukleationsteilchen können entweder durch Verdampfung wieder verschwinden oder durch Kondensation und Adsorption von Material aus der Gasphase wachsen. Typische Komponenten sind anorganische Ionen (Sulfat, Nitrat, Ammonium), Metalle sowie elementarer bzw. organischer Kohlenstoff.

Wichtige **primäre Quellen** sind

- ▶ die Verbrennung von fossilen Energieträgern (z.B. im Straßen-, Schiffs- und Flugverkehr sowie in Kraftwerken)
- ▶ die Verbrennung von Biomasse (z.B. in Kleinfeuerungsanlagen zur Gebäudeheizung oder in Wildfeuern) sowie
- ▶ Hochtemperaturprozesse wie Schmelzanlagen oder die Stahlverhüttung.

Eine wichtige **sekundäre Quelle** ist die Partikelbildung durch Oxidation gasförmiger Vorläufersubstanzen, die anthropogenen, biogenen oder geogenen Ursprungs sein können (z.B. NO_x, SO₂, VOCs).

Die folgenden Kapitel fassen die gefundene Literatur zu den wichtigsten Quellgruppen Straßenverkehr (Kapitel 6), weitere mobile Quellen, hier Flugverkehr (Kapitel 7.1) und Schiffsverkehr (Kapitel 7.2), Holzverbrennung in Kleinfeuerungsanlagen und Wildfeuer (Kapitel 8.1), Großfeuerungsanlagen (Kapitel 8.2) sowie Emissionen aus biogenen Quellen (Kapitel 8.3) zusammen.

6 Literaturrecherche: Straßenverkehr

In diesem Kapitel wird der aktuelle Forschungsstand zur Bedeutung von Vorläufersubstanzen auf die UFP-Bildung für die Quellgruppe Straßenverkehr zusammengefasst. Aufgrund der Vielzahl von Veröffentlichungen in diesem Bereich wurden Artikel berücksichtigt, die ab dem Jahr 2017 veröffentlicht wurden.

In Abschnitt 6.1 werden Übersichtsartikel zusammengefasst, Abschnitt 6.2 gibt eine Übersicht über Veröffentlichungen zu Messungen und Messkampagnen (am Motorprüfstand, stationär am Straßenrand oder mit mobilen Messfahrzeugen), und in Abschnitt 6.3 werden Artikel zu Modellrechnungen vorgestellt.

6.1 Überblicksartikel

In diesem Abschnitt werden vier Übersichtsartikel mit jeweils unterschiedlichem Schwerpunkt vorgestellt, ein Artikel von (Gentner et al., 2017), worin verschiedene Verfahren zur Ermittlung des Beitrags des Straßenverkehrs zur SOA-Bildung verglichen werden, ein Artikel von (Bessagnet et al., 2022) über den aktuellen Wissensstand zu Fahrzeugemissionen von kohlenstoffhaltigem PM und UFP, ein Artikel von (Li et al., 2023) über die wichtigsten Quellen und die gesundheitlichen und klimatischen Auswirkungen von innerstädtischem UFP sowie ein Artikel von (Giechaskiel et al., 2022), in dem der Schwerpunkt auf möglichen Weiterentwicklungen hinsichtlich der Regulierung von PN im Abgas von Fahrzeugen liegt.

Gentner et al., 2017

In einem Review-Artikel fassen (Gentner et al., 2017) verschiedene Ansätze zur Ermittlung der SOA-Bildung aus den Emissionen des Straßenverkehrs zusammen. Dabei thematisieren sie verschiedene Effekte, die auch im Fokus aktueller Veröffentlichungen stehen: Benzin- und Dieselfahrzeuge emittieren komplexe und in Abhängigkeit von Kraftstoff, Nachbehandlungssystem und Fahrmodus unterschiedliche Mischungen von SOA-Vorläufern. Ansätze, Prozesse auf molekularer Ebene zu verstehen, Labormessungen, Feldmessungen und Modellrechnungen führen zu teils widersprüchlichen Ergebnissen.

(Gentner et al., 2017) beschreiben fünf verschiedene Ansätze, zwei Ansätze nach dem „bottom-up“-Prinzip und drei Ansätze nach dem „top-down“-Prinzip.

Der **erste „bottom-up“-Ansatz** besteht darin, für die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe im Abgas näherungsweise die Zusammensetzung der Kraftstoffe anzusetzen. Die emittierten VOC werden damit im Wesentlichen als unverbrannte Kraftstoffe angenommen, Produkte unvollständiger Verbrennung und Beiträge von Motoröl werden vernachlässigt. Dieser Ansatz zeigt, dass bei Benzinern Aromaten als SOA-Vorläufer weitaus dominieren, während bei Dieselfahrzeugen auch langkettige Alkane eine Rolle spielen.

Ein Vorteil dieser Methode ist, dass die Zusammensetzung der Kraftstoffe z.B. aus der SPECIATE-Datenbank der EPA übernommen werden kann und je nach dominierendem Kraftstofftyp landesspezifisch angepasst werden kann. Das nach diesem Ansatz ermittelte SOA unterschätzt die tatsächliche SOA-Bildung jedoch, unter anderem, weil die Wahrscheinlichkeit, unverbrannt oder unvollständig verbrannt emittiert zu werden, für langkettige KW höher ist als für kurzkettige. Dadurch reichern sich langkettige KW (unverbrannt) oder mittelkettige KW (Produkte unvollständiger Verbrennung wie Benzol, Cyclohexan, Pentan) ggü. kurzkettigen KW im Abgas an. Zusätzlich kommt es bei unvollständiger Verbrennung zur Bildung oxidierter KW-Verbindungen. Dies alles erhöht das SOA-Bildungspotenzial der KW-Zusammensetzung des Abgases gegenüber der KW-Zusammensetzung der Kraftstoffe.

Der **zweite „bottom-up“-Ansatz** besteht darin, Abgase vom Motor-Prüfstand, oder auch abgesaugte Luft vorbeifahrender Fahrzeuge an einer Straße, in eine Reaktionskammer (Smog-Kammer) einzuleiten und dort photochemisch zu altern (z.B. durch Aussetzung erhöhter Konzentrationen von OH-Radikalen oder UV-Strahlung). Gemessen wird jeweils das primäre (vor der Alterung, POA) und das sekundäre (nach der Alterung, SOA) organische Aerosol.

In nahezu allen von (Gentner et al., 2017) zusammengestellten Kammerexperimenten überwiegt SOA ggü. POA, die gefundenen SOA/POA-Verhältnisse variieren jedoch zwischen 1 und >500 in Abhängigkeit von Fahrzeugalter, Kraftstofftyp, Motorlast und Verdünnungsverhältnis in der Kammer.

Ein weiteres Ergebnis ist, dass insbesondere bei Benzin-Fahrzeugen der Norm LEV1/2 die effektive SOA-Ausbeute bis zu einem Faktor 10 höher ist als bei einer KW-Zusammensetzung wie in unverbranntem Kraftstoff zu erwarten. Hier bestätigt sich also der beim ersten Ansatz genannte Punkt, dass SOA-Vorläufer im Abgas ggü. dem Kraftstoff angereichert werden. Bei Diesel-Fahrzeugen und älteren Benzinern ist dieser Effekt geringer.

(Gentner et al., 2017) nennen folgende Kritikpunkte an dieser Methode: Die Anzahl untersuchter Fahrzeuge ist gering, so dass „High-Emitters“, bei denen z.B. das Nachbehandlungssystem ausgefallen ist, nur mit geringer Wahrscheinlichkeit erfasst werden. Weiterhin gibt es immer Wandverluste an Schläuchen oder Kammerwänden, für die Korrektur-Ansätze erforderlich sind. Und schließlich besteht immer eine Unsicherheit, wie gut die atmosphärischen Bedingungen der Umgebung in der Kammer abgebildet werden (Verdünnung, Oxidationskapazität, Konzentrationen weiterer für die SOA-Bildung relevanter Komponenten der Außenluft wie z.B. VOC aus anderen Quellen, Stickstoffoxide, Luftfeuchtigkeit).

Der **erste „top-down“ Ansatz** besteht darin, OA und seine chemische Zusammensetzung in der Umgebungsluft zu messen, z.B. mit einem Aerosol-Massenspektrometer (AMS) oder Gaschromatografie-Massenspektrometer (GC-MS). Aufgrund der komplexen Mischungen von OA in der Umgebungsluft aus Hunderten bis Tausenden einzelner Substanzen kann häufig nur ein kleiner Teil eindeutig bestimmt werden. Neben einzelnen Substanzen werden Gruppen wie n-Alkane (normal, keine Seitenketten), b-Alkane (branched, verzweigt), Alkene, Cycloalkane, Aromaten und oxidierte KW bestimmt. Alkane werden weiterhin nach Längen oder nach funktionalen Substituenten klassifiziert.

Bei dem Versuch, die gemessene Gesamtmenge an OA zu erklären, kann die Massenbilanz selten vollständig geschlossen werden, die Menge wird meist unterschätzt. In einigen Fällen ist es möglich, organische Tracer einzelnen Quellgruppen zuzuordnen (z.B. weisen Monoterpene auf biogene Ursprünge hin), oder zumindest die Quellgruppe einzugrenzen (Verbrennung fossiler Kraftstoffe).

Der **zweite „top-down“ Ansatz** nutzt zusätzlich aus, dass in den USA die Pkw vorwiegend mit Ottomotoren ausgestattet sind und die Nutzfahrzeuge vorwiegend mit Dieselmotoren. Während die Fahrleistung der Pkw an Wochenenden nur wenig reduziert ist, fällt die Fahrleistung der Nutzfahrzeuge deutlich ab. Dies ist auch sichtbar an einem nur schwachen gemessenen Wochengang von CO und Benzol, die überwiegend aus Ottomotoren emittiert werden, und einem starken gemessenen Wochengang von BC, das überwiegend aus Dieselmotoren (ohne Filter) emittiert wird.

Die von (Gentner et al., 2017) zitierten Untersuchungen zeigen für das Los Angeles-Becken insgesamt eine Bandbreite von 5% bis 50%. Sie beziehen sich auf die Jahre vor 2017.

Unsicherheiten für diesen Ansatz ergeben sich aus der Annahme, dass das Zeitverhalten der Vorläuferemissionen durch den Straßenverkehr dominiert ist. Nach dem kalifornischen

Emissionskataster tragen stationäre Quellgruppen wie z.B. Hausbrand jedoch mit ca. 38% zu den VOC-Emissionen bei. Eine weitere Unsicherheitsquelle ist, dass aufgrund der an Wochenenden reduzierten Stickstoffoxid-Emissionen die Konzentrationen der Radikale OH und HO₂ an Wochenenden erhöht sind, was die SOA-Bildung zusätzlich zum Zeitverhalten der Vorläufer beeinflusst.

Beim dritten „**top-down**“ Ansatz werden Gegenden mit unterschiedlich hohem Anteil an Dieselfahrzeugen in der Pkw-Flotte betrachtet (Los Angeles Becken mit geringem und Europa mit hohem Diesel-Anteil). Dies wird kombiniert mit einer Radiokarbon-Analyse des Kohlenstoffs zur Unterscheidung von fossilem und biogenem SOA. Aus dem Verhältnis von gemessenem BC zu fossilem SOA kann geschlossen werden, dass für die Flotten im Untersuchungszeitraum Benziner deutlich stärker zu SOA-Bildung beitragen als Dieselfahrzeuge. Unsicherheiten ergeben sich hier aus der Radiokarbonmethode, aus der impliziten Annahme, dass das photochemische Alter der untersuchten Luftmassen in Kalifornien und Europa vergleichbar ist, sowie aus möglichen Unterschieden hinsichtlich der Beiträge weiterer Quellgruppen, bei denen fossile Kraftstoffe verbrannt werden.

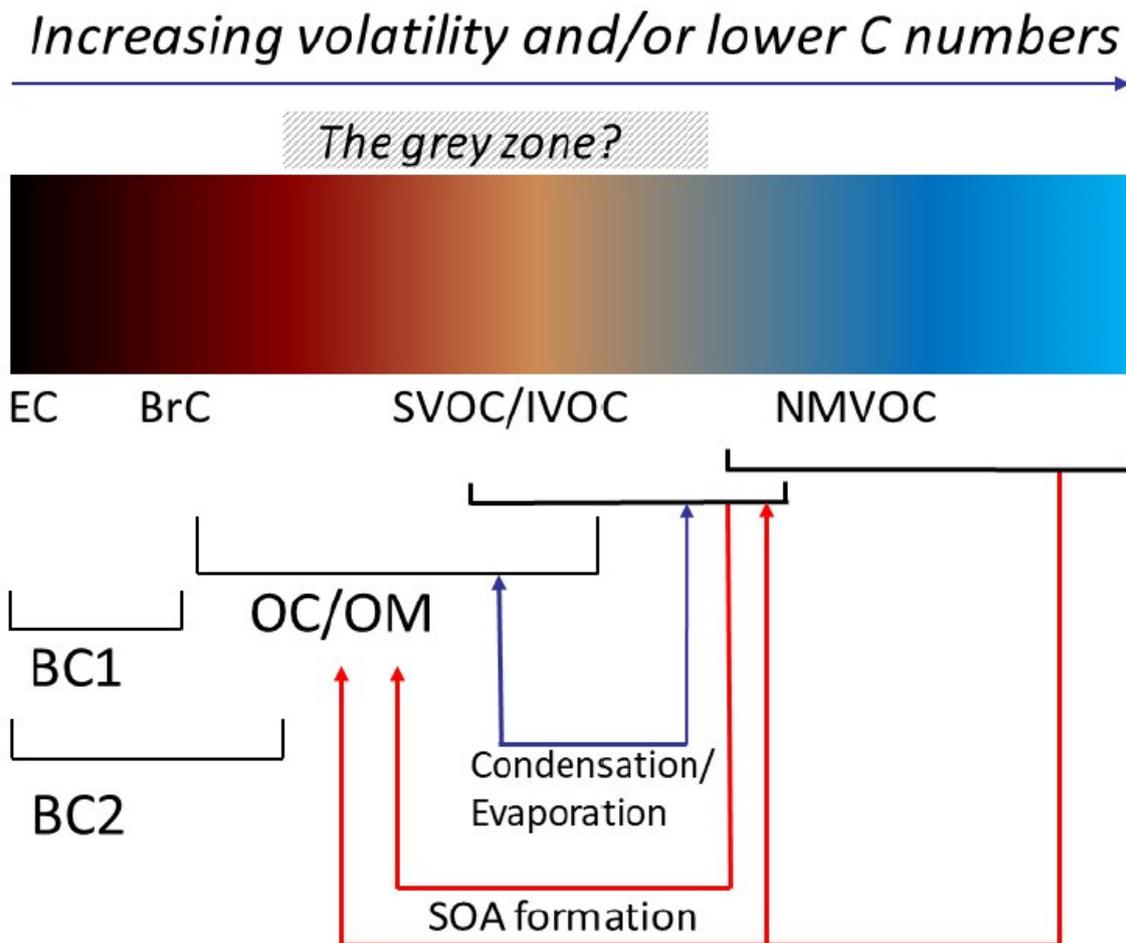
Bessagnet et al., 2022

Nach einem Überblick über den politischen Kontext und die durch PM und UFP verursachten gesundheitlichen Schäden und Auswirkungen auf das Klima gehen (Bessagnet et al., 2022) insbesondere auf die Bedeutung kohlenstoffhaltiger Partikel ein. Sie zitieren Messkampagnen, nach denen der Kohlenstoffanteil im Feinstaub in städtischer Hintergrundluft im Winter z.B. in London bei 41% und in Delhi bei 54% liegt. In europäischen Hintergrundstationen wurden in der Partikelfraktion < 1 µg Anteile von OA zwischen 35% und 65% gefunden. Kohlenstoff kann dabei als Komponente einer Vielzahl chemischer Verbindungen vorliegen, die schon hinsichtlich ihrer Anzahl nicht alle charakterisiert werden können.

Wie bereits im vorherigen Zwischenbericht beschrieben, können kohlenstoffhaltige Substanzen in der Atmosphäre hinsichtlich ihrer Volatilität sortiert werden. Immer in der festen Phase vorliegend ist der elementare Kohlenstoff (EC) in Form von Grafit. Zunehmende Anteile weiterer Atome wie z.B. Wasserstoff oder Sauerstoff stören die reine Grafit-Struktur. Messungen optischer oder thermisch-optischer Verfahren liefern als Größe Black Carbon (BC) oder Brown Carbon (BrC). Nicht mehr ganz so persistent, aber unter Normalbedingungen in der Partikelphase (fest oder flüssig) vorliegend, ist der mit Organic Carbon (OC, Masse nur der Kohlenstoff-Atome) oder Organic Material (OM, Gesamtmasse) bezeichnete Bereich. SVOC (Semi Volatile Organic Carbon) liegen je nach Verdünnungsgrad und Temperatur teilweise in der Partikelphase oder in der Gasphase vor, bzw. befinden sich durch Kondensation und Verdampfung in ständigem Austausch zwischen den Phasen. Nicht eindeutig von den SVOC abzugrenzen sind die etwas volatileren IVOC (Intermediate Volatile Organic Compounds), die unter Normalbedingungen vorzugsweise in der Gasphase vorliegen. In Emissionskatastern enthalten waren in der Vergangenheit häufig nur die NMVOC, die eindeutig nur in der Gasphase vorliegen.

In Abbildung 8 haben (Bessagnet et al., 2022) einen Überblick über die kohlenstoffhaltigen Substanzen von EC bis NMVOC grafisch dargestellt.

Abbildung 8: Überblick über kohlenstoffhaltige Substanzen von EC bis NMVOC



BC1 by thermo-optical or pure thermal methods

BC2 by pure optical methods

Bildquelle: Bessagnet et al. (2022)

In den ersten Sekunden nach der Emission der heißen Abgase findet, je nach Vorhandensein von Kondensationskeimen, Nukleation oder Kondensation statt, ein Teil der am Auspuff noch gasförmigen SVOCs und IVOCs bilden Kondensate, das dabei entstandene organische Material in der Partikelphase wird häufig als „delayed primary“ POA bezeichnet. Durch die weitere Verdünnung verdampft ein Teil der IVOC jedoch wieder. Eine von Bessagnet et al. zitierte Studie zeigt, dass frisch emittierte Partikel in den ersten zwei Minuten durch Abdampfen der IVOCs kleiner werden (mittlerer dynamischer Durchmesser schrumpft von ca. 23 nm auf ca. 9), jedoch nicht verschwinden, was auf feste Kerne deutet. Nach ca. acht Minuten hat sich ein neues Gleichgewicht eingestellt. Die eigentliche SOA-Bildung durch Oxidation von NMVOC, die auch ein mehrstufiger Prozess sein kann (IVOC verdampfen von der Partikeloberfläche, werden oxidiert und kondensieren wieder), findet auf der Zeitskala von Tagen statt.

In Abbildung 8 ist der Bereich der SVOCs und der IVOCs als „graue Zone“ mit Fragezeichen markiert. Dieser Bereich ist nach (Bessagnet et al., 2022)) möglicherweise nicht in den üblichen Emissionsinventaren enthalten: Sie sind zu flüchtig, um auf Filtern gesammelt zu werden und zu

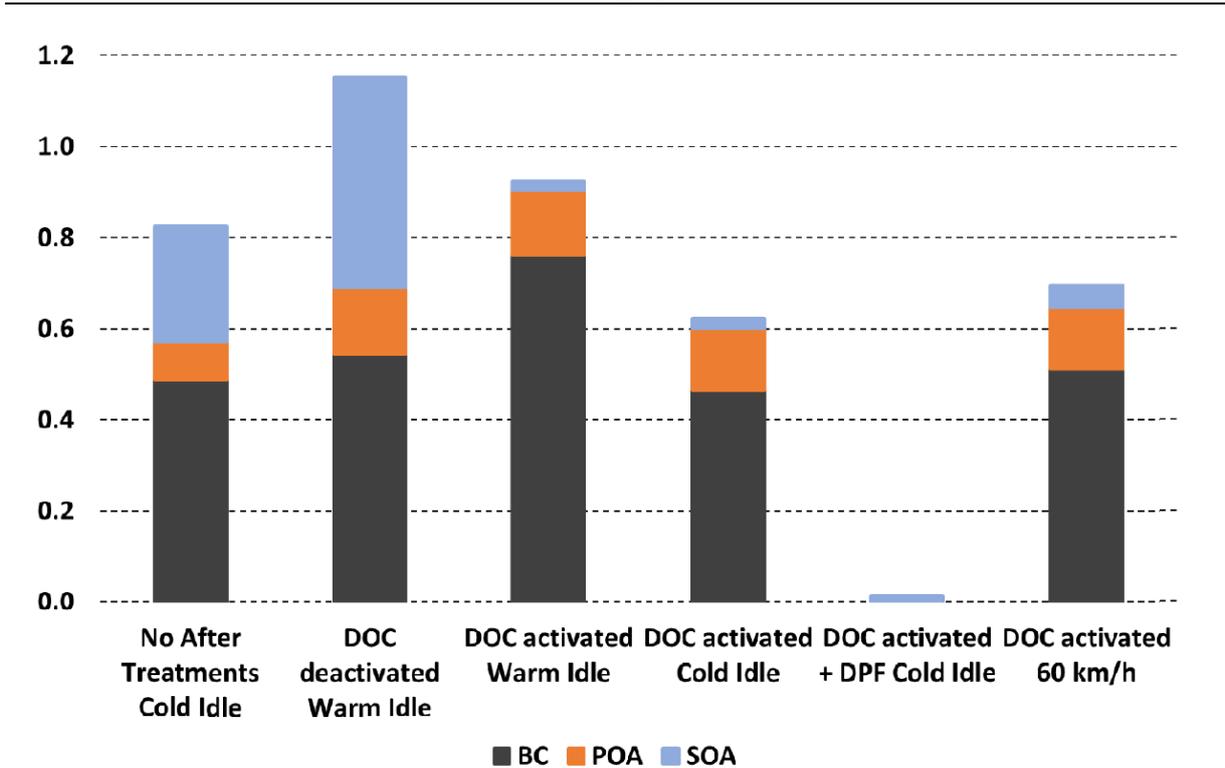
wenig flüchtig, um Teil der NMVOCs zu sein. Gerade die S/IVOCs sind für die SOA-Bildung besonders relevant.

Abbildung 8 legt einen eindimensionalen kontinuierlichen Übergang von den NMVOC bis zu EC nahe, das SOA-Bildungspotenzial wird häufig auch zweidimensional dargestellt, neben der Kettenlänge stellt der Oxidationsgrad, also das O/C-Verhältnis, die zweite Dimension dar. Tatsächlich gehen in das SOA-Bildungspotenzial noch weitere Eigenschaften der organischen Substanzen ein, darunter der Substituierungsgrad und die Art der funktionalen Gruppen sowie die Zyklizität (Aromaten oder zyklische Alkane). Zum Beispiel entstehen durch die Oxidation von Aromaten hoch oxidierte Moleküle geringer Volatilität, die sogar ohne weitere Partner (wie z.B. Schwefelsäure) zur Nukleation fähig sind. Bereits (Donahue et al., 2012) definierten ein zweidimensionales Volatility Basis Set, siehe Abbildung 5 in Abschnitt 5.4.

Neben dem Abgas tragen auch Emissionen aus dem Asphalt von Straßen, bei der Betankung von Fahrzeugen und aus der Tankatmung zur durch den Straßenverkehr verursachten SOA-Bildung bei.

Emissionsfaktoren für BC und POA sowie SOA-Produktionsfaktoren hängen stark vom Kraftstofftyp (Diesel, Benzin, Gas), vom Fahrmodus (warm, kalt, idle, Hochlast) sowie vom Nachbehandlungssystem ab. Bei Dieselfahrzeugen führen Diesel Partikelfilter (DPF) in allen Fällen zu deutlichen Reduktionen, wie Abbildung 9 zeigt. Bei deaktiviertem DPF führen Diesel-Oxidationskatalysatoren (DOC) zu deutlich reduzierter SOA-Bildung, BC und POA hängen vom Fahrmodus ab.

Abbildung 9: Emissionsfaktoren in g/kg Kraftstoff für BC, POA, SOA (nach 5 Stunden Altern) für Dieselmotoren unter unterschiedlichen Betriebszuständen und mit unterschiedlichen Nachbehandlungssystemen



Bildquelle: Bessagnet et al. (2022)

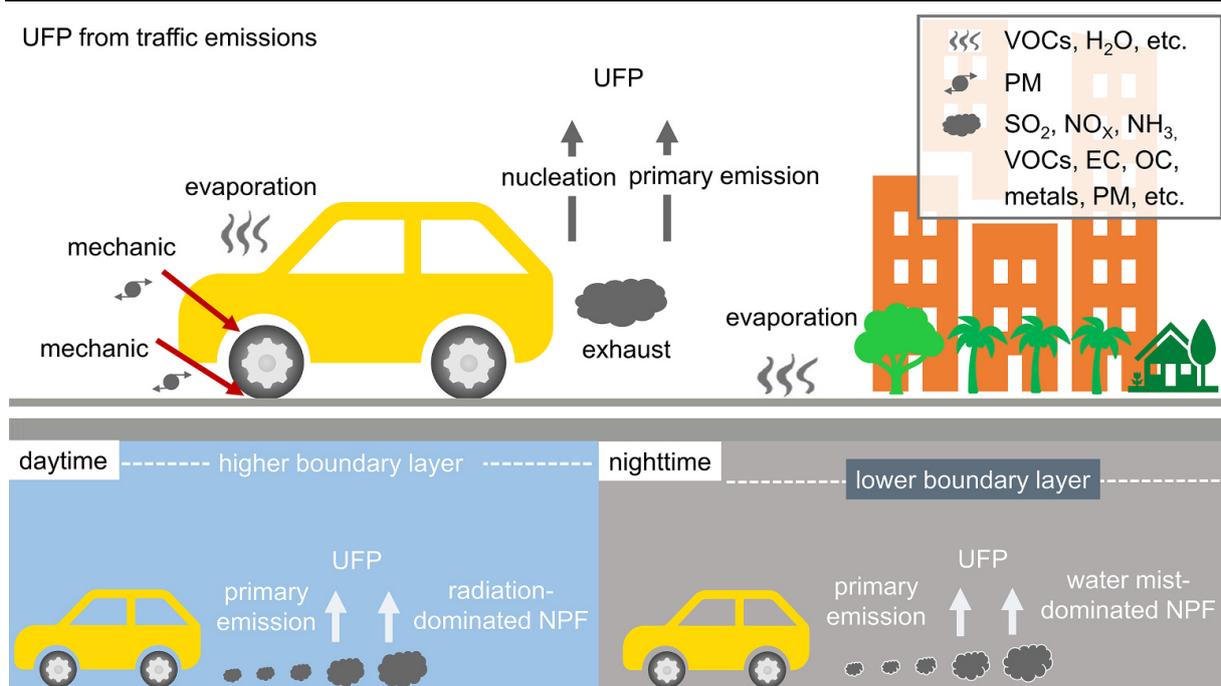
Wie bereits von (Gentner et al., 2017) beschrieben, tragen zunehmend auch Benzinfahrzeuge zur atmosphärischen SOA-Bildung bei, dies gilt insbesondere GDI-Fahrzeuge ohne Filter. Durch Einbau von Filtern werden auch dort die Emissionen von BC, POA und SOA deutlich reduziert.

Weitere Emissionsfaktoren sind Gegenstand in Abschnitt 6.2 betrachteter Einzelartikel.

Li et al., 2023

Li et al. (2023) schreiben einen aktuellen review-Artikel über die wichtigsten Quellen und die gesundheitlichen und klimatischen Auswirkungen von städtischem UFP. Als wichtigste innerstädtische Quelle wird der Straßenverkehr benannt, die verschiedenen Prozesse, durch die der Straßenverkehr zur UFP-Bildung beiträgt, haben Li et al (2023) in Abbildung 10: UFP aus dem Straßenverkehr zusammengefasst

Abbildung 10: UFP aus dem Straßenverkehr



Bildquelle: Li et al. (2023)

Der Straßenverkehr emittiert einerseits durch Verdampfung von gasförmigen UFP-Vorläufersubstanzen wie VOCs und Wasser. Diese können einerseits vom Fahrzeug selbst z.B. durch Tankatmung emittiert werden oder auch von der Straße z.B. durch Verdampfung von organischen Substanzen aus dem Straßenbelag. Weiterhin emittiert der Straßenverkehr UFP durch mechanische Abriebe von Bremse, Reifen und Straße. Eine dritte Emissionsquelle ist das Abgas, das sowohl gasförmige Vorläufersubstanzen wie auch feste Primärpartikel enthält. Für diese drei Prozesse haben Li et al (2023) im Kasten oben rechts Symbolbilder festgelegt, die sie in der oberen Abbildung exemplarisch dargestellt haben.

Im unteren Teil von Abbildung 10 haben Li et al (2023) schematisch dargestellt, wie gasförmige Fahrzeugemissionen zur Partikelneubildung (new particle formation, NPF) beitragen können. Im Wesentlichen findet Partikelbildung tagsüber statt, induziert durch Photochemie. Das Maximum liegt mittags zur Zeit der höchsten Sonneneinstrahlung. Primäre Partikelemissionen des Straßenverkehrs können als Senke für Vorläufersubstanzen aus anderen Quellen dienen (condensation sink) und damit die Partikelneubildung verringern, gasförmige

Fahrzeugemissionen dienen jedoch auch selbst als Vorläufersubstanzen. Aktuell überwiegt der letztere Einfluss, d.h. der Straßenverkehr ist eine Quelle für sekundäre Partikel.

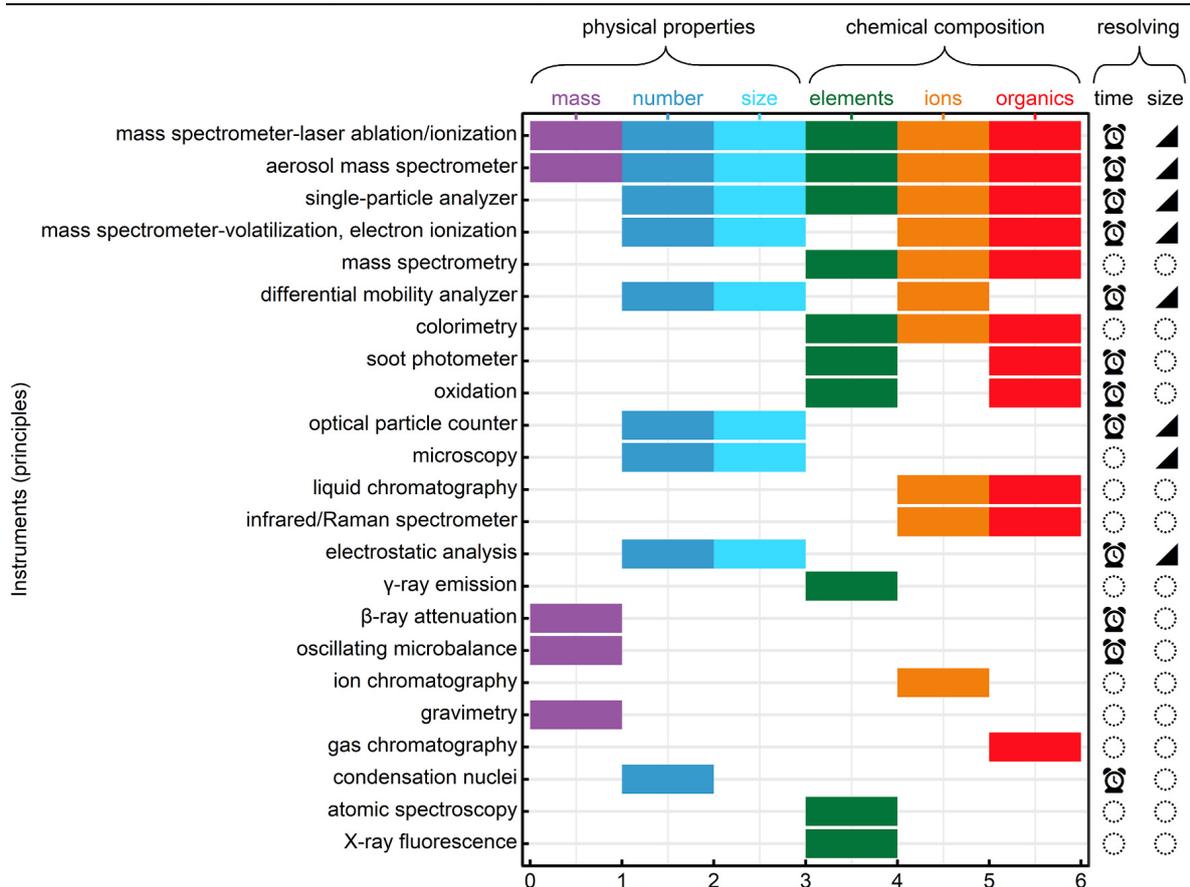
Auch nachts wurden NPF-Events beobachtet, allerdings seltener und schwächer ausgeprägt. Hier kommt die Photochemie als Ursache nicht in Frage. Mögliche Erklärungsansätze sind, dass bereits am Tage getriggerte NPF-Events sich in die Nacht hinein fortsetzen, oder dass NPF-Events nachts bei niedrigerer Höhe der planetaren Grenzschicht und höherer Luftfeuchte durch Nebentröpfchen getrieben werden. Li et al. (2023) halten es für wahrscheinlich, dass beide Prozesse beitragen. Auch nachts wirkt der Straßenverkehr netto als Quelle für sekundäre Partikel.

Li et al. (2023) geben auch einen Überblick über verschiedene Nukleationsmechanismen: Homogene Nukleation (binär im Schwefelsäure/Wasser-System, bei der ternären Nukleation spielt zusätzlich Salpetersäure eine Rolle) kann die beobachteten Bildungsraten und Wachstumsraten von Partikeln nicht vollständig erklären: Sowohl für binäre als auch für ternäre Nukleation sind hohe Übersättigungen erforderlich, wie sie in der Atmosphäre typischerweise nicht angetroffen werden. Daher werden, wie Li et al. (2023) schreiben, weitere Mechanismen diskutiert, wie z.B. ionen-induzierte Nukleation in heterogenen (mehrphasigen) Systemen und auch Nukleation von organischen Substanzen.

In Abbildung 11 geben Li et al (2023) einen Überblick über Messinstrumente, mit denen physikalische Eigenschaften (Masse, Anzahl, Größe) und chemische Eigenschaften (vorhandene chemische Elemente und Ionen, organische Substanzen) von UFP gemessen werden können; sie geben zusätzlich an, ob mit diesen Methoden Messungen in hoher Zeitauflösung durchgeführt werden können, und ob eine Größenverteilung gemessen werden kann.

Auf diese Instrumente wird teilweise im weiteren Verlauf in Artikeln zu Messverfahren Bezug genommen.

Abbildung 11: Aerosolinstrumente (Messtechniken) und die physikalisch-chemischen Eigenschaften, die sie messen. Das Zeichen für „Uhr“ steht für die Möglichkeit zu zeitaufgelösten Messungen, das Zeichen „▲“ für die Möglichkeit zu größen aufgelösten Messungen



Bildquelle: Li et al. (2023)

Giechaskiel et al., 2022

(Giechaskiel et al., 2022) liefern einen Überblick über die aktuelle Situation von UFP und sekundärem Aerosol in der Atmosphäre im Hinblick darauf, wie diese Luftschadstoffe in der aktuellen Abgasgesetzgebung berücksichtigt sind. Vor diesem Hintergrund betrachten sie mögliche neue Metriken für Grenzwerte und dafür erforderliche Messprozeduren.

Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieses Artikels galt emissionsseitig ein Grenzwert für feste Partikel mit dynamischem Durchmesser > 23 nm (dieser wurde zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Berichts auf 10 nm abgesenkt), immissionsseitig gab es keinen Grenzwert, jedoch die Vorgabe zur Durchführung von Messungen in Umgebungsluft.

Partikel mit dynamischem Durchmesser unterhalb des Schwellwerts, primär emittierte flüchtige Partikel sowie sekundäre Partikel werden vom Emissionsgrenzwert nicht erfasst. (Giechaskiel et al., 2022) führten im Weiteren aus, wie hoch die von den Grenzwerten nicht erfassten Beiträge des Straßenverkehrs zur Luftbelastung sind.

(Giechaskiel et al., 2022) fassten zusammen, dass sekundäre Aerosole in urbanen Gegenden ca. 60%, in ländlichen Gegenden bis zu 90% zu PM beitragen, wobei SIA (Beiträge zwischen 12% und 68%) im Wesentlichen aus Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat und Natriumnitrat besteht, SOA (Beiträge zwischen 20% und 90%) jedoch aus einem komplexen Gemisch aus einer Vielzahl von KW. Der Straßenverkehr trägt europaweit ca. 11% zu OA bei, urban jedoch bis zu 70%.

Die SOA-Bildung aus den NMOG (non-methane organic gases) Emissionen des Straßenverkehrs hängt nicht nur von der Art der NMOG (IVOC/SVOC) ab, sondern auch von weiteren in der Luft vorhandenen Substanzen wie NO_x, SO_x, NH₃ etc. Modelle unterschätzen SOA insbesondere in verschmutzten Gebieten.

(Giechaskiel et al., 2022) wiesen weiterhin auf unterschiedliche Begriffsdefinitionen in verschiedenen Disziplinen hin: In der Atmosphärenwissenschaft werden Partikel mit dynamischem Durchmesser < 100 nm als UFP (Ultra Fine Particles) bezeichnet. In den Materialwissenschaften dominiert dafür der Begriff „Nanopartikel“. Im Automobilbereich werden als Nanopartikel wiederum Teilchen < 50 nm bezeichnet, UFP ist wie auch in der Atmosphärenwissenschaft der Begriff für Teilchen < 100 nm.

(Giechaskiel et al., 2022) weisen auch auf praktische Fragen z.B. bei der Probennahme hin. Z.B. ist die tatsächliche Verdünnung der Abgase bei Verwendung eines Constant Volume Samplers bei niedrigem Abgas-Volumenstrom hoch, bei hohem Abgas-Volumenstrom niedriger. In der Atmosphäre ist dies umgekehrt, was Nukleation und Kondensation beeinflussen kann. Außerdem kann Material, das bei niedrigem Volumenstrom oder kälteren Temperaturen entweder innerhalb des Motors/Nachbehandlungssystems oder in den Schläuchen zum Messsystem abgelagert wurde, bei hohem Volumenstrom wieder in die Gasphase übergehen. Ablagerungen innerhalb des Fahrzeugs führen so zu einer Art „Memory-Effekt“ der Emissionen, Ablagerungen innerhalb des Messsystems stellen Artefakte dar. Weiterhin unterscheiden sich die Sensitivitäten unterschiedlicher PN-Messgeräte in unterschiedlichen Teilchen-Größenbereichen.

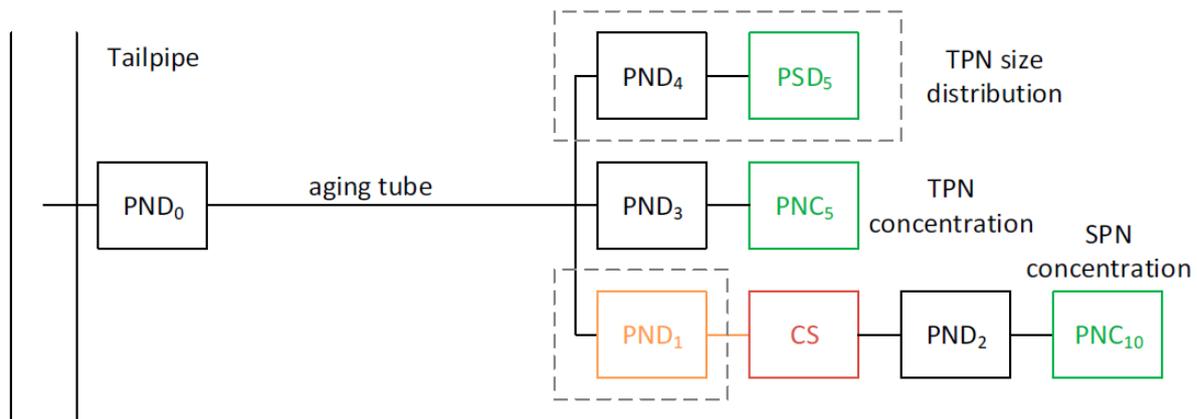
Die Unterschiede zwischen SPN (solid PN) und TPN (total PN) sind erheblich, hängen jedoch von Randbedingungen wie gefahrener Geschwindigkeit, Motortemperatur (Kaltstart), Nachbehandlungssystem, Kraftstoff, Partikelfilter (Regeneration), Außentemperatur etc. ab. PN ist weitaus empfindlicher in Bezug auf die Randbedingungen als PM. Zur Bestimmung des „Nucleation formation potentials“ können die Probenahme- und Verdünnungsbedingungen so gewählt werden, dass die Nukleation bevorzugt wird. Es ist jedoch unklar, ob dies auch das SOA-Bildungspotenzial maximiert.

In der 2022 gültigen Abgasgesetzgebung gibt es Grenzwerte für THC (Total Hydrocarbons), das besonders hohe SOA-Bildungspotenzial von IVOCs/SVOCs oder Aromaten wird nicht berücksichtigt. SIA wird indirekt über Grenzwerte für Vorläufer wie NO_x, NH₃ oder SO_x limitiert. Es gibt einen Grenzwert für SPN > 23 nm, aber einen für TPN.

Hinsichtlich der **Limitierung von SOA** schlagen (Giechaskiel et al., 2022) vor, neben THC auch IVOCs/SVOCs und PAHs zu messen und die Filtertemperatur bei Probennahmen von derzeit 350°C auf z.B. 150°C abzusenken, um mehr SVOCs in der festen Phase erfassen zu können. Weiterhin schlagen sie vor, die Grenzwerte der **SIA-Vorläufer** weiter abzusenken.

Zur Messung von **TPN** bzw. zur Bestimmung des „Nucleation formation potentials“ (fresh delayed primary PN) schlagen sie einen Messaufbau in Anlehnung an die Ergebnisse des „Particulates“-Projekts der EU vor, der in Abbildung 12 schematisch dargestellt ist.

Abbildung 12: Vorgeschlagener Messaufbau für TPN und SPN; gestrichelte Kästen: optionale Teile; grün: Teilchenzähler/Detektoren; Temperatur des Catalytic Strippers (CS (Thermodenuder), rot): 300°C; PNC: Particle Number Counter; PND: Particle Number Diluter; PSD: Particle Size Distribution Instrument



Bildquelle: Giechaskiel et al. (2022)

Die Probenahme sollte nach (Giechaskiel et al., 2022) mit möglichst kurzen Schläuchen über einen ersten Verdüner (PND₀) zunächst in einen Alterungstunnel münden (Aufenthaltszeit: 1 bis 3 Sekunden); hier sollen sehr kleine Nukleationsteilchen auf eine Größe von 5 bis 10 nm anwachsen, damit sie von den folgenden Messgeräten sicher detektiert werden können. Die Probe wird in der Abbildung in drei Teile geteilt.

Der untere im Messaufbau dargestellte Zweig entspricht dem aktuellen Messverfahren für SPN: In einem Catalytic Stripper (Thermodenuder) werden bei einer Temperatur von 300°C volatile Anteile abgedampft, danach erfolgt die Messung der verbleibenden festen Teilchen. Der mittlere dargestellte Zweig zeigt nach einer weiteren Verdünnung eine Messung der von TPN, das so den „fresh delayed primary“-Partikelemissionen entspricht. Der obere (optionale) Zweig zeigt eine Messung der Größenverteilung für TPN. Weitere Details können (Giechaskiel et al., 2022) entnommen werden.

Wie (Giechaskiel et al., 2022) zeigen, ist das Konzept zur Messung für fresh delayed primary-TPN etabliert, aber noch nicht reif für eine Übernahme in die Regulierung: Die Probenahmebedingungen müssen definiert und auf globaler Ebene vereinheitlicht werden, und die Reproduzierbarkeit des Verfahrens muss über Instrumentenvergleiche sichergestellt werden.

6.2 Messungen

Im folgenden Abschnitt werden Artikel vorgestellt, in denen es um Messungen von PN oder von SOA-Vorläufern im Abgas von Kraftfahrzeugen geht. Bei den meisten Untersuchungen handelt es sich um Messungen am Motorprüfstand, häufig wird das Abgas zum Altern in eine Smog-Kammer eingeleitet. Es werden weiterhin stationäre Messungen am Straßenrand sowie mobile Messungen mit auf der Straße fahrenden Messwagen vorgestellt.

Platt et al., 2017

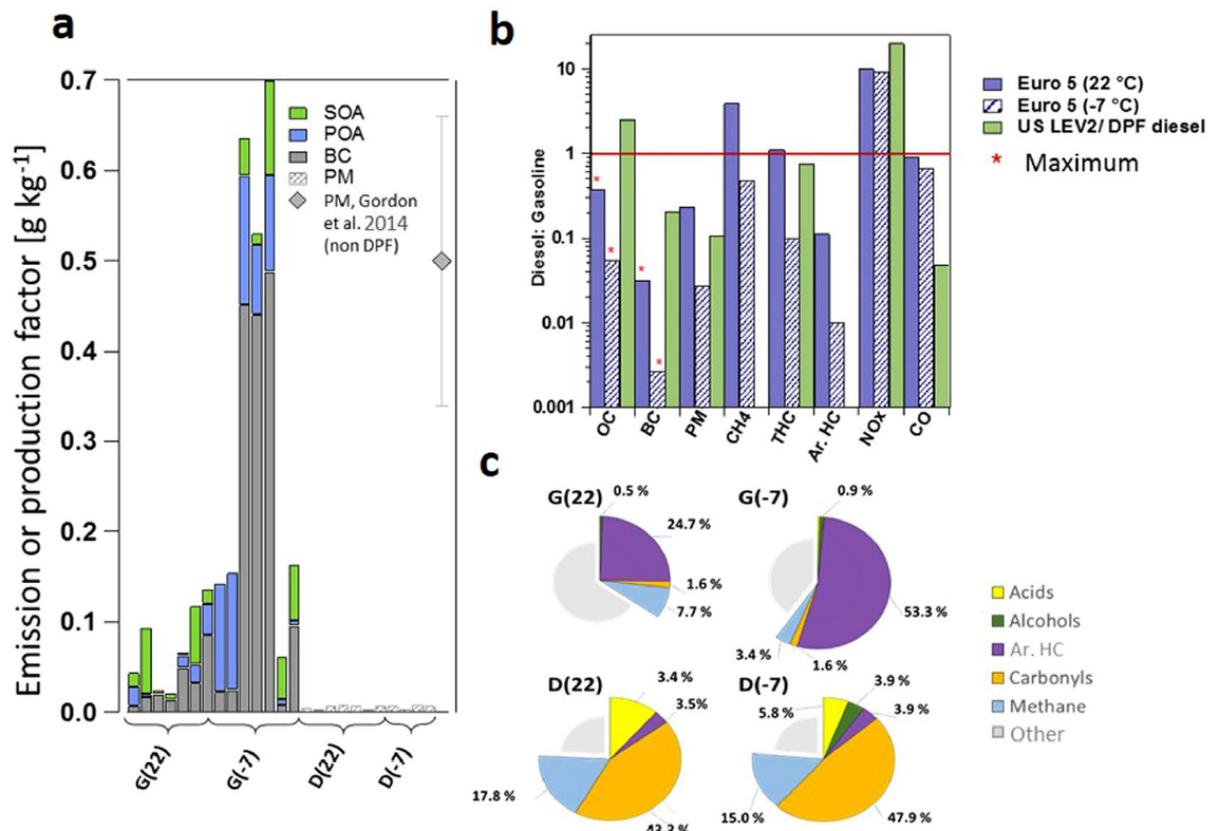
Im „Wettstreit“, ob Benzin- oder Dieselfahrzeuge mehr Schadstoffe emittieren, zeigten (Platt et al., 2017) das Euro-5-Benzin-Pkw (ohne Filter) deutlich mehr BC und deutlich mehr Aerosolvorläufer emittieren als Euro-5-Diesel-Pkw (mit Filter). Dazu leiteten sie Abgas vom Prüfstand bei definierten Fahrzyklen (NEFZ und UC (unified driving cycle)) jeweils in eine

gespülte und gereinigte SMOG-Kammer. Ebenfalls eingeleitet wurden Ozon und Propen, so dass für die Umgebungsluft typische NO_2/NO_x - und VOC/NO_x -Verhältnisse erzielt wurden. Nachdem sich nach einigen Minuten ein Gleichgewicht in der Kammer einstellte, wurden die Messungen zur Bestimmung des primären Aerosols (POA) durchgeführt. Anschließend wurde eine photochemische Alterung induziert, indem zur Erhöhung der Konzentration der OH-Radikale HONO eingeleitet wurde und für vier Stunden eine Bestrahlung durch UV-Licht durchgeführt wurde. Währenddessen wurden zeitaufgelöste Messungen sowohl der gasförmigen Komponenten als auch der Partikelphase durchgeführt.

Für Diesel- wie auch für Benzinfahrzeuge wurden die Messungen sowohl bei 22°C wie auch bei -7°C Kammertemperatur durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen wurden von (Platt et al., 2017) in dem in Abbildung 13 wiedergegebenen Bild dargestellt.

- ▶ Abbildung 13, Teil (A), zeigt die in den Experimenten bestimmten Emissionsfaktoren (BC, PM, POA) bzw. Produktionsfaktoren (SOA). Die Dieselfahrzeuge erzeugten weder bei 22°C noch bei -7°C nennenswerte Partikelemissionen, die Benzinfahrzeuge emittierten sowohl deutlich mehr BC wie auch deutlich mehr POA und SOA. Bei -7°C waren insbesondere die BC-Emissionsfaktoren deutlich höher als bei 22°C . Nach 5 bis 10 Stunden Alterung kann das produzierte SOA bei Benzinern um bis zu einem Faktor 6,5 über dem Wert für POA liegen. Zum Vergleich sind in Abbildung 13 (A) PM-Emissionsfaktoren für ein Dieselfahrzeug ohne Partikelfilter aus der Literatur angegeben. Diese liegen in vergleichbarer Höhe mit den von Platt et al. (2017) für -7°C bei Benzinern gemessenen Faktoren.
- ▶ In Abbildung 13, Teil (B) sind die Verhältnisse der Emissionsfaktoren Diesel/Benzin für verschiedene gasförmige Luftschadstoffe sowie für OC, BC und PM dargestellt. Im Gegensatz zu CO und insbesondere NO_x sind die Feinstaub- und Kohlenwasserstoffemissionen von Benzinfahrzeugen höher als von Dieselfahrzeugen.
- ▶ Abbildung 13 zeigt in Teil (C) die Zusammensetzung der emittierten THC (total Hydrocarbons) für die untersuchten Benziner und Diesel und Temperaturen. Bei den Benzinern ist der Anteil an Aromaten hoch, die ein besonders hohes SOA-Bildungspotenzial aufweisen. Bei den Dieseln dominieren kleine Carbonyle (Formaldehyd, Acetaldehyd), Carbonsäuren (Ameisensäure, Essigsäure) und Methan, die keine effizienten SOA-Vorläufer sind.

Abbildung 13: Emissionsfaktoren (BC, POA, PM) bzw. Produktionsfaktoren (SOA) für Euro-5-DPF-Diesel- und Benzin Pkw



Anmerkung: (a) Gemessene Aerosolemissionsfaktoren (g kg⁻¹ Kraftstoff); SOA bei OH-Exposition = 10⁷ cm⁻³ h. Dieselfahrzeuge erzeugten keine messbare OA, daher wurde gravimetrischer Feinstaub angegeben. Zum Vergleich werden rechts Mittelwert und Standardabweichung der Diesel-PM-Emissionsfaktoren von mittlerer Beanspruchung ohne DPF nach Gordon et al. (2013) gezeigt. (b) Durchschnittliches Verhältnis der Diesel-/Benzin-Emissionsfaktoren für OA, BC, PM, Methan, Gesamtkohlenwasserstoff, aromatische Kohlenwasserstoffe, Stickoxide und Kohlenmonoxid bei 22 °C und -7 °C. Euro-5-Werte wurden nach NEFZ ermittelt, für US LEV2 mit DPF ausgestattete Fahrzeuge wurde der Unified Driving Cycle (UC) aus den USA verwendet. Für OC und BC kann kein „wahres“ Verhältnis berechnet werden, jedoch ein Maximum basierend auf den Nachweisgrenzen (durch die roten Sternchen (*) markiert). Im Gegensatz zu CO und insbesondere NO_x sind die Feinstaub- und Kohlenwasserstoffemissionen von Benzinfahrzeugen höher als von Dieselfahrzeugen. (c) Durchschnittliche THC- Abgaszusammensetzung (Temperatur in Klammern) in der Smogkammer mit charakterisierten Emissionen in grau. Der größte Einzelanteil von Benzin-THC besteht aus bereits im Kraftstoff vorhandenem Methylbenzol, während der Rest aus unvollständig verbrannten linearen/verzweigten, gesättigten/ungesättigten Kohlenwasserstoffen besteht. Die untersuchten Dieselemissionen bestehen hauptsächlich aus Pyrolyseprodukten, einschließlich kleiner Carbonyle (Formaldehyd, Acetaldehyd) und Carbonsäuren (Ameisensäure, Essigsäure), die keine effizienten SOA-Vorläufer sind. Bildquelle: Platt et al. (2017)

Rönkkö et al., 2017

(Rönkkö et al., 2017) führten Experimente zur Bestimmung des Beitrags des Straßenverkehrs zur Partikelanzahlkonzentration durch. Der Fokus lag dabei auf dem Nanocluster-Aerosol (NCA), d.h. auf Teilchen im Größenbereich zwischen 1,3 nm und 3 nm. Diese werden von herkömmlichen Messgeräten normalerweise nicht gemessen. (Rönkkö et al., 2017) kombinierten dazu einen CPC (Condensation Particle Counter) mit einem PSM (Particle Size

Magnifier), in dem Teilchen über die Messgrenze des CPS anwachsen. Die Differenz aus den Messungen eines CPC mit vorgeschaltetem PSM und eines CPS ohne PSM ergibt das NCA.

Zur Bestimmung des Beitrags des Straßenverkehrs zum NCA führten (Rönkkö et al., 2017) stationäre Messungen am Straßenrand einer semiurbanen Hauptverkehrsstraße (Tempolimit 80 km/h) sowie am Straßenrand einer innerstädtischen Straßenschlucht (Tempolimit 40 km/h) durch. Außerdem führten sie ein on-road-Experiment mit einem mobilen Messwagen durch auf einer Strecke durch Westeuropa von Nordspanien bis Finnland. Ergänzend wurden Labormessungen durchgeführt.

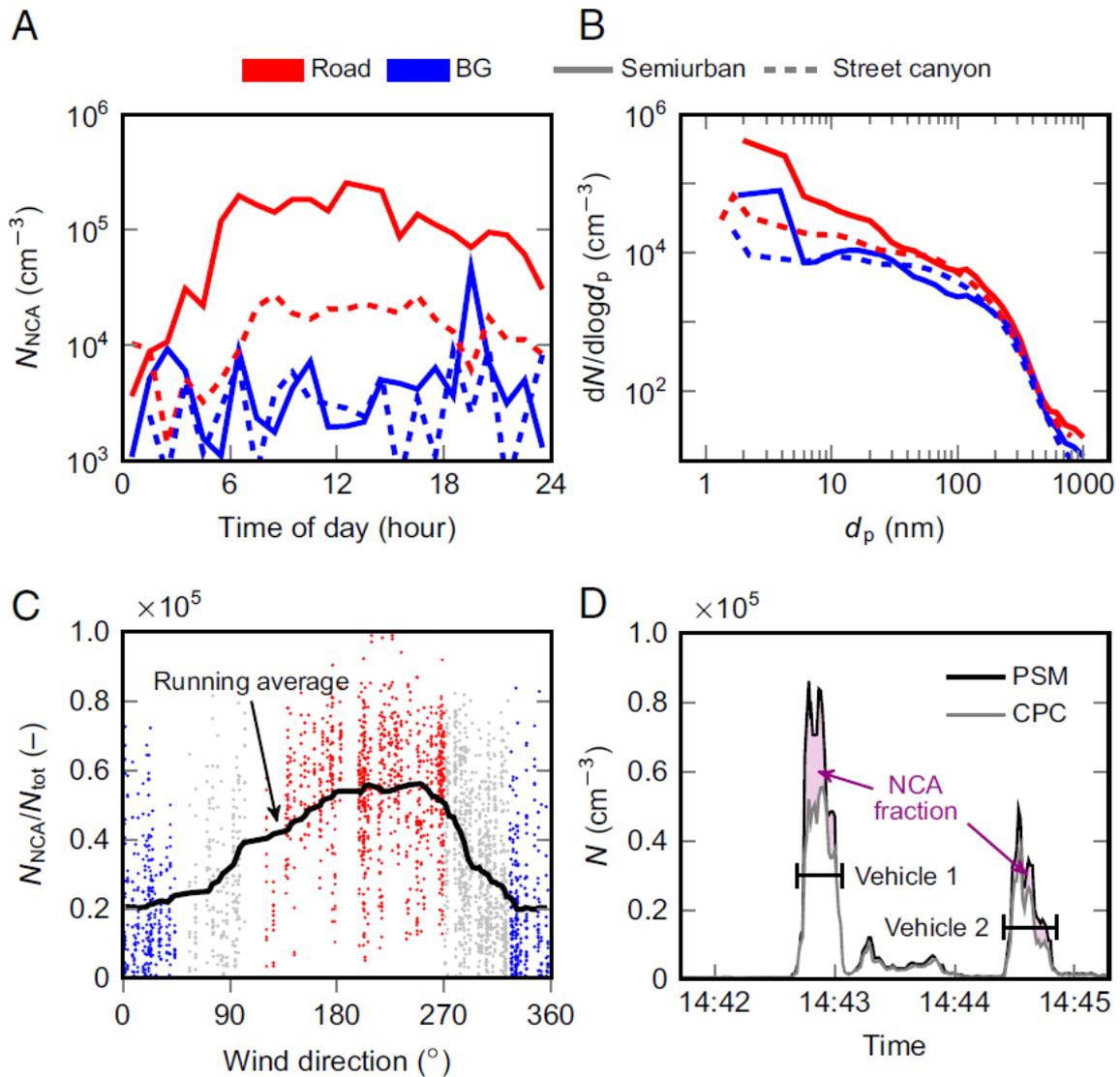
Ergebnisse der stationären Straßenrandmessungen sind in Abbildung 14 dargestellt. Messungen an der semiurbanen Hauptverkehrsstraße sind als durchgezogene Linien, Messungen in der innerstädtischen Straßenschlucht als gestrichelte Linien dargestellt. Messungen, bei denen der Wind von der Straße zur Messstelle gerichtet war, sind in Rot, Messungen, bei denen der Wind vom (saubereren) städtischen Hintergrund zur Messstelle gerichtet war, sind in Blau dargestellt.

- ▶ Abbildung 14 zeigt in Teil (A) die jeweiligen Tagesgänge der NCA-Anzahlkonzentrationen. An beiden Messstellen zeigt sich bei Windrichtung von der Straße ein deutlicher Tagesgang mit Anstieg am Morgen und Abfall am Abend. An der semiurbanen Straße ist die NCA-Anzahlkonzentration bei Windrichtung von der Straße deutlich erhöht.
- ▶ Teil (B) zeigt die jeweiligen mittleren Größenverteilungen. Es sind deutliche Beiträge der NCA zur Gesamtzahl sichtbar, insbesondere die Messungen an der semiurbanen Straße zeigen eine eigene Mode für das NCA.
- ▶ Teil (C) zeigt das Verhältnis der Anzahl NCA zur Gesamtanzahl in Abhängigkeit von der Windrichtung. Bei Windrichtung von der Straße zur Messstelle ist dieses deutlich erhöht, der gleitende Mittelwert erreicht Werte bis zu 54% ggü. 20% bei Windrichtung vom saubereren städtischen Hintergrund.

Sowohl der Tagesgang als auch die Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit weisen auf einen hohen Beitrag des Straßenverkehrs zum NCA hin. Es tragen jedoch nicht alle Fahrzeuge gleichermaßen zum NCA bei.

- ▶ Abbildung 14 zeigt in Teil (D) beispielhaft mit PSM (inklusive NCA) und mit CPC (exklusive NCA) gemessene Zeitreihen der Partikelkonzentration in der Straßenschlucht während der Vorbeifahrt zweier Fahrzeuge. Die Differenz ergibt den Anteil des NCA, dieser ist bei Fahrzeug 1 deutlich größer als bei Fahrzeug 2.

Abbildung 14: Straßenrandmessungen in zwei verschiedenen Umgebungen: semiurban (durchgezogene Linien, Geschwindigkeitsbegrenzung 80 km/h) und Straßenschlucht (gestrichelte Linien, Geschwindigkeit Höchstgeschwindigkeit 40 km/h)



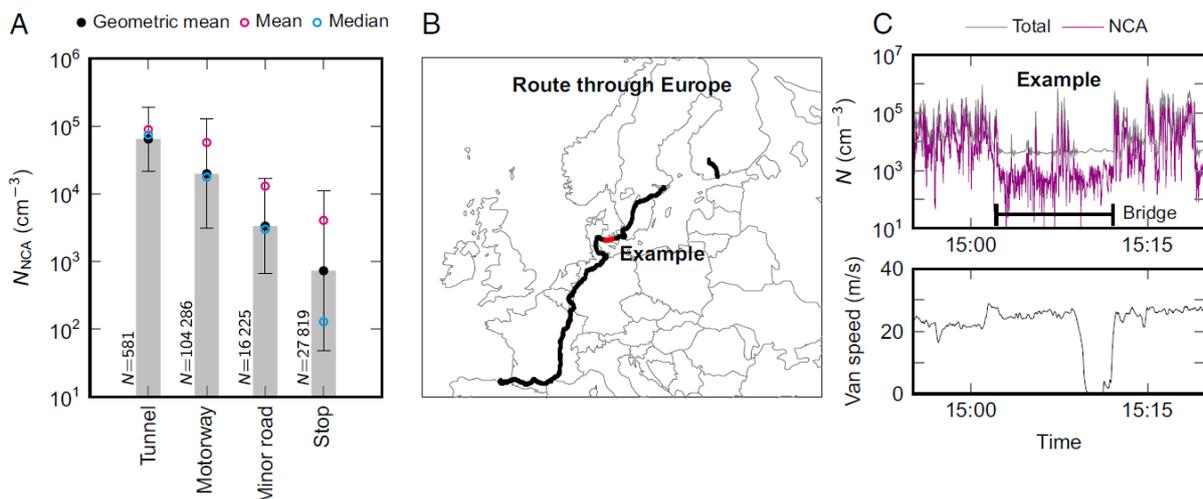
Anmerkung: (A) Tagesgang der NCA-Konzentration. Es werden zwei Bereiche der Windrichtung unterschieden: Aus Richtung der Straße (rot; $n = 926$) und aus Richtung des städtischen Hintergrunds (blau; $n = 548$). (B) Partikelgrößenverteilungen für beide Umgebungen, inklusive NCA, nach Windrichtungsbereichen: Die straßenbeeinflusste mittlere Verteilung ist in Rot, die mittlere Verteilung aus Richtung des städtischen Hintergrunds in Blau dargestellt. Der hohe Beitrag von Nanoclustern zur Gesamtpartikelzahl ist deutlich erkennbar. (C) Verhältnis der NCA-Anzahlkonzentration zur gesamten Aerosol-Anzahlkonzentration in Abhängigkeit von der Windrichtung im halbstädtischen Umfeld. Die Straße liegt zwischen den Winkeln $110\text{--}270^\circ$. (D) Beispiel für mit PSM (inklusive NCA) und mit CPC (exklusive NCA) gemessene Zeitreihen der Partikelkonzentration in der Straßenschlucht während der Vorbeifahrt zweier Fahrzeuge. Die Differenz ergibt den Anteil des NCA, dieser ist bei Fahrzeug 1 deutlich größer als bei Fahrzeug 2. Bildquelle: Rönkkö et al. (2017)

In Abbildung 15 sind Ergebnisse des on-road-Versuchs zusammengefasst.

- In Teil (A) zeigt Abbildung 15 geometrische Mittel, Mittelwerte und Mediane von NCA-Konzentrationen, separat für Tunnel-, Autobahn- und sonstige Strecken sowie für Haltezeiten.

- ▶ In Teil (B) ist die gesamte Route des on-road-Versuchs von Nordspanien durch Westeuropa bis nach Finnland als schwarze Linie dargestellt. Rot markiert ist ein Beispielausschnitt dieser Strecke, der die Brücke über die dänische Meerenge mit Vor- und Nachlauf zeigt.
- ▶ Teil (C) zeigt die gemessenen Zeitreihen der gesamten Anzahlkonzentration sowie der des NCA. entlang der in Teil (B) rot markierten Beispielstrecke. Es ist gut zu erkennen, dass das Messfahrzeug während der Fahrt über die Brücke von sauberer Meeresluft umgeben ist. Sowohl die Gesamtanzahlkonzentration wie auch die von NCA nehmen während der Fahrt über die Brücke ggü. dem Vor- und Nachlauf ab, die Abnahme bei NCA fällt jedoch stärker aus.

Abbildung 15: Während des on-road-Versuchs gemessene NCA-Anzahlkonzentrationen



Anmerkung: (A) Geometrische Mittel, Mittelwerte und Mediane von NCA-Konzentrationen, dargestellt für Tunnel-, Autobahn- und sonstige Strecken sowie für Haltezeiten. (B) Die gesamte Route, angezeigt durch eine schwarze Linie; die in C gezeigte Messstrecke (Brücke über die dänische Meerenge mit Vor- und Nachlauf) ist rot markiert. (C) Auszug aus den Zeitreihen der NCA- und der Gesamtpartikelkonzentration und Geschwindigkeitsprofil des mobilen Messwagens für die in B markierte Beispielstrecke. Bildquelle: Rönkkö et al. (2017)

Aus den gemessenen Konzentrationsverläufen von NCA und von CO₂ und unter Annahme eines flottenmittleren Faktors CO₂/kg Kraftstoff (gemittelt über Benzin und Diesel) wurden aus den Messwerten flottenmittlere Emissionsfaktoren für NCA abgeleitet. Diese liegen bei:

- ▶ $2,4 \times 10^{15}$ #/kg Kraftstoff für die semiurbane Straße
- ▶ $2,6 \times 10^{15}$ #/kg Kraftstoff für die innerstädtische Straßenschlucht
- ▶ $2,9 \times 10^{15}$ #/kg Kraftstoff für das on-road Experiment.

Zhao, Y et al., 2017

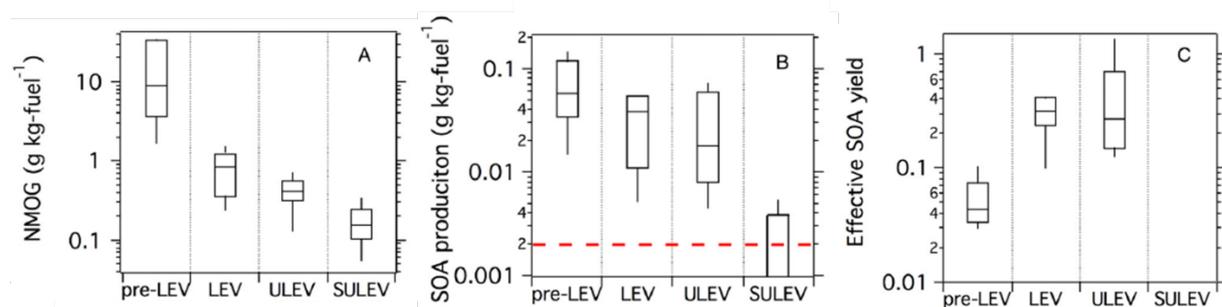
(Y. Zhao et al., 2017) untersuchte die SOA-Bildung durch Abgas aus benzinbetriebenen Pkw. Dafür führten sie Prüfstandsmessungen (Fahrzyklus: Kaltstart Unified Cycle, typisch für Kalifornien) an 59 Fahrzeugen aus der zum Zeitpunkt der Messungen aktuellen kalifornischen Flotte durch. Die Fahrzeuge entsprachen den kalifornischen Abgasnormen pre-LEV (Zulassung vor dem Jahr 2000), LEV (Low Emission Vehicle, Zulassung im Zeitraum zwischen 2000 und ca. 2009), ULEV (Ultra Low Emission Vehicle, Zulassung im Zeitraum zwischen ca. 2009 und ca. 2011) und SULEV (Super Ultra Low Emission Vehicle, Zulassung nach ca. 2011).

Die NMOG (nicht-Methan organische Gase) im Abgas wurden umfangreich analysiert, es wurden über 300 Einzelkomponenten spezifiziert und Gruppen ähnlicher Volatilität und Molekülstruktur bestimmt.

Von 25 Fahrzeugen wurden die Abgase vom Prüfstand in eine Smog-Kammer eingeleitet und dort photochemisch gealtert. Nach der Alterung wurde das gebildete SOA gemessen, wobei Wandverluste korrigiert wurden.

In Abbildung 16 sind für die vier Abgasnormen in (A) die NMOG-Emissionsfaktoren, in (B) die SOA-Produktionsfaktoren (jeweils bezogen auf Masse Kraftstoff) sowie in (C) die effektive SOA-Ausbeute (gebildetes SOA bezogen auf die Masse der emittierten SOA-Vorläufer) dargestellt. Zur Ermittlung der Messgrenze wurde die SOA-Bildung zusätzlich in Leerexperimenten bestimmt, der entsprechende Wert ist in (B) als rot gestrichelte Linie eingetragen. Die y-Achsen sind in allen Teilbildern logarithmisch gewählt.

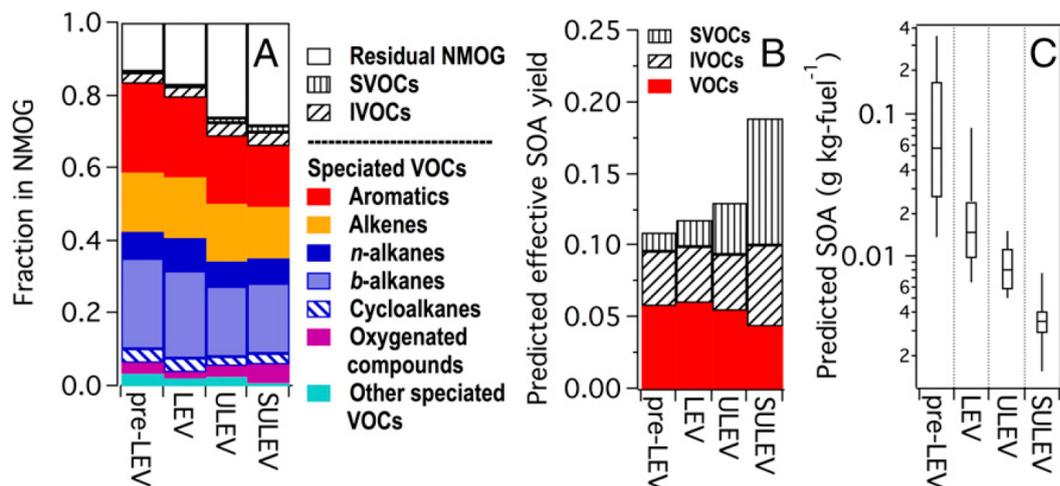
Abbildung 16: Emissions- und SOA-Produktionsdaten aus Photooxidationsexperimenten mit verdünntem Benzin-Fahrzeugabgas für verschiedene Fahrzeugklassen



Anmerkung: (A) NMOG-Emissionen, (B) SOA-Produktion am Ende des Experiments und (C) effektive SOA-Ausbeute. Die Kästchen repräsentieren das 75. und 25. Perzentil der Daten aus einzelnen Fahrzeugtests, wobei die Mittellinie der Median ist. Die Whisker sind das 90. und 10. Perzentil. Die gemessene SOA-Produktion aus SULEV war vergleichbar mit den Ergebnissen dynamischer Blindversuche, angedeutet durch die gestrichelte Linie in B. Aufgrund der geringen SOA-Produktion und der daraus resultierenden großen Unsicherheit wurde die SOA-Ausbeute für SULEV-Fahrzeuge nicht geschätzt. Bildquelle: Zhao et al. (2017)

Sowohl die NMOG-Emissionen als auch die SOA-Produktion nehmen mit strenger werdenden Abgasnormen deutlich ab. Die SOA-Produktion aus dem Abgas der SULEV-Fahrzeuge unterschied sich im Rahmen der Messgenauigkeit nicht von den Leerexperimenten. Trotzdem lässt sich festhalten, dass die SOA-Produktion weniger stark abnimmt als die NMOG-Emissionen: Verglichen mit pre-LEV-Fahrzeugen emittieren ULEV-Fahrzeuge um ca. einen Faktor 20 weniger NMOG, produzieren jedoch nur um ca. einen Faktor 3 weniger SOA.

Abbildung 17: NMOG-Zusammensetzung und prognostizierte SOA-Bildung für verschiedene Fahrzeugklassen



Anmerkung: (A) Mittlere Massenanteile der wichtigsten NMOG-Komponenten nach Fahrzeugklasse. Spezifizierte VOCs bestanden aus Kohlenwasserstoffen mit einer Kohlenstoffzahl von 2–12 und sauerstoffhaltigen Verbindungen mit einer Kohlenstoffzahl von ≤ 6 . Die Mehrzahl der IVOCs und SVOCs wurde auf molekularer Ebene nicht spezifiziert. (B) Durchschnittliche berechnete effektive SOA-Ausbeuten und (C) Box-Whisker-Plot der vorhergesagten SOA-Produktion. Die berechnete effektive SOA-Ausbeute und SOA-Produktion wurden unter Verwendung der gemessenen Vorläufer unter Verwendung weiterer veröffentlichter Daten zu Ausbeuten unter hoch- NO_x -Bedingungen berechnet. In C repräsentieren die Kästchen das 75. und 25. Perzentil, wobei die Mittellinie der Median ist. Die Whisker sind das 90. und 10. Perzentil. Bildquelle: Zhao et al. (2017)

In Abbildung 17 (A) ist die gemessene Zusammensetzung der NMOG dargestellt: Die über 300 einzeln spezifizierten NMOG sind zu Gruppen zusammengefasst farbig dargestellt (Aromaten, Alkene, n-Alkane, b-Alkane, Cycloalkane, oxidierte Kohlenwasserstoffe, weitere), die nicht einzeln spezifizierten NMOGs wurden nach Volatilität in die Gruppen SVOCs, IVOCs und „Rest“ unterteilt und sind in schwarz/weiß durch Schraffuren dargestellt. (Y. Zhao et al., 2017) schreiben, dass es sich beim „Rest“ mit großer Wahrscheinlichkeit um VOCs im Flüchtigkeitsbereich $\text{C}^* = \text{C}_2 - \text{C}_{12}$ n-Alkane handelt, d.h. um Kohlenwasserstoffe, die in ihrer Flüchtigkeit vergleichbar sind mit n-Alkanen der Kettenlänge 2 bis 12. Solche VOCs sind für die SOA-Produktion nicht sonderlich relevant.

Mittels SOA-Ausbeuten für die gemessenen NMOGs aus der Literatur wurden SOA-Ausbeuten für die gemessenen Abgase berechnet. Solche Literaturwerte beziehen sich in den meisten Fällen auch so genannte hoch- NO_x -Bedingungen, wie sie auch häufig im Abgas herrschen. Die für die gemessenen NMOG berechneten SOA-Ausbeuten nach Abgasnorm sind in Abbildung 17 (B) dargestellt.

Wie die gemessenen SOA-Ausbeuten nehmen auch die berechneten SOA-Ausbeuten mit schärfer werdenden Abgasnormen zu, allerdings in deutlich geringerem Ausmaß: Der Median der berechneten SOA-Ausbeuten beim Abgas von ULEV-Fahrzeugen ist um einen Faktor 1,2 höher als beim Abgas von pre-LEV-Fahrzeugen. Bei den gemessenen SOA-Ausbeuten hat dieser Faktor einen Wert von 6.

