

Abschlussbericht zum Vorhaben

Projekt 3: TLK01L-77229 „Methodenoptimierung zur chemischen Analyse von UFP“

für den Projektverbund

BayUFP

„Messung, Charakterisierung und Bewertung ultrafeiner Partikel“

an das

Bayerische Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz

Rosenkavalierplatz 2

81925 München

Laufzeit:

01.11.2020 – 31.03.2024

Berichtszeitraum:

01.11.2020 – 28.03.2024

Inhaltsverzeichnis

1. Kurzzusammenfassung	5
2. Einführung	6
3. Zielstellung	8
4. Ergebnisse und Diskussion.....	12
4.1 Charakterisierung, Vergleich und Optimierung der Trennung und Sammlung von UFP 12	
4.2 Entwicklung und Vergleich der analytischen Methoden zur Detektion ausgewählter UFP- Inhaltsstoffe	18
4.3 Zwei Feldkampagnen mit Wandermodul und Referenzmodul in Augsburg.....	22
4.4 Bisher vorliegende Ergebnisse der Fingerprint-Analysen	27
5. Präsentationen und Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts	29
6. Fazit und Ausblick.....	30

I. Abkürzungsverzeichnis

AAC – Aerodynamic Aerosol Classifier

AG - Arbeitsgruppe

AP – Arbeitspaket

BC – Black Carbon (Schwarzer Kohlenstoff)

d_a – aerodynamischer Partikeldurchmesser

d_m – Mobilitäts-Partikeldurchmesser

d_{p50} – Schnittpunkt der Transmissionskurve bei 50% Abscheideeffizienz für UFP

ELPI - Electrical Low Pressure Impactor

HMGU – Helmholtz Zentrum München – Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt

HPLC-FLD – Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Fluoreszenzdetektor

HPLC-MS – Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometer

LPM – Liter pro Minute

MOUDI - Microorifice uniform deposit impactor

MPSS - Mobilitätspartikelgrößenspektrometer

ng – Nanogramm

NIST - National Institute of Standards and Technology

nm – Nanometer

m^3 – Kubikmeter

PAK – Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe

PENS - Personal nanoparticle sampler

ppbV – parts per billion bezogen auf das Volumen

SIOUTAS – Cascade impactor developed by C. Sioutas

StMUV – Bayerisches Staatsministerium für Umwelt- und Verbraucherschutz

TD-GCxGC-ToF-MS – Thermodesorption mit zweidimensionaler Gaschromatographie und Time-of-Flight Massenspektrometer

UBT – Universität Bayreuth

UFP – Ultrafeine Partikel

II. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht getesteter Trenn- und Sammelverfahren für UFP. Für PENS, UltraMOUDI, ELPI und rotierende MOUDI Modelle wurden Labortests und Vergleiche durchgeführt. Der AAC wurde bereits im ersten Projektjahr als mögliches Trenn- und Sammelverfahren ausgeschlossen, da er große Verluste im ultrafeinen Bereich zeigte und nicht für einen 24/7 Dauerbetrieb geeignet ist.

Tabelle 2: Übersicht der ausgewählten Markerkomponenten, die sowohl biogene als auch anthropogene Quellen repräsentieren.

III. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersicht über die vier Arbeitspakete dieses Vorhabens sowie die einzelnen Arbeitsschritte.

Abbildung 2: Aufbau im Labor der Universität Bayreuth zur Herstellung von simuliertem SOA und zur Charakterisierung der Impaktoren mit zwei Referenzmessgeräten (MPSS und DMS). Um den Einfluss von weiteren Größenbereichen, Formfaktoren und Partikeleigenschaften auf die Impaktor-Leistung zu untersuchen, wurden auch Testaerosolmischungen mit Salz- und Rußpartikeln hergestellt (Eckenberger et al., in preparation).

Abbildung 3: Normalisierte Transmissionskurve für den UltraMOUDI, welcher mit drei unterschiedlichen Testaerosolmischungen charakterisiert wurde.

Abbildung 4: Normalisierte Transmissionskurve für den PENS für eine Messung des Testaerosols SOA mit Beschichtung (Coating) der oberen Impaktorplatten zur Bounce-Reduktion und ohne Coating, wobei im Bereich $> 100\text{nm}$ Partikel detektiert werden, die entweder durch Abprallen oder Fragmentierung von oberen Ebenen auf die unterste Ebene gelangen und als UFP detektiert werden können.

Abbildung 5: Auflicht – und Durchsicht-Mikroskopie (oben/unten) der Düsenplatten drei verschiedener MOUDI Modelle mit ursprünglich gleichem Lochdurchmesser. Das neueste Modell ist der ultra MOUDI, das älteste der MOUDI 110.

Abbildung 6: Beispielchromatogramm einer HPLC-MS Messung für Oxidationsprodukte einschließlich hydroxylierter PAKs. Zusätzlich sind die typischen Quellenzuordnungen dargestellt.

Abbildung 7: Kontrolle der HPLC-FLD Methode mit Standard Referenz Material (NIST 2786), welches feine atmosphärische Partikel mit einem mittleren Durchmesser von $< 4\text{ }\mu\text{m}$ enthält und auf PAK untersucht und zertifiziert wurde.

Abbildung 8: Dreidimensionaler GCxGC-MS Plot. Ausgewählte PAK Benz(b,j,k,a)fluoranthene, Benz(e)pyren, Benz(a)pyren, Perylen) in einer 24h UFP Probenahme mit dem Wandermodul in Augsburg vom 27.03.2023 detektiert.

Abbildung 9: Das Wandermodul nahm an sieben Standorten in ganz Bayern UFP-Proben. Die Standorte waren charakterisiert als hochalpin (Zugspitze), ländlich (Hohenpeißenberg, Waldstein), und (vor-) städtisch (Augsburg, Bayreuth, Regensburg, Freising).

Abbildung 10: Photographien des Aufbaus für das Referenzmodul im Messcontainer sowie die Vergleichsmessung mit dem Wandermodule auf dem Dach für eine der beiden Messkampagnen in Augsburg.

Abbildung 11: Vergleich von Wandermodule und Referenzmodul: Im ersten Vergleichszeitraum hatten beide Module keinen Denuder zur Entfernung von Ozon und wiesen daher vergleichbare Massenkonzentrationen von PAK in den Proben auf.

Abbildung 12: 3D-Chromatogramm für zwei 24h UFP Probenahmen in Augsburg am 02.10.2023 (links) und 27.03.2023 (rechts). Das Referenzmodul (unten) sammelte immer unter Einfluss von Ozon, da kein Denuder im Einlass verbaut war. Das Wandermodule (oben) wurde zum Vergleich einmal ohne Denuder (links) und einmal mit Denuder (rechts) betrieben, welcher Ozon aus dem Einlass entfernte und die Oxidation der PAK (eingekreist) reduzierte.

Abbildung 13: Räumliche Variabilität an sieben Standorten in Bayern für einen biogenen Marker (Terebinsäure), einen anthropogenen Marker (Benzo[a]pyren BaP) und BC.

1. Kurzzusammenfassung

Die chemische Zusammensetzung von ultrafeinen Partikeln (UFP) lässt nicht nur Rückschlüsse auf Herkunft, Alter und Einflüsse auf ihrem Lebensweg in der Atmosphäre zu, sie bestimmt auch maßgeblich, ob und wie UFP Klima, Wetter und die menschliche Gesundheit beeinflussen. Methoden zur Analyse der chemischen Zusammensetzung von UFP in der Umwelt sind jedoch bislang kaum charakterisiert und wenig vergleichbar. Dieses Projekt hatte daher zum Ziel bereits etablierte und neue Methoden zur Trennung, Sammlung und Analyse von UFP zu evaluieren und zu optimieren. Dieses Teilprojekt ergänzte das Konsortium des Bay-UFP Projektverbundes daher durch die methodische Entwicklung und atmosphärische Anwendung. Es wurden zuerst mehrere Kaskadenimpaktoren als Trenn- und Sammelverfahren für UFP charakterisiert sowie analytische Methoden zur „target“ und „non-target“ Analyse entwickelt. Die optimierten Methoden fanden Anwendung im Bau der zwei Module, welche in Augsburg (Referenzmodul) und an wechselnden Standorten in ganz Bayern (Wandermodul) UFP-Proben sammelten. Zuletzt sollte aus diesem Datensatz ein typischer Fingerabdruck für atmosphärische UFP an unterschiedlichen Orten in Bayern erstellt werden. Diese Auswertungen dauern zum Zeitpunkt der Berichterstattung noch an, sollen aber in den nächsten Monaten abgeschlossen und wissenschaftlich publiziert werden.

2. Einführung

Atmosphärische ultrafeine Partikel (UFP) sind feste und flüssige Partikel mit einem maximalen aerodynamischen Durchmesser von 100 nm. Ihre zeitliche und räumliche Variabilität ist deutlich höher als die von gröberen Partikeln. Dies betrifft sowohl Anzahlkonzentrationen als auch die chemische Zusammensetzung und Quellenanteile (Moreno-Ríos et al., 2021).

Während die Methodik zur Messung der Anzahlgrößenverteilung aktuell immer weiter standardisiert wird (e.g. Wiedensohler et al., 2012), fehlen optimierte und evaluierte Methoden zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von UFP. Dabei bietet die chemische Analyse die Möglichkeit über spezifische Markerkomponenten und elementare Verteilungen Quellen von UFP zu identifizieren, ihre Entstehung und Alterung in der Atmosphäre zu verfolgen, ihren Einfluss auf Strahlung und Wolkenbildung abzuschätzen und das potentielle Risiko für die menschliche Gesundheit zu verstehen (Parshintsev and Hyötyläinen, 2015; Umweltbundesamt, 2018). Bisher wird lediglich die Zusammensetzung von gröberen Partikeln (PM₁₀ und PM_{2.5}) routinemäßig untersucht. Größere Partikel dominieren zwar die Gesamtheit der atmosphärischen Partikelmasse, ihre geringe Größe und hohe Anzahlkonzentration macht UFP aber zu einem relevanten Umweltschadstoff mit potenziellem Risiko für die menschliche Gesundheit.

Die passende Kombination von Trennung, Sammlung und chemischer Analyse ist der Schlüssel, um ein umfangreiches Bild von atmosphärischem Ultrafeinstaub zu erlangen. Die Aerosolmesstechnik entwickelte in den letzten Jahren für atmosphärische Anwendungen eine Vielzahl an Verfahren, vom online Aerosolmassenspektrometer bis hin zur aufwändigen, hochpräzisen Analyse der im Feld auf Filtersubstraten gesammelten Partikel (Li et al., 2018; Vogel et al., 2013b). Die verwendete Methodik, mit ihren Vor- und Nachteilen, bestimmt in allen Fällen den Blickwinkel auf die chemische Zusammensetzung und hat dadurch direkte Auswirkung auf die Messergebnisse und deren Interpretation.

Für die **Trennung** von UFP von gröberen Partikeln und Gasen in der Luft eignen sich Kaskadenimpaktoren. In Kaskadenimpaktoren wird die Luft zur Probenahme über mehrere Ebenen mit Impaktionsplatten geführt. Partikel folgen den Stromlinien der Luft, welche mit einer Pumpe je nach Impaktor-Design entweder durch Ebenen, Schlitze oder Düsen gesaugt wird. Wenn Partikel den Stromlinien nicht mehr folgen können, impaktieren sie auf den Impaktionsplatten. Die Kaskade an Ebenen und Impaktionsplatten ist so aufgebaut, dass Partikel mit größeren aerodynamischen Durchmessern früh impaktieren und feinere Partikel später. Durch diese Trennung der luftgetragenen Partikel in verschiedene Größenfraktionen erhält man eine Größenverteilung und kann die impaktierte Masse gravimetrisch oder chemisch untersuchen.

Die abgeschiedenen Partikel können auf Substraten gesammelt werden, die in die Impaktionsplatten oder am Ende des Impaktors eingelegt werden. Mit der **Sammlung** hinter der letzten Ebene werden alle Partikel beprobt, die sich nach der letzten Trennung noch im Luftstrom befinden. Für diese Studie wurden hier die ultrafeinen Partikel mit aerodynamischen Durchmessern <100 nm gesammelt. In bisherigen Studien mit Fokus auf Analysen der chemischen Zusammensetzung von atmosphärischen Partikeln werden unterschiedliche Materialien als Sammelsubstrat verwendet. Das Material wird nach Kriterien ausgewählt, welche die Sammeleigenschaften betreffen (Oberflächenbeschaffenheit, Porosität, Dicke), das Design der Impaktionsplatten (Einlegen, Klemmen, Durchmesser), und die nachfolgende Analyse (Targetkomponenten, Extraktion, Kontamination). Häufig verwendete Materialien sind PTFE, Aluminium, Glasfaser oder Quarzfaser.