(Y. Zhao et al., 2017) erklären diese Abweichung mit einer nicht-linearen Abhängigkeit der SOA-Bildung vom NMOG/ NO_x -Verhältnis, analog zur Ozon-Bildung. Insbesondere bei Aromaten sei die SOA-Bildung bei niedrigen NO_x -Konzentrationen (entscheidend ist die NO -Konzentration)

deutlich höher als im hoch-NO_x-Regime, für das die meisten Literaturwerte vorliegen. Bei Fahrzeugen strengerer Abgasnormen sind die NO_x-Emissionen so stark reduziert, dass das hoch-NO_x-Regime nicht mehr passt. (Y. Zhao et al., 2017) befürchten daher, dass eine zunehmende Flottendurchdringung mit SULEV-Fahrzeugen in Kalifornien zwar die NMOG-Emissionen reduziert, aufgrund der gleichzeitigen (für die Senkung der NO₂- und O₃-Belastung notwendigen) Reduktion der NO_x-Emissionen aber nur abgeschwächt zu einer Minderung der SOA-Belastung durch den Straßenverkehr führt.

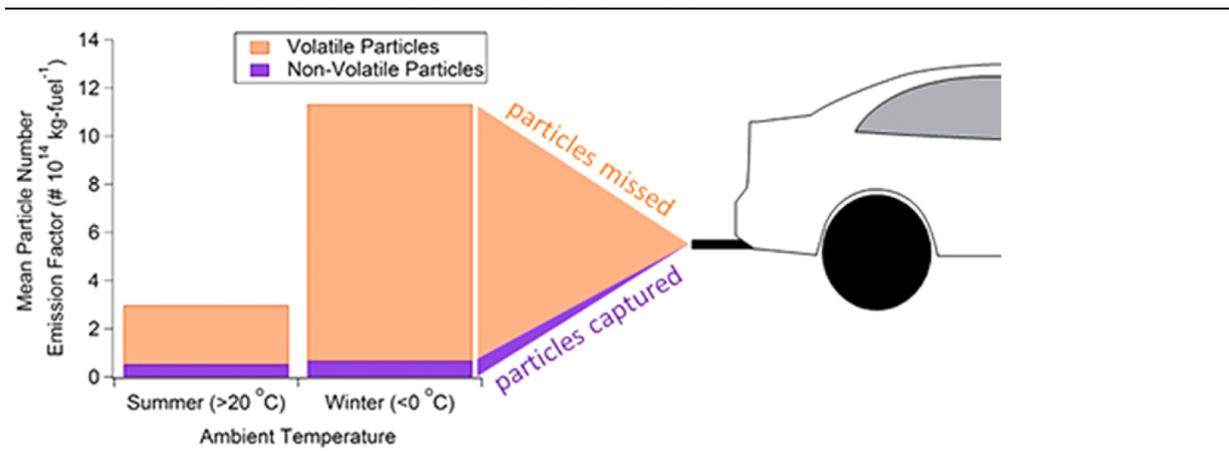
Wang et al., 2017

Häufig werden die Emissionen einzelner Fahrzeuge unter kontrollierten Bedingungen im Labor vermessen. Messkampagnen an Straßen sind meist auf einen kürzeren Zeitraum beschränkt und von den in diesem Zeitraum herrschenden Umgebungsbedingungen beeinflusst. (Wang et al., 2017) sammelten Emissionen an einem Messplatz des Southern Ontario Centre for Atmospheric Aerosol Research in Toronto, der an einer vielbefahrenen Hauptverkehrsstraße liegt. Das Laborgebäude liegt am Rand dieser Straße, so dass automatisiert Proben vom Straßenrand ins Labor geleitet werden können.

(Wang et al., 2017) entwickelten ein System zur automatischen Erkennung von Abgas-Fahnen unter anderem anhand des CO₂-Gehalts der angesaugten Luft. Während verschiedener mehrwöchiger Messkampagnen zwischen 2013 und 2015 werteten sie insgesamt ca. 130000 Abgasfahnen aus. Gemessen wurden Partikel-Größenverteilungen ab einem dynamischen Durchmesser von ca. 6 nm. Durch Messungen mit und ohne vorgeschalteten Thermodenuder wurden jeweils feste Partikel wie auch alle Partikel inklusive der volatilen Partikel gemessen. Weiterhin wurden die Inhaltsstoffe analysiert.

In Abbildung 18 vergleichen (Wang et al., 2017) die gemessenen flottenmittleren PN-Emissionsfaktoren für feste und volatile Partikel über alle Messkampagnen differenziert nach Sommer (>20°C Umgebungstemperatur) und Winter (<0°C Umgebungstemperatur). Sie machen damit deutlich, dass bei Messung nur der festen Teilchen ein Großteil der emittierten Teilchen verfehlt wird. Im Sommer liegt der Anteil volatiler Partikel an der Gesamtzahl im Mittel bei 85%, im Winter steigt er auf 94% an. Insgesamt werden im Mittel im Winter 3,8 mal so viel Partikel emittiert wie im Sommer, die Differenz liegt im Wesentlichen am im Winter höheren Beitrag volatiler Partikel.

Abbildung 18: Flottenmittlere PN-Emissionsfaktoren für feste und volatile Partikel über verschiedene Messkampagnen in den Jahren 2013 bis 2015 im Sommer (>20°C Umgebungstemperatur) und im Winter (<0°C Umgebungstemperatur) an einer verkehrsbeeinflussten Messstelle in Toronto

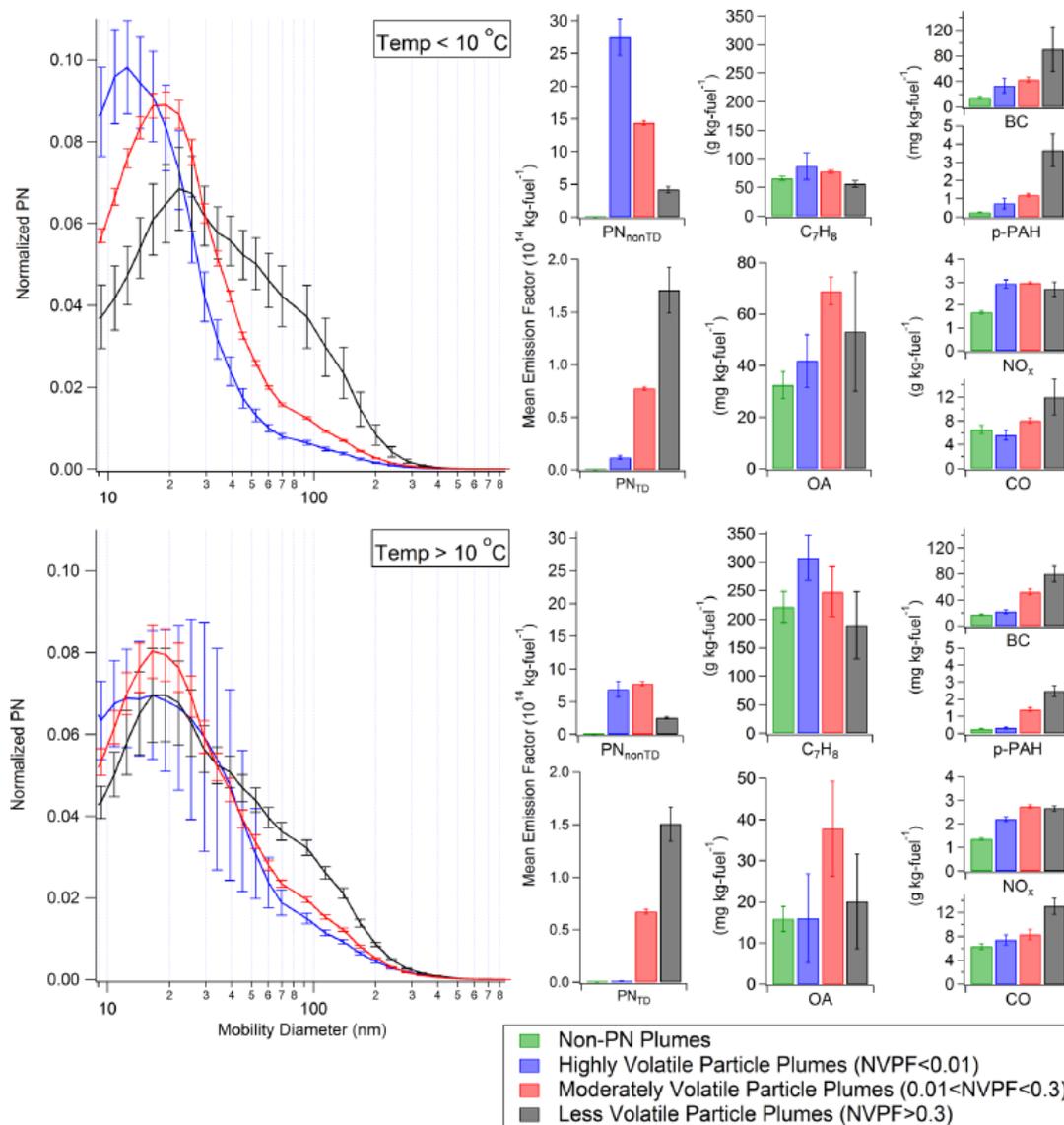


Bildquelle: Wang et al. (2017)

(Wang et al., 2017) fanden deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Abgasfahnen: Neben Abgasfahnen mit vernachlässigbaren Partikelkonzentrationen trat eine hohe Bandbreite auf hinsichtlich der Anteile fester Partikel. (Wang et al., 2017) bildeten daher vier Kategorien: Drei Kategorien unterschiedlicher Anteile nicht volatiler Partikel (NVPF, non-volatile particle fraction) und eine Kategorie ohne Partikel (non-PN Plumes).

Für diese Kategorien haben (Wang et al., 2017) in Abbildung 19 Größenverteilungen für die Gesamtpartikel (ohne Thermodenuder gemessen) dargestellt (linker Abbildungsteil) sowie Emissionsfaktoren für PN (mit und ohne Thermodenuder), für BC, Toluol (C₇H₈), organisches Material (OM), p-PAHs (particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons) die gasförmigen Luftschadstoffe NO_x und CO (rechter Abbildungsteil). Dargestellt sind für die Kategorien jeweils Mittelwerte über alle Messungen für die Temperaturbereiche >10°C und <10°C.

Abbildung 19: Ohne Thermodenuder gemessene Partikelgrößenverteilungen für drei Kategorien nichtflüchtiger Partikelfractionen (NVPF) und zugehörige mittlere Schadstoff-Emissionsfaktoren für Abgasfahnen differenziert nach Außentemperatur (unter und über 10 °C). Fehlerbalken zeigen ein Konfidenzintervall von 95 % an.



Bildquelle: Wang et al. (2017)

Es war (Wang et al., 2017) nicht möglich, einzelne Abgasfahnen bestimmten Abgasnormen zuzuordnen. Sie schreiben jedoch, dass non-PN Plumes auf Fahrzeuge mit strengen Abgasnormen hinweisen, Plumes mit hohen BC-Anteilen auf ältere Diesel- und mit hohen Toluol-Anteilen auf ältere Benziner hinweisen.

Guo et al., 2020

Neubildung ultrafeiner Partikel in der Außenluft findet häufig plötzlich in Form von New Particle Formation (NPF) Events statt. Ziel von (Guo et al., 2020) war es, die Bedingungen, unter denen NPF-Events in städtischer Umgebung auftreten, genauer zu bestimmen. Dazu führten (Guo et al., 2020) ein dreifach-Experiment durch.

Die Probenahmestelle für zwei der Experimente befand sich auf dem Dach eines Gebäudes (15 m über dem Boden) auf dem Campus der Peking-Universität im nordwestlichen Stadtgebiet von Peking. Östlich und südlich des Gebäudes verlaufen in ca. 500 m Entfernung stark befahrene Hauptverkehrsstraßen, nördlich und nordwestlich des Gebäudes liegen die Hauptteile des Campus. In der Nähe befinden sich keine signifikanten stationären Emissionsquellen.

Im ersten Teil des Experiments wurden Spurengas- und Aerosolmessungen in der Umgebungsluft durchgeführt. Im zweiten Teil des Experiments wurde die Umgebungsluft in eine Kammer eingeleitet, dabei wurden die in der Umgebungsluft vorhandenen Partikel herausfiltriert, so dass nur die gasförmigen Bestandteile der Außenluft in die Kammer gelangten.

Gemessen wurden Partikelgrößenverteilungen und Partikelmasse (PM_{2.5}), Spurengase wie Stickoxide, Ozon, Schwefelsäure, Kohlenwasserstoffe, und außerdem meteorologische Parameter wie Windgeschwindigkeit und -richtung, Temperatur, Luftfeuchtigkeit, aktinischer Fluss, Photolysefrequenz etc.

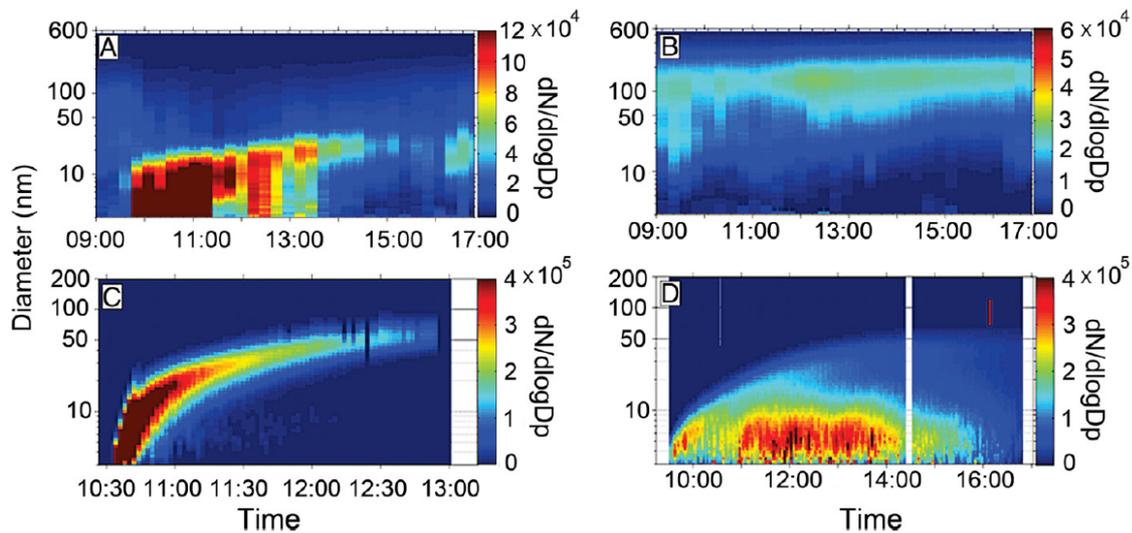
Die Messungen wurden differenziert nach Windrichtung ausgewertet: An Tagen mit starken Winden aus nördlicher Richtung liegen Luftpakete aus sauberen Gegenden mit geringer relativer Luftfeuchtigkeit vor. An Tagen mit schwachen südlichen Winden aus dicht besiedelten sowie industriell geprägten Regionen liegen verschmutzte Luftpakete mit höherer relativer Luftfeuchtigkeit vor.

Die Feinstaubbelastung variierte an Tagen mit sauberer Luft zwischen 2 und 20 µg/m³ und an Tagen mit verschmutzter Luft zwischen 78 und 128 µg/m³. Die Kohlenwasserstoffe an der Messstelle waren dominiert durch Aromaten, die Mischungsverhältnisse variierten zwischen wenigen ppb an Tagen mit sauberer Luft und bis zu 20 ppb an Tagen mit verschmutzter Luft.

Für zwei Tage sind die zeitlichen Entwicklungen der bei diesen Telexperimente gemessenen Partikelgrößenverteilungen in Abbildung 20 dargestellt. Bild A und B zeigen Messungen der Umgebungsluft, Bild C und D zeigen Kammernmessungen. In Bild A und C werden Messungen an einem Tag mit sauberer Luft, in Bild B und D Messungen an einem Tag mit verschmutzter Luft gezeigt.

Durch das Filtern der bereits vorhandenen Partikel konnten (Guo et al., 2020) die in der Kammer einsetzende Partikelneubildung separat untersuchen.

Abbildung 20: Vergleich der Partikelbildung in Umgebungsluft und Kammer



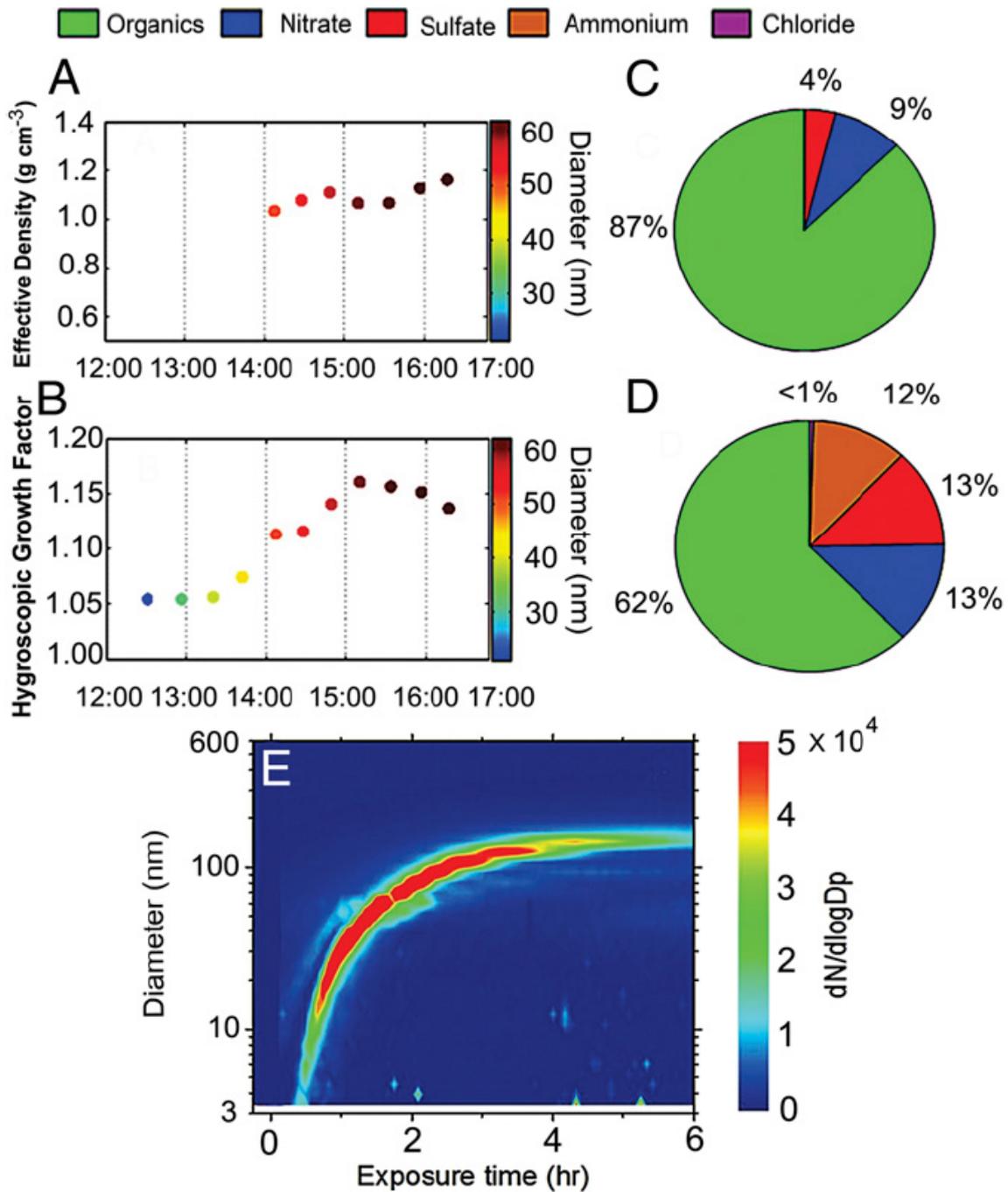
Anmerkung: (A und B): Partikelgrößenverteilungen in der Umgebungsluft; (C und D): innerhalb der Kammer mit anfänglicher Filtration bereits in der Umgebung vorhandener Partikel. Die Experimente wurden am 23. Oktober 2013 (A und C; sauber) und 8. November 2013 (B und D; verschmutzt), jeweils: saubere Luft (A) und saubere Kammer (C) bzw. verschmutzte Luft (B) und verschmutzte Kammer (D). Rechts die Farbkontur; die vertikale Farbachse rechts stellt die Partikelanzahlkonzentration $dN/d\log D_p$ in der Einheit $\#/cm^3$ dar. Bildquelle: Guo et al. (2020)

An dem Tag mit sauberer Luft wurde in der Kammer (Bild C) ein instantan mit dem Sonnenlicht einsetzender NPF-Event gefolgt von einem schnellen Partikelwachstum beobachtet („Bananenform“), während an dem Tag mit verschmutzter Luft kontinuierlich Partikel gebildet wurden, die jedoch nicht so schnell wuchsen.

Im dritten Teilexperiment leiteten (Guo et al., 2020) keine Umgebungsluft in die Kammer, sondern verdünnte Abgase von Benzin-Fahrzeugen. Auch hier beobachteten sie scharfe bananenförmige NPF-Events, siehe Abbildung 21, Bild E.

Weiterhin untersuchten sie die effektive Dichte (Abbildung 21, Bild A), das hygroskopische Wachstum (Bild B) sowie die Zusammensetzung der Teilchen für die Größen dynamischer Durchmesser ≈ 30 nm (Bild C) und ≈ 60 nm (Bild D). Die kleineren Teilchen in der Anfangsphase des Experiments bestanden überwiegend aus organischem Material mit geringer Hygroskopizität. Im Laufe der Zeit (nach ca. zwei Stunden) nahmen mit zunehmender Größe die Hygroskopizität und die anorganischen Bestandteile zu. Dies weist darauf hin, dass unter den hier untersuchten Bedingungen nicht, wie häufig vermutet, Schwefelsäure, sondern organische Verbindungen Auslöser für die Nukleation sind.

Abbildung 21: Verbindung von UFPs und Fahrzeugabgasen



Anmerkung: (A und B) Größenaufgelöste effektive Dichte (A) und Hygroskopizität (B) von Partikeln in der Nukleationsmode in Kammermessungen; (C und D) Chemische Zusammensetzungen von Teilchen in der Kammer mit mittleren Durchmessern von 30 (C) bzw. von 62 nm (D). (E) Partikel-Anzahlgrößenverteilungen für NPF in einer geschlossenen Kammer nach Einleitung von Benzinfahrzeugabgasen. Bildquelle: Guo et al. (2020)

(Guo et al., 2020) leiten aus ihren Experimenten verschiedene Schlüsse zu NPF-Events ab:

- Unter saubereren Bedingungen finden „bananenförmige“ NPF-Events statt, das schnelle Wachstum unterdrückt in der Folge die weitere Nukleation.

- ▶ Unter Bedingungen mittlerer Verschmutzung gibt es weiterhin Partikelneubildung, frische Nukleationsteilchen wachsen jedoch nicht so schnell an, weil sie bei der Kondensation mit bereits existierenden Teilchen mit großer aktiver Oberfläche konkurrieren, und weil sie von existierenden Teilchen durch Koagulation abgefangen werden.
- ▶ Unter verschmutzten Bedingungen ist die Photochemie abgeschwächt, jedoch noch ausreichend für Nukleation. Diese wird jedoch von bereits existierenden Partikeln unterdrückt bzw. maskiert.
- ▶ Organische Verbindungen (und nicht Schwefelsäure) initiieren die Nukleation unter den untersuchten Bedingungen.
- ▶ An der Nukleation sind weniger stark oxidierte hoch reaktive organische Verbindungen beteiligt, die Wasserstoffbindungen eingehen. Zum Wachstum durch Kondensation tragen stärker oxidierte Kohlenwasserstoffverbindungen bei.
- ▶ Unter den untersuchten Bedingungen führten hohe NO_x-Konzentrationen nicht zu einer Unterdrückung der Partikelneubildung.
- ▶ Unter den untersuchten Bedingungen kann eine Reduktion der Feinstaub-Emissionen des Straßenverkehrs ohne zusätzliche Reduktion der VOC-Emissionen zu einer Erhöhung der UFP-Konzentrationen führen.

Simonen et al., 2019

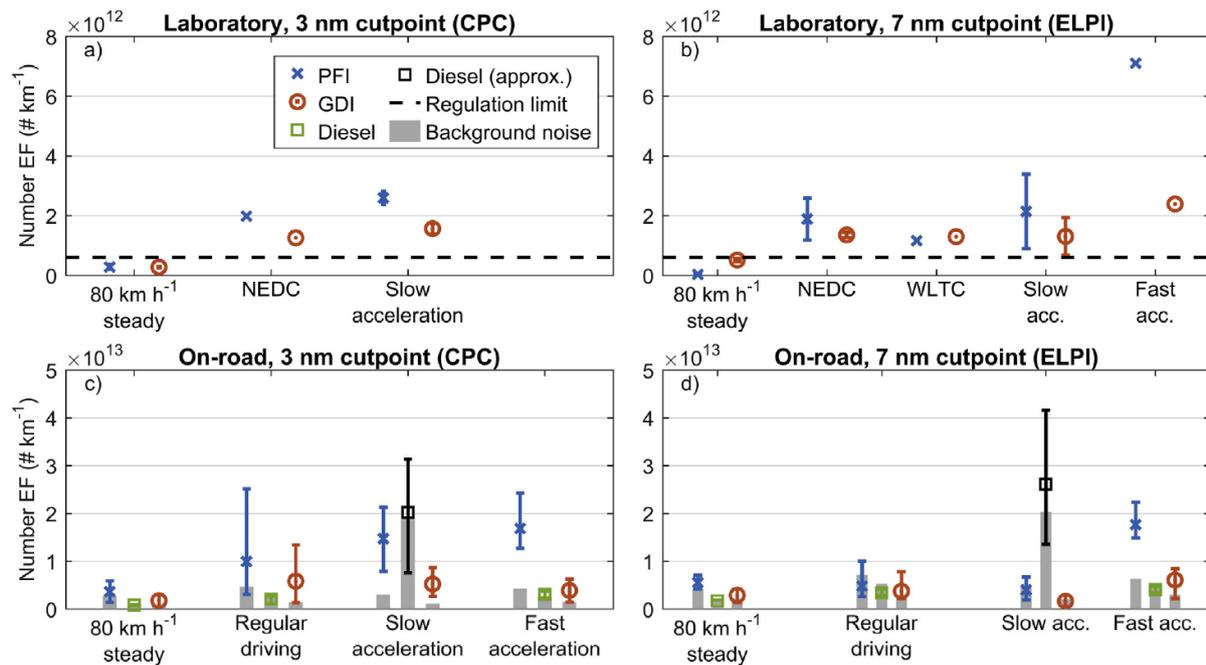
(Simonen et al., 2019) bestimmten PN-Emissionsfaktoren (Gesamtzahl, also Summe aus volatilen und festen Partikeln) für Partikel ab einem dynamischen Durchmesser von 3 nm (CPC-Messungen) bzw. 7 nm (ELPI-Messungen) für drei Euro 6 Pkw, ein Benzin-Fahrzeug mit PFI (Port Fuel Injection), ein Benzin-Fahrzeug mit GDI (Gasoline Direct Injection) sowie ein Diesel-Fahrzeug. Beide Benziner sind mit drei-Wege-Katalysatoren ausgestattet, das Diesel-Fahrzeug mit DOC (Diesel Oxidation Catalyst), DPF (Diesel Partikel Filter) sowie SCR-System (Selective Catalytic Reduction).

Für alle drei Fahrzeuge wurden EF unter Realbedingungen auf einer Rennstrecke gemessen, die Fahrzeuge waren mit PEMS-Systemen ausgestattet und wurden von einem mobilen Messwagen verfolgt. Für die Benzin-Fahrzeuge wurden zusätzlich EF am Prüfstand im Labor gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 22 dargestellt.

Bei den Verfolgungsmessungen beim Diesel-Fahrzeug wurden nur beim Fahrmodus „slow acceleration“ PN-Konzentrationen gemessen, die signifikant höher sind als der Hintergrund. Hier sind jedoch die Unsicherheiten so hoch, dass es sich nach Aussage von (Simonen et al., 2019) auch um Artefakte handeln kann.

Bei den Benzin-Fahrzeugen haben (Simonen et al., 2019) jedoch deutlich erhöhte PN-Konzentrationen gemessen, beim PFI-Fahrzeug höher als beim GDI-Fahrzeug. Die gemessenen EF waren bei den Verfolgungsmessungen unter Realbedingungen um Faktoren zwischen 1,1 und 12,7 höher als unter Laborbedingungen, beim PFI-Fahrzeug war dieser Unterschied größer als beim GDI-Fahrzeug. (Simonen et al., 2019) erklären dies damit, dass unter Realbedingungen die Bedingungen für die Nukleation günstiger sind als im Labor. Bei Untersuchungen in der Vergangenheit wurden bei Vergleichen teilweise höhere EF für GDI-Fahrzeuge als für PFI-Fahrzeuge gefunden. Dass es bei diesen Untersuchungen umgekehrt ist, erklären (Simonen et al., 2019) ebenfalls mit dem höheren Anteil von Nukleationsteilchen beim PFI, da sich die zitierten Untersuchungen nur auf feste Partikel bezogen.

Abbildung 22: Emissionsfaktoren für die Partikelanzahl frischer emittierter Partikel (delayed primary)



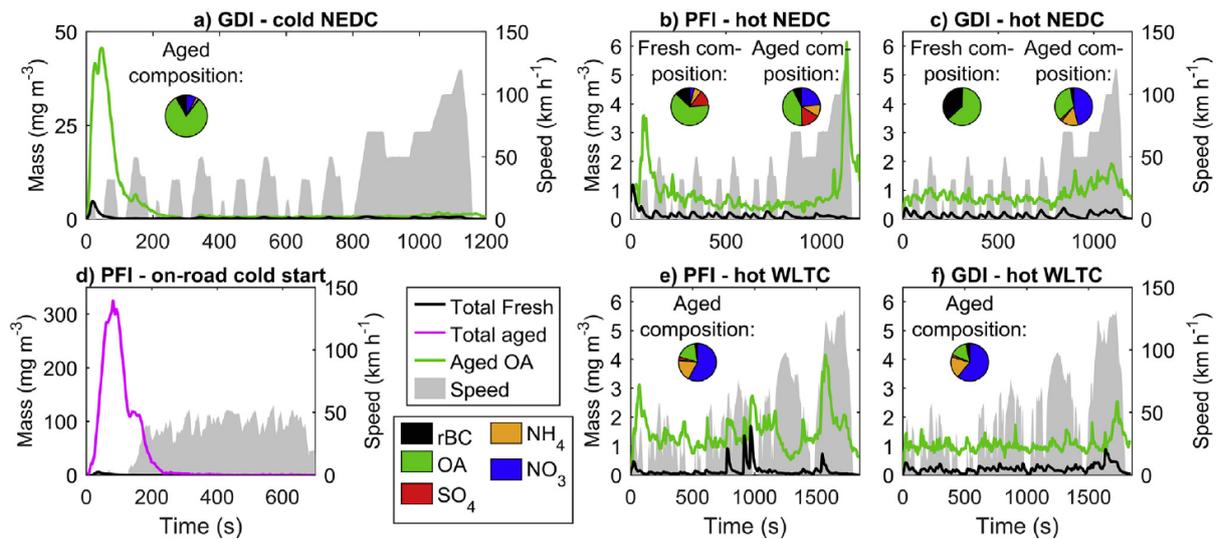
Anmerkung: Durchschnittliche Labor-EFs von Partikeln größer als 3 nm (a), und größer als 7 nm (b); Durchschnittliche Real-Drive-EFs von Partikeln größer als 3 nm (c) und größer als 7 nm (d). Für die WLTC-Messung (inklusive schneller Beschleunigung) im Labor liegen keine CPC-Daten vor. Zu beachten: Unterschiedlichen Skalen für Labor- und Real-Drive-EF. Bildquelle: Simonen et al. (2019)

Bei den Labormessungen haben (Simonen et al., 2019) mittels eines Oxidationsfluss-Reaktors auch das Potenzial zur SOA-Bildung bestimmt. Darin wurde das verdünnte Abgas unter Beimischung von Ozon und Feuchte UV-Strahlung ausgesetzt, was durch die so gebildeten OH-Radikale zu einer effektiven Alterung zwischen 7 und 13 Tagen führte. Für das PFI-Fahrzeug wurde die SOA-Bildung beim Fahrmodus „Kaltstart“ auch unter Straßenbedingungen mittels Verfolgungsexperiment auf der Rennstrecke bestimmt.

Die Ergebnisse haben (Simonen et al., 2019) in Abbildung 23 dargestellt. Die Masse des gealterten Aerosols ist deutlich höher als die des frischen Aerosols, was die SOA-Bildung zeigt. Diese ist insbesondere beim Kaltstart erhöht: In dieser Phase ist die Katalysator Temperatur zu niedrig, um VOCs effektiv aus dem Abgas zu entfernen.

Passend dazu zeigt die Zusammensetzung des gealterten Aerosols für die Kaltstart-Phase besonders hohe Anteile von organischem Material. Für die anderen Fahrmodi ist organisches Material zwar beim frischen Aerosol dominierend, beim gealterten Aerosol kommen zunehmend anorganische Anteile hinzu.

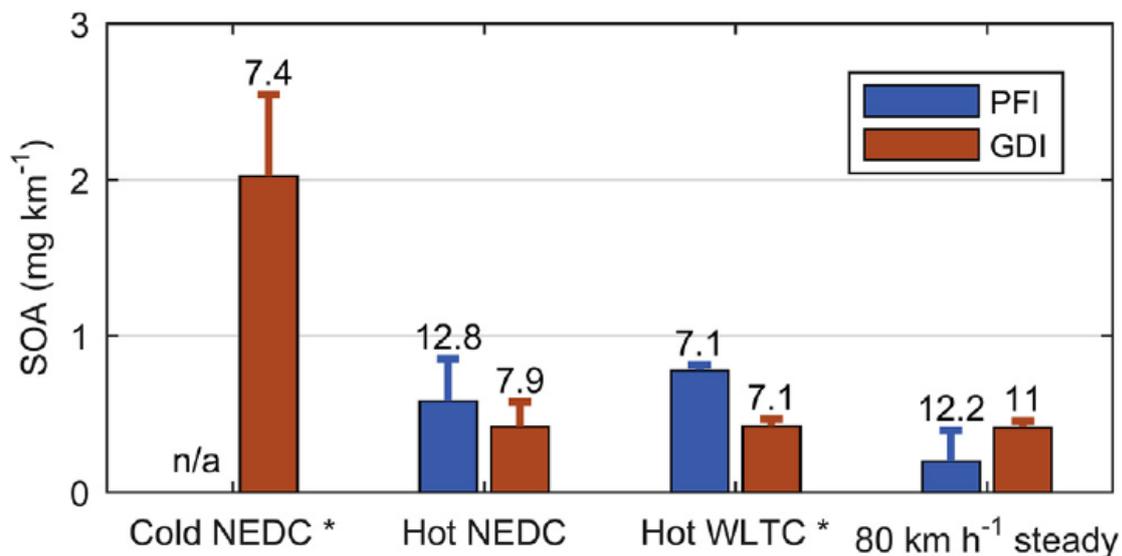
Abbildung 23: Zeitreihen der gealterten organischen Aerosol- und gesamten frischen Aerosolmassenkonzentrationen, bezogen auf das Rohabgas



Anmerkung: Dargestellt sind die gemessenen durchschnittlichen Aerosolzusammensetzungen in Tortendiagrammen. Alle Tafeln zeigen im Labor gemessene Massenkonzentrationen, außer (d), das den PFI-Kaltstart unter Straßenbedingungen zeigt. Bildquelle: Simonen et al. (2019)

Aus den in Abbildung 23 dargestellten SOA-Messungen haben (Simonen et al., 2019) SOA-Produktionsfaktoren ermittelt, diese sind in Abbildung 24 dargestellt. Auch hier zeigt sich, dass in Phasen mit kaltem Katalysator die höchsten SOA-Bildungspotenziale auftreten.

Abbildung 24: Aus Laborexperimenten bestimmte SOA-Produktionsfaktoren



Anmerkung: Die Zahlen über den Balken zeigen die durchschnittliche OH-Exposition während der Zyklen (als äquivalente atmosphärische Tage). Fehlerbalken zeigen die Unsicherheit im Zusammenhang mit potentiellen Verlusten für organische Verbindungen geringer Volatilität. Bildquelle: Simonen et al. (2019)

Drozd et al., 2019

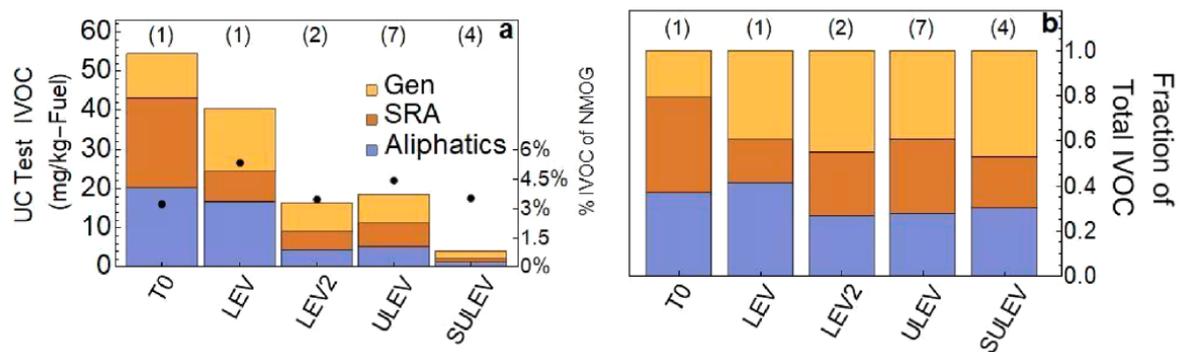
(Drozd et al., 2019) führten Prüfstandsmessungen an 20 Benzin-Pkw aus der aktuellen kalifornischen Flotte durch mit dem Schwerpunkt auf NMOG (non-methane organic gas)-

Messungen im Abgas. Sie vollführten dabei den kalifornischen UC (unified cycle), der aus drei Phasen besteht (Kaltstart, Warmstart und warm stabil). Es wurden Charakterisierungen der IVOCs und SVOCs in Abgas, primär emittiertem POA und in Motoröl mittels zweidimensionaler Gaschromatografie (Massenspektrometrie mit Elektron-Impact (GC × GC-EI-MS) und Vakuum-Ultraviolett-Ionisation (GC × GC-VUV-MS)) durchgeführt.

Die molekulare Zusammensetzung des gemessenen POA ist konsistent mit der des untersuchten Motoröls, was auf Motoröl als Hauptquelle für POA schließen lässt.

Die für den UC gemessenen EF nach Fahrzeugklasse wurden von (Drozd et al., 2019) in Abbildung 25 dargestellt, links werden die absoluten EF gezeigt, rechts die Beiträge von Aliphaten, SRA (single-ring aromatics) und allgemeinen IVOCs.

Abbildung 25: Durchschnittliche IVOC-Emissionen nach Fahrzeugklasse



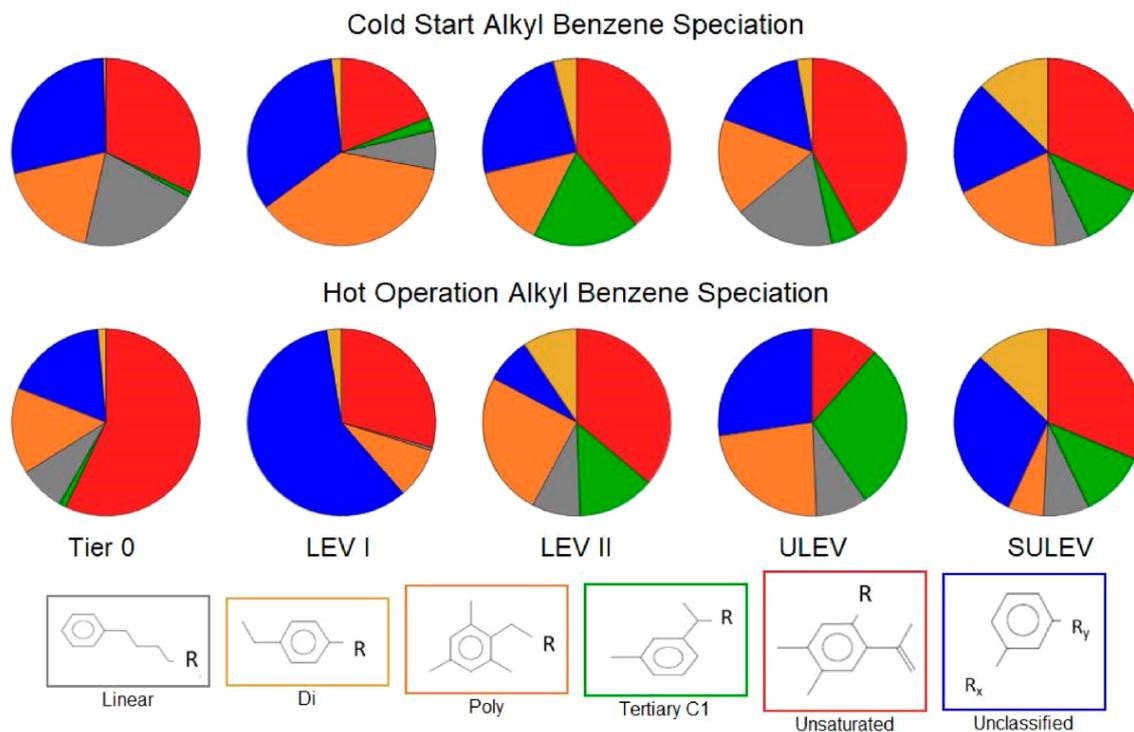
Anmerkung: (a): Emissionsfaktoren: Aliphatisch (blau), IVOC-SRA (braun) und Gen-IVOC (gelb). (b) Prozentuale Zusammensetzung; die Anzahl der untersuchten Fahrzeuge ist über jeder Klasse in Klammern angegeben. Die schwarzen Punkte in (a) zeigen den Anteil IVOC an NMOG; Bildquelle: Drozd et al. (2019)

Während die Emissionsfaktoren mit zunehmend schärferen Normen deutlich abnehmen, ändert sich die Zusammensetzung der IVOCs nur wenig: Es wurden im Mittel ca. 35% Aliphate gefunden, diese werden von b-Alkanen (branched, verzweigt) dominiert. SAR (Einzelring-Aromaten) tragen im Mittel mit ca. 30% bei, der Rest (ca. 35%) fällt in die Kategorie Gen IVOCs (allgemein). Die größten Beiträge zu Gen IVOCs lieferten mit ca. 60% Naphthalin und Methyl-Naphthalin.

In vorherigen Untersuchungen wurde gefunden, dass die SOA-Produktion mit schärfer werdenden Abgasnormen weniger stark zurückgeht als die NMOG-Emissionen. Drozd et al. (2019) argumentieren aufgrund der konsistenten Zusammensetzung der NMOG, dass dies nicht an steigenden IVOC-Anteilen oder besonders effektiven SOA-Bildnern in den IVOC bei Benzin-Fahrzeugen höherer Abgasnormen liegen kann, und weisen auf die bereits oben beschriebenen Zusammenhänge von SOA-Bildung und anderen Spurengasen wie z.B. NO_x hin.

Während flüchtige SRA mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen häufiger charakterisiert werden, untersuchten (Drozd et al., 2019) die Zusammensetzung der SRA in den gemessenen IVOCs. Die gemessene Zusammensetzung ist in Abbildung 26 dargestellt. Es ist kein klarer Trend in der Zusammensetzung in Richtung schärfer werdender Abgasnormen erkennbar, jedoch ein deutlicher Unterschied zwischen Warm- und Kaltstart-Phasen. Drozd et al. (2019) weisen jedoch darauf hin, dass die Anzahl der pro Fahrzeugklasse untersuchten Fahrzeuge klein ist, und möchten nicht ausschließen, dass ein möglicher Trend durch den Beitrag der nicht-klassifizierten SRA maskiert sein könnte.

Abbildung 26: Klassifizierung der IVOC-SRA über alle Fahrzeugklassen



Anmerkung: Oben: Kaltstartemissionen; unten: Emissionen im Warmbetrieb. Die SRA-Typen sind nach Farbe dargestellt: linear (blau), disubstituiert (gold), polysubstituiert (orange), tertiär an C1-Position (grün), ungesättigt (rot), nicht klassifiziert (blau). Bildquelle: Drozd et al. (2019)

Zeraati-Rezaei et al., 2020

(Zeraati-Rezaei et al., 2020) untersuchten die Partikelgrößenverteilung sowie die Zusammensetzung von POA (hier als Begriff verwendet inklusive der innerhalb der ersten Sekunden nach Verlassen des Auspuffs gebildeten Aerosole, also analog zum oben verwendeten Begriff „delayed primary“) im Abgas eines Euro-5-Dieselmotors für drei unterschiedliche Orte der Probenahme:

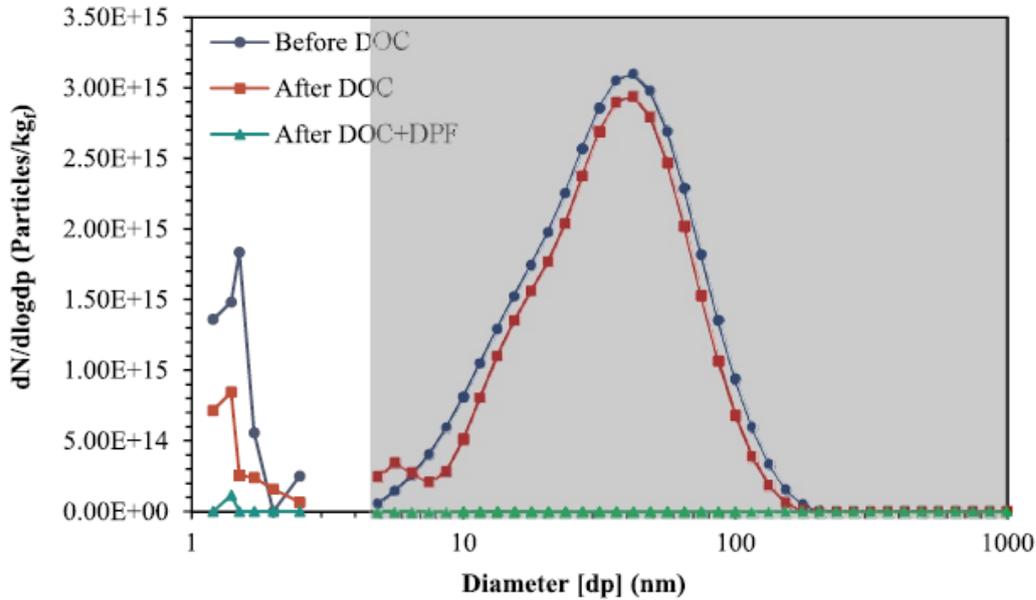
- ▶ nach Verlassen des Motors (ohne Nachbehandlung, also vor dem DOC (Diesel Oxidation Catalyst)),
- ▶ nach dem DOC und
- ▶ nach dem DPF (Diesel Particle Filter). Da der DPF nach dem DOC eingebaut ist, entspricht dies der Kombination DOC+DPF.

Weil Vorgängeruntersuchungen darauf hinwiesen, dass die für die SOA-Bildung relevanten IVOC- und SVOC-Emissionen bei niedrigen Motorlasten besonders hoch sind, wurde hier eine solche Bedingung aus der Motor-Testmatrix ausgewählt.

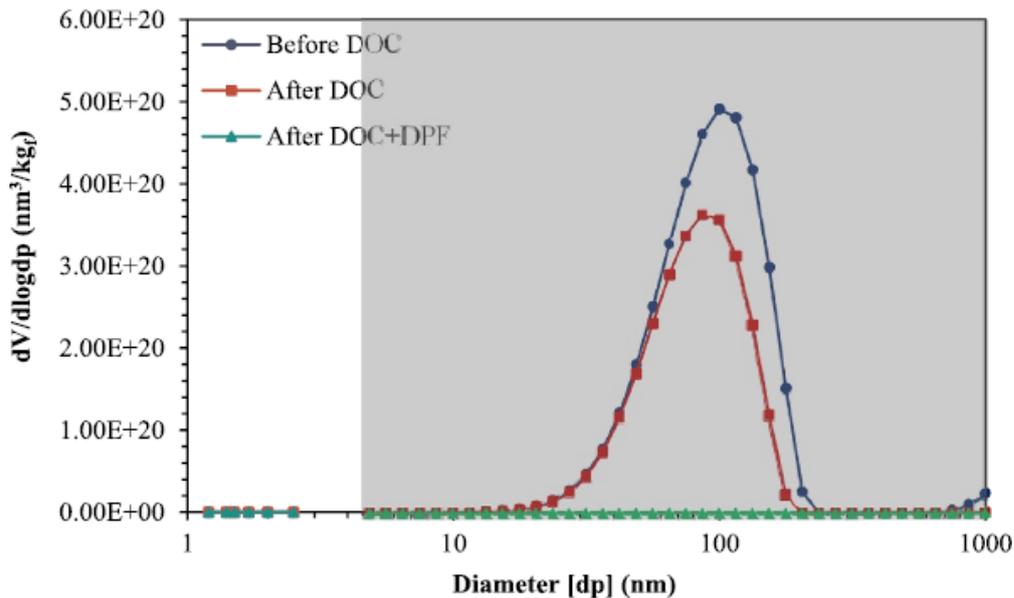
Als Kraftstoff wurde Dieselmotorkraftstoff mit einem Schwefelgehalt von ca. 8 mg/kg (ultra-low sulfur) verwendet. Weiterhin wurde ein Standard-Motoröl eingesetzt.

In Abbildung 27 stellen (Zeraati-Rezaei et al., 2020) für die drei Probenahmestellen eine Teilchengrößenverteilung ab 1,2 nm dar, das obere Bild zeigt die Anzahlverteilung, das untere Bild die Volumenverteilung unter der Annahme kugelförmiger Teilchen.

Abbildung 27: Partikelgrößenverteilung (a) Anzahl und (b) Volumen für unterschiedliche Orte der Probenahme (vor dem DOC, nach dem DOC, nach DOC+DPF)



(a)



Anmerkung: Partikel mit einem Durchmesser zwischen 1,2 nm und 2,5 nm wurden mit dem PSM-Probenahmesystem gemessen und Partikel mit einem Durchmesser zwischen 4,87 nm und 1000 nm (der graue Bereich) wurden mit dem DMS-System gemessen: Bildquelle: Zeraati-Rezaei et al. (2020)

Die Anzahlverteilung vor dem DOC zeigt eine Mode sehr kleiner Teilchen mit einem Maximum bei ca. 1,5 nm. Diese wird durch den DOC bereits reduziert, nach dem DPF ist sie nahezu verschwunden. Zum Teil weisen diese sehr kleinen Teilchen auch feste Kerne auf.

Eine zweite Mode mit einem Median-Durchmesser von ca. 50 nm wird durch den DOC leicht gemindert und den DPF ebenfalls nahezu eliminiert.

(Zeraati-Rezaei et al., 2020) untersuchten erstmalig die Zusammensetzung der emittierten Partikel nach Größenklasse. Dazu sammelten sie das Material mit einem mehrstufigen Nanoimpactor in den Größenklassen > 10000 nm, > 5600 nm, > 3200 nm, > 1800 nm, > 1000 nm, > 560 nm, > 320 nm, > 180 nm, > 100 nm, > 56 nm, > 32 nm, > 18 und > 10 nm, und analysierten es im Anschluss mit zwei-dimensionaler Gaschromatographie.

Vor dem DOC trugen die I+SVOCs 48,6% zum emittierten PM bei, nach dem DOC noch 15,6%. Nach DOC+DPF ist die emittierte Gesamtmasse so gering, dass keine Anteile mehr angegeben werden.

Die Gesamtmasse IVOC+SVOC in der Partikelphase lag vor dem DOC (engine-out) bei 104,8 mg/kg Kraftstoff und wurde durch den DOC um 48% und durch die Kombination DOC+DPF um 91% gegenüber dem unbehandelten Abgas auf 8,8 mg/kg Kraftstoff reduziert. POA nach dem DPF enthält fast keine festen Kerne mehr und besteht größtenteils aus im DPF noch gasförmigen und dann kondensierten SVOCs.

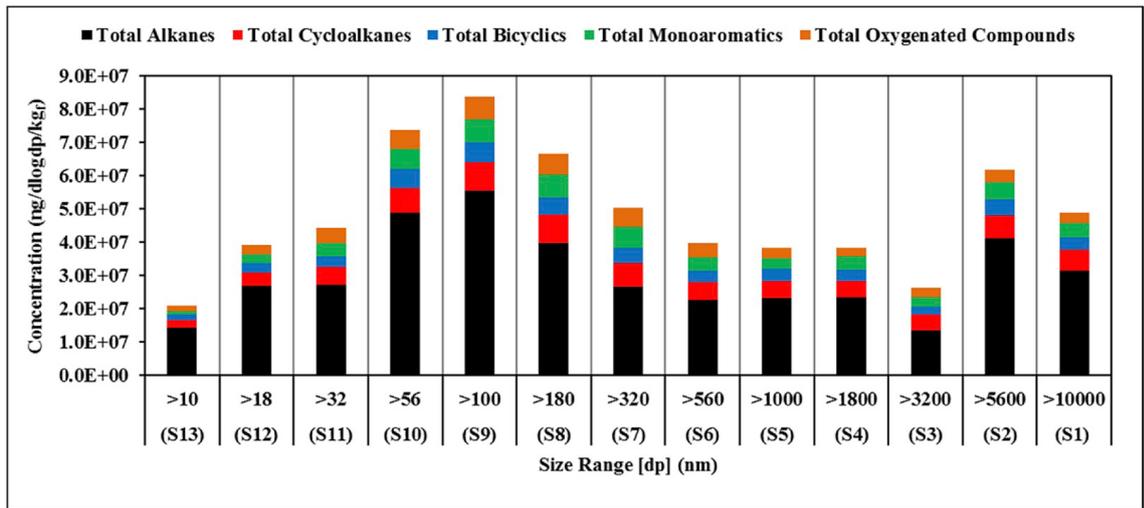
Den größten Anteil an der I+SVOC-Masse hatten Alkane (63% vor dem DOC, 50% nach DOC+DPF). Vor dem DOC stellten Zykoalkane (zwischen 12% und 16%) den zweitgrößten Anteil, nach dem DOC traten auch oxidierte Kohlenstoffverbindungen auf (28% nach dem DOC, 25% nach DOC+DPF).

Für die drei Probenahmestellen (vor DOC, nach DOC, nach DOC+DPF) haben (Zeraati-Rezaei et al., 2020) auf den Kraftstoff bezogene I+SVOC-Konzentrationen als Säulen nach Größenklassen und KW-Gruppe in Abbildung 28 dargestellt. Das obere Bild zeigt die Ergebnisse vor dem DOC, das mittlere nach dem DOC und das untere nach DOC+DPF.

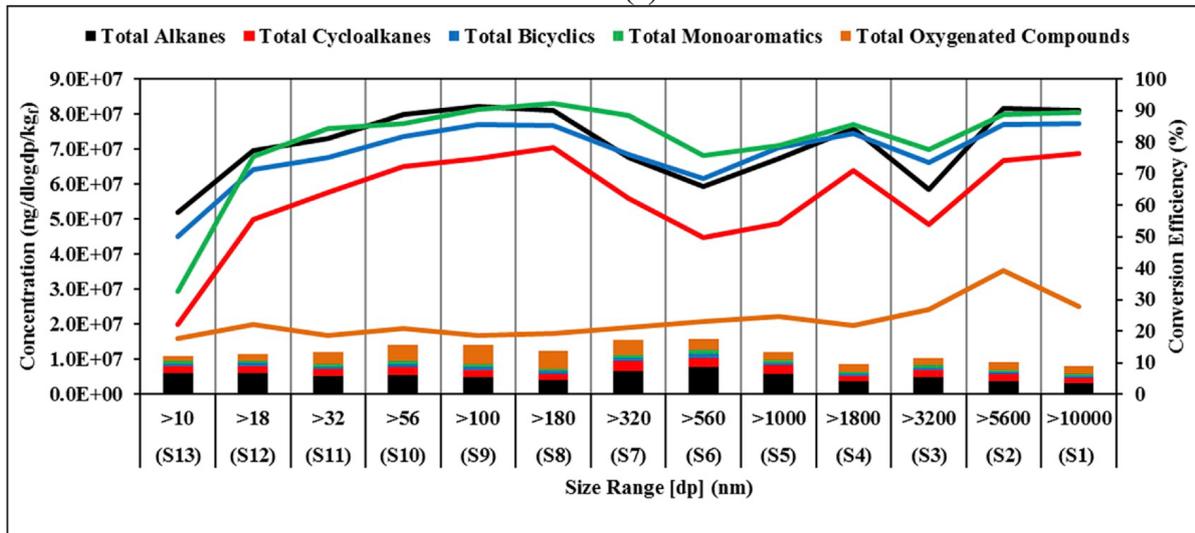
Im Bin „>100nm“ befindet sich ein Maximum, als möglichen Grund geben (Zeraati-Rezaei et al., 2020) an, dass in diesem Größenbereich die Masse höher ist als z.B. für sehr kleine Teilchen. Weiterhin dienen sie als Senke für die Kondensation von Gasphasen-I+SVOCs.

Durchgezogene Linien geben jeweils die Wirkungsgrade von DOC bzw. DOC+DPF wieder, also das Verhältnis zu den Werten vor dem DOC. Mit Ausnahme der oxidierten KW liegen die Gesamtwirkungsgrade von DOC+DPF bei über 90%, für die oxidierten KW sind sie mit ca. 76% am geringsten. (Zeraati-Rezaei et al., 2020) weisen jedoch darauf hin, dass im DOC neben dem Abbau oxidierten Komponenten auch vorher nicht oxidierte KW teilweise oxidiert und somit neue oxidierte KW entstehen können.

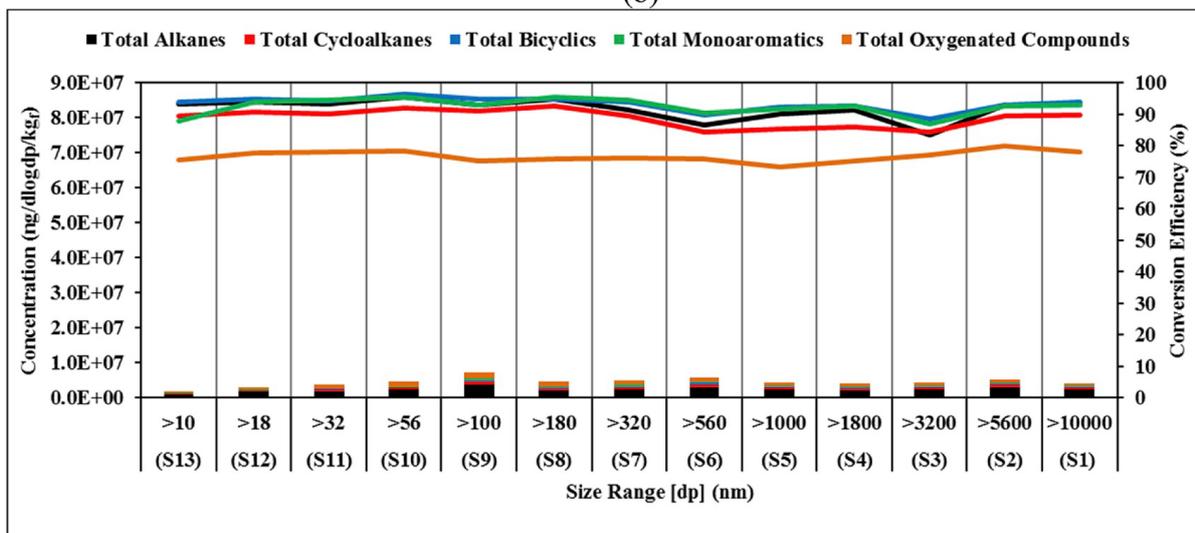
Abbildung 28: Auf den Kraftstoff bezogene Gesamtkonzentrationen der IVOCs und SVOCs bei verschiedenen Abgaspartikelgrößen



(a)



(b)



(c)

Anmerkung: (a) vor DOC, (b) nach DOC, (c) nach DOC+DPF; die Balken stellen die Konzentrationen dar und die Linien stellen die Wirkungsgrade von DOC (b) und DOC+DPF (c) dar. Bildquelle: Zeraati-Rezaei et al. (2020)

Vansevenant et al., 2021

Typischerweise wird die photochemische Alterung von Partikeln in Smog-Kammern durch Bestrahlung mit UV-Strahlung und dadurch induzierte Produktion von OH-Radikalen untersucht. Es gibt jedoch auch Situationen, in denen sich Partikel im Dunkeln oder bei geringer Lichteinstrahlung entwickeln (nachts, in Tunneln, in den morgendlichen Verkehrsspitzen im Winter). (Vansevenant et al., 2021) untersuchten daher die Alterung von Dieselpartikeln in einer dunklen Smog-Kammer. Sie wendeten dazu eine neue Methode zur Berechnung der Wandverluste an, die neben der Partikelgröße auch Partikelinhaltsstoffe berücksichtigt.

Auf dem Motorprüfstand wurden sechs Diesel-Pkw der Euronormstufen Euro 3 bis Euro 6 untersucht. Ein Euro-5-Fahrzeug war mit DPF (add DPF) und eins mit katalysierendem DPF ausgestattet. Bei einem Euro-5-Fahrzeug wies der DPF offensichtlich eine Fehlfunktion auf (malfunction add DPF). Das Euro-6-Fahrzeug war mit DPF und SCR-System ausgestattet. Als Prüfzyklen wurden der Artemis Urban Cold Start Cycle (UC) und der Artemis Motorway Cycle (MW) gewählt.

Gemessen wurden PN, PM, BC, IVOCs und NMHC, und zwar nach Einstellung eines Gleichgewichts in der Kammer (also „delayed primary“ Partikel) sowie über einen Zeitraum von sechs bis zehn Stunden Alterung in der dunklen Kammer.

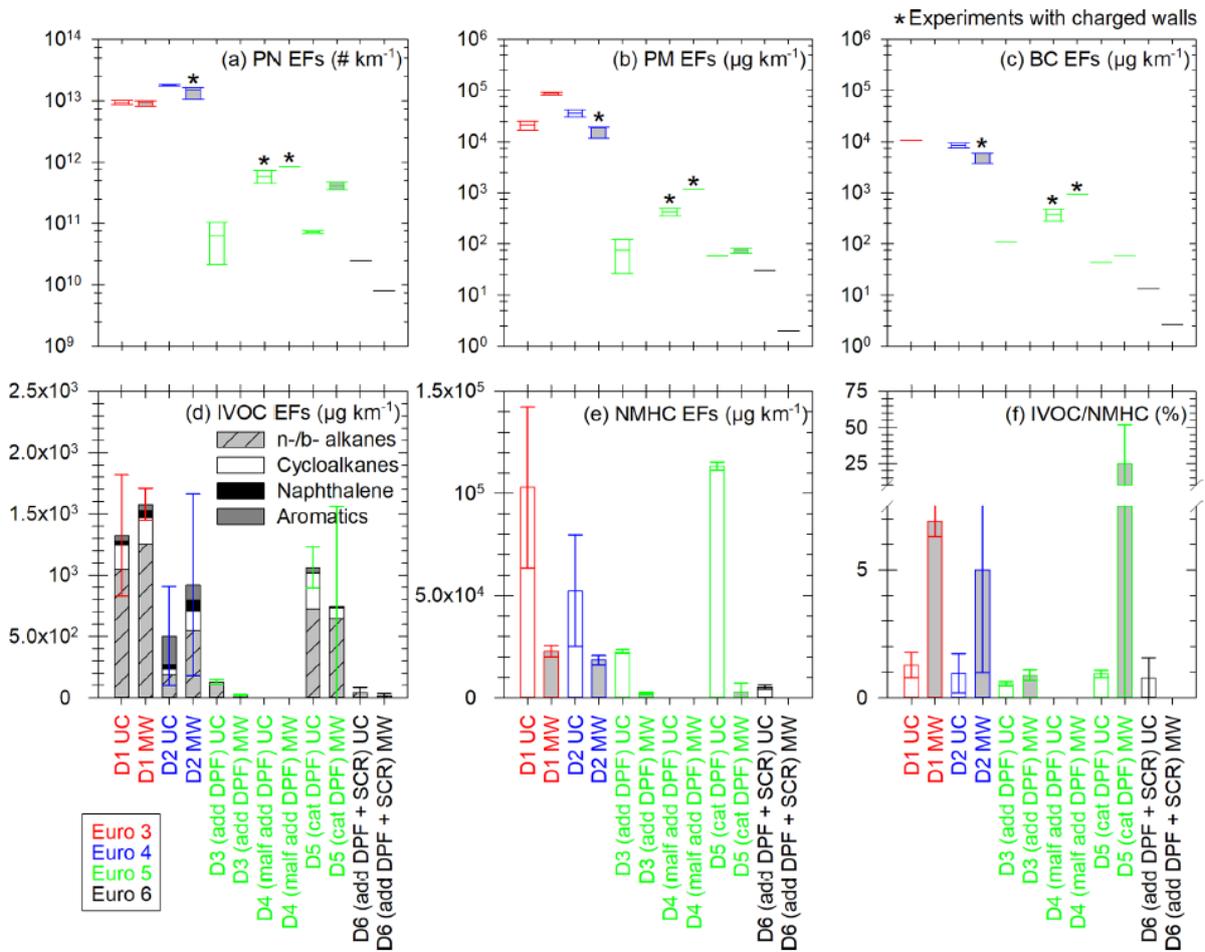
Emissionsfaktoren für „delayed primary“ PN, PM, BC, IVOCs und NMHC nach Euronormstufen sind in Abbildung 29 dargestellt.

Für die Partikel ist zu erkennen, dass die EF von PN, PM und BC mit strengeren Abgasnormen deutlich abnehmen, eine Ausnahme stellt das Euro-5-Fahrzeug dar, bei dem der DPF eine Fehlfunktion aufwies (malfunction add DPF). BC trug $(62 \pm 34)\%$ zu PM bei. IVOC und NMHC EFs sind besonders hoch für das Euro-3-Fahrzeug, das Euro-4-Fahrzeug sowie das Euro-5-Fahrzeug mit cat DPF.

(Vansevenant et al., 2021) untersuchten in der Folge die Alterung in der dunklen Smog-Kammer. Unter den Bedingungen in der Kammer fanden sie, dass bei Anfangskonzentrationen von $\text{PN}_0 < [8-9] \times 10^4 \text{ \#/cm}^3$ bevorzugt Nukleation stattfindet und PN in der Folge zunimmt, und bei Anfangskonzentrationen $> [8-9] \times 10^4 \text{ \#/cm}^3$ bevorzugt Kondensation stattfindet und PN in Folge abnimmt.

Während des Alterungsprozesses nahm trotz fehlender Beleuchtung unter den Bedingungen in der Kammer die Partikelmasse zu. (Vansevenant et al., 2021) fanden bei dem Euro-3- und dem Euro-4-Fahrzeug eine PM-Zunahme von ca. 17%/h in der Kammer und bei Euro-5-Fahrzeugen von bis zu 5%/h. Beim Euro-6-Fahrzeug wurde während der Alterung keine PM-Zunahme in der Kammer beobachtet.

Abbildung 29: Emissionsfaktoren von PN (a), PM (b), BC (c), IVOCs (d) und NMHCs (e) und das IVOC/NMHC-Verhältnis (f) für die sechs getesteten Euro 3–6-Dieselfahrzeuge und den Artemis Urban Kaltstart-Zyklus (UC, weiß) sowie den Artemis Motorway Zyklus (MW, hellgrau)



Anmerkung: IVOC-EFs (d) sind als Summe dargestellt aus EFs von linearen und verzweigten (n- bzw. b-) Alkanen (schraffiert grau), Cycloalkanen (weiß), Naphthalin (schwarz) und Aromaten (dunkelgrau), mit Retentionszeiten im entsprechenden Bereich zu C12–C22-Alkanen. EFs sind in $\mu\text{g}/\text{km}$ und das IVOC/NMHC-Verhältnis ist in Prozent angegeben. Die Fahrzeuge sind nach Euronorm sortiert: Euro-3 in Rot, Euro-4 in Blau, Euro-5 (mit add- oder cat-DPF, für Addition DPF bzw. Addition katalysierender DPF) in Grün und Euro 6 in Schwarz. Das Euro-5-Fahrzeug, das Anzeichen eines fehlerhaften DPF aufweist, ist bezeichnet als „D4 (malfunctioning add DPF)“. Die Kästchen repräsentieren das 25. und 75. Perzentil. Die durchgezogene Linie in der Mitte repräsentiert den Median. Die Whiskers entsprechen dem 10. und 90. Perzentil. Fehlerbalken repräsentieren eine Standardvariation (Tafeln (d) bis (f)). Feld (f) weist eine gebrochene Achse auf, um die kleineren Werte besser zu zeigen. Die Boxplots mit dem Zeichen * stellen die Zyklen dar, für die die Anfangskonzentrationen der Kammer beeinflusst worden sein können durch elektrostatische Aufladung an den Wänden. (Wirkung ggf. auf PN, PM und BC): Bildquelle: Vanssevenant et al. (2021)

Xing et al., 2020

(Xing et al., 2020) untersuchten ein Benzin-Fahrzeug der Abgasnorm China Phase 4 (entspricht ungefähr Euro 4) auf dem Prüfstand anhand des Beijing Driving Cycles, der sich aus unterschiedlichen Fahrzuständen zusammensetzt (Kaltstart, Warmstart, konstant, idle, Beschleunigung). Die emittierten Partikel wurden gesammelt, von 2880 Partikeln wurden Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)-Bilder gemacht. Die untersuchten Partikel lagen im Größenbereich zwischen ca. 60 nm und 2500 nm.

(Xing et al., 2020) sammelten sowohl Primärpartikel als auch Partikel nach einer Alterungsphase in einer Kammer (durch Zugabe von H_2O_2 und Feuchte wurden unter Einwirkung von Sonnenlicht OH-Radikale gebildet; der so induzierte Alterungsprozess in der Kammer entsprach einer Alterung von 10 Tagen in der Umgebungsluft von Beijing).

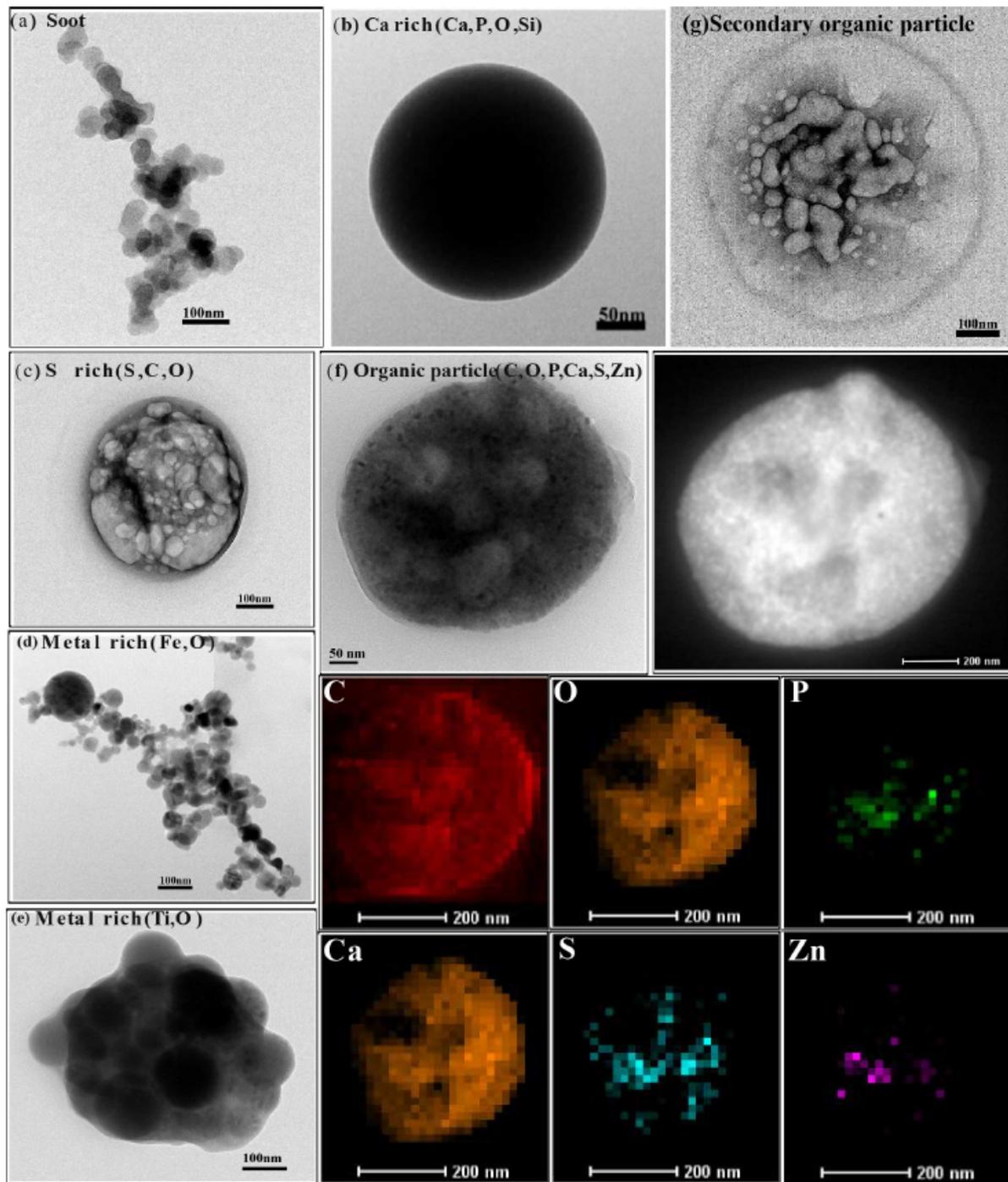
Mittels Röntgenspektrometrie (EDX, Energy Dispersive X-ray Spectrometry) bestimmten Xing et al. (2020) in den Partikeln vorhandene Elemente.

Beispiele für TEM-Bilder und EDX-Analysen sind in Abbildung 30 dargestellt.

In Abhängigkeit der dominierenden Elemente teilten Xing et al. (2020) die gefundenen Teilchen ein in die Gruppen „soot“, „organic particle“, „Ca rich“, „S rich“ und „others“. EF für diese Gruppen nach Fahrzuständen sind in Abbildung 31 dargestellt. (Xing et al., 2020) betonen selbst, dass sie nur Teilchen ab einer Größe von 60 nm betrachteten, und die kleineren Partikel, die insbesondere zur Anzahl beitragen, unberücksichtigt blieben.

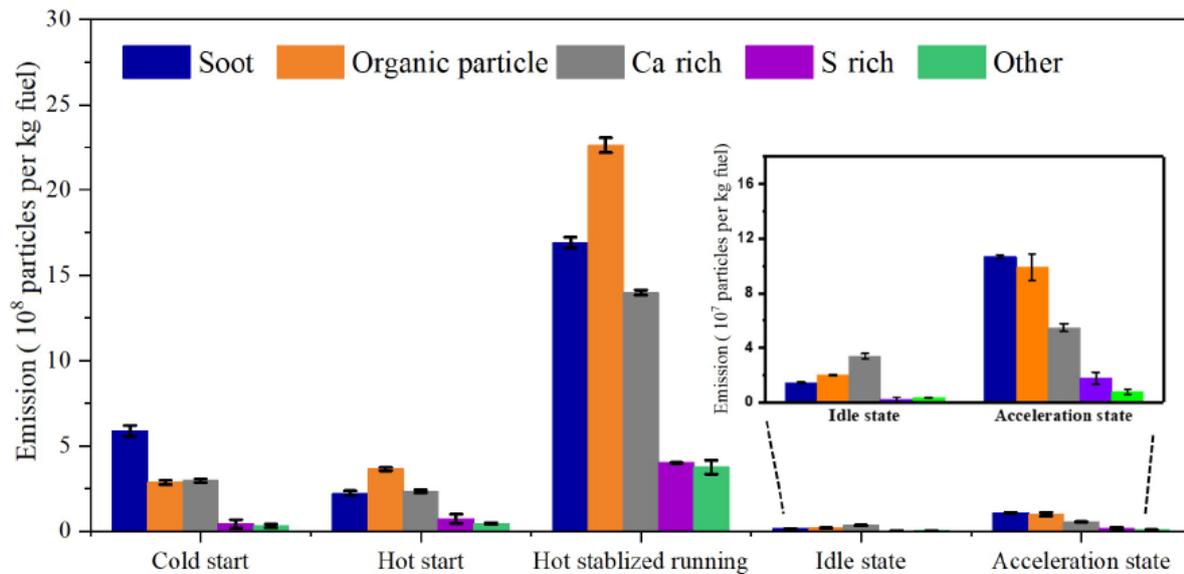
Während die primären Partikel nur zu ca. 10% eine Kern-Mantel-Struktur aufwiesen, lag dieser Anteil bei den gealterten Partikeln bei ca. 80%. Die Kerne bestehen häufig aus Ruß, Ca-reichen oder organischen Partikeln, beim Altern bildet sich eine Beschichtung aus SOA und Sulfat. (Xing et al., 2020) schlossen daraus, dass die Schwefelsäure nicht verantwortlich ist für das Einleiten der Nukleation, dass aber anorganische Salze wie Sulfat die SOA-Bildung begünstigen.

Abbildung 30: TEM-Bilder einzelner vom GDI-Fahrzeug emittierter Primärpartikel sowie einzelner in der Kammer nach 3,5-stündiger Einwirkung von Sonnenlicht gebildeter SOA-Partikel



Anmerkung: (a) Rußpartikel, (b) Ca-reiche Partikel, (c) S-reiche Partikel, (d) Metall-reiche Partikel (Fe), (e) Metall-reiche Partikel (Ti), (f) Hellfeld-TEM- und Dunkelfeld-TEM-Bild von organischem Partikel sowie Darstellung des im organischen Partikel enthaltenen C, O, P, Ca, S und Zn, (g) sekundäres organisches Partikel in der Kammer. Bildquelle: Xing et al. (2020)

Abbildung 31: Anzahl-EF unterschiedlicher Arten von verbrennungsbedingten Partikeln in den Emissionen des GDI-Fahrzeugs nach Fahrzuständen



Bildquelle: Xing et al. (2020)

Kostenidou et al., 2021

(Kostenidou et al., 2021) bestimmten die chemische Zusammensetzung der Partikelphase im Abgas von drei Diesel- und vier Benzinfahrzeugen der Euronorm 5, unter den Benzinern befanden sich drei Fahrzeuge mit GDI- und ein Fahrzeug mit PFI-Technologie. Die Fahrzeuge stammten entweder von Privatnutzern oder wurden bei Autovermietungen gemietet, die Fahrleistungen lagen zwischen 9500 und 103000 km. Die verwendeten Kraftstoffe stammten von derselben Tankstelle, Kraftstoffe und Motoröl wurden ebenfalls chemisch untersucht.

Die Fahrzeuge wurden am Prüfstand getestet auf den Artemis-Zyklen „Hot Urban“, „Cold Urban“ und „Autobahn“ sowie auf den WLTC (Worldwide Harmonized Light Vehicles Cycle)-Zyklen „Cold Start“ und „Hot Start“. Es wurden nicht alle Fahrzeuge auf allen Zyklen untersucht.

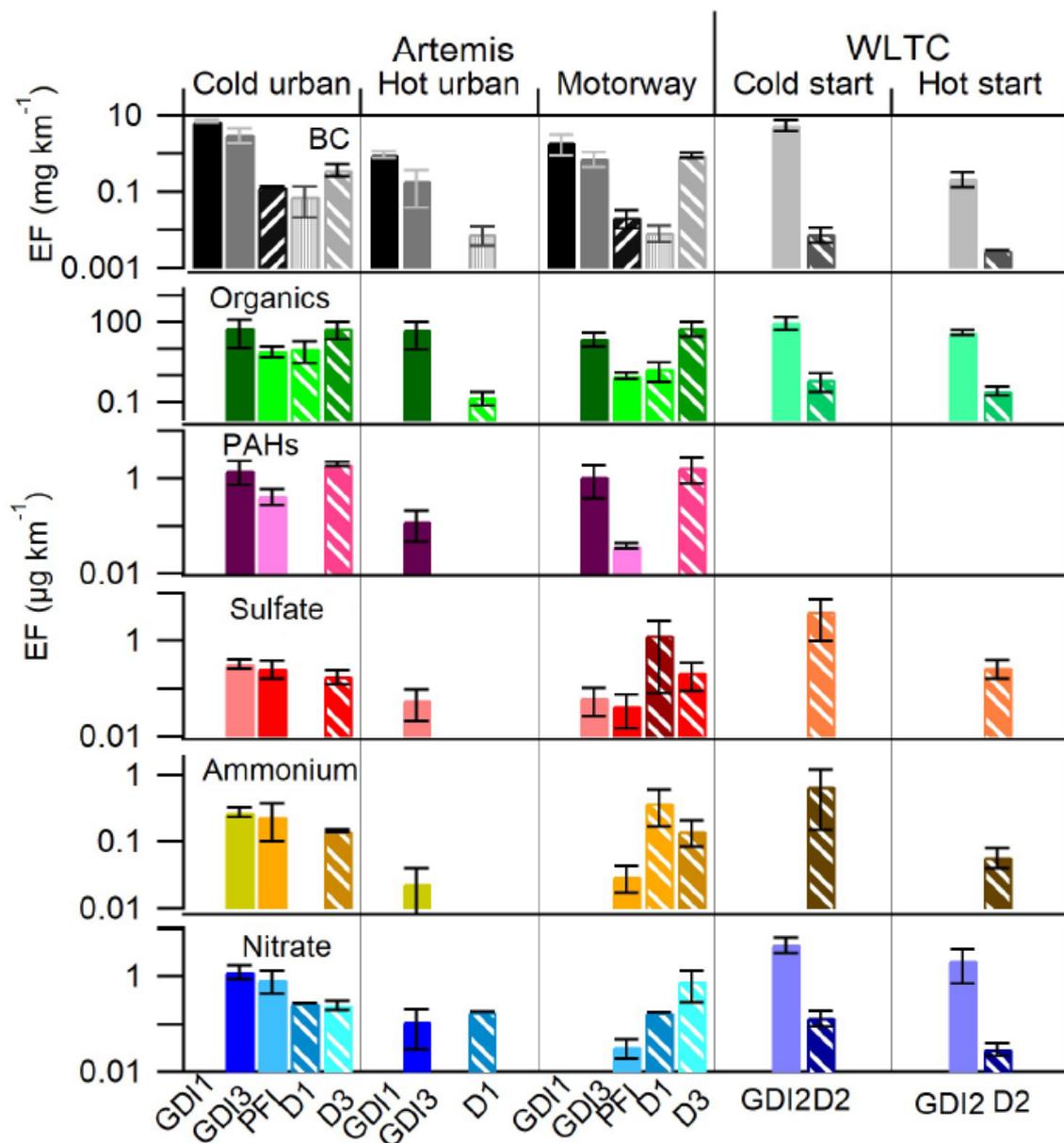
(Kostenidou et al., 2021) verwendeten ein HR-ToF-AMS (high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer) bzw. ein c-ToF-AMS (compact time-of-flight aerosol mass spectrometer) zur zeitaufgelösten Messung der nicht-flüchtigen Substanzen wie organische Verbindungen, Sulfat, Ammonium, Nitrat. BC wurde mittels Aethalometer bzw. MAAP (multiangle absorption photometer) gemessen. (Kostenidou et al., 2021) führten darüber hinaus offline-Analysen von auf Filtern gesammelten Abgas-Aerosolen durch. Mittels GC-MS (Gaschromatographie-Massenspektrometrie) analysierten sie die Bestandteile des organischen Materials. Weiterhin machten sie TEM (Transmission-Elektronenmikroskopie)-Bilder einzelner Abgas-Partikel.

Die von (Kostenidou et al., 2021) bestimmten Emissionsfaktoren für die untersuchten Fahrzeuge und Zyklen sind in Abbildung 32 dargestellt, angegeben wurden EF für BC, organische Verbindungen, PAKs, Sulfat, Ammonium und Nitrat. Da nicht alle Fahrzeuge auf allen Zyklen untersucht wurden und nicht überall alle Messgeräte eingesetzt wurden, variiert die Anzahl der dargestellten Balken.

Die meisten Partikel wurden während der Phasen mit kaltem Motor bzw.

Nachbehandlungssystem emittiert, entsprechend sind die EF für die Kaltstart-Zyklen höher als für die Warmstart-Zyklen.

Abbildung 32: Emissionsfaktoren für drei Diesel- (D1, D2 und D3) und vier Benzinfahrzeuge (GDI1, GDI2, PFI und GDI3) Euro 5: für BC EFs in mg/km, für organische Verbindungen, PAKs, Sulfat, Ammonium und Nitrat in µg/km

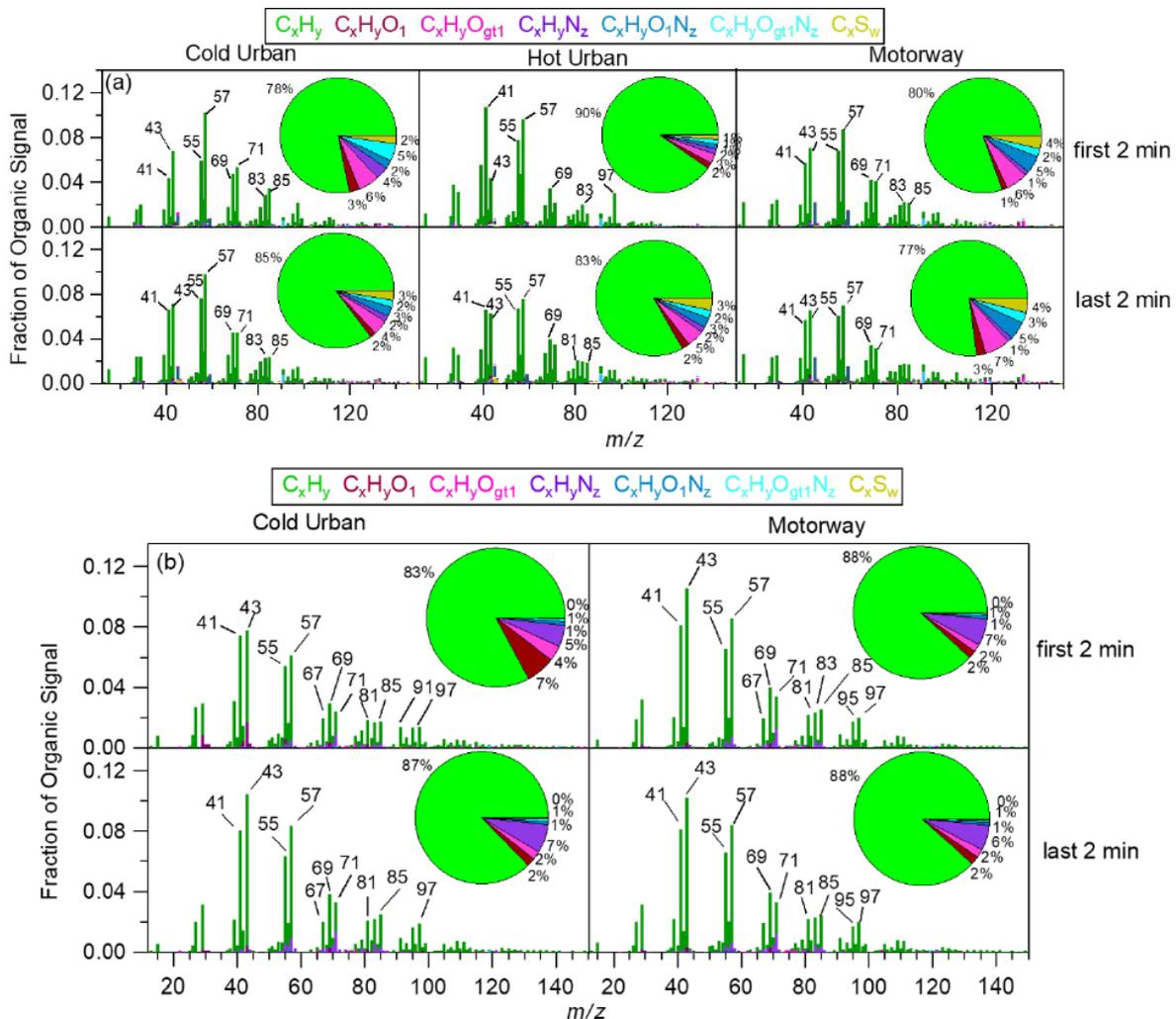


Anmerkung: Benzinfahrzeuge sind mit durchgezogenen Balken und Dieselfahrzeuge mit gestrichelten Balken dargestellt. Die Fehlerbalken entsprechen 1 Standardabweichung. Bildquelle: Kostenidou et al. (2021)

In Abbildung 33 haben (Kostenidou et al., 2021) die Ergebnisse der Massenspektrometrie für die organischen Substanzen dargestellt, und zwar jeweils für die ersten beiden und die letzten beiden Minuten der untersuchten Zyklen für ein Benzin- und ein Dieselfahrzeug.

Der überwiegende Anteil der Kohlenwasserstoffe bestand aus nicht-substituierten Substanzen (77%-90% für den untersuchten Benzin- und 83%-88% für den untersuchten Diesel). Weiterhin wurden überall im einstelligen Prozentbereich Beiträge einfach und mehrfach oxidierter KW gefunden, sowie KW mit funktionellen Gruppen, die Schwefel oder Stickstoff enthielten. Den gemessenen Schwefel führen (Kostenidou et al., 2021) auf Tröpfchen von Motoröl zurück.

Abbildung 33: HR-Massenspektren und chemische Zusammensetzung: (a) während der ersten 2 und der letzten 2 min der Artemis-Zyklen „Cold Urban“ (links), „Hot Urban“ (Mitte), und „Autobahn“ (rechts) für das Benzin-GDI3-Fahrzeug und (b) während der ersten 2 und letzten 2 Minuten der Artemis-Zyklen „Cold Urban“ (links) und „Autobahn“ (rechts) für das Dieselfahrzeug D3

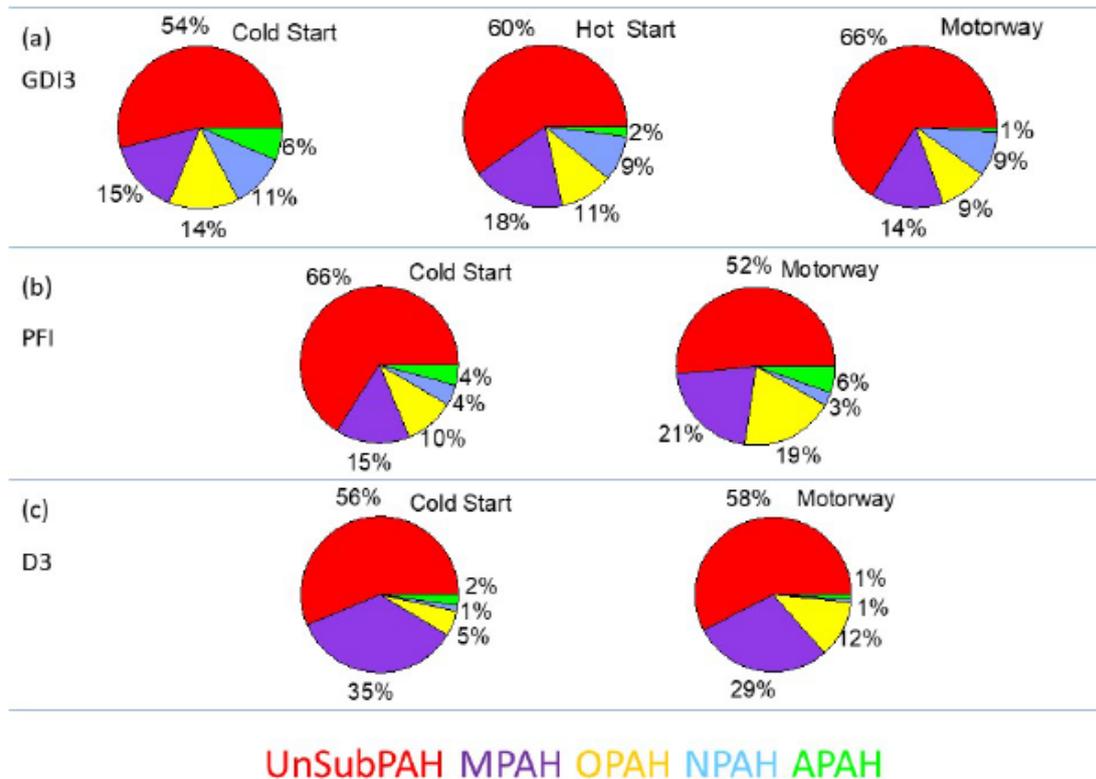


Bildquelle: Kostenidou et al. (2021)

(Kostenidou et al., 2021) identifizierten im auf Quarz-Filtern gesammelten organischen Material insgesamt 45 PAKs. Bei den Kaltstart-Zyklen wurden tendenziell mehr PAKs gemessen als bei den Warmstart-Zyklen, das GDI3-Fahrzeug emittierte deutlich mehr PAKs als das PFI-Fahrzeug, für die Dieselfahrzeuge lagen die PAK-Emissionen nur knapp über der Nachweisgrenze, mit Ausnahme des D3-Dieselfahrzeugs, bei dem das Nachbehandlungssystem fehlerhaft war.

In Abbildung 34 stellen (Kostenidou et al., 2021) die Zusammensetzung der PAKs für das GDI3, das PFI- und das D3-Dieselfahrzeug dar, dafür aggregierten sie die gemessenen PAKs in fünf Familien: Unsubstituierte PAKs (UnSubPAH), PAKs mit Methylgruppen (MPAH), oxidierte PAKs (OPAH), Nitro-PAKs (NPAH) und Amino-PAKs (APAH). Überall liefern die UnSubPAH den größten Beitrag. Alle PAKs gelten als karzinogen.

Abbildung 34: Durchschnittlicher Beitrag der verschiedenen PAK-Familien während Artemis-Zyklen für GDI3- (a), PFI- (b) und D3- (c) Fahrzeuge



Bildquelle: Kostenidou et al. (2021)

Die von (Kostenidou et al., 2021) weiterhin untersuchten und hier nicht wiedergegebenen TEMS-Bilder zeigen frische Ruß-Teilchen als fraktal verzweigte Ketten, Metall-Inklusionen und Öltröpfchen. Röntgenspektren zeigen die Anwesenheit der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Silizium, Kalzium sowie verschiedener Metalle. Eine Analyse der Kohlenstoff-Bindungstypen weist auf Defekte bzw. ungeordnete Oberflächenstrukturen hin. Dies lässt auf eine hohe Oberflächenreaktivität und entsprechende Toxizität schließen.

Alanen et al., 2017

In dieser Veröffentlichung untersuchten (Alanen et al., 2017) die primären und sekundären Partikelemissionen eines **Erdgas-Motors**. Dieser wurde in zwei unterschiedlichen stationären Fahrzuständen (mode M1: Drehmoment: 70Nm, Motordrehzahl: 2700 rpm (revolutions per minute)) mit russischem Pipelinegas betrieben. Dieses bestand zu 97% aus Methan, zu 1,6% aus weiteren Kohlenwasserstoffen und zu 0,9% aus Stickstoff. Der Schwefelgehalt lag unter 1 ppm. Weiterhin wurde handelsübliches Motoröl verwendet.

(Alanen et al., 2017) setzten zwei verschiedene Nachbehandlungssysteme (Katalysator C1: Harnstoffinjektion, Katalysator C2: Oxikat aus Palladium und Platin zur Methan-Oxidation und anschließende Harnstoffinjektion) ein und betrieben sie bei unterschiedlichen Temperaturen.

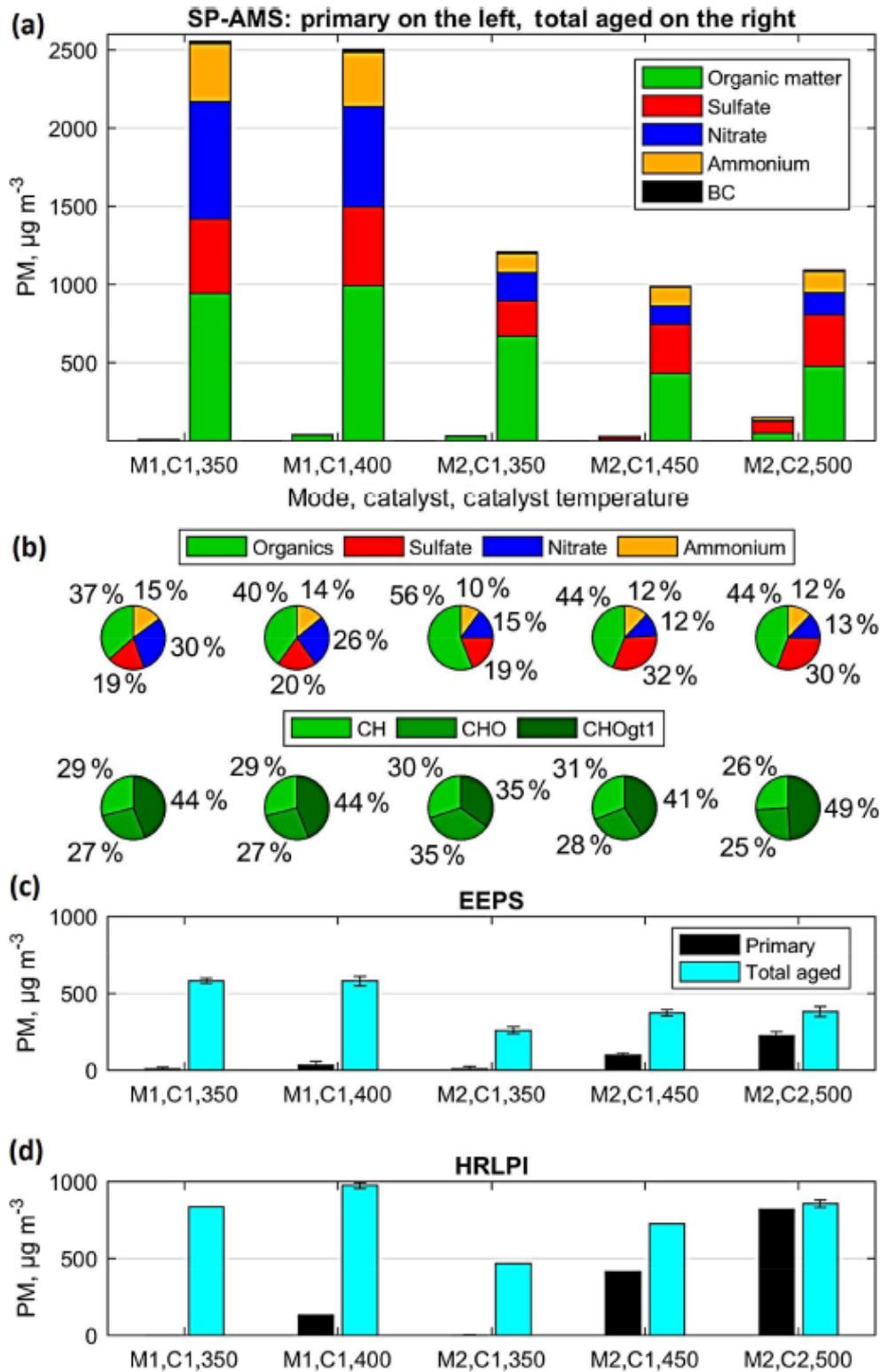
(Alanen et al., 2017) leiteten das verdünnte Abgas in eine Kammer ein, in der durch UV-Strahlung sowie erhöhte O₃-, OH- und OH₂-Konzentrationen oxidative Bedingungen geschaffen wurden. Dies entsprach effektiven Alterungszeiten von bis zu 11 Tagen.

Sowohl vor als auch nach dem Alterungsprozess wurde in der Kammer PM und seine Zusammensetzung (OM, BC sowie Ammonium, Nitrat und Sulfat) gemessen. Mit einem EEPS

(engine exhaust particle sizer, Größenbereich 5,6 nm bis 560 nm) und einem HRLPI (high-resolution low-pressure impactor, Größenbereich 5 nm bis 200 nm) wurde zeitaufgelöst PN, PM sowie die Größenverteilung gemessen, mit einem SP-AMS (soot particle aerosol mass spectrometer) offline die chemische Zusammensetzung des Aerosols.

In Abbildung 35 haben (Alanen et al., 2017) die mit den drei Messgeräten in der Kammer gemessenen primären und gealterten PM-Konzentrationen und Zusammensetzungen für alle Kombinationen aus Motorzustand, Katalysator und Katalysatortemperatur dargestellt.

Abbildung 35: Primäre und gesamte gealterte Partikelmassenkonzentrationen des Abgases gemessen durch (a) SP-AMS, (c) EEPS und (d) HRLPI bei unterschiedlichen Motormodi und Katalysatortemperaturen



Anmerkung: Die Zusammensetzung des gesamten gealterten Feinstaubes und des organischen Feinstaubes ist als Tortendiagramm dargestellt (b). Der Rußanteil ist kleiner oder gleich 1 % und daher im Tortendiagrammen weggelassen.
Bildquelle: Alanen et al. (2017)

Die gemessene Gesamtmasse mittels SP-AMS lag um einen Faktor 2 bis 4 über der mittels EEPS und um einen Faktor 1 bis 3 über der mittels HRLPI gemessenen Gesamtmasse. Alanen et al. (2017) führen das neben Einflüssen von Annahmen zur Korrektur von Wandverlusten und Annahmen bei der Auswertung (Kugelform der Teilchen) im Wesentlichen auf die unterschiedlichen Größenbereiche zurück, in denen die Instrumente messen.

Die primären PM-Emissionen des Gasmotors waren fast überall sehr gering, nur bei hohen Katalysatortemperaturen lagen sie deutlich über der Nachweisgrenze. Dies führten Alanen et al. (2017) auf eine erhöhte Konversion von SO₂ zu SO₃ und weiter zu Schwefelsäure bei hohen Temperaturen im Oxidationskatalysator zurück.

Die Masse des gealterten Aerosols war um einen Faktor zwischen 6 und 268 größer als die des primären Aerosols; als Hauptbestandteile wurden OM, Nitrat, Sulfat und Ammonium identifiziert, höhere Katalysatortemperaturen begünstigten im gealterten Aerosol die Sulfat-Bildung, niedrigere Katalysatortemperaturen die Nitratbildung. Der BC-Beitrag zu den PM-Emissionen des Gasmotors war sehr gering und lag in allen Fällen unter einem Prozent.

Durch Variation der Temperatur eines vorgeschalteten Thermodenuders von 50°C bis 250°C bestimmten Alanen et al. (2017) die Volatilität des Aerosols. Von den Bestandteilen wies Sulfat die höchste und Nitrat die niedrigste Verdampfungstemperatur auf. Als weiteres Ergebnis fanden sie, dass die Volatilität des Gesamtaerosols durch die Alterung abnimmt.

Die von (Alanen et al., 2017) für den Erdgasmotor gemessenen SOA-Produktionsfaktoren lagen zwischen 9 und 20 mg/kg Kraftstoff.

6.3 Modellrechnungen

Bereits im Überblick in Abschnitt 6.1 wurde von (Giechaskiel et al., 2022) beschrieben, dass in Modellrechnungen insbesondere in verschmutzten Regionen die SOA-Bildung häufig unterschätzt wird. (Bessagnet et al., 2022) fassten zusammen, dass in Emissionskatastern die eindeutig gasförmigen NMVOCs und die eindeutig festen BC-Emissionen enthalten sind, möglicherweise jedoch die IVOCs und SVOCs fehlen.

In Abschnitt 6.2 wurden verschiedene Publikationen zu IVOC- und SVOC-Messungen an Fahrzeugen vorgestellt, die zum Teil sehr detailliert einzelne Substanzen und ihre Beiträge zur SOA-Bildung beschreiben.

Die Chemie-Mechanismen in regionalen Chemie-Transport-Modellen (CTM) sind aus Gründen der Rechenzeit vereinfacht, organische Substanzen sind ab einer gewissen Kettenlänge typischerweise zu Gruppen mit ähnlichem chemischen Verhalten zusammengefasst („lumped“). Auch für die SOA-Bildung muss daher eine Parametrisierung gefunden werden, die einerseits die relevanten Prozesse richtig abbildet, und die andererseits nicht zu komplex für eine Anwendung in einem CTM ist.

Lu et al., 2020

(Lu et al., 2020) entwickelten für das CTM CMAQv5.3 eine Parametrisierung aus sechs „lumped“ IVOCs/SVOCs, vier Alkanen und zwei Aromaten, fügten sie als neue SOA-Vorläufersubstanzen dem Chemie-Mechanismus von CMAQv5.3 hinzu und implementierten die SOA-Bildung in CMAQv5.3. Für diese sechs IVOC/SVOC-Substanzen erstellten sie Emissionsprofile für mobile Quellen (Otto- und Dieselfahrzeuge sowie Flugzeuge). Diese Emissionen gingen zusätzlich zu den bereits im Kataster vorhandenen NMOG-Emissionen ins Modell ein, da es sich um bisher „fehlende“ Emissionen handelt.

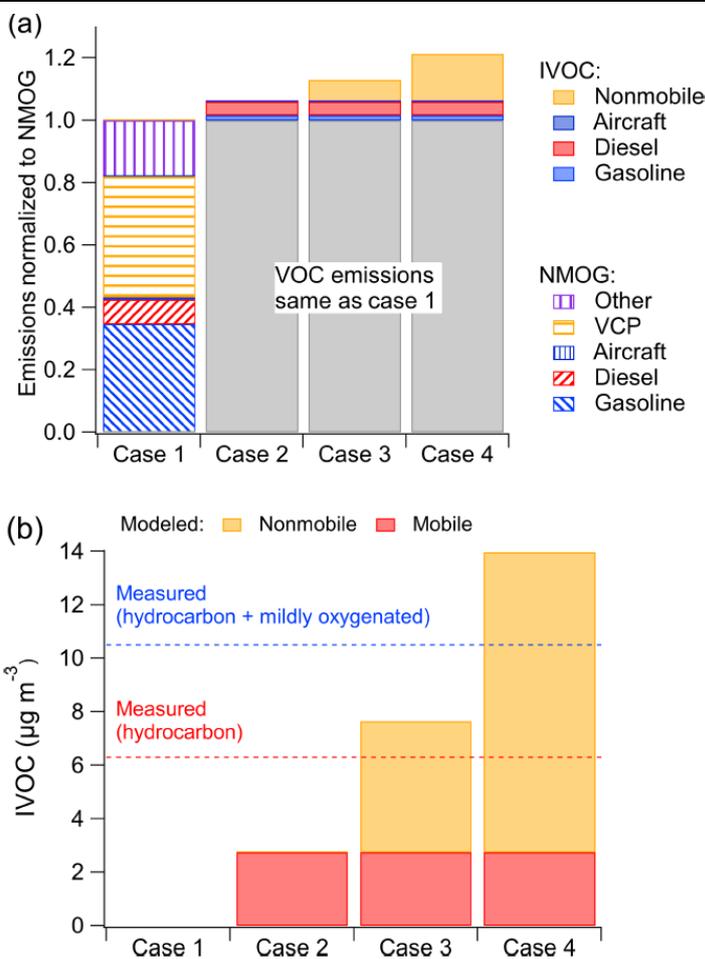
(Lu et al., 2020) wendeten das um IVOCs/SVOCs erweiterte CTM auf Messungen im Rahmen der CalNex-Kampagne an, die 2010 im südlichen Kalifornien durchgeführt wurde. Am Messplatz in Pasadena wurden zahlreiche Messungen von PM, SOA mit Inhaltsstoffen, aber auch von gasförmigen VOCs und weiteren Spurengasen und Luftschadstoffen durchgeführt.

(Lu et al., 2020) modellierten vier Fälle:

- ▶ Fall 1: Basisfall: Ins Modell gingen nur die Emissionen aus dem Emissionskataster für Kalifornien ein, zu den NMOG tragen Benzinfahrzeuge, die Anwendung von lösemittelhaltigen Produkten, Dieselfahrzeuge, Flugzeuge sowie sonstige Emittenten bei.
- ▶ Fall 2: Zusätzlich zu Fall 1 gingen die von (Lu et al., 2020) abgeleiteten Emissionen der sechs IVOC-Substanzen für die mobilen Quellen ins Modell ein.
- ▶ Fall 3 und Fall 4: Hier nahmen (Lu et al., 2020) auch für die nicht-mobilen Quellen IVOC Emissionen an, in Fall 3 vergleichbar mit dem Beitrag der mobilen Quellen, in Fall 4 mehr als das Doppelte.

In Abbildung 36 (a, oben) sind diese Emissionsfälle als Säulen dargestellt, und zwar normiert auf die NMOG-Emissionen aus Fall 1.

Abbildung 36: (a) Modellierte NMOG- und IVOC-Emissionen nach Quelle für die vier Simulationsfälle. (b) Gemessene und modellierte IVOC-Massenkonzentrationen in Pasadena, CA, während der CalNex-Kampagne für die vier Simulationsfälle



Bildquelle: Lu et al. (2020)

In Abbildung 36 (b, unten) verglichen (Lu et al., 2020) am Messplatz in Pasadena gemittelt über die gesamte Kampagne die modellierten IVOCs mit den gemessenen IVOCs. Gemessen wurden im Mittel $6,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ HC-IVOCs (nicht-oxidierte) sowie $4,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ leicht oxidierte IVOCs. Da die Messinstrumente nicht für oxidierte Kohlenwasserstoffe optimiert waren, ist der Wert für die nicht-oxidierten IVOCs als untere Grenze zu interpretieren.

In Fall 1 wurden gar keine IVOCs modelliert, in Fall 2 $2,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dies zeigt, dass die mobilen Quellen eine wichtige Quelle für IVOCs sind, jedoch weniger als die Hälfte der gemessenen HC-IVOCs erklären können, selbst bei Vernachlässigung der oxidierten IVOCs.

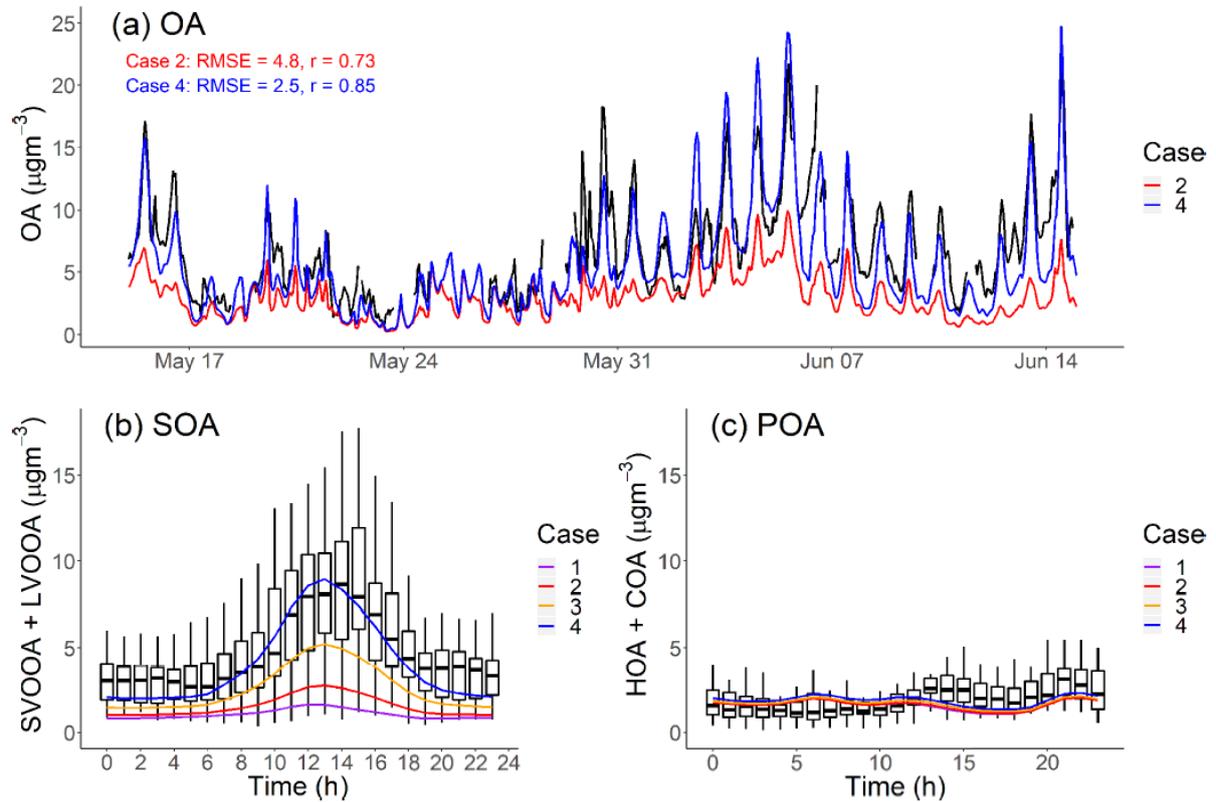
Da die CO-Konzentrationen vom Modell gut getroffen wurden und die BC-Konzentrationen eher überschätzt wurden, argumentierten (Lu et al., 2020), dass die Aktivitätsraten zur Berechnung der Emissionen der mobilen Quellen eher zu hoch, und keinesfalls um einen Faktor zwei zu niedrig liegen. Die in Fall 2 der Modellierung fehlenden IVOCs können daher entweder durch ein in Fall 2 noch zu niedriges Verhältnis von IVOC zu NMOG-Emissionen bei den mobilen Quellen oder durch weitere im Kataster nicht berücksichtigte IVOC-Quellen erklärt werden. Lu et al. (2020) haben daher in Fall 3 und 4 IVOC-Emissionen auch für die nicht-mobilen Quellen angesetzt. In Fall 3 können damit die gemessenen HC-IVOCs, nicht aber die gemessenen leicht oxidierten IVOCs erklärt werden. In Fall 4 überschätzt das Modell die Summe aus gemessenen HC- und leicht oxidierten IVOCs. Da die gemessenen leicht oxidierten IVOCs als untere Schranke gelten, passt Fall 4 am besten zu den Messungen.

In Abbildung 37 (a) haben (Lu et al., 2020) die stündlichen OA-Messwerte am Messplatz in Pasadena von Mitte Mai bis Mitte Juni und die zugehörigen modellierten Werte für Fall 2 und Fall 4 dargestellt. Eingezeichnet in das Bild sind auch die jeweiligen Werte für RMSE (root mean square error) und r (Pearson'scher Korrelationskoeffizient). Gegenüber Fall 2 ist in Fall 4 der RMSE deutlich kleiner und r deutlich höher. Dies zeigt, dass nicht nur die absolute Menge, sondern auch das Zeitverhalten des modellierten OA in Fall 4 im Vergleich mit Fall 2 deutlich verbessert wird.

In Abbildung 37 (b) ist ein über diesen Zeitraum gemittelter Tagesgang für SOA für alle vier Fälle dargestellt. Während Fall 1 nur einen schwach ausgeprägten Tagesgang aufweist, trifft Fall 4 den Tagesgang der Messwerte gut. In Abbildung 37 (c) ist ein entsprechender Tagesgang für POA dargestellt. Dieser ist auch in den Messungen nur schwach ausgeprägt. Die modellierten POA-Tagesgänge für die vier Fälle unterscheiden sich kaum, die Höhe der Messwerte wird gut getroffen.

Insgesamt ist die Übereinstimmung der Modellergebnisse mit den Messungen in Fall 4 deutlich besser als in Fall 1 oder Fall 2. (Lu et al., 2020) möchten den Modellfall 4 jedoch nicht als Beleg dafür verstanden wissen, dass die für die nicht-mobilen Quellen angesetzten IVOC-Emissionen tatsächlich in dieser Höhe aus diesen Quellen stammen. Die in Fall 2, 3 und 4 für die mobilen Quellen angesetzten IVOC-Emissionen sind aus Messungen abgeleitet und gut begründet. Die in Fall 3 und 4 zusätzlich angesetzten IVOC-Emissionen sollen aufzeigen, was im Modell noch fehlt, und einen Hinweis geben, welche Quellen verantwortlich sein könnten. Sie fassen dafür sämtliche fehlenden Emissionen und sonstigen Modellunsicherheiten zur SOA-Bildung in einem Parameter zusammen.

Abbildung 37: (a) PM1-OA-Komponente, stündlich gemittelte Zeitreihen von gemessenen Daten und Modellausgaben in Pasadena, Kalifornien, während der CalNex Kampagne. (b, c) Tagesgang der gemessenen und modellierten SOA- und POA-Massenkonzentration in Pasadena während der CalNex-Kampagne



Bildquelle: Lu et al. (2020)

7 Literaturrecherche: Weitere mobile Quellen

Neben dem Straßenverkehr emittieren auch der Flugverkehr, der Schiffsverkehr, der Schienenverkehr sowie weitere mobile Quellen wie Baumaschinen, Off-Road-Verkehr etc. Feinstaub in der UFP-Größenfraktion. Als besonders relevant gelten der Flug- und der Schiffsverkehr, dazu gibt es auch am meisten Untersuchungen. Diese werden für den Flugverkehr in Abschnitt 7.1 und für den Schiffsverkehr in Abschnitt 7.2 zusammengefasst.

7.1 Flugverkehr

Wie bereits im Überblick beschrieben, sind Flughäfen eine relevante Quelle für UFP; an verschiedenen Großflughäfen wurden hohe Partikel-Anzahlkonzentrationen gemessen, die typischerweise im Bereich sehr kleiner Partikel liegen (die Maxima gemessener Größenverteilungen liegen typischerweise bei unter 30 nm). Ein möglicher Grund dafür, dass Flugzeuge im Vergleich mit anderen Verbrennungsmotoren besonders kleine Teilchen emittieren, sind besonders hohe Temperaturen in den Triebwerken.

Trotzdem ist es schwierig, den Einfluss der Flughäfen in UFP-Messungen zu quantifizieren, unter anderem aufgrund semivolatiler Flugzeugemissionen, SOA-Bildung sowie hoher Korrelation mit anderen Quellen wie z.B. Straßenverkehr. Im Folgenden werden fünf Veröffentlichungen zum Flugverkehr (Messungen und Modellierungen) vorgestellt.

(Owen et al., 2022)

In diesem Review-Artikel fassen (Owen et al., 2022) den Stand des Wissens zu Partikelemissionen des Flugverkehrs zusammen. Dabei betrachten sie die aktuelle Emissionsgesetzgebung und mögliche technische Minderungsmaßnahmen. Sie geben einen Überblick über Emissionsinventare meist fester PN-Emissionen und zur Ausbreitungsmodellierung verwendete Modelle. Weiteren Forschungsbedarf sehen (Owen et al., 2022) insbesondere bei den Emissionen nicht-regulierter Motoren sowie bei volatilen Partikeln.

Vor dem Jahr 2016 waren PM-Emissionen nur über die sogenannte Rußzahl reguliert, d.h. über die Schwärzung eines in den Abgasstrom eingebrachten Filterpapiers. Als die Schäden für die Gesundheit insbesondere durch ultrafeine Partikel in den Fokus der Diskussion kamen, beschloss das CAEP (Committee on Aviation Environmental Protection) der ICAO (International Civil Aviation Organization) den CAEP/10 nvPMmass concentration certification standard, der neben Grenzwerten für nicht volatile PM auch eine Berichtspflicht für die Emissionsindizes (EI) nicht volatiler Partikelmasse und -anzahl einschließt. Auf Basis der gesammelten Daten verständigte sich die ICAO im Jahr 2019 auf ab Januar 2023 geltende Grenzwerte für feste Partikel im Abgas von Flugzeugmotoren, und zwar sowohl für Partikelmasse als auch für Partikelanzahl. Die Grenzwerte gelten für Motoren, deren maximaler Nennschub auf Meereshöhe größer ist als 26,7 kN. Dies betrifft kommerzielle Passagier- und Frachtflugzeuge und schließt auch größere Firmenflugzeuge ein. Die partikulären Emissionen kleinerer Firmenflugzeuge, Privatflugzeuge, Helikopter und Militärflugzeuge sind jedoch nicht reguliert und auch nicht in der Datenbank der ICAO enthalten. Der Zulassungsprozess findet an einem Prüfstand auf dem Flughafengelände statt und bezieht sich auf den Standard ICAO LTO (landing take-off) Zyklus (100% „take-off“, 85% „climb“, 30% „approach“ und 7% „taxi/ground idle“). Im LTO-Zyklus ist der Zustand „cruise“ des Fliegens bei konstanter Höhe nicht enthalten. Grund dafür ist, dass Emissionsinventare sich auf eine Höhe bis 3000 Fuß (914 m) beziehen. Emissionen oberhalb dieser Grenze haben nur begrenzten Einfluss auf die Luftqualität am Boden.

Maßnahmen zur Emissionsminderung betreffen das Design und Temperatur in der Brennkammer, die Art der Einspritzung sowie das Kraftstoff-Luft-Gemisch. Bei modernen Motoren stellen im Wesentlichen Stickstoffoxide und Partikel eine Herausforderung dar. Bei hohen Temperaturen werden zwar Rußpartikel vollständig verbrannt, es bilden sich jedoch vermehrt Stickstoffoxide. Durch Verkürzung der Zeit, die ein fettes Luft-Kraftstoff-Gemisch in Zonen hoher Temperaturen verbringt oder durch generell magerere Luft-Kraftstoff-Gemische werden sowohl die Partikel- als auch die Stickstoffoxid-Emissionen reduziert.

Da alle Messungen an die ICAO berichtet werden müssen, ist die Datenlage für regulierte Flugzeugmotoren auf dem LTO-Zyklus gut: Die Emissionsindizes für nicht volatile PM und PN sind in der ICAO Aircraft Engine Emissions Data Base (EEDB) verfügbar. Auf dieser Basis gibt es verschiedene Emissionsinventare: Für die Flughäfen selbst, auf nationaler Ebene und auch auf internationaler Ebene.

Auf globaler Ebene tragen nicht-regulierte Flugzeugmotoren wenig zu den Flugemissionen insgesamt bei. In der Umgebung von kleinen Flugplätzen oder Militärflughäfen können diese jedoch die Flugemissionen dominieren.

Hinsichtlich (semi-)volatiler Partikel fassen (Owen et al., 2022) verschiedene Untersuchungen wie folgt zusammen: Innerhalb eines Zeitraums von Sekunden bis 10 Minuten nach der Emission ändern sich aufgrund schneller Partikeldynamik sowohl PM als auch PN. Für die Nukleation spielt das Schwefelsäure-Wasser-System eine wichtige Rolle, für die konkurrierenden Prozesse Kondensation versus Nukleation ist das Vorhandensein von Ruß als Kondensationsssenke entscheidend. Bei höheren Motorleistungen und tendenziell mehr Rußpartikeln findet weniger Partikelbildung statt als bei geringeren Motorleistungen. Insgesamt besteht hier noch Forschungsbedarf.

Masiol et al., 2017

(Masiol et al., 2017) führten zwei Messkampagnen durch von jeweils einem Monat Dauer, und zwar im Sommer 2014 (warme Jahreszeit) sowie im Winter 2014/2015 (kalte Jahreszeit). Der Messplatz befand sich bei dem Dorf Harlington, 1,2 km nördlich des internationalen Großflughafens London Heathrow. Die Flughafen-Emissionen haben dort bereits eine kurze Phase der Alterung hinter sich. Am Messplatz befindet sich auch eine Luftqualitätsstation des DEFRA (Department for Environment, Food and Rural Affairs), die als „urban industrial“ klassifiziert ist, und an der routinemäßig die klassischen Luftschadstoffe gemessen werden. Messungen bei Harlington sind damit repräsentativer für die Exposition von Menschen als Messungen direkt am Rollfeld.

(Masiol et al., 2017) setzten ein SMPS (scanning mobility particle sizer) ein zur Messung von PN-Größenverteilungen im Bereich von 14,3 bis 673 nm mit fünf-minütiger Zeitauflösung. In der gleichen Zeitauflösung maßen sie eBC (equivalent Black Carbon) mit einem Aethalometer.

Mit täglicher Zeitauflösung wurden Filterproben gezogen und die PM-Inhaltsstoffe OC, EC, sowie die Konzentrationen der Ionen Na⁺, K⁺, Ammonium, Nitrat, Sulfat und Oxalat bestimmt.

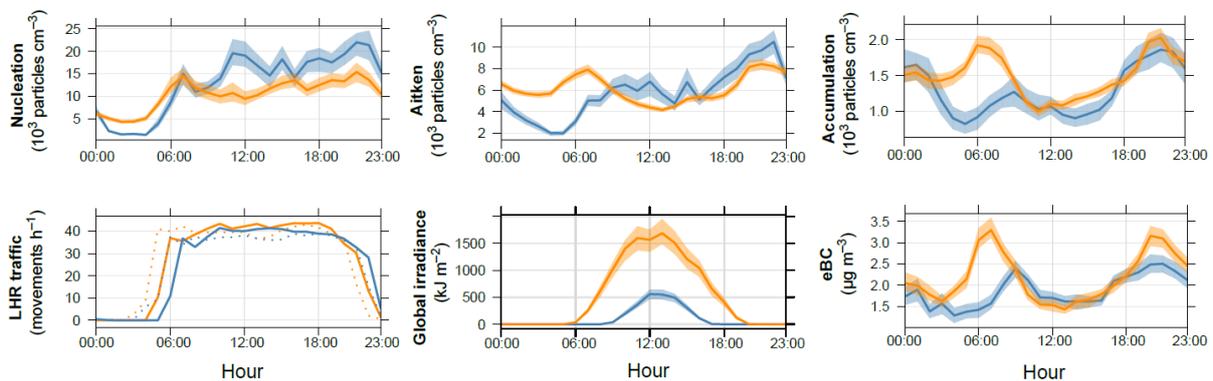
Die Messungen der Luftschadstoffe NO, NO₂, NO_x, O₃, PM₁₀, PM_{2.5} wurden in stündlicher Auflösung von der Luftqualitätsstation des DEFRA übernommen, meteorologische Daten vom Met Office.

Zur Auswertung der Messungen führten (Masiol et al., 2017) eine Clusteranalyse sowie eine PMF (positive matrix factorization) durch. Außerdem setzten sie ein Modell zur Berechnung von Rückwärts-Trajektorien ein.

Die mittlere PN-Anzahlkonzentration während der warmen Periode lag bei $1,9 \times 10^4 \text{ \#/cm}^3$, davon $1,1 \times 10^4 \text{ \#/cm}^3$ in der Nukleationsmode, $6,4 \times 10^3 \text{ \#/cm}^3$ in der Aitken-Mode und $1,5 \times 10^3 \text{ \#/cm}^3$ in der Akkumulationsmode. Während der kalten Periode wurden insgesamt $2,2 \times 10^4 \text{ \#/cm}^3$ gemessen, davon $1,4 \times 10^4 \text{ \#/cm}^3$ in der Nukleationsmode, $6,3 \times 10^3 \text{ \#/cm}^3$ in der Aitken-Mode und $1,4 \times 10^3 \text{ \#/cm}^3$ in der Akkumulationsmode. Damit lag die Anzahl der Nukleationsteilchen um ca. einen Faktor 10 höher als in North Kensington (urbaner Hintergrund London) und die Anzahl der Aitken-Mode-Teilchen um knapp einen Faktor zwei.

Nukleationsmode und Aitken-Mode sind in den gemessenen PN-Größenverteilungen getrennt erkennbar, die Nukleationsmode weist einen klaren Tagesgang mit niedrigeren Werten bei Nacht auf, die Aitken-Mode zeigt deutlich weniger Varianz beim Tagesgang. Die Tagesgänge für die Moden sowie für eBC, die Flugbewegungen und die Globalstrahlung haben (Masiol et al., 2017) in Abbildung 38 dargestellt.

Abbildung 38: Tagesgänge (orange: warme Periode, blau: kalte Periode) der Anzahlkonzentrationen in Nukleationsmode, Aitken-Mode und Akkumulationsmode, der Flugbewegungen am Flughafen London Heathrow (LHR), der Globalstrahlung und von eBC



Anmerkung: Durchgezogene Linien: Mittelwerte, schattierte Flächen: 95% Konfidenzintervalle; Stunden sind in UTC angegeben. LHR-Flugbewegungen (Grafik unten links): Ankünfte (gepunktete Linien) und Abflüge (durchgehende Linien). Der Versatz zwischen den Jahreszeiten ist größtenteils auf die Sommerzeit in den Sommerdaten zurückzuführen. Bildquelle: Masiol et al. (2017)

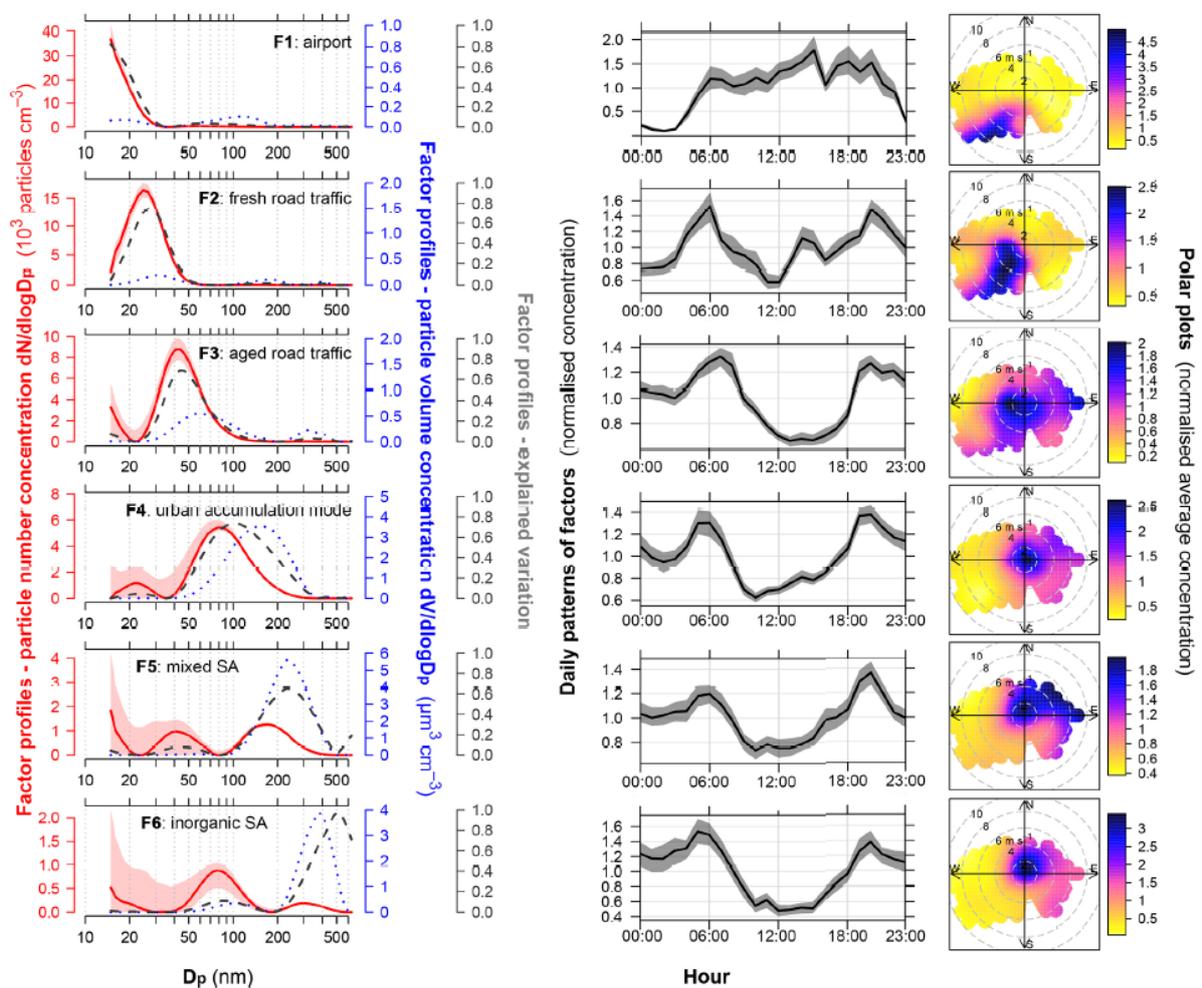
(Masiol et al., 2017) werteten die Messungen (warme und kalte Messperiode getrennt) statistisch aus mittels einer Clusteranalyse und mittels einer PMF-Analyse. Im Folgenden werden Ergebnisse der PMF-Analyse gezeigt.

(Masiol et al., 2017) führten sie mit dem Modell PMF5 der US-EPA (United States Environmental Protection Agency) durch. Eingabedaten für eine PMF sind die Zeitreihen der SMPS-Messungen in 5-minütiger Zeitaufösung. Ausgabedaten sind Zeitreihen der Faktoren, deren Anzahl vorgegeben werden kann und von (Masiol et al., 2017) auf sechs gesetzt wurde. Die Faktoren werden rein statistisch so konstruiert, dass sie möglichst unabhängig sind und möglichst viel Varianz der Eingangsdaten erklären. Die Grundidee ist, dass gleiche Zeitverläufe in den Eingangsdaten potenziell von den gleichen Quellen verursacht sind. Eine Interpretation der Faktoren bzw. eine Zuordnung zu möglichen Quellen wird im Anschluss an die Analyse von den Anwendern vorgenommen.

In Abbildung 39 bzw. Abbildung 40 haben (Masiol et al., 2017) die Ergebnisse der PMF-Analyse für die warme Jahreszeit bzw. für die kalte Jahreszeit dargestellt:

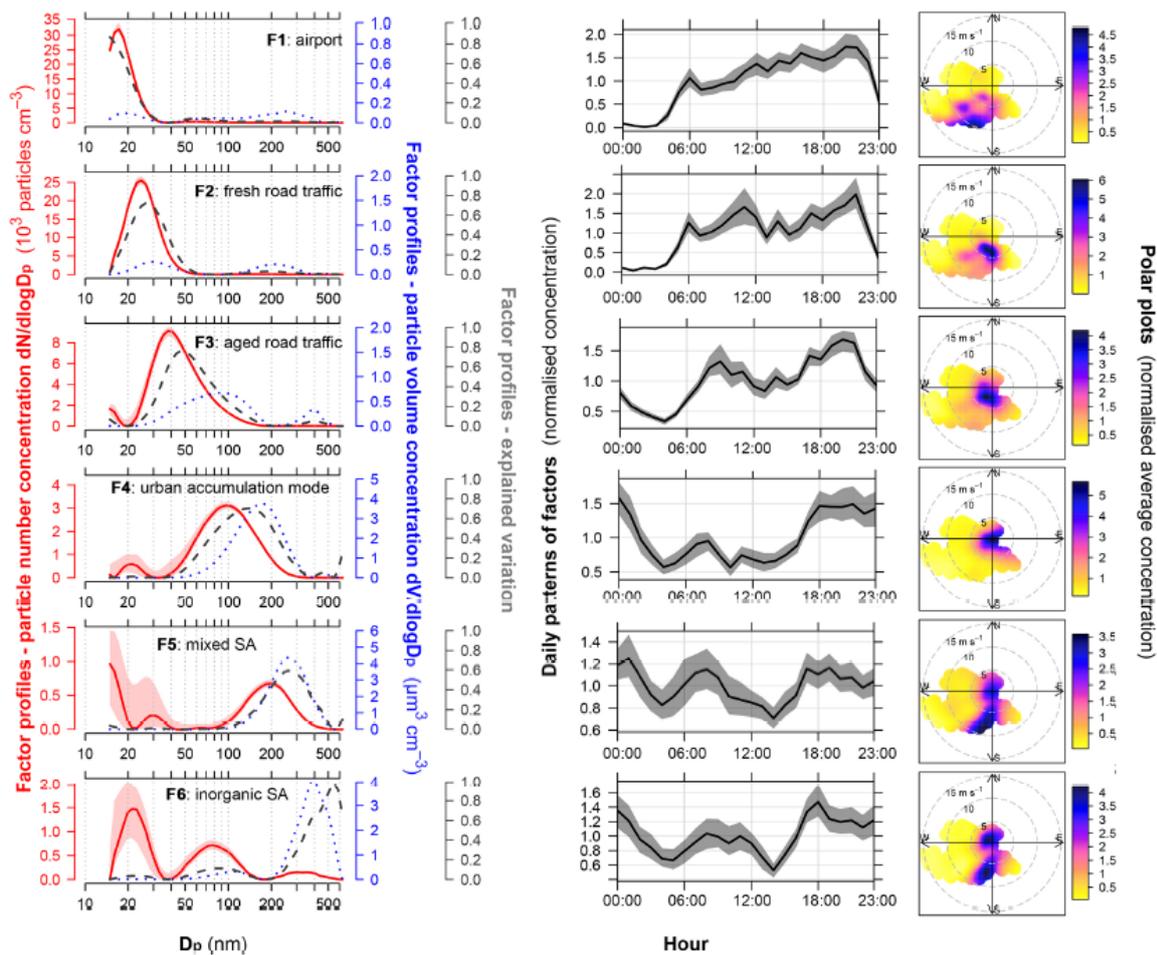
- ▶ Die Bilder auf der linken Seite zeigen jeweils die Größenprofile der Faktoren, und zwar in Rot für die Anzahlkonzentration und in Blau für die Volumenkonzentration. Für die Anzahlprofile wurden mittels einer DISP-Analyse (displacement) Unsicherheitsbereiche bestimmt, diese sind als schattierte Flächen dargestellt. Zusätzlich ist in diesen Bildern der Anteil der durch den dargestellten Faktor erklärten Varianz der Eingangsdaten angegeben. Es ist gut zu erkennen, dass dieser für Faktor 1 bei kleinen Teilchen besonders hoch ist und sich das Maximum der erklärten Varianz bis Faktor 6 zu größeren Teilchen verschiebt.
- ▶ Die mittleren grauen Bilder zeigen jeweils Tagesgänge der sechs gefundenen Faktoren.
- ▶ Rechts in Abbildung 39 und Abbildung 40 sind Polardiagrammanalysen gezeigt. In diesen Diagrammen zeigt der Winkel die Windrichtung an und der Abstand vom Ursprung die Windstärke. Die Farbe der Flächen gibt die mittlere normierte PN-Konzentration an. Zum Beispiel liefert Faktor 1 dann hohe Beiträge zu PN, wenn der Wind aus südwestlicher Richtung weht.

Abbildung 39: Ergebnisse der PMF-Analyse für die Daten der warmen Jahreszeit



Anmerkung: Linke Seite: Faktorprofile der Anzahlkonzentration: durchgezogene rote Linien, ihre DISP-Bereiche sind als schattierte rote Flächen dargestellt; Faktorprofile der Volumenkonzentrationen: gepunktete blaue Linien; vom Profil erklärte Varianz: grau gestrichelte Linien. Mitte: Normierte Tagesgänge, graue Flächen: 95% Konfidenzintervall. Rechte Seite: Polardiagrammanalyse (normierte durchschnittliche Faktorbeiträge). SA: sekundäres Aerosol. Bildquelle: Masiol et al. (2017)

Abbildung 40: Ergebnisse der PMF-Analyse für die Daten der kalten Jahreszeit



Anmerkung: Linke Seite: Faktorprofile der Anzahlkonzentration: durchgezogene rote Linien, ihre DISP-Bereiche sind als schattierte rote Flächen dargestellt; Faktorprofile der Volumenkonzentrationen: gepunktete blaue Linien; vom Profil erklärte Varianz: grau gestrichelte Linien. Mitte: Normierte Tagesgänge, graue Flächen: 95% Konfidenzintervall. Rechte Seite: Polardiagrammanalyse (normierte durchschnittliche Faktorbeiträge). SA: sekundäres Aerosol. Bildquelle: Masiol et al. (2017)

(Masiol et al., 2017) ordnen die sechs Faktoren für beide Jahreszeiten den gleichen Quellen zu:

- ▶ Faktor 1 wird aufgrund der sehr kleinen Teilchen, dem zum Nachtflugverbot passenden Tagesgang und der Windrichtung aus Richtung des Flughafens den Flugzeugen zugeordnet.
- ▶ Faktor 2 wird frischen Straßenverkehrsemissionen zugeordnet (Straße zum Flughafen und nahe Autobahn).
- ▶ Faktor 3 wird gealterten Straßenverkehrsemissionen zugeordnet. Gründe für die Zuordnung sind die verkehrstypischen Morgen- und Abendspitzen, eine hohe Korrelation mit NO_x sowie erhöhte Werte bei Windrichtung aus London.
- ▶ Faktor 4 wird von Masiol et al. (2017) „urban accumulation mode“ genannt und dem Großraum London zugeordnet. Die PN-Verteilung erreicht bei ca. 100 nm ihr Maximum, das Zeitprofil ist unter anderem durch die Dynamik der Mischungsschichthöhe bestimmt.

- Faktor 5 (gemischte sekundäre Aerosole) und Faktor 6 (anorganische sekundäre Aerosole) enthalten gealterte Aerosole und tragen insbesondere in größeren Größenklassen zur Varianz bei. Sie werden von Masiol et al. (2017) unter anderem auf Basis von modellierten Rückwärtstrajektorien Luftpaketen aus Kontinentaleuropa zugeordnet.

Als Ergebnis halten (Masiol et al., 2017) fest, dass die Flughafenemissionen eine scharfe Größenverteilung mit Maximum < 20 nm aufweisen. In beiden Jahreszeiten tragen sie am Messort 30% bis 35% zur PN-Konzentration bei. Größere Beiträge liefern weiterhin frische (24% bis 36%) und gealterte (16% bis 21%) Straßenverkehrsemissionen.

Kilic et al., 2018

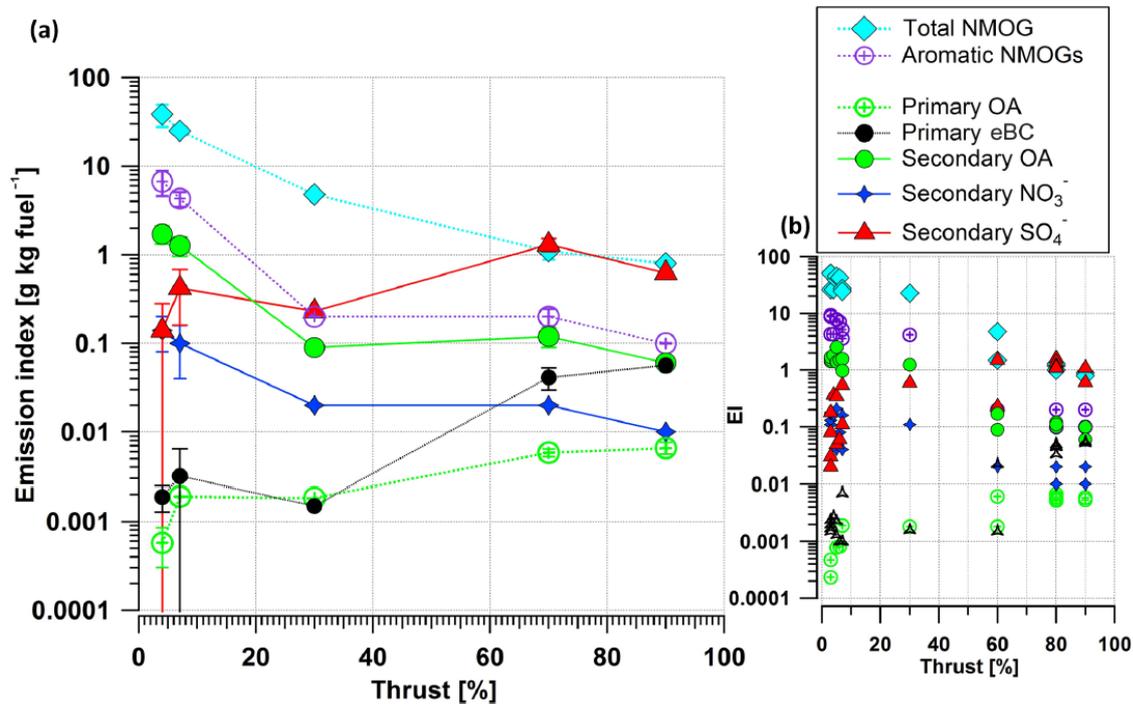
(Kılıç et al., 2018) untersuchten die Abgase eines CFM56 variant turbofan Flugzeugmotors in eine Testzelle am Züricher Flughafen. Dabei betrachteten sie sowohl frische Abgase (gasförmig und primäre Partikel) sowie deren Alterung in einer PAM (potential aerosol mass)-Kammer. In dieser Kammer wurden durch UV-Strahlung und Zugabe von HONO OH-Radikalbildung forciert, so dass das maximale Aerosolbildungspotenzial möglichst ausgeschöpft wird. Kılıç et al. (2018) betrachteten verschiedene Motorleistungen aus dem Start- und Landezyklus von idling (thrust 2,5% bis 7%) bis take-off (thrust bis zu 90%). Bei dem Motor handelt es sich um einen der am häufigsten eingesetzten Flugzeugmotoren, als Brennstoff verwendeten sie Standard JET A-1 fuel.

Zur Messung organischer Gase verwendeten (Kılıç et al., 2018) ein PTR-MS (proton-transfer-reaction mass spectrometer), zur Analyse der nicht-festen Partikel-Bestandteile ein AMS (aerosol mass spectrometer). Weiterhin wurden eBC (equivalent black carbon) mittels Aethalometer sowie die Gase CO, CO₂, NO_x gemessen.

Für die verschiedenen Thrust-Werte haben (Kılıç et al., 2018) Emissionsindizes (EI) sowohl für die Gesamtmenge an organischen Gasen (total NMOC, non-methane organic gases) wie auch für die aromatischen NMOCs in Abbildung 41 dargestellt. Ebenfalls dargestellt sind EI für primäres OA, für eBC, sowie für sekundäres OA, sekundäres Nitrat und sekundäres Sulfat.

Die Gesamtaerosolmasse ist vom sekundären Aerosol (SA) dominiert, die SA-Masse liegt um ca. zwei Größenordnungen über der primären. Die chemische Zusammensetzung sowohl der Gas- als auch der Partikelphase hängt von der Motorlast (thrust) ab. Beim idling (thrust 2,5% bis 7%) besteht das SA zu über 90% aus SOA. Unter Verwendung von SOA-Ausbeuten aus der Literatur im niedrig-NO_x-Regime konnten (Kılıç et al., 2018) die SOA-Bildung als Oxidation von gemessenen gasförmigen Aromaten erklären. Bei zunehmenden Motorleistungen nehmen die NMOC-Emissionen ab und die eBC-Emissionen zu. Weiterhin steigt der Anteil an anorganischen Substanzen am SA. Bei Motorlasten, die dem cruising entsprechen, besteht das gemessene SA zu ca. 85% aus Sulfat. Die SOA-Bildung bei hohen Motorlasten konnten (Kılıç et al., 2018) nicht vollständig mittels der gemessenen NMOG-Komponenten und SOA-Ausbeuten aus der Literatur erklären. Kandidaten für nicht gemessene NMOG sind hoch oxidierte Kohlenwasserstoffe, die möglicherweise bei hohen Temperaturen entstehen. Da SA in diesem Bereich von Sulfat dominiert ist, ist der SOA-Anteil hier nicht so relevant.

Abbildung 41: Mittlere Emissionsindizes (a) und Emissionsindizes aus Einzeltests (b) für primäre organische Nichtmethangase (NMOG), aromatische Gase, primäres organisches Aerosol (POA), Ruß als equivalent black carbon (eBC), sekundäres organisches Aerosol (SOA), Nitrat (NO₃) und Sulfat (SO₄). Fehlerbalken entsprechen einem Konfidenzintervall von 95 %. Die OH-Exposition für die dargestellten sekundären Aerosol-Fälle lag im Bereich von (91–113) 10⁶ Molekülen/cm³ h



Bildquelle: Kılıç et al. (2018)

(Kılıç et al., 2018) haben auf Basis ihrer Messungen für das Jahr 2010 das SOA-Bildungspotenzial für den Flughafen Zürich abgeschätzt und kamen auf eine Bandbreite von 5,5 bis 13,2 Tonnen pro Jahr. Für den Straßenverkehr schätzten sie im Jahr 2010 in einem Bereich von 200 km² um Zürich ein SOA-Bildungspotenzial von ca. 94 Tonnen pro Jahr ab, also etwa das Zehnfache. Allerdings weisen (Kılıç et al., 2018) darauf hin, dass es sich beim Flughafen um eine Punktquelle handelt, und dass die Flughafen-bedingte SOA-Bildung innerhalb der räumlich begrenzten Abluftfahne des Flughafens stattfindet. Während allgemein in der Fläche andere Quellen dominieren, kann es also durchaus Bereiche geben, in denen Flughafen-bedingtes SOA dominiert.

Lorentz et al., 2018

(Lorentz et al., 2021) untersuchten am Beispiel des Flughafens Frankfurt am Main den Einfluss eines Großflughafens auf die Luftschadstoffe UFP, Ruß, NO₂, PM₁₀ und PM_{2,5}. Mittels Modellrechnungen ermittelten sie zeitlich und räumlich differenziert die Exposition der Bevölkerung in der Umgebung dieses Großflughafens bis in Entfernungen von ca. 30 km.

Emissionsseitig berechneten (Lorentz et al., 2021) die Emissionen der Flugzeuge, der bodennahen Quellen auf dem Flughafengelände, des Straßenverkehrs sowie des Hintergrunds (Kleinf Feuerungsanlagen, Industrie).

Als eigentliches Modellgebiet betrachteten (Lorentz et al., 2021) ein 35 km mal 35 km großes Gebiet, das den Flughafen und das Stadtgebiet Frankfurt einschließt. Im Modellgebiet befinden

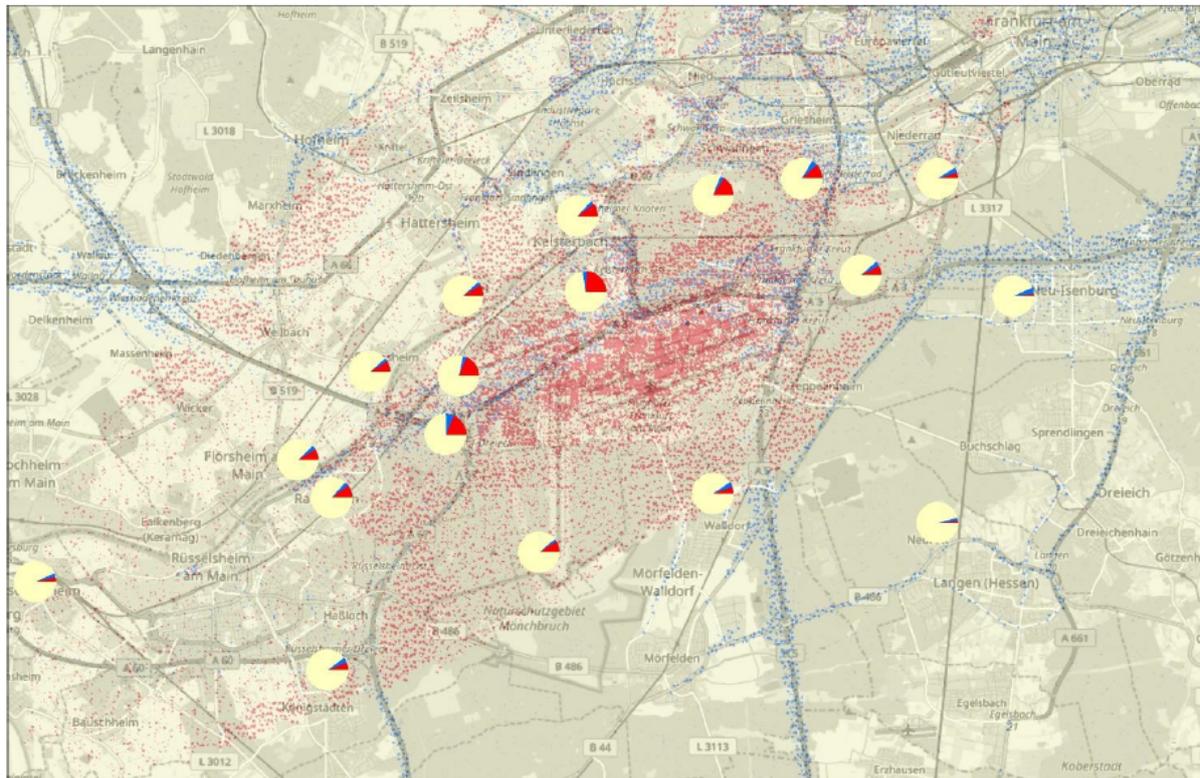
sich die UFP-Messtellen Langen (Betreiber UBA), Raunheim (Betreiber UBA an der Station des Hessischen Landesamtes für Umwelt, Naturschutz und Geologie, HLNUG) und die seit Ende 2017 eingerichtete Station Frankfurt-Schwanheim (HLNUG).