Die **Analyse** der chemischen Zusammensetzung von partikulären Material in der Atmosphäre kann unterschiedliche Informationen über die Partikel geben. Zum einen können elementare Informationen gewonnen werden, wenn beispielsweise die Anteile von organischem und elementarem Kohlenstoff (OC oder EC) oder Metalle analysiert werden (e.g. Fomba et al., 2018). Zum anderen werden in Proben atmosphärischer Deposition oder von PM₁₀ oder PM_{2.5} häufig wasserlösliche Ionen untersucht wie Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} (e.g. Barbaro et al., 2019; Nghiem et al., 2020). Da der organische Anteil in sub- μm Partikeln in den meisten Umgebungen signifikant oder sogar dominierend ist (20-90%) (Kanakidou et al., 2005; Zhang et al., 2007), gibt insbesondere die Analyse von organischen Verbindungen Einblicke in Entstehungsmechanismen, atmosphärische Prozesse und potenzielle Einflüsse auf Umwelt und Gesundheit. Dabei gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Ansätze.

Eine “non-target” Analyse wird als Screening durchgeführt und sucht, oft mit massenspektrometrischen Methoden, nach Mustern von organischen Verbindungen in einem Probensatz. Diese Muster können beispielsweise die raum-zeitliche Variabilität betreffen oder Funktionalitäten der Moleküle und ihre physikalisch chemischen Eigenschaften. Mit einer “target” Analyse werden ausgewählte Markerkomponenten in den Proben identifiziert und quantifiziert (Nozière et al., 2015). Die Auswahl an Markerkomponenten kann sich daran orientieren, wie häufig Verbindungen vorkommen, ob sie sich eindeutig mit Quellen oder Prozessen verknüpfen lassen, oder wie signifikant ihr Vorkommen hinsichtlich einer ökotoxikologischen oder toxikologischen Bewertung sein kann.

Wichtige bekannte Markerkomponenten sind beispielsweise:

- Levoglucosan wird häufig als Marker für die Verbrennung von Biomasse in atmosphärischen Studien verwendet. Bei der Verbrennung von Holz und anderen pflanzlichen Materialien entsteht Levoglucosan durch die pyrolytische Zersetzung von Cellulose. Es ist in atmosphärischen Partikeln stabil und kann über weite Strecken

transportiert werden, wodurch es ein zuverlässiger Indikator für die Biomasseverbrennung in der Luft ist (Lin et al., 2010; Hoffmann et al., 2010; Salma et al., 2017).

- Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) entstehen bei unvollständiger Verbrennung in Kleinf Feuerungsanlagen, Verbrennungsmotoren, bei Waldbränden, oder beim Grillen. Da Benzo[a]pyren nach Einatmen u.a. als krebserregend gilt, ist es gesetzlich reguliert (§10 39. BImSchV) und darf 1 ng pro m³ Luft nicht überschreiten (Schnelle-Kreis et al., 2001; Cheruiyot et al., 2015; Nozière et al., 2015; Pinxteren et al., 2016).
- Oxidationsprodukte von Terpenen sind bedeutend für die natürliche Bildung von sekundären organischen Aerosolen (SOA). Terpene sind eine umfangreiche Klasse von organischen Verbindungen, die vor allem von Pflanzen emittiert werden. Sie werden in der Atmosphäre durch photochemische Reaktionen mit Ozon (O₃), Hydroxylradikalen (OH•) oder Nitratreidradikalen (NO₃•) zu einer Vielzahl von Produkten oxidiert. Diese Produkte tragen zur Partikelbildung und -wachstum bei, was wiederum die Luftqualität und das Klima beeinflusst (Vogel et al., 2013a; Mohr et al., 2017; Feltracco et al., 2018).

Sowohl bei “non-target” als auch “target” Analysen ist es bisher nicht möglich für atmosphärische Partikel den kompletten organischen Anteil der Masse lückenlos zu bestimmen. Für Ultrafeinstaub ist bereits die gravimetrische Quantifizierung der Gesamtmasse eine Herausforderung. So haben die Analysen von organischen Markerkomponenten vorrangig das Ziel, Informationen über Entstehungs-, Transport- und Alterungsprozesse von UFP zu gewinnen und ihren potentiellen Einfluss auf Umwelt und Gesundheit abzuschätzen.

3. Zielstellung

Ziel dieses Projekts war es, neue sowie bereits etablierte Methoden optimal für die Trennung, Sammlung und Analyse von atmosphärischen UFP zu kombinieren und an durch unterschiedliche Quellen charakterisierten Standorten zu erproben.

Das Projekt war über den Zeitraum von drei Jahren in vier Arbeitspaketen geplant und wurde gemeinsam durch die Projektpartner UBT (Universität Bayreuth, AG Nölscher) und HMGU (Helmholtz Zentrum München, AG Zimmermann) bearbeitet. Es gliederte sich in vier Arbeitspakete: (1) Methodenoptimierung, (2) Referenzmodul aufbauen und evaluieren, (3) Wandermodule aufbauen und evaluieren und (4) Fingerabdruck-Analyse entwickeln. Die beiden Neuentwicklungen, Referenz- und Wandermodule, wurden nach einer Evaluierungs- und Charakterisierungsphase auch in den Projekten der Verbundpartner eingesetzt.

Abbildung 1 zeigt den zeitlichen Verlauf der Arbeitspakete laut Projektplan.. Durch Verzögerungen im Projektstart, Personalwechsel, Herausforderungen während der Pandemie, z.B. durch lange Lieferzeiten und fehlende persönliche Treffen, sowie Geräteausfälle wurde der Projektfortschritt gebremst. Mit der bewilligten Verlängerung bis 31.03.2024 konnten wir trotzdem einen Großteil der geplanten Arbeiten abschließen und alle Projektziele erreichen.

	1. Projektjahr				2. Projektjahr				3. Projektjahr				Verlängerung
	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	
1 Methodenoptimierung													
1.1 Laborvergleich für Trenn- und Sammelverfahren													
1.2 Außenvergleich für Trenn- und Sammelverfahren													
1.3 Optimierte Kombination aus Trenn- und Sammelverfahren auswählen													
1.4 Chemische Analysenverfahren für optimierte Kombination testen													
1.5 Methodenoptimierung auswerten und auswählen für "Referenzmodul" und "Wandermodul"													
2 Referenzmodul aufbauen und evaluieren													
2.1 Komponenten zusammenbauen und Messung automatisieren													
2.2 Evaluierung und Charakterisierung an Hauptstandort mit Referenz													
2.3. Ergebnisse zusammenführen													
3. Wandermodul aufbauen und evaluieren													
3.1 Komponenten zusammenbauen und Messung automatisieren													
3.2 Evaluierung und Charakterisierung an Hauptstandort mit Referenz													
3.3 Wechselnder Einsatz an allen geeigneten Verbundstationen sowie Messkampagne für Verbundexperimente													
3.4 Ergebnisse zusammenführen													
4. Fingerabdruck-Analyse entwickeln													
4.1 Analysenmethoden zur chemischen Zusammensetzung optimieren													
4.2 Analysenmethoden zur chemischen Zusammensetzung von Referenz- und Wandermodul vergleichen													
4.3 Datenanalyse und systematische Suche nach Marker Komponenten													

Abbildung 1: Übersicht über die vier Arbeitspakete dieses Vorhabens sowie die einzelnen Arbeitsschritte.



Tabelle 1: Übersicht getesteter Trenn- und Sammelverfahren für UFP. Für PENS, UltraMOUDI, ELPI und rotierende MOUDI Modelle wurden Labortests und Vergleiche durchgeführt. Der AAC wurde bereits im ersten Projektjahr als mögliches Trenn- und Sammelverfahren ausgeschlossen, da er große Verluste im ultrafeinen Bereich zeigt und nicht für einen 24/7 Dauerbetrieb geeignet ist.

Trenn- / Sammelverfahren	Herstellerangaben		Tests				
	Durchfluss (LPM)	UFP Cut-off (nm)	Δp (mbar)	UFP Cut-off (nm) Dp50 für Salzpartikel		Anzahl Verluste @ 30nm (%)	andere Artefakte/ Probleme
				Mobilitäts- durchmesser	Aero- dynamischer Durchmesser		
SIOUTAS 1	9	250	170	413			
SIOUTAS 2	9	250	95	352			
SIOUTAS 3	9	250	94	499			
PENS	4	100	260	67±8	104±8	17±8	Bounce**
Spezialanfertigung ultraMOUDI	30	100	600	59±8	100±8	23±8	Bounce**
Rotational Drum Impaktor 1	9	120					Handling
Rotational Drum Impaktor 2	21	150	890				Handling
Rotational Drum Impaktor 3	16.6	150					Handling
Aerodynamischer Aerosol Klassifizierer (AAC)	2-3	variabel		100			Verschleißteile, hohe Verluste
ELPI*	30	108(+2 stages sub-100nm)	690	68±8	108±8	31±7%	
Moudi Model 110*	30	100 (+1 stage sub-100nm)	650				
Moudi Model 115 (nano-Moudi)*	10	100(+4 stages sub-100nm)	650				
Moudi Model 120R*	30	100 (+1 stage sub-100nm)	650	61±8	109±8	25±8%	
Berner (10-stage)	26	133 (+3 stages sub-100nm)					Handling

* nach Modifikation

** kann durch Coating reduziert werden



4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung, Vergleich und Optimierung der Trennung und Sammlung von UFP

Kaskadenimpaktoren eignen sich für die größenselektive Sammlung von atmosphärischen Partikeln, wenn diese anhand ihrer Masse oder chemischen Zusammensetzung analysiert werden sollen. In Impaktoren werden Partikel in einer Luftprobe anhand ihrer aerodynamischen Eigenschaften durch Schlitze oder Düsen und Impaktorplatten gemäß ihrer Größe sortiert. Grobe Partikel haben eine große Trägheit und werden auf den obersten Ebenen im Impaktor abgeschieden. Feine und ultrafeine Partikel folgen den Stromlinien der Luft weiter bis zur letzten Ebene, wo sie auf einem Substrat gesammelt werden. Für die Sammlung und Trennung von UFP mittels Impaktoren gibt es mehrere Herausforderungen:

1. UFP müssen möglichst präzise bei 100 nm aerodynamischem Durchmesser von größeren Partikeln getrennt werden (**cut-off**). Selbst wenn nur wenig größere oder wenige grobe Partikel auf dem Substrat gesammelt würden, würden diese die analysierte Masse dominieren und zu falschen Ergebnissen führen.
2. **Verluste** von UFP an Wänden oder oberen Ebenen des Impaktors sollten möglichst gering sein.
3. Mit **bounce-off** könnte Material von größeren Partikeln, die im Gerät in Fragmente zerbrechen oder wieder in den Luftstrom eingemischt werden, fälschlicherweise als UFP gemessen werden.
4. Semi-volatile partikelgebundene Spezies könnten während der Probennahmen **verdunsten** oder am Sammelsubstrat aus der Gasphase abgeschieden werden. Andere Komponenten sind reaktiv und können während der Sammlung beispielsweise durch Ozon **oxidiert werden**. Beide Prozesse können während der Probenahme zu unerwünschten Verlusten oder Zugewinnen in der gesammelten Masse führen.

Mit Projektbeginn wurden aus mehreren verfügbaren und gängigen Impaktoren vier Modelle ausgewählt, um diese Eigenschaften zu charakterisieren und vergleichend zu betrachten (Tabelle 1). Diese vier Impaktoren hatten das Potential, die vorgegebene Größenselektion bei 100 nm zu erreichen und in der Handhabung für dauerhafte und kontinuierliche, möglichst automatisierte Messungen geeignet zu sein.

ELPI: Der “electrical low-pressure impactor” (ELPI, Dekati) sammelt Partikel mit aerodynamischen Durchmessern zwischen 30 nm und 10 µm in 12 Fraktionen (Keskinen et al., 1992). Er besteht aus einem Kaskadenimpaktor, einer unipolaren Ladeeinheit und einem Multikanalelektrometer. Die Flussrate der Probeluft wird über eine kritische Düse in der ersten Ebene auf 30 Liter pro Minute (LPM) geregelt, wodurch

sich im Impaktor ein relativ niedriger Druck einstellt (s. Tabelle 1). Vor Eintritt in den Kaskadenimpaktor werden Partikel in der Probenluft geladen. Sobald sie auf den unterschiedlichen Impaktorebenen abgeschieden werden, kann ihre Ladung dort durch das Multikanalelektrometer erfasst werden. So können in Echtzeit Größenverteilungen gemessen werden. Für diese Studie wurde nur der Kaskadenimpaktor verwendet und modifiziert. Um einen cut-off für UFP bei 100 nm zu erreichen wurden die unteren beiden Ebenen durch Edelstahlringe ersetzt.