In diesem Modellgebiet berechneten (Lorentz et al., 2021) die nicht-flüchtigen UFP-Konzentrationen mit dem Langrange-Ausbreitungsmodell LASAT (Lagrange-Simulation von Aerosol-Transport). Die Hintergrundkonzentrationen wurden mit dem EURAD (EUROpean Air Pollution Dispersion)-Modell für verschiedene Nestebenen (Europa bis zu einer Umgebung des Flughafens der Größe 50 km x 50 km) berechnet. Das EURAD-Modell verwendet MADE (Modal Aerosol Dynamics model for Europe) zur Berechnung der Aerosoldynamik, verwendet PN jedoch nicht als Eingangsgröße. Damit wurden zwar bei den Hintergrundkonzentrationen, nicht aber bei den Flughafen-bedingten UFP-Konzentrationen volatile Partikel berücksichtigt. Ein Vergleich mit Messungen war daher nicht möglich.

Nach den Modellergebnissen stammen die Emissionen (Anzahl) von nichtflüchtigen Partikeln des Flughafens zu mehr als 90 % von den Haupttriebwerken. Die Durchmesser dieser freigesetzten Partikel liegen unter 50 nm. Mehr als 50 % der Triebwerksemissionen sind auf die Rollbewegungen am Boden zurückzuführen mit Partikeldurchmessern unter 20 nm. Die Rollbewegungen leisten nach diesen Ergebnissen einen wesentlichen Beitrag zur Langzeitbelastung durch nichtflüchtige ultrafeine Partikel auf dem Flughafen und in seiner unmittelbaren Umgebung.

(Lorentz et al., 2021) stellen die räumliche Verteilung der Anteile der Quellgruppen „Flughafen (Flugbetrieb und Bodenabfertigung)“, „Kfz-Verkehr im Umland“ und „Hintergrundbelastung“ an der bodennah berechneten Anzahl-Konzentration von nicht-flüchtigen Ultrafeinpartikeln in Abbildung 42 dar. Die Modellergebnisse deuten darauf hin, dass der Einfluss des Flughafens auf das Jahresmittel der Gesamt-Anzahlkonzentration von Ultrafeinpartikeln mit zunehmender Entfernung und in Abhängigkeit von der Hauptwindrichtungen deutlich abnimmt. So liegt beispielsweise der durch den Flughafen verursachte Anteil nördlich des Flughafens in ca. 1 km Entfernung bei ca. 25 % der Gesamtbelastung und in 2,5 km nur noch bei unter 10 %.

Abbildung 42: Räumliche Verteilung der Anteile der Quellgruppen Kfz-Verkehr des Umlandes, Flugbetrieb und Bodenabfertigung und Hintergrundbelastung für die bodennah berechnete Anzahl-Konzentration von Ultrafeinpartikeln



Anteile der Quellgruppen



- Flughafen Flugbetrieb und Bodenabfertigung
- Kraftfahrzeuge Umland
- Hintergrundbelastung

Punkt = 1000 Partikel /cm³
 Punkte sind entsprechend Quellgruppe eingefärbt.

© Lohmeyer
 Hintergrundkarte: © OpenStreetMap
 (and) contributors, CC-BY-SA



Bildquelle: Lorentz et al. (2021)

Voogt et al., 2023

Voogt et al. (2023) führten einen detaillierten Vergleich durch zwischen gemessenen und modellierten PN-Konzentrationen mit dem Ziel, die Anwendbarkeit eines Ausbreitungsmodells zur langfristigen Beurteilung der Exposition gegenüber ultrafeinen Partikeln aus der Luftfahrt zu bewerten.

Die Messungen wurden an zehn Messstellen in der Umgebung des Flughafens Schiphol bei Amsterdam während zweier Zeiträume von jeweils sechs Monaten Dauer (Zeitraum 1: August 2017–Januar 2018, Zeitraum 2: März–August 2018) durchgeführt. Voogt et al. (2023) verwendeten identische CPCs (condensation particle counter) und stellten sie die in klimatisierten Kabinen mit jeweils gleichem Aufbau auf, um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen. Gemessen wurden Partikel ab 7 nm Durchmesser inklusive der volatilen Teilchen.

Zur Modellierung betrachteten Voogt et al. (2023) drei Quellgruppen:

- ▶ **Flugverkehr:**
Emissionsfaktoren nach ICAO liegen nur für nicht-volatile Partikel vor. Für die PN-Modellierung inklusive volatiler Partikel nahmen Voogt et al. (2023) an, dass die volatilen Partikel sich in den ersten Momenten nach der Emission der Vorläufersubstanzen durch Nukleation bilden und danach chemisch inert verhalten. Sie schätzten daher in Anlehnung an Mazaheri et al. (2009) Nahfeld-Emissionsfaktoren für PN gesamt ab, siehe Tabelle 3. Diese dienten als Eingangsdaten für das Dispersionsmodell STACKS+, ein Gauß'sches Plume-Modell.
- ▶ **Straßenverkehr:**
Bei der Modellierung des Beitrags des Straßenverkehrs zu PN nahmen Voogt et al. (2023) an, dass sich PN proportional zu NO_x verhält. Einen entsprechenden Skalierungsfaktor bestimmten sie durch Fit an die Messwerte für ausgewählte Windrichtungsintervalle.
- ▶ **Hintergrund:**
Die Beiträge aller übrigen Quellgruppen fassten Voogt et al. (2023) zum Hintergrund zusammen und bestimmten sie aus den Messwerten in Zeitintervallen, die weder vom Flugverkehr noch vom Straßenverkehr beeinflusst waren.

Aus den Beiträgen dieser drei Gruppen bildeten Voogt et al. (2023) eine Linearkombination und bestimmten die Koeffizienten durch Anpassung an die Messwerte.

Tabelle 3: Schätzungen für Kraftstoffverbrauch und UFP-Emissionsfaktoren

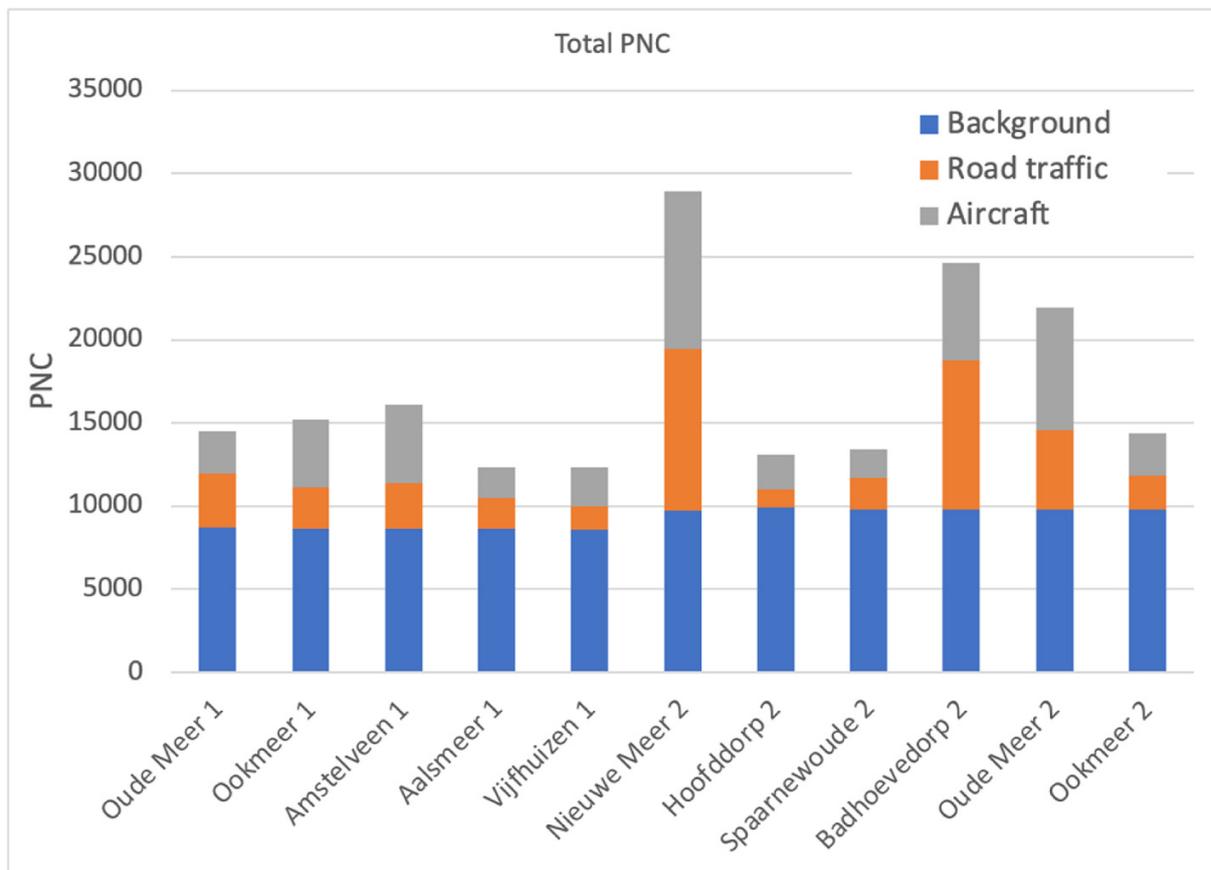
Flugphase	Kraftstoff in kg/s	UFP in #/kg	UFP in #/s
Taxiing	0,24	3×10^{16}	$7,2 \times 10^{15}$
Landing	0,32	4×10^{16}	$1,3 \times 10^{16}$
Approaching	0,80	4×10^{16}	$3,1 \times 10^{16}$
Climbing	2,22	5×10^{16}	$1,1 \times 10^{17}$
Taking off	2,80	5×10^{16}	$1,4 \times 10^{17}$

Datenquelle: Voogt et al. (2023) in Anlehnung an Mazaheri et al. (2009)

In Abbildung 43 stellen Voogt et al. (2023) die so bestimmten Beiträge des Flugverkehrs, des Straßenverkehrs und des Hintergrunds, gemittelt über die beiden Messzeiträume, für die Messstellen in der Umgebung von Schiphol dar.

Die Gesamtkonzentrationen variieren zwischen ca. 12.500 #/cm³ und ca. 29.000 #/cm³. Während die Hintergrundbeiträge überall ähnliche Werte von bis zu 10.000 #/cm³ annehmen, gibt es bei den Beiträgen des Straßenverkehrs und des Flugverkehrs große Schwankungen. Beim am stärksten vom Flugverkehr beeinflussten Messpunkt „Nieuw Meer“ sind die Beiträge aller drei Gruppen und liegen knapp unter 10.000 #/cm³.

Abbildung 43: Der modellierte Beitrag (Halbjahresmittel) von Flugzeugemissionen, Straßenverkehr und Hintergrund zu PNC (in Anzahl pro cm³) in den Messzeiträumen (Zeitraum 1: August 2017–Januar 2018, Zeitraum 2: März–August 2018)



Bildquelle: Voogt et al. (2023)

7.2 Schiffsverkehr

Auch der Schiffsverkehr ist eine signifikante Quelle für Feinstaub und UFP. Während die Emissionen z.B. des Straßenverkehrs aufgrund strenger werdender Grenzwerte in den letzten Jahren deutlich reduziert wurden, tritt der Schiffsverkehr gerade in Küstengebieten oder Häfen immer mehr in den Fokus. Für den Schiffsverkehr sind in Küstennähe häufig emission control areas ausgewiesen, in denen die Emissionen von Stickstoffoxiden (NECA, nitrogen emission control area) oder Schwefel (sulfur emission control area) begrenzt sind. Von 2010 bis 2015 wurde in SECAs der Schwefelgehalt im Schiffskraftstoff schrittweise von maximal 1,5% auf maximal 0,1% abgesenkt. Seit Januar 2020 gilt überall eine Obergrenze von 0,5%.

Für Stickstoffoxide gibt es Nachbehandlungssysteme. Die Emissionen aller weiteren Luftschadstoffe sind nicht reguliert. Eine Umstellung auf Kraftstoffe wie LNG, Methanol oder NH₃ lässt zukünftig Emissionsminderungen erwarten.

Abgasmessungen von Schiffen können entweder im Labor am Motorprüfstand erfolgen oder unter Realbedingungen an fahrenden Schiffen. Dazu können Messungen direkt an den Schornsteinen durchgeführt werden, oder es können Abgasfahnen von Schiffen verfolgt werden durch andere Schiffe, Flugzeuge oder Drohnen, die mit Messgeräten ausgestattet sind. Um den Einfluss des Schiffsverkehrs auf die Luftqualität in Küstenregionen zu bestimmen, werden

stationäre Messungen an Land (im Hafengelände oder nahe vielbefahrener Schifffahrtsstraßen oder Fährstrecken) durchgeführt, z.B. windrichtungsabhängige Luftqualitätsmessungen oder remote-sensing Messungen.

Im Folgenden werden fünf Veröffentlichungen vorgestellt, drei davon behandeln Messungen am Schiff oder an Land. Bei der vierten Veröffentlichung handelt es sich um eine Zusammenstellung von Emissionsfaktoren aus dem Schiffsverkehr, und bei der fünften um eine Modellierung von UFP-Partikeln aus Schiffsemissionen in Hafennähe.

Moldanova et al., 2009

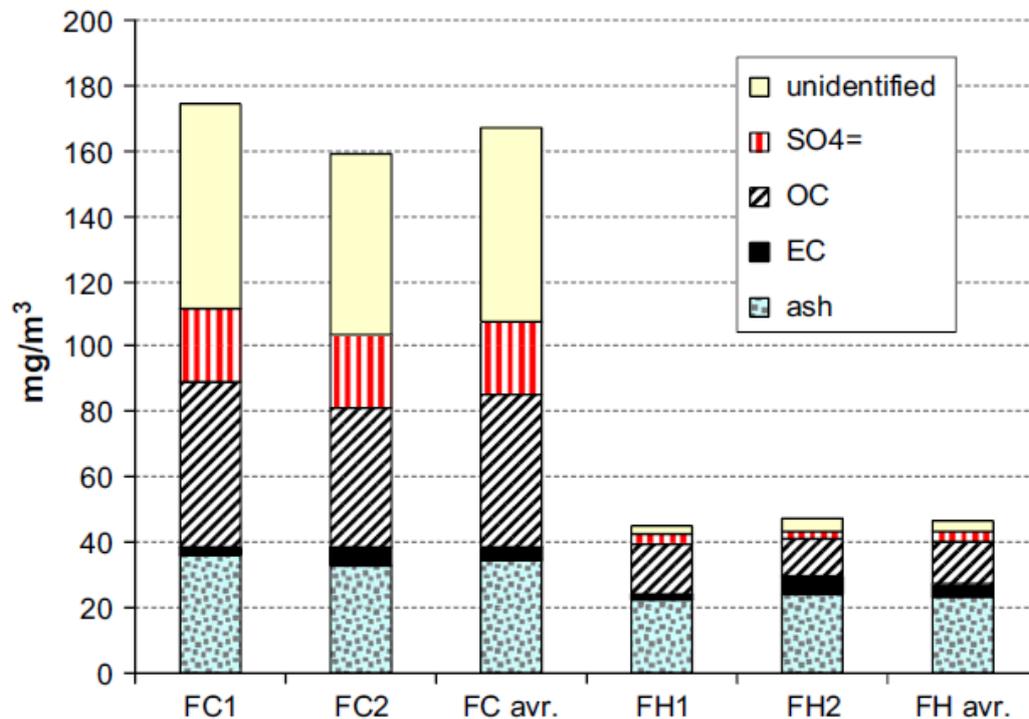
(Moldanová et al., 2009) führten im Juni 2007 Messungen im Abgas eines Containerschiffes (Baujahr 1985, Länge 292m, Breite 32m, Gesamthöhe 52m, Höhe über Meeresniveau 39m) durch. Dieses befand sich im Bereich der Irischen See und der Nordsee, die Messungen wurden bei konstanter Geschwindigkeit und einer Motorlast von ca. 84% durchgeführt. Messgeräte bzw. Inlets wurden im Inneren des Schornsteins platziert. Gemessen wurden Partikelgrößenverteilungen ab einem Durchmesser von 10 nm, die Partikel-Inhaltsstoffe EC, OC, Sulfat und Flugasche, die gängigen Luftschadstoffe sowie einzelne Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Butylacetat, Octan, Ethylbenzol, m+p-Xylol, o-Xylol, Nonan). Ferner wurden einzelne Partikel auf Filtern gesammelt und mittels TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) untersucht.

(Moldanová et al., 2009) stellten die PM-Zusammensetzung im heißen sowie im verdünnten abgekühlten Abgas in Abbildung 44 dar. Sie wird von organischem Kohlenstoff (OC), Asche und Sulfat dominiert, elementarer Kohlenstoff (EC) trägt nur wenige Prozent zum Feinstaub bei. Der Anstieg von PM im Abgas bei Abkühlung war mit einem Anstieg von OC und Sulfat verbunden.

(Moldanová et al., 2009) fanden in der adsorbierten Phase im verdünnten und gekühlten Abgas eine reiche Mischung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK), in dem im heißen Abgas gesammelten Feinstaub jedoch nur vier PAK.

In den Mikrostrukturanalysen mittels TEM fanden (Moldanová et al., 2009) Rußaggregate mit starker Verunreinigung durch Metalle, saubere oder mineralhaltige Kohlenstoffpartikel, Aschepartikel sowie Tröpfchen aus unverbranntem Kraftstoff und/oder Schmieröl.

Abbildung 44: Zusammensetzung von Feinstaub (als mg/m^3 im Abgas), gesammelt auf Filtern in verdünntem Zustand (FC) und im heißen Abgas (FH). Gezeigt sind die Auswertungen der Einzelfilter (FC1, FC2, FH1, FH2) und ihre Durchschnittswerte (avr.)



Bildquelle: Moldanová et al. (2009)

Diesch et al., 2013

Vom 25. bis zum 29. April 2011 führten (Diesch et al., 2013) von einem mobilen Labor aus Aerosol- und Spurengasmessungen am Ufer der Unterelbe durch. Flussabwärts des Hamburger Hafens zwischen Hamburg und Cuxhaven passiert täglich eine große Anzahl verschiedenster Hochseeschiffe den Messplatz. Die Elbe ist an dieser Stelle ca. zwei Kilometer breit, die Entfernungen der Schiffe zum Messplatz lagen zwischen 0,8 km und 1,2 km, die Alterungszeit der Abgasfahnen nach der Emission lag zwischen einer und fünf Minuten.

Den Standort des mobilen Labors wählten (Diesch et al., 2013) unterschiedlich und jeweils so, dass die Windrichtung ein Messen der Abgasfahnen der Schiffe ohne Störungen durch Schadstoffquellen an Land ermöglichte. Die meteorologischen Bedingungen während der Messtage waren stabil. Gemessen wurden Partikelanzahl, Größenverteilung, Partikelmasse (PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10}), nicht-hitzebeständige PM-Inhaltsstoffe, BC, PAH, gasförmige Luftschadstoffe sowie CO_2 .

Informationen zu den vorbeifahrenden Schiffen bezogen (Diesch et al., 2013) aus dem AIS (Automated Identification System) für Schiffe, für ihre Auswertung bildeten sie drei Größenklassen (Typ 1: Bruttoreaumzahl < 5000, Typ 2: Bruttoreumzahl zwischen 5000 und 30000, Typ 3: Bruttoreumzahl > 30000). Außerdem betrachteten sie gesondert Hochemitter für PN und für BC, in diese Klassen sortierten sie Schiffe, deren Emissionsfaktoren jeweils in die obersten 10 % aller Schiffe für PN bzw. BC fielen.

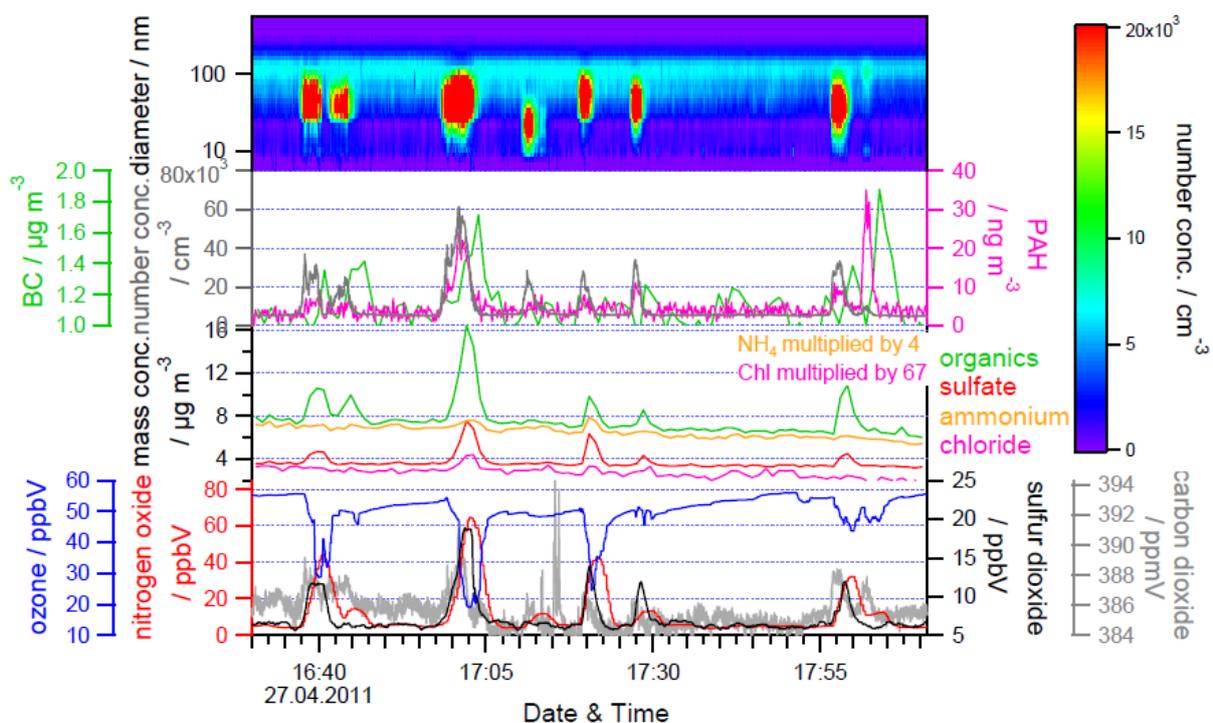
Die Gruppen der PN- und der BC-Hochemitter überlappten fast nicht. (Diesch et al., 2013) erklärten das damit, dass im Abgas von BC-Hochemittern so viel reaktive Oberfläche zur

Verfügung steht, dass die Kondensation gegenüber der Nukleation begünstigt wird und damit wenig Partikelneubildung stattfindet.

Insgesamt vermaßen (Diesch et al., 2013) 178 Abgasfahnen. 139 von diesen werteten sie im Detail aus, die übrigen erfüllten nicht die geforderten Qualitätskriterien, z.B. weil sich die Abgasfahnen mehrerer Schiffe überlagerten.

In Abbildung 45 haben (Diesch et al., 2013) einen Ausschnitt aus den gemessenen Zeitreihen der Konzentrationen für PN (Größenverteilung), für BC, PAH, nicht-hitzebeständige Aerosol-Inhaltsstoffe und gasförmige Luftschadstoffe dargestellt. Insgesamt zeigt der Ausschnitt neun Abgasfahnen, das dritte Maximum ist ein Beispiel für die Überlagerung zweier Abgasfahnen, die im Folgenden nicht weiter ausgewertet wurden. Aufgrund unterschiedlicher Zeitverluste in den Messsystemen liegen die Maxima der Zeitreihen nicht alle exakt übereinander.

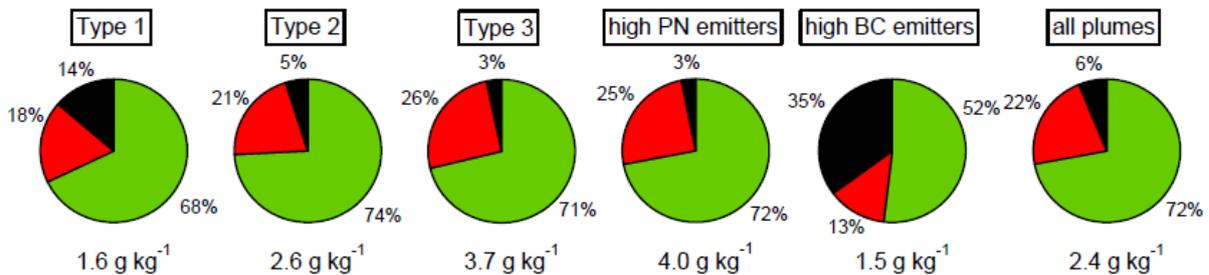
Abbildung 45: Ausschnitt der Zeitreihe gemessener Schadstoffkonzentrationen mit neun Abgasfahnen von Schiffen



Anmerkung: Hier wird das dritte Abgasfahnenereignis von zwei verschiedenen Schiffen verursacht, deren Abgasfahnen sich überlagern und daher nicht weiter ausgewertet wurden. Dargestellt sind Aerosolmessungen wie die Größenverteilung und die Gesamtzahlkonzentration, Ruß, PAH (PAS) und nicht hitzebeständige Aerosol-Inhaltsstoffe (organische Stoffe, Sulfat, Ammonium, Chlorid) sowie Gasphasenmessungen von SO₂, NO_x, CO₂ und O₃. Bildquelle: Diesch et al. (2013)

In Abbildung 46 stellten (Diesch et al., 2013) die PM₁-Zusammensetzung in den gemessenen Schiffs-Abgasfahnen dar, und zwar differenziert nach Größenklassen der Schiffe (Typ 1: Bruttoreaumzahl < 5000, Typ 2: Bruttoreumzahl zwischen 5000 und 30000, Typ 3: Bruttoreumzahl > 30000). Hochemitter für PN und BC werden einzeln betrachtet, und ganz rechts ist der Mittelwert aller Abgasfahnen dargestellt. Organische Stoffe stellen die am häufigsten vorkommende PM₁-Fraktion dar, gefolgt von Sulfatarten. Eine Ausnahme bilden die BC-Hochemitter, bei denen BC am zweithäufigsten vorkommt.

Abbildung 46: Gemittelte chemische PM₁-Zusammensetzung für die nach Größen klassifizierten „Typ 1“, „Typ 2“, „Typ 3“-Schiffe, Emittenten mit hohem PN/BC sowie gemittelt über alle Abgasfahnen. Die PM₁-Zusammensetzung beinhaltet organische Stoffe (grün), Sulfat (rot) und Ruß (schwarz)



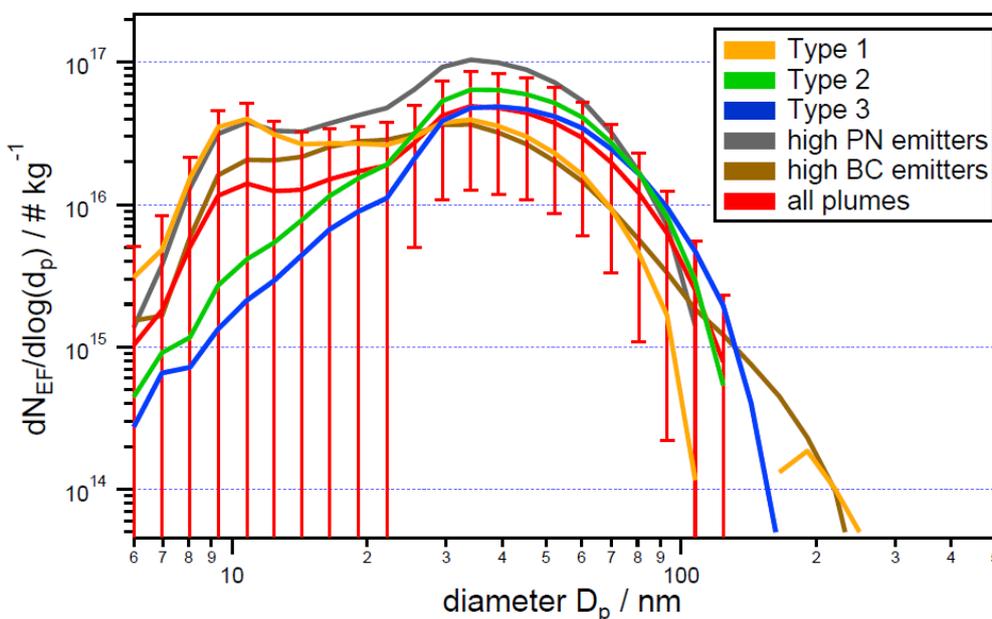
Bildquelle: Diesch et al. (2013)

Nicht nur der Sulfat-Anteil, sondern auch der OC-Anteil an PM₁ steigt mit steigendem Schwefel-Anteil im Kraftstoff. Diesch et al. (2013) erklären dies damit, dass durch höhere Anteile von Schwefelsäure im Abgas zur Vermeidung von Korrosion mehr Schmieröl eingesetzt wird. Unverbrannte Schmierölrreste enden als OC-Anteile im Abgas-Aerosol.

Der von (Diesch et al., 2013) gefundene Anteil der PAKs an der gesamten Abgas-Aerosolmasse lag bei ca. 0,2%.

Mittels des gemessenen mittleren Überschuss-CO₂ im Vergleich zum Hintergrund bestimmten (Diesch et al., 2013) den Kraftstoffverbrauch und die Verdünnung und berechneten damit aus den gemessenen Konzentrationen Emissionsfaktoren (EF) bezogen auf Kilogramm Kraftstoff. Für PN sind diese größen aufgelöst in Abbildung 47 dargestellt.

Abbildung 47: Gemittelte größen aufgelöste Partikelanzahl-Emissionsfaktoren im Größenbereich von 6 bis 523 nm für die Schiffstypen 1, 2, 3, für hoch-Emittenten von PN und BC sowie gemittelt über alle Abgasfahnen. Fehlerbalken repräsentieren die Variabilität (Standardabweichung) innerhalb der Schiffs-Abgasfahnen für jedes Bin in der Größenverteilung



Bildquelle: Diesch et al. (2013)

Die von (Diesch et al., 2013) gemessenen von Schiffen emittierten Partikel waren alle kleiner als 250 nm. Die EF hängen vom Kraftstoff ab, und zwar vom Schwefelgehalt im Kraftstoff: Je höher dieser ist, desto höher sind die PN-EF. In der Größenverteilung sind zwei Moden erkennbar, die Nukleationsmode, deren Maximum unter 20 nm liegt, und die „Verbrennungsaerosolmode“ mit einem Maximum bei ca. 35 nm. Die Nukleationsmode ist insbesondere bei kleineren Schiffen und bei PN-Hochemittern stark ausgeprägt.

EF für BC (nicht gezeigt) nahmen mit sinkender Fahrzeuggeschwindigkeit zu. Diesch et al. (2013) erklären dies damit, dass bei niedrigen Geschwindigkeiten in den Schiffsmotoren eher unvollständige Verbrennung stattfindet. BC EF hängen außerdem vom Motortyp ab.

Ausmeel et al., 2019

(Ausmeel et al., 2019) untersuchten den Einfluss einer vielbefahrenen Schifffahrtsstrecke beim Übergang zwischen Nord- und Ostsee an einem Küstenmessplatz in Falsterbo an der Ostseeküste. Dazu führten sie jeweils eine zweimonatige Messkampagne im Winter und im Sommer 2016 durch. Die Schiffe fuhren mit einem Abstand von 7 bis 20 km am Messplatz vorbei, was einer zeitlichen Alterung zwischen 15 und 70 Minuten entspricht. Untersucht werden also die Schiffsemissionen inklusive Alterung.

(Ausmeel et al., 2019) ordneten die Abgasfahnen der Schiffe (Plumes) Schiffen aus dem Automatic Identification System (AIS) zu. Dazu bestimmten sie Trajektorien der Plumes mittels meteorologischer Daten zu Windgeschwindigkeit und Windrichtung. Da die Partikelanzahl (PN) in den Plumes deutlich gegenüber dem Hintergrund erhöht war, konnten Ausmeel et al. (2019) Plumes auch ohne Vorliegen von AIS-Daten identifizieren. Als Bedingung zur zeitlichen Auflösung zweier Plumes leiteten sie eine minimale zeitliche Differenz von 10 Minuten ab.

Während der Winterkampagne passierten täglich durchschnittlich 73 Schiffe den Messplatz, während der Sommerkampagne durchschnittlich 63, das waren nach AIS-Daten mehrheitlich Frachtschiffe, Tanker und Ro-Ro- (roll-on/roll-off) Schiffe, die Baujahre lagen zwischen 1965 und 2015.

Neben den gasförmigen Luftschadstoffen und CO₂ wurden von (Ausmeel et al., 2019) eBC, PN gesamt im Größenbereich 4 nm bis 10 µm (mittels CPC, condensation particle counter) und eine Partikelgrößenverteilung im Größenbereich 15 nm - 532 nm (mittels SMPS, scanning mobility particle sizer SMPS) gemessen.

Aufgrund eines zeitweisen Ausfalls des SMPS in Kombination mit ungünstigeren Windverhältnissen und zeitweise nicht verfügbaren AIS-Daten konnten (Ausmeel et al., 2019) während der Sommerkampagne deutlich weniger Plumes auswerten als während der Winterkampagne.

(Ausmeel et al., 2019) bestimmten die Hintergrundkonzentrationen am Messplatz in den nicht von Schiffsplumes beeinflussten Zeiten. Zur Bestimmung der durch den Schiffsverkehr verursachten Zusatzbelastung subtrahierten sie diese von den durch die Plumes beeinflussten Konzentrationsmessungen. In Tabelle 4 (Winterkampagne) und in Tabelle 5 (Sommerkampagne) sind jeweils PN-Hintergrundkonzentration und Zusatzbelastung (Median der Plumes, Tagesmittel für Tage mit Wind aus Richtung des Schifffahrtsweges, Tagesmittel über alle Tage) beider Messgeräte für die Gesamtkonzentrationen PN ausgewiesen. Die letzte Spalte enthält die Anzahl der auswertbaren Plumes (nicht überlappend).

Bei Mittelung über alle Tage einschließlich derer, an denen der Messplatz aufgrund der Windrichtung von den Schifffahrtslinien unbeeinflusst war, lag der Beitrag des Schiffsverkehrs zur PN-Konzentration im Winter bei 18% und im Sommer bei 10%.

Der hier nicht gezeigte Beitrag des Schiffsverkehrs zur eBC-Konzentration lag bei 1,4% und ist damit deutlich geringer.

Nach dem Transport über 7 bis 20 km war die CO₂-Zusatzbelastung durch den Schiffsverkehr nur mit hoher Unsicherheit messbar, daher verzichteten (Ausmeel et al., 2019) darauf, kraftstoffbezogene Emissionsfaktoren zu berechnen.

Tabelle 4: Beitrag des Schiffsverkehrs zur Partikelanzahlkonzentration am Küstenmessplatz Falsterbo im Winter, gemessen mit CPC und SMPS, angegeben sind die Hintergrundkonzentrationen, die Zusatzbelastung (Median) durch die Abgasfahne eines Schiffes (Plume), der mittlere Beitrag des Schiffsverkehrs an Tagen mit Wind aus Richtung des Schifffahrtsweges, der mittlere Beitrag des Schiffsverkehrs für alle Tage des Winters sowie die Anzahl der ausgewerteten Plumes

Mess-instrument	Größenbereich	Hintergrundkonzentration [# / cm ³]	Zusatzbelastung Plume [# / cm ³] (Median)	Beitrag Schiffsverkehr, täglich	Beitrag Schiffsverkehr, Winter	Anzahl Plumes
CPC	4 nm - 10 µm	1320	750	(25 ± 5) %	(18 ± 4) %	109
SMPS	15 nm - 532 nm	1200	700	(26 ± 9) %	(18 ± 7) %	113

Quelle: Ausmeel et al. (2019)

Tabelle 5: Beitrag des Schiffsverkehrs zur Partikelanzahlkonzentration am Küstenmessplatz Falsterbo im Sommer, gemessen mit CPC und SMPS, angegeben sind die Hintergrundkonzentrationen, die Zusatzbelastung (Median) durch die Abgasfahne eines Schiffes (Plume), der mittlere Beitrag des Schiffsverkehrs an Tagen mit Wind aus Richtung des Schifffahrtsweges, der mittlere Beitrag des Schiffsverkehrs für alle Tage des Sommers sowie die Anzahl der ausgewerteten Plumes

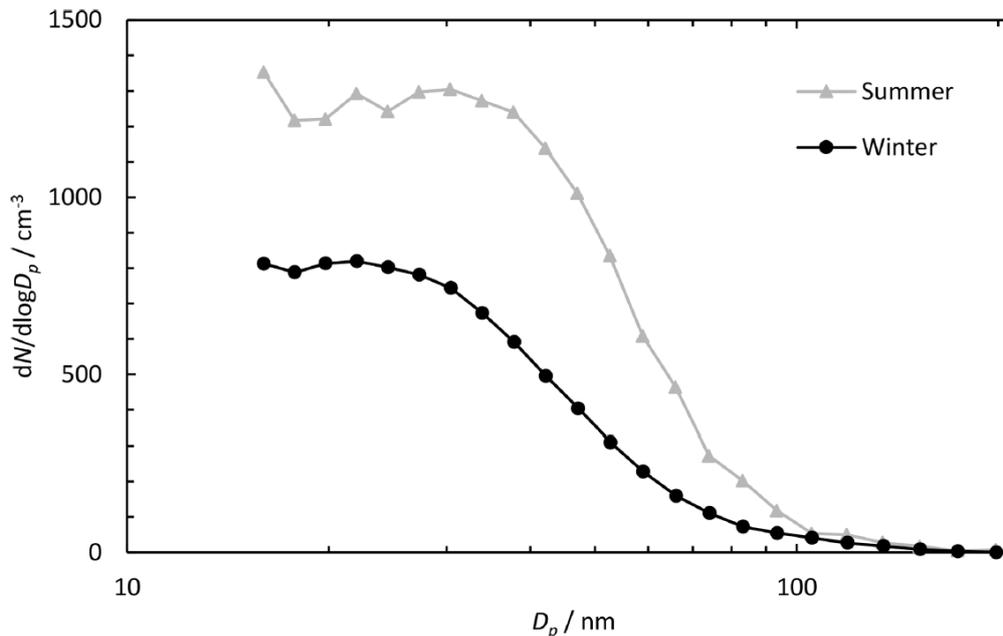
Mess-instrument	Größenbereich	Hintergrundkonzentration [# / cm ³]	Zusatzbelastung Plume [# / cm ³] (Median)	Beitrag Schiffsverkehr, täglich	Beitrag Schiffsverkehr, Sommer	Anzahl Plumes
CPC	4 nm - 10 µm	2610	860	(14 ± 3) %	(10 ± 2) %	61
SMPS	15 nm - 532 nm	2530	1470	(26 ± 10) %	(18 ± 7) %	8

Quelle: Ausmeel et al. (2019)

In Abbildung 48 zeigen (Ausmeel et al., 2019) den Schiffsbeitrag zur durchschnittlichen Partikelanzahl auch größenverteilt als Ergebnis der SMPS-Messungen, im Größenbereich von 15 bis 200 nm.

Wie schon bei den oben gezeigten Gesamtzahlen erkennbar, liegen die im Sommer gemessenen PN-Konzentrationen deutlich über den im Winter gemessenen. (Ausmeel et al., 2019) schreiben, dass im Sommer aufgrund des zeitweisen Ausfalls des SMPS nur insgesamt acht Größenverteilungen gemessen werden konnten und weiterhin in diesem Zeitraum nicht durchgängig AIS-Daten vorlagen. Plumes ohne AIS-Zuordnung wurden über die erhöhten PN-Konzentrationen detektiert, was möglicherweise zu einem Bias in Richtung hoher PN-Konzentrationen geführt haben kann, wenn Plumes mit geringen PN-Konzentrationen unerkant blieben. Trotzdem halten (Ausmeel et al., 2019) die Tendenz zu höheren PN-Konzentrationen in gealterten Schiffsplumes im Sommer für real. Als mögliche Erklärung dafür geben sie höhere Bildung sekundärer Partikel aufgrund höherer photochemischer Aktivität an.

Abbildung 48: Schiffsbeitrag zur durchschnittlichen Partikelanzahl (größenverteilt, Durchmesser D_p von 15 bis 200 nm), gemessen mit einem SMPS im Winter (n = 113) bzw. im Sommer (n = 8). Umgebungshintergrundkonzentrationen wurden jeweils subtrahiert



Bildquelle: Ausmeel et al. (2019)

Nahezu alle gemessenen Partikel liegen im UFP-Größenbereich < 100 nm, in der mittleren Verteilung liegen die meisten im Bereich zwischen 20 nm und 40 nm.

(Ausmeel et al., 2019) schreiben, dass die Auswertung der hier dargestellten Einzelverteilungen folgendes zeigt:

- ▶ Die PN-Größenverteilung einiger Plumes weist Nukleationsmoden (ein oder zwei Maxima im Bereich < 30 nm) auf, die Mehrheit der Plumes jedoch nicht.
- ▶ Einige Plumes zeigen zwei Aitken-Moden zwischen 30 nm und 100 nm.
- ▶ Die Volumen-Größenverteilung zeigt auch eine Akkumulationsmode mit mittlerem Durchmesser > 100 nm.

Grigoriadis et al., 2021

Emissionsfaktoren für Schiffe hängen je nach betrachtetem Schadstoff von unterschiedlichen Parametern ab:

- ▶ Motortyp (Diesel als Langsamläufer sowie Diesel mittlerer und hoher Geschwindigkeit, Dampf- und Gas-Turbine)
- ▶ Abgasnorm (im Wesentlichen bei den Stickstoffoxiden)
- ▶ Versorgungsart (Haupt- oder Hilfsturbine)
- ▶ Kraftstoff
- ▶ Motorlast bzw. Fahrzustand (Cruisen, Manövrieren am Hafen, Liegen am Platz).

Ziel von (Grigoriadis et al., 2021) war es, Schiffsemissionsfaktoren für NO_x, CO, HC, PM, OC, EC, SO₄ und PN zu erzeugen, und zwar systematisch auf statistischer Basis als Funktion der Motorlast. Im Rahmen einer Literaturrecherche stellten sie dafür zunächst gemessene Emissionsfaktoren zusammen. Pro Schadstoff erzeugten sie daraus Basis-Emissionsfaktoren als Mittelwerte für die Motorlasten, für die für diesen Schadstoff am meisten Messwerte vorlagen. Ausgehend von diesen Werten leiteten (Grigoriadis et al., 2021) funktionale Abhängigkeiten von der Motorlast ab.

Die von (Grigoriadis et al., 2021) ermittelten Basis-Emissionsfaktoren für die feinstaubbezogenen Schadstoffe OC, EC (gemeinsam betrachtet mit BC, da die sonstigen Unsicherheiten größer sind als die messtechnisch bedingten Unterschiede zwischen EC und BC) sowie PN (gesamt) und PN (nicht-flüchtig) sind in Tabelle 6 ausgewiesen.

Tabelle 6: OC-, EC- und PN-Basisemissionsfaktoren, Standardabweichung (und Anzahl der Einzelwerte in Klammern). OC und EC beziehen sich auf 50 % Motorlast, während sich PN (gesamt und nichtflüchtig) 75 % Motorlast beziehen

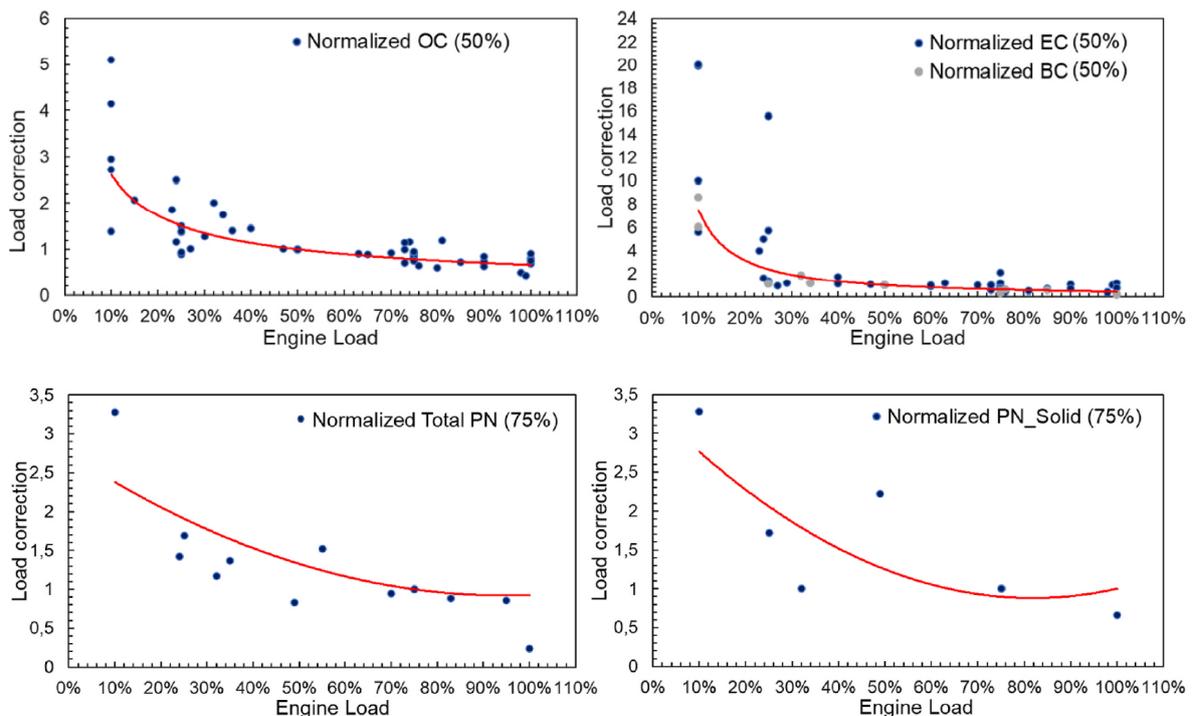
Schadstoff	Alle Typen	Schweröl	Destillatöl
OC (g/kWh)	0,232 ± 0,158 (14)	0,248 ± 0,163 (12)	0,138 ± 0,0617 (2)
EC (g/kWh)	0,0182 ± 0,0181 (16)	0,0206 ± 0,0193 (13)	0,00827 ± 0,00319 (3)
PN (#/kWh)	3,58E+15 ± 1,87E+15 (3)	N/A	N/A
PN non-volatile (#/kWh)	6,33E+14 ± 2,67E+14 (2)	N/A	N/A

Quelle: Grigoriadis et al. (2021)

(Grigoriadis et al., 2021) fanden hier keine Abhängigkeit von Motortyp oder Abgasnorm, jedoch zumindest für OC und EC eine deutliche Abhängigkeit vom Kraftstofftyp. Für PN liegen zu wenig Messungen vor. In der Spalte „Alle Typen“ sind Mittelwerte ohne Differenzierung nach Kraftstofftyp angegeben. Diese Werte sollen verwendet werden, wenn keine Informationen zum Kraftstofftyp vorliegen.

Die Abhängigkeit von der Motorlast ist in Abbildung 49 dargestellt.

Abbildung 49: Abhängigkeit der EF von der Motorlast für OC, EC/BC, PN (gesamt) und feste PN



Bildquelle: Grigoriadis et al. (2021)

Karl et al., 2020

(Karl et al., 2020) modellierten den Einfluss der Schiffsemissionen in den Hafenstädten Helsinki und Turku auf die UFP-Exposition der dortigen Bevölkerung. Dazu bauten sie eine Modellkette von den Emissionen bis zur Bevölkerungsexposition auf und verglichen die Modellergebnisse mit Sniffer-Messungen (Größenverteilung: ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) im Größenbereich ab 7 nm, sowie gasförmige Luftschadstoffe) in einem jeweils im Hafengelände platzierten Messfahrzeug.

Die von (Karl et al., 2020) aufgebaute Modellkette bestand aus

- ▶ Emissionsmodell: Berücksichtigt wurden AIS-Daten zu Schiffsgröße und Motor sowie zur Schiffsgeschwindigkeit; ferner wurden Annahmen getroffen zum Manövrieren im Hafen und zum Einsatz der Hilfsmotoren; zur Abschätzung des Stromverbrauchs im Hafen wurden u.a. Passagier-Kapazitäten herangezogen. Es wurden lastabhängige Emissionsfaktoren aus der Literatur verwendet, für die SO_x -Emissionen wurde angesetzt, dass 1% der Emissionen als SO_3 emittiert werden, der Rest als SO_2 .
- ▶ CTM: (Karl et al., 2020) verwendeten das EPISODE-CityChem Modell für ein Modellgebiet von 15 km x 15 km mit einer räumlichen Auflösung von 200 m x 200 m und 13 vertikalen Schichten. In die Gitterzellen eingebettet und auch auf See verwendet wurde ein Gaußsches Ausbreitungsmodell. Meteorologische Daten gingen mit stündlicher Auflösung ein.
- ▶ Die Aerosoldynamik wurde mit MAFOR (Multicomponent Aerosol FORMation model) modelliert. Dieses Modell beinhaltet neben der Gasphasenchemie Nukleation, Kondensation von Schwefelsäure, Wasser und verschiedenen organischen Dämpfen, Brownsche Koagulation und die Einmischung von Hintergrundluft.

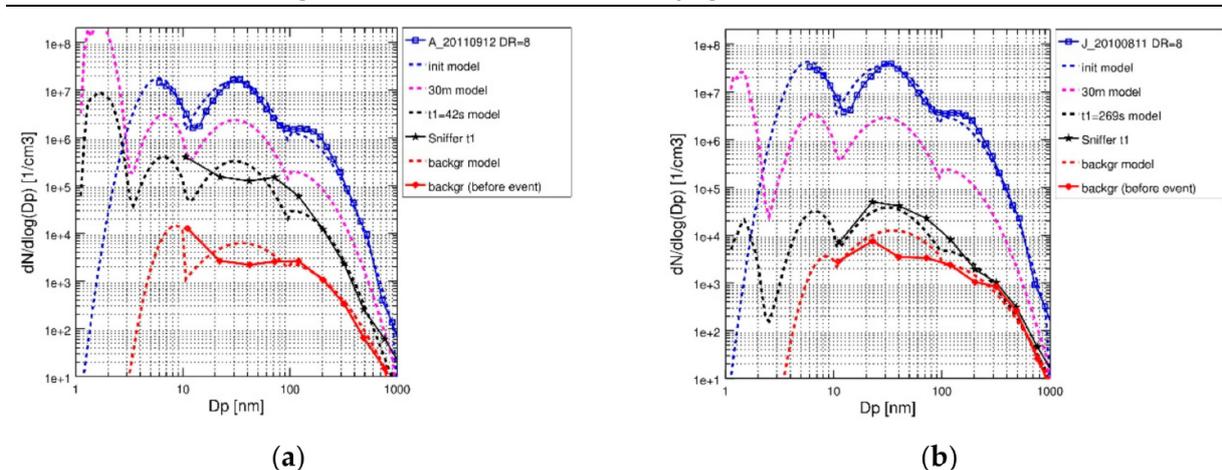
- Zur Abschätzung der UFP-Exposition der Bevölkerung verwendeten (Karl et al., 2020) ein dynamisches Modell für Aktivitäten in Mikro-Umgebungen, hier wurde die Umgebung „Wohnen“ gewählt. Eingangsgrößen sind hier u.a. ein Infiltrationsfaktor, der den Eintrag der Außenluft ins Wohnungsinnere beschreibt, die Bevölkerungsdichte sowie eine dynamische Verteilung der Zeit, die Personen zu Hause verbringen.

Angepasst wurde das Verdünnungsverhältnis anhand der gemessenen und modellierten NO_x -Konzentrationen sowie die Modellgrößenverteilung für den Anfangszustand (an gemessene Verteilung im Abgas) und im Hintergrund.

In Abbildung 50 zeigen (Karl et al., 2020) einen Vergleich der modellierten (schwarz gestrichelt) und der vom Sniffer gemessenen (schwarze Sternchen mit durchgezogenen Linien) Größenverteilungen für Helsinki und Turku. Zusätzlich dargestellt sind die Verteilungen bei anfänglicher Verdünnung am Schornstein, im Hintergrund und als Zwischenzustand 30 m windabwärts.

Im Hintergrund und bei Emission sind klar drei Moden (Maxima bei ca. 7 nm, 40 nm, >100 nm) erkennbar, die Modellrechnungen zeigen für die dazwischen liegenden Zustände eine weitere Nukleationsmode bei ca. 1,5 nm. In diesem Größenbereich liegen keine Messwerte vor.

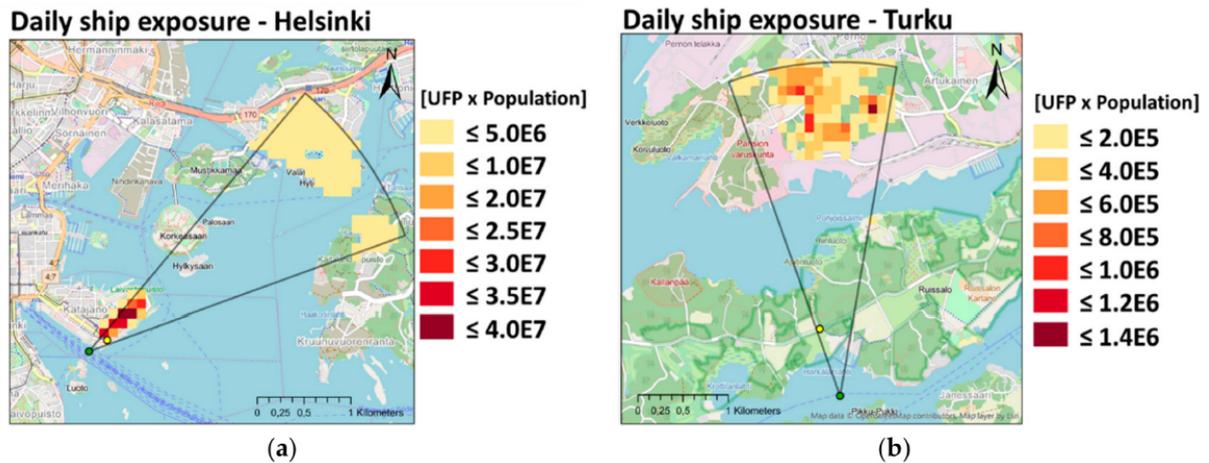
Abbildung 50: Vergleich der modellierten und der gemessenen Partikelgrößenverteilungen (a) Messung Schiff A_20110912 in Helsinki, (b) Messung Schiff J_20100811Turku (beide Messungen stammen aus den Feldkampagnen im Sommer)



Anmerkung: Die durchgezogenen blauen Linien zeigen die Partikelgrößenverteilungen im Abgas, die gestrichelten blauen Linien den daran angefitzten Zustand des Modells bei der anfänglichen Verdünnung; die durchgezogenen roten Linien zeigen die Größenverteilungen der gemessenen städtischen Hintergrundkonzentrationen, die gestrichelten roten Linien den daran angefitzten Hintergrundzustand des Modells; die durchgezogenen schwarzen Linien zeigen die vom Sniffer zum Peakzeitpunkt t1 gemessenen Größenverteilungen, die gestrichelten schwarzen Linien zeigen die Modellergebnisse für diesen Zeitpunkt und Ort. Zusätzlich dargestellt als gestrichelte Linien in Magenta ist ein Modellzustand 30 m windabwärts. Bildquelle: Karl et al. (2020)

In Abbildung 51 zeigen (Karl et al., 2020) die für die Bevölkerung auf die Schiffsemissionen zurückzuführende UFP-Exposition der Bevölkerung in der Mikroumgebung „Wohnen“ unter den Annahmen, dass es keine weiteren Emissionsquellen im Gebiet gibt, dass die Windrichtung konstant wie am Tag der Messung ist und auch die UFP-Konzentration im städtischen Hintergrund konstant bleibt.

Abbildung 51: Modellierter tägliche Exposition der Bevölkerung ($\#/cm^3 \times$ Anzahl der Personen) in Helsinki und Turku in der Mikroumgebung „Wohnen“ im Winter: (a) Helsinki (basierend auf Messung Schiff A_20110111); (b) Turku (basierend auf Messung Schiff J_20110217)



Anmerkung: Der Umriss gibt den Einflussbereich des Schiffes an, der grüne Punkt markiert Schiffsstandort, der gelbe Punkt markiert den Standort des Sniffers (Messort). Die Ergebnisse beinhalten die geschätzte Exposition der Bevölkerung durch Schiffe unter folgenden Annahmen: keine weiteren Emissionsquellen, konstante Windrichtung und konstanter städtischer Hintergrund der UFP-Konzentration. Bildquelle: Karl et al. (2020)

8 Literaturrecherche: Weitere Quellgruppen

In diesem Kapitel werden weitere Quellgruppen für Emissionen von UFP-Vorläufersubstanzen zusammengefasst, die nicht zu den mobilen Maschinen gehören. Dies sind insbesondere stationäre Feuerungsanlagen und die Emissionen biogener Quellen. Im Folgenden werden die Quellgruppen „Holzfeuerung in Kleinfeuerungsanlagen“ und „Wildfeuer“ in Abschnitt 8.1 zusammengefasst, Großfeuerungsanlagen werden in Abschnitt 8.2 und biogene Quellen in Abschnitt 8.3 beschrieben.

8.1 Holzfeuerung in Kleinfeuerungsanlagen und Wildfeuer

Im folgenden Abschnitt werden Veröffentlichungen zur SOA-Bildung aus den Emissionen von Holzfeuerung in Kleinfeuerungsanlagen und von Wildfeuern zusammengefasst. In beiden Fällen wird Biomasse verbrannt, die Verbrennungsbedingungen können sich jedoch stark unterscheiden (z.B. gute Sauerstoffzufuhr in modernen Pellet-Kesseln, schlechte Sauerstoffzufuhr bei Schwelbränden in Torfgebieten mit hoher Feuchtigkeit). Trotzdem treten bei den emittierten NMOGs ähnliche Spezies auf, wenn auch in unterschiedlicher Höhe und teilweise in anderer Gewichtung. Es werden drei Veröffentlichungen zu Messungen in Brennkammern vorgestellt und drei Veröffentlichungen zu Modellrechnungen. Van der Gon et al. (2015) erstellten ein Emissionskataster für OC-Emissionen aus Kleinfeuerungen in Europa 2005 inklusive der Kondensate und führten mit diesen Eingangsdaten CTM-Rechnungen durch. In zwei weiteren Modell-Veröffentlichungen wird der Beitrag von Wildfeuern zum organischen Aerosol (OA) in der Atmosphäre modelliert. Ferner werden die wichtigsten Ergebnisse eines EMEP-Expertenworkshops zum Umgang mit Kondensaten bei der Emissionsberichtserstattung vorgestellt.

Bruns et al., 2016

(Bruns et al., 2016) untersuchten die SOA-Bildung im alternden Abgas einer Holzfeuerungsanlage. Dazu verfeuerten sie Buchenholz in einem modernen Holzofen (Avant, 2009, Attika) und leiteten die Abgase vom Schornstein durch beheizte Schläuche in eine Smog-Kammer.

Die nicht-hitzebeständigen (non-refractory) primären PM-Emissionen (POA) charakterisierten sie mit einem hochauflösenden Aerosol Massenspektrometer (AMS). NMOGs (non-methane organic gases) charakterisierten sie mit einem hochauflösenden PTR-ToF-MS (proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometer). Durch Injektion von D9-Butanol und HONO und Bestrahlung mit UV-Licht wurden OH-Radikale erzeugt und damit eine atmosphärische Alterung in der Smog-Kammer simuliert, die ca. zwei Tagen atmosphärischer Alterung entspricht. Während des Alterns bestimmten (Bruns et al., 2016) kontinuierlich die Masse der reagierenden NMOGs und berechneten damit die SOA-Bildung mittels SOA-Ausbeuten aus der Literatur. Wo keine solchen vorhanden waren, verwendeten sie Schätzwerte. SOA wurde auch experimentell bestimmt als Differenz zwischen SOA und POA am Ende des Experiments. Insgesamt führten sie fünf Experimente durch.

(Bruns et al., 2016) hielten folgende Ergebnisse fest:

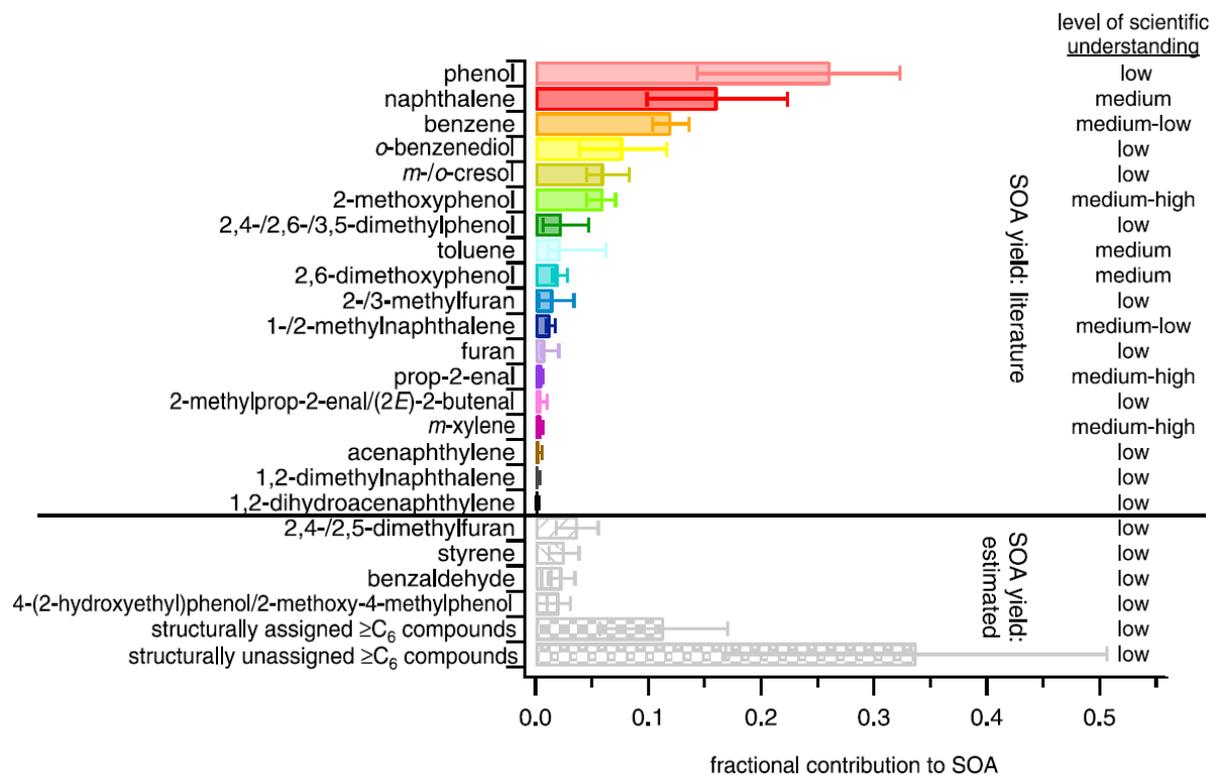
- ▶ Durch das Altern wird drei bis sieben Mal mehr SOA gebildet als primär POA emittiert wurde.
- ▶ Obwohl bei der Holzverbrennung Hunderte von organischen Substanzen emittiert werden, wurde die SOA-Bildung von wenigen Komponenten dominiert. (Bruns et al., 2016) konnten

mit nur 22 Substanzen die gemessene SOA-Bildung erklären, die drei Stoffe Phenol, Naphthalin und Benzol trugen teilweise bis zu 80% zur SOA-Bildung bei.

- ▶ Mit den in traditionellen Modellen berücksichtigten SOA-Vorläufern konnten (Bruns et al., 2016) jedoch nur zwischen 3% und 27% der SOA-Bildung erklären.

In Abbildung 52 haben (Bruns et al., 2016) die durchschnittlichen Beiträge aus den fünf Experimenten der 22 wichtigsten SOA-Vorläufer sowie zweier zusammengefasster Komponenten zur SOA-Bildung dargestellt. Für die farbig dargestellten Stoffe stammen die SOA-Ausbeuten aus der Literatur, für die grau gemustert dargestellten Stoffe wurden sie geschätzt. Zusätzlich angegeben sind Fehlerbalken und der Grad des wissenschaftlichen Verständnisses. Fehlerbalken zeigen die Streuung der Literaturwerte (wenn vorhanden), der Grad des wissenschaftlichen Verständnisses ist umso höher, je mehr Studien vorhanden sind und je besser das chemische Regime (NO_x/NMOG Verhältnis, Feuchte, etc.) in diesen Studien mit dem in den durchgeführten Experimenten übereinstimmt.

Abbildung 52: Durchschnittliche Anteile zum gemessenen SOA und Grad des wissenschaftlichen Verständnisses von 22 einzelnen NMOGs und zwei zusammengefassten NMOG-Kategorien



Anmerkung: Die Beiträge wurden bestimmt nach einer Alterung durch OH-Exposition von $(4,5-5,5) \times 10^7$ Molekülen/cm³ h. Durchgezogene Balken stehen für Spezies, für die SOA-Erträge in der Literatur veröffentlicht sind, gemusterte Balken stehen für Spezies, für die SOA-Erträge geschätzt wurden. Fehlerbalken entsprechen dem Bereich der niedrigsten und höchsten sinnvollen SOA-Ausbeuten für jede Verbindung. Der Grad des wissenschaftlichen Verständnisses basiert auf der Zahl der verfügbaren Studien über die SOA-Ausbeute, auf der Übereinstimmung zwischen diesen Studien sowie auf der Ähnlichkeit der experimentellen Bedingungen in den berichteten Studien mit der aktuellen Studie. Bildquelle: Bruns et al. (2016)

Auch wenn in Abhängigkeit von den Verbrennungsbedingungen die Emissionsprofile der NMOGs stark variierten, konnten (Bruns et al., 2016) in allen fünf Experimenten die SOA-Bildung durch die 22 Komponenten erklären. Die Reaktionskonstanten dieser Stoffe mit OH sind nur

schwach temperaturabhängig, so dass auch bei niedrigen Temperaturen, wenn Holzverbrennung in Kleinf Feuerungsanlagen bevorzugt stattfindet, die SOA-Bildung relevant ist und schnell stattfindet.

(Bruns et al., 2016) argumentieren, dass die überschaubare Zahl von 22 relevanten NMOGs es möglich macht, Routinemessungen dieser Stoffe durchzuführen und sie in Modellmechanismen aufzunehmen. Dies sei insbesondere relevant, weil die meisten dieser NMOGs auch die Emissionen aus Biomasseverbrennung in offenen Feuern und Wildfeuern dominieren. Auf Basis von Inventaren der weltweit in offenen Feuern jährlich verbrannten Biomasse schätzen (Bruns et al., 2016) die daraus resultierenden SOA-Emissionen auf einen Wert zwischen 0,4 und 20 TgC pro Jahr.

Van der Gon et al., 2015

In Modellrechnungen auf regionaler oder europäischer Skala wurden häufig die PM_{2.5}-Konzentrationen unterschätzt, und zwar insbesondere im Winter und in Gebieten mit einem hohen Anteil an Holzfeuerung an der Gebäudeheizung. Dies deutet auf eine Unterschätzung der Emissionen aus Kleinf Feuerungsanlagen hin.

Ausgehend vom EUCAARI-Inventar 2005 erstellten (van der Gon et al., 2015) daher ein neues Emissionskataster für kohlenstoffhaltige Partikel in Europa mit dem Schwerpunkt „Emissionen aus Holzfeuerungsanlagen“. Dabei aktualisierten sie auf Basis von Holzverfügbarkeit den Holzeinsatz pro Person und ebenso den Anlagenbestand (offener Kamin, traditioneller Einzelraumofen, Zentralheizung etc.) pro europäisches Mitgliedsland. Der Hauptunterschied lag jedoch in den verwendeten Emissionsfaktoren. Die europäischen Mitgliedsländer gehen bei der Emissionsberichtserstattung unterschiedlich vor: Der norwegische Standard zur Messung von Emissionen aus Kleinf Feuerungsanlagen schreibt den Einsatz eines Verdünnungstunnels vor. Solche Messungen beinhalten neben festen Partikeln auch die Kondensate. In den meisten anderen europäischen Ländern werden jedoch nur feste Partikel gemessen und berichtet.

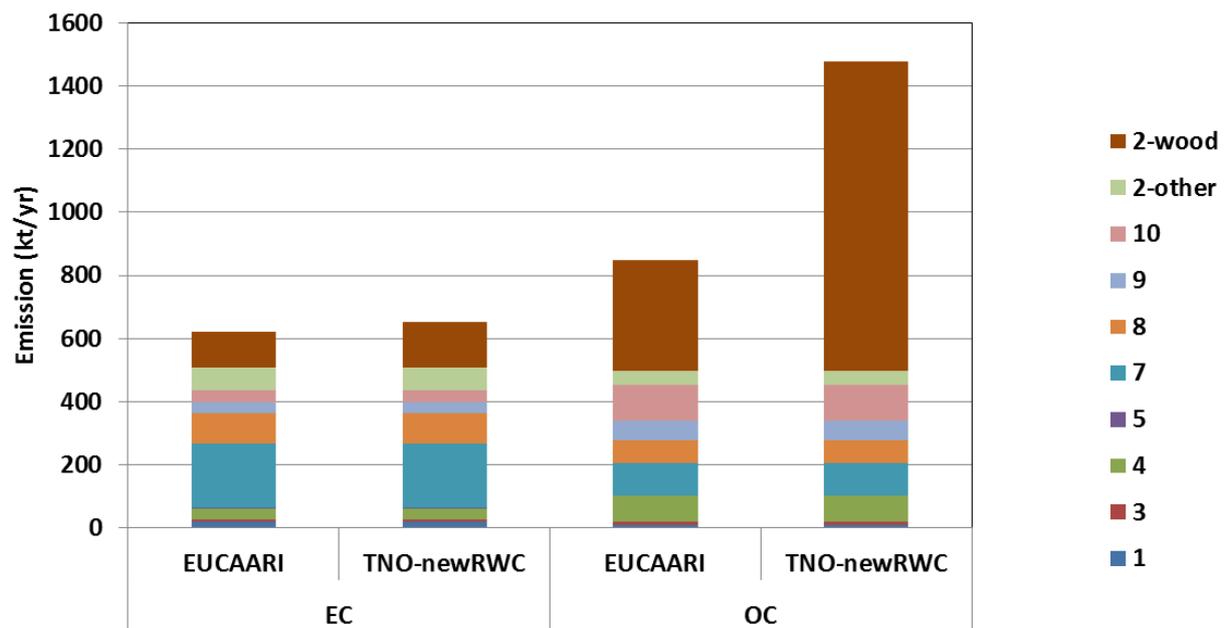
(Van der Gon et al., 2015) verwendeten im neu erstellten Inventar für alle Anlagentypen mittlere Emissionsfaktoren aus Verdünnungstunnel-Messungen, also OC inklusive der Kondensate. In Abhängigkeit vom Anlagentyp unterscheiden sich diese Emissionsfaktoren von denen nur für feste Partikel um bis zu einen Faktor fünf.

In Abbildung 53 haben (van der Gon et al., 2015) die EC- und die OC-Emissionen 2005 des neu erstellten Inventars denen nach EUCAARI gegenübergestellt. Zum Vergleich sind die nicht geänderten Emissionen der übrigen SNAP-Sektoren mit dargestellt.

Für EC sind die Unterschiede zwischen beiden Inventaren gering. Für OC gibt es jedoch große Unterschiede. Die Kleinf Feuerungsanlagen sind in Europa in beiden Inventaren die größte Quellgruppe für OC, im von (van der Gon et al., 2015) neu erstellten Inventar sind die OC-Emissionen aus Kleinf Feuerungsanlagen um einen Faktor 2-3 höher als in EUCAARI. Je nach Mitgliedsland variiert dieser Faktor stark, für Norwegen ist er kleiner als eins, für alle anderen EU-Länder größer als eins.

(Van der Gon et al., 2015) führten auf Basis beider Inventare Luftqualitätsmodellierungen mit den CTMs PMCAMx und EMEP MSC-W für Europa durch. Beide Modelle enthalten das Volatility Basis Set als Teil der Aerosoldynamik. Die Abweichungen zwischen Messwerten und Modellrechnung im Winter wurden durch die Verwendung des neuen Inventars deutlich verkleinert.

Abbildung 53: PM_{2,5}-Emissionen (EC und OC) in Tonnen für Europa 2005 für die SNAP-Quellsektoren



Anmerkung: 1: Verbrennung in Großfeuerungsanlagen in der Energieversorgung, 2_other: Kleinfeuerungsanlagen ohne Holzfeuerung, 2_wood: Holzfeuerung in Kleinfeuerungsanlagen, 3 : Verbrennung in Großfeuerungsanlagen in der Industrie, 4: Industrieprozesse, 5: Produktion fossiler Brennstoffe, 6: Produktion und Anwendung von Lösungsmitteln, 7: Straßenverkehr, 8: Sonstige mobile Maschinen, 9: Abfallbehandlung, 10: Landwirtschaft) gemäß EUCAARI und dem von (van der Gon et al., 2015) neu erstellten Inventar Bildquelle: van der Gon et al. (2015)

Simpson et al., 2020

Im März 2020 fand im MSCW (Meteorological Synthesizing Centre-West, of EMEP) ein Expertenworkshop zum Thema “How should condensables be included in PM emission inventories reported to EMEP/CLRTAP?” statt. Im Fokus stand die Behandlung der Kondensate im Rahmen der Emissionsberichtserstattung. Die Frage war nicht, ob, sondern wie sie berücksichtigt werden sollen. Das weiterführende Thema der sekundären organischen Aerosole (SOA) wurde jedoch einbezogen. Kleinfeuerungsanlagen wurden als die Quellgruppe genannt, bei der Kondensate und SOA besonders relevant sind und in der Emissionsberichtserstattung der EU-Mitgliedsländer unterschiedlich und teilweise nicht transparent berücksichtigt sind. Es sollen jedoch auch weitere Quellgruppen, bei denen Kondensate und SOA potenziell beitragen, betrachtet werden, z.B. der Straßenverkehr. (Simpson et al., 2020) haben die Ergebnisse dieses Workshops in einem Report zusammengefasst.

Unter den Schlüsselbotschaften von (Simpson et al., 2020) befinden sich folgende Punkte: Es wird als ungünstig angesehen, dass kohlenstoffhaltige Emissionen nur als entweder fest (Teil von PM) oder gasförmig (NMVOC) berichtet werden. IVOCs und SVOCs können, auch wenn sie nur wenig zur Masse der NMVOCs beitragen, die SOA-Bildung dominieren.

Langfristig wird vorgeschlagen, Emissionen als Spektrum von festem PM bis zu den gasförmigen NMVOCs zu berichten, für jedes Bin der in wissenschaftlichen Modellen verwendeten „Volatility Basis Sets“. Als kurzfristige Zwischenlösung sollen Kondensate getrennt von den festen Emissionen angegeben werden. Damit nicht parallel inkompatible Einzellösungen mit inkonsistenten Annahmen und unterschiedlichen Mischungen verfolgt werden, war die letzte Forderung des Workshops die nach Anleitung und finanzieller Förderung.

Lim et al., 2019

Um die Entwicklung der Emissionen aus der Verbrennung von Biomasse besser zu verstehen, wurden im Rahmen der FIREX (Fire Influence on Regional and Global Environments Experiment) 2016 Kampagne im USDA Fire Sciences Laboratory (FSL) in Missoula, MT, USA, verschiedenste Experimente durchgeführt. Lim et al. (2019) beziehen sich auf die Abgaskamin-Experimente, bei denen am Boden eines Abgaskamins (1,6 m Durchmesser, 17 m Höhe) verschiedenste Brennstoffe (in den USA heimische Gehölze und Pflanzen, jeweils Äste, Blätter, Humus/Torf) verbrannt wurden, und am oberen Ende aus dem gut gemischten Abgas Proben genommen wurden. Sie zeigen Auswertungen von 20 der insgesamt 56 Experimente.

(Lim et al., 2019) leiteten die Abgase zum Altern durch OH-Exposition in eine „Mini-Kammer“. Während des gesamten Experiments wurde die Partikelzusammensetzung in der Mini-Kammer im Größenbereich zwischen 70 nm und 1 µg mittels Aerosol-Massenspektrometer (AMS) bestimmt. Zusätzlich wurde BC (Black Carbon) gemessen.

Die Experimente zeigten eine große Varianz hinsichtlich der Gesamtmasse des primären Aerosols (POA). Bei allen Experimenten wurde POA von organischem Aerosol (OA) dominiert (Anteil 79% bis 99%), der BC-Anteil lag zwischen 0% und 30%; die Anteile anorganischer Komponenten (Nitrat, Sulfat, Ammonium, Chlorid) variierten, lagen aber überall unter 8%.

Die Veränderungen von OA-Masse und -Zusammensetzung während des Alterns haben (Lim et al., 2019) in Abbildung 54 dargestellt.

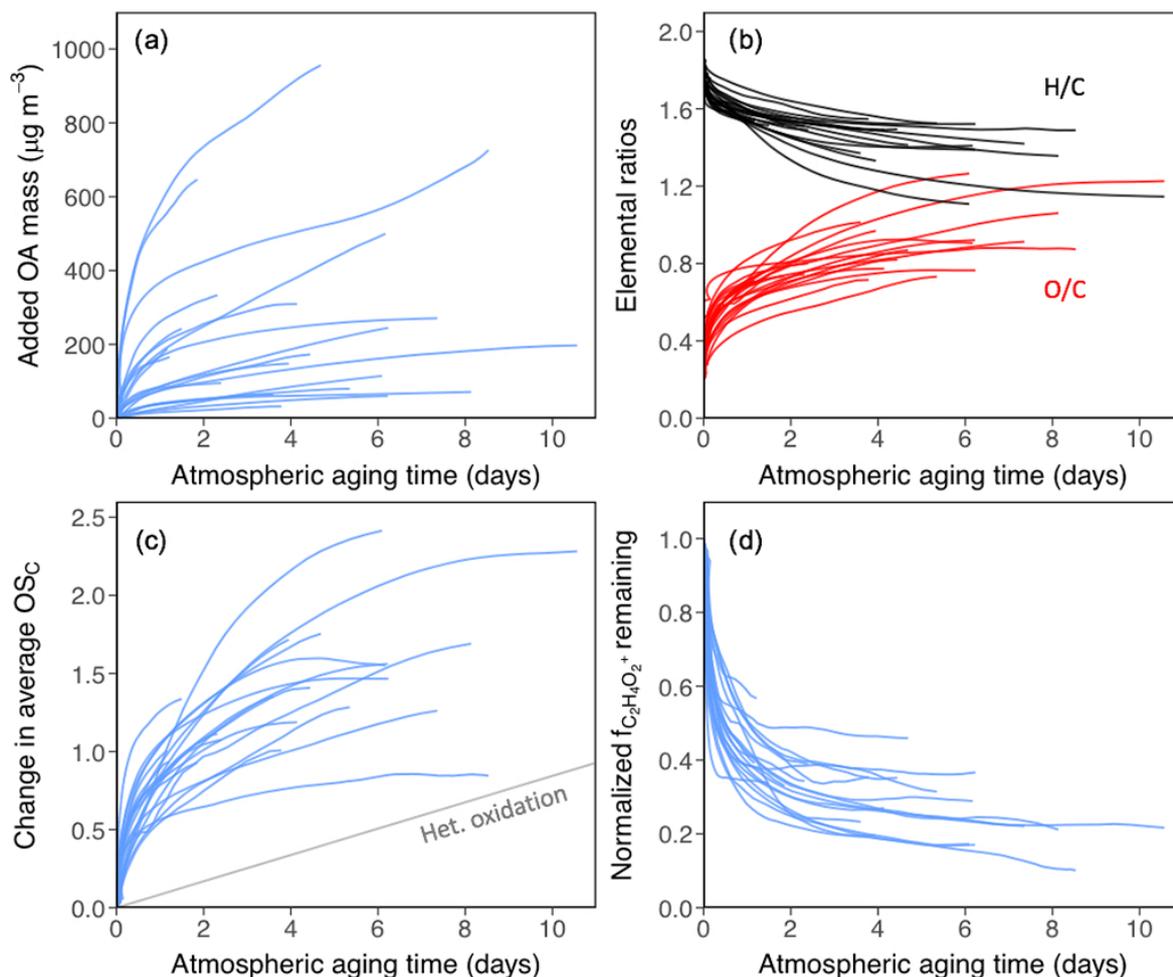
(Lim et al., 2019) fanden einen Wert von $3,5 \pm 1,7$ für das Verhältnis der OA-Masse am Ende des Experiments (primär + sekundär) zu der am Anfang des Experiments (primär). Wie in Abbildung 54 (a) zu sehen, variierten die Massenzunahmen stark von Experiment zu Experiment.

Auch die chemische Zusammensetzung des initialen OA variierte stark, das Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff (O/C) lag zwischen 0,20 und 0,6, das von Wasserstoff zu Kohlenstoff (H/C) zwischen 1,72 und 1,85. Diese Verhältnisse blieben in der Mini-Kammer konstant bis zum Einschalten des UV-Lichts. Mit der dann einsetzenden Alterung änderte sich die chemische Zusammensetzung zunächst schnell, dann langsamer: Das O/C-Verhältnis stieg an und das H/C-Verhältnis nahm ab, siehe Abbildung 54 (b). Entsprechend nahm auch der mittlere Oxidationszustand des partikulären Kohlenstoffs OS_c (carbon oxidation state) zu (Abbildung 54 (c)).

Die Zunahme von OS_c kommt sowohl durch die Kondensation in der Kammer oxidierten NMOGs zustande wie auch durch heterogene Oxidation (Oxidation organischer Moleküle in der Partikelphase durch Gasphasen-Oxidationsmittel). In Abbildung 54 (c) ist zusätzlich als graue Linie die Zunahme von OS_c nur durch heterogene Oxidation aus Laborexperimenten dargestellt. Diese graue Linie steigt zumindest in der Anfangsphase deutlich schwächer an als die als blaue Linien dargestellten Zunahmen von OS_c im Verlauf der Kaminexperimente. Dies zeigt, dass die Oxidation in der Gasphase mit anschließender Kondensation überwiegt.

In Abbildung 54 (d) zeigen (Lim et al., 2019) den Verlauf des AMS-Signals aufgrund des $C_2H_4OC_2^+$ Fragment-Ions. Dieses korreliert mit Levoglucosan und ist ein Tracer für Biomasseverbrennung. Der Anteil an der OA-Masse ist bereits zu Beginn gering (in allen Experimenten < 6%). Die normierten Kurven fallen zu Beginn der Experimente (ein bis zwei Tage atmosphärische Alterung) stark ab und stabilisieren sich dann. Weil dieses Ion mit semivolatilen Spezies korrespondiert, die mit der Zeit in die Gasphase übergehen, würde der Anteil auch ohne Oxidation abfallen, durch die Oxidation wird der Abfall jedoch deutlich verstärkt.

Abbildung 54: Änderungen der OA-Masse und -Zusammensetzung als Funktion der Alterungszeit unter der Annahme eines atmosphärischen [OH] von $1,5 \times 10^6$ molec/cm³



Anmerkung: Jede Linie repräsentiert jeweils ein Alterungsexperiment. (a) Zunahme der OA-Masse mit der Alterung (Oxidation); das Bild zeigt, wie stark die SOA-Bildung über alle Experimente hinweg variiert. (b) Elementverhältnisse (rot: O/C, schwarz: H/C). (c) Änderung des OS_c (carbon oxidation state); die Referenzlinie zeigt die durchschnittliche Änderung aufgrund heterogener Oxidation in Labor-Strömungsrohrversuchen zum Vergleich. (d) Normalisierter Anteil des organischen AMS-Signals aufgrund des $C_2H_4OC_2^+$ Fragment-Ions, ein OA-Tracer für primäre Biomasseverbrennung und Hinweis auf Levoglucosan und verwandte Verbindungen. Bildquelle: Lim et al. (2019)

Insgesamt schließen (Lim et al., 2019) aus den Experimenten, dass das gealterte OA durch SOA-Bildung dominiert wird, dass aber auch heterogene Oxidation und Verdampfung eine Rolle spielen.

Samburova et al., 2016

(Samburova et al., 2016) untersuchten Wildfeuer-Emissionen mit Blick auf Folgen für die menschliche Gesundheit und auf Klimawirksamkeit. Der Schwerpunkt ihrer Messungen lag daher auf bei Wildfeuern emittierten PAKs (Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe) sowie auf BrC (Brown Carbon) und der dadurch bedingten Absorption von Sonnenlicht. Im Folgenden werden die Ergebnisse von (Samburova et al., 2016) zu OC und zu PAKs vorgestellt.

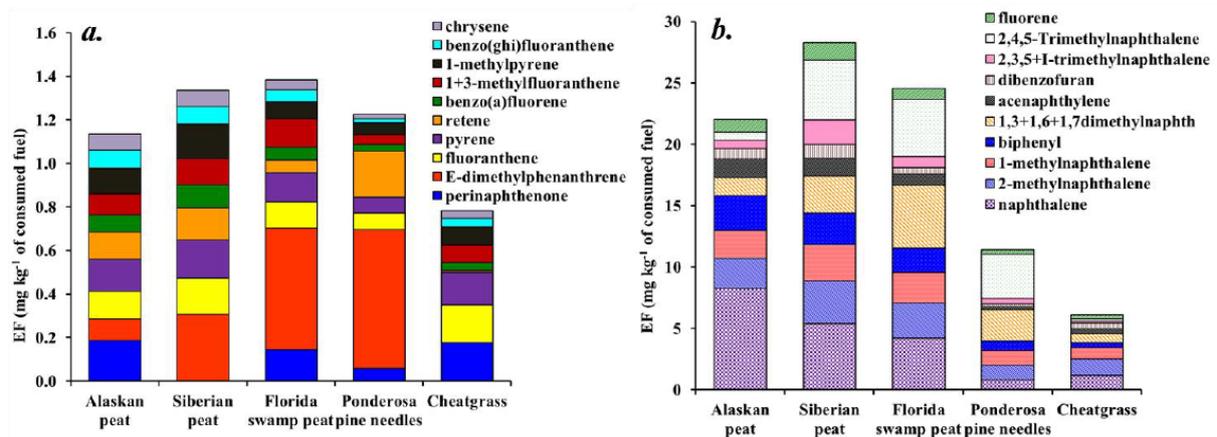
Als Brennstoffe wählten (Samburova et al., 2016) verschiedene für schwelende Wildfeuer typische Biomassearten: Alaskatorf, sibirischer Torf, Florida-Sumpftorf, Ponderosa Kiefernnadeln

und Trespe (ein Süßgras). Die Torfsorten wurden einheitlich bei einem Feuchtegehalt von 25% untersucht.

Alle Brennstoffe wurden von (Samburova et al., 2016) in einer Brennkammer mit quadratischer Bodenplatte (1,83 m × 1,83 m) und 2.06 m Höhe unter kontrollierten Bedingungen verbrannt. An der Decke der Kammer wurden die Abgasproben entnommen. Die Partikelphase wurde auf Filtern gesammelt. Gasförmige Proben und Partikelproben wurden mittels Electron Impact Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS) ausgewertet.

Insgesamt wurden 113 PAKs bzw. PAK-ähnliche Substanzen (Isomere, oxidierte PAKs, PAKs, die in ihrer Struktur Stickstoffatome enthalten, organische Substanzen mit mehr als einem Aromatenring, die nicht eine oder mehrere Ringseiten gemeinsam haben) identifiziert. Emissionsfaktoren (EF, bezogen auf die Masse Brennstoff) der zehn nach Masse häufigsten gemessenen PAKs sind in Abbildung 55 dargestellt, im linken Bild für die Partikelphase und im rechten Bild für die Gasphase.

Abbildung 55: Emissionsfaktoren (EF) der zehn häufigsten PAKs nach Masse, gemessen (a) in der Partikelphase (Filterproben) und (b) in der Gasphase bei der Verbrennung von fünf verschiedenen Biomasse-Brennstoffen



Anmerkung: Standardabweichungen wurden basierend auf drei wiederholten Verbrennungen eines Brennstoffs berechnet und betragen durchschnittlich $20 \pm 8\%$ für PAK in der Partikelphase und $16 \pm 7\%$ für PAK in der Gasphase; Bildquelle: Samburova et al. (2016)

Bei allen Brennstoffen fanden (Samburova et al., 2016) deutlich mehr PAKs in der Gasphase als in der Partikelphase.

(Samburova et al., 2016) untersuchten die Größe der PAKs in Partikel- und Gasphase und fanden in der Partikelphase überwiegend PAKs aus drei oder mehr Benzolringen, während die PAKs in der Gasphase überwiegend nur zwei Ringe aufwiesen.

In Tabelle 7 weisen (Samburova et al., 2016) für die fünf betrachteten Brennstoffe EF für OC gesamt in der Partikelphase sowie für die PAKs in Summe (nicht nur für die in Abbildung 55 einzeln dargestellten zehn häufigsten) in der Partikel- und der Gasphase aus.

Tabelle 7: Emissionsfaktoren von OC gesamt und PAKs in der Partikelphase sowie von PAKs in der Gasphase bei Verbrennung von Biomasse für fünf verschiedene Brennstoffe

Brennstoff	OC gesamt, EF in mg/kg, Partikelphase	PAK gesamt, EF in mg/kg, Partikelphase	Anteil PAKs an OC, Partikelphase	PAK gesamt, EF in mg/kg, Gasphase
Alaskatorf	874±13	2,3±0,4	0,26%	30,3±3,9
sibirischer Torf	1464±21	3,0±0,6	0,20%	42,2±5,4
Florida Sumpftorf	673±10	2,6±0,5	0,38%	35,7±4,6
Ponderosa-Kiefernnadeln	521±8	2,3±0,4	0,44%	16,2±2,1
Trespe (Süßgras)	470±7	1,9±0,4	0,40	9,6±1,2

Anmerkung: Alle Torfproben wiesen einen Feuchtigkeitsgehalt von 25% auf. Die Standardabweichungen wurden basierend auf drei wiederholten Verbrennungen eines Brennstoffs berechnet; Quelle: Samburova et al. (2016)

Der Anteil der PAKs in der Partikelphase an OC gesamt liegt zwischen 0,2% und 0,4%.

Insgesamt fanden (Samburova et al., 2016) bei allen Torf-Brennstoffen sowohl höhere OC- als auch höhere PAK-Emissionsfaktoren als bei den anderen Brennstoffen. Ein möglicher Grund dafür ist, dass Torf-Brennstoffe bereits in unverbranntem Zustand PAKs enthalten. Für wahrscheinlicher halten (Samburova et al., 2016) jedoch, dass die höheren EF durch ungünstigere Verbrennungsbedingungen verursacht sind: Torffeuer treten typischerweise als Schwelbrände bei niedrigen Temperaturen auf, während Gras und Kiefernnadeln bei höheren Temperaturen mit sichtbaren Flammen verbrennen.

Majdi et al., 2019

(Majdi et al., 2019) führten Modellrechnungen durch mit dem Ziel, den Anteil der SOA-Vorläufer aus den Waldbränden, die 2007 im Mittelmeerraum auftraten, am organischen Aerosol (OA) zu quantifizieren. Sie setzten dazu das CTM Polair3D ein, das den H₂O (hydrophilic-hydrophobic organic) Mechanismus zur Aerosolbildung verwendet.

Diesen Mechanismus erweiterten sie zum neuen H₂O_{aro}-Mechanismus um die bei Kammerexperimenten von (Bruns et al., 2016), siehe oben, gefundenen noch nicht enthaltenen Vorläufer-VOC: Neben den „traditionellen“ SOA-Vorläufern Toluol, Xylol, Benzol und Naphthalin sind die folgenden aromatischen VOCs im Mechanismus enthalten: Phenol, Kresol, Brenzcatechin, Furan, Methylnaphthalin, Syringol, Guajakol sowie als zusammengefasste Spezies USC>6 (strukturell zugeordnete und nicht zugeordnete Verbindungen mit mindestens sechs Kohlenstoffatomen pro Molekül).

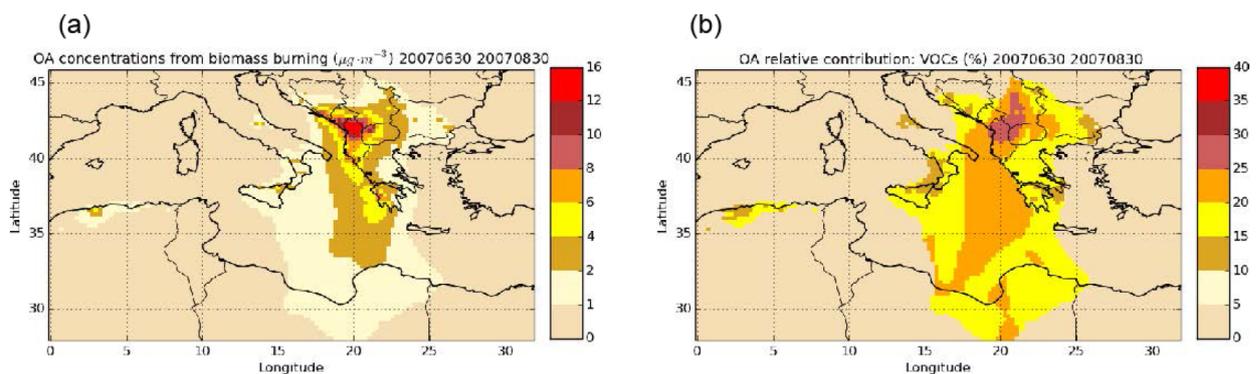
Weiterhin werden die Beiträge der I/S/L-VOC (intermediate/semi/low-volatility organic compounds) sowohl zu POA (primäres organisches Aerosol) wie auch zu SOA (sekundäres organisches Aerosol) berücksichtigt. Für die SOA-Bildung aus I/S/L-VOC können (Majdi et al., 2019) zwischen einer einstufigen und einer mehrstufigen Oxidation wählen, letztere basiert auf dem Ansatz des VBA (volatility basis set) mit fünf Volatilitätsklassen.

Eingangsdaten für die Emissionen waren das EMEP-Inventar 2007 für die anthropogenen Emissionen, MEGAN-LHIV (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature) für die biogenen Emissionen, weiterhin wurden Seesalzemissionen und Staubaufwirbelung parametrisiert.

Die Wildfeuer-Emissionen schätzten (Majdi et al., 2019) nach verschiedenen Quellen (APIFLAME fire emission model, basierend auf verbrannter Fläche und Bodenbedeckungsdaten nach Vegetationstyp, Kammernmessungen z.B. von Bruns et al. (2016), Emissionsverhältnisse I/S/L-VOC zu POA oder zu NMOG) ab und führten jeweils Sensitivitätsrechnungen durch.

Insgesamt führten (Majdi et al., 2019) sechs Modellrechnungen mit unterschiedlichen Emissionen und SOA-Bildungsmechanismen durch. Ergebnisse für eine Rechnung (mehrstufige Oxidation der I/S/L-VOC, Berücksichtigung der neu ergänzten VOCs, I/S/L-VOC geschätzt aus POA-Emissionen) sind in Abbildung 56 dargestellt, das linke Bild zeigt tagesmittlere modellierte OA-Konzentrationen während des Feuerereignisses am 30.06.2007, das rechte Bild den relativen Anteil des durch VOC gebildeten SOA.

Abbildung 56: Modellierte tagesgemittelte bodennahe OA-Konzentrationen verursacht durch Waldbrände (a) und relativer Beitrag von VOCs (%) zu OA durch Waldbrände (b) im Sommer 2007 (Simulation Multistep-with VOC)



Bildquelle: Majdi et al. (2019)

Insgesamt lieferten für die untersuchten Wildfeuer nach (Majdi et al., 2019) die I/S/L-VOC-Emissionen den stärksten Beitrag zum feuerbedingten OA, etwa zehn Mal mehr als die VOC-Emissionen. Lokal gab es jedoch Gebiete, in denen die VOC bis zu 30% beitrugen. Einen großen Einfluss auf das modellierte OA hat nach (Majdi et al., 2019) auch die Art der Schätzung der die I/S/L-VOC-Emissionen: Werden diese aus dem Verhältnis zu den POA-Emissionen abgeschätzt, führt dies über dem Balkan zu bis zu 30% niedrigeren und über Griechenland zu bis zu 8% höheren modellierten tagesmittleren bodennahen $\text{PM}_{2.5}$ -Konzentrationen, als wenn die I/S/L-VOC-Emissionen aus dem Verhältnis zu den NMOG-Emissionen abgeschätzt werden.

Patoulias et al., 2021

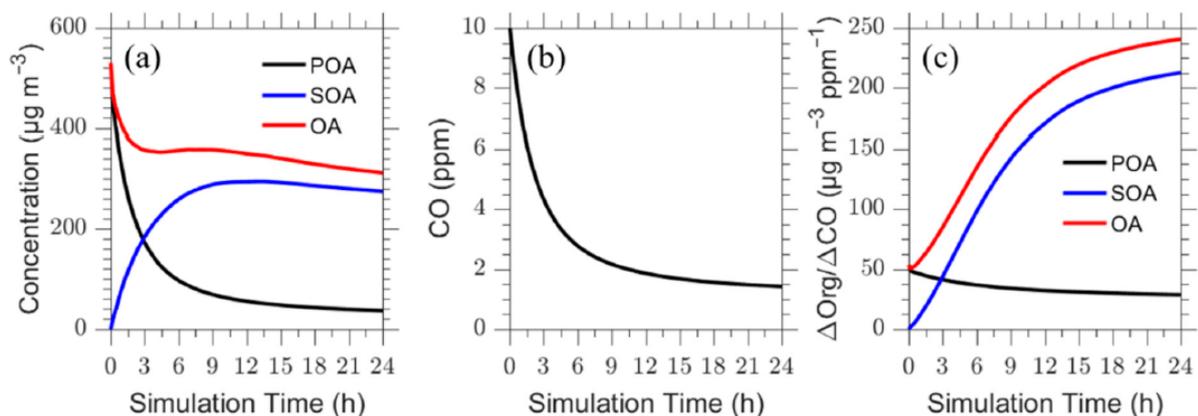
Auch (Patoulias et al., 2021) führten Modellrechnungen und Sensitivitätsanalysen durch, um den Beitrag eines Wildfeuers (Chaparral, Kalifornien, November 2009) zu OA zu simulieren. Sie verwendeten das eindimensionale Lagrange'sche CTM PMCAMx-Trj und modellierten die SOA-Bildung entlang der Trajektorie. Ihre Modellergebnisse verglichen sie mit Messungen.

Ihr Modell berücksichtigt folgende Beiträge zu OA: Frische primäre POA-Emissionen, SOA-Bildung aus anthropogenen und biogenen VOC-Emissionen, SOA-Bildung aus SVOCs und IVOCs, OA aus dem Ferntransport.

(Patoulias et al., 2021) verwendeten CO als einen auf der betrachteten Zeitskala inerten chemischen Tracer. Durch Betrachtung des Überschuss-Verhältnisses $\Delta\text{OA}/\Delta\text{CO}$ werden Hintergrundkonzentrationen eliminiert. Ein Anstieg des modellierten $\Delta\text{OA}/\Delta\text{CO}$ bedeutet netto SOA-Produktion, ein Abfallen bedeutet, dass netto die Verdunstung dominiert.

In Abbildung 57 (a) sind die Zeitreihen für POA (Abnahme durch Verdünnung und Verdunstung), SOA (innerhalb der ersten neun Stunden starke Zunahme, dann leichte Abnahme) und OA (Summe aus POA und SOA, innerhalb der ersten drei Stunden starke Abnahme, dann Stagnation gefolgt von leichter Abnahme dargestellt. Bild (b) zeigt die aus der Verdünnung resultierende Abnahme des inerten Tracers CO. In Bild (c) sind die mit dem Überschuss-CO normierten Zeitreihen $\Delta\text{POA}/\Delta\text{CO}$, $\Delta\text{SOA}/\Delta\text{CO}$ und $\Delta\text{OA}/\Delta\text{CO}$ dargestellt. In dieser Normierung ist zu erkennen, dass OA insgesamt (rote Kurve) zunimmt, und dass zusätzlich innerhalb von OA eine Umverteilung von POA (schwarze Kurve, leichte Abnahme) zu SOA (blaue Kurve, Zunahme) stattfindet.

Abbildung 57: Zeitreihe von (a) organischer Aerosolkonzentration; (b) CO-Konzentration; (c) Verhältnis der Differenz der organischen Aerosolkonzentration zum Hintergrund zur Differenz der CO-Konzentration zum Hintergrund auf Höhe der Mittellinie der Abgasfahne für den Basisfall



Bildquelle: Patoulias et al. (2021)

Neben dem in Abbildung 57 dargestellten Basisfall untersuchten (Patoulias et al., 2021) im Rahmen von Sensitivitätsanalysen verschiedenste Einflüsse. Insgesamt hielten sie fest:

- ▶ Der wichtigste Prozess bei der SOA-Bildung ist die mehrstufige Oxidation von IVOCs und SVOCs
- ▶ Dies betrifft sowohl die direkt emittierten als auch die durch Verdunstung von POA in die Gasphase übergegangenen I/SVOCs.
- ▶ Es reicht nicht aus, die Oxidation als Funktionalisierung der Kohlenwasserstoffe zu modellieren, auch eine Fragmentierung der Kohlenwasserstoffe findet statt. Funktionalisierung führt durch zusätzliche sauerstoffhaltige funktionale Gruppen zu einer Erniedrigung der Volatilität, während Fragmentierung die Kohlenwasserstoffketten verkürzt, was zu einer Erhöhung der Volatilität führt. Eine Vernachlässigung der Fragmentierung führt zu einer Überschätzung der SOA-Bildung.

8.2 Großfeuerungsanlagen

Im folgenden Abschnitt werden Veröffentlichungen zu UFP-Emissionen und ihren Vorläufern aus Großfeuerungsanlagen vorgestellt. In allen Untersuchungen handelt es sich um Kohlekraftwerke. Bei UFP-Emissionen aus Kraftwerken stehen primäre Emissionen (Asche, Ruß, durch Filter zur Rauchgasreinigung stark reduziert) oder sekundäre anorganische Emissionen (Schwefelsäure-Tröpfchen, durch Rauchgaswäsche stark reduziert) im Fokus. Versuche,

gemessene Partikelbildung in Abgasfahnen zu modellieren, weisen auf noch nicht verstandene Prozesse hin. (Mylläri et al., 2016) halten Partikelbildung auch aus ausschließlich organischen Vorläufern für möglich, (Shen et al., 2022) schlagen einen Mechanismus zur beschleunigten Prozessierung der Vorläufer in der flüssigen Phase von Wolkentröpfchen vor. Junkerman et al. erklären in verschiedenen Veröffentlichungen erhöhte UFP-Emissionen von Kraftwerken als unerwünschte Nebenwirkung der Rauchgasreinigung.

Mylläri et al., 2016

(Mylläri et al., 2016) untersuchten die Partikelemissionen eines Kraftwerks aus zwei Blöcken mit insgesamt 726 MW thermischer Leistung. Dazu führten sie am 24.03.2014 unter stabilen meteorologischen Bedingungen folgende Messungen durch:

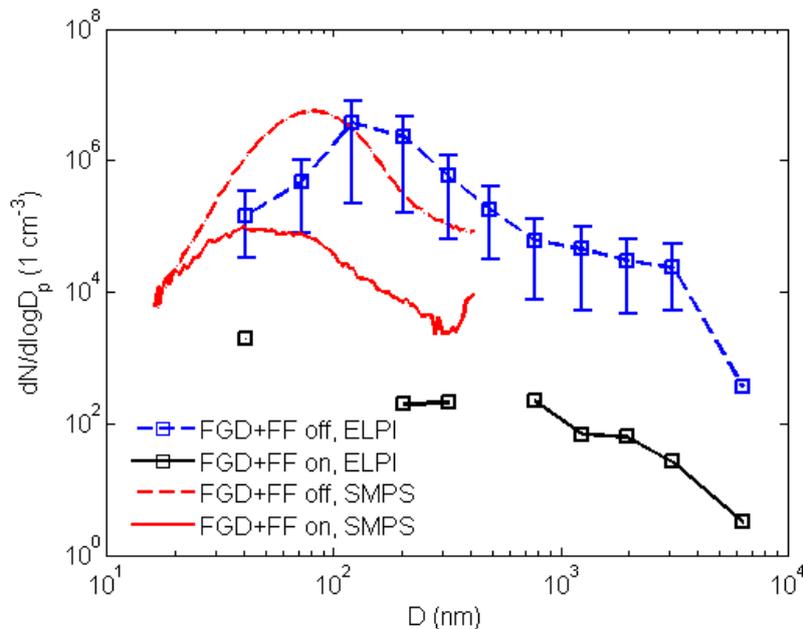
- ▶ Abgas-Messungen im Schornstein von gasförmigen Substanzen wie CO₂, SO₂ und NO_x, physikalischen Größen wie Volumenstrom und Temperatur sowie Partikelanzahl und -Größenverteilung mit ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) und SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer), letztere alternierend mit vorgeschaltetem Thermodenuder zur Unterscheidung flüchtiger und fester Partikel.
- ▶ Zusätzlich wurden Messungen von einem Helikopter aus durchgeführt, der einerseits vertikal und horizontal die Abgasfahne durchflog und andererseits dem Scheitelpunkt der Abgasfahne folgte. Vom Helikopter gemessen wurden Partikelanzahl (CPC, condensational particle counter) und -Größenverteilung (EEPS, Engine Exhaust Particle Sizer) sowie CH₄, H₂O, CO₂ und SO₂.

Weiterhin modellierten (Mylläri et al., 2016) die Partikelbildung mit einem Gauß'schen Plume-Modell unter Berücksichtigung von Verdünnung, Gasphasenchemie und Aerosoldynamik. Die Nukleation wurde für das Schwefelsäure-Wasser-System modelliert.

In jedem Kraftwerksblock werden zur Rauchgasreinigung elektrostatische Abscheider (ESP, electrostatic precipitator), halbtrockene Entschwefelung (FGD, flue-gas desulfurization) und Gewebefilter (FF, fabric filter) eingesetzt. In dem Block, in dessen Schornstein gemessen wurde, wurden die Maßnahmen FGD und FF jeweils zeitweise ausgesetzt und wieder eingeschaltet.

In Abbildung 58 haben (Mylläri et al., 2016) jeweils für eingeschaltete („FGD+FF on“) und ausgeschaltete („FGD+FF off“) Rauchgasreinigung die mit ELPI und SMPS gemessenen Partikel-Größenverteilungen dargestellt.

Abbildung 58: Mit ELPI und SMPS gemessene Partikelgrößenverteilungen aus dem Rauchgas im Schornstein für die Betriebsbedingungen „FGD+FF on“ und „FGD+FF off“



Anmerkung: Die x-Achse zeigt den aerodynamischen Durchmesser für die ELPI-Daten und den elektrischen Mobilitätsdurchmesser für die SMPS-Daten. Bildquelle: Mylläri et al. (2016)

Aufgrund der unterschiedlichen Messprinzipien und in verschiedenen Größenbereichen unterschiedlichen Empfindlichkeiten der Messsysteme sind die absoluten Werte von ELPI und SMPS nicht direkt vergleichbar. Beide Messsysteme zeigen jedoch eine deutliche Reduktion der hier gemessenen primären PN-Emissionen durch die Rauchgasreinigung.

Vorgesaltete Thermodenuder zeigen keinen Unterschied der PN-Messungen. Bei den im Schornstein gemessenen Primärpartikeln handelt es also im Wesentlichen um feste Partikel.

In Tabelle 8 haben (Mylläri et al., 2016) Durchschnittswerte und Standardabweichung im Schornstein gemessener Spurengase, Partikelanzahl (gesamt) und Staub für aus- und eingeschaltete Rauchgasreinigung ausgewiesen. CO_2 und NO_x sind von der Rauchgasreinigung nicht betroffen und zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit keine Änderung beim Ausschalten der Reinigung. Für SO_2 , Partikelanzahl und Staub führt die Rauchgasreinigung zu deutlichen Minderungen.

Tabelle 8: Rauchgaskonzentrationen für die gemessenen Spurengase, die Partikelanzahl (N_{tot}) und für Staub im Schornstein. Durchschnittswerte und Standardabweichung werden jeweils für aus- und eingeschaltete Rauchgasreinigung (FGD+FF off und FGD+FF on) ausgewiesen

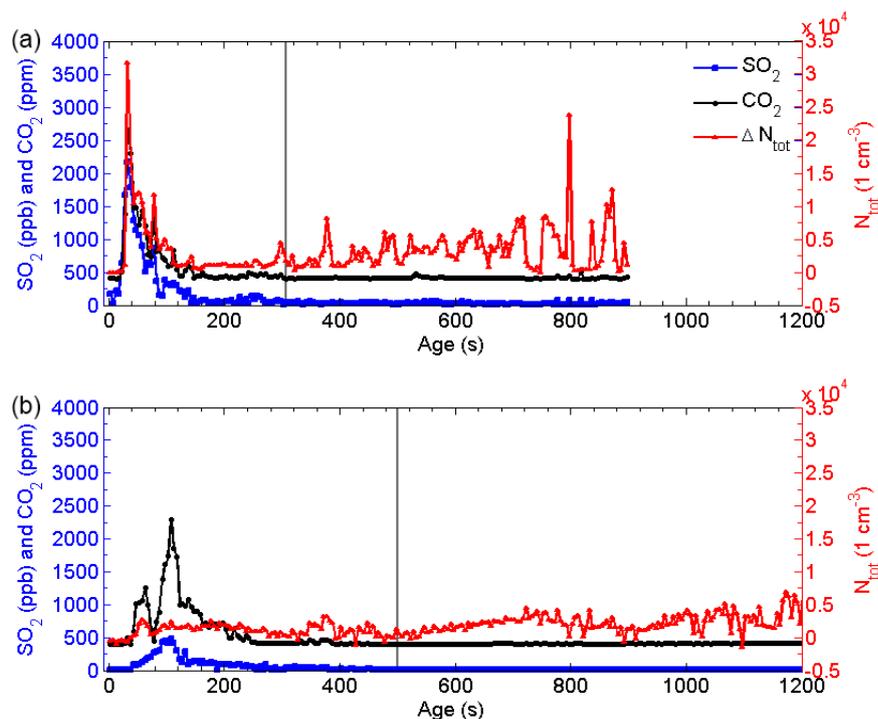
Größe	Einheit	DGD+FF off	DGD+FF on
CO_2	%	$9,92 \pm 2,2$	$10,3 \pm 0,96$
SO_2	ppbv	243000 ± 71300	55200 ± 14600
NO_x	ppmv	252 ± 74	258 ± 65
N_{tot}	cm^{-3}	$(1,8 \pm 0,2) \times 10^6$	420 ± 640
Staub	mg Nm^{-3}	188 ± 82	4 ± 1

Quelle: Mylläri et al. (2016)

In Abbildung 59 haben (Mylläri et al., 2016) jeweils für ausgeschaltete („FGD+FF off“, oben) und eingeschaltete („FGD+FF on“, unten) Rauchgasreinigung die vom Helikopter aus gemessenen Konzentrationen von CO₂, SO₂ und Partikelanzahl als Funktion des Alters der Abgasfahne dargestellt.

Die Rauchgasreinigung führt auch hier für SO₂ und Partikelanzahl zu deutlichen Reduktionen. CO₂ und SO₂ zeigen eine Verdünnung auf Hintergrundniveau innerhalb der ersten 200 bis 300 Sekunden. Auch die Partikelanzahl erreicht in dieser Zeitspanne das Hintergrundniveau. Nach ca. 400 Sekunden beginnt diese Größe jedoch wieder zuzunehmen. In der verdünnten und gealterten Abgasfahne fanden (Mylläri et al., 2016) Partikelanzahlkonzentrationen, die deutlich über dem Hintergrund lagen und um mehrere Größenordnungen höher waren, als durch die gemessenen primären Partikelemissionen erklärbar ist.

Abbildung 59: Helikoptermessungen der Konzentrationen von SO₂ (ppb, blaue Linien) und CO₂ (ppm, schwarze Linien), linke Achsen, sowie Partikelanzahl (gesamt, 1/cm³, rote Linien), rechten Achsen, jeweils in Abhängigkeit vom Alter der Abgasfahne



Anmerkung: Oben: FGD+FF off, unten: FGD+FF on; Die grauen vertikalen Linien markieren jeweils eine Entfernung vom Schornstein von 2 km. Bei den dargestellten Ergebnissen handelt es sich um 5-s-Medianwerte. Bildquelle: Mylläri et al. (2016)

Mit einem Gauß'schen Plume-Modell konnten (Mylläri et al., 2016) auch die gemessene hohe Nukleationsrate nicht erklären. Als möglichen Grund dafür gaben sie an, dass im Modell aufgrund einer Überschätzung der Stickstoffoxide die OH-Radikalkonzentration unterschätzt wird, was zu einer Unterschätzung der Schwefelsäure-Konzentration und damit der Nukleationsrate führt. Um im Modell eine mit den Messungen kompatible Nukleationsrate zu erzielen, müsste die Schwefelsäure-Konzentration um einen Faktor zwischen fünf und zehn erhöht werden. Für wahrscheinlicher halten (Mylläri et al., 2016) daher, dass im Abgas SO₃, schwer flüchtige Kohlenwasserstoffe oder weitere Komponenten enthalten sind, die vom Modell nicht berücksichtigt werden und die Partikelneubildung begünstigen.

Shen et al., 2022

In China kommt es immer wieder zu Feinstaub-Episoden, während derer die PM_{2.5}-Konzentrationen extrem hohe Werte annehmen. Es wird vermutet, dass die Emissionen von Kohlekraftwerken, und insbesondere sekundäre Partikelbildung unter ungünstigen Bedingungen in den Abgasfahnen von Kraftwerken, für solche Episoden verantwortlich sind.

(Shen et al., 2022) untersuchten mit Hilfe von Modellierungen eine extreme PM_{2.5}-Episode, die sich vom 11. bis zum 14. Januar 2019 über dem Norden Chinas ereignete. Für die Auswertung verwendeten sie Messungen eines im Gebiet der Episode liegenden Forschungslabors, von dessen Dach Einlässe für Probennahmen direkt zu Messinstrumenten für Spurengase und Partikel führen. Weiterhin griffen sie auf stündliche PM_{2.5}-Messwerte des chinesischen Luftmessnetzes zurück. Für die Kraftwerksemissionen verwendeten sie die Ergebnisse von Drohnenmessungen in Abgasfahnen von Kraftwerken, die im Dezember 2017 durchgeführt worden waren.

Zur Modellierung setzten (Shen et al., 2022) das Modell CMAQ (Community Multiscale Air Quality) in der Version v5.2 ein. Mit diesem Modell konnten sie die gemessenen PM_{2.5}-Konzentrationen im Januar 2019 reproduzieren, nicht jedoch die hohen Werte während der Episode.

Um die Episode modellieren zu können, ergänzten (Shen et al., 2022) die in CMAQ enthaltene Partikeldynamik um einen neuen Mechanismus, den sie „in-fresh-stack-plume non-precipitation-cloud processing of aerosols“ nannten. Dieser Mechanismus beinhaltet heterogene Reaktionen in Wolkentröpfchen: Bei hoher Luftfeuchte, niedrigen Temperaturen und wenig Wind können sich in der Abgasfahne aus dem dort vorhandenen Wasser Wolken mit einer hohen Anzahl sehr kleiner Wolkentröpfchen bilden, die zu klein sind, um abzuregnen. In diesen Tröpfchen können sich wasserlösliche gasförmige Luftschadstoffe aus dem Rauchgas lösen und chemisch weiter prozessiert werden. In der flüssigen Phase können chemische Reaktionen um mehrere Größenordnungen schneller ablaufen als in der Gasphase, so dass die Oxidation von Aerosol-Vorläufern, die in der Gasphase auf Zeitskalen von Stunden bis Tagen abläuft, innerhalb weniger Minuten stattfinden kann. Wenn später bei geringerer Luftfeuchte das Wasser verdunstet, bleiben die prozessierten Abgase als festes oder semi-volatiles PM_{2.5} in der Luft und werden weiter transportiert.

Junkermann et al., 2016, Junkermann & Hacker, 2018, Junkermann & Hacker, 2022

Junkermann et al. führten Messflüge mit Kleinflugzeugen und Ultraleichtflugzeugen in vielen Teilen der Erde aus, in Europa z.B. über borealem Wald in Finnland, über dem ländlichen und industrialisierten Deutschland, über Irland, Großbritannien, Südfrankreich, Norditalien und auch ganz im Süden Europas, über den Inseln Korsika, Malta und Lampedusa. Außerhalb Europas führten sie Messflüge in Mexiko, Kenia, China (Innere Mongolei) und über großen Teilen Australiens von Westaustralien bis Nord-Queensland durch. Die Ergebnisse haben sie in verschiedenen Journalen veröffentlicht, siehe unter anderem (Junkermann et al., 2016), (Junkermann & Hacker, 2018), (Junkermann & Hacker, 2022).

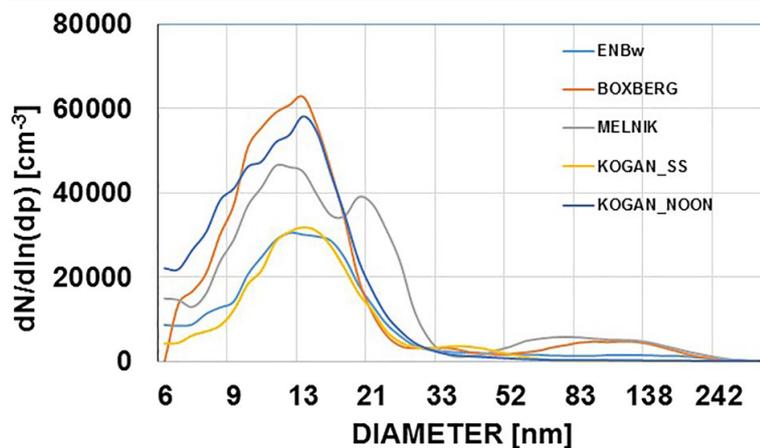
Bei den meisten Flügen wurden neben der Messung meteorologischer Parameter und einiger Spurengase auch Partikelmessungen durchgeführt, unter anderem wurde typischerweise PN (gesamt) mittels CPC (condensational particle counter) gemessen sowie Größenverteilungen im Bereich von $D = 4,5$ bis 350 nm mittels SMPS.

Alle Flüge wurden im Bereich unter 3000 m über Meereshöhe durchgeführt, dort kann nach Sicht geflogen werden. Typische Flughöhen lagen bei 500 m über Grund. Die Anzeigen der PN-Messinstrumente waren während der Flüge sichtbar, so dass Junkermann et al. durch

Anpassung von Flugrichtung und -Höhe den Maxima von PN-Konzentrationen folgen konnten. Zusätzlich flogen sie Vertikal- und Horizontalschnitte durch identifizierte Abgasfahnen.

Junkermann et al. fanden bei allen Flügen, selbst in entlegenen Gebieten wie über Australien und der inneren Mongolei, scharf lokalisierte Luftmassen mit überraschend hohen PN-Konzentrationen, in Flughöhe variierten die gemessenen PN-Konzentrationen innerhalb weniger km zwischen 800 \#/cm^3 und 80.000 \#/cm^3 . In Europa fanden sie Hintergrundkonzentrationen zwischen 1.500 \#/cm^3 und 5.000 \#/cm^3 , die gemessenen Höchstwerte lagen über 90.000 \#/cm^3 . Alle solchen Luftmassen mit hohen PN-Konzentrationen konnten Junkermann et al. mit Hilfe von Rückwärtstrajektorien als Abgasfahnen von Kraftwerken oder von großen Schiffen identifizieren. Stets fanden Junkermann eine ausgeprägte Aitken-Mode mit einem von Ort und Tageszeit im Wesentlichen unabhängigen mittleren Radius von ca. 10 nm, siehe Abbildung 60.

Abbildung 60: Aerosolgrößenverteilungen gemessen ca. 1 Stunde in Windrichtung von Kohlekraftwerken)

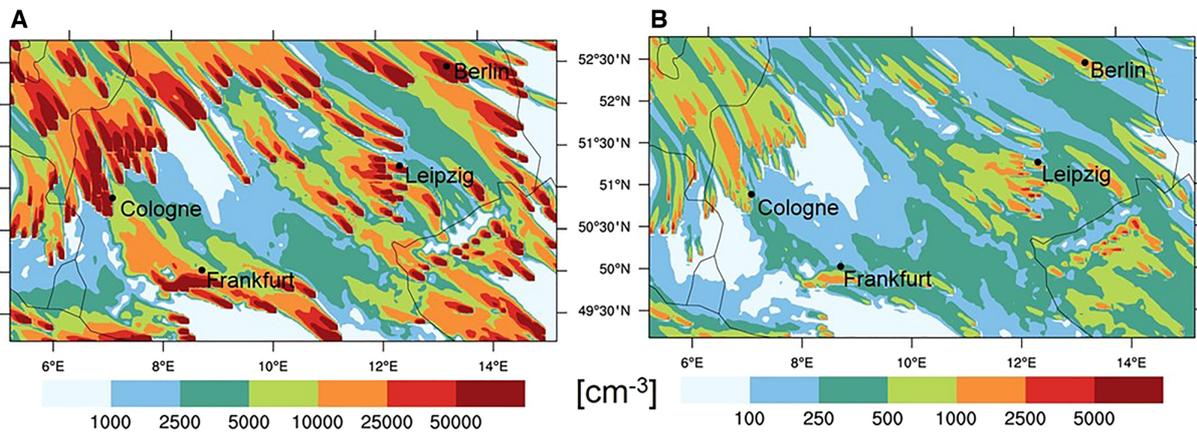


Anmerkung: Hellblau: ENBw, Karlsruhe, Juli 2007; Orange: Boxberg, Ostdeutschland, Juni 2014, beide innerhalb einer gut gemischten planetaren Grenzschicht in Höhe von 600 bis 800 m über Grund; Grau: Melnik, CZ, beobachtet am frühen Morgen über Ostdeutschland nach 130 km nächtlichem Transport in der unteren freien Troposphäre > 600 m über Grund, 10. Juni 2014, über einer starken Temperaturinversion bei ca. 550 m über Grund; Gelb: Kogan Creek, Queensland, Australien bei Sonnenuntergang (SS) und blau (Mittag, noon) am nächsten Tag 25./26.8.2012, beide innerhalb der gemischten planetaren Grenzschicht ca. 300 bis 500 m über Grund. Bildquelle: Junkermann & Hacker (2022)

Aus den Querschnittsflügen der Abgasfahnen, der Höhe der planetaren Grenzschicht sowie der Windgeschwindigkeit leiteten (Junkermann et al., 2016) Partikelemissionen für die Kraftwerke in Deutschland ab. Diese liegen deutlich höher als die im Rahmen von GAINS für Deutschland abgeschätzten UFP-Emissionen und um ca. einen Faktor zwei höher als die für Klimamodelle aktuell verwendeten Y2000- (Jahr 2000) AeroCom-Emissionen. (Junkermann et al., 2016) nennen die aus ihren Flügen abgeleiteten Emissionen primäre Kraftwerks-Partikelemissionen und führen die unerwartete Höhe auf den Einsatz von Methoden zur Rauchgasreinigung zurück, die weltweit seit den 1990er Jahren etabliert sind.

Mit dem Modell COSMO-ART führten sie Luftqualitätsmodellierungen über Deutschland durch, in Abbildung 61 ist eine Modellrechnung für südöstliche Winde dargestellt, im linken Bild unter Verwendung der aus den Messflügen abgeleiteten Emissionen, im rechten Bild unter Verwendung der Y2000-Emissionen. Durch die neuen Emissionen steigt die modellierte PN-Konzentration um mehr als eine Größenordnung.

Abbildung 61: Räumliche Verteilung von Aitken-Mode-Partikeln aus Emissionen von Verbrennungskraftwerken in Deutschland modelliert mit COSMO-ART modelliert unter Verwendung der Y2000-AeroCom-Emissionen (rechtes Bild) und unter Verwendung von aus den Messflügen über Deutschland abgeleiteten UFP-Emissionen (linkes Bild) für südöstliche Winde



Bildquelle: Junkermann & Hacker (2022)

Junkermann et al. vermuten weiterhin, dass es sich bei Partikelneubildungsevents (plötzlich auftretend, auch über entlegenen Regionen, bevorzugt im Frühjahr, häufig in „Bananenform“, s. zum Beispiel Abbildung 20, von Modellen noch nicht erklärbar) nicht immer um wirkliche Nukleationsevents handelt. Zumindest über entlegeneren Regionen und im Frühjahr bei noch nicht maximaler Sonneneinstrahlung sei die Radikalkonzentration nicht hoch genug, um Nukleation zu ermöglichen. Sie argumentieren, dass auf kurzer Zeitskala Luftpakete aus höheren Schichten in Bodennähe heruntergemischt werden. Die über der planetaren Grenzschicht quasi „konservierten“ primären Kraftwerkspartikel fangen in Bodennähe an zu wachsen, was zu den „Bananenformen“ führt. Dass diese erst seit den letzten Jahrzehnten beobachtet wird, spricht nach Junkermann et al. dafür, dass sie eine Folge der Rauchgasreinigung ist.

8.3 Biogene Quellen

Wälder und weitere von Vegetation bedeckte Flächen emittieren nicht nur bei Waldbränden, sondern auch durch das natürliche Pflanzenwachstum VOCs. Neben und in Kombination mit anthropogenen Emissionen tragen auch die BVOCs (biogene VOCs) zur Ozonbildung und zur SOA-Produktion bei.

Typische BVOCs sind Isopren (größter Anteil an den BVOC-Emissionen, Summenformel: C_5H_8) sowie Kombinationen aus mehreren Isopren-Einheiten wie Monoterpene (zwei Isopren-Einheiten) und Sesquiterpene (drei Isopren-Einheiten).

Für einen Überblick, in welchen Gebieten welche BVOC-Mengen auftreten, wird im Folgenden eine Veröffentlichung eines aktuellen globalen BVOC-Inventars vorgestellt. Weiterhin werden zwei Veröffentlichungen vorgestellt, in denen in Kombination aus Messungen und Modellrechnungen Nukleationsmechanismen biogener ELVOCs und ihr Beitrag zur Partikelneubildung untersucht werden.

Sindelarova et al., 2022

Im Rahmen von CAMS (Copernicus Atmosphere Monitoring Service) erstellten (Sindelarova et al., 2022) ein globales Emissionsinventar biogener VOC-Emissionen (BVOC), das 24 Spezies

umfasst, darunter Isopren, Monoterpene, Sesquiterpene, Methanol, Aceton und Ethen. Das Inventar beinhaltet jährliche Emissionssummen für die Jahre von 2000 bis 2019 in einer räumlichen horizontalen Auflösung von $0,5^\circ \times 0,5^\circ$ bzw. $0,25^\circ \times 0,25^\circ$. Weiterhin angegeben sind Monatsmittelwerte und monatsmittlere Tagesgänge.

Die biogenen Emissionen hängen einerseits von meteorologischen Parametern (insbesondere Temperatur und Sonneneinstrahlung, Wechsel der Jahreszeiten) und andererseits von Vegetationstyp ab. Im betrachteten Zeitraum von 2000 bis 2019 zeigen Satellitendaten teilweise deutliche Rückgänge der Vegetationsbedeckung. Auch die vorhandenen Baumarten haben einen großen Einfluss auf die BVOC-Emissionen.

Um die aus den dafür verwendeten Eingangsdaten resultierenden Unsicherheiten abzuschätzen, erstellten (Sindelarova et al., 2022) drei Inventare (CAM5-GLOB-BIO.v3.1, CAM5-GLOB-BIOv3.0, CAM5-GLOB-BIOv1.2), die unterschiedliche Eingangsdaten verwenden hinsichtlich

- ▶ der meteorologischen Treiber (ERA interim bzw. ERA5 aus dem Copernicus Projekt),
- ▶ der Landnutzungsdaten (CLM4, Community Land Model, bzw. ESA-CCI, Climate Change Initiative of the European Space Agency, abgeleitet aus Satellitendaten) sowie
- ▶ der Emissionspotenziale (Vegetationszusammensetzung und Berücksichtigung lokaler Emissionsfaktoren auf Basis von Messkampagnen).

In allen drei Inventaren hat Isopren den höchsten Anteil an den BVOC (im Mittel 64%), gefolgt von den Monoterpenen (im Mittel 13%) und Methanol (im Mittel 7%). Die Gesamtmenge, gemittelt über den Zeitraum von 2000 bis 2019, liegt in der Version CAM5-GLOB-BIO.v3.1 bei 591 Tg (C)/a (Terragramm Kohlenstoff pro Jahr), in der Version CAM5-GLOB-BIOv3.0 bei 424 Tg (C)/a und in der Version CAM5-GLOB-BIOv1.2 bei 531 Tg (C)/a.

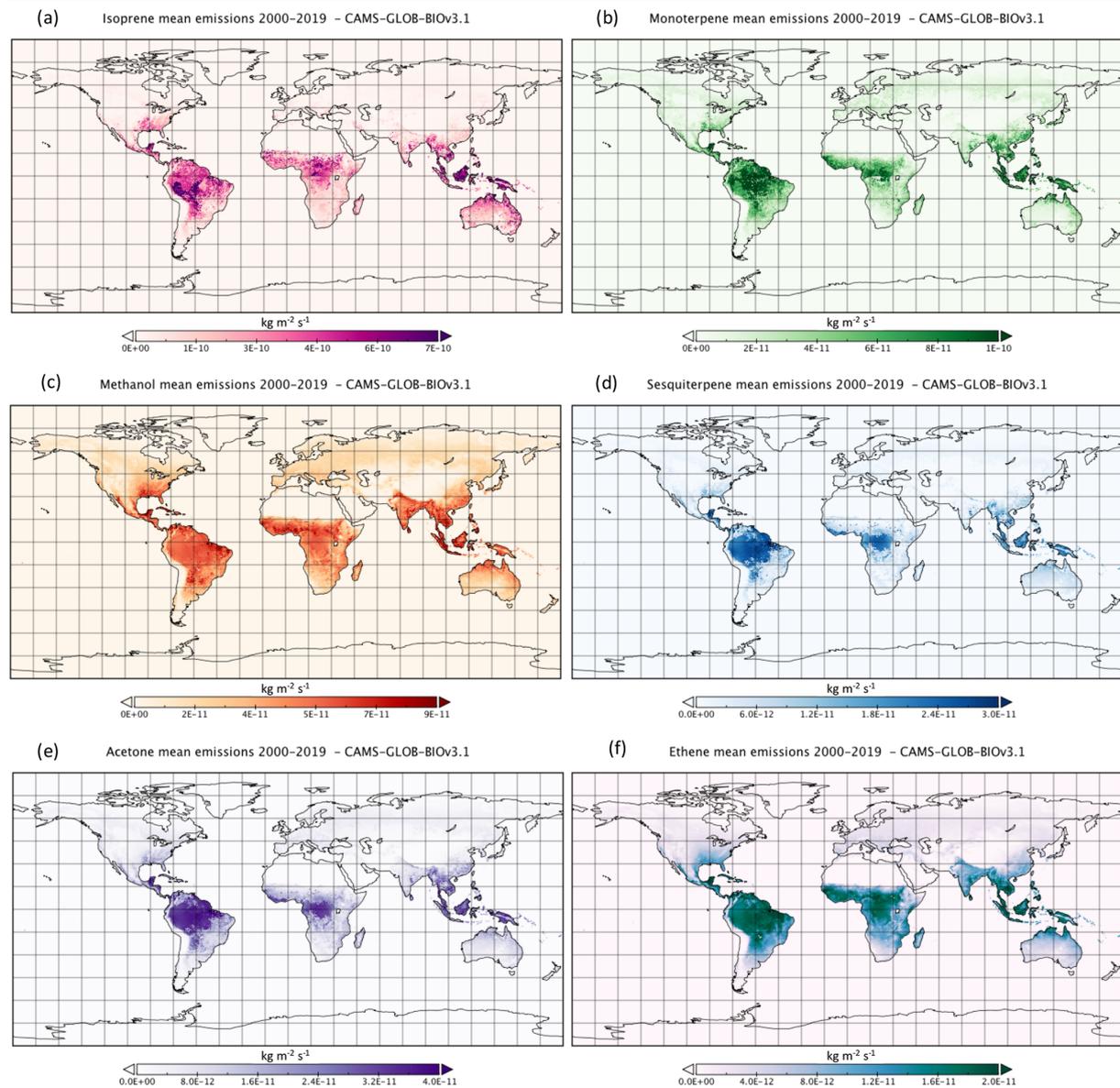
Der Unterschied zwischen Version 3.1 und 1.2 von 60 Tg (C)/a ist auf die unterschiedlichen meteorologischen Treiber zurückzuführen. Version 1.2 verwendet ERA-interim, das nicht in stündlicher Auflösung vorliegt, und verwendet interpolierte Werte für Temperatur und Strahlung, was zu einer Unterschätzung der Emissionen führen kann.

Größer ist der Unterschied zwischen Version 3.1 und 3.0 von über 160 Tg (C)/a. Version 3.0 verwendet den ESA-CCI-Datensatz zur Landbedeckung und bildet damit den Trend zwischen 2000 und 2019 am besten ab. Dadurch können jedoch nicht die für CLM4 aus lokalen Messungen abgeleiteten Emissionspotenziale verwendet werden. (Sindelarova et al., 2022) schätzen, dass für Isopren im betrachteten Zeitraum 10% der Unterschiede zwischen Version 3.0 und 3.1 auf die unterschiedlichen Emissionspotenziale und der Rest auf die geänderte Landbedeckung zurückzuführen sind.

Die Unterschiede zwischen den Datensätzen entsprechen nach (Sindelarova et al., 2022) den für biogene Inventare erwartbaren Unsicherheiten. Für die Verwendung in CTMs empfehlen (Sindelarova et al., 2022) den Datensatz, dessen meteorologischer Treiber dem des CTMs entspricht. Für die Untersuchung interannueller Trends empfehlen sie Version 3.0 und in allen übrigen Fällen Version 3.1.

In Abbildung 62 haben (Sindelarova et al., 2022) die mittlere räumliche Verteilung über die Jahre 2000 bis 2019 für die wichtigsten BVOCs räumlich dargestellt. Global finden die meisten biogenen Emissionen in den Tropen statt, im Amazonasgebiet, in Zentralafrika, Südostasien, Indonesien und im nördlichen Australien. Weiterhin gibt es signifikante BVOC-Emissionen im Südosten der USA, diese finden vorwiegend im Sommer statt. Monoterpene und Methanol werden außerdem in gemäßigten Breiten sowie über borealen Nadelwäldern emittiert.

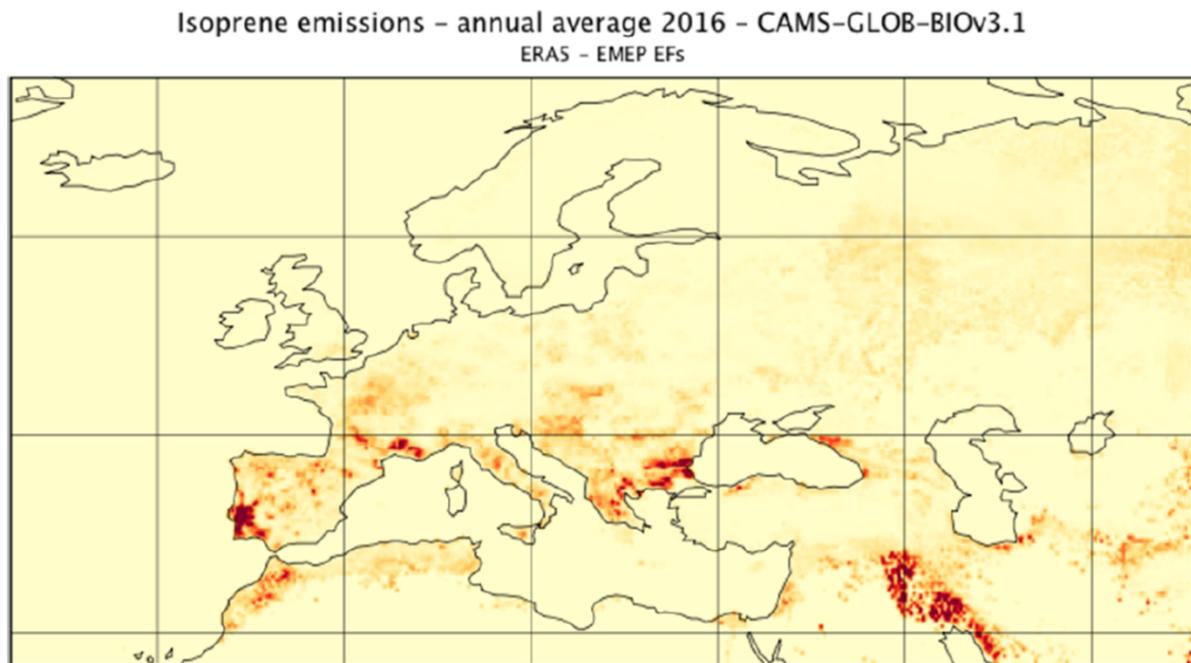
Abbildung 62: Räumliche Verteilung der über den Zeitraum 2000–2019 gemittelten Emissionen für (a) Isopren, (b) Summe der Monoterpene, (c) Methanol, (d) Summe der Sesquiterpene, (e) Aceton und (f) Ethen im CAMS-GLOB-BIOv3.1-Datensatz.



Bildquelle: Sindelarova et al. (2022)

In Abbildung 63 haben (Sindelarova et al., 2022) die Isopren-Emissionen 2016 über Europa nach Version CAMS-GLOB-BIO.v3.1 dargestellt. Auch hier ist zu erkennen, dass bei vorhandener Vegetationsbedeckung die Emissionen in Gebieten mit hohen Temperaturen und Sonneneinstrahlungen besonders hoch sind.

Abbildung 63: Isopren-Emissionen 2016 über Europa, Version CAMS-GLOB-BIO.v3.1



Bildquelle: Sindelarova et al. (2022)

Ehn et al., 2014

(Ehn et al., 2014) untersuchten mögliche Bildungswege von biogenem SOA aus gasförmigen biogenen VOC-Emissionen über frisch gebildete Nukleationsteilchen von wenigen Nanometern Größe bis zu klimarelevanten Wolkenkondensationskernen (Größe: ca. 100 nm).

(Ehn et al., 2014) analysierten dazu die Oxidation von α -Pinen, auf das fast 50% der globalen Monoterpen-Emissionen entfallen, in der Pflanzenkammer am Forschungszentrum Jülich. Mit einem Nitrat CI-APi-TOF (Chemical Ionization-Atmospheric Pressure interface-Time Of Flight Massenspektrometer) untersuchten sie die Oxidationsprodukte durch Ozonolyse und Reaktion mit dem OH-Radikal. Dabei fanden sie ELVOC (extremely low volatile organic carbons) als Monomere und Dimere. Die gefundenen ELVOC-Massenspektren konnten sie bei Messungen in einem Nadelwald im Süden Finnlands reproduzieren.

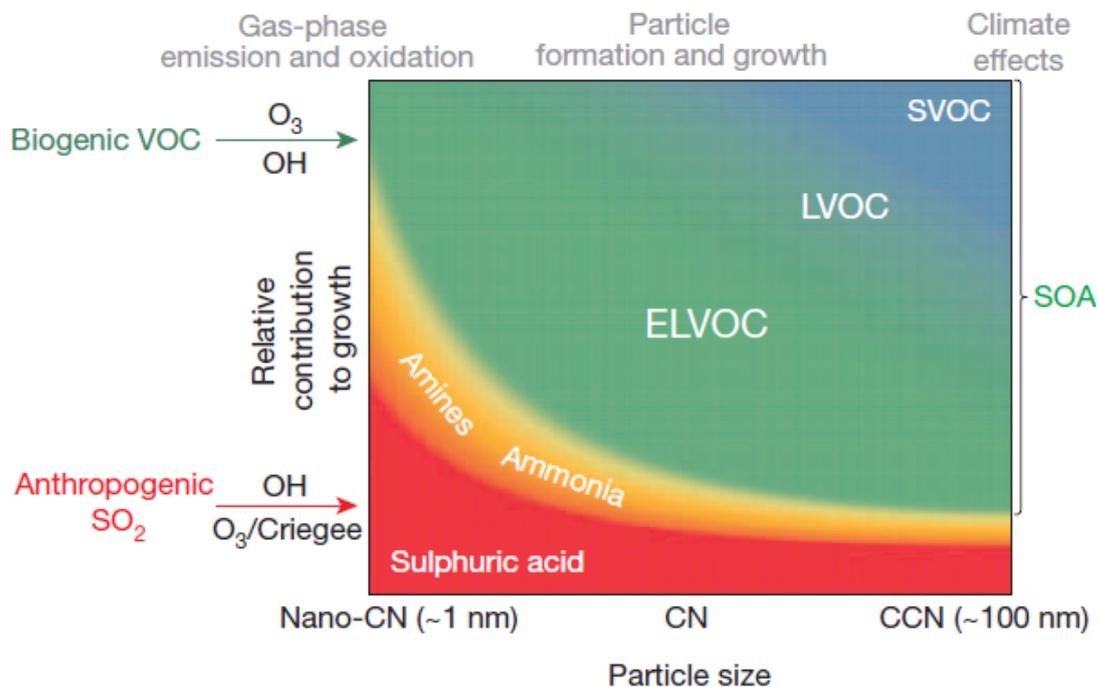
Die gefundenen ELVOCs kondensieren irreversibel auf vorhandene Oberflächen. Die in der Kammer gemessene SOA-Masse konnten (Ehn et al., 2014) fast vollständig durch den ELVOC-Verlust erklären. Aber auch bei sehr kleinen Partikeln fanden (Ehn et al., 2014) einen starken Einfluss der ELVOCs: Für die Partikelkonzentrationen der $< \sim 3$ nm fanden sie eine lineare Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration und eine quadratische Abhängigkeit von der ELVOC-Konzentration: Auch wenn Schwefelsäure bei der Nukleation eine wichtige Rolle spielt, ist bereits das erste Wachstum der sehr kleinen Partikel stärker von der Konzentration der ELVOCs beeinflusst. (Ehn et al., 2014) fanden auch, dass ELVOC-Dimere groß genug sind, um als Nukleationskerne in Frage zu kommen.

Bei höheren SOA-Konzentrationen fanden (Ehn et al., 2014) einen steigenden Beitrag von LVOCs (low volatile organic compounds) und SVOCs (semi-volatile organic compounds), die den immer noch vorhandenen Beitrag der ELVOCs maskieren.

(Ehn et al., 2014) leiten aus ihren Messungen einen Oxidationsmechanismus zur ELVOC-Bildung aus Monoterpenen mittels Ozonolyse und RO₂-Isomerisation ab, der in vorhandenen Reaktionsmechanismen in CTMs nicht vorhanden ist. Sie bezeichnen diesen als „missing link“ zwischen biogenen VOC-Emissionen und biogener SOA-Bildung.

In Abbildung 64 haben (Ehn et al., 2014) schematisch die Bedeutung von Vorläuferdämpfen für das Aerosolwachstum bei verschiedenen Größen in borealen Wäldern dargestellt. Nukleation (~1 nm) wird durch Schwefelsäure oder Basen wie Ammoniak dominiert, kann in abgelegenen Regionen jedoch auch durch ELVOC-Dimere stattfinden. Das der Nukleation folgende Wachstum ist im Wesentlichen durch Kondensation von ELVOCs dominiert, bei größeren Teilchen werden zunehmend auch LVOCs und SVOCs wichtig.

Abbildung 64: Die Bedeutung von Vorläuferdämpfen für das Aerosolwachstum bei verschiedenen Größen



Anmerkung: Die schematische Übersicht zeigt den Weg der Emissionen von flüchtigen Verbindungen über Bildung und Wachstum von Aerosolpartikeln bis hin zu ihren Klimaeffekten als Wolkenkondensationskernen (cloud condensation nuclei, CCN) (graue Markierungen oben). Die Ergebnisse von Ehn et al. (2014) legen nahe, dass ELVOCs für alle Partikelgrößen maßgeblich zum Wachstum durch Kondensation beitragen, angefangen bei neu gebildeten Partikeln (Nanokondensation, Nano-CN) bis hin zu Wolkenkondensationskernen (CCN). Die relativen Rollen verschiedener Dämpfe, beschrieben durch entsprechende Farben (H₂SO₄, rot; Basen, orange; organische Stoffe, verschiedene Grüntöne), variieren je nach Standort und vorherrschenden meteorologischen Bedingungen, aber diese Abbildung liefert eine Schätzung des durchschnittlichen Beitrags der wichtigsten Vorläuferdämpfe für das Partikelwachstum in borealen Waldumgebungen. Sowohl biogene VOCs (grüner Pfeil auf der vertikalen Achse) als auch anthropogene SO₂-Emissionen (roter Pfeil auf der vertikalen Achse) können Bildung und Wachstum auf klimarelevante Größen von Partikeln fördern. Bildquelle: Ehn et al. (2014)

Zhao et al., 2020

Messungen in der oberen Troposphäre im Bereich der Tropen zeigen ein großes Aerosol-Reservoir, das durch seine Wirkungen auf Wolkenbildung das Klima global beeinflusst. Partikelneubildung (new particle formation, NPF) kondensierbarer Dämpfe gilt weltweit als

größte Aerosolquelle, die zugrunde liegenden Prozesse sind jedoch nur unvollständig verstanden.

(Zhao et al., 2020) untersuchen Bildungsmechanismen für Aerosole in der oberen Troposphäre über einem Gebiet in der Amazonasregion, das möglichst wenig von anthropogen beeinflussten Luftmassen oder Waldbränden betroffen ist. Dazu glichen sie Modellrechnungen mit dem Modell WRF-CHEM für die Regenzeit und eine Trockenperiode des Jahres 2014 über dem Amazonasgebiet mit Flugzeugmessungen vor Ort ab. Die Messflüge wurden am 7. März 2014 mit dem Flugzeug „Gulfstream 1“ (G-1) des US-amerikanischen Energieministeriums sowie am 12. und 16. September 2014 mit dem deutschen Forschungsflugzeug HALO (high altitude and long range air craft) durchgeführt.

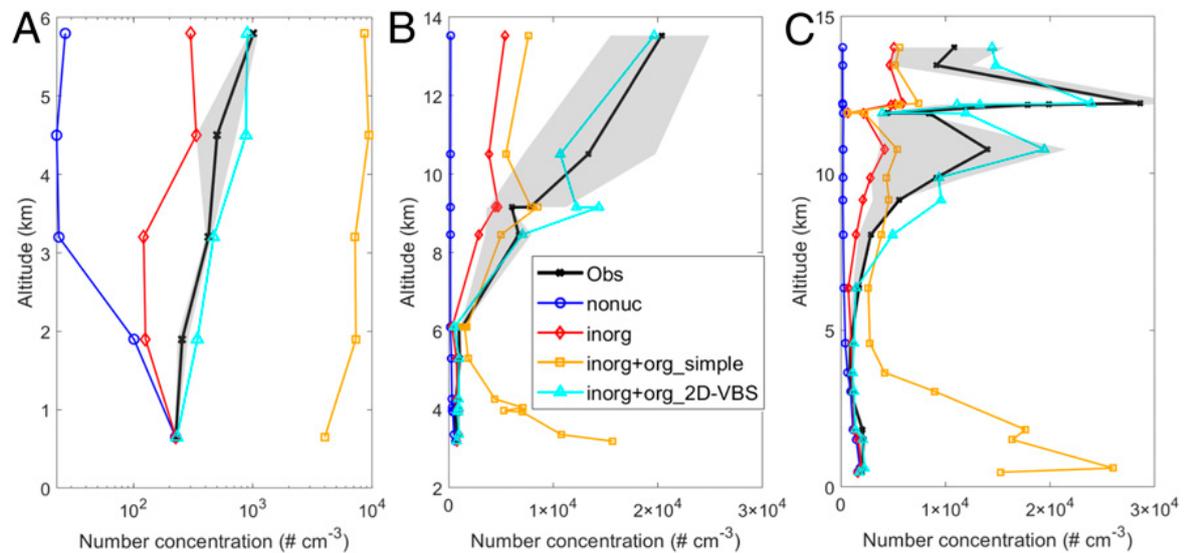
(Zhao et al., 2020) implementierten einen Radikal-2D-VBS (volatility basis set) Mechanismus in WRF-Chem. Bei diesem Mechanismus ist das zweidimensionale VBS (Dimension 1: Volatilität, Dimension 2: Sauerstoff-zu-Kohlenstoff-Verhältnis) um eine Peroxy-Radikal (RO₂) -Chemie erweitert. Dies ermöglicht die explizite Modellierung von Auto-Oxidation and Dimerisation, die Schlüsselprozesse bei der Bildung von ULVOCs (ultra low volatile organic carbons) und ELVOCs (extremely low volatile organic carbons). Die Gasphasenchemie der Monoterpene in WRF-Chem erweiterten Zhao et al. (2020) entsprechend. Monoterpene haben den größten Anteil an den biogenen VOC-Emissionen. Die Parameter für den Radikal-2D-VBS Mechanismus wurden aus Labormessungen abgeleitet. Zusätzlich erweiterten Zhao et al. (2020) den Bereich der Aerosol-Größenklassen in WRF-Chem auf 20 Bins im Bereich von 1 nm bis 10 µm.

In Abbildung 65 haben (Zhao et al., 2020) verschiedene simulierte mittlere PN-Höhenprofile (farbige Kurven) mit den drei von G-1 und HALO gemessenen PN-Höhenprofilen (schwarze Kurven) vergleichend dargestellt. Um den Einfluss der verschiedenen Aerosol-Bildungsmechanismen im Modell zu verdeutlichen, haben sie neben den vollständigen Modellrechnungen (anorganische Nukleation, organische Nukleation, Radikal-2D-VBS, dargestellt als türkise Kurven inorg+org_2D-VBS) weitere Modellrechnungen durchgeführt: Die gelben Kurven (inorg+org_simple) zeigen Rechnungen mit anorganischer und organischer Nukleation, statt des Radikal-2D-VBS ist jedoch die einfachere Annahme implementiert, dass ein fester Anteil der Oxidationsprodukte der Monoterpene zur NFP beiträgt. Die roten Kurven (inorg) zeigen Modellrechnungen mit ausschließlich anorganischer Nukleation, die blauen Kurven Rechnungen ganz ohne Nukleation.

Ohne Nukleation nimmt die modellierte PN-Konzentration mit zunehmender Höhe schnell auf Werte nahezu Null ab. Auch mit nur anorganischer Nukleation unterschätzt das Modell die Messungen deutlich. Mit anorganischer und vereinfachter organischer Nukleation wird PN in Bodennähe über- und in der oberen Troposphäre unterschätzt. Erst mit der Implementierung des 2D-VBS können Zhao et al. (2020) die gemessenen Profile mit dem Modell reproduzieren.

Die organische Partikelbildung wird ausgelöst durch Nukleation von ULVOCs und ELVOCs, die durch Auto-Oxidation und Dimerisation von Monoterpenen entstehen, die den größten Anteil an den biogenen VOCs haben. Die Temperaturabhängigkeit der zugrunde liegenden Prozesse, die zum Teil gegenläufig ist, spielt nach (Zhao et al., 2020) dabei eine wichtige Rolle: Einerseits verschiebt sich bei sinkenden Temperaturen das Sauerstoff-zu-Kohlenstoff-Verhältnis der atmosphärischen Oxidationsprodukte der Monoterpene, was zu geringeren U/ELVOC-Anteilen an den NMOG führt. Andererseits sinkt bei niedrigeren Temperaturen generell die Volatilität, was Substanzen in großer Höhe in die Klasse der ELVOCs bringt, die dies in Bodennähe nicht wären. Weiterhin erhöhen niedrige Temperaturen die Stabilität neu gebildeter Cluster und damit deren Überlebenswahrscheinlichkeit als Partikel. Insgesamt führt dies zu deutlich höheren NPF-Raten in der oberen Troposphäre.