Rotierender MOUDI: Der “microorifice uniform deposit impactor” (MOUDI, MSP Corp., Shoreview, MN, USA) wurde erstmals durch Marple et al. (1991) beschrieben. Ebenso wie der ELPI wird die Probenluft mit 30 LPM eingesaugt und Partikel nach ihrem aerodynamischen Durchmesser auf 8 Ebenen getrennt. Anders als beim ELPI, hat jede Ebene eine Vielzahl an sehr feinen Düsen, so dass der Druckabfall innerhalb des Impaktors relativ gering ist. Außerdem rotieren die Ebenen, was bewirken soll, dass die Partikel auf dem Sammelsubstrat verteilt werden und uniform impaktieren. So sollen Verluste reduziert werden (Marple et al., 2014). In Tabelle 1 sind drei Modelle aufgelistet, die während dieses Projektes verfügbar waren und exemplarisch getestet wurden (110, 115, 120R).

UltraMOUDI: Für dieses Projekt wurde ein vereinfachter MOUDI angepasst. Dieser rotiert nicht und ist daher kleiner. Er trennt Partikel in der Probenluft in vier Fraktionen mit den jeweils oberen cut-offs von 0.1, 1, 2.5 und 10 μm . Der Impaktor wurde nach den ersten Tests und Vergleichsmessungen in einen automatischen Filterwechsler (DIGITEL, Riemer) eingebaut. Dieser Aufbau wurde als Wandermodule genutzt.

PENS: Der “personal nanoparticle sampler” (PENS, Haze Control System Inc., Taiwan) ist ein sehr kleiner Impaktor, welcher für Expositionsstudien entwickelt wurde. Zuerst werden aus der eingesaugten Probenluft grobe Partikel mit Durchmesser $> 4 \mu\text{m}$ mit Hilfe eines Zyklons entfernt. Anschließend werden die Partikel, ähnlich wie beim MOUDI, über Ebenen mit einer Vielzahl an sehr feinen Düsen weiter nach Größe sortiert. Der PENS hat einen Probenfluss von 4 LPM.

Für die Tests wurden drei Aerosolmischungen hergestellt, die einerseits über die Zeit stabil und für längere Testmessungen kontrollierbar waren, andererseits unterschiedliche Größen, Verteilungen, mögliche Formfaktoren, und Zusammensetzungen abdeckten: (1) Salz, (2) Ruß, und (3) simuliertes sekundäres organisches Aerosol (SOA) (Abbildung 2).

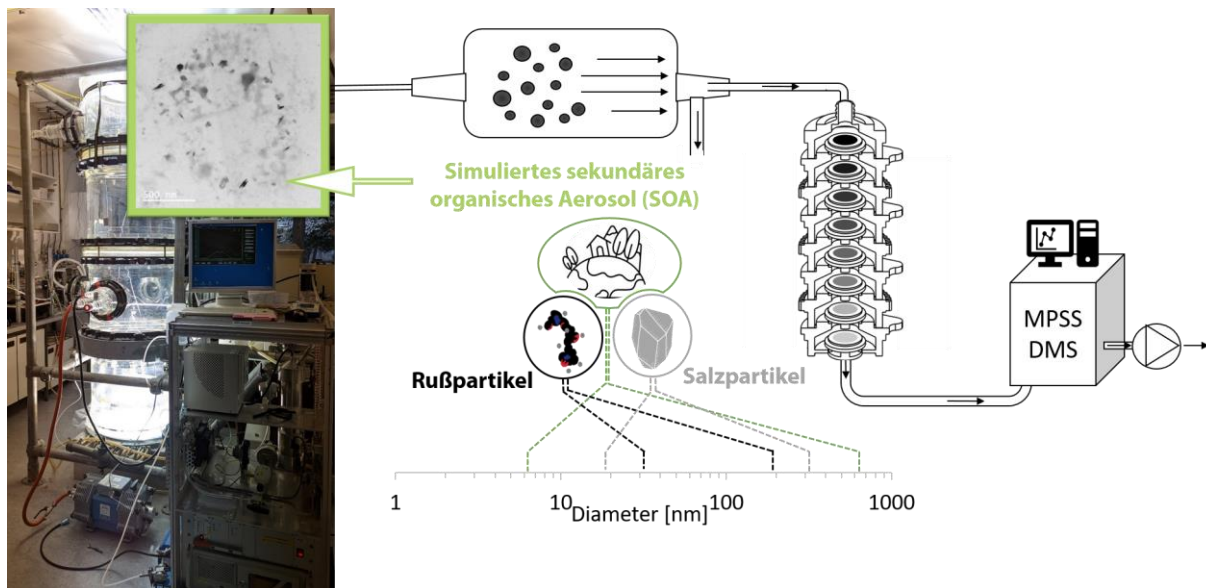


Abbildung 2: Aufbau im Labor der Universität Bayreuth zur Herstellung von simuliertem SOA und zur Charakterisierung der Impaktoren mit zwei Referenzmessgeräten (MPSS und DMS). Um den Einfluss von weiteren Größenbereichen, Formfaktoren und Partikeleigenschaften auf die Impaktor-Leistung zu untersuchen, wurden auch Testaerosolmischungen mit Salz- und Rußpartikeln hergestellt (Eckenberger et al., in preparation).

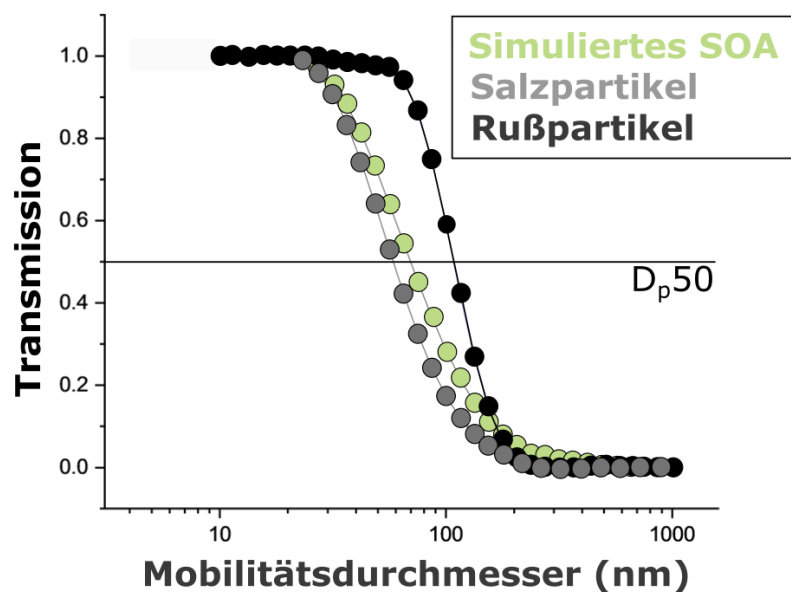


Abbildung 3: Normalisierte Transmissionskurve für den UltraMOUDI, welcher mit drei unterschiedlichen Testaerosolmischungen charakterisiert wurde.

Für jeden Impaktor und jede Testaerosolmischung wurden folgende Messungen durchgeführt: (1) Bestimmung der Anzahlgrößenverteilung in Testaerosol. (2) Leermessung der Anzahlgrößenverteilung nachdem die Probenluft durch den leeren Impaktor geführt wurde (e.g. ohne Prallplatten). (3) Messung der Anzahlgrößenverteilung der Probenluft wie sie nach

dem Impaktor UFP auf dem Sammelsubstrat abscheiden würde. Die Messungen der Anzahlgrößenverteilung wurden mit zwei Mobilitätspartikelspektrometern als Referenzmessgerät durchgeführt (DMS500 - Cambustion, MPSS - TROPOS).

Für jeden Impaktor wurden folgende Kenngrößen bestimmt (s. Tabelle 1):

- der Druckabfall während der Messung
- der Cut-off bei einer Transmission von 50% der Partikel (D_{p50})
- die Verluste im ultrafeinen Bereich,
- möglicher Bounce und Einfluss durch gröbere Partikel

Der Druckabfall ist ein Maß für mögliche Verluste von semi-volatilen organischen Verbindungen. Er variiert von 260 mbar (PENS) bis 690 mbar (ELPI).

Der Cut-off entspricht dem Durchmesser, bei dem die Transmissionskurve 50% schneidet. Das heißt, dass von Partikeln mit diesem Durchmesser ein Anteil von 50% bereits abgeschieden wurde (D_{p50}). Zwischen den Impaktoren weicht der Cut-off um maximal 10 nm voneinander ab. Der Cut-off Durchmesser hängt bei allen Impaktoren vom betrachteten Testaerosol ab. Für Salz ist er am kleinsten (58-68 nm), gefolgt vom simulierten SOA (70-74 nm) und Ruß (102-116 nm). Die hier angegebenen Werte sind Mobilitätsdurchmesser, da beide Referenzmessgeräte die Partikelgrößen über ihre Elektromobilität bestimmen. Weil die Dichte und die Form von Salzpartikeln bekannt ist, lassen sich die Mobilitätsdurchmesser für die Versuche mit Salz in aerodynamische Durchmesser umrechnen. Für den UltraMOUDI ergibt sich nach Umrechnung ein Cut-off bei einem aerodynamischen Durchmesser von genau 100 nm.

Die Verluste im ultrafeinen Bereich werden als maximale Transmission bei einer mittleren Partikelgröße von 30 nm und mit Hilfe des simulierten SOA bestimmt. Wir nehmen an, dass dieses Test-Aerosol den natürlichen Aerosolmischungen in der Atmosphäre am ähnlichsten ist. Der ELPI hat mit 31% die größten Verluste im UFP-Bereich. Die geringsten Verluste hat der PENS mit 17%.

Jedoch zeigt der PENS auch eine Transmission von Partikeln, die größer als 100 nm sind und eigentlich auf höheren Ebenen im Impaktor hätten abgeschieden werden sollen. Diese Beobachtung deutet auf einen möglichen Einfluss durch gröbere Partikel hin, die nach Impaktion auf den ersten Impaktorebenen entweder fragmentieren oder abprallen und so auf der letzten Impaktor-Ebene gemessen werden können (Bounce-Effekt). Wir konnten beobachten, dass mit einer größeren Anzahl an Ebenen im Impaktor, weniger Bounce-Effekt auftritt, der potentiell gröbere Partikel in die UFP-Sammlung einträgt. Am geringsten ist er beim ELPI und dem rotierenden MOUDI.

Nach Abschluss der physikalischen Charakterisierung der vier Impaktormodelle, wurden weitere Möglichkeiten zur Optimierung der UFP-Sammlung erprobt:

- Reduktion des Bounce-Effekts
- Neue MOUDI Düsenplatten
- Verhindern der Oxidation durch Ozon

Der Bounce-Effekt lässt sich durch das Beschichten von oberen Prallplatten, welche nicht zur Probennahme genutzt werden, deutlich reduzieren. Zur Beschichtung wurde Vakuumfett verwendet, welches in der Detektion der ausgewählten organischen Markerkomponenten keine Störungen verursachte. So wurde durch die Beschichtung der Eintrag von groben Partikeln in die UFP-Sammlung vollständig verhindert (Abb. 4). Insbesondere nach dem Auftragen der Beschichtung war dieser Effekt am Beispiel des PENS deutlich messbar. Bei längerer Verwendung des rotierenden MOUDI im Feld und ohne Auffrischung der Beschichtung konnten wir jedoch zeigen, dass der Bounce-Effekt nach 3-4 Tagen wieder detektierbar wurde und mit zunehmender Sammlungsdauer weiter anstieg.