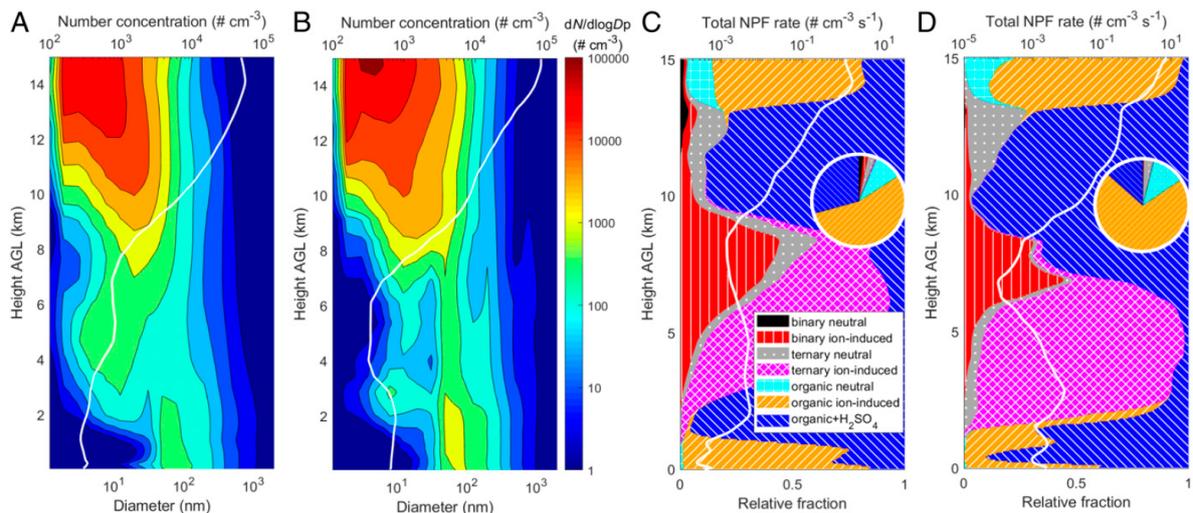
Abbildung 65: Vergleich der simulierten vertikalen Profile der Aerosolanzahlkonzentration mit Flugzeugmessungen



Anmerkung: (A) Vergleich mit G-1-Messungen am 7. März 2014. Sowohl Simulationen als auch Beobachtungen beziehen sich auf Partikel mit Durchmessern über 3 nm. (B) und (C) Vergleich mit HALO-Messungen (B) am 12. September und (C) am 16. September. Sowohl Simulationen als auch Beobachtungen beziehen sich in Bodennähe auf Partikel, die größer sind als 10 nm, und 20 nm über einer Höhe von 13,8 km über Grund, mit einem fließenden Übergang zwischen den beiden Höhen. Der Unterschied in den Cut-off-Durchmessern zwischen G-1- und HALO-Messungen liegt an den auf den Flugzeugen vorhandenen Messinstrumenten. Die Linien stellen mittlere Konzentrationen innerhalb jedes vertikalen Abschnitts dar, die schattierten Bereiche entsprechen dem 25. bis 75. Perzentil der Messwerte. Alle PN-Konzentrationen wurden auf Standardbedingungen normiert. Bildquelle: Zhao et al. (2020)

In Abbildung 66 (A, B) haben (Zhao et al., 2020) die mittlere modellierte Größenverteilung (Modellrechnung inorg+org_2D-VBS) als Funktion der Höhe über Grund während der Regenzeit (A) und der Trockenperiode (B) dargestellt, die weißen Linien stellen PN gesamt dar. Gemittelt haben sie dabei über einen Bereich aus ihrem Modellgebiet mit sauberer Luft, der wenig von anthropogen oder durch Waldbrände beeinflussten Luftmassen geprägt ist. Es ist eine deutliche Zunahme insbesondere der kleinen Partikel mit der Höhe zu erkennen.

Abbildung 66: Mittlere modellierte Größenverteilungen der Aerosolanzahl und Partikelbildungsrate (new particle formation rate, NPF rate) als Funktion der Höhe über Grund (above ground level, AGL)



Anmerkung: (A und B): Mittlere Größenverteilung über Bereichen relativ sauberer Luft im Modellgebiet (A) während der Regenzeit und (B) während Trockenzeitperioden. Die weiße Linie stellt die Gesamtzahlkonzentration von Partikeln mit einem Durchmesser von mehr als 3 nm dar. Partikelanzahl und Größenverteilung sind auf Standardbedingungen normalisiert. (C und D): GesamtnPF-Rate bei einem Durchmesser von 1,7 nm (weiße Linie, logarithmische Skala) und relativer Beitrag von sieben verschiedenen NPF-Pfaden (farbige Konturen), gemittelt über relativ saubere Bereiche während der (C) Regenzeit und (D) Trockenzeit. Inlets: Relative Beiträge zu den gesamten NPF-Raten der Säule. Bildquelle: Zhao et al. (2020)

Im Modell werden insgesamt sieben Prozesse zur Partikelbildung berücksichtigt. In Abbildung 66 (C, D) haben (Zhao et al., 2020) die daraus resultierende NPF-Rate (weiße Linie, logarithmisch) sowie die Beiträge der einzelnen Prozesse zur NPF-Rate als Funktion der Höhe über Grund dargestellt (C: Regenzeit, D: Trockenperiode).

Oberhalb einer Höhe von 13 km über Grund dominiert nach (Zhao et al., 2020) die rein organische Nukleation, der Ionen-induzierte Pfad trägt zwischen 60% und 80%, der neutrale Pfad zwischen 10% und 20% bei. Mit abnehmender Höhe wird die Nukleation aus Schwefelsäure und organischen Verbindungen wichtiger und dominiert je nach Saison zwischen 9 km bzw. 7 km Höhe über Grund und 13 km Höhe über Grund. Darunter werden auch die anderen Prozesse wichtig. Da die Gesamtnukleationsraten mit weiter abnehmender Höhe stark abnehmen, werden die Nukleationsraten über die Säule insgesamt von diesen beiden Prozessen dominiert (dargestellt in den Inlets).

9 Literaturrecherche: Quellgruppenübergreifende Betrachtung

In diesem Kapitel, dem letzten Teil der Literaturrecherche, werden Veröffentlichungen vorgestellt, in denen nicht einzelne Quellgruppen im Fokus stehen, sondern quellgruppenübergreifend die Belastung der Luft durch Ultrafeinstaub betrachtet wird.

In Abschnitt 9.1 werden Veröffentlichungen zu langfristigen PN-Messungen zusammengefasst, in Abschnitt 9.2 geht es um die Beiträge der verschiedenen Quellgruppen zu UFP bzw. zu Feinstaub mit dem Schwerpunkt auf den organischen Anteilen.

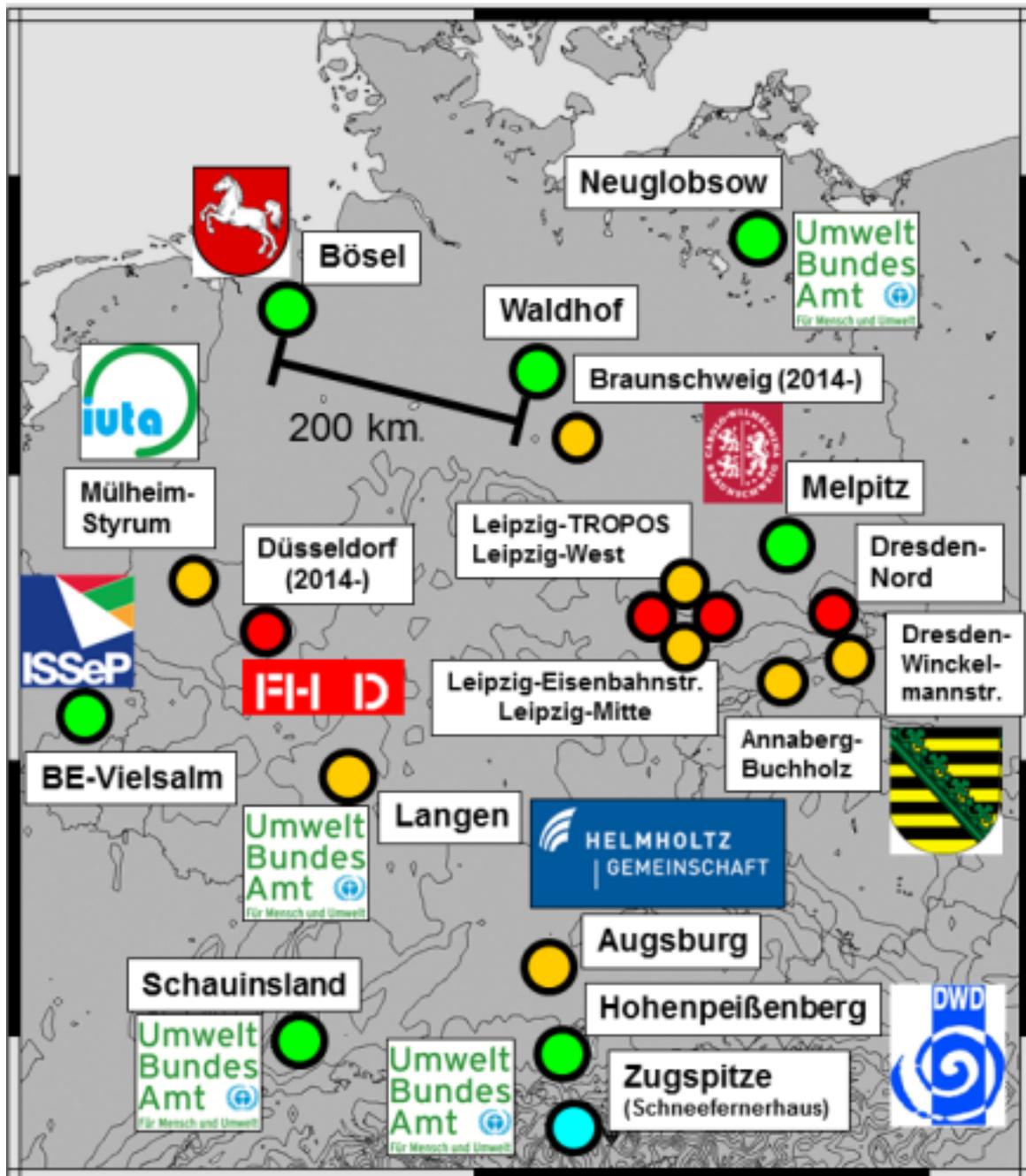
Emissionsinventare für klassische Luftschadstoffe enthalten typischerweise keine Emissionen für PN oder SOA-Vorläufer. Um die Beiträge der wichtigsten Quellgruppen emissionsseitig vergleichen zu können, werden in Abschnitt 9.3 die NMVOC-Emissionen nach Quellgruppen deutschlandweit und global verglichen.

9.1 Partikelanzahl-Konzentrationen

Wie bereits in den Grundlagen (Kapitel 5) beschrieben, ist der Beitrag von UFP zur luftgetragenen Partikelmasse gering, die Partikelanzahl wird jedoch von den sehr kleinen Teilchen im UFP-Bereich dominiert. Aufgrund der geringen Massen sind $PM_{0.1}$ -Messungen sehr aufwändig, PN-Messungen sind verglichen damit leichter und auch größen- und zeitaufgelöst durchführbar. Statt $PM_{0.1}$ -Konzentrationen werden für UFP daher weitaus häufiger PN-Konzentrationen als Surrogate angegeben.

Das weltweit umfangreichste Langzeit-Messnetz für PN gibt es in Deutschland: Das German Ultrafine Aerosol Network (GUAN) umfasst 20 Messstandorte, an denen Partikelgrößenverteilungen sowohl aller Teilchen (inklusive der flüchtigen Partikel), wie auch nur der festen Teilchen (die flüchtigen Partikel werden durch Erhitzen in einem Thermodenuder vor der Messung eliminiert) gemessen werden; zusätzlich werden eBC (equivalent Black Carbon) Messungen durchgeführt. Das Netzwerk wurde federführend von Wolfram Birmili während seiner Zeit am TROPOS-Institut aufgebaut. Die Standorte (nach Messorten kodiert) und die beteiligten Organisationen sind in Abbildung 67 in einer Karte dargestellt.

Abbildung 67: Beteiligte Partner und Messstandorte des GUAN-Netzwerks. Farbkodierung der Messorte: Alpen (hellblau), ländlicher Hintergrund (grün), städtischer Hintergrund (gelb), Verkehr (rot)



Bildquelle: <http://wiki.tropos.de/index.php/GUAN>, Zugriff: 03.08.2023

Sun et al., 2019 und 2020

(Sun et al., 2019) haben die stündlichen Messdaten von 17 Standorten, für die Zeitreihen seit dem Jahr 2009 vorliegen, ausgewertet. Dabei unterschieden sie fünf Stationskategorien

- ▶ straßennah (drei Stationen)
- ▶ städtischer Hintergrund (acht Stationen)

- ▶ regionaler Hintergrund (drei Stationen)
- ▶ Mittelgebirge (zwei Stationen)
- ▶ Hochgebirge (eine Station)

und drei Größenklassen

- ▶ $N_{[10-30]}$ i.W. frisch gebildete Nukleationsteilchen
- ▶ $N_{[30-200]}$ i.W. Teilchen aus unvollständiger Verbrennung, Dieselruß
- ▶ $N_{[200-800]}$ i.W. gealterte Teilchen aus dem Ferntransport

Für die PN-Konzentrationen nach Stationskategorie ergaben sich über den gesamten Messzeitraum die in Tabelle 9 ausgewiesenen Mittelwerte:

Tabelle 9: Mittelwerte 2009-2014 der Partikelanzahl-Konzentrationen an den 17 ausgewerteten GUAN-Standorten nach Stationskategorie, basierend auf stündlichen Werten

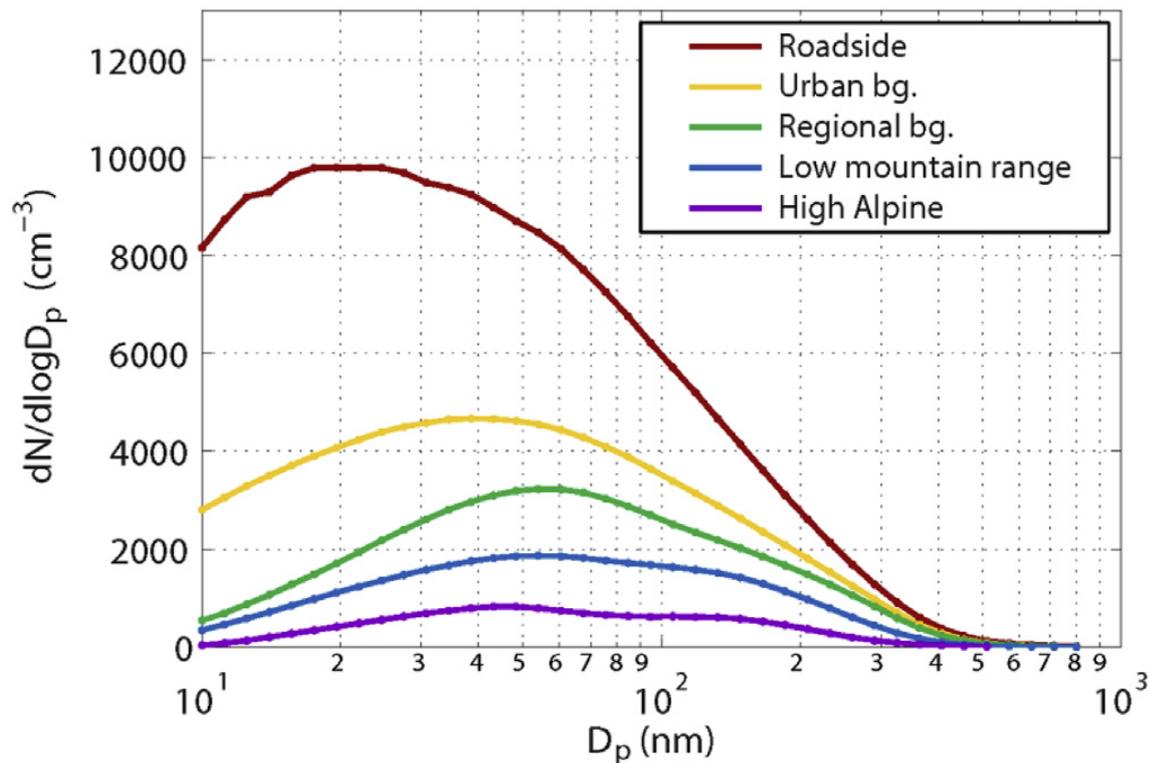
Stationskategorie	$N_{[20-800]}$ (cm^{-3})	$N_{[10-30]}$ (cm^{-3})	$N_{[30-200]}$ (cm^{-3})	$N_{[200-800]}$ (cm^{-3})
straßennah	8617	4993	6086	501
städtischer Hintergrund	4902	2434	3595	352
regionaler Hintergrund	3347	765	2443	311
Mittelgebirge	2000	474	1472	185
Hochgebirge	886	183	708	69

Datenquelle: Sun et al. (2019)

Es ist gut zu erkennen, dass die PN-Konzentrationen in allen Größenklassen mit zunehmendem Abstand von möglichen Quellen abnehmen. Für die Gesamtzahl ($N_{[20-800]}$) liegt fast ein Faktor 10 zwischen dem straßennah gemessenen Mittelwert (8617 cm^{-3}) und dem im Hochgebirge gemessenen Mittelwert (886 cm^{-3}).

In Abbildung 68 haben Sun et al. (2019) die Mediane 2009 bis 2014 der gemessenen Anzahl-Größenverteilungen für die fünf Stationskategorien dargestellt. Auch hier wird die Abnahme der Konzentrationen mit zunehmendem Abstand von der Quelle deutlich. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Teilchen mit fortschreitender Alterung größer werden: Das Maximum der Verteilungen bewegt sich mit zunehmendem Abstand von der Quelle in Richtung größerer dynamischer Durchmesser.

Abbildung 68: Median der gemessenen Anzahl-Größenverteilung für fünf Stationskategorien 2009 bis 2014 der 17 GUAN-Messtationen

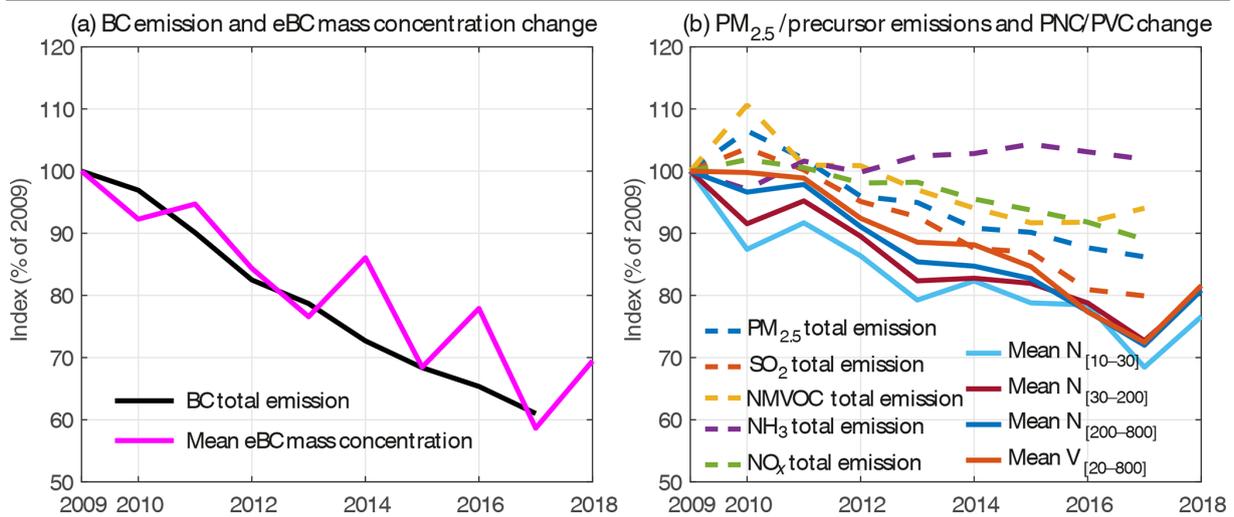


Bildquelle: Sun et al. (2019)

In einer weiteren Veröffentlichung untersuchten (Sun et al., 2020) den langjährigen Trend über 10 Jahre (2009 bis 2018) an den GUAN-Messtationen. In Abbildung 69 haben Sun et al. (2020) die mittleren Änderungen der gemessenen Konzentrationen an regionalen Hintergrundstationen und Bergstationen dargestellt, und zwar im linken Bild (a) für eBC und im rechten Bild (b) für die Partikel-Größenklassen $N_{[10-30]}$, $N_{[30-200]}$ und $N_{[200-800]}$. Statt der Änderung der Gesamtzahl wurde hier zusätzlich die Änderung der Partikel-Volumenkonzentration ($V_{[20-800]}$) dargestellt. Alle diese Größen zeigen einen deutlich fallenden Trend im Zeitbereich von 2009 bis 2018.

Zum Vergleich haben Sun et al. (2020) in Abbildung 69 im linken Bild die Änderungen BC-Emissionen und im rechten Bild die der $\text{PM}_{2.5}$ -Emissionen sowie der gasförmigen Vorläufersubstanzen SO_2 , NMVOC, NH_3 und NO_x eingetragen. Die Emissionen stammen aus der nationalen Emissionsberichtserstattung des UBA. Mit Ausnahme der NH_3 -Emissionen zeigen alle dargestellten Größen von 2009 bis 2018 signifikante Reduktionen.

Abbildung 69: Langzeit-Änderungsindex der gemessenen Parameter an regionalen Hintergrund- und Bergstationsstandorten und Gesamtemissionen in Deutschland



Anmerkung: (a) gemessene eBC (equivalent Black Carbon)-Massenkonzentration und BC-Emission; (b) gemessene Partikelanzahl-Konzentrationen verschiedener Größenklassen und Emission von PM_{2.5} sowie Emissionen der Vorläufersubstanzen SO₂, NMVOC, NH₃ und NO_x; Bildquelle: Sun et al. (2020)

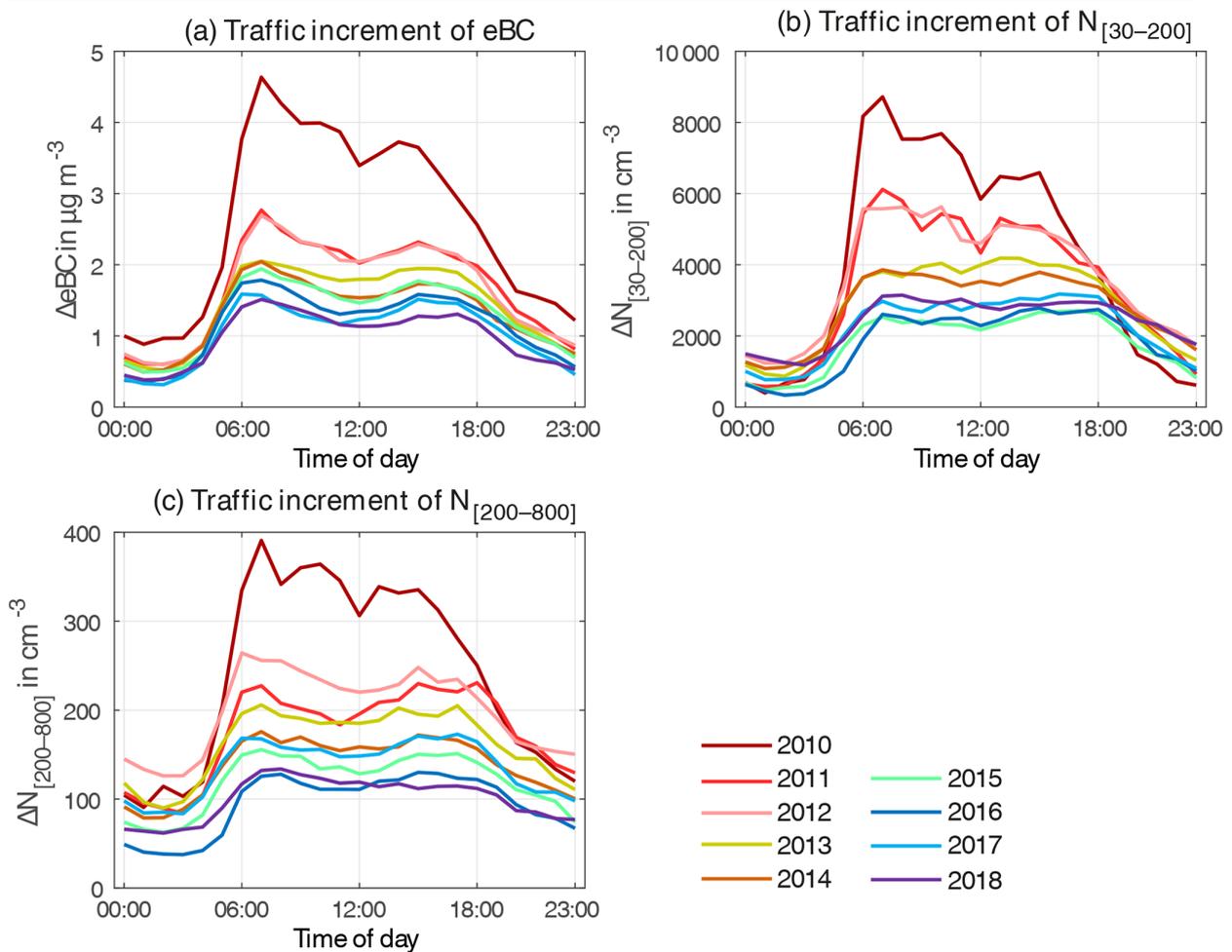
Die Trends der gemessenen eBC-Hintergrundkonzentrationen und der deutschlandweiten BC-Emissionen stimmen im betrachteten Zeitraum sehr gut überein. Bei den Partikelgrößen fallen die gemessenen Trends der Hintergrundkonzentrationen etwas stärker aus als die der Emissionen der Vorläufersubstanzen. Aufgrund von Nichtlinearitäten bei der sekundären Partikelbildung sind hier Abweichungen zu erwarten.

Die Reduktionstrends pro Jahr streuen stark zwischen den betrachteten Stationen und unterscheiden sich auch für die betrachteten Größenklassen. Neben den Einzeltrends geben Sun et al. (2020) auch Trends für das Gesamtgebiet an, berechnet nach Mann-Kendall. Diese liegen je nach Größenklasse zwischen -1,4%/a und -2,9%/a.

Sun et al. (2020) schreiben, dass die gemessenen eBC- und Partikelrends mit großer Wahrscheinlichkeit durch die Emissionsentwicklung verursacht sind und meteorologische Einflüsse nur eine untergeordnete Rolle spielen.

An verkehrsnahen Messstandorten sind Emissionstrends stärker durch lokale Maßnahmen beeinflusst als durch die bundesweite Entwicklung. Sun et al. (2020) haben dies am Beispiel von Leipzig gesondert untersucht. Dort gibt es im GUAN-Netzwerk sowohl eine Hintergrundstation wie auch eine verkehrsnahen Messstation, die Differenz der Messwerte haben Sun et al. (2020) als lokale Zusatzbelastung durch den Straßenverkehr interpretiert. Jahresmittlere Tagesgänge (2010 bis 2018) dieser verkehrsbedingten Zusatzbelastung für eBC, N_[30-200] sowie N_[200-800] sind in Abbildung 70 dargestellt.

Abbildung 70: Mittlere gemessene Tagesgänge der durch den Straßenverkehr bedingten lokalen Zusatzbelastung der eBC-Massenkonzentration (a) sowie für zwei Partikel-Größenklassen (b, c) 2010 bis 2018 in Leipzig



Bildquelle: Sun et al. (2020)

Am 1. März 2011 wurde in Leipzig eine „Grüne Umweltzone“ eingeführt. Sowohl die straßenverkehrsbedingten Zusatzbelastungen von eBC wie auch die von $N_{[30-200]}$ und $N_{[200-800]}$ zeigen in Abbildung 70 deutliche Rückgänge von zwischen 2010 und 2011, tagsüber traten Reduktionen bis zu 40% auf. In den Folgejahren nehmen diese Größen langsamer ab, nach Sun et al. (2020) ist der Hauptgrund dafür die Reduktion der deutschlandweiten Emissionen.

Chen et al., 2020

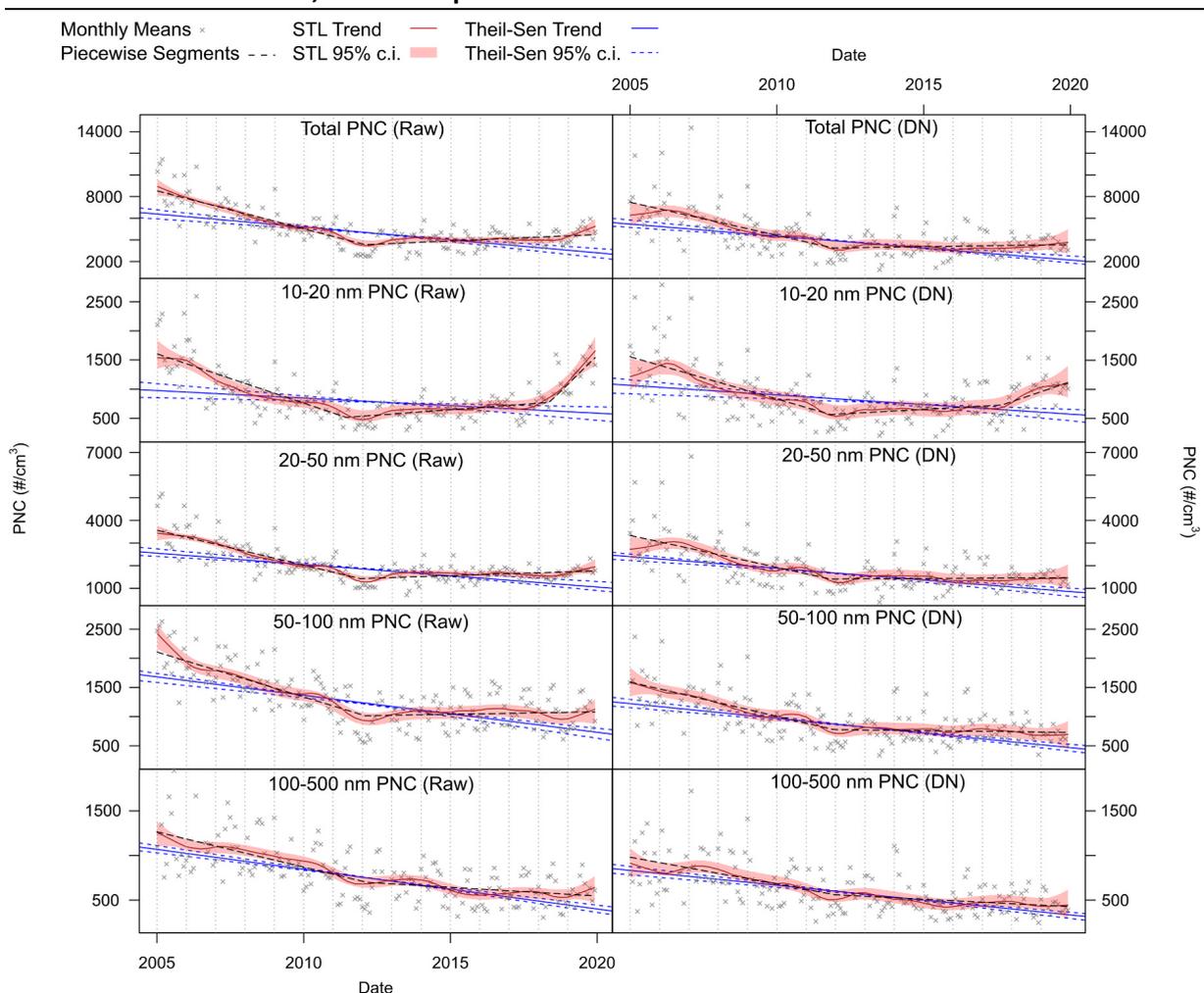
Auch Chen et al. (2022) untersuchten langjährige Trends gemessener PN-Konzentrationen. Sie werteten eine Zeitreihe stündlicher PN-Messungen von 2005 bis 2019 an einem Messplatz des Umweltministeriums des Staates New York in Rochester aus, einer Stadt mittlerer Größe im Nordosten der Vereinigten Staaten. Der Messplatz liegt in einem Wohngebiet, verschiedene größere Straßen und eine Eisenbahnstrecke befinden sich im Abstand von wenigen 100 m zum Messplatz. In Abstand von 15 km befindet sich ein Kohlekraftwerk, das im Jahr 2008 geschlossen wurde, im Abstand von 8,5 km befindet sich ein Blockheizkraftwerk, das im Jahr 2018 auf Gasbetrieb umgestellt wurde.

Die Monatsmittelwerte der gemessenen PN-Gesamtzahl liegen zwischen 2000 und 10000 #/cm³ und damit im Bereich zwischen städtischem Hintergrund und verkehrsnahen Stationen aus den GUAN-Messungen.

Chen et al. (2022) betrachteten neben der Gesamtzahl verschiedene Größenklassen (10-20nm, 20-50nm, 50-100nm, 100-500nm), der Größenbereich 10-20nm entspricht den frischen Nukleationsteilchen.

Um Trends meteorologischer Größen (insbesondere Windgeschwindigkeit und Höhe der atmosphärischen Grenzschicht) im Betrachtungszeitraum zu berücksichtigen, führten Chen et al. (2022) eine Dispersions-Normalisierung (DN) durch. Sowohl für die Rohdaten wie auch für die DN-Daten berechneten Chen et al. (2022) Trends für die verschiedenen Größenklassen nach unterschiedlichen statistischen Ansätzen. Diese haben Chen et al. (2022) in Abbildung 71 dargestellt.

Abbildung 71: Monatlich gemittelte PNCs nach Größenklassen (graue Kreuze) und die entsprechenden Trendergebnisse nach verschiedenen statistischen Ansätzen. Links: Rohdaten, rechts: Dispersions-normalisierte PNCs



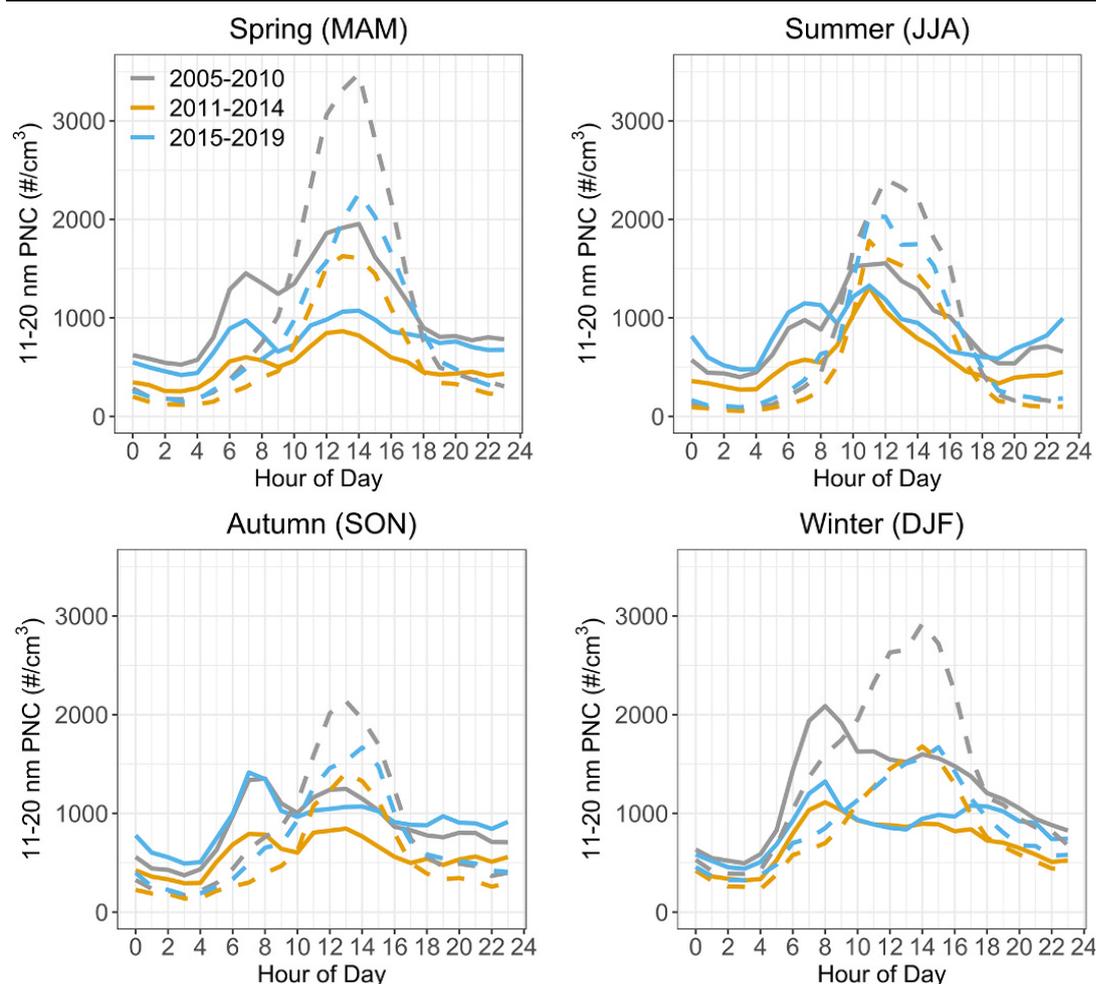
Bildquelle: Chen et al. (2022)

Sowohl für die Rohdaten (Raw) als auch für die disperse-normalisierten Daten (DN) finden Chen et al. (2022) für alle Größenklassen über den gesamten Zeitbereich signifikant negative Trends, für DN sind diese etwas schwächer. In Abbildung 71 ist jedoch auch erkennbar, dass diese negativen Gesamttrends durch die erste Hälfte des Betrachtungszeitraums verursacht

sind. Bei einer Einzelbetrachtung nur der zweiten Hälfte des Betrachtungszeitraums schwächt sich der abfallende Trend stark ab bzw. kommt es ab ca. 2018 zu Zunahmen. Diese sind am stärksten für die Nukleationsteilchen (10-20nm) ausgeprägt.

Um diesen Effekt näher zu untersuchen, haben Chen et al. (2022) für die Teilchenfraktion im Größenbereich von 10-20nm mittlere Tagesgänge gebildet, und zwar differenziert nach Jahreszeiten und gemittelt über die Zeitbereiche 2005-2010, 2011-2014 sowie 2015-2019. Diese Tagesgänge haben Chen et al. (2022) in Abbildung 72 dargestellt, durchgezogene Linien zeigen die Rohdaten, gestrichelte Linien die dispersionsnormalisierten Daten.

Abbildung 72: Tagesgänge der PNC (particle number count)-Konzentrationen der Größenklasse von 11–20 nm für verschiedene Jahreszeiten. Durchgezogene Linien stehen für die Rohdaten (unkorrigierte PNCs) und gestrichelte Linien für die dispersionsnormalisierten PNCs



Bildquelle: Chen et al. (2022)

An den mittleren Tagesgängen wird der Effekt der Dispersionsnormalisierung (DN) deutlich: Die Morgenspitze der Rohdaten wird in den DN-Daten deutlich reduziert, die Mittagsspitze deutlich vergrößert. Dies erklären Chen et al. (2022) damit, dass morgens die Höhe der planetaren Grenzschicht noch niedrig ist und erst im Laufe des Tages zunimmt. Durch die Normalisierung wird die morgendliche Konzentration auf ein größeres Volumen verdünnt und nimmt dadurch ab, während die mittägliche Konzentration durch Verteilung auf ein geringeres Volumen zunimmt.

Unabhängig von der Normalisierung zeigt sich auch an den jeweils über die Zeiträume 2005-2010, 2011-2014 und 2015-2019 gemittelten Tagesgängen, dass die Konzentration der Nukleationsteilchen zwischen dem ersten und dem zweiten Mittelungszeitraum in allen Jahreszeiten deutlich abnahm und zwischen dem zweiten und dem dritten Mittelungszeitraum wieder etwas schwächer zunahm.

Chen et al. (2022) erklären die Zunahmen der Konzentrationen der Nukleationsteilchen durch verschiedene und teils gegenläufige Effekte:

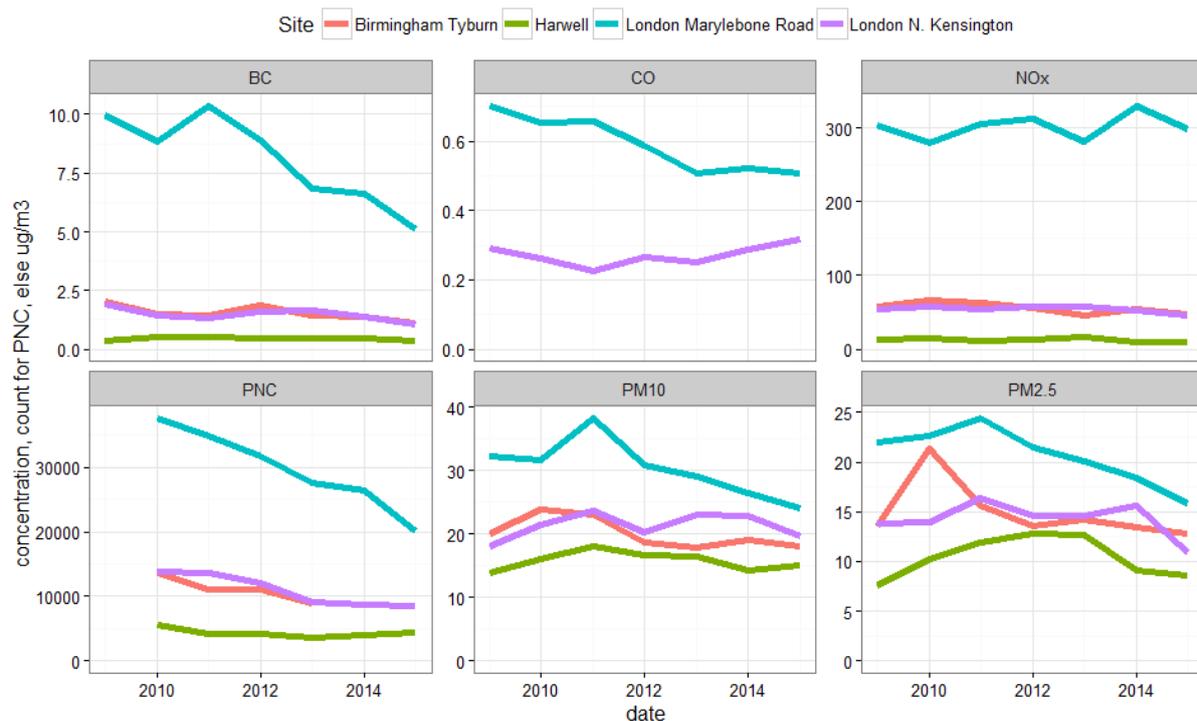
- ▶ Durch Maßnahmen zur Luftreinhaltung wurden sowohl primäre Partikelemissionen als auch Emissionen gasförmiger Vorläufersubstanzen gemindert.
- ▶ Durch die Reduktion der Konzentration der größeren Partikel in der Akkumulationsmode wurde der „condensational sink“ gemindert, d.h. Vorläufersubstanzen kondensierten weniger auf vorhandenen Teilchenoberflächen, so dass das Potenzial zur Partikelneubildung zunahm.
- ▶ Die NMVOC-Emissionen insgesamt gingen im Betrachtungszeitraum zurück. Die Zusammensetzung von Benzin änderte sich jedoch: Der Gehalt an karzinogenem Benzol wurde reduziert und durch weniger giftige IVOCs ersetzt. Diese tragen stärker zur Partikelbildung bei.

Insgesamt kann nach Chen et al. (2022) eine sauberere Atmosphäre zu verstärkter Partikelbildung beitragen.

DEFRA, 2018

Der Luftqualitätsreport des DEFRA (Department for Environment Food & Rural Affairs) enthält einen Teilbericht über UFP (DEFRA 2018) in Großbritannien, in diesem sind neben anderen Luftschadstoffen PN-Messungen für die Jahre 2010 bis 2015 für die Stationen Marylebone Road und Kensington in London sowie für jeweils eine Station in Birmingham und Harwell dargestellt. An der Marylebone Road, auch sonst für hohe Luftbelastung berüchtigt, lag der Jahresmittelwert 2010 bei deutlich über 30.000 #/cm³ und fiel dann bis 2015 auf 20.000 #/cm³ ab. Grund für die Reduktion ist die Umweltzone in London. In Birmingham und Kensington gab es in diesem Zeitraum eine Reduktion von Werten etwas über 10.000 #/cm³ auf etwas unter 10.000 #/cm³, in Harwell sind die Werte etwa halb so hoch, hier liegt keine so deutliche Reduktion vor. Mit Ausnahme der Marylebone Road sind die Werte vergleichbar mit straßennahen Messwerten aus GUAN.

Abbildung 73: Zeitreihen (2009-2015) verschiedener Luftschadstoffe an vier Messstellen in UK;



Bildquelle: DEFRA (2018)

9.2 Chemische Zusammensetzung und Verursacheranalysen für Feinstaub und UFP

Wie oben beschrieben ist die Partikelanzahl leichter messbar als die Masse im UFP-Größenbereich $PM_{0.1}$. Sie ist jedoch keine Erhaltungsgröße: Gerade kleine Teilchen können durch trockene Deposition, Koagulation oder Verdampfung schnell verschwinden bzw. durch Nukleation neu gebildet werden. Für PN-Verursacheranalysen ergibt sich aufgrund der schnellen Partikeldynamik eine grundsätzliche Schwierigkeit: In Quellnähe können einzelne Teilchen noch mehrheitlich der jeweiligen Quelle zugeordnet werden, es liegen im Wesentlichen „externe Mischungen“ verschiedener Teilchenarten vor. Mit zunehmender Alterung werden jedoch aus „externen Mischungen“ „interne Mischungen“: Durch Koagulation zweier Teilchen oder Kondensation von Material auf ein Teilchen, das zuvor von anderen Teilchen verdampft ist, lässt sich ein einzelnes Teilchen nicht mehr eindeutig einer Quelle zuordnen.

Verursacheranalysen beziehen sich daher i.d.R. auf die Masse.

Verursacheranalysen können zum einen auf Basis von Modellrechnungen durchgeführt werden. Dabei gehen die Gesamtmenge sowie die räumliche und zeitliche Verteilung der Emissionen als Quellen in das Modell ein. Ebenso wird angenommen, dass das Modell Transport, Senken und chemische Umwandlungen im Wesentlichen richtig abbildet. Grundsätzlich können hier zwei Ansätze unterschieden werden: Sensitivitätsanalysen und Quellzuordnungen. Bei Sensitivitätsanalysen werden die eingehenden Emissionen variiert und die daraus resultierende Variation der berechneten Konzentrationen bestimmt. Bei Quellzuordnungen werden den Elementen der Emissionen quellgruppenspezifische „Tags“ angeheftet, die keine Auswirkungen auf die chemischen oder physikalischen Eigenschaften haben. An den Modellergebnissen ist mit Hilfe der „Tags“ sichtbar, welche Quellgruppen wieviel zu den modellierten Konzentrationen

beitragen. Bei nichtlinearen Zusammenhängen zwischen Emissionen und Immissionen können beide Methoden zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen, die je nach Anwendungsfall beide ihre Berechtigung haben, wie (Clappier et al., 2017) gezeigt haben: Zur Abschätzung von Maßnahmenwirkungen eignen sich Sensitivitätsanalysen besser, zur Verursacheranalyse des Ist-Zustands sind Quellzuordnungen besser geeignet.

Weniger (potenziell unvollständiges) „Vorwissen“ ist erforderlich, wenn Verursacheranalysen auf Messungen aufbauen, und zwar mittels Messungen der chemischen Zusammensetzung der Aerosole, nach Möglichkeit zeitaufgelöst auch für die verschiedenen Inhaltsstoffe.

Die Zuordnung der Inhaltsstoffe zu Quellgruppen kann einerseits über quellgruppenspezifische chemische Tracer erfolgen (z.B. weist das Vorhandensein von Levoglucosan auf Biomasseverbrennung als Quelle hin). Auch die chemischen Profile bekannter Emissionsquellen können als Eingangsdaten verwendet werden. Unter der Annahme, dass diese Profile zwischen Quelle und Messpunkt erhalten bleiben, kann damit eine Quellzuordnung durchgeführt werden (Massenbilanzmodell).

Die statistische Auswertung der Zeitprofile gemessener Inhaltsstoffe z.B. mittels PMF (Positive Matrix Factorization) kommt zunächst ganz ohne „Vorwissen“ aus: Bei der PMF werden „Faktoren“ konstruiert, so dass mit möglichst wenigen möglichst unabhängigen Faktoren möglichst viel Varianz der Eingangsdaten erklärt werden kann. Die Interpretation dieser Faktoren, z.B. ihre Zuordnung zu möglichen Quellgruppen, erfolgt im Anschluss.

Zur chemischen Bestimmung von PM-Inhaltsstoffen muss zunächst eine hinreichend große Menge an Material gesammelt werden, z.B. auf Filtern. Das Sammeln kann differenziert nach Größenklassen erfolgen. Je feiner diese Differenzierung ist, desto länger muss jedoch gesammelt werden, was zu entsprechend größerer zeitlicher Auflösung führt. Im Rahmen der Recherche wurden keine auf Messdaten basierenden Verursacheranalysen für UFP (PM_{0.1}) gefunden, daher werden hier Verursacheranalysen für PM_{1.0} und PM_{2.5} vorgestellt. Eine ebenfalls vorgestellte Modellrechnung zeigt jedoch, dass sich die Beiträge verschiedener Quellgruppen zu PM_{2.5} und zu PM_{0.1} durchaus unterscheiden können.

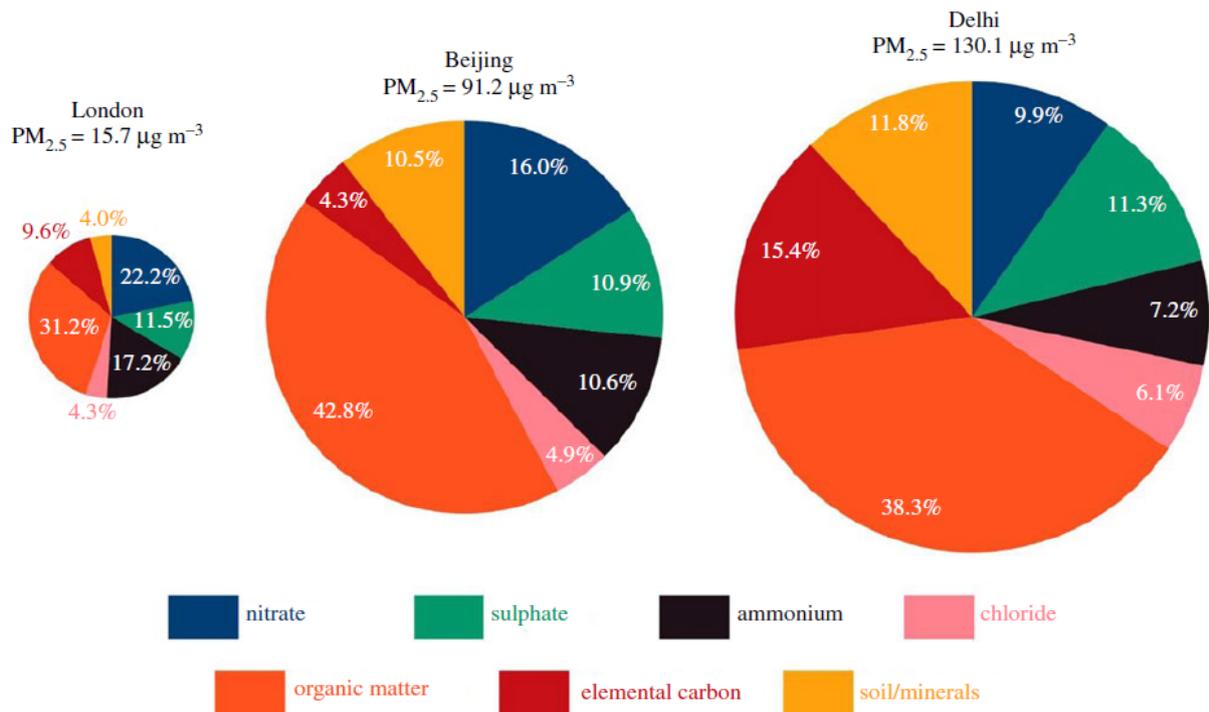
Harrison 2020

Harrison (2020) vergleicht in einem Übersichtsartikel die Zusammensetzung und die Beiträge verschiedener Quellgruppen zur PM_{2.5}-Luftbelastung im städtischen Hintergrund in London, Peking und Delhi. In Abbildung 74 vergleicht er die Gesamtkonzentrationen (Größe der Tortendiagramme) und die chemische Zusammensetzung in den drei Städten. Die Messungen wurden im Rahmen von Winter-Kampagnen durchgeführt, Jahresmittelwerte liegen überall etwas niedriger.

In Abbildung 74 wird sofort deutlich, dass die PM_{2.5}-Belastung in Peking (91 µg/m³) und Delhi (130 µg/m³) deutlich höher ist als in London (knapp 16 µg/m³): In Delhi ist die Konzentration um mehr als einen Faktor 8 höher als in London.

Trotz deutlicher Unterschiede bei Klima und Quellen ist die Struktur der Inhaltsstoffe erstaunlich ähnlich: Die größten Anteile liefern kohlenstoffhaltige Substanzen, unter denen wiederum organisches Material mehr beiträgt als elementarer Kohlenstoff. Wichtige Beiträge kommen weiterhin von anorganischen Ionen (Nitrat, Ammonium, Sulfat, Chlorid) sowie Erdkrustenelementen.

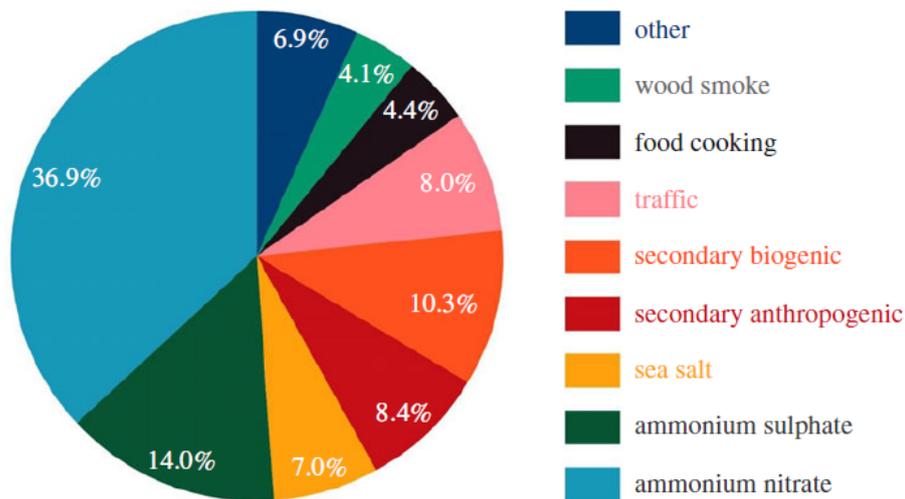
Abbildung 74: Zusammensetzung der wichtigsten chemischen Komponenten von PM_{2.5}, gesammelt während Winterkampagnen in London (North Kensington), Peking und Delhi



Bildquelle: Harrison (2020)

Für London (städtische Hintergrundstation: North Kensington) hat Harrison (2020) in Abbildung 75 eine Verursacheranalyse aus einem Massenbilanzmodell dargestellt. Dabei wurde unter der Annahme von Massenerhaltung und mit Hilfe bekannter Zusammensetzungen der Emissionen einzelner Quellgruppen aus den gemessenen Inhaltsstoffen von PM_{2.5} am Messplatz auf die Beiträge dieser Quellgruppen zum gemessenen PM_{2.5} geschlossen.

Abbildung 75: Quellbeiträge 2012 zu PM_{2.5} in North Kensington (%), abgeleitet aus einem chemischen Massenbilanzmodell



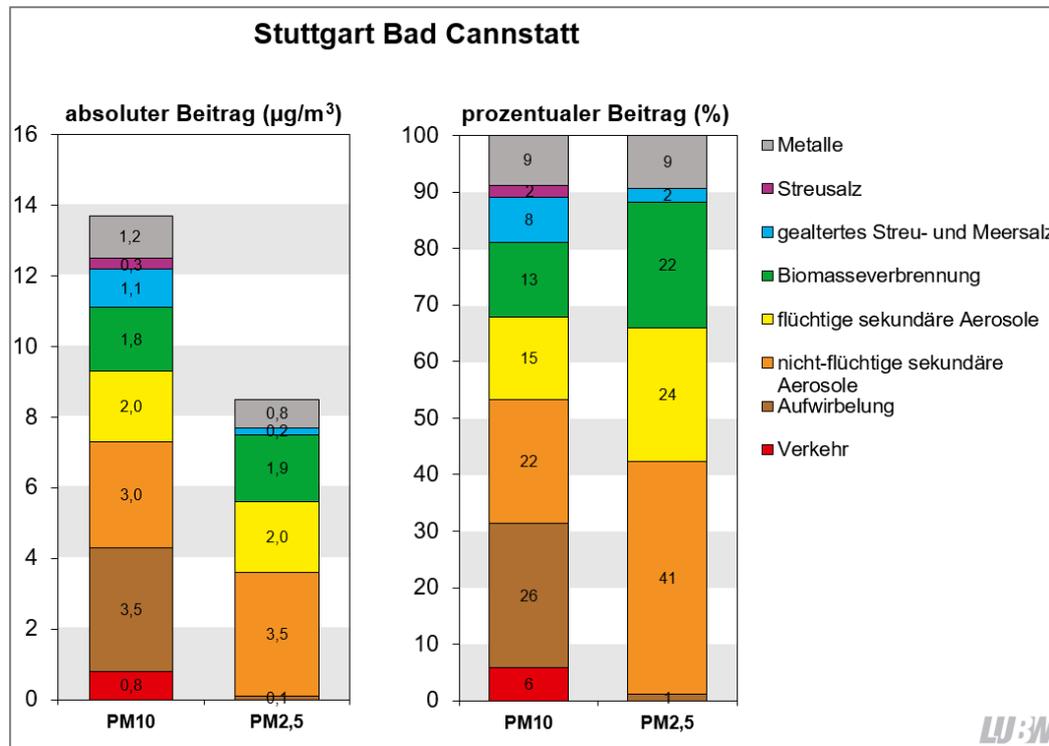
other = dust/soil (2.2%); coal (1.1%); vegetation (1.3%); natural gas (0.3%); unidentified (2.0%)

Bildquelle: Harrison (2020)

Die bei weitem größten Beiträge zu PM_{2.5} in North Kensington werden durch Ammoniumnitrat (37%) und Ammoniumsulfat (14%) geliefert. Ammonium wird in der Atmosphäre aus NH₃-Emissionen gebildet, diese kommen i.W. aus der Landwirtschaft. Sulfat bzw. Nitrat werden ebenfalls in der Atmosphäre aus SO₂- bzw. NO_x-Emissionen gebildet, Hauptquelle für SO₂ ist die Verbrennung schwefelhaltiger Brennstoffe (Kohle), für NO_x sind es Verbrennungsprozesse allgemein. Die Beiträge aller übrigen Quellgruppen liegen zwischen 4% (Holzverbrennung) und 10% (sekundäre biogene Aerosole).

Zum Vergleich sind in Abbildung 76 Verursacheranalysen für PM₁₀ und PM_{2.5} mittels PMF für das Jahr 2021 für Bad Cannstatt, eine städtische Hintergrundstation in Stuttgart, dargestellt. Sie wurden von Philipp Schwarz von der LUBW durchgeführt (Schwarz, 2022).

Abbildung 76: Absolute und prozentuale Beiträge verschiedener Quellgruppen zur PM10- und PM2,5-Konzentration an der Messstelle Stuttgart Bad Cannstatt für das Jahr 2021 auf Basis der Positivmatrix-Faktorisierung (PMF)



Bildquelle: Schwarz (2022)

Die Werte sind nicht direkt mit denen aus Abbildung 75 vergleichbar, weil die sekundären Aerosole hier nicht aufgesplittet sind in anorganische und organische, sondern in flüchtige und nicht-flüchtige Aerosole. Der anorganische Anteil ist jedoch auch in Bad Cannstatt höher als der organische (Schwarz, 2022). Im Unterschied zum Hintergrund in London ist in Bad Cannstatt der Beitrag der Biomasseverbrennung (Holzverbrennung in Kleinfeuerungsanlagen zur Gebäudeheizung und in Komfortkaminen) zu $\text{PM}_{2,5}$ höher.

Lanzafame et al., 2021

Lanzafame et al. (2020) führten eine detaillierte chemische Charakterisierung von OA auf molekularer Ebene durch mit dem Ziel, durch Messung von möglichst Quellgruppenspezifischen SOA-Markern die Beiträge zu SOA besser zu verstehen. Während solche Untersuchungen in Europa sonst nur in Waldgebieten durchgeführt wurden, wählten Lanzafame et al. (2020) den städtischen Hintergrund aus, wo sowohl biogene als auch anthropogene Vorläufer zur SOA-Bildung beitragen. Von November 2014 bis Dezember 2015 sammelten sie an einer vorstädtischen Hintergrundstation 25 km südlich des Stadtzentrums von Paris PM_{10} auf Filtern, alle drei Tage wurden die Filter getauscht und das organische Material analysiert. Dabei untersuchten Lanzafame et al. (2020) 25 SOA-Marker und führten Quellzuordnungen sowohl mit der Tracer-Methode wie auch mittels PMF durch.

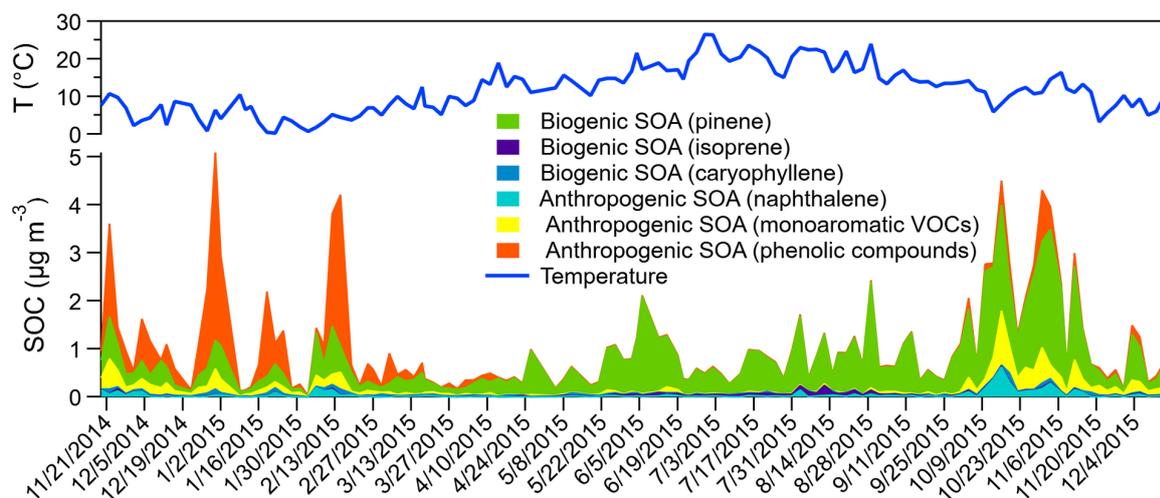
Die SOA-Marker beinhalten typische Oxidationsprodukte biogener SOA-Vorläufer (wie z.B. Pinene, Isoprene) wie auch anthropogener SOA-Vorläufer. Insbesondere letztere sind jedoch nicht unbedingt quellenspezifisch.

Zusätzlich zu den SOA-Markern untersuchten Lanzafame et al. (2020) auch Marker für primäre organische Partikelemissionen (POA), z.B. Levoglucosan als Marker für Biomasseverbrennung oder 1-Nitropyrene als Marker für Dieselabgase.

Außer von den POA- und SOA-Emissionen hängen die OA-Konzentrationen ab von der Partitionierung des organischen Materials auf Gas- und Partikelphase sowie von der photochemischen Reaktivität, und damit von Temperatur und Sonneneinstrahlung.

In Abbildung 77 haben Lanzafame et al. (2020) den Jahresgang der gemessenen SOC (Secondary Organic Carbon)-Konzentrationen dargestellt (3-Tage-Mittelwerte) und dazu die Ergebnisse einer Quellzuordnung mittels SOA-Tracer-Methode. Zum Vergleich ebenfalls dargestellt ist der Jahresgang der Temperatur.

Abbildung 77: Jahresgang der gemessenen SOC (Secondary Organic Carbon) -Konzentrationen von November 2014 bis Dezember 2015 an einer vorstädtischen Hintergrundstation 25 km südlich des Stadtzentrums von Paris, Quellzuordnung mit der SOA-Tracer-Methode



Bildquelle: Lanzafame et al. (2020)

Die höchsten SOC-Konzentrationen wurden von Lanzafame et al. (2020) im Februar, Oktober bzw. November beobachtet, der Anteil SOC am OC lag bei etwa 9%, 20% bzw. 15%. Hinsichtlich der beitragenden Quellen unterschieden Lanzafame et al. (2020) drei Perioden: Von November bis Ende März liefert die Holzverbrennung zur Gebäudeheizung die höchsten Beiträge zu SOC, von April bis Ende September dominieren biogene Emissionen. Im Anschluss daran folgt eine Periode mit meteorologisch ungünstigen Bedingungen, in der die Konzentrationen vieler Luftschadstoffe erhöht waren, so auch SOA sowohl anthropogenen als auch biogenen Ursprungs. Die Emissionen der biogenen Vorläufer gehen mit sinkenden Temperaturen zwar zurück, durch hohe NO_x -Konzentrationen wird die SOA-Ausbeute jedoch erhöht, so dass weiterhin biogenes SOA gebildet wird.

Als Jahresmittelwert für OC insgesamt fanden Lanzafame et al. (2020) einen Wert von $3,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

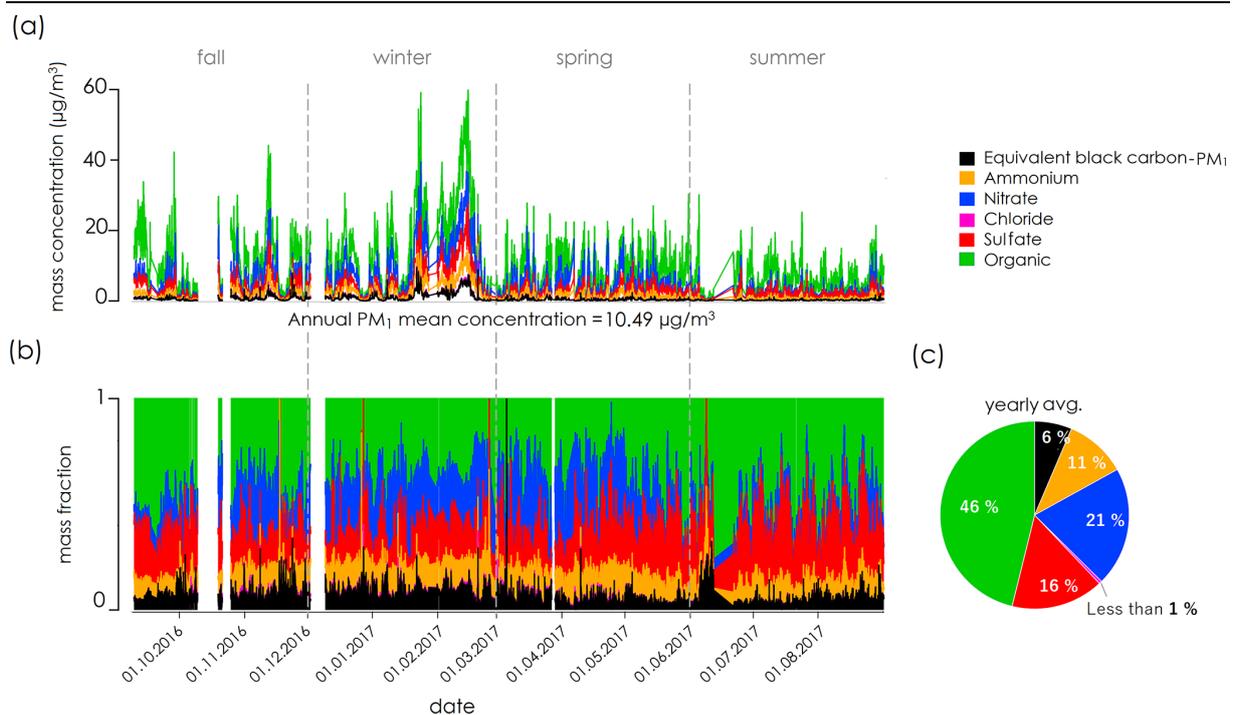
Atabakhsh et al., 2023

Anders als in den zuvor beschriebenen Veröffentlichungen, in denen im städtischen Hintergrund gemessen wurde, führten Atabakhsh et al. (2023) Messungen im abgelegenen ländlichen

Hintergrund durch. Dieser ist weniger durch lokale Quellen beeinflusst, so dass Alterungsprozesse im Fokus stehen. Die Messungen wurden von September 2016 bis August 2017 am TROPOS-Messplatz bei Melpitz durchgeführt, einer von Feldern und Wäldern umgebenen ca. 50 km nordöstlich von Leipzig gelegenen Station. An diesem Messplatz wurden mit einer Zeitauflösung von 30 Minuten die chemische Zusammensetzung und Massenbeladungen von nicht-hitzebeständigem (non-refractory) PM_{1.0} (organisch, Sulfat, Nitrat, Ammonium, und Chlorid) mittels ACSM (aerosol chemical speciation monitor) gemessen. Der eBC-Anteil im PM_{1.0} wurde zusätzlich mittels MAAP (multi-angle absorption photometer) gemessen.

Im Abbildung 78 haben Atabakhsh et al. (2023) die gemessenen Zeitreihe der chemischen Zusammensetzung der Partikel PM_{1.0} als Absolutwerte (a) sowie die Zeitreihe der entsprechenden relativen Massenanteile (b) dargestellt.

Abbildung 78: Zeitreihe von (a) der chemischen Zusammensetzung der Partikel PM_{1.0}, (b) dem entsprechenden Massenanteil; (c) durchschnittlicher Beitrag der chemischen Komponenten

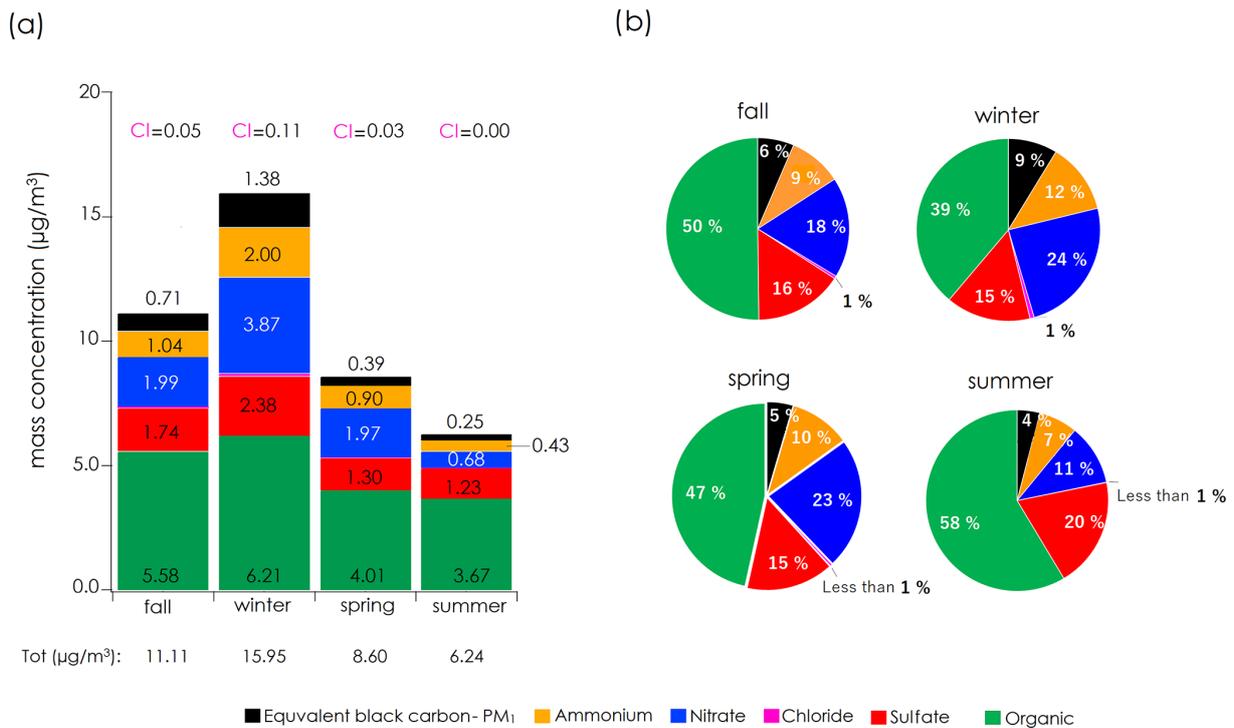


Bildquelle: Atabakhsh et al. (2023)

In einem Tortendiagramm rechts (c) werden zusätzlich die mittleren Anteile angegeben. An der Hintergrundstation Melpitz lag damit zwischen September 2016 bis August 2017 der OC-Anteil an PM_{1.0} bei 46%, der eBC-Anteil bei 6% sowie die Anteile der anorganischen Salze in Summe bei 48%.

In Abbildung 79 sind absolute und relative Beiträge auch jahreszeitengemittelt dargestellt.

Abbildung 79: Variation nach Jahreszeiten von PM_{1.0} (a) absolute Massenkonzentration und (b) Massenanteil



Bildquelle: Atabakhsh et al. (2023)

In den PM_{1.0}-Konzentrationen ist ein deutlicher Jahresgang erkennbar mit Maximalwerten im Winter und Minimalwerten im Sommer. Diesen zeigen auch alle Einzelbeiträge, die Gründe dafür sind jedoch unterschiedlich: Teilweise sind die Jahresgänge durch die anthropogenen Emissionen bedingt, teilweise durch im Jahresverlauf wechselnde meteorologische Bedingungen. Auch beides kann zusammenwirken:

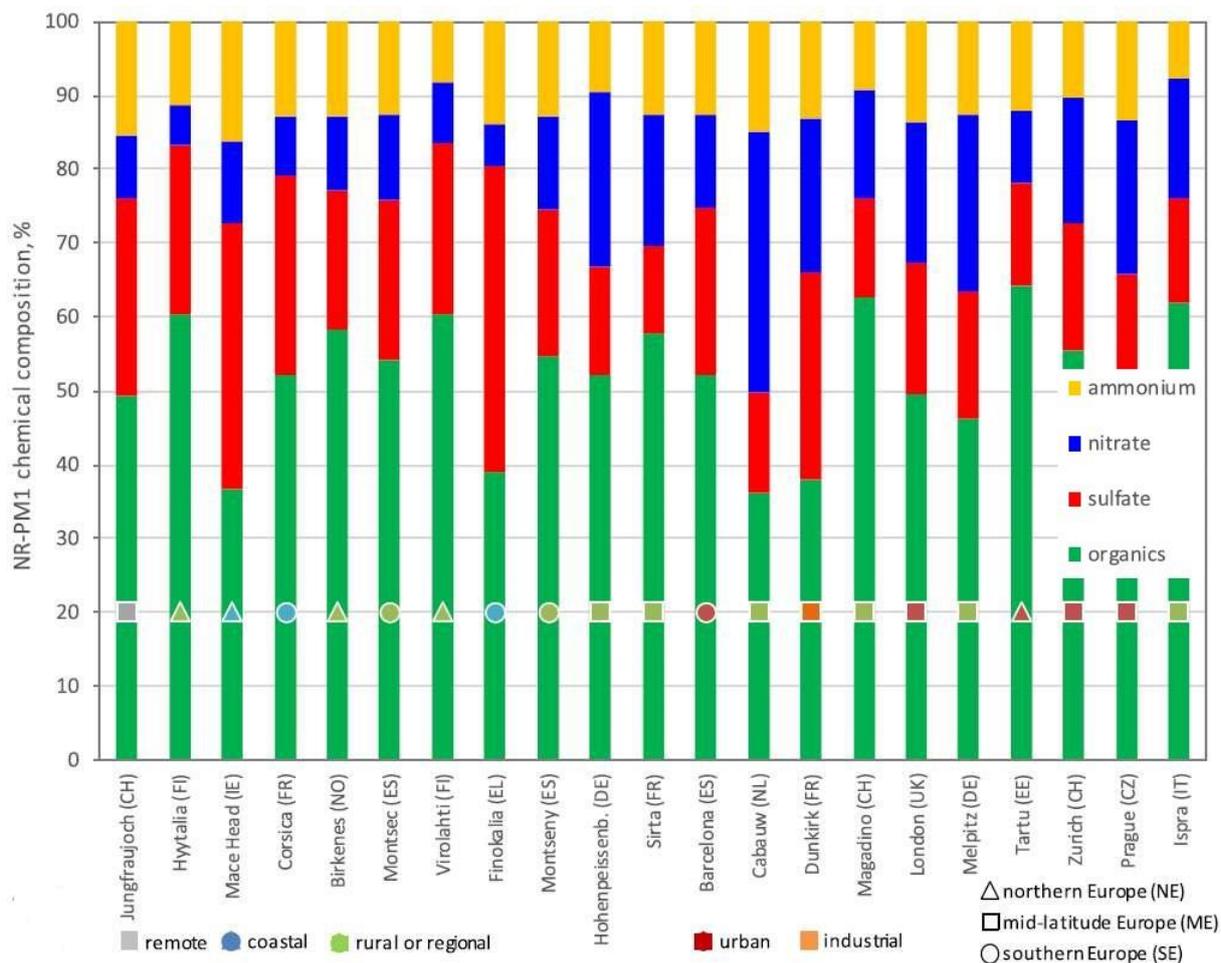
- ▶ Eine Quelle für Chlorid ist bei Frost ausgebrachtes Streusalz, hier dominiert der Gang der Temperatur.
- ▶ eBC stammt zum Großteil aus im Winter ebenfalls erhöhten Emissionen von Kohlekraftwerken und der Gebäudeheizung). Bei eBC kommt der Einfluss der Windstärke und Windrichtung hinzu: Dieser wehte im Winter stärker und aus östlichen Richtungen, so dass die untersuchten Luftpakete ihren Ursprung im Winter häufig in Zentraleuropa mit einem höheren Anteil an Kohle am Energiemix hatten. Im Sommer herrschten dagegen niedrigere Windgeschwindigkeiten vor, die Luftpakete sind eher lokalen Ursprungs.
- ▶ OC weist im Winter die höchsten absoluten Beiträge auf, der relative Anteil ist jedoch im Sommer am höchsten. Wie auch eBC kommt OC im Winter häufig durch Ferntransport aus östlichen Richtungen, während es im Sommer häufiger lokalen Ursprungs ist.
- ▶ Bei volatilen anorganischen Salzen wie Ammoniumnitrat kommt eine Temperaturabhängigkeit hinzu: Im Sommer liegt ein Teil in der Gasphase vor, der im Winter in die Partikelphase übergeht. Teile des Nitrats können auch aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen stammen.

Zum Vergleich ist in Abbildung 80 noch einmal Abbildung 4 aus Abschnitt 5.3 dargestellt, in der Bressi et al. (2021) die jährliche durchschnittliche relative chemische Zusammensetzung von non-refractory (NR, nicht hitzebeständig) PM_{1.0} in europäischen Hintergrundstationen

zusammengefasst haben. Bis auf den sehr geringen Anteil von Chlorid und eBC sind die dargestellten Inhaltsstoffe identisch.

Wird der eBC-Anteil (6%) im Tortendiagramm aus Abbildung 78 herausgerechnet, ergibt sich für Melpitz im Jahresmittel ein Anteil organischen Materials von ca. 49% an NR-PM_{1.0}. Dieser Wert ist direkt mit Abbildung 80 vergleichbar und passt gut zu den dort dargestellten ländlichen Stationen mittlerer Breiten (die Bandbreite geht von ca. 37% in Cabauw, NL, bis ca. 62% in Magadino, CH).

Abbildung 80: Jährliche durchschnittliche relative chemische Zusammensetzung von non-refractory (NR, nicht hitzebeständig) PM_{1.0} in europäischen Hintergrundstationen.



Anmerkung: Die Farbe der Symbole zeigt die Art des Standorts (abgelegen, Küste, ländlich, städtisch, Industrie) und die Form den Breitengrad (Nordeuropa, Mitteleuropa, Südeuropa) an; Bildquelle: Bressi et al. (2021)

Atabakhsh et al. (2023) führten zur Quellzuordnung des OA eine PMF-Analyse durch und fanden fünf Faktoren, davon drei Faktoren für POA, die alle drei anthropogenen Ursprungs sind:

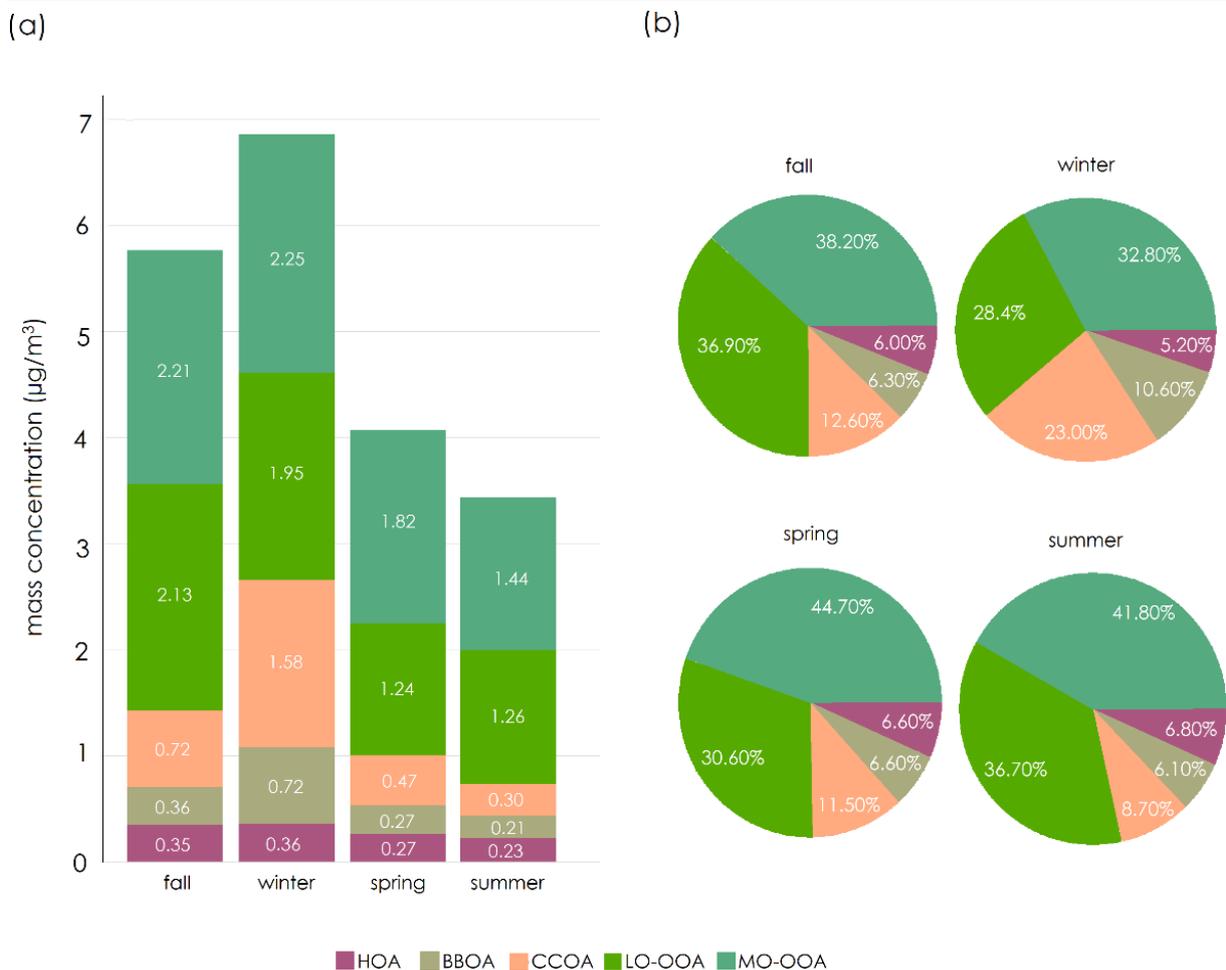
- ▶ HOA (hydrocarbon-like OA)
- ▶ BBOA (biomass burning OA)
- ▶ CCOA (coal combustion OA)

und zwei Faktoren für SOA:

- ▶ LO-OOA (less oxidised OA)
- ▶ MO-OOA (more oxidised OA).

In Abbildung 81 haben Atabakhsh et al. (2023) die Beiträge dieser Faktoren (absolut und relativ) nach Jahreszeiten dargestellt.

Abbildung 81: Ergebnisse der OA-Quellzuordnung mittels PMF-Analyse: Absolute und relative Beiträge der PMF-Faktoren nach Jahreszeiten



Bildquelle: Atabakhsh et al. (2023)

Im Jahresmittel fanden Atabakhsh et al. (2023) einen SOA-Beitrag in PM_{1.0} von 3,5 µg/m³.

Venecek et al., 2019

Wie bereits in Abschnitt 6.3 beschrieben, weisen Feinstaub- und UFP-Modellierungen häufig ein negatives Bias auf, Modelle unterschätzen dann die Messwerte, unter anderem aufgrund zu niedriger modellierter SOA-Bildung. Im Folgenden wird mit der Arbeit von Venecek et al. (2019) eine UFP-Modellierung vorgestellt, in der viele aktuelle Ansätze zur UFP-Modellierung umgesetzt sind.

Venecek et al. (2019) verwendeten das UCD-CIT (University of California Davis - California Institute of Technology) Modell zur Modellierung von Luftschadstoffen in Gas- und

Partikelphase. Dieses CTM berücksichtigt Gasphasenchemie und Partikeldynamik. Sowohl für organische als auch für anorganische Substanzen wird die Gasphasen-Partikel-Konversion durch kinetische Prozesse hin zum thermodynamischen Gleichgewicht modelliert. Für die Nukleation ist ein ternärer Prozess im $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3$ -System implementiert, Nukleationsraten wurden an PN-Messungen in Kalifornien kalibriert. Das Modell umfasst 50 chemische Substanzen in der Partikelphase in jeweils 15 diskreten Größen-Bins im Bereich von 0,01 bis 10 μm . Diese sind zusätzlich mit quellspezifischen „Tags“ versehen (siehe Abschnitt 9.2, zweiter Absatz), so dass eine Quellzuordnung möglich ist.

Venecek et al. (2019) modellierten insgesamt 39 Städte in den USA, und zwar jeweils während ausgewählter Luftverschmutzungs-Episoden im Sommer 2010. Sie führten verschiedene genestete Modellrechnungen durch, mit horizontalen Auflösungen von 36 km, 12 km und 4 km. Die feinste Auflösung wurde jeweils nur für die umgrenzenden Gebiete der betrachteten Städte gerechnet, die Modellgebiete der 12 km-Auflösung überlappen einander teilweise.

Die Emissionen stammen aus dem Nationalen Emissionskataster der EPA für 2011 und wurden räumlich und zeitlich verteilt, Wildfeueremissionen stammen aus der „Global Fire Emissions Database“ für 2010. Für PM verwendeten Venecek et al. (2019) nach Größe und nach Inhaltsstoffen differenzierte Quellprofile, die auf Messungen basieren. Insgesamt gehen 15 Quellgruppen ins Modell ein.

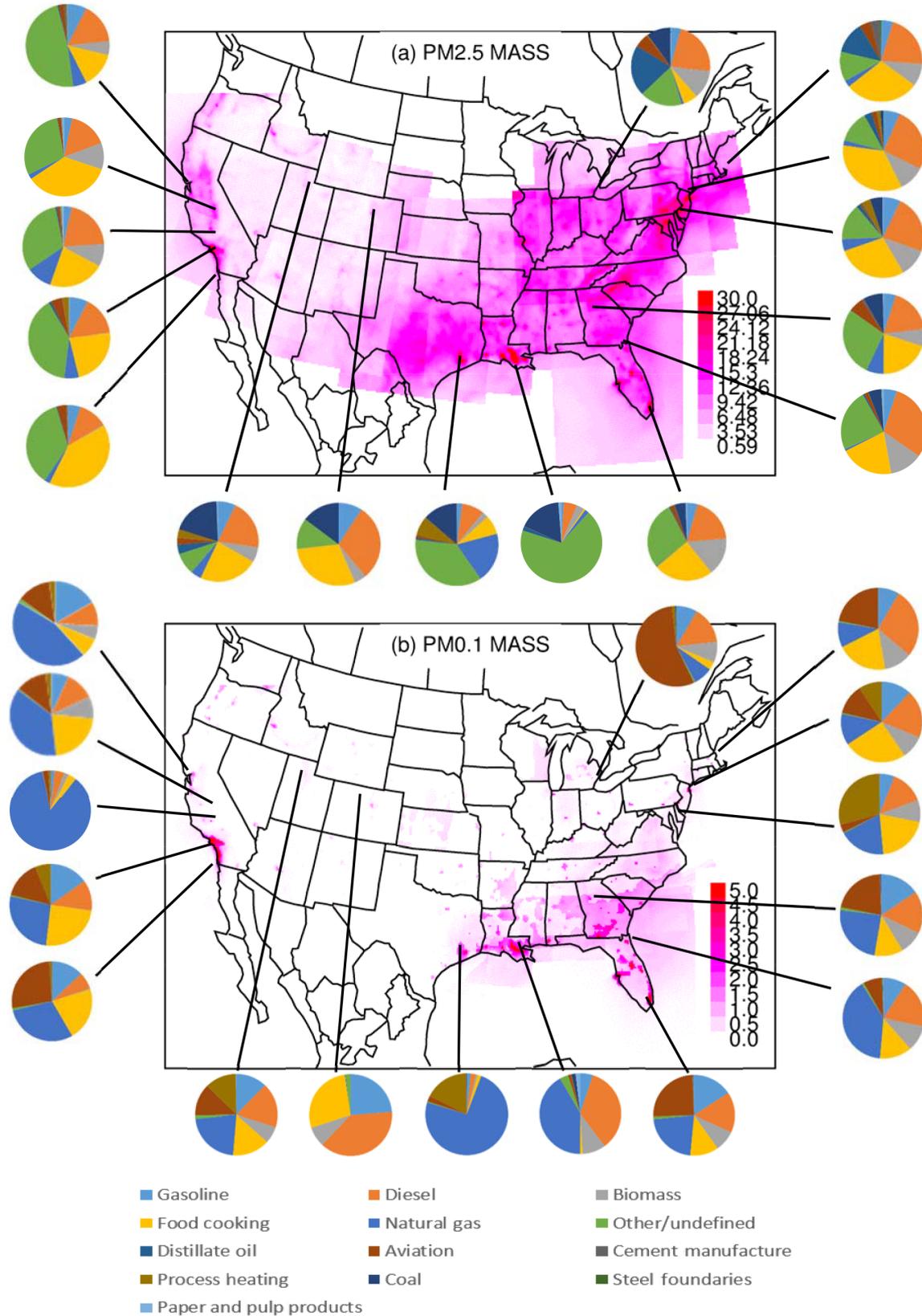
Zur Qualitätskontrolle wendeten Venecek et al. (2019) für Ozon und $\text{PM}_{2.5}$ die Qualitätskriterien nach Emery et al. (2017) an. Insgesamt erfüllten 95% der Orte diese Kriterien für Ozon und 85% für $\text{PM}_{2.5}$, letzteres wurde tendenziell unterschätzt. Damit ist die Modell-Performanz für diese Stoffe sehr gut. Da USA-weite UFP-Messungen 2010 nicht vorlagen, griffen Venecek et al. (2019) auf die Ergebnisse von Yu et al. (2019) zurück. Diese fanden für das gleiche Modell bei Berechnungen für 2015 und 2016 in Kalifornien eine gute Übereinstimmung zwischen $\text{PM}_{0.1}$ -Verursacheranalysen mittels Modellrechnungen und mittels gemessener Inhaltsstoffe.

Die Ergebnisse haben Venecek et al. (2019) in Abbildung 82 dargestellt, die obere Karte zeigt $\text{PM}_{2.5}$, die untere Karte $\text{PM}_{0.1}$. In den Karten sind die Modellergebnisse der mittleren Auflösung (Gitterweite 12 km) dargestellt, die sich überlappenden Modellgebiete sind noch zu erkennen.

Im Vergleich beider Karten zeigt sich, dass der modellierte räumliche Gradient der UFP-Konzentrationen deutlich schärfer ist als der der Feinstaub-Konzentrationen: UFP ist in Quellnähe hoch und fällt mit dem Abstand von der Quelle schnell ab. Daraus ziehen Venecek et al. (2019) den Schluss, dass ein Messnetzwerk für epidemiologische Studien zur Schädlichkeit von UFP feiner sein muss als für Feinstaub.

Während der betrachteten Verschmutzungsepisoden erreichen die modellierten $\text{PM}_{0.1}$ -Konzentrationen in einzelnen Gitterzellen mit Wildfeuern Werte bis zu 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ohne Wildfeuer wurden in Ballungsräumen Werte über 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ $\text{PM}_{0.1}$ erreicht. SOA-Anteile werden von Venecek et al. (2019) nicht angegeben.

Abbildung 82: (a) Modellierte PM_{2.5} und (b) PM_{0.1} Tagesmittelwerte (µg^m⁻³) während einer Periode hoher Feinstaubwerte im Sommer 2010. Der Maßstab wurde jeweils gewählt, um alle Bereiche hervorzuheben



Bildquelle: Venecek et al. (2019)

In den außen dargestellten Tortendiagrammen zeigen Venecek et al. (2019) die Ergebnisse der Quellzuordnung für $PM_{2.5}$ (oben) und $PM_{0.1}$ (unten), diese wurden für das kleinste Nest mit 4 km Gitterweite erstellt. Die regionalen Beiträge zu Feinstaub und UFP unterscheiden sich zum Teil deutlich.

Für UFP fanden Venecek et al. (2019) hohe Beiträge insbesondere für folgende Quellgruppen:

- ▶ Der Straßenverkehr als stark lokal wirkende Linienquelle beeinflusst eher die Hotspots als den Hintergrund, und Hotspots werden bei 4 km Gitterweite nicht aufgelöst. Trotzdem fanden Venecek et al. (2019) in allen 39 Städten signifikante Beiträge der Otto- und Dieselfahrzeuge auf Straßen.
- ▶ Auch das Kochen (z.B. Speiseöle) liefert große Beiträge zu UFP.
- ▶ Biomasseverbrennung ist nur in Gitterzellen mit Wildfeuern relevant. Dies ist auch durch die Wahl der Jahreszeit (Sommersmog-Episoden) bedingt, im Winter rechnen Venecek et al. (2019) mit höheren Beiträgen.
- ▶ In Städten mit Flughäfen liefert der Flugverkehr hohe Beiträge zu UFP.
- ▶ Insbesondere die Verbrennung von Erdgas, das aufgrund seiner weiten Verbreitung zur Stromerzeugung, in der Industrie und auch in Wohngebäuden in allen Städten relevant ist, trägt zur UFP-Konzentration bei.

Ein wesentlicher Grund für die unterschiedlichen Beiträge der Quellgruppen zu $PM_{2.5}$ und $PM_{0.1}$ ist nach Venecek et al. (2019) das Emissionsprofil der Erdgasverbrennung: Die dabei emittierten Primärpartikel liegen vollständig in der UFP-Fraktion. Anders bei den meisten anderen Brennstoffen: Dort ist etwa die Hälfte der emittierten Primärpartikel größer als 100 nm.

Die Tortendiagramme in Abbildung 82 unten sind stark von den Emissionsprofilen beeinflusst, sekundäre Partikel spielen nur eine geringe Rolle: Weil volatile Nukleationspartikel kurzlebig sind, dominieren bei der räumlichen Gitterweite von 4 km die Primärpartikel. Das negative Modellbias bei Feinstaub und OC deutet jedoch an, dass das Modell zusätzlich den Beitrag sekundärer UFP-Partikel unterschätzen könnte, z.B. durch zu geringe Nukleations- oder zu hohe Verlusten. Nichtsdestotrotz zeigt die Arbeit von Venecek et al. (2019), dass sich Verursacheranalysen für Feinstaub, wie in den vorherigen Abschnitten vorgestellt, nicht unbedingt direkt auf UFP übertragen lassen.

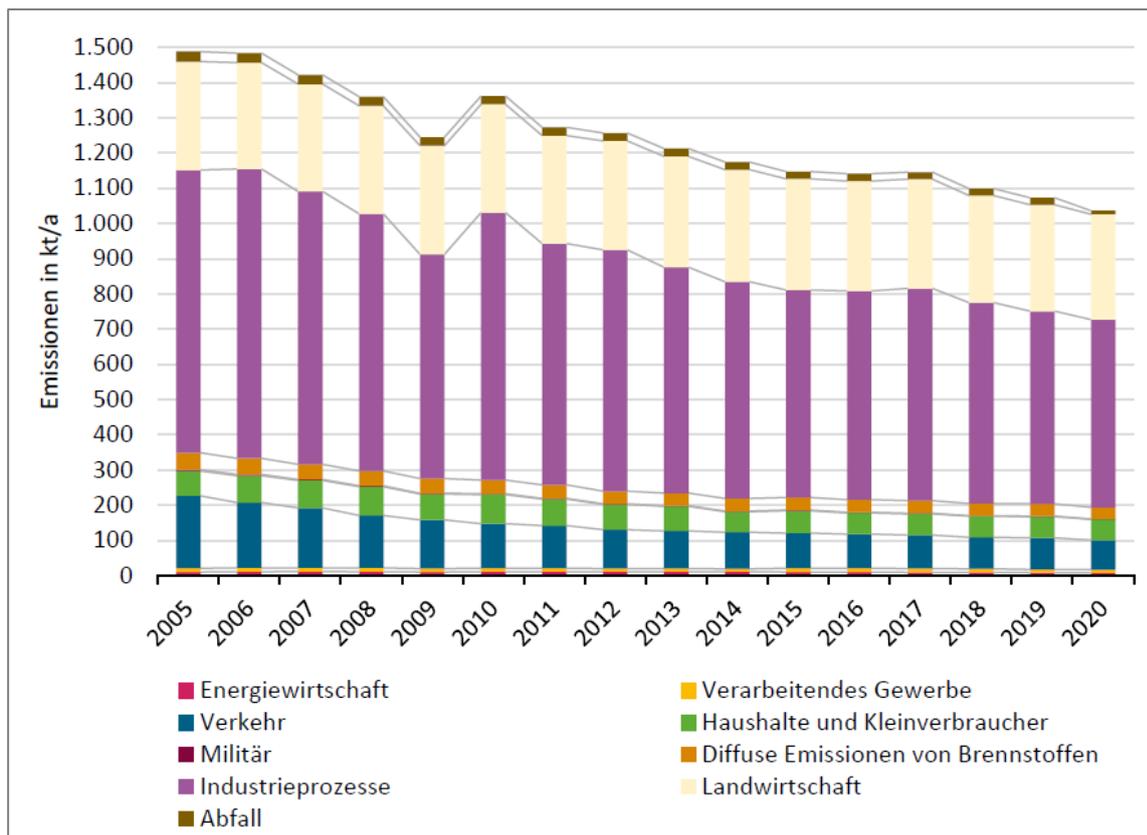
9.3 Emissionsinventare

Im folgenden Abschnitt werden Emissionsinventare (Deutschland und global) vorgestellt. Diese Inventare enthalten die klassischen Luftschadstoffe, die NMVOCs sind nicht weiter unterteilt in Volatilitätsklassen, die Anteile der für die SOA-Bildung besonders relevanten S/IVOCs oder der Aromaten sind in diesen Inventarien also nicht einzeln ausgewiesen. Trotzdem geben sie einen Überblick, welche Quellgruppen zu den NMVOC-Emissionen in Deutschland und weltweit besonders beitragen.

NMVOC-Emissionen in Deutschland: Nationales Emissionsinventar 2022

Die NMVOC Emissionen in Deutschland von 2005 bis 2020 nach Quellgruppen aus dem Nationalen Emissionsinventar (BMU, 2023) sind in Abbildung 83 dargestellt. Der höchste Beitrag stammt in allen Jahren aus Industrieprozessen, dabei handelt es sich im Wesentlichen um die Anwendung von Lösemitteln, der zweithöchste Beitrag stammt aus der Landwirtschaft.

Abbildung 83: Entwicklung der NMVOC-Emissionen von 2005-2020 in Deutschland (in kt/a) gemäß Emissionsberichterstattung 2022

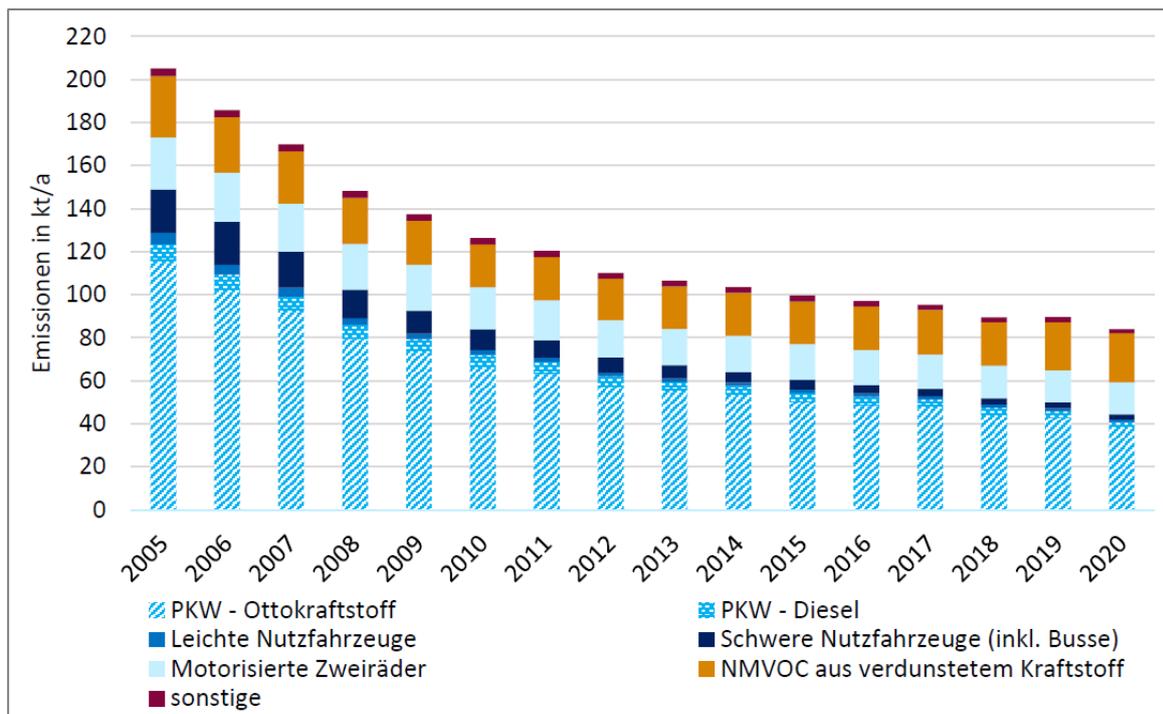


Bildquelle: BMU (2023)

Im dargestellten Zeitraum konnten die NMVOC-Emissionen in Deutschland um gut 30% gemindert werden.

Die stärksten Minderungen wurden in der Quellgruppe „Straßenverkehr“ erreicht. Im Straßenverkehr werden die meisten NMVOC-Emissionen von Otto-Pkw und motorisierten Zweirädern verursacht (siehe Abbildung 84). Weiterentwicklung der Katalysatoren sowie sorgfältigeres Abdichten der Tanks zur Verhinderung der Tankatmung führte zu den dargestellten Reduktionen.

Abbildung 84: NMVOC-Emissionen des Verkehrs von 2005-2020 in Deutschland (in kt/a) gemäß Emissionsberichterstattung 2022



Bildquelle: BMU (2023)

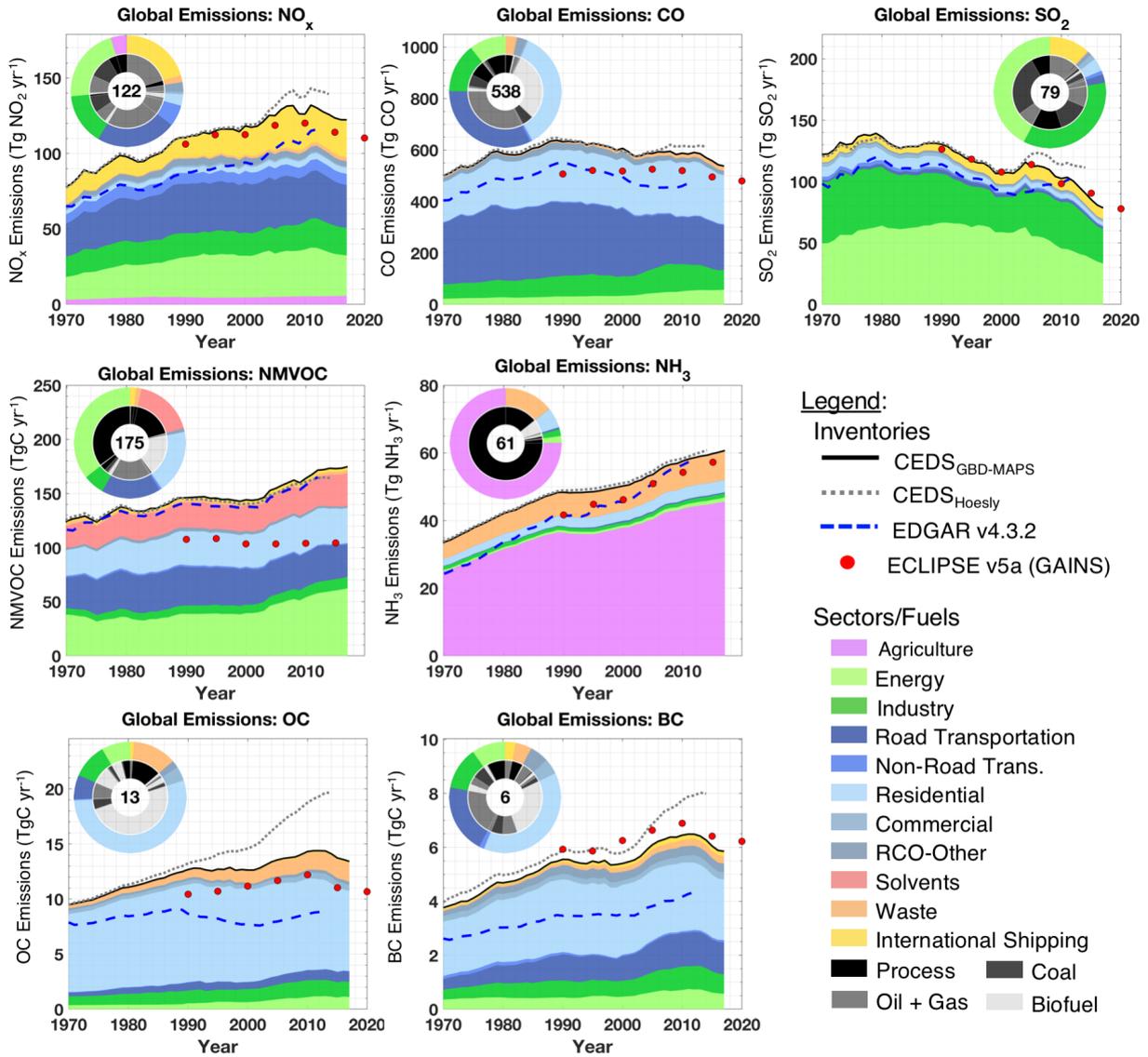
NMVOC-Emissionen in weltweit: CEDS (Community Emissions Data System)

In Abbildung 85 haben (McDuffie et al., 2020) die globalen Emissionen der Luftschadstoffe NO_x, CO, SO₂, NMVOC, NH₃, BC und OC für alle Sektoren (ohne Flugzeugemissionen) von 1970 bis 2017 nach CEDS (Community Emissions Data System) im Vergleich mit den Summen aus EDGAR v4.3.2 (Emissions Database for Global Atmospheric Research) ECLIPSE v5a (Evaluating the Climate and Air Quality Impacts of Short-Lived Pollutants), Basis-Szenario für das GAINS-Modell (Greenhouse Gas–Air Pollution Interactions and Synergies) dargestellt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass je nach betrachtetem Schadstoff unterschiedliche Quellgruppen dominieren, z.B. bei NH₃ die Landwirtschaft, bei SO₂ die Energiewirtschaft und bei OC der Wohngebäudesektor.

Zu den globalen NMVOC-Emissionen ist im Vergleich mit Deutschland der Beitrag der Industrieprozesse (Lösemittelinsatz) und der Landwirtschaft niedriger sowie der Beitrag des Energiesektors höher.

Abbildung 85: Zeitreihe der globalen jährlichen Emissionen von NO_x, CO, SO₂, NMVOC, NH₃, BC und OC für alle Sektoren und Kraftstoffarten: Emissionen des CEDS (Community Emission Data System) Inventars im Vergleich mit EDGAR v4.3.2 und ECLIPSE v5a. Alle Bestände inklusive internationaler Schifffahrt, jedoch ohne Flugzeugemissionen



Anmerkung: Eingefügte Kreisdiagramme zeigen die Anteile der Emissionssektoren an den Gesamtemissionen im Jahr 2017 (außen) und Kraftstofftypbeiträge zu jedem Sektor (innen). Gesamtemissionen für 2017 (Einheiten: Tg/Jahr; Tg C/Jahr für NMVOCs, OC, BC) sind im Inneren der Kreisdiagramme angegeben. Bildquelle: McDuffie et al. (2020)

10 Zusammenführung der Immissionsbeiträge

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Literaturrecherche zusammengeführt und bewertet. Ziel ist es, die Größenordnung von PN bzw. UFP insgesamt in der Atmosphäre in verschiedenen Regimen zusammenzustellen und den Beitrag der unterschiedlichen Quellgruppen dazu aufzuzeigen.

Der Fokus liegt dabei auf Immissionsbeiträgen, d.h. Beiträgen zu Schadstoffkonzentrationen, die im Bereich der Luftreinhaltung relevant sind, also auf Menschen und ihre direkte Umwelt einwirken. Beim Flugverkehr sind dafür die Start- und Landezyklen relevant, die Flughäfen wirken bodennah wie Punktquellen mit angrenzenden Start- und Landetrichtern. Aus dem gleichen Grund beziehen sich Emissionsinventare typischerweise auf eine Höhe bis 3000 Fuß (914 m). Dass Flugzeugemissionen auch beim „cruising“ im Bereich der oberen Troposphäre stattfinden und z.B. mittels Kondensstreifen auch zum Treibhauseffekt beitragen, ist daher nicht Gegenstand dieser Untersuchung. Gleiches gilt für die Hochseeschifffahrt: Im Fokus dieser Untersuchung stehen ihre Beiträge zu UFP an Land und nicht ihre Klimawirkungen aufgrund der Black- und Brown-Carbon Emissionen z.B. im Bereich der Arktis.

Abschnitt 10.1 zeigt eine Gegenüberstellung der Immissionsbeiträge zur Partikelanzahl, während in Abschnitt 10.2 massebezogene SOA-Messungen an verschiedenen Orten gegenübergestellt werden.

10.1 Gegenüberstellung Immissionsbeiträge: Partikelanzahl

In diesem Abschnitt werden im Rahmen der Literaturrecherche in vorherigen Kapiteln vorgestellte Partikelanzahl-Messungen an unterschiedlichen Orten zusammengeführt und verglichen, und zwar einerseits langjährige Messreihen und andererseits kürzere Messkampagnen an Messstellen, die von einzelnen räumlich lokalisierten Quellgruppen (Straßenverkehr, Flugverkehr, Schiffsverkehr) dominiert sind.

Langjährige Messreihen

Langjährige PN-Messreihen aus dem GUAN-Netzwerk (Sun et al., 2019), aus Rochester (Chen et al., 2022) und einigen Stationen in UK (DEFRA, 2018) wurden in Abschnitt 9.1 beschrieben. Sie sind in Abbildung 86 vergleichend gegenübergestellt. Diese Abbildung ist nicht als direkter quantitativer Vergleich gemeint, dazu sind die Unsicherheiten zu hoch: Weil die Zahlen teilweise aus Grafiken abgelesen wurden, kommt die Ablesegenauigkeit zu den Messunsicherheiten hinzu. Die Messunsicherheiten sind daher auch nicht mit dargestellt, die Standardabweichungen können bei über 50% liegen.

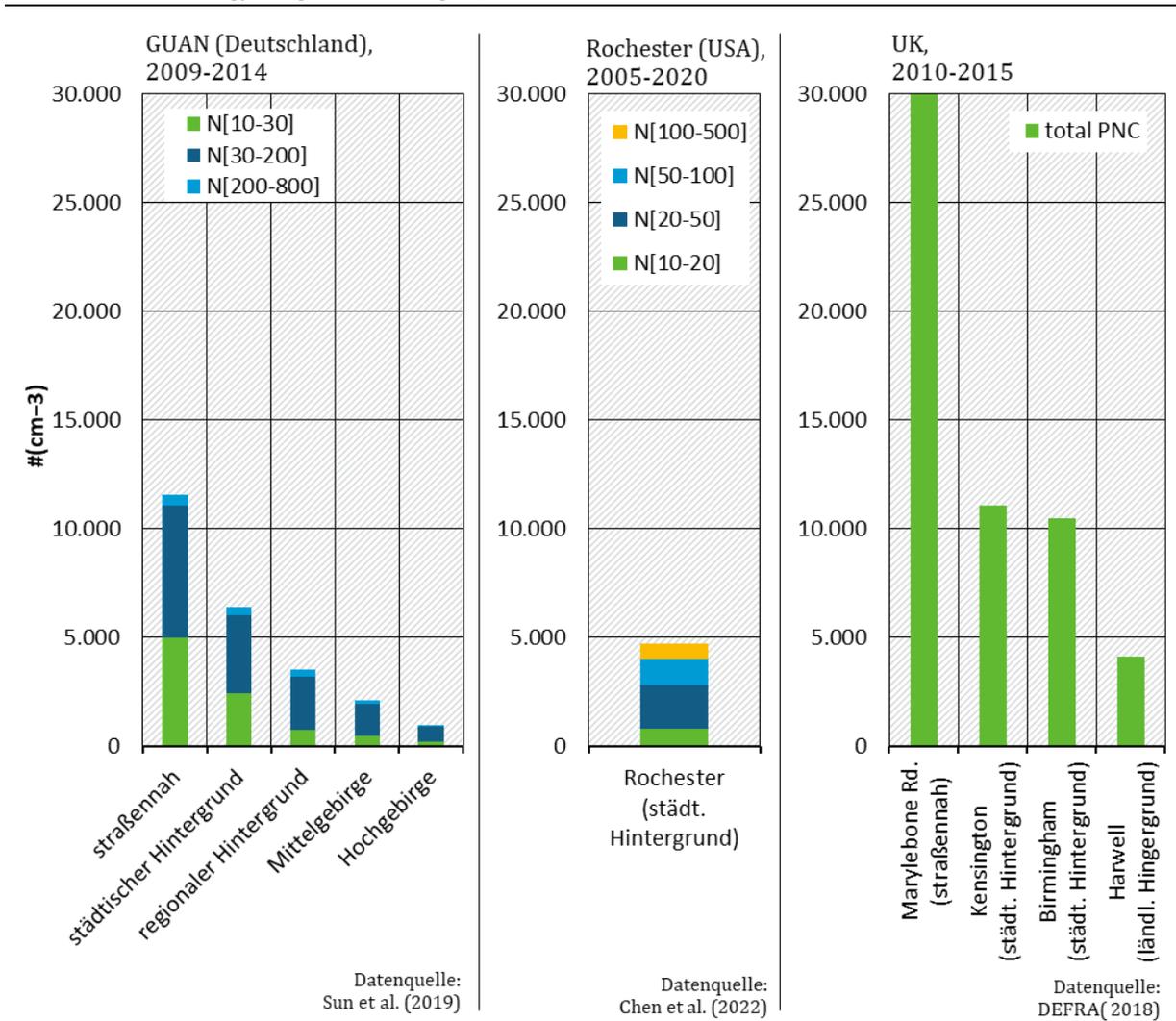
Die Messungen unterscheiden sich weiterhin in den berücksichtigten Durchmesser-Bereichen (GUAN: 10nm bis 800nm, Rochester: 10 nm bis 500 nm) sowie in den ausgewerteten Zeiträumen (GUAN: 2009 bis 2014, Rochester: 2005 bis 2020, UK: 2010 bis 2015; in diesen Zeiträumen traten in Summe überall negative Trends auf). Bei den für GUAN dargestellten Werten handelt es darüber hinaus um Mittelwerte mehrerer Stationen (straßennah: 3, städtischer HG: 8, regionaler HG: 3, Mittelgebirge: 2, Hochgebirge 1 Station).

Auch ein qualitativer Vergleich ist jedoch aufschlussreich:

- ▶ Die höchsten mehrjährig gemittelten PN-Werte wurden in der Marylebone Road gemessen, einer auch sonst für hohe Belastung mit Luftschadstoffen berüchtigten straßennahen Messstation in London.

- ▶ Der PN-Mittelwert aus der Messreihe aus Rochester (2005-2020) passt gut zum GUAN, - Mittelwert für den städtischen Hintergrund.
- ▶ Sowohl bei den GUAN-Stationen als auch in UK sind die straßennahen PN-Konzentrationen deutlich höher als im abgelegenen Hintergrund: Die GUAN-Messungen zeigen mehr als einen Faktor fünf zwischen straßennahen Konzentrationen und denen in Mittelgebirgsregionen, für die Hochgebirgsstation liegt dieser Faktor bei zwölf. An der Marylebone Road ist die PN-Konzentration um mehr als einen Faktor sieben höher als im ländlichen Harwell. Wie auch (Li et al., 2023) schreiben, zeigen PN und UFP eine stärkere Abhängigkeit von der Quelle und einen stärkeren Abfall mit dem Abstand von der Quelle als Feinstaub.

Abbildung 86: Gegenüberstellung der Mittelwerte der Partikelanzahl-Konzentrationen aus langjährigen Messungen, siehe auch Abschnitt 9.1



Quelle: Eigene Darstellung, AVISO

Auch die Größenklassen sind nicht direkt vergleichbar: Für GUAN unterscheiden Sun et al. (2019) zwischen Nukleationsmode (10 nm bis 30 nm), Aitken-Mode (30 nm bis 200 nm) und Akkumulationsmode (200 nm bis 800 nm), während Chen et al. (2022) für die Rochester-Zeitreihe die Nukleationsmode etwas schmäler definieren (10 nm bis 20 nm), zwei Aitken-Moden betrachten (20 nm bis 50 nm sowie 50 nm bis 100 nm) und die Akkumulationsmode bei 500 nm abschneiden.

Bei einem Vergleich der jeweils als Nukleationsmoden bezeichneten Fraktionen fällt der Anteil in Rochester deutlich geringer als im Mittel für den städtischen Hintergrund bei GUAN. Der Anteil der Nukleationsteilchen bei GUAN und der Anteil der Summe aus Nukleationmode und Aitken1-Mode für Rochester stimmen besser überein: Beim GUAN-Mittelwert für den städtischen Hintergrund trägt die Fraktion zwischen 10 und 30 nm etwas weniger als der Hälfte zu PN gesamt bei, beim Mittelwert für Rochester trägt die Summe der beiden Größenklassen zwischen 10 nm und 20 nm sowie zwischen 20 nm und 50 nm etwas mehr als die Hälfte bei.

In einer zweiten Veröffentlichung führen Sun et al. (2020) Trendanalysen der GUAN-Zeitreihen bis 2018 durch (siehe ebenfalls Abschnitt 9.1). In diesem Zeitraum finden sie für PN gesamt an städtischen Hintergrundstationen einen mittleren Trend von ca. -6%/a.

Chen et al. (2022) geben für Rochester für die nicht dispersionsbereinigten Daten für PN gesamt eine jährliche absolute Änderung von $-239\#/\text{cm}^3$ an. Damit ergibt sich ein jährlicher Trend von ca. -5%/a. Auch die Trends stimmen also gut überein. Sowohl Sun et al. (2020) wie auch Chen et al. (2022) geben Maßnahmen zur Minderung anthropogener Emissionen als Hauptgrund für die Reduktionen an.

Wie in Abschnitt 9.1 beschrieben, finden Chen et al. (2022) seit 2018 insbesondere bei den Nukleationsteilchen eine Trendumkehr. Die Veröffentlichung von Sun et al. (2020) deckt diesen Zeitraum nicht ab, nach Auskunft des UBA werden jedoch auch in Deutschland aktuell zunehmende Trends im UFB-Bereich an Bergstationen beobachtet.

Chen et al. (2022) geben zwei mögliche Gründe für Zunahmen bei den Konzentrationen der Nukleationsteilchen an:

- ▶ Zum einen können geringere Konzentrationen von Akkumulationsteilchen dazu führen, dass die Nukleation gegenüber der Kondensation begünstigt wird. Die Zunahme der Nukleationsteilchen ist dann eine Folge der sauberer werdenden Luft.
- ▶ Zum anderen kann ein Ersetzen des karzinogenen Benzols im Benzin durch weniger giftige IVOCs zu höherem Nukleationspotenzial der Abgase geführt haben.

Mit in Deutschland jüngst beobachteten Zunahmen der Konzentrationen von Nukleationsteilchen passt der zweite genannte Grund zeitlich nicht zusammen: Im Rahmen des Auto-Öl-Programms der EU wurde der Benzolgehalt im Benzin bereits 1998 auf maximal 1% reduziert, weitere Regulierungen zu späteren Zeitpunkten gab es nicht.

Im Rahmen der hier durchgeführten Recherche wurden folgende weitere mögliche Effekte identifiziert:

- ▶ Zhao et al., 2017 fanden mit zunehmend strengeren Abgasnormen deutliche Reduktionen NMOG-Emissionen. Das SOA-Bildungspotenzial pro emittiertem NMOG nahm jedoch zu, weil der Anteil der IVOCs und SVOCs an NMOG zunahm, möglicherweise aufgrund von Oxidationsprozessen in Nachbehandlungssystemen. In Summe fanden sie eine Abnahme der SOA-Bildung, weil sich die NMOG-Reduktionen stärker auswirkten als die Zunahmen bei der SOA-Ausbeute (siehe Abschnitt 6.2).
- ▶ Die von (Zhao et al., 2017) gemessene Abnahme der SOA-Bildung war jedoch geringer als die auf Basis von SOA-Bildungspotenzialen für einzelne Vorläufer berechnete Abnahme. SOA-Bildungspotenziale hängen unter anderem von der NO-Konzentration ab, Literaturwerte beziehen sich häufig auf das so genannte hoch-NO_x-Regime, da im Abgas hinreichend hohe Konzentrationen von Stickstoffoxiden vorhanden sind. Zhao et al (2017) argumentieren, dass im Abgas von Fahrzeugen strengerer Abgasnormen das hoch-NO_x-Regime nicht immer

gilt: Niedrigere NO_x-Emissionen können daher zu höheren SOA-Ausbeuten der NMOGs führen.

- ▶ Lokale Veränderung: Im Abstand von 8,5 km vom Messplatz in Rochester befindet sich ein Blockheizkraftwerk, das im Jahr 2018 auf Gasbetrieb umgestellt wurde. Wie (Xue et al., 2018) zeigen, können auch die primären Partikelemissionen der Gasverbrennung in die sehr kleine Partikelfraktion der Nukleationsmode (~10 nm) fallen, auch die Modellrechnung von (Venecek et al., 2019) (siehe Abbildung 82) zeigt große Beiträge der Gasverbrennung zu UFP. Die primären Partikelemissionen anderer Brennstoffe fallen vornehmlich in die etwas größere Aitken-Mode (~70 nm).

Ob solche Effekte ggf. auch in Deutschland zu Zunahmen der Konzentrationen von Nukleationspartikeln führen können, kann nur durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

Quellgruppenspezifische Messreihen

Im Folgenden werden PN-Messkampagnen aus der zuvor gesichteten Literatur verglichen, die sich auf kürzere Zeiträume beziehen und einzelne Quellgruppen in den Fokus nehmen. Dabei handelt es sich um Linien- oder Punktquellen und deren Einfluss auf die jeweiligen Messorte. Wo vorhanden, wurden Quellzuordnungen mit dargestellt.

Zum Beitrag von Groß- bzw. Kleinfeuerungsanlagen wurden solche Messungen nicht gefunden: Großfeuerungsanlagen emittieren aufgrund der Schornsteinhöhe in höhere Luftschichten, so dass sie bodennah zwar zum Hintergrund beitragen, ihr direkter Einfluss jedoch nur mittels Flugzeug- oder Drohnenmessungen bestimmt werden kann und damit nicht mit Bodenmessungen vergleichbar ist. Kleinfeuerungsanlagen wirken aufgrund der Vielzahl von beheizten Gebäuden eher wie Flächenquellen.

In Abbildung 87 werden daher gemessene PN-Konzentrationen in der Nähe von Straßen (Rönkkö et al., 2017), Schifffahrtslinien (Ausmeel et al., 2019) und Flughäfen (Masiol et al., 2017, Jacobi et al., 2016) gegenübergestellt. In Abbildung 88 sind zusätzlich PN-Messungen und modellierte Anteile von Flug- und Straßenverkehr an 11 Messplätzen um den Flughafen Schiphol dargestellt (Voogt et al., 2023).

Auch dieser Vergleich ist qualitativ zu verstehen: Unter anderem in folgenden Punkten mit deutlichem Einfluss auf die absoluten Konzentrationen unterscheiden sich die Messungen:

- ▶ *Partikelfraktion:*
 - Rönkkö et al. (2017) haben Teilchen bis herunter zu einem Durchmesser von 1,3 nm gemessen (Nanocluster-Aerosol),
 - Masiol et al. (2017) haben bei ca. 14 nm abgeschnitten.
 - Bei den übrigen werden keine Größenbereiche genannt.
- ▶ *Abstand zur Quelle:*
 - Rönkkö et al. (2017) sind mit ihrem Messfahrzeug auf der Autobahn im Verkehr „mitgeschwommen“, haben also direkt auf der Fahrbahn gemessen.
 - Der Messplatz in Harlington befindet sich 1,2 km nördlich des Flughafens London Heathrow.

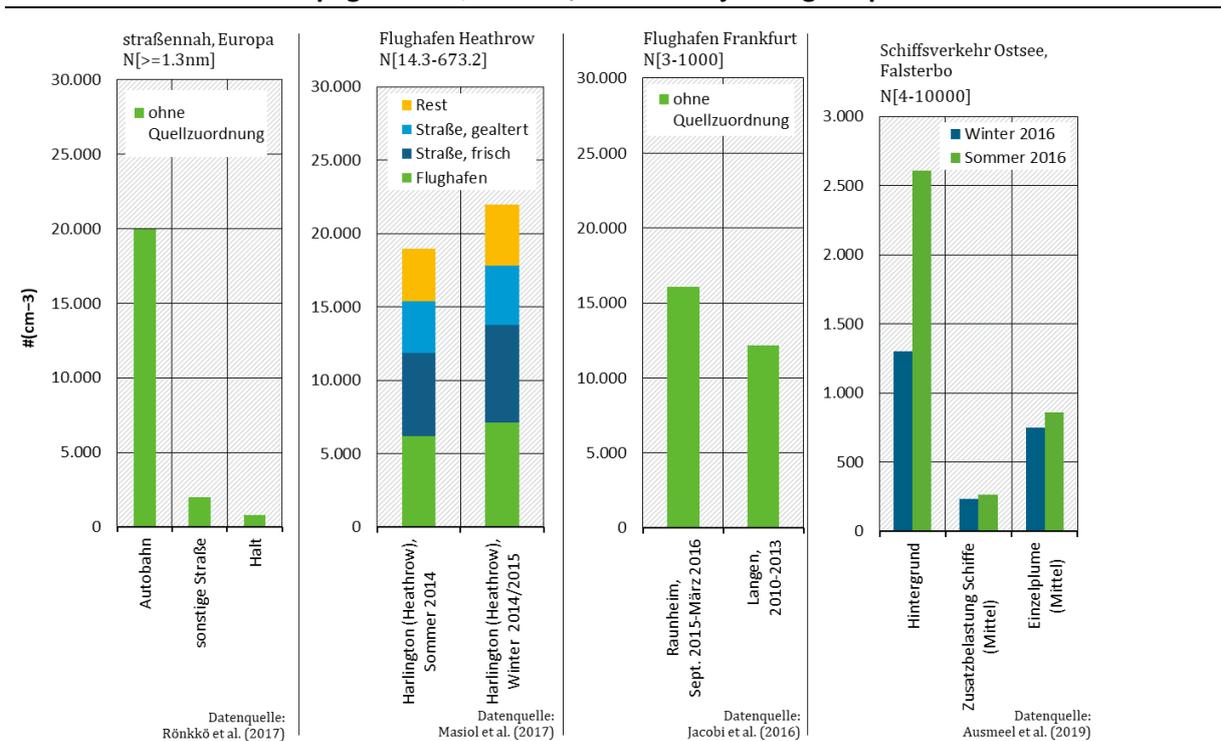
- Die Messungen in Raunheim bzw. in Langen wurden im Abstand von 5 km bzw. 6 km vom Flughafen Frankfurt durchgeführt, wobei Raunheim anders als Langen in Hauptwindrichtung des Flughafens liegt.
- Der Messplatz in Falsterbo befand sich in einem Abstand zwischen 7 km und 20 km von den vorbeifahrenden Schiffen.
- Die Messplätze um den Flughafen Schiphol befinden sich in unterschiedlichen Abständen und Windrichtungen zu den Startbahnen teilweise nur wenige 100 m entfernt.

► *Hintergrundniveau:*

- Abseits der Autobahnen gingen die von Rönkkö et al. (2017) gemessenen PN-Konzentrationen stark zurück (Mittelwert Haltezeiten: $\sim 800 \text{ \#/cm}^3$).
- Gemittelt über Sommer und Winter ergibt sich aus den Messungen von Ausmeel et al. (2019) für Falsterbo eine mittlere Hintergrundkonzentration von ca. 2.000 \#/cm^3 .
- Aus den Messungen von Masiol et al. (2017) ergibt sich als Mittelwert aus Sommer- und Winterkampagne für die Summe aus „gealtertem Straßenverkehr“ und „Rest“ eine Hintergrundkonzentration von $\sim 7.700 \text{ \#/cm}^3$.
- Das Hintergrundniveau um den Flughafen Schiphol liegt zwischen 8.000 und 10.000 \#/cm^3 .

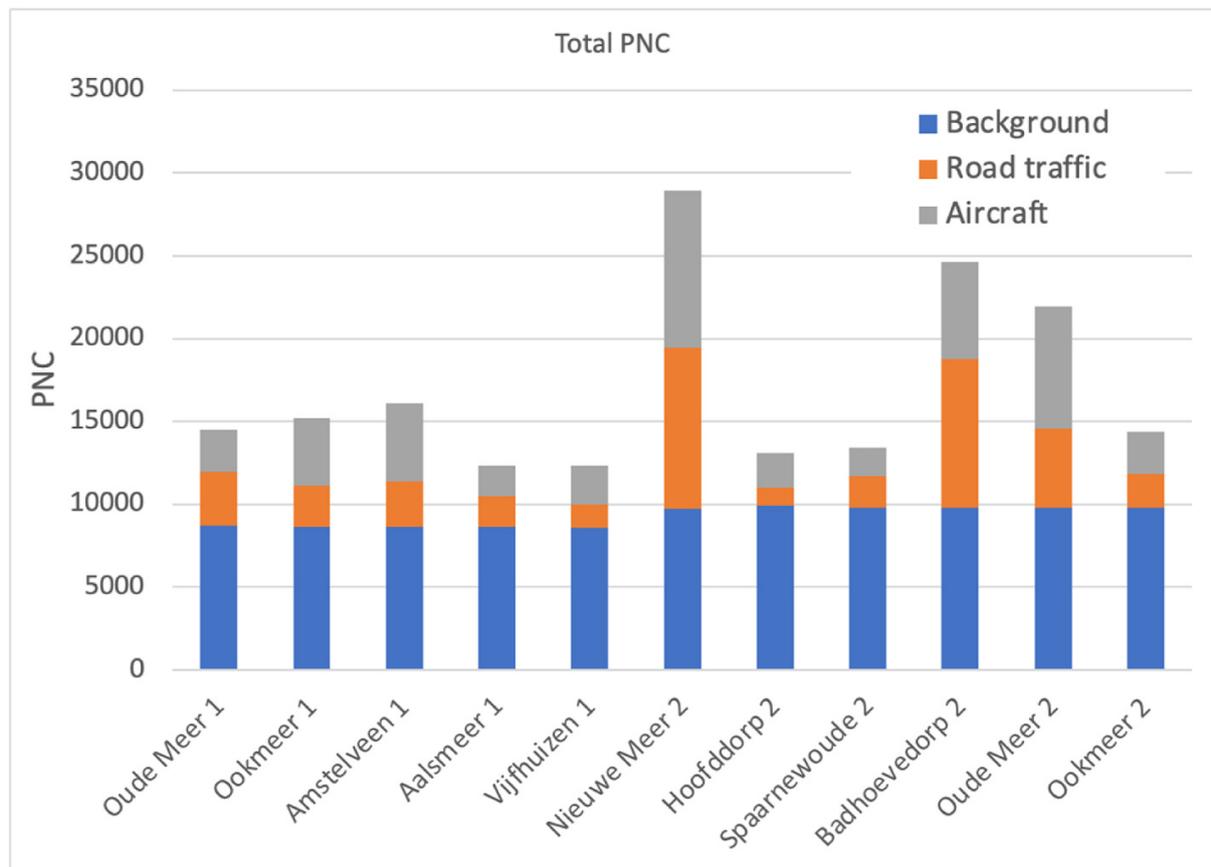
Mit den oben genannten Einschränkungen können die in Abbildung 87 und Abbildung 88 dargestellten Partikelanzahl-Konzentrationen qualitativ verglichen werden.

Abbildung 87: Gegenüberstellung der Mittelwerte der Partikelanzahl-Konzentrationen aus Messkampagnen in Quellnähe; siehe auch jeweilige Kapitel zur Literaturrecherche



Quelle: Eigene Darstellung, AVISO

Abbildung 88: Der modellierte Beitrag (Halbjahresmittel) von Flugzeugemissionen, Straßenverkehr und Hintergrund zu PNC (in Anzahl pro cm³) am Flughafen Schiphol in den Messzeiträumen (Zeitraum 1: (August 2017–Januar 2018, Zeitraum 2: (März–August 2018))



Bildquelle: Voogt et al. (2023)

Insgesamt lässt sich festhalten:

- ▶ Sowohl in Harlington als auch bei den Messungen um Schiphol trägt der Flugverkehr bis zu einem Drittel zur PN-Gesamtbelastung bei.
- ▶ Auch in Flughafennähe ist der Straßenverkehr eine bedeutende Quelle für PN.
- ▶ Für alle Messkampagnen zeigt sich, dass die PN-Konzentrationen in Quellnähe hoch sind (~20.000 #/cm³),
- ▶ und dass sie mit zunehmendem Abstand von der Quelle stark abnehmen: Für den Schiffsverkehr tragen einzelne Plumes im Mittel aus Sommer und Winter eine Zusatzbelastung von ca. 800 #/cm³ bei, diese wurden zwischen 7 km und 20 km transportiert, was einer Alterung zwischen 15 und 70 Minuten entspricht.

Die großen Unterschiede zwischen quellbedingten Zusatzbelastungen und abgelegenen Hintergrund zeigen ein hohes Minderungspotenzial für PN.

Die Abnahme der PN-Konzentration mit zunehmendem Abstand von der Quelle ist eine Folge der kurzen Lebensdauer sehr kleiner Teilchen: Volatile Teilchen können schnell wieder verdunsten. Außerdem spielen insbesondere bei sehr kleinen Teilchen aufgrund der hohen

Diffusionsgeschwindigkeiten Koagulation und Deposition eine große Rolle. Bei Betrachtung der Teilchenmasse führt von diesen Prozessen jedoch nur die Deposition zum Austrag aus der Atmosphäre: Verdunstetes Material kann nach weiterer Oxidation auf vorhandene Teilchen kondensieren, und bei Koagulation zweier Teilchen bleibt die Masse erhalten. Im Laufe der atmosphärischen Alterung nimmt PN daher schneller ab als PM, die Masse sammelt sich in der Akkumulationsmode.

Es ist daher sinnvoll, neben der Partikelanzahl auch die Partikelmasse zu betrachten. Die Immissionsbeiträge zur SOA-Masse sind Gegenstand des folgenden Abschnitts.

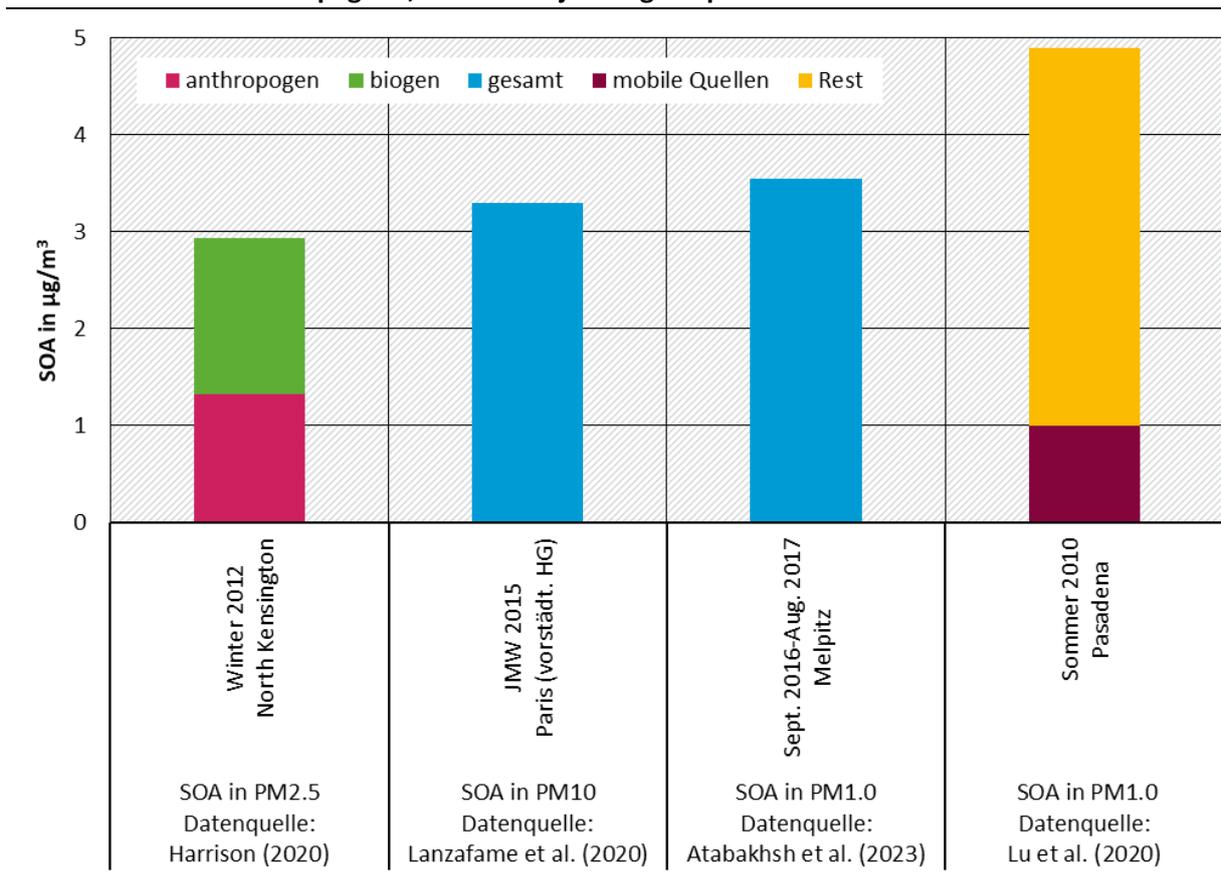
10.2 Gegenüberstellung Immissionsbeiträge: Masse SOA

In diesem Abschnitt werden im Rahmen der Literaturrecherche in vorherigen Kapiteln vorgestellte SOA-Messungen an unterschiedlichen Orten zusammengeführt (Harrison et al. (2020), Lanzafame et al. (2020), Atabakhsh et al. (2023), Lu et al. (2020)) und verglichen. Wo vorhanden, werden auch die Anteile der beitragenden Quellgruppen mit dargestellt. Wie schon beim Vergleich der PN-Konzentrationen gilt auch hier, dass beim Vergleich der Werte der unterschiedliche Kontext der Messungen berücksichtigt werden sollte:

- ▶ Die Größenfraktionen, in denen das später analysierte Material gesammelt wurde, unterscheiden sich (z.B. PM_{10} von Lanzafame et al. (2020) oder $PM_{1.0}$ von Atabakhsh et al. (2023)). Es handelt sich hier damit nicht um UFP.
- ▶ Die Messungen stammen aus unterschiedlichen Ländern mit unterschiedlichen technischen, wirtschaftlichen und regulatorischen Randbedingungen (z.B. Emissionsgesetzgebung, sehr geringer Diesel-Anteil beim Straßenverkehr in Kalifornien).
- ▶ Die Messungen stammen aus verschiedenen Jahren (2010 bis 2017), in dieser Zeit wurden überall die Regulierungen verschärft.
- ▶ Die Messungen stammen aus unterschiedlichen Jahreszeiten, so dass Quellgruppen mit ausgeprägtem Jahresgang (z.B. Gebäudeheizung, biogene Emissionen) unterschiedlich beitragen.
- ▶ Die Messstationen haben einen unterschiedlichen räumlichen Abstand zu den Quellen: Melpitz ist eine abgelegene Hintergrundstation, an der vornehmlich gealterte Aerosole gemessen werden, die anderen Messplätze befinden sich im städtischen Hintergrund.

Aufgrund dieser Aspekte sollten die in Abbildung 89 dargestellten SOA-Messungen eher qualitativ als quantitativ verglichen werden.

Abbildung 89: Gegenüberstellung der Mittelwerte des im Feinstaub (Partikelfractionen nicht identisch, siehe Beschriftung) gemessenen SOA während verschiedener Messkampagnen; siehe auch jeweilige Kapitel zur Literaturrecherche



Quelle: Eigene Darstellung, AVISO

Die höchste der in Abbildung 89 gezeigten SOA-Konzentrationen (fast $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) wurde im Rahmen der CALNEX Kampagne im Sommer 2010 in Pasadena gemessen. Davon konnten Lu et al. (2020) ca. $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mittels Modellrechnungen eindeutig den mobilen Quellen (im Wesentlichen Straßenverkehr und ein kleinerer Beitrag Flugverkehr) zuordnen, etwas mehr als das erwarten sie für weitere anthropogene Quellen. Damit tragen biogene Quellen etwas mehr als die Hälfte zum gemessenen SOA in Pasadena bei. Die hohen SOA-Werte in Pasadena im Sommer 2010 wurden möglicherweise zusätzlich begünstigt durch hohe Sonneneinstrahlung im kalifornischen Sommer (schnelle Photochemie) sowie durch für Westküsten von Kontinenten typische Hochdruck-Wetterlagen mit absinkender Luft.

Trotz der oben genannten Unterschiede liegen die gemessenen SOA-Konzentrationen bei den drei übrigen Messkampagnen mit Werten zwischen knapp $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und ca. $3,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nahe beieinander.

Eine SOA-Quellzuordnung für den Mittelwert gibt nur Harrison (2020), danach waren im Winter 2012 in North Kensington ca. $1,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ des gemessenen SOA anthropogenen Ursprungs.

Lanzafame et al. (2020) führten auf Basis gemessener Marker-Substanzen eine SOA-Verursacheranalyse im Jahresverlauf durch, siehe Abbildung 77. An ihrem Messplatz im vorstädtischen Hintergrund nahe Paris fanden sie SOA-Spitzenwerte (3-Tagesmittelwerte) von bis zu $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, die von Biomasseverbrennung zur Gebäudeheizung dominiert waren. Im Sommer dominierten biogene Beiträge, die auch im Jahresverlauf insgesamt mehr als die Hälfte

zu SOA beitragen. Übrige anthropogene Quellen, z.B. der Straßenverkehr, sind ganzjährig vorhanden, jedoch an der Hintergrundstation zu keiner Jahreszeit dominierend. Die biogenen Beiträge zu SOA (Isopren, Pinene, Terpene) sind als deutlich weniger gesundheitsschädlich anzusehen als die anthropogenen Beiträge (PAKs etc.).

Atabakhsh et al. (2023) fanden, dass SOA im Sommer durch lokale Emissionen und im Winter durch den Ferntransport bestimmt wird, im Winter gab es eine hohe Korrelation mit eBC. Der Messplatz Melpitz liegt im ländlichen Hintergrund, lokale Emissionen stammen daher überwiegend aus biogenen Quellen, während das im Winter gemessene gealterte SOA eher aus Kleinf Feuerungsanlagen oder Kraftwerken stammt.

Insgesamt lässt sich zusammenfassen:

- ▶ Bei den Kampagnen wurden SOA-Konzentrationen in der Größenordnung von etwa $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen.
- ▶ Etwas weniger als die Hälfte davon war anthropogenen Ursprungs. Insbesondere das anthropogene SOA ist gesundheitsschädlich.
- ▶ In Straßennähe lieferte der Straßenverkehr ganzjährig einen großen Beitrag zum anthropogenen SOA.
- ▶ Im Winter lieferte die Holzverbrennung zur Gebäudeheizung den größten Beitrag zum anthropogenen SOA.

Zum expliziten Beitrag des Flug- oder Schiffsverkehrs und auch zum Beitrag von Großfeuerungsanlagen zu SOA wurden keine Verursacheranalysen gefunden, Beiträge dieser Quellgruppen sind daher in Abbildung 89 nicht enthalten. Die in Kapitel 7 und 8.2 vorgestellten Veröffentlichungen lassen jedoch erwarten, dass auch diese Quellgruppen zu sekundärem UFP und zu SOA beitragen:

- ▶ Hohe PN-Konzentrationen in *Flughafennähe* und windabwärts von *Schiffahrtslinien* lassen erwarten, dass in der Nähe dieser Quellen auch UFP erhöht ist. Kılıç et al. (2018, siehe Abschnitt 7.1) haben auf Basis von Prüfstandsmessungen für das Jahr 2010 das SOA-Bildungspotenzial für den Flughafen Zürich abgeschätzt und kamen auf eine Bandbreite von jährlich 5,5 bis 13,2 Tonnen SOA. Für den Straßenverkehr schätzten sie im Jahr 2010 in einem Bereich von 200 km² um Zürich etwa das Zehnfache ab. Allerdings weisen (Kılıç et al., 2018) darauf hin, dass es sich beim Flughafen um eine Punktquelle handelt, und dass die Flughafen-bedingte SOA-Bildung innerhalb der räumlich begrenzten Abluftfahne des Flughafens stattfindet. Während allgemein in der Fläche andere Quellen dominieren, kann es also durchaus Bereiche geben, in denen Flughafen-bedingtes SOA dominiert.
- ▶ Aufgrund hoher Schornsteine tragen die Emissionen von *Großfeuerungsanlagen* in der Regel nicht zur lokalen Zusatzbelastung an Messstationen in Bodennähe bei, sondern sind nach starker Verdünnung und Vermischung Teil der Hintergrundkonzentration. Junkermann et al. argumentieren jedoch in verschiedenen Veröffentlichungen (beschrieben in Abschnitt 8.2), dass auf kurzer Zeitskala Abgasfahnen von Kraftwerken aus höheren Schichten auf Bodennähe heruntergemischt werden und dort zu erhöhten PN-Konzentrationen führen. Ebenfalls in Abschnitt 8.2 beschriebene Messungen von Mylläri et al. (2016) in der Abluftfahne eines Kraftwerks zeigen Partikelanzahlkonzentrationen, die deutlich höher sind als durch die gemessenen primären Partikelemissionen erklärbar. Sie fanden Nukleationsraten, die sie mit ihrem Modell nicht reproduzieren konnten und vermuten noch nicht erklärte Prozesse zur Partikelneubildung, bei denen neben SO₃ im Abgas auch schwer

flüchtige Kohlenwasserstoffe oder weitere Komponenten beteiligt sind. Damit tragen Großfeuerungsanlagen nicht nur zu durch Sulfat zu SIA (secondary inorganic aerosol), sondern auch zu SOA bei.

(Shen et al., 2022) vermuten heterogene Prozesse unter Beteiligung unterschiedlicher Abgaskomponenten in Kombination mit ungünstigen meteorologischen Bedingungen als Ursache für plötzlich auftretende Feinstaub-Episoden in China. In deutlich geringerem Ausmaß treten auch in Deutschland vornehmlich im Winter Feinstaub-Episoden auf, die keiner Quellgruppe direkt zugeordnet werden können. Ob diese mit Kraftwerken zusammenhängen, ist an dieser Stelle Spekulation.

11 SOA-Bildungspotenziale und „Delayed primary“ Emissionsfaktoren

Für primäre Emissionen können Emissionsfaktoren angegeben werden, dabei wird die Menge an emittiertem Schadstoff auf geeignete Aktivitätsraten (Masse Brennstoff, Energiegehalt Brennstoff, zurückgelegte Wegstrecke etc.) bezogen. Für sekundäre Luftschadstoffe, die erst zeitverzögert gebildet werden, ist das naturgemäß nicht möglich.

Für SOA werden stattdessen häufig Bildungspotenziale angegeben: Analog zur Definition der Emissionsfaktoren wird die nach einer gewissen Alterungszeit gebildete SOA-Masse auf die entsprechenden Aktivitätsraten bezogen. SOA-Bildungspotenziale werden z.B. in Kammelmessungen bestimmt, in denen die primären Vorläuferemissionen unter definierten Bedingungen gealtert werden. SOA-Bildungspotenziale hängen daher von den Alterungsbedingungen ab, dies muss beim Vergleich verschiedener Werte berücksichtigt werden.

Für feste Primärpartikel lassen sich, wie für gasförmige Luftschadstoffe auch, Emissionsfaktoren bestimmen. Für volatile Partikel wird in einigen Veröffentlichungen angenommen, dass die schnellen Prozesse (Nukleation, Verdampfung, Deposition) innerhalb der ersten Sekunden nach der Emission der volatilen Partikel selbst und ihrer Vorläufersubstanzen zu einem Gleichgewicht führen und die Partikel dann näherungsweise als inert betrachtet werden können. Für solche „Delayed primary“ genannten Partikel können wiederum Emissionsfaktoren bestimmt werden. Auch dabei ist die Abhängigkeit von den Umgebungs- bzw. Messbedingungen zu berücksichtigen. Dies betrifft einerseits den Messaufbau selbst (z.B. sind aufgrund der hohen Diffusionsgeschwindigkeiten sehr kleiner Teilchen Wandverluste hier besonders relevant) und zum anderen die Alterungsbedingungen (z.B. ob Kondensation oder Nukleation bevorzugt stattfindet). Giechaskiel et al. (2022) schlagen daher vor, für Regulierungszwecke standardisierte Messaufbauten zu definieren und Bedingungen zu wählen, in denen die Nukleation begünstigt ist (Messung des „maximalen Nukleationspotenzials“).