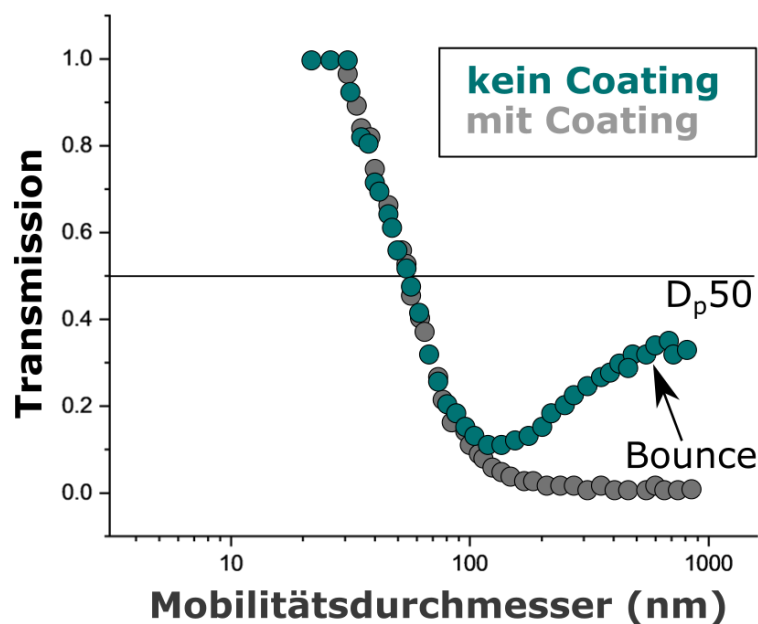


Abbildung 4: Normalisierte Transmissionskurve für den PENS für eine Messung des Testaerosols SOA mit Beschichtung (Coating) der oberen Impaktorplatten zur Bounce-Reduktion und ohne Coating, wobei im Bereich $> 100\text{nm}$ Partikel detektiert werden, die entweder durch Abprallen oder Fragmentierung von oberen Ebenen auf die unterste Ebene gelangen und als UFP detektiert werden können.

Für die Trennung verschiedener Partikelgrößen werden bei manchen Kaskadenimpaktoren, wie beim MOUDI, Düsenplatten eingesetzt. Abbildung 5 zeigt Aufnahmen der Düsenplatten von drei unterschiedlichen MOUDI Modellen. Die Löcher in der neuesten Düsenplatte

(UltraMOUDI) sind nicht mit Säureätzung sondern durch Laserbohrung in Edelstahlplatten entstanden. Die älteren Modelle waren aus anderem Material und zeigten ein Profil, welches sich nach häufiger Nutzung verstopfte und sich nicht mehr reinigen lässt (MOUDI 110 – älteste Düsenplatte). Die Edelstahlplatten können, im Gegensatz zu den älteren Modellen, vorsichtig im Ultraschallbad gereinigt werden.

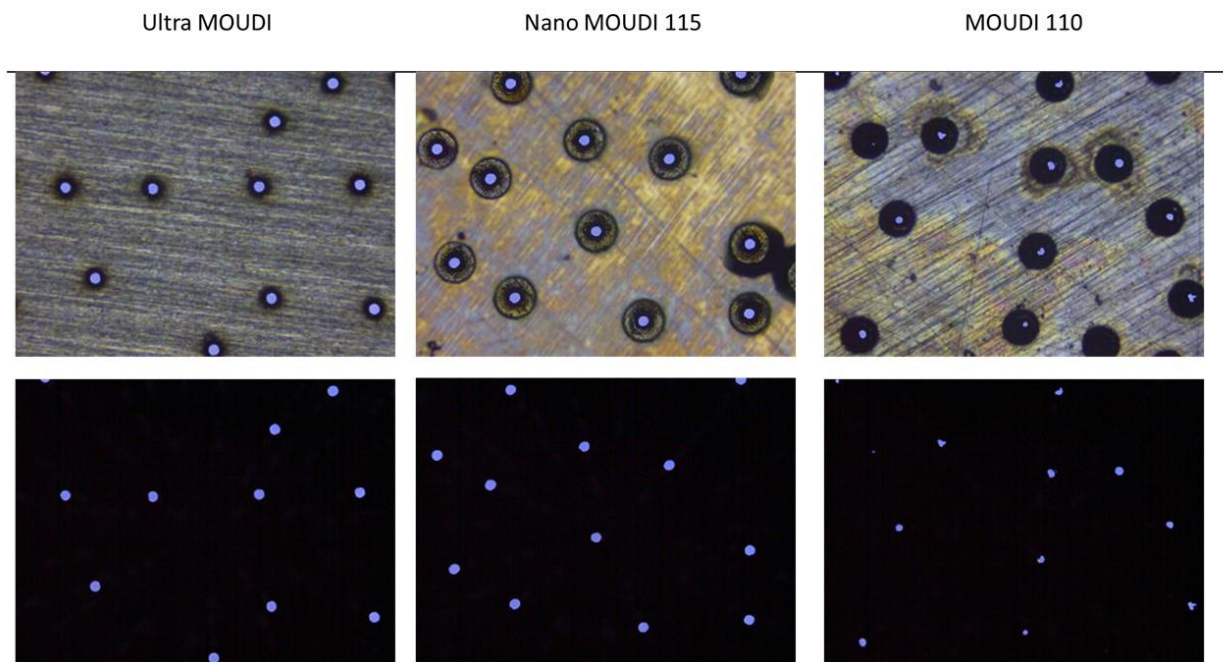


Abbildung 5: Auflicht – und Durchsicht-Mikroskopie (oben/unten) der Düsenplatten drei verschiedener MOUDI Modelle mit ursprünglich gleichem Lochdurchmesser. Das neueste Modell ist der ultra MOUDI, das älteste der MOUDI 110.

Um die Oxidation von bereits gesammelten Komponenten auf der Oberfläche von UFP und dem Filtersubstrat während der Sammlung zu verhindern, sollte Ozon aus dem Probenahmesystem entfernt werden. In der Literatur werden dazu unterschiedliche Methoden vorgeschlagen (Liu et al. 2024; Albinet et al. 2010; Williams et al. 1990). Hier schlagen wir einen neuen Ozon Denuder vor. Der Denuder besteht aus drei Keramikkörpern, welche in die Einlassleitung eingebaut werden und regelmäßig getauscht werden können. Zwei oder drei der Keramik-Honeycomb-Körper, je nach erwarteter Ozon Konzentration und Sammeldauer, werden zuvor mit Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) beschichtet. Die Verwendung von Thiosulfatsalz wurde bereits für die Entfernung von Ozon aus Einlassleitungen für die Sammlung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen (VOC) beschrieben (Ernle et al., 2023).

Den neuen Denuder haben wir hier in zwei Schritten evaluiert. Im ersten Schritt wurde im Labor unter kontrollierten Bedingungen Ozon in Mischungsverhältnissen bis zu 200 ppbV vor dem

Denuder eingebracht und die Ozonkonzentration hinter dem Denuder bestimmt. In allen Tests wurde das Ozonmischungsverhältnis auf weniger als 5 ppbV reduziert. Zudem wurden die Denuder mit Hilfe der Test-Aerosolmischung mit simulierten SOA auf Partikelverluste kontrolliert. Die Partikelanzahlverteilung wurde vor und nach dem Durchlaufen des Denuders analysiert. Dabei waren die Verluste kleiner als 6 %, was innerhalb der Standardabweichung des Referenzmessgeräts liegt. Wenn Verluste beobachtet wurden, traten diese eher im Bereich größerer Partikel ($> 200 \text{ nm}$) auf. Im zweiten Schritt, wurde ein reduzierter 120R MOUDI (Stufen $2.5 \text{ }\mu\text{m}$, $1.0 \text{ }\mu\text{m}$ und $0.1 \text{ }\mu\text{m}$) in einem Feldversuch zum Test des Denuders eingesetzt. Nach den Impaktor-Stufen wurde der Luftfluss getrennt und auf zwei Filtern gesammelt. In einem der Kanäle nach dem Impaktor wurde der Denuder vor dem Filtersubstrat eingebaut, auf welchem UFP gesammelt werden sollte. Zusätzlich wurden auch die Mischungsverhältnisse von Ozon in der Luft während dem gesamten Sammlungszeitraum einer Woche verfolgt. Die beiden Filter werden aktuell mit Hilfe der entwickelten Methoden zur chemischen Analytik auf reaktive Marker untersucht, um Unterschiede zwischen Proben mit und ohne Denuder herauszuarbeiten. Diesem Experiment ging ein Vorversuch voraus, bei dem beide Kanäle ohne Denuder auf ihre Vergleichbarkeit hin überprüft wurden.

4.2 Entwicklung und Vergleich der analytischen Methoden zur Detektion ausgewählter UFP-Inhaltsstoffe

Um die chemische Zusammensetzung der UFP-Proben zu untersuchen, wurden hier zwei Methoden entwickelt, die sowohl eine "target" als auch eine "non-target" Analyse ermöglichen. Beide Methoden fokussieren sich auf organische Verbindungen. Ausgewählte Markerkomponenten ("target") werden in Proben bestimmt, die zuerst extrahiert und anschließend mittels Flüssigkeitschromatographie analysiert werden. Einige dieser Markerkomponenten können auch mit Thermodesorption und Gaschromatographie detektiert werden. Diese Methode erlaubt aber auch den "non-target" Ansatz, welcher für die Identifizierung von relevanten Verbindungen in den chemischen Fingerabdrücken der UFP bedeutend sein kann.

Die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Fluoreszenzdetektion (HPLC-FLD) hat eine hohe Selektivität und Empfindlichkeit bei der Detektion von fluoreszierenden Verbindungen. Insbesondere PAKs lassen sich zur Fluoreszenz anregen und somit in geringsten Mengen identifizieren und quantifizieren. Unsere Methode verwendet einen Acetonitril:Wasser-Gradienten als mobile Phase. Die Kalibrierung erfolgt über einen externen Standard, der alle Markerkomponenten in vier verschiedenen Konzentrationsbereichen enthält. Da der FLD jedoch keine Möglichkeit hat über zusätzliche Informationen wie Massen oder Massenfragmente Verbindungen eindeutig zu identifizieren, wurde zur Entwicklung der

Methode jede Markerkomponente einzeln auf ihre Retentionszeit überprüft. Mithilfe von zertifizierten Standards (NIST, EPA PAK) wurden diese Marker zusätzlich auf mögliche Überlagerungen mit Signalen anderer Komponenten überprüft.

Bei der Kombination der HPLC mit Massenspektrometrie (HPLC-MS) können Verbindungen nicht nur über die chromatographische Trennung, sondern auch über Informationen zur Molekülmasse oder spezifische Fragmentierungsmuster identifiziert werden. Hier wurden vier Methoden zur Analyse von UFP-Proben mit HPLC-MS/FLD entwickelt, optimiert und validiert. Um den Anforderungen der unterschiedlichen Markerkomponenten gerecht zu werden, werden unterschiedliche Gradientenmethoden basierend auf Acetonitril:Wasser oder Methanol:Wasser Mischungen eingesetzt. Das MS wird sowohl im positiven als auch im negativen Ionisationsmodus verwendet. Die vier Methoden gruppieren die Markerkomponenten in (1) Oxidationsprodukte einschließlich hydroxylierte PAKs, (2) Biomasseverbrennungsmarker, (3) Reifen-Additive wie Vulkanisierungsagenten, Antioxidationsmittel und deren Quinone und (4) PAKs auch einschließlich ihrer hydroxylierten Derivate. Eine Übersicht der ausgewählten Markerkomponenten ist in Tabelle 2 zu sehen. Ein Beispielchromatogramm ist in Abbildung 6 gezeigt.

Tabelle 2: Übersicht der ausgewählten Markerkomponenten, die sowohl biogene als auch anthropogene Quellen repräsentieren.

Kategorie	Chemische Verbindung	Verwendung als Marker für
Organische Säuren	Pininsäure Pinonsäure Terpenylsäure Terebinsäure	Biogene sekundäre organische Aerosole,
Organische Säuren	Benzoessäure p-Toluylsäure	Anthropogene Quellen, insbesondere von Verkehrsemissionen
Anhydrozucker/ Organische Säuren	Levoglucosan Dehydroabietinsäure Vanillin	Verbrennung von Biomasse, Verbrennung von Lignin-reicher Biomasse
Organische Säuren	Alpha-Methylglycerinsäure	Isopren-Sekundäres Organisches Aerosol bei hohen NO _x -Konzentrationen
Organische Säuren	Glyphosat	Herbizid, Indikator für landwirtschaftliche Aktivitäten
PAKs und verwandte Verbindungen	2-Hydroxyphenanthren 1-Hydroxypyren Fluoren Phenanthren Pyren Fluoranthren Chrysen Benzo[a]anthracen Benzo[b]fluoranthren Benzo[k]fluoren Benzo[a]pyren Indeno[1,2,3-cd]pyren Benzo[ghi]perylen Benzo[ef]pyren	Verbrennung von Biomasse und fossiler Brennstoffe, SOA aus gasförmigen Vorläufern emittiert bei Biomassenverbrennung, Verkehrsemissionen und industrielle Quellen

Antioxidantien und Transformationsprodukte	1,3-Diphenylguanidin N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin (6PPD) 6PPD-Quinon N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin (IPPD) IPPD-Quinon N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin (DPPD)	Reifenabrieb
Zuckeralkohole	Arabitol Mannitol	biologische primäre Partikel z.B. Sporen und Pollen
Monosaccharid	Glukose	Verbrennung von Biomasse, Boden
Phosphate	Triphenylphosphat Tricresylphosphat	Flugverkehr, Flammenschutzmittel

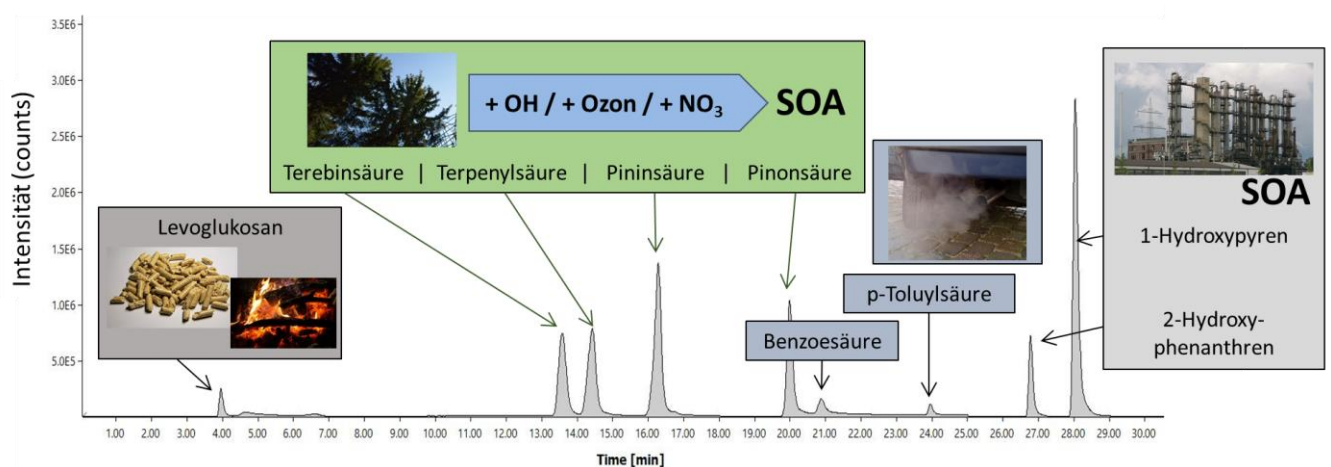


Abbildung 6: Beispielchromatogramm einer HPLC-MS Messung für Oxidationsprodukte einschließlich hydroxylierter PAKs. Zusätzlich sind die typischen Quellenzuordnungen dargestellt.

Um die Proben für die Analyse mit HPLC-FLD/MS vorzubereiten, wurde ein neues schonendes Extraktionsverfahren entwickelt, welches möglichst wenig der semivolatilen und fragilen Markerkomponenten aus der Probe verlieren und kontaminationsfrei funktionieren sollte. Diese Verfahren extrahiert die organischen Komponenten aus der gesammelten UFP-Masse mit Lösungsmittelgradienten und Schüttlung und engt das eisgekühlte Extrakt unter einem leichten Stickstoffstrom ein. Das Extraktionsverfahren wurde für alle Markerkomponenten auf Wiederfindung charakterisiert. Zusätzlich wurde ein zertifiziertes Referenzmaterial extrahiert, um die Leistung des Vorgehens für die Extraktion aus partikulärer Phase zu überprüfen.

Für diese Evaluation haben wir ein Standard Referenzmaterial von NIST (Standard Reference Material 2786 Fine Atmospheric Particulate Matter) verwendet. Der Standard wurde in verschiedenen Verdünnungen direkt auf Quarzfaserfilter aufgebracht. Diese Filter wurden anschließend auf exakt die gleiche Art und Weise wie die Proben extrahiert und mittels HPLC-FLD auf PAK analysiert. Wie auch die Umwelt-UFP-Proben wurden hier Faktoren, wie Verdünnung und Wiederfindung in die Berechnung der finalen Massenkonzentrationen

einbezogen. Diese Faktoren sind spezifisch für die Extraktions- und Analysemethode sowie für die jeweiligen Komponenten. Werden die Messergebnisse den Soll-Konzentrationen des NIST-Standards gegenübergestellt, lässt sich die analytische Methode in Bezug auf die PAK Analyse mit einer partikulären Matrix bewerten (Abbildung 7). Das mit der Methode korrekte Massenkonzentrationen gemessen wurden lässt sich an der linearen Abhängigkeit und Steigungen um 0.82 bis 1.14 erkennen. Die Abweichungen von 1 liegen innerhalb des Messfehlers.

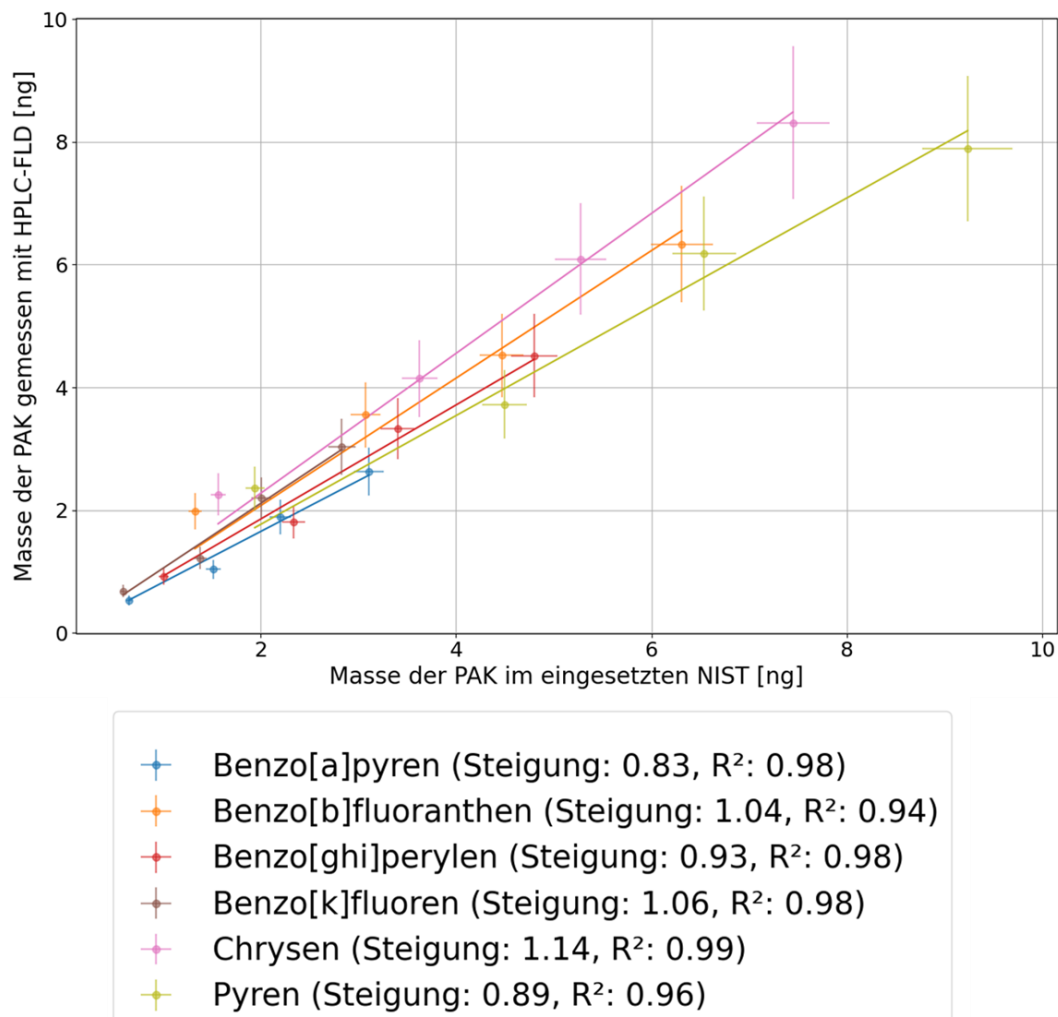


Abbildung 7: Kontrolle der HPLC-FLD Methode mit Standard Referenz Material (NIST 2786), welches feine atmosphärische Partikel mit einem mittleren Durchmesser von $< 4 \mu\text{m}$ enthält und auf PAK untersucht und zertifiziert wurde.

Mit dem Ziel auch eine „non-target“ Analyse durchzuführen, wurde eine grundsätzlich andere analytische Methode entwickelt. Für die chemische Charakterisierung der gesammelten UFP wurde zweidimensionale Gas Chromatographie mit Massenspektrometrie (GC×GC-MS) gekoppelt. Die Partikelproben wurden mittels direkter Thermodesorption auf 300 °C erhitzt und die semi-volatilen Komponenten über einen Heliumstrom auf die Säulen des Gaschromatographen gebracht. Dort wurden sie zuerst auf einer polaren Säule getrennt, dann

mittels Cryomodulation refokussiert und die einzelnen Peaks nochmals auf einer zweiten unpolaren Säule aufgetrennt. Anschließend wurden sie mittels Flugzeitmassenspektrometrie (ToF-MS) gemessen (Gawlitta et al., 2023; Orasche et al., 2011). Jede Probe wird somit in zwei Dimensionen getrennt, was die Identifikation und Quantifizierung von der Vielzahl von organischen Komponenten möglich macht. Die Massenkonzentration der organischen Verbindungen wird qualitativ anhand der Peakhöhe deutlich, wie in Abbildung 8 zu sehen. Diese Beispielprobe zeigt rechts die Signale ausgewählter PAKs.

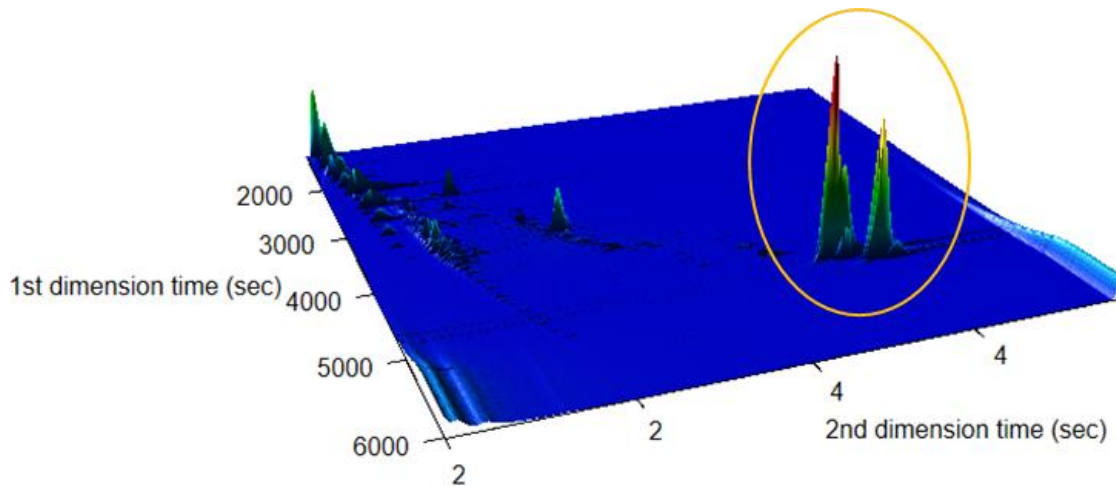


Abbildung 8: Dreidimensionaler GCxGC-MS Plot. Ausgewählte PAK Benz(b,j,k,a)fluoranthene, Benz(e)pyren, Benz(a)pyren, Perylen) in einer 24h UFP Probenahme mit dem Wandermodul in Augsburg vom 27.03.2023 detektiert.

Im Rahmen der Untersuchungsmethodik unterscheidet sich die direkte Thermodesorption von der flüssigkeitsbasierten Extraktion und Analyse. Während bei der flüssigkeitsbasierten Extraktion generell ein halber Filter verwendet wird, wird für die direkte Thermodesorption ein deutlich kleineres Filteräquivalent verwendet, welches in der Größe eines 7 mm Punches üblicherweise zentral aus dem Filter entnommen wird. Dieses Filterstück wird anschließend direkt und ohne weitere Zwischenschritte, wie sie zum Beispiel bei der Extraktion nötig sind, analysiert. Die Bestimmung der entsprechenden Gesamtkonzentration erfolgt auf der Basis der untersuchten Flächenanteile des Filters.