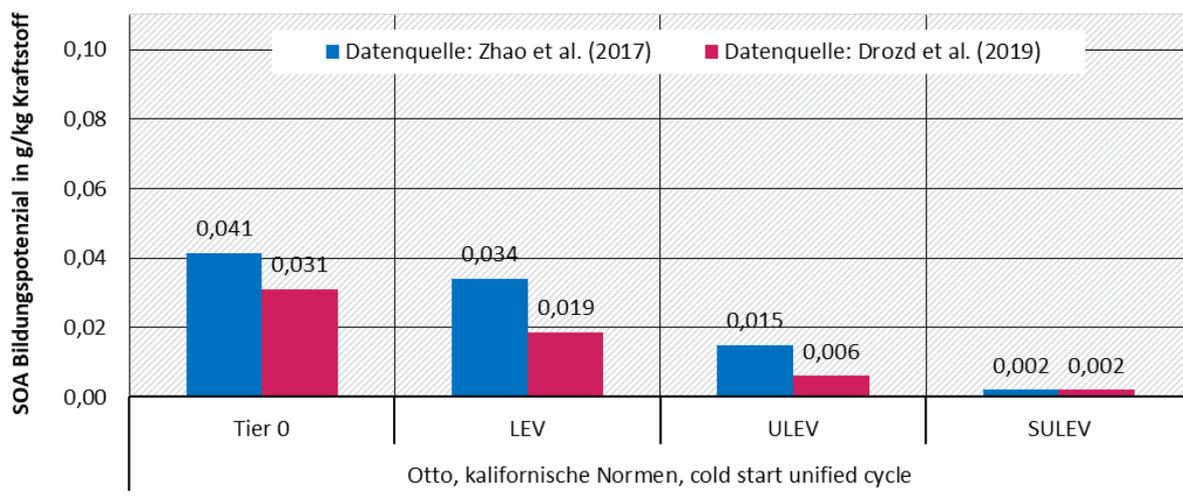
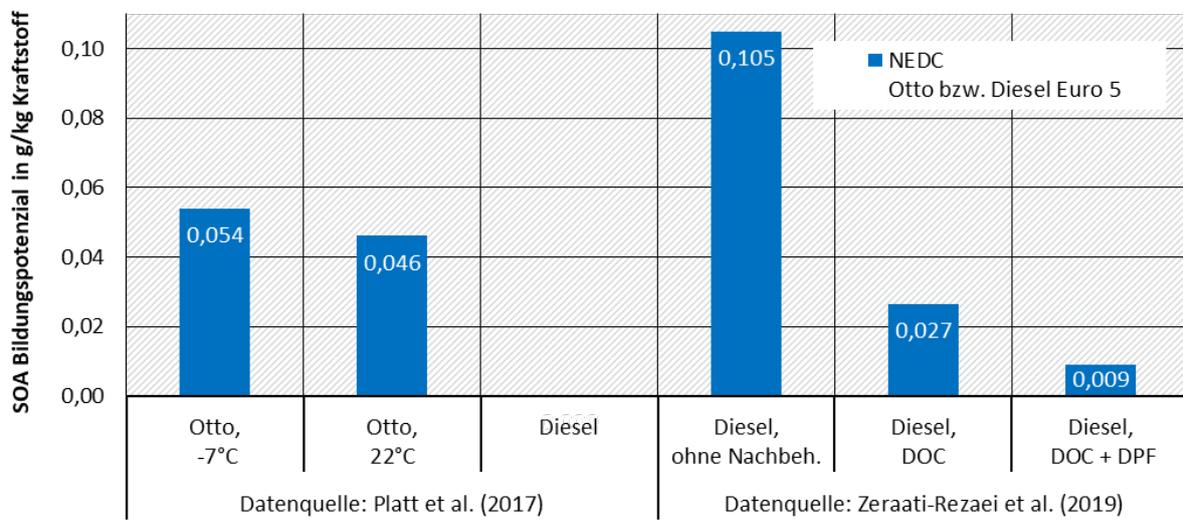
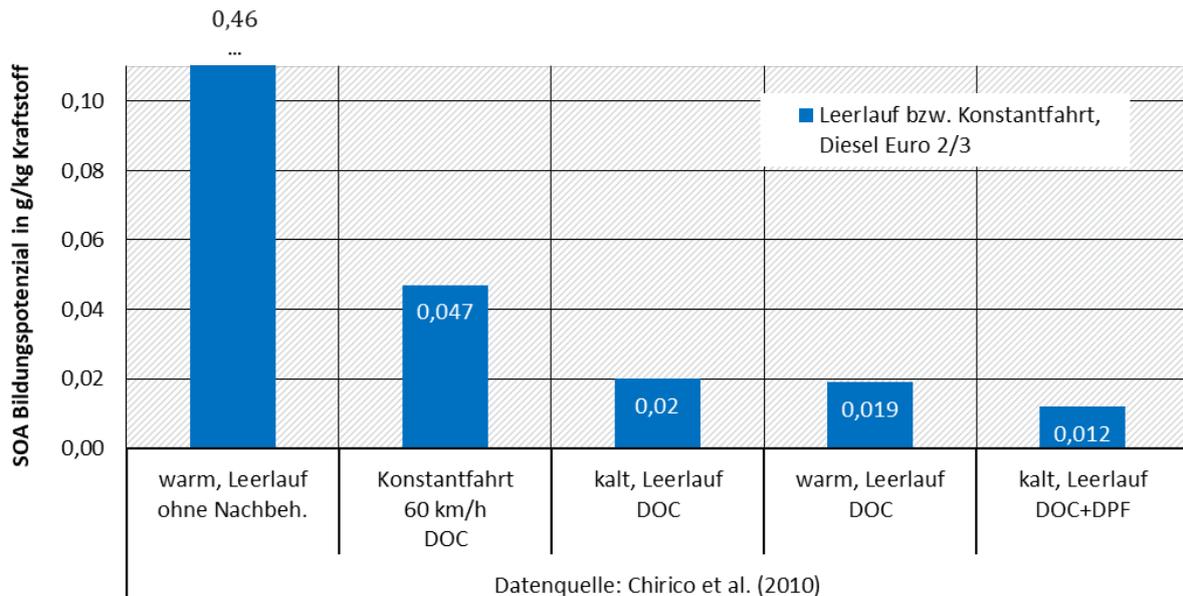
In diesem Kapitel werden für den Straßen-, den Flug- und den Schiffsverkehr sowie für stationäre Feuerungsanlagen die im Rahmen der Literaturrecherche gefundenen SOA-Bildungspotenziale und PN-Emissionsfaktoren zusammengestellt. Am häufigsten wurde dabei auf die Masse Kraftstoff als Aktivitätsrate bezogen. Der Vergleich wird daher für diese Größen durchgeführt. In einem Fall wurden energiebezogene Emissionsfaktoren entsprechend umgerechnet.

11.1 Straßenverkehr

In diesem Abschnitt werden im Rahmen der Literaturrecherche gefundene SOA-Bildungspotenziale und „delayed primary“ PN-Emissionsfaktoren für den Straßenverkehr zusammengestellt.

Abbildung 90 zeigt einen Vergleich der im Rahmen der Literaturrecherche gefundenen auf Masse Kraftstoff bezogenen SOA-Bildungspotenziale (Chirico et al. (2010), Platt et al. (2017), Zeraati-Rezaei et al. (2019), Zhao et al. (2017), Drozd et al. (2019)). Aufgrund unterschiedlicher betrachteter Fahrmuster und unterschiedlicher Alterungsbedingungen ist auch dieser Vergleich, wie schon die Zusammenstellungen in Kapitel 10, qualitativ zu verstehen.

Abbildung 90: Zusammenstellung kraftstoffbezogener SOA-Bildungspotenziale für Pkw; siehe auch Beschreibungen in Abschnitt 6.2



Quelle: Eigene Darstellung, AVISO

Die obere Teilgrafik zeigt Messungen, die (Chirico et al., 2010) an Diesel-Pkw der Euronormstufen 2 und 3 durchgeführt haben, für die Motorzustände „warm“ und „kalt“ sowie die Fahrmuster „Leerlauf“ und „Konstantfahrt 60 km/h“. Verglichen werden die SOA-Bildungspotenziale ohne Nachbehandlungssystem sowie mit DOC (Diesel Oxidation Catalyst) und mit DPF (Diesel Partikel Filter). Die Abbildung zeigt eine deutliche Wirkung des DOC, so wird z.B. das SOA-Bildungspotenzial bei Leerlauf und warmem Motor von 0,46 g/kg Kraftstoff auf 0,02 g/kg Kraftstoff um mehr als einen Faktor 20 reduziert.

Die mittlere Teilgrafik zeigt Messungen an Otto- und Diesel-Pkw der Euronormstufe 5 von Platt et al. (2017) bzw. von Zeraati-Rezaei et al. (2019). Beide bezogen sich auf den Fahrzyklus NEDC (New European Driving Cycle).

Platt et al. (2017) fanden für Euro-5-Otto-Pkw im Mittel ein SOA-Bildungspotenzial von ca. 0,05 g/kg Kraftstoff, bei sommerlichen Temperaturen (22°C) etwas weniger als bei kalten winterlichen Temperaturen (-7°C). Für Euro-5-Diesel-Pkw (mit funktionierendem Nachbehandlungssystem) konnten sie im Rahmen ihrer Messgenauigkeit keine SOA-Bildung nachweisen.

Zeraati-Rezaei et al. (2019) bestimmten die SOA-Bildung eines Euro-5-Dieselmotors zunächst ohne Nachbehandlungssystem, dann mit DOC und schließlich mit DOC und DPF. Ohne Nachbehandlungssystem fanden sie eine SOA-Bildung, die etwa zweimal so hoch ist wie die von Platt et al. (2017) für die Euro-5-Otto-Fahrzeuge gemessene SOA-Bildung. Bei funktionierendem DOC und DPF wurde diese um über 90% reduziert.

Die untere Teilgrafik zeigt Messungen an Otto-Pkw verschiedener kalifornischer Normen (Tier 0, LEV (Low Emission Vehicle), ULEV (Ultra Low Emission Vehicle), SULEV (Super Ultra Low Emission Vehicles)) von Zhao et al. (2017) bzw. von Drozd et al. (2019). Beide bezogen sich auf den kalifornischen cold start unified cycle, sie sind jeweils nebeneinander dargestellt.

Die in Kalifornien gemessenen SOA-Bildungspotenziale sind selbst für die Tier 0-Fahrzeuge (Mittelwert: 0,036 g SOA / kg Kraftstoff) etwas niedriger als die von Platt et al. (2017) für Euro-5-Ottofahrzeuge gefundenen Werte (Mittelwert Sommer, Winter: 0,05 g SOA / kg Kraftstoff) und fallen bis zur SULEV-Norm auf 0,002 g SOA / kg Kraftstoff ab.

Die Emissionen der aktuellen Fahrzeugflotten werden von Euro-5-Fahrzeugen bzw. von Fahrzeugen der ULEV-Norm dominiert. Wie Abbildung 90 zeigt, wurden durch Katalysatoren und Filter bereits große Minderungen bis Euro 5 bzw. ULEV in Vergangenheit erreicht. Es ist daher zu erwarten, dass der immissionsseitige Straßenverkehrsbeitrag seit den in Abschnitt 10.2 vorgestellten Messungen (2010 Pasadena, 2015 Paris) abgenommen hat.

Mit Euro 6 und zukünftig mit Euro 7 werden die Emissionsgrenzwerte für Kohlenwasserstoffe weiter verschärft, ohne Differenzierung nach Volatilitätsklassen. Die Reduktion des SOA-Bildungspotenzials von ULEV nach SULEV um weitere 80% zeigt jedoch, dass auch in Europa weiteres Reduktionspotenzial vorhanden ist.

Wenn das SOA-Bildungspotenzial der SULEVs als technologieunabhängiges Ziel auch für Diesel Pkw angesehen wird, entspräche das für Euro-5-Dieselfahrzeuge einer über DOC und DPF hinausgehenden weiteren Reduktion auf ca. 75%.

Für das maximale Minderungspotenzial der straßenverkehrsbedingten SOA-Bildung wird hier damit als grobe Abschätzung ein Wert von ca. 75% angegeben.

Wie oben bereits beschrieben, bedeutet eine SOA-Minderung in der Atmosphäre nicht zwangsläufig, dass auch PN reduziert wird. Im Folgenden werden Emissionsfaktoren für PN gesamt (feste und volatile Teilchen) zweier in Abschnitt 6.2 vorgestellter Veröffentlichungen

verglichen, in beiden wurde aus Straßenraummessungen auf kraftstoffbezogene PN-Emissionsfaktoren zurückgerechnet.

Rönkkö et al. (2017) haben Teilchen bis hinunter zu einem Durchmesser von 1,3 nm (Nanocluster Aerosol) gemessen und bei drei Kampagnen in unterschiedlichen Situationen sehr ähnliche EF für PN gesamt bestimmt:

- ▶ $2,4 \times 10^{15}$ #/kg Kraftstoff für die semiurbane Straße
- ▶ $2,6 \times 10^{15}$ #/kg Kraftstoff für die innerstädtische Straßenschlucht
- ▶ $2,9 \times 10^{15}$ #/kg Kraftstoff für das on-road Experiment.

Wang et al. (2017) werteten zwischen 2013 und 2015 an einer vielbefahrenen Hauptverkehrsstraße in Toronto ca. 130.000 Abgasfahnen automatisiert aus, bei diesen Messungen lag der untere cut off bei ca. 6 nm. Für das Flottenmittel fanden sie für PN gesamt einen EF von $8,5 \times 10^{14}$ # /kg Kraftstoff, also ca. ein Drittel der von Rönkkö et al. (2017) angegebenen Werte. Der Unterschied ist durch den höheren unteren cut off erklärbar (6 nm statt 1,3 nm). Wang et al. (2017) fanden eine hohe Variabilität zwischen den Abgasfahnen verschiedener Fahrzeuge: Sie definierten „non-PN-Plumes“ mit nur sehr geringen PN-Konzentrationen und „highly volatile PN plumes“, für die sie einen mittleren PN-Emissionsfaktor von $2,7 \times 10^{15}$ #/kg Kraftstoff bestimmten, also in der Größenordnung, die auch von Rönkkö et al. (2017) angegeben wurde.

11.2 Flugverkehr

Bei den Emissionsgrenzwerten im Flugverkehr standen Partikel über lange Zeit nicht im Fokus, limitiert waren unverbrannte Kohlenwasserstoffe, die „Schwärzungszahl“ als Maß für Ruß, sowie die Gase CO und NO_x. Inzwischen existieren auch Grenzwerte für nicht volatile Partikelmasse (nvPM), seit Januar 2023 für neue Flugzeugtypen auch Grenzwerte für nicht-volatile Partikelanzahl (nvPN).

Emissionsindizes (EI) für PN gesamt (inklusive volatiler Teilchen) aus bereits etwas älteren Messungen von Mazaheri et al. (2009) wurden von Voogt et al. (2023) auf die Flugphasen des Standard ICAO LTO (landing and take-off) -Zyklus bezogen und für aktuelle Modellrechnungen am Flughafen Schiphol verwendet. Sie sind in Tabelle 10 ausgewiesen.

Tabelle 10: Schätzungen für Kraftstoffverbrauch und PN (gesamt)-Emissionsindizes (EI)

Flugphase	Kraftstoff in kg/s	EI PN in #/kg	PN in #/s
Taxiing	0,24	3×10^{16}	$7,2 \times 10^{15}$
Landing	0,32	4×10^{16}	$1,3 \times 10^{16}$
Approaching	0,80	4×10^{16}	$3,1 \times 10^{16}$
Climbing	2,22	5×10^{16}	$1,1 \times 10^{17}$
Taking off	2,80	5×10^{16}	$1,4 \times 10^{17}$

Datenquelle: Voogt et al. (2023) in Anlehnung an Mazaheri et al. (2009)

Für die verschiedenen Flugphasen angegeben werden jeweils der Kraftstoffverbrauch pro Zeiteinheit, die PN-EF pro Kraftstoffverbrauch sowie daraus berechnet die PN-Emissionen pro

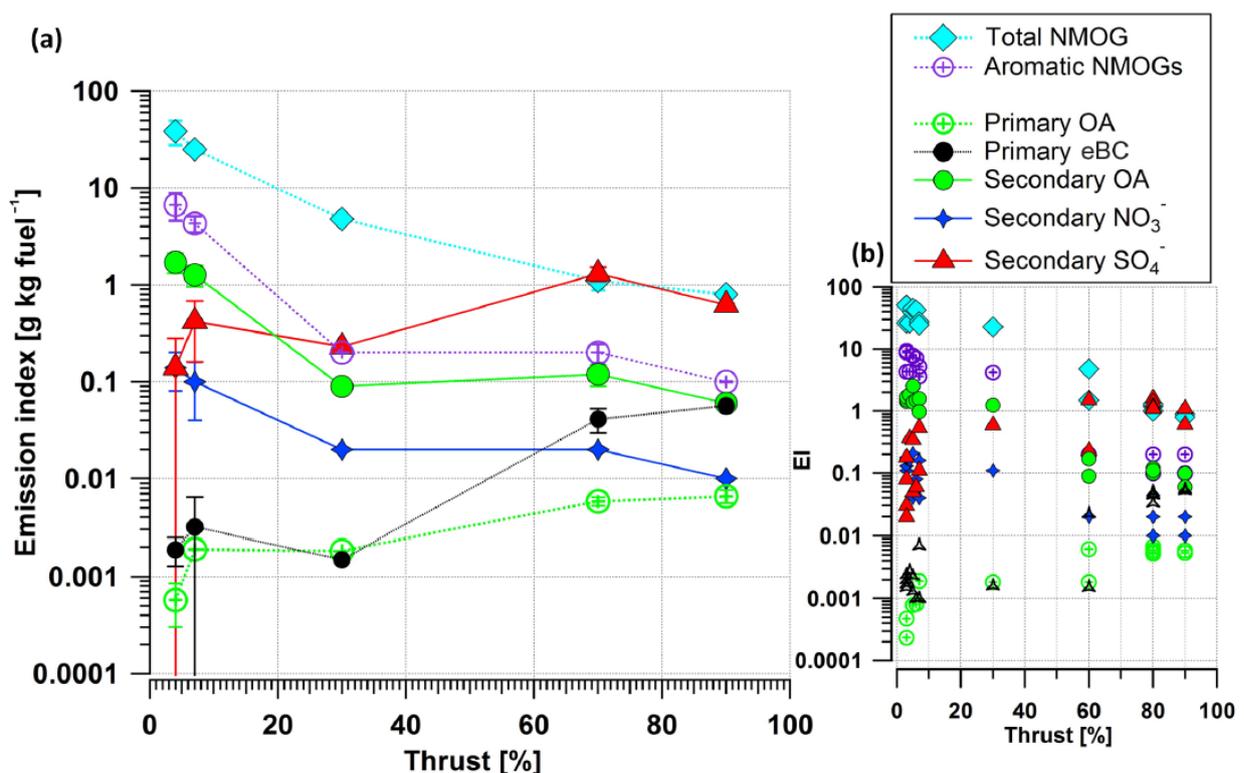
Zeiteinheit. Während der Start- und Aufstiegsphase sind sowohl Kraftstoffverbrauch pro Zeiteinheit als auch der kraftstoffbezogene PN EI besonders hoch, so dass auch die sekundlichen PN-Emissionen stark erhöht sind gegenüber den anderen Flugphasen.

Im Vergleich mit dem Straßenverkehr zeigt sich, dass die PN-Emissionsindizes für alle ICAO-Flugphasen deutlich höher liegen als die für den Straßenverkehr bestimmten EF für PN gesamt. Selbst im Vergleich mit den von Rönkkö et al. (2017) gemessenen PN-EF, die das Nanocluster Aerosol einschließen, und damit eher am oberen Rand der Bandbreite für den Straßenverkehr liegen (siehe Abschnitt 11.1), sind die EI aus Tabelle 10 um ca. eine Größenordnung höher.

Ein möglicher Grund für besonders hohe PN-EI im Flugverkehr sind die hohen Temperaturen in den Triebwerken, die die Entstehung besonders kleiner Partikel begünstigen. Außerdem waren feste PN zum Zeitpunkt der Messungen von Mazaheri et al (2009) nicht limitiert. Seit 2023 gibt es zwar nvPN-Grenzwerte für neue Flugzeugtypen, aber auch an den aktuellen Flugzeugflotten haben diese noch keinen großen Anteil.

Wie in Abschnitt 7.1 beschrieben, führten Kılıç et al. (2018) Messungen an einem CFM56 variant turbofan Flugzeugmotor in einer Testzelle am Züricher Flughafen durch. Dieser Motor gilt auch zum Zeitpunkt der Erstellung des vorliegenden Berichts als einer der Standard-Motoren. Kraftstoffbezogene Emissionsindizes (EI) für Vorläufergase sowie primäre und sekundäre PM sind in Abbildung 91 noch einmal dargestellt.

Abbildung 91: Mittlere Emissionsindizes (a) und Emissionsindizes aus Einzeltests (b) für primäre organische Nichtmethangase (NMOG), aromatische Gase, primäres organisches Aerosol (POA), Ruß als equivalent black carbon (eBC), sekundäres organisches Aerosol (SOA), Nitrat (NO₃) und Sulfat (SO₄)



Bildquelle: Kılıç et al. (2018)

Es lässt sich Folgendes festhalten:

- ▶ Die Gesamtaerosolmasse ist von den sekundären Aerosolen (SA) dominiert, die SA-Masse liegt um ca. zwei Größenordnungen über der primären.
- ▶ Beim Leerlauf (idling, Thrust 2,5% bis 7%) besteht das SA zu über 90% aus SOA.
- ▶ Die EI für SOA liegen beim Leerlauf bei knapp 2 g/kg Kraftstoff und nehmen mit zunehmender Motorleistung auf einen Wert von ca. 0,015 g/kg bei 90% Motorleistung ab. Letzter Wert entspricht beim Straßenverkehr dem von Benzin-Pkw der Abgasnorm ULEV.
- ▶ Bei zunehmenden Motorleistungen nehmen die NMOC-Emissionen ab und die eBC-Emissionen zu. Weiterhin steigt der Anteil an anorganischen Substanzen am SA.
- ▶ Bei Motorlasten, die dem cruising entsprechen, besteht das gemessene SA zu ca. 85% aus Sulfat, bei weiter zunehmenden Motorlasten dominiert Sulfat noch stärker. Dies lässt erwarten, dass die besonders hohen PN-Emissionen während der Start- und Aufstiegsphase (s. Tabelle 10) zu einem Großteil aus anorganischen Inhaltsstoffen bestehen.

(Kılıç et al., 2018) haben auf Basis ihrer Messungen für das Jahr 2010 das SOA-Bildungspotenzial für den Flughafen Zürich eine Bandbreite von 5,5 bis 13,2 Tonnen pro Jahr abgeschätzt, was etwa einem Zehntel des Wertes für den Straßenverkehr in Zürich entspricht. Während zu erwarten ist, dass das SOA-Bildungspotenzial des Straßenverkehrs seit 2010 aufgrund der schärfer werdenden Euronormstufen und der Flottenverjüngung abgenommen hat, ist für den Flugverkehr seit 2010 aufgrund einer Zunahme der Flugbewegungen eher eine Zunahme zu erwarten.

Zum SOA-Minderungspotenzial lässt sich daher zusammenfassen:

- ▶ Die absolute Menge des durch den Flugverkehr verursachten SOA ist geringer als beim Straßenverkehr.
- ▶ Lokal können Flughäfen hohe lokale Zusatzbelastungen zu PN beitragen.
- ▶ nvPN beim Flugverkehr ist noch nicht lange limitiert, Potenziale zur Minderung der PN-Emissionen und SOA-Bildung aus dem Flugverkehr sind daher vorhanden, aber technisch bei weitem nicht so ausgereift wie beim Straßenverkehr.

11.3 Schiffsverkehr

Für den Schiffsverkehr haben Grigoriadis et al. (2021) Emissionsfaktoren der Hochseeschifffahrt für verschiedene Fahrzustände (Cruisen, Manövrieren am Hafen, Liegen am Platz) zusammengestellt, zur Beschreibung siehe Abschnitt 7.2. Hinsichtlich der Partikelanzahl geben Grigoriadis et al. (2021) PN-EF sowohl für feste Partikel als auch für PN gesamt an.

Grigoriadis et al. (2021) geben ebenfalls EF für OC an, diese beziehen sich jedoch nur auf primäres PM. Als grobe Näherung für sekundäres OC wird daher hier auf die Messungen von Moldanova et al. (2009) an Schornsteinen von Schiffen zurückgegriffen: Diese fanden im verdünnten und abgekühlten Abgas ca. dreimal so viel OC wie im heißen unverdünnten Abgas. Als grobe Näherung wird daher hier angesetzt, dass das Verhältnis POA zu SOA ungefähr 1:2 beträgt.

Grigoriadis et al. (2021) differenzieren bei vorhandener Datenlage nach Kraftstofftyp (Schweröl, Destillatöl), geben aber auch mittlere Werte an zur Verwendung, wenn der Kraftstofftyp unbekannt ist. Zum Vergleich werden hier die mittleren Werte verwendet. Weiterhin geben Grigoriadis et al. (2021) die Schiffsemissionsfaktoren in Masse bzw. Teilchenzahl pro kWh an. Da die in den vorherigen Abschnitten für den Straßen- und den Flugverkehr gezeigten EF auf Masse Kraftstoff bezogen sind, wurden die EF nach Grigoriadis et al. (2021) im Sinne einer besseren Vergleichbarkeit entsprechend umgerechnet. Dazu wurden die von Grigoriadis et al. (2021) ebenfalls angegebenen mittleren Werte für den SFOC (specific fuel oil consumption) von 8,83 MJ/kWh und für den unteren Heizwert von 42,5 MJ/kg herangezogen. Damit ergeben sich als mittlere EF für den Schiffsverkehr:

- ▶ EF OC (fest): 1,1 g/kg Kraftstoff
- ▶ SOA-Bildung: ~2,2 g/kg Kraftstoff (mit POA:SOA ~ 1:2, s.o.)
- ▶ solid PN: $3,1 \times 10^{15}$ # /kg Kraftstoff
- ▶ total PN: $17,2 \times 10^{15}$ # /kg Kraftstoff

Der Anteil volatiler Partikel an PN gesamt liegt hier bei über 80%.

Das hier für den Schiffsverkehr grob abgeschätzte SOA-Bildungspotenzial liegt damit in der Größenordnung von Pkw ohne Nachbehandlungssystem und deutlich über den Werten für modernere Pkw. Auch der EF für PN gesamt liegt über den Werten für die Pkw-Flottenmittel von Wang et al. (2017) von $8,5 \times 10^{14}$ # /kg Kraftstoff oder Rönkkö et al. (2017) von 2 bis 3×10^{15} # /kg Kraftstoff. Diese Pkw-Flotten aus den Jahren 2013 bis 2015 sind größtenteils mit Katalysatoren und Filtern ausgerüstet, so dass für den hinsichtlich PN unregulierten Schiffsverkehr höhere Werte zu erwarten sind.

Der Vergleich mit den EF im Straßenverkehr zeigt, dass beim Schiffsverkehr (wie beim Flugverkehr) Minderungspotenziale vorhanden sind, die technische Umsetzung jedoch noch nicht so weit ist wie beim Straßenverkehr.

11.4 Kleinfeuerungsanlagen

Im Winter im städtischen Hintergrund ist die Biomasseverbrennung in Kleinfeuerungsanlagen die dominierende SOA-Quelle. Dies zeigten Lanzafame et al. (2020) im Detail anhand von Markersubstanzen für SOA-Vorläufer im städtischen Hintergrund von Paris (Abbildung 77), und selbst im PM_{2.5}-Jahresmittelwert für Bad Cannstatt ist der Anteil der Biomasseverbrennung signifikant (Abbildung 76).

(Bruns et al., 2016) charakterisierten Hunderte von organischen Substanzen im Abgas von Kleinfeuerungsanlagen zur Holzverbrennung, mit nur 22 Substanzen konnten sie die gemessene SOA-Bildung erklären, die drei Stoffe Phenol, Naphthalin und Benzol trugen teilweise bis zu 80% zur SOA-Bildung bei. Nach dem Altern fanden Bruns et al. (2016) drei bis sieben Mal mehr SOA als primär emittiertes POA.

Van der Gon et al. (2015) geben Emissionsfaktoren (EF) nach Anlagentyp sowohl für festes PM_{2.5} als auch für PM_{2.5} gesamt (inklusive der Kondensate) an. Die Differenz beider Werte wird hier als EF für die Kondensate angesehen und ist in der zweiten Spalte von Tabelle 11 ausgewiesen.

Zur Emissionsberechnung verwenden van der Gon et al. (2015) mittlere Anteile an der Biomasseverbrennung in Europa für das Jahr 2005. Solche Anteile für Deutschland 2015 werden

auch von (Tebert et al., 2016) angegeben, diese aktuelleren Werte sind in der dritten Spalte von Tabelle 11 ausgewiesen.

Dazu wurden die Anlagentypen von (Tebert et al., 2016) berücksichtigten Anlagentypen auf die von van der Gon et al. (2015) berücksichtigten Typen (erste Spalte der Tabelle) abgebildet. Weil sich die Verteilung auf die Anlagentypen in Wohngebäuden und im Sektor „Handel, Gewerbe, Dienstleistungen“ unterscheidet, wurde weiterhin ein gewichteter Mittelwert gebildet für den Einsatz der Biomasseverbrennung in diesen beiden Sektoren.

Für eine grobe Abschätzung des maximalen Minderungspotenzials wurde hier wie folgt vorgegangen:

- ▶ Der Anteil der Biomasseverbrennung in Kaminen, die typischerweise fest gemauert sind, und deren Einsatz dem „Wohnkomfort“ dient, wurde konstant gelassen.
- ▶ Der Anteil der Biomasseverbrennung in traditionellen Öfen und manuell beschickten Einzelraumfeuerstätten wurde vollständig in automatisch beschickte Einzelraumfeuerstätten verschoben.
- ▶ Der Anteil der Biomasseverbrennung in manuell beschickten Zentralheizungen wurde vollständig in automatisch beschickte Zentralheizungen verschoben.

Die sich daraus ergebenden Anteile der Anlagentypen am Endenergieeinsatz (EEE) der Biomasseverbrennung in Deutschland für maximales Minderungspotenzial sind in der vierten Spalte von Tabelle 11 ausgewiesen.

Tabelle 11: Biomasseverbrennung in Kleinf Feuerungsanlagen: Emissionsfaktoren für Kondensate

Anlagentyp	EF-Kondensate in g/GJ nach van der Gon et al. (2015)	Anteil am EEE der Biomasseverbrennung in D 2015 nach Tebert et al. (2016)	Anteil am EEE der Biomasseverbrennung in D für maximales Minderungspotenzial
Kamin	640	10%	10%
Ofen, traditionell	650	15%	0%
Einzelraumfeuerstätte, manuell beschickt	820	31%	0%
Einzelraumfeuerstätte, automatisch beschickt	30	2%	48%
Zentralheizung, manuell beschickt	10	24%	0%
Zentralheizung, automatisch beschickt	5	18%	42%

Quelle: Eigene Darstellung, AVISO

Aus den EF nach Anlagentyp und den entsprechenden Anteilen dieser Anlagentypen am EEE der Biomasseverbrennung können gewichtete EF für eine mittlere Anlage in Deutschland berechnet werden. Für die Anteile nach Tebert et al. (2016) sowie die Anteile für maximales Minderungspotenzial sind diese mittleren EF in Tabelle 12 ausgewiesen.

Durch die oben beschriebene Änderung der Anlagenstruktur ergibt sich für den mittleren EF eine Reduktion um ca. 80%. Bleibt der EEE konstant, entspricht dies auch dem maximalen Reduktionspotenzial für die Emissionen der Kondensate aus Biomasseverbrennung in Kleinf Feuerungsanlagen.

Tabelle 12: Mit Anteil am EEE der Biomasseverbrennung gewichtet gemittelter EF-Kondensate in g/GJ

Anlagentyp	EF-Kondensate in g/GJ für Anteil am EEE der Biomasseverbrennung in D 2015 nach Tebert et al. (2016)	EF-Kondensate in g/GJ für Anteil am EEE der Biomasseverbrennung in D für maximales Minderungspotenzial
mittlere Anlage in Deutschland	423	83

Quelle: Eigene Darstellung, AVISO

11.5 Großfeuerungsanlagen

Wie in Abschnitt 10.2 beschrieben, tragen die Emissionen von Großfeuerungen aufgrund hoher Schornsteine in der Regel nicht zur lokalen Zusatzbelastung an Messstationen in Bodennähe bei, sondern sind nach starker Verdünnung und Vermischung Teil der Hintergrundkonzentration. Messungen in den Abgasfahnen von Kraftwerken zeigen hohe PN-Konzentrationen mit anorganischen und organischen Bestandteilen.

Nach dem aktuellen nationalen Luftreinhalteprogramm für Deutschland (BMU, 2023) trugen im Jahr 2020 die Quellgruppen Energiewirtschaft, Gewerbe, Industrie in Summe zu ca. 90% zu den deutschlandweiten SO_x-Emissionen bei. Auch zu SIA (secondary inorganic aerosol), das zu großen Teilen aus Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat besteht, liefern Großfeuerungsanlagen damit einen beträchtlichen Beitrag.

Etwas mehr als zwei Drittel des Kohleeinsatzes in Großfeuerungsanlagen entfällt auf den Energiesektor, etwas weniger als ein Drittel auf Anlagen in den Sektoren Gewerbe und Industrie. Angesichts des geplanten Kohleausstiegs erscheint es daher nicht sinnvoll, Kraftwerke mit weiteren Vorkehrungen zur Rauchgasreinigung auszurüsten. Hier besteht das maximale Minderungspotenzial in einer Abschaltung der Kohlekraftwerke. Bei einem Ersatz von Kohle- durch Gaskraftwerke sollte berücksichtigt werden, dass diese Primärpartikel auch im UFP-Bereich emittieren, siehe Venecek et al. (2019) und die zugehörige Beschreibung in Abschnitt 9.2.

12 Zusammenfassung der Minderungspotenziale der wichtigsten Quellgruppen

In Kapitel 10 wurden die Immissionsbeiträge der wichtigsten Quellgruppen zur Partikelanzahl (PN) und zu SOA verglichen, d.h. die Beiträge zu PN (gesamt)-Konzentrationen und zu SOA, die im Bereich der Luftreinhaltung relevant sind, also auf Menschen und ihre direkte Umwelt einwirken. PN (gesamt) schließt feste und volatile Teilchen ein.

In Kapitel 11 wurden die SOA-Bildungspotenziale und Emissionsfaktoren für PN (gesamt) verglichen. PN (gesamt) bezieht sich hier auf die Anzahl von „delayed primary“-Partikeln, d.h. auf die Gesamtzahl an Partikeln wenige Sekunden nach der Emission.

Minderungspotenziale für PN bzw. für SOA sind für die Quellgruppen besonders hoch, die einerseits hohe Beiträge zur Immissionsbelastung liefern, und bei denen andererseits technische Maßnahmen zur Minderung der Emissionsfaktoren der Partikel selbst bzw. ihrer Vorläufersubstanzen möglich sind.

Nicht alle Emissionen organischer Gase tragen in gleicher Weise zur SOA-Bildung bei, es ist daher wichtig, die Emissionen differenziert zu betrachten. Weiterhin sind die Zusammenhänge zwischen der Emission von SOA-Vorläufersubstanzen, der SOA-Bildung und der Bildung von Nukleationsteilchen nicht immer linear. Auch dies kann die Minderungspotenziale beeinflussen.

Zusammenfassend lassen sich folgende Punkte als Fazit ableiten:

Immissionsseitige Betrachtung: Welche Konzentrationen wurden gemessen?

- ▶ Bei langjährigen Messreihen wurden mittlere Werte für die PN (gesamt)-Konzentration zwischen ca. 3.500 #/cm³ (regionaler Hintergrund) und ca. 30.000 #/cm³ (Marylebone Road, London) gemessen (s. Abbildung 86).
- ▶ Zumindest bis zum Jahr 2018 wurden überall negative Trends (d.h. Reduktionen) gemessen (s. Abschnitt 10.1).
- ▶ Der SOA-Beitrag zum Feinstaub lag bei den europäischen Messungen zwischen knapp 3 und 3,5 µg/m³ (s. Abbildung 89).

Immissionsseitige Betrachtung: Welche Quellgruppen sind wichtig?

- ▶ Zu den PN (gesamt) an bodennahen Messstationen in Deutschland gesamt trug ganzjährig der *Straßenverkehr* am meisten bei (s. Abbildung 87).
- ▶ Im Winter dominierten Beiträge zu SOA aus der Biomasseverbrennung in *Kleinfeuerungsanlagen* (s. Abbildung 77).
- ▶ In der Nähe von *Flughäfen, Häfen und Schifffahrtslinien* lieferten auch der Flug- und der Schiffsverkehr signifikante Beiträge zur PN (gesamt)-Konzentration (s. Abbildung 87).
- ▶ PN-Emissionen aus *Großfeuerungsanlagen* tragen aufgrund hoher Schornsteine in der Regel nicht zur lokalen Zusatzbelastung an Messstationen in Bodennähe bei, sondern sind nach starker Verdünnung und Vermischung Teil der Hintergrundkonzentration.

Wie wichtig sind die volatilen Partikel?

- ▶ Der *Straßenverkehr* trägt sowohl in Form von direkt emittierten festen Primärpartikeln als auch über sekundär in der Atmosphäre gebildete volatile Partikel zur PN-Konzentration bei.

In Abgasfahnen vorbeifahrender Autos haben Wang et al. (2017) einen Anteil volatiler Partikel an PN gesamt bis zu über 90% gemessen.

- ▶ Insbesondere im Zusammenhang mit *Kleinf Feuerungsanlagen* stehen häufig Kondensate im Fokus der Diskussion. Diese sind im heißen Abgas gasförmig, gehen bei Abkühlung jedoch ohne weitere chemische Umwandlung in die Aerosolphase über und gehören damit zu den POA (primary organic aerosol) -Emissionen. Van der Gon et al. (2015) fanden für Kleinf Feuerungsanlagen bei Berücksichtigung der Kondensate um bis zu einem Faktor fünf höhere PM_{2,5}-Emissionsfaktoren als ohne Berücksichtigung der Kondensate. Durch die Alterung bildet sich zusätzlich SOA: Bei Kammermessungen fanden Bruns et al. (2016) im verdünnten und gealterten Abgas von Kleinf Feuerungsanlagen bei der Verbrennung von Holz drei- bis siebenmal mehr SOA als POA.
- ▶ Für die *Flugzeugemissionen* am Züricher Flughafen fanden Kılıç et al. (2018) einen SOA-Anteil am gesamten sekundären Aerosol (SA) von über 90% (s. Abschnitt 11.2).
- ▶ Eine ähnliche Größenordnung gilt für den *Schiffsverkehr*, nach (Grigoriadis et al., 2021) liegt kurz nach der Emission (delayed primary) der Anteil der emittierten volatilen PN-Emissionen des Schiffsverkehrs bei über 80% der gesamt-PN-Emissionen des Schiffsverkehrs.

Emissionsseitige Betrachtung: Welche organischen Gase sind als SOA-Vorläufer besonders relevant?

- ▶ Organische Gase wirken umso stärker als SOA-Vorläufer, je weniger volatil sie unter atmosphärischen Bedingungen sind. Hier ist das zweidimensionale Volatility Basis Set (erste Dimension: Volatilität, zweite Dimension: Oxidierungszustand) als Differenzierung für VOC-Emissionen etabliert (Donahue et al., 2012, siehe Abbildung 5). Im Bereich der gasförmigen Emissionen wirken insbesondere die IVOCs (intermediate volatile organic carbons) und die SVOCs (semi volatile organic carbons) als SOA-Vorläufersubstanzen.
- ▶ Zur Entstehung volatiler Partikel und zur Bildung von SOA führt weiterhin die Emission von zunächst volatilen Aromaten und anderen zyklischen Kohlenwasserstoffen. Durch Oxidation wird die Ringstruktur aufgebrochen, als Reaktionsprodukte entstehen dabei Substanzen von deutlich geringerer Volatilität.
- ▶ Kondensate und „delayed primary“-PN zählen zum POA, weil sie nur durch Abkühlung und ohne chemische Umwandlung aus der Gasphase in die Aerosolphase übergehen. Minderungsmaßnahmen sollten sich auf das gesamte organische Aerosol in der Atmosphäre beziehen, also POA und SOA betreffen.

Emissionsseitige Betrachtung: Wo gibt es Minderungspotenziale bei den relevanten Quellgruppen?

- ▶ Beim *Straßenverkehr* wurden durch technische Maßnahmen wie Katalysatoren und Filter in der Vergangenheit (Euro 5) bereits deutliche Minderungen (~90%) hinsichtlich der Emissionen von PN (gesamt) wie auch von SOA-Vorläufersubstanzen erzielt (Zeraati-Rezaei et al., 2019). Es ist zu erwarten, dass die Euronormstufen 6 und 7 zu weiteren Minderungen führen.
- ▶ Die Emissionsfaktoren für SOA-Vorläufersubstanzen beim *Flug- und beim Schiffsverkehr* liegen in der Größenordnung der Emissionsfaktoren des Straßenverkehrs vor der Einführung von Minderungsmaßnahmen (Abschnitte 11.2 und 11.3). Für PN (gesamt) liegen

diese beim Flugverkehr aufgrund der hohen Temperaturen in den Triebwerken etwas höher. Es sind daher hohe Minderungspotenziale vorhanden. Technische Maßnahmen sind jedoch noch nicht so ausgereift wie beim Straßenverkehr.

- ▶ Bei *Kleinfeuerungsanlagen* ist das maximale Minderungspotenzial für die Emissionen von Kondensaten durch den Ersatz traditioneller handbeschickter Öfen durch moderne automatisch beschickte Anlagen hoch (ca. 80%, s. Abschnitt 11.4). Im Rahmen der Literaturrecherche wurde nicht gefunden, ob (wie beim Straßenverkehr der Fall) durch solche Maßnahmen auch Reduktionen der Emissionen gasförmiger SOA-Vorläufer erzielt werden können.
- ▶ Mehr als zwei Drittel des Kohleeinsatzes in *Großfeuerungsanlagen* findet in Kraftwerken im Energiesektor statt, weniger als ein Drittel in stationären Feuerungsanlagen der Industrie (Abschnitt 11.5). Durch den Kohleausstieg sind daher Minderungen der PN-Emissionen aus Kohlekraftwerken um ca. zwei Drittel zu erwarten. Bei vermehrtem Einsatz von Gaskraftwerken ist zu berücksichtigen, dass diese auch Primärpartikel im UFP-Bereich emittieren.

Führt eine Reduktion der SOA-Vorläufersubstanzen immer zu einer Minderung der PN-Konzentrationen?

Die Zusammenhänge zwischen der Emission von SOA-Vorläufersubstanzen, der SOA-Bildung und der Bildung von Nukleationsteilchen sind nicht linear. Die rückläufigen Trends der gemessenen PN-Konzentrationen zeigen, dass in der Vergangenheit Minderungen der primären PN-Emissionen und der SOA-Vorläufersubstanzen auch immissionsseitig Wirkung zeigten. Teilweise sanken die PN-Konzentrationen sogar stärker als die Vorläufersubstanzen, siehe Abbildung 69. Dies muss jedoch nicht immer so sein, wie Anstiege der PN-Messungen z.B. von Chen et al. (2022) in den letzten Jahren zeigen. Mögliche Gründe dafür sind:

- ▶ Ganz allgemein hängen Schadstoffkonzentrationen nicht nur von den entsprechenden Emissionen, sondern auch von meteorologischen Größen wie Windgeschwindigkeit oder Mischungsschichthöhe ab. Chen et al. (2022) konnten die Anstiege ihrer PN-Messungen teilweise durch einen abnehmenden Trend der Mischungsschichthöhe seit 2015 erklären. Auch für um diesen Effekt korrigierte Daten blieb jedoch ein zunehmender Trend insbesondere der Nukleationsteilchen seit 2018 übrig.
- ▶ Eine „sauberere“ Atmosphäre kann zu verstärkter Partikelneubildung führen: Wenn weniger Oberfläche von Partikeln der Akkumulationsmode für die Kondensation zur Verfügung steht, kann die Nukleation gegenüber der Kondensation begünstigt sein.
- ▶ Beim Straßenverkehr werden durch den Einsatz von Katalysatoren sowohl allgemein die VOC-Emissionen wie auch speziell die Emissionen der SOA-Vorläufer gemindert (Zeraati-Rezaei et al., 2019). Zhao et al. (2017) fanden jedoch, dass mit zunehmend strengeren Abgasnormen das SOA-Bildungspotenzial pro emittiertem VOC zunahm (höherer Anteil IVOCs und SVOCs an den VOCs). Weiterhin argumentieren Zhao et al (2017), dass im Abgas von Fahrzeugen strengerer Abgasnormen weniger Stickoxide vorhanden sind, was ebenfalls zu höheren SOA-Ausbeuten führen kann.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Minderungsmaßnahmen für primäre Partikel und SOA-Vorläufer in der Vergangenheit auch immissionsseitig zu Reduktionen der PN-Konzentrationen führten, dass sie unter ungünstigen Bedingungen jedoch auch Zunahmen bewirken können. Dies sollte überwacht und ggf. bei weiteren Maßnahmen berücksichtigt werden.

13 Quellenverzeichnis

- Ackermann, I. J., Hass, H., Memmesheimer, M., Ebel, A., Binkowski, F. S., & Shankar, U. (1998). Modal aerosol dynamics model for Europe: Development and first applications. *Atmospheric Environment*, *32*(17), 2981–2999. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00006-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00006-5)
- Alanen, J., Simonen, P., Saarikoski, S., Timonen, H., Kangasniemi, O., Saukko, E., Hillamo, R., Lehtoranta, K., Murtonen, T., Vesala, H., Keskinen, J., & Rönkkö, T. (2017). Comparison of primary and secondary particle formation from natural gas engine exhaust and of their volatility characteristics. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *17*(14), 8739–8755. <https://doi.org/10.5194/acp-17-8739-2017>
- Atabakhsh, S., Poulain, L., Chen, G., Canonaco, F., Prévôt, A. S. H., Pöhlker, M., Wiedensohler, A., & Herrmann, H. (2023). A 1-year aerosol chemical speciation monitor (ACSM) source analysis of organic aerosol particle contributions from anthropogenic sources after long-range transport at the TROPOS research station Melpitz. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *23*(12), 6963–6988. <https://doi.org/10.5194/acp-23-6963-2023>
- Ausmeel, S., Eriksson, A., Ahlberg, E., & Kristensson, A. (2019). Methods for identifying aged ship plumes and estimating contribution to aerosol exposure downwind of shipping lanes. *Atmospheric Measurement Techniques*, *12*(8), 4479–4493. <https://doi.org/10.5194/amt-12-4479-2019>
- Bessagnet, B., Allemand, N., Putaud, J.-P., Couvidat, F., André, J.-M., Simpson, D., Pisoni, E., Murphy, B. N., & Thunis, P. (2022). Emissions of Carbonaceous Particulate Matter and Ultrafine Particles from Vehicles—A Scientific Review in a Cross-Cutting Context of Air Pollution and Climate Change. *Applied Sciences*, *12*(7), Article 7. <https://doi.org/10.3390/app12073623>
- BMU. (2023). - *Entwurf—Nationales Luftreinhalteprogramm der Bundesrepublik Deutschland nach Artikel 6 und Artikel 10 der Richtlinie (EU) 2016/2284 über die Reduktion der nationalen Emissionen bestimmter Luftschadstoffe sowie nach §§ 4 und 16 der Verordnung über nationale Verpflichtungen zur Reduktion bestimmter Luftschadstoffe (43. BImSchV)*. BMU.
- Bressi, M., Cavalli, F., Putaud, J. P., Fröhlich, R., Petit, J.-E., Aas, W., Äijälä, M., Alastuey, A., Allan, J. D., Aurela, M., Berico, M., Bougiatioti, A., Bukowiecki, N., Canonaco, F., Crenn, V., Dusanter, S., Ehn, M., Elsasser, M., Flentje, H., ... Prevot, A. S. H. (2021). A European aerosol phenomenology - 7: High-time resolution chemical characteristics of submicron particulate matter across Europe. *Atmospheric Environment: X*, *10*, 100108. <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2021.100108>
- Bruns, E. A., El Haddad, I., Slowik, J. G., Kilic, D., Klein, F., Baltensperger, U., & Prévôt, A. S. H. (2016). Identification of significant precursor gases of secondary organic aerosols from residential wood combustion. *Scientific Reports*, *6*(1), Article 1. <https://doi.org/10.1038/srep27881>
- Cappa, C. D., Lim, C. Y., Hagan, D. H., Coggon, M., Koss, A., Sekimoto, K., de Gouw, J., Onasch, T. B., Warneke, C., & Kroll, J. H. (2020). Biomass-burning-derived particles from a wide variety of fuels – Part 2: Effects of photochemical aging on particle optical and chemical properties. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *20*(14), 8511–8532. <https://doi.org/10.5194/acp-20-8511-2020>
- Chen, Y., Masiol, M., Squizzato, S., Chalupa, D. C., Zíková, N., Pokorná, P., Rich, D. Q., & Hopke, P. K. (2022). Long-term trends of ultrafine and fine particle number concentrations in New York State: Apportioning between emissions and dispersion. *Environmental Pollution*, *310*, 119797. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119797>
- Chirico, R., DeCarlo, P. F., Heringa, M. F., Tritscher, T., Richter, R., Prévôt, A. S. H., Dommen, J., Weingartner, E., Wehrle, G., Gysel, M., Laborde, M., & Baltensperger, U. (2010). Impact of aftertreatment devices on primary emissions and secondary organic aerosol formation potential from in-use diesel vehicles: Results from smog chamber experiments. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *10*(23), 11545–11563. <https://doi.org/10.5194/acp-10-11545-2010>

Ciarelli, G., Theobald, M. R., Vivanco, M. G., Beekmann, M., Aas, W., Andersson, C., Bergström, R., Manders-Groot, A., Couvidat, F., Mircea, M., Tsyro, S., Fagerli, H., Mar, K., Raffort, V., Roustan, Y., Pay, M.-T., Schaap, M., Kranenburg, R., Adani, M., ... Colette, A. (2019). Trends of inorganic and organic aerosols and precursor gases in Europe: Insights from the EURODELTA multi-model experiment over the 1990–2010 period. *Geoscientific Model Development*, *12*(12), 4923–4954. <https://doi.org/10.5194/gmd-12-4923-2019>

Clappier, A., Belis, C. A., Pernigotti, D., & Thunis, P. (2017). Source apportionment and sensitivity analysis: Two methodologies with two different purposes. *Geoscientific Model Development*, *10*(11), 4245–4256. <https://doi.org/10.5194/gmd-10-4245-2017>

DEFRA. (2015). *A review of the state-of-the-science relating to secondary particulate matter of relevance to the composition of the UK atmosphere* (Defra Project AQ0732).

DEFRA. (2018). *Ultrafine Particles (UFP) in the UK*. DEFRA.

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. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *13*(7), 3603–3618. <https://doi.org/10.5194/acp-13-3603-2013>

Donahue, N. M., Kroll, J. H., Pandis, S. N., & Robinson, A. L. (2012). A two-dimensional volatility basis set – Part 2: Diagnostics of organic-aerosol evolution. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *12*(2), 615–634. <https://doi.org/10.5194/acp-12-615-2012>

Drozd, G. T., Zhao, Y., Saliba, G., Frodin, B., Maddox, C., Oliver Chang, M.-C., Maldonado, H., Sardar, S., Weber, R. J., Robinson, A. L., & Goldstein, A. H. (2019). Detailed Speciation of Intermediate Volatility and Semivolatile Organic Compound Emissions from Gasoline Vehicles: Effects of Cold-Starts and Implications for Secondary Organic Aerosol Formation. *Environmental Science & Technology*, *53*(3), 1706–1714. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05600>

Ehn, M., Thornton, J. A., Kleist, E., Sipilä, M., Junninen, H., Pullinen, I., Springer, M., Rubach, F., Tillmann, R., Lee, B., Lopez-Hilfiker, F., Andres, S., Acir, I.-H., Rissanen, M., Jokinen, T., Schobesberger, S., Kangasluoma, J., Kontkanen, J., Nieminen, T., ... Mentel, T. F. (2014). A large source of low-volatility secondary organic aerosol. *Nature*, *506*(7489), Article 7489. <https://doi.org/10.1038/nature13032>

Emanuelsson, E. U., Hallquist, M., Kristensen, K., Glasius, M., Bohn, B., Fuchs, H., Kammer, B., Kiendler-Scharr, A., Nehr, S., Rubach, F., Tillmann, R., Wahner, A., Wu, H.-C., & Mentel, T. F. (2013). Formation of anthropogenic secondary organic aerosol (SOA) and its influence on biogenic SOA properties. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *13*(5), 2837–2855. <https://doi.org/10.5194/acp-13-2837-2013>

EPA. (2012). *Report to Congress on Black Carbon*. US EPA. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/P100EIJZ.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=2011+Thru+2015&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=&File=D%3A%5Czyfiles%5CIndex%20Data%5C11thru15%5CTxt%5C00000005%5CP100EIJZ.txt&User=ANONYMOUS&Password=anonymous&SortMethod=h%7C-&MaximumDocuments=1&FuzzyDegree=0&ImageQuality=r75g8/r75g8/x150y150g16/i425&Display=hpfr&DefSeekPage=x&SearchBack=ZyActionL&Back=ZyActionS&BackDesc=Results%20page&MaximumPages=1&ZyEntry=1&SeekPage=x&ZyPURL>

EPA. (2019). *Integrated Science Assessment for Particulate Matter* (EPA/600/R-19/188).

Gentner, D. R., Jathar, S. H., Gordon, T. D., Bahreini, R., Day, D. A., El Haddad, I., Hayes, P. L., Pieber, S. M., Platt, S. M., de Gouw, J., Goldstein, A. H., Harley, R. A., Jimenez, J. L., Prévôt, A. S. H., & Robinson, A. L. (2017). Review of urban secondary organic aerosol formation from gasoline and diesel motor vehicle emissions. *Environmental Science and Technology*, 1074–1093. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04509>

- Giechaskiel, B., Melas, A., Martini, G., Dilara, P., & Ntziachristos, L. (2022). Revisiting Total Particle Number Measurements for Vehicle Exhaust Regulations. *Atmosphere*, *13*(2), Article 2. <https://doi.org/10.3390/atmos13020155>
- Grigoriadis, A., Mamarikas, S., Ioannidis, I., Majamäki, E., Jalkanen, J.-P., & Ntziachristos, L. (2021). Development of exhaust emission factors for vessels: A review and meta-analysis of available data. *Atmospheric Environment: X*, *12*, 100142. <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2021.100142>
- Guo, S., Hu, M., Peng, J., Wu, Z., Zamora, M. L., Shang, D., Du, Z., Zheng, J., Fang, X., Tang, R., Wu, Y., Zeng, L., Shuai, S., Zhang, W., Wang, Y., Ji, Y., Li, Y., Zhang, A. L., Wang, W., ... Zhang, R. (2020). Remarkable nucleation and growth of ultrafine particles from vehicular exhaust. *Proc Natl Acad Sci U S A*, *117*(7), 3427–3432. PubMed. <https://doi.org/10.1073/pnas.1916366117>
- Harrison, R. M. (2020). Airborne particulate matter. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, *378*(2183), 20190319. <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0319>
- Huang, Y., Mahrt, F., Xu, S., Shiraiwa, M., Zuend, A., & Bertram, A. K. (2021). Coexistence of three liquid phases in individual atmospheric aerosol particles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *118*(16), e2102512118. <https://doi.org/10.1073/pnas.2102512118>
- Junkermann, W., & Hacker, J. (2022). Unprecedented levels of ultrafine particles, major sources, and the hydrological cycle. *Scientific Reports*, *12*(1), Article 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-11500-5>
- Junkermann, W., & Hacker, J. M. (2018). Ultrafine Particles in the Lower Troposphere: Major Sources, Invisible Plumes, and Meteorological Transport Processes. *Bulletin of the American Meteorological Society*, *99*(12), 2587–2602. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-18-0075.1>
- Junkermann, W., Vogel, B., & Bangert, M. (2016). Ultrafine particles over Germany – an aerial survey. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, *68*(1), 29250. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v68.29250>
- Karl, M., Pirjola, L., Karppinen, A., Jalkanen, J.-P., Ramacher, M. O. P., & Kukkonen, J. (2020). Modeling of the Concentrations of Ultrafine Particles in the Plumes of Ships in the Vicinity of Major Harbors. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *17*(3), Article 3. <https://doi.org/10.3390/ijerph17030777>
- Kittelson, D., Khalek, I., McDonald, J., Stevens, J., & Giannelli, R. (2022). Particle emissions from mobile sources: Discussion of ultrafine particle emissions and definition. *Journal of Aerosol Science*, *159*, 105881. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2021.105881>
- Kılıç, D., El Haddad, I., Brem, B. T., Bruns, E., Bozetti, C., Corbin, J., Durdina, L., Huang, R.-J., Jiang, J., Klein, F., Lavi, A., Pieber, S. M., Rindlisbacher, T., Rudich, Y., Slowik, J. G., Wang, J., Baltensperger, U., & Prévôt, A. S. H. (2018). Identification of secondary aerosol precursors emitted by an aircraft turbofan. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *18*(10), 7379–7391. <https://doi.org/10.5194/acp-18-7379-2018>
- Koppmann, R., Kesselmeier, J., Hoffmann, T., Schatzmann, M., Dlugi, R., Kleffmann, J., Neftel, A., Hansel, A., Dommen, G. D., & Thomas, C. (2004). *Emission and chemical transformation of biogenic volatile organic compounds - investigations in and above a mixed forest stand (ECHO): An overview* [Map].
- Kostenidou, E., Martinez-Valiente, A., R'Mili, B., Marques, B., Temime-Roussel, B., Durand, A., André, M., Liu, Y., Louis, C., Vansevenant, B., Ferry, D., Laffon, C., Parent, P., & D'Anna, B. (2021). Technical note: Emission factors, chemical composition, and morphology of particles emitted from Euro 5 diesel and gasoline light-duty vehicles during transient cycles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *21*(6), 4779–4796. <https://doi.org/10.5194/acp-21-4779-2021>
- Kumar, P., Ketzler, M., Vardoulakis, S., Pirjola, L., & Britter, R. (2011). Dynamics and dispersion modelling of nanoparticles from road traffic in the urban atmospheric environment—A review. *Journal of Aerosol Science*, *42*(9), 580–603. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2011.06.001>

- Kwon, H.-S., Ryu, M. H., & Carlsten, C. (2020). Ultrafine particles: Unique physicochemical properties relevant to health and disease. *Experimental & Molecular Medicine*, 52(3), Article 3. <https://doi.org/10.1038/s12276-020-0405-1>
- Lanzafame, G. M., Srivastava, D., Favez, O., Bandowe, B. A. M., Shahpoury, P., Lammel, G., Bonnaire, N., Alleman, L. Y., Couvidat, F., Bessagnet, B., & Albinet, A. (2021). One-year measurements of secondary organic aerosol (SOA) markers in the Paris region (France): Concentrations, gas/particle partitioning and SOA source apportionment. *Science of The Total Environment*, 757, 143921. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143921>
- Lehtipalo, K., Rondo, L., Kontkanen, J., Schobesberger, S., Jokinen, T., Sarnela, N., Kürten, A., Ehrhart, S., Franchin, A., Nieminen, T., Riccobono, F., Sipilä, M., Yli-Juuti, T., Duplissy, J., Adamov, A., Ahlm, L., Almeida, J., Amorim, A., Bianchi, F., ... Kulmala, M. (2016). The effect of acid–base clustering and ions on the growth of atmospheric nano-particles. *Nature Communications*, 7(1), Article 1. <https://doi.org/10.1038/ncomms11594>
- Lelieveld, J., Pozzer, A., Pöschl, U., Fnais, M., Haines, A., & Münzel, T. (2020). Loss of life expectancy from air pollution compared to other risk factors: A worldwide perspective. *Cardiovascular Research*, 116(11), 1910–1917. <https://doi.org/10.1093/cvr/cvaa025>
- Li, Q.-Q., Guo, Y.-T., Yang, J.-Y., & Liang, C.-S. (2023). Review on main sources and impacts of urban ultrafine particles: Traffic emissions, nucleation, and climate modulation. *Atmospheric Environment: X*, 19, 100221. <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2023.100221>
- Lim, C. Y., Hagan, D. H., Coggon, M. M., Koss, A. R., Sekimoto, K., de Gouw, J., Warneke, C., Cappa, C. D., & Kroll, J. H. (2019). Secondary organic aerosol formation from the laboratory oxidation of biomass burning emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(19), 12797–12809. <https://doi.org/10.5194/acp-19-12797-2019>
- Lorentz, H., Schmidt, W., Hellebrandt, P., Ketzler, M., Hermann, J., & Janicke, U. (2021). *Einfluss eines Großflughafens auf zeitliche und räumliche Verteilungen der Außenluftkonzentrationen von Ultrafeinstaub < 100 nm, um die potentielle Belastung in der Nähe zu beschreiben—Unter Einbeziehung weiterer Luftschadstoffe* (Nr. Texte , 14/2021; UBA Texte). Umweltbundesamt. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/einfluss-eines-grossflughafens-auf-zeitliche>
- Lu, Q., Murphy, B. N., Qin, M., Adams, P. J., Zhao, Y., Pye, H. O. T., Efstathiou, C., Allen, C., & Robinson, A. L. (2020). Simulation of organic aerosol formation during the CalNex study: Updated mobile emissions and secondary organic aerosol parameterization for intermediate-volatility organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(7), 4313–4332. <https://doi.org/10.5194/acp-20-4313-2020>
- Majdi, M., Sartelet, K., Lanzafame, G. M., Couvidat, F., Kim, Y., Chrit, M., & Turquety, S. (2019). Precursors and formation of secondary organic aerosols from wildfires in the Euro-Mediterranean region. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(8), 5543–5569. <https://doi.org/10.5194/acp-19-5543-2019>
- Manders-Groot, A., Segers, A.-J., & Jonkers, S. (2016). *LOTOS-EUROS v2.0 Reference Guide* (TNO 2016 R10898; S. 77). TNO. <https://airqualitymodeling.tno.nl/lotos-euros/open-source-version/>
- Masiol, M., Harrison, R. M., Vu, T. V., & Beddows, D. C. S. (2017). Sources of sub-micrometre particles near a major international airport. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(20), 12379–12403. <https://doi.org/10.5194/acp-17-12379-2017>
- Mazaheri, M., Johnson, G. R., & Morawska, L. (2009). Particle and Gaseous Emissions from Commercial Aircraft at Each Stage of the Landing and Takeoff Cycle. *Environmental Science & Technology*, 43(2), 441–446. <https://doi.org/10.1021/es8013985>
- McDuffie, E. E., Smith, S. J., O'Rourke, P., Tibrewal, K., Venkataraman, C., Marais, E. A., Zheng, B., Crippa, M., Brauer, M., & Martin, R. V. (2020). A global anthropogenic emission inventory of atmospheric pollutants from

sector- and fuel-specific sources (1970–2017): An application of the Community Emissions Data System (CEDs). *Earth System Science Data*, 12(4), 3413–3442. <https://doi.org/10.5194/essd-12-3413-2020>

Minguillón, M. C., Pérez, N., Marchand, N., Bertrand, A., Temime-Roussel, B., Agrios, K., Szidat, S., Drooge, B. van, Sylvestre, A., Alastuey, A., Reche, C., Ripoll, A., Marco, E., Grimalt, J. O., & Querol, X. (2016). Secondary organic aerosol origin in an urban environment: Influence of biogenic and fuel combustion precursors. *Faraday Discussions*, 189(0), 337–359. <https://doi.org/10.1039/C5FD00182J>

Moldanová, J., Fridell, E., Popovicheva, O., Demirdjian, B., Tishkova, V., Faccinnetto, A., & Focsa, C. (2009). Characterisation of particulate matter and gaseous emissions from a large ship diesel engine. *Atmospheric Environment*, 43(16), 2632–2641. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.008>

Mylläri, F., Asmi, E., Anttila, T., Saukko, E., Vakkari, V., Pirjola, L., Hillamo, R., Laurila, T., Häyrynen, A., Rautiainen, J., Lihavainen, H., O'Connor, E., Niemelä, V., Keskinen, J., Dal Maso, M., & Rönkkö, T. (2016). New particle formation in the fresh flue-gas plume from a coal-fired power plant: Effect of flue-gas cleaning. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(11), 7485–7496. <https://doi.org/10.5194/acp-16-7485-2016>

Owen, B., Anet, J. G., Bertier, N., Christie, S., Cremaschi, M., Dellaert, S., Edebeli, J., Janicke, U., Kuenen, J., Lim, L., & Terrenoire, E. (2022). Review: Particulate Matter Emissions from Aircraft. *Atmosphere*, 13(8), Article 8. <https://doi.org/10.3390/atmos13081230>

Patoulias, D., Kallitsis, E., Posner, L., & Pandis, S. N. (2021). Modeling Biomass Burning Organic Aerosol Atmospheric Evolution and Chemical Aging. *Atmosphere*, 12(12), Article 12. <https://doi.org/10.3390/atmos12121638>

Pierce, J. R., Westervelt, D. M., Atwood, S. A., Barnes, E. A., & Leitch, W. R. (2014). New-particle formation, growth and climate-relevant particle production in Egbert, Canada: Analysis from 1 year of size-distribution observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(16), 8647–8663. <https://doi.org/10.5194/acp-14-8647-2014>

Platt, S. M., El Haddad, I., Pieber, S. M., Zardini, A. A., Suarez-Bertoa, R., Clairotte, M., Daellenbach, K. R., Huang, R.-J., Slowik, J. G., Hellebust, S., Temime-Roussel, B., Marchand, N., de Gouw, J., Jimenez, J. L., Hayes, P. L., Robinson, A. L., Baltensperger, U., Astorga, C., & Prévôt, A. S. H. (2017). Gasoline cars produce more carbonaceous particulate matter than modern filter-equipped diesel cars. *Scientific Reports*, 7(1), 4926. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03714-9>

Riipinen, I., Yli-Juuti, T., Pierce, J. R., Petäjä, T., Worsnop, D. R., Kulmala, M., & Donahue, N. M. (2012). The contribution of organics to atmospheric nanoparticle growth. *Nature Geoscience*, 5, 453–458. <https://doi.org/10.1038/ngeo1499>

Rissanen, M. (2021). Anthropogenic Volatile Organic Compound (AVOC) Autoxidation as a Source of Highly Oxygenated Organic Molecules (HOM). *The Journal of Physical Chemistry A*, 125(41), 9027–9039. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c06465>

Rönkkö, T., Kuuluvainen, H., Karjalainen, P., Keskinen, J., Hillamo, R., Niemi, J. V., Pirjola, L., Timonen, H. J., Saarikoski, S., Saukko, E., Järvinen, A., Silvennoinen, H., Rostedt, A., Olin, M., Yli-Ojanperä, J., Nousiainen, P., Koussa, A., & Dal Maso, M. (2017). Traffic is a major source of atmospheric nanocluster aerosol. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 114(29), 7549–7554. <https://doi.org/10.1073/pnas.1700830114>

Samburova, V., Connolly, J., Gyawali, M., Yatavelli, R. L. N., Watts, A. C., Chakrabarty, R. K., Zielinska, B., Moosmüller, H., & Khlystov, A. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons in biomass-burning emissions and their contribution to light absorption and aerosol toxicity. *The Science of the Total Environment*, 568, 391–401. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.026>

- Schwarz, P. (2022). *Zuordnung von Feinstaubquellen mithilfe der Positivmatrix-Faktorisierung (PMF), Schwerpunkt PM2,5*. LUBW.
- Shen, Y., Meng, H., Yao, X., Peng, Z., Sun, Y., Zhang, J., Gao, Y., Feng, L., Liu, X., & Gao, H. (2022). Does Ambient Secondary Conversion or the Prolonged Fast Conversion in Combustion Plumes Cause Severe PM2.5 Air Pollution in China? *Atmosphere*, 13(5), Article 5. <https://doi.org/10.3390/atmos13050673>
- Simonen, P., Kalliokoski, J., Karjalainen, P., Rönkkö, T., Timonen, H., Saarikoski, S., Aurela, M., Bloss, M., Triantafyllopoulos, G., Kontses, A., Amanatidis, S., Dimaratos, A., Samaras, Z., Keskinen, J., Dal Maso, M., & Ntziachristos, L. (2019). Characterization of laboratory and real driving emissions of individual Euro 6 light-duty vehicles – Fresh particles and secondary aerosol formation. *Environmental Pollution*, 255, 113175. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113175>
- Simpson, D., Fagerli, H., Colette, A., van der Gon, H. D., Dore, C., Hallquist, M., Hansson, H. C., Maas, R., Rouil, L., Allemand, N., Bergström, R., Bessagnet, B., Couvidat, F., El Haddad, I., Safont, J. G., Goile, F., Grieshop, A., Fraboulet, I., Hallquist, A., ... Åström, S. (2020). *How should condensables be included in PM emission inventories reported to EMEP/CLRTAP? Report of the expert workshop on condensable organics organised by MSC-W, Gothenburg, 17-19th March 2020* (EMEP Technical Report MSC-W 4/2020). EMEP.
- Sindelarova, K., Markova, J., Simpson, D., Huszar, P., Karlicky, J., Darras, S., & Granier, C. (2022). High-resolution biogenic global emission inventory for the time period 2000–2019 for air quality modelling. *Earth System Science Data*, 14(1), 251–270. <https://doi.org/10.5194/essd-14-251-2022>
- Solomon, P. A. (2012). An Overview of Ultrafine Particles in Ambient Air | Science Inventory | US EPA. *EM: Air and Waste Management Association's Magazine for Environmental Managers*. https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NERL&dirEntryId=241266
- Sullivan, R. C., Crippa, P., Hallar, A. G., Clarisse, L., Whitburn, S., Van Damme, M., Leitch, W. R., Walker, J. T., Khlystov, A., & Pryor, S. C. (2016). Using satellite-based measurements to explore spatiotemporal scales and variability of drivers of new particle formation. *Journal of Geophysical Research. Atmospheres: JGR*, 121(20), 12217–12235. <https://doi.org/10.1002/2016jd025568>
- Sun, J., Birmili, W., Hermann, M., Tuch, T., Weinhold, K., Merkel, M., Rasch, F., Müller, T., Schladitz, A., Bastian, S., Löschau, G., Cyrus, J., Gu, J., Flentje, H., Briel, B., Asbach, C., Kaminski, H., Ries, L., Sohmer, R., ... Wiedensohler, A. (2020). Decreasing trends of particle number and black carbon mass concentrations at 16 observational sites in Germany from 2009 to 2018. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(11), 7049–7068. <https://doi.org/10.5194/acp-20-7049-2020>
- Sun, J., Birmili, W., Hermann, M., Tuch, T., Weinhold, K., Spindler, G., Schladitz, A., Bastian, S., Löschau, G., Cyrus, J., Gu, J., Flentje, H., Briel, B., Asbach, C., Kaminski, H., Ries, L., Sohmer, R., Gerwig, H., Wirtz, K., ... Wiedensohler, A. (2019). Variability of black carbon mass concentrations, sub-micrometer particle number concentrations and size distributions: Results of the German Ultrafine Aerosol Network ranging from city street to High Alpine locations. *Atmospheric Environment*, 202, 256–268. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.12.029>
- Tebert, C., Volz, S., & Töfge, K. (2016). *Ermittlung und Aktualisierung von Emissionsfaktoren für das nationale Emissionsinventar bezüglich kleiner und mittlerer Feuerungsanlagen der Haushalte und Kleinverbraucher* (Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit Forschungskennzahl 3712 42 313-2). UBA.
- van der Gon, H. A. C. D., Bergström, R., Fountoukis, C., Johansson, C., Pandis, S. N., Simpson, D., & Visschedijk, A. J. H. (2015). Particulate emissions from residential wood combustion in Europe – revised estimates and an evaluation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(11), 6503–6519. <https://doi.org/10.5194/acp-15-6503-2015>
- Vansevenant, B., Louis, C., Ferronato, C., Fine, L., Tassel, P., Perret, P., Kostenidou, E., Temime-Roussel, B., D'Anna, B., Sartelet, K., Cerezo, V., & Liu, Y. (2021). Evolution under dark conditions of particles from old and

- modern diesel vehicles in a new environmental chamber characterized with fresh exhaust emissions. *Atmospheric Measurement Techniques*, 14(12), 7627–7655. <https://doi.org/10.5194/amt-14-7627-2021>
- Venecek, M. A., Yu, X., & Kleeman, M. J. (2019). Predicted ultrafine particulate matter source contribution across the continental United States during summertime air pollution events. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(14), 9399–9412. <https://doi.org/10.5194/acp-19-9399-2019>
- Voogt, M., Zandveld, P., Erbrink, H., van Dinther, D., van den Bulk, P., Kos, G., Blom, M., de Jonge, D., Helmink, H., Meydam, J., Visser, J., Middel, J., Hoek, G., van Ratingen, S., Wesseling, J., & Janssen, N. AH. (2023). Assessment of the applicability of a model for aviation-related ultrafine particle concentrations for use in epidemiological studies. *Atmospheric Environment*, 309, 119884. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119884>
- Wang, J. M., Jeong, C.-H., Zimmerman, N., Healy, R. M., Hilker, N., & Evans, G. J. (2017). Real-World Emission of Particles from Vehicles: Volatility and the Effects of Ambient Temperature. *Environmental Science & Technology*, 51(7), 4081–4090. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05328>
- Xing, J., Shao, L., Zhang, W., Peng, J., Wang, W., Shuai, S., Hu, M., & Zhang, D. (2020). Morphology and size of the particles emitted from a gasoline-direct-injection-engine vehicle and their ageing in an environmental chamber. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(5), 2781–2794. <https://doi.org/10.5194/acp-20-2781-2020>
- Xue, J., Li, Y., Peppers, J., Wan, C., Kado, N. Y., Green, P. G., Young, T. M., & Kleeman, M. J. (2018). Ultrafine Particle Emissions from Natural Gas, Biogas, and Biomethane Combustion. *Environmental Science & Technology*, 52(22), 13619–13628. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04170>
- Young, D. E., Allan, J. D., Williams, P. I., Green, D. C., Flynn, M. J., Harrison, R. M., Yin, J., Gallagher, M. W., & Coe, H. (2015). Investigating the annual behaviour of submicron secondary inorganic and organic aerosols in London. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(11), 6351–6366. <https://doi.org/10.5194/acp-15-6351-2015>
- Yu, X., Venecek, M., Kumar, A., Hu, J., Tanrikulu, S., Soon, S.-T., Tran, C., Fairley, D., & Kleeman, M. J. (2019). Regional sources of airborne ultrafine particle number and mass concentrations in California. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(23), 14677–14702. <https://doi.org/10.5194/acp-19-14677-2019>
- Zeraati-Rezaei, S., Alam, M. S., Xu, H., Beddows, D. C., & Harrison, R. M. (2020). Size-resolved physico-chemical characterization of diesel exhaust particles and efficiency of exhaust aftertreatment. *Atmospheric Environment*, 222, 117021. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117021>
- Zhao, B., Shrivastava, M., Donahue, N. M., Gordon, H., Schervish, M., Shilling, J. E., Zaveri, R. A., Wang, J., Andreae, M. O., Zhao, C., Gaudet, B., Liu, Y., Fan, J., & Fast, J. D. (2020). High concentration of ultrafine particles in the Amazon free troposphere produced by organic new particle formation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 117(41), 25344–25351. <https://doi.org/10.1073/pnas.2006716117>
- Zhao, Y., Saleh, R., Saliba, G., Presto, A. A., Gordon, T. D., Drozd, G. T., Goldstein, A. H., Donahue, N. M., & Robinson, A. L. (2017). Reducing secondary organic aerosol formation from gasoline vehicle exhaust. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 114(27), 6984–6989. <https://doi.org/10.1073/pnas.1620911114>