4.3 Zwei Feldkampagnen mit Wandermodul und Referenzmodul in Augsburg

Auf Basis der Ergebnisse der Methodenoptimierung konnten wir zwei Module zur Probennahme von UFP entwickeln und anwenden. Für eine reproduzierbare, kontinuierliche Sammlung wurde ein Referenzmodul in Augsburg installiert und über einen Zeitraum von nahezu einem Jahr betrieben. Für mobile Probenahmen an unterschiedlichen Orten in ganz Bayern wurde ein Wandermodul entworfen und eingesetzt. Beide Module wurden im Rahmen

von zwei Feldkampagnen Seite-an-Seite in Augsburg betrieben und unter verschiedenen saisonalen Bedingungen verglichen (Abb. 9).

Referenzmodul: Ein rotierender MOUDI (110R) wurde mit neuen Impaktorplatten für UFP, mit einem Cut-off bei 100 nm, ausgestattet. Für die Sammlung von UFP wurde ein automatischer Filterwechsler installiert, welcher die beprobten Filter nach 24 Stunden tauschte. Das System lief während der Messperiode (12-2022 - 10-2023) ohne Veränderungen kontinuierlich. Die beprobten Filter wurden wöchentlich entnommen und bei -20°C bis zur Analyse eingefroren. Um im Laufe des Projektes weitere Maßnahmen zur Optimierung testen zu können, wurde ein zweiter rotierender MOUDI (120R) an einem zweiten Filterwechsler installiert, an welchem Schritt für Schritt Veränderungen vorgenommen und neue Ideen evaluiert wurden.

Wandermodul: Ein kleiner, für dieses Projekt angefertigter, MOUDI (UltraMOUDI) wurde in einen Digital-Sammler für einen automatischen Filterwechsel integriert. Genauso wie im Referenzmodul wurden hier alle 24 Stunden neue Filter zur Probenahme eingelegt. Ebenso wie beim Referenzmodul, wurden die beprobten Filter wöchentlich entnommen und bei -20°C eingefroren. Die Probenahme fand im Zeitraum 02/2023 bis 02/2024 in Intervallen von 2 bis 3 Wochen an wechselnden Standorten in ganz Bayern statt. Das Wandermodul wurde mit einem Denuder zur Entfernung von Ozon betrieben. Zur Detektion des schwarzen Kohlenstoffs (Black Carbon, BC) in der Atmosphäre wurde ein Mikroaethelometer (MA200) in den Aufbau integriert. Diese Messung wurde einerseits an verschiedenen Standorten mit Referenzgeräten (z.B. des DWD, UBA, HMGU, LfU) verglichen und diente andererseits als Abgleich mit den BC-Messungen des TP5, welches ebenfalls ein mobiles Messgerät zur Erfassung von BC verwendete.

Die erste Messkampagne fand im Winter statt (16.02.2023 bis 31.03.2023), die zweite im Sommer (13.09.2023 bis 11.10.2023). Im Zuge der Vergleichsmessungen konnten wir unterschiedliche Fragestellungen bearbeiten:

- Wie wirkt sich das Filtersubstrat auf die Probenahme von UFP aus?
- Wie gut funktioniert der Denuder zur Entfernung von Ozon?
- Wie vergleichbar sind die beiden Module für ausgewählte Markerkomponenten?



Abbildung 9: Das Wandermodule nahm an sieben Standorten in ganz Bayern UFP-Proben. Die Standorte waren charakterisiert als hochalpin (Zugspitze), ländlich (Hohenpeißenberg, Waldstein), und (vor-)städtisch (Augsburg, Bayreuth, Regensburg, Freising).



Abbildung 10: Fotografien des Aufbaus für das Referenzmodul im Messcontainer sowie die Vergleichsmessung mit dem Wandermodule auf dem Dach für eine der beiden Messkampagnen in Augsburg.

Für die Probenahme von UFP und anschließende chemische Analyse eignen sich Quarzfaserfilter. Diese sind von unterschiedlichen Herstellern und in verschiedenen Qualitätsstufen erhältlich. Bei Vergleichsprobenahmen konnten wir beobachten, dass

Hersteller und Qualität bei der Extraktion und Analyse mit HPLC-FLD/MS keinen detektierbaren Einfluss auf die Proben hatten. Bei der Analyse mit Thermodesorption, bei welcher das Filtermaterial wie die Probe bis auf 300 °C hochgeheizt wird, wurden jedoch unterschiedliche Konzentrationen von PAK auf unterschiedlichen Filtertypen festgestellt.

Abbildung 11 zeigt ausgewählte PAK, die aus Proben des Wandermoduls und des Referenzmoduls analysiert wurden. Die beiden Module liefen für diesen Vergleich Seite an Seite in Augsburg (02/03-2023). Zuerst wurden beide Module ohne Denuder betrieben. Die farbig markierten Messwerte zeigen diesen Vergleich. Die detektierten PAK lagen meist oberhalb der Bestimmungsgrenzen von ca. 1-5 pg/m³. Sie erreichten maximal Massenkonzentrationen von bis zu 120 pg/m³. Obwohl die Massenkonzentrationen in dem Vergleich sehr streuen, hat die lineare Regression eine Steigung von $m=1.03$ ($R^2=0.64$). Die Sammlung von Referenzmodul und Wandermodul sind also vergleichbar. Ein Beispiel für den Vergleich zwischen Wandermodul und Referenzmodul zeigt auch Abbildung 12. Die 3D-Chromatogramme der TD-GCxGC-MS Analysen zeigen vergleichbare Peaks für einen Messtag, an welchem beide Module unter den gleichen Bedingungen ohne Denuder betrieben wurden (links). An einem anderen Messtag wurde das Wandermodul mit einem Denuder zur Entfernung von Ozon ausgestattet, während das Referenzmodul weiterhin Proben ohne Denuder, also mit Ozon in der Probenluft, sammelte. Die Peaks des Wandermoduls sind im Vergleich zum Referenzmodul erhöht (Abb. 12, rechts). An dem Tag erreichten die Ozonkonzentrationen in Augsburg etwa 111 µg/m³. Insbesondere reaktive PAK-Spezies wurden daher wahrscheinlich während der Probennahme oxidiert und ihre Masse in der Probe nahm messbar ab.

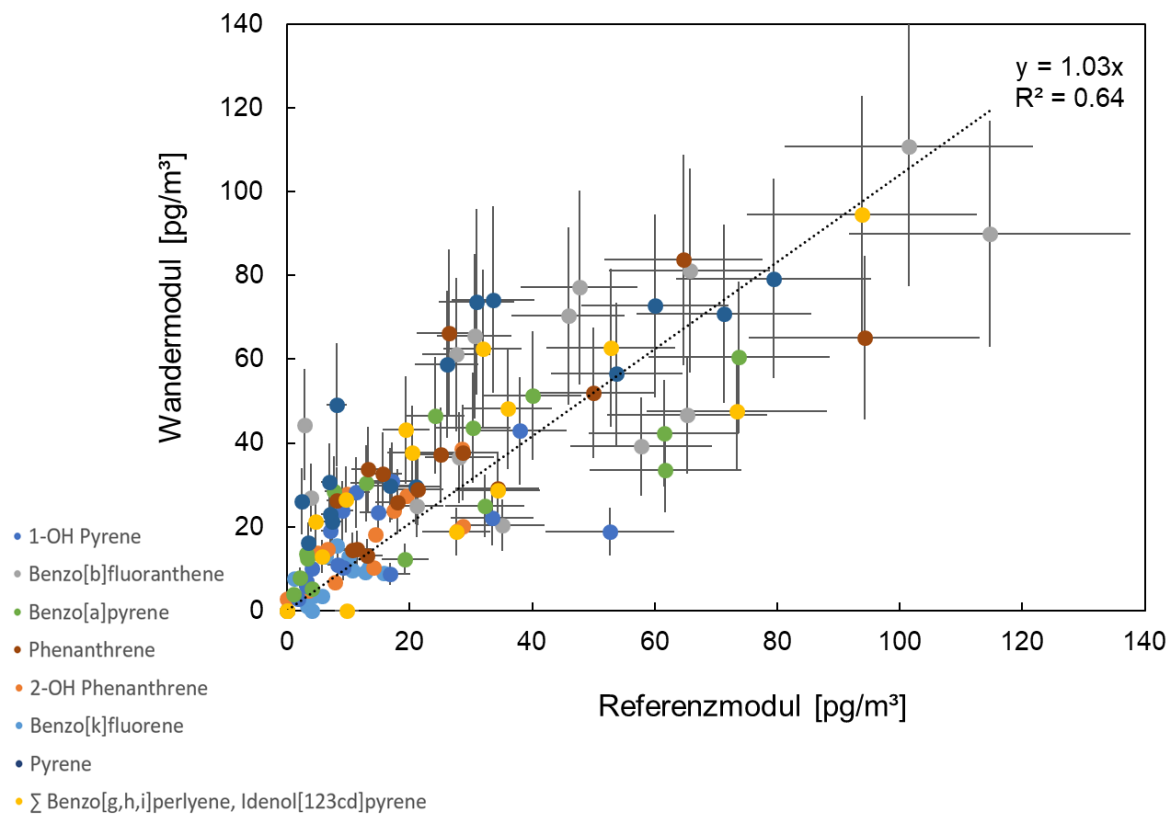


Abbildung 11: Vergleich von Wandermodul und Referenzmodul: Im ersten Vergleichszeitraum hatten beide Module keinen Denuder zur Entfernung von Ozon und wiesen daher vergleichbare Massenkonzentrationen von PAK in den Proben auf.

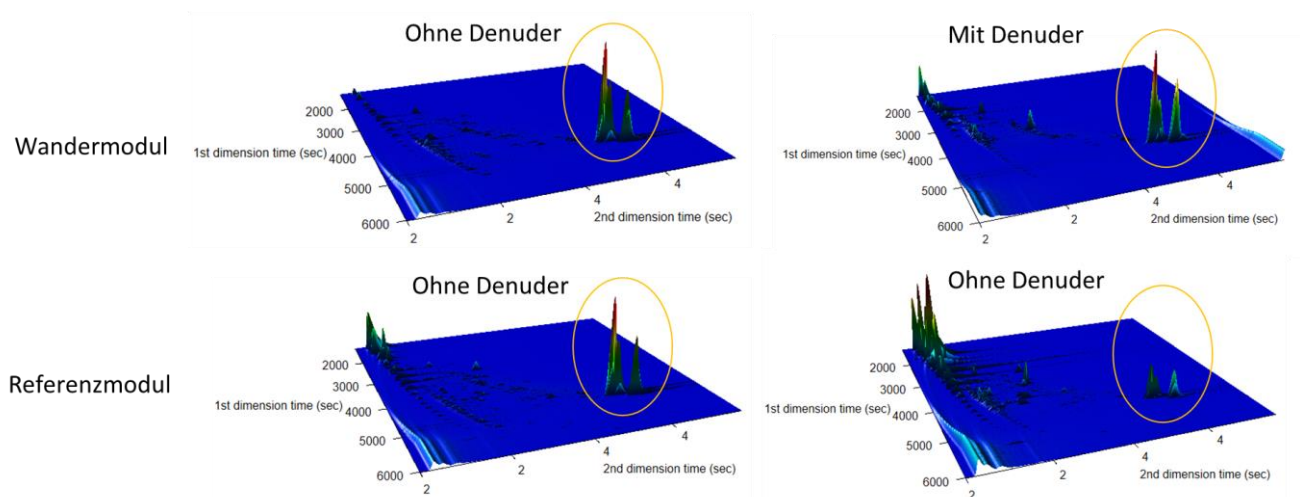
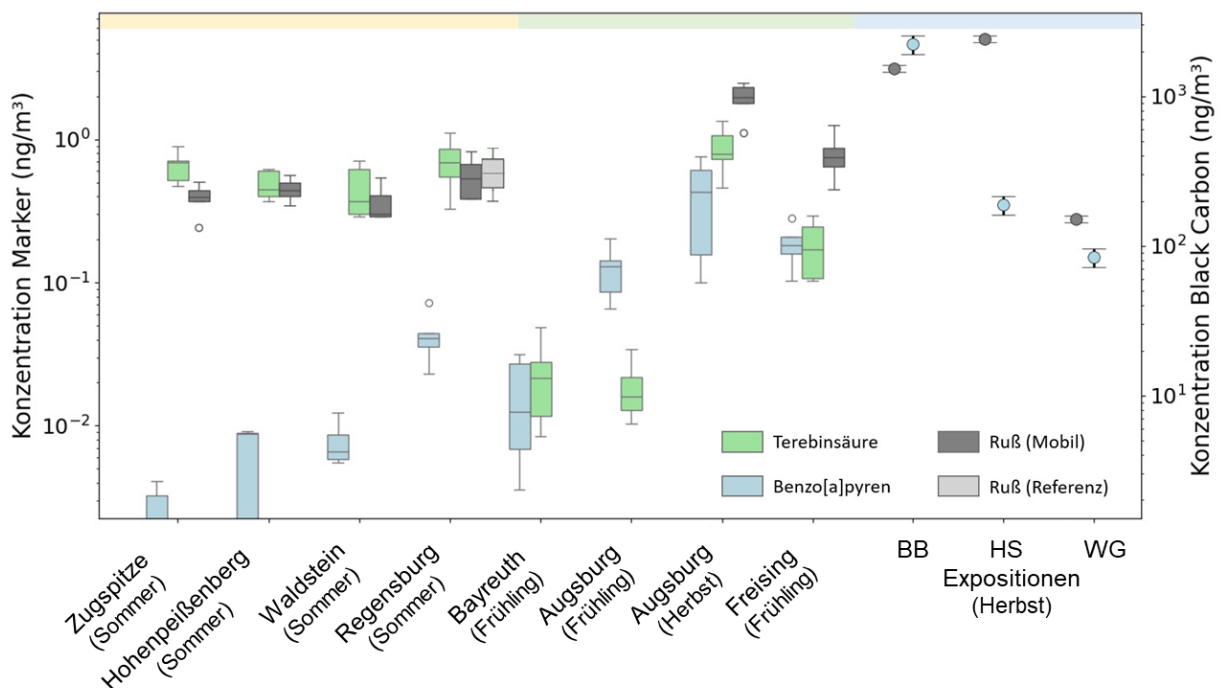


Abbildung 12: 3D-Chromatogramm für zwei 24h UFP Probenahmen in Augsburg am 02.10.2023 (links) und 27.03.2023 (rechts). Das Referenzmodul (unten) sammelte immer unter Einfluss von Ozon, da kein Denuder im Einlass verbaut war. Das Wandermodul (oben) wurde zum Vergleich einmal ohne Denuder (links) und einmal mit Denuder (rechts) betrieben, welcher Ozon aus dem Einlass entfernte und die Oxidation der PAK (eingekreist) reduzierte.

4.4 Bisher vorliegende Ergebnisse der Fingerprint-Analysen

Neben der Charakterisierung der Trenn- und Sammelverfahren für UFP, hatte das Projekt auch zum Ziel unterschiedliche Methoden zur Analyse der chemischen Zusammensetzung aufzubauen, zu testen, zu optimieren und als Fingerabdruck-Analyse einzusetzen. Einen ersten Überblick über die räumliche Variabilität an sieben unterschiedlichen Standorten in ganz Bayern gibt Abbildung 13. Hier wurden die Massenkonzentrationen von einem biogenen Marker (Terebinsäure), einem anthropogenen Marker (Benzo[a]pyren, BaP) und BC ausgewertet.

Die UFP-Proben wurden mit dem Wandermodule an wechselnden Standorten gesammelt und anschließend mit HPLC-FLD/MS auf die Markerkomponenten BaP und Terebinsäure hin untersucht. Für diese Darstellung wurden jeweils die Daten der ersten drei Tage einer Messwoche verwendet. Aus den zeitlich höher aufgelösten BC-Messungen wurden die Mittelwerte der entsprechenden Tage zur Berechnung herangezogen. Die Beobachtungen von im Mittel vergleichsweise niedrigeren BaP-Konzentrationen an Orten wie der Zugspitze, dem Hohenpeißenberg und dem Waldstein deuten auf eine vergleichsweise geringere anthropogene Belastung in diesen Regionen hin. Interessanterweise zeigen die Messungen, dass die Terebinsäurekonzentrationen an den meisten Standorten die von BaP übertreffen, was auf die Präsenz und den Einfluss biogener Emissionsquellen schließen lässt.



Standort	Zeitraum der Messungen
Zugspitze	2. bis 6. Juni 2023
Hohenpeißenberg	19. bis 24. Juli 2023
Waldstein	25. bis 30. Juni 2023
Bayreuth	13. bis 18. April 2023
Regensburg	9. bis 14. August 2023
Augsburg (Winter)	24. bis 29. März 2023
Augsburg (Sommer)	28. September bis 3. Oktober 2023
Freising	9. bis 13. Mai 2023

Abbildung 13: Räumliche Variabilität an sieben Standorten in Bayern für einen biogenen Marker (Terebinsäure), einen anthropogenen Marker (Benzo[a]pyren BaP) und BC.

Der saisonale Vergleich in Augsburg zeigt, wie die Konzentrationen von Terebinsäure im Winter gegenüber dem Sommer abnimmt und dabei die BaP-Werte unterschreiten können. Während die Vegetation im Winter weniger Vorläufersubstanzen zur Bildung von sekundären organischen Partikeln emittiert, sind anthropogene Quellen zum Beispiel die Holzfeuerung zum Heizen mehr präsent. Diese Beobachtung betont die Rolle saisonaler Einflüsse auf die chemische Zusammensetzung von UFP.

Im Rahmen der Analyse wurden die Nachweisgrenzen (Limit of Detection, LOD) für Terebinsäure, BaP und BC in der gesammelten Luftmasse bestimmt. Die spezifischen LOD-Werte belaufen sich auf 35 pg/m³ für Terebinsäure, 2 pg/m³ für BaP und 30 ng/m³ für BC. Die Nachweisgrenze für BC basiert auf den Messeinstellungen des Geräts, einschließlich der Zeitauflösung und des Flusses, gemäß den Spezifikationen des Herstellers. Die Ermittlung der LODs für die Marker Terebinsäure und BaP folgte einem etablierten Protokoll, bei dem ein Signal-Rausch-Verhältnis (Signal to Noise ratio) von 3:1 angestrebt wurde. Die resultierende Standardabweichung zwischen den Messungen, dividiert durch das gesammelte Luftvolumen – in diesem Fall für 30 Liter pro Minute (LPM) über einen Zeitraum von 24 Stunden, was einem Gesamtvolumen von 43.2 m³ entspricht – führte zur Bestimmung der LOD-Werte der Marker.

In Abbildung 13 sind zusätzlich die Referenzmessungen des LfU für BC dargestellt (hellgrau für den Standort Regensburg). Diese Messungen liefen parallel im gleichen Untersuchungszeitraum und dienen als Vergleichsbasis zur Validierung der erhobenen Daten des mobilen BC MA200, welches im Wandermodule verbaut war.

Im Zuge des Projektverbunds wurde das Wandermodule auch bei ausgewählten Terminen der Expositionsstudie von Herrn Dr. Karrasch (TP5) eingesetzt. Während der gesamten Expositionszeit von 75 Minuten an den Expositionsorten Biomasseverbrennung (BB), städtischer Hotspot (HS) und städtischer Hintergrund in einem Wohngebiet (WG), wurde durch

das Wandermodul Ultrafeinstaub gesammelt und Ruß analysiert. Die UFP Proben wurden wie beschrieben im Labor extrahiert und chemisch analysiert. Die Ergebnisse der Analyse von BaP und Ruß sind in Abbildung 13 (rechts) dargestellt. Die Massenkonzentrationen von BaP waren in den Proben BB und HS höher als WG. Die Probe des Wohngebiets (WG) war vergleichbar mit den UFP-Proben, die im Raum Augsburg gesammelt und charakterisiert wurden. Die Rußkonzentrationen waren für HS und BB höher als bei allen anderen gemessenen Standorten. In einem nächsten Schritt, werden wir eine differenzierte Betrachtung der Messdaten vornehmen. Denn die unterschiedlichen Wellenlängenbereiche der Messung können Aufschluss über die Zusammensetzung des Ruß geben (i.e. black carbon vs. brown carbon). Aufgrund der kurzen Expositionszeit, der damit verbundenen kurzen Sammelzeit, und der geringeren Sensitivität der HPLC-MS zur Detektion von organischen (biogenen) Säuren im Vergleich zur HPLC-FLD, die zur Charakterisierung und Quantifizierung von PAKs verwendet wurde, konnten für die Expositionsstudien bisher keine biogenen Markerkomponenten quantifiziert werden. Dies unterstreicht nochmals die besondere Herausforderung der chemischen Charakterisierung von UFP aufgrund der geringen Masse.

5. Präsentationen und Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts

12.10.2023, 15th BayCEER Workshop 2023, Bayreuth (Poster)

E. Eckenberger, M. Younes, T Mayer, L. Bondorf, M. Loeber, T. Schripp, S. Kernchen, M.G.J. Löder, C. Laforsch, A.C. Nölscher: *On the road again: Tracing Tire Wear Particles in Atmospheric Samples using Chemical Marker Components*

05.09.2023, European Aerosol Conference, Malaga (Präsentation)

E. Eckenberger, M. Younes, T Mayer, S- Kernchen, M.G.J. Löder, C. Laforsch, A.C. Nölscher: *On the road again: Tracing Tire Wear Particles in Atmospheric Samples using Chemical Marker Components*

E. Eckenberger, A. Das, D. Shukla, N. Gawlitta, J. Schnelle-Kreis, M. Sklorz, R. Zimmermann, A.C. Nölscher: *UPSCALE: A novel approach to sample ultrafine particles in the atmosphere for offline chemical analysis*

16.05.2023 Virtuelles Institut (Präsentation)

A.C. Nölscher et al.: *Assessing key organic marker components in ultrafine particles: Method validation and evaluation*

13.10.2022 14th BayCEER Workshop 2022, Bayreuth (Poster)

E. Eckenberger, S. Kraft, A. Das, D. Shukla, N. Gawlitta, J. Orasche, J. Schnelle-Kreis, M. Sklorz, R. Zimmermann, A.C. Nölscher: *Tuning sampling and analysis strategies for UFP: Laboratory and field tests with selected anthropogenic and biogenic marker components*

22.09.2022 TSI Usermeeting, Frankfurt (Präsentation)

A.C. Nölscher, E. Eckenberger, D. Shukla, A. Das, N. Gawlitta, M. Sklorz, J. Schnelle-Kreis, R. Zimmermann: *Methodenoptimierung für die chemische Analyse von UFP mit Hilfe von Impaktoren*

08.09.2022, 11th International Aerosol Conference, Athen (Poster, online Teilnahme)

D. Shukla, E. Eckenberger, N. Gawlitta, J. Orasche, J. Schnelle-Kreis, A. Nölscher, R. Zimmermann: *Method Optimization and Physico-chemical Characterisation of Organic Aerosols in Ultrafine Particles*

6.07.2022 International UFP Symposium, Brüssel (Präsentation)

E. Eckenberger, S. Kraft, K. Rautenberg, A. Das, D. Shukla, N. Gawlitta, J. Schnelle-Kreis, M. Sklorz, R. Zimmermann, A.C. Nölscher: *Tuning sampling and analysis strategies for UFP: Laboratory and field tests with selected PAH-marker components*

21.06.2022, Analytica Konferenz, München (Poster)

D. Shukla, J. Orasche, N. Gawlitta, J. Schnelle-Kreis, M. Sklorz, R. Zimmermann: *Method development for comprehensive characterisation of Organic Aerosols in the UFPs using In-situ Derivatisation Thermal Desorption (IDTD) two-dimensional gas chromatography (GC×GC) coupled with mass spectrometry*

24.05.2022, EGU General Assembly 2022, Wien (Präsentation)

Elisabeth Eckenberger, Anusmita Das, Nadine Gawlitta, Sarmite Kernchen, Jürgen Orasche, Jürgen Schnelle-Kreis, Martin Sklorz, Gert Jakobi, Ralf Zimmermann, and Anke C. Nölscher: *Catch me if you can: Evaluating sampling methods for airborne ultrafine particles' composition analysis*

6. Fazit und Ausblick

Als methodisch, atmosphärisches Teilprojekt des Projektverbundes wurde mit diesem Vorhaben die bestehende Methodik zur Trennung, Sammlung und Analyse von UFP evaluiert und weiterentwickelt. In einem ersten Schritt wurden dafür vier Kaskadenimpaktoren mit drei unterschiedlichen Testaerosolmischungen charakterisiert. Mit dem Ziel organische

Markerkomponenten in der gesammelten Masse der UFP zu detektieren und zu quantifizieren, wurden diese anhand ihres Cut-offs, der Verluste im UFP-Bereich, der Bounce-Effekt und weitere unerwünschte Artefakte beispielsweise durch Verdunstung und Oxidation bewertet. Grundsätzlich zeigten alle vier Modelle (ELPI, PENS, ultraMOUDI, MOUDI) einen Cut-off bei 100 nm mit vergleichbarer Abscheideeffizienz. Der Verluste im UFP Bereich lagen zwischen 31% (ELPI) und 17% (PENS). Der Bounce-Effekt dagegen war beim PENS am stärksten zu beobachten und beim ELPI am wenigsten. Gegen den Bounce-Effekt hilft eine Beschichtung der oberen Impaktorebenen. Desweiteren konnten wir zeigen, dass der Einsatz eines neuen Thiosulfat-Denuders effektiv Ozon aus der Einlassleitung entfernt und somit die Oxidation von reaktiven Verbindungen im gesammelten UFP-Material verhindern kann.

Im zweiten Schritt wurden zwei Module für die Sammlung von UFP gebaut: Das **Referenzmodul** wurde in Augsburg fest installiert und sammelte über einen Zeitraum von fast einem Jahr kontinuierlich UFP-Proben. Diese Proben werden aktuell noch ausgewertet. Sie sind hinsichtlich der Auswertung weiterer Messungen in Augsburg von Relevanz, da dort auch Messreihen von Anzahlgrößenverteilungen der feinen Partikel und PM_{2.5} Proben vorliegen. Mit dieser langen Datenreihe können Fragen zur zeitlichen Variabilität und des relativen Einflusses lokaler sowie regionaler UFP Quellen im Stadtgebiet Augsburg untersucht werden. Zusätzlich wurde das **Wandermodul** als flexible, mobile Einheit geplant, welche im letzten Projektjahr an insgesamt sieben Standorten in ganz Bayern UFP-Proben sammelte. Dabei stand das Wandermodul sowohl auf den gut instrumentierten Messplattformen des DWD am Hohenpeißenberg oder der Umweltforschungsstation an der Zugspitze, als auch in entlegenen Gebieten wie dem Waldstein im Fichtelgebirge oder in der Innenstadt in Regensburg. Anhand der vorliegenden Daten werden aktuell die relevanten atmosphärischen Prozesse in Bezug auf Ultrafeinstaub identifiziert. Dafür werden die Informationen über die chemische Zusammensetzung der UFP jetzt mit meteorologischen Daten, wie Temperatur, Windrichtung und -geschwindigkeit, Daten zu anderen Luftschadstoffen wie Ozon und Stickoxiden, in Verbindung gebracht werden, was eine Analyse der möglichen Quellen, Partikelbildungsprozesse und atmosphärische Transportwege zulässt. So erlaubt der Datensatz im letzten Schritt eine Fingerabdruck-Analyse, die die raum-zeitliche Variabilität von UFP und ihrer chemischen Zusammensetzung in der Atmosphäre zeigt. Teile dieser Auswertungen dauern zum Zeitpunkt der Berichterstattung noch an, sollen aber in den nächsten Monaten abgeschlossen und wissenschaftlich publiziert werden.

IV. Literaturverzeichnis

Barbaro, E., Feltracco, M., Cesari, D., Padoan, S., Zangrando, R., Contini, D., Barbante, C., and Gambaro, A.: Characterization of the water soluble fraction in ultrafine, fine, and coarse atmospheric aerosol, *Science of The Total Environment*, 658, 1423–1439, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.298>, 2019.

Cheruiyot, N. K., Lee, W.-J., Mwangi, J. K., Wang, L.-C., Lin, N.-H., Lin, Y.-C., Cao, J., Zhang, R., and Chang-Chien, G.-P.: An Overview: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Emissions from the Stationary and Mobile Sources and in the Ambient Air, *Aerosol Air Qual. Res.*, 15, 2730–2762, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.11.0627>, 2015.

Ernle, L., Ringsdorf, M. A., and Williams, J.: Influence of ozone and humidity on PTR-MS and GC-MS VOC measurements with and without a Na₂S₂O₃ ozone scrubber, *Atmospheric Measurement Techniques*, 16, 1179–1194, <https://doi.org/10.5194/amt-16-1179-2023>, 2023.

Feltracco, M., Barbaro, E., Contini, D., Zangrando, R., Toscano, G., Battistel, D., Barbante, C., and Gambaro, A.: Photo-oxidation products of α -pinene in coarse, fine and ultrafine aerosol: A new high sensitive HPLC-MS/MS method, *Atmospheric Environment*, 180, 149–155, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.02.052>, 2018.

Fomba, K. W., van Pinxteren, D., Müller, K., Spindler, G., and Herrmann, H.: Assessment of trace metal levels in size-resolved particulate matter in the area of Leipzig, *Atmospheric Environment*, 176, 60–70, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.12.024>, 2018.

Gawlitta, N., Orasche, J., Geldenhuys, G.-L., Jakobi, G., Wattrus, M., Jennerwein, M., Michalke, B., Gröger, T., Forbes, P., and Zimmermann, R.: A study on the chemical profile and the derived health effects of heavy-duty machinery aerosol with a focus on the impact of alternative fuels, *Air Qual Atmos Health*, 16, 535–551, <https://doi.org/10.1007/s11869-022-01287-9>, 2023.

Hoffmann, D., Tilgner, A., Iinuma, Y., and Herrmann, H.: Atmospheric Stability of Levoglucosan: A Detailed Laboratory and Modeling Study, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 694–699, <https://doi.org/10.1021/es902476f>, 2010.

Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., and Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1053–1123, <https://doi.org/10.5194/acp-5-1053-2005>, 2005.

Keskinen, J., Pietarinen, K., and Lehtimäki, M.: Electrical low pressure impactor, *Journal of Aerosol Science*, 23, 353–360, [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(92\)90004-F](https://doi.org/10.1016/0021-8502(92)90004-F), 1992.

Li, F., Schnelle-Kreis, J., Cyrys, J., Karg, E., Gu, J., Abbaszade, G., Orasche, J., Peters, A., and Zimmermann, R.: Organic speciation of ambient quasi-ultrafine particulate matter (PM_{0.36}) in Augsburg, Germany: Seasonal variability and source apportionment, *Sci. Total Environ.*, 615, 828–837, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.158>, 2018.

Lin, L., Lee, M. L., and Eatough, D. J.: Review of Recent Advances in Detection of Organic Markers in Fine Particulate Matter and Their Use for Source Apportionment, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 60, 3–25, <https://doi.org/10.3155/1047-3289.60.1.3>, 2010.

Marple, V., Olson, B., Romy, F., Hudak, G., Geerts, S. M., and Lundgren, D.: Second Generation Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor, 120 MOUDI-II: Design, Evaluation, and Application to Long-Term Ambient Sampling, *Aerosol Science and Technology*, 48, 427–433, <https://doi.org/10.1080/02786826.2014.884274>, 2014.

Marple, V. A., Rubow, K. L., and Behm, S. M.: A Microorifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI): Description, Calibration, and Use, *Aerosol Science and Technology*, 14, 434–446, <https://doi.org/10.1080/02786829108959504>, 1991.

Mohr, C., Lopez-Hilfiker, F. D., Yli-Juuti, T., Heitto, A., Lutz, A., Hallquist, M., D'Ambro, E. L., Rissanen, M. P., Hao, L., Schobesberger, S., Kulmala, M., Mauldin III, R. L., Makkonen, U., Sipilä, M., Petäjä, T., and Thornton, J. A.: Ambient observations of dimers from terpene oxidation in the gas phase: Implications for new particle formation and growth, *Geophysical Research Letters*, 44, 2958–2966, <https://doi.org/10.1002/2017GL072718>, 2017.

Moreno-Ríos, A. L., Tejeda-Benítez, L. P., and Bustillo-Lecompte, C. F.: Sources, characteristics, toxicity, and control of ultrafine particles: An overview, *Geoscience Frontiers*, 101147, <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2021.101147>, 2021.

Nghiem, T.-D., Nguyen, T. T. T., Nguyen, T. T. H., Ly, B.-T., Sekiguchi, K., Yamaguchi, R., Pham, C.-T., Ho, Q. B., Nguyen, M.-T., and Duong, T. N.: Chemical characterization and source apportionment of ambient nanoparticles: a case study in Hanoi, Vietnam, *Environ Sci Pollut Res*, 27, 30661–30672, <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09417-5>, 2020.

Nozière, B., Kalberer, M., Claeys, M., Allan, J., D'Anna, B., Decesari, S., Finessi, E., Glasius, M., Grgić, I., Hamilton, J. F., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jaoui, M., Kahnt, A., Kampf, C. J., Kourtchev, I., Maenhaut, W., Marsden, N., Saarikoski, S., Schnelle-Kreis, J., Surratt, J. D., Szidat, S., Szmigielski, R., and Wisthaler, A.: The Molecular Identification of Organic Compounds in the Atmosphere: State of the Art and Challenges, *Chem. Rev.*, 115, 3919–3983, <https://doi.org/10.1021/cr5003485>, 2015.

Orasche, J., Schnelle-Kreis, J., Abbaszade, G., and Zimmermann, R.: Technical Note: In-situ derivatization thermal desorption GC-TOFMS for direct analysis of particle-bound non-polar and polar organic species, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 8977–8993, <https://doi.org/10.5194/acp-11-8977-2011>, 2011.

Parshintsev, J. and Hyötyläinen, T.: Methods for characterization of organic compounds in atmospheric aerosol particles, *Anal Bioanal Chem*, 407, 5877–5897, <https://doi.org/10.1007/s00216-014-8394-3>, 2015.

Pinxteren, D. van, Fomba, K. W., Spindler, G., Müller, K., Poulain, L., Iinuma, Y., Löschau, G., Hausmann, A., and Herrmann, H.: Regional air quality in Leipzig, Germany: detailed source apportionment of size-resolved aerosol particles and comparison with the year 2000, *Faraday Discuss.*, 189, 291–315, <https://doi.org/10.1039/C5FD00228A>, 2016.

Salma, I., Németh, Z., Weidinger, T., Maenhaut, W., Claeys, M., Molnár, M., Major, I., Ajtai, T., Utry, N., and Bozóki, Z.: Source apportionment of carbonaceous chemical species to fossil fuel combustion, biomass burning and biogenic emissions by a coupled radiocarbon–levoglucosan marker method, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 13767–13781, <https://doi.org/10.5194/acp-17-13767-2017>, 2017.

Schnelle-Kreis, J., Gebefügi, I., Welzl, G., Jaensch, T., and Kettrup, A.: Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich, *Atmospheric Environment*, 35, S71–S81, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00557-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00557-4), 2001.

Umweltbundesamt: Health Effects of Ultrafine Particles, *Umwelt&Gesundheit*, 2018.

Vogel, A. L., Äijälä, M., Corrigan, A. L., Junninen, H., Ehn, M., Petäjä, T., Worsnop, D. R., Kulmala, M., Russell, L. M., Williams, J., and Hoffmann, T.: In situ submicron organic aerosol characterization at a boreal forest research station during HUMPPA-COPEC 2010 using soft and hard ionization mass spectrometry, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 10933–10950, <https://doi.org/10.5194/acp-13-10933-2013>, 2013a.

Vogel, A. L., Äijälä, M., Brüggemann, M., Ehn, M., Junninen, H., Petäjä, T., Worsnop, D. R., Kulmala, M., Williams, J., and Hoffmann, T.: Online atmospheric pressure chemical ionization ion trap mass spectrometry (APCI-IT-MS^{ns}) for measuring organic acids in concentrated bulk aerosol – a laboratory and field study, *Atmospheric Measurement Techniques*, 6, 431–443, <https://doi.org/10.5194/amt-6-431-2013>, 2013b.

Wiedensohler, A., Birmili, W., Nowak, A., Sonntag, A., Weinhold, K., Merkel, M., Wehner, B., Tuch, T., Pfeifer, S., Fiebig, M., Fjåraa, A. M., Asmi, E., Sellegri, K., Depuy, R., Venzac, H., Villani, P., Laj, P.,

Aalto, P., Ogren, J. A., Swietlicki, E., Williams, P., Roldin, P., Quincey, P., Hüglin, C., Fierz-Schmidhauser, R., Gysel, M., Weingartner, E., Riccobono, F., Santos, S., Gruning, C., Faloon, K., Beddows, D., Harrison, R., Monahan, C., Jennings, S. G., O'Dowd, C. D., Marinoni, A., Horn, H.-G., Keck, L., Jiang, J., Scheckman, J., McMurry, P. H., Deng, Z., Zhao, C. S., Moerman, M., Henzing, B., de Leeuw, G., Löschau, G., and Bastian, S.: Mobility particle size spectrometers: harmonization of technical standards and data structure to facilitate high quality long-term observations of atmospheric particle number size distributions, *Atmospheric Measurement Techniques*, 5, 657–685, <https://doi.org/10.5194/amt-5-657-2012>, 2012.

Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Allan, J. D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M. R., Takami, A., Middlebrook, A. M., Sun, Y. L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P. F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J. T., Miyoshi, T., Shimojo, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R. J., Rautiainen, J., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., and Worsnop, D. R.: Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes, *Geophysical Research Letters*, 34, <https://doi.org/10.1029/2007GL029979>, 2007.