

## Zusammenfassung

Während verbrennungsbedingte Emissionen aus dem Verkehrsbereich durch gesetzliche Vorgaben in den letzten Jahrzehnten stark gesunken sind, stellen nicht-Verbrennungs-Emissionen (NEE; engl.: Non-exhaust emissions) weiterhin eine große Herausforderung dar. NEE entstehen primär durch den Abrieb von mechanisch beanspruchten Teilen, wie Bremsen und Reifen, sowie Schienen und Rädern aus dem Schienenverkehr. Während Reifenabrieb signifikant zur Mikroplastikproblematik beiträgt, steuern andere NEE Quellen einen großen Anteil an anthropogenen Schwermetalleinträgen in die Umwelt bei und gelten als toxikologisch bedenklich sowie umweltgefährdend.

Ziel dieser Arbeit ist die physikalische und morphologische Charakterisierung sowie die Bestimmung der elementaren Zusammensetzungen verschiedener metallhaltiger NEE Quellen aus dem Straßen- und Schienenverkehr. Zu diesem Zweck wurde ein an die EURO 7 Norm angelehnter Prüfstand zur Erfassung von Bremsenabrieb entwickelt, mit welchem repräsentative Proben von zwei verschiedenen Bremsbelägen generiert und untersucht wurden. Der Fokus der Analysen lag auf der chemischen Untersuchung mittels Tandem-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS/MS; engl.: inductively coupled plasma tandem mass spectrometry) zur sensitiven Bestimmung von Schwermetallen und anderen Elementen in Filterproben, sowie der Einzelpartikelanalyse mittels Rasterelektronenmikroskopie (SEM; engl.: scanning electron microscopy), gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX; engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy). Hierzu mussten zunächst geeignete Probenvorbereitungsroutinen erarbeitet und auf ihre Tauglichkeit geprüft werden. Weiterhin wurde ein automatisierter SEM/EDX Klassifizierungsalgorithmus entwickelt, welcher in Kombination mit einem mobilen Messsystem eingesetzt wurde, um das Münchener U-Bahn System zu untersuchen und so besonders stark belastete Zonen zu identifizieren. Filterproben wurden mithilfe des Algorithmus automatisiert vermessen und basierend auf zuvor aufgestellten Klassifizierungsregeln einer Emissionsquelle zugeordnet.

Der automatisierte SEM/EDX Algorithmus war in der Lage bis zu 99 % der über 200 000 analysierten Partikel einer Klasse zuzuordnen, während die Emissionswerte des Bremsenprüfstand gut vergleichbar mit Ergebnissen des globalen Ringversuchs waren. Die ermittelten Emissionsfaktoren der beiden untersuchten Bremsbeläge überschritten den zukünftigen Grenzwert mehr als zweifach, während Emissionen in der Münchener U-Bahn, im Vergleich zu Messungen außerhalb des Tunnelsystems, teils um einen Faktor von bis zu 47 erhöht waren. Der Aufbau und die Größe der Haltestellen hatte hierbei große Auswirkung auf die gemessenen Partikelkonzentrationen.

Obwohl Abriebsquellen oft größere Partikel zugeschrieben werden, lagen die aerodynamischen Durchmesser im Schnitt bei 123 nm & 143 nm für die beiden Bremsbeläge und zwischen 200 – 300 nm für Emissionen aus dem Schienenverkehr. Morphologische Untersuchungen ergaben, dass Partikel aus beiden Quellen raue, stark zerklüftete Oberflächen aufwiesen und bevorzugt in bestimmten Formen auftraten. Beide NEE Quellen bestanden zu einem Großteil aus stark eisenhaltigen Partikeln, mit durchschnittlichen Konzentrationen von 54 % und 57 % in der PM<sub>2,5</sub> Fraktion (Partikel < 2.5 µm) für die beiden Bremsbeläge, sowie ein Maximum von 69 % der PM<sub>2,5</sub> Fraktion in U-Bahn Proben. Bis zu 97 % der U-Bahn Partikel  $\geq 1$  µm und 63 % der Partikel  $\leq 1$  µm wurden zudem als stark eisenhaltig klassifiziert. Weitere Schwermetalle wie Cu, Zn, Sn und Cr wurden in teils erhöhten Mengen in beiden Quellen gefunden, was die toxikologische Bewertung der Emissionsquellen zusätzlich erschwert.

## Abstract

While exhaust derived traffic emissions have steeply decreased due to regulatory limits in the last decades, non-exhaust emissions (NEE) still remain a large challenge. NEE are primarily formed by abrasion of mechanically stressed components, such as tires and brakes, as well as rails and wheels from railway traffic. While tire abrasion contributes heavily to the microplastic problem, other NEE sources make up a large margin of anthropogenic heavy metal emissions to the environment and are considered as toxic and harmful to the environment.

The aim of this thesis is the physical and morphological characterization as well as the determination of elemental compositions of different NEE sources from metalliferous automotive and railway sources. Therefore, a EURO 7 derived brake dynamometer was developed, with which representative samples from two different brake pads were drawn for detailed analysis. The focus of the chemical analysis was on inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) for sensitive quantification of heavy metals and other elements in filter samples, as well as on single particle analysis via scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). For this purpose, sample preparation routines needed to be developed and tested regarding their suitability. Furthermore, an automated SEM/EDX classification algorithm was developed, which in combination with a mobile measurements setup was used to analyze the Munich subway system, to identify hot spots. Filter samples were automatically analyzed by the algorithm and emission sources were assigned based on pre-defined rulesets.

The automated SEM/EDX algorithm was capable of classifying up to 99 % of the over 200,000 analyzed particles, while emissions obtained from the brake dynamometer were well comparable with results from the global interlaboratory study. Obtained emission factors for the two analyzed brake pads were more than twice as high as the future maximum permitted value, while emissions in the subway showed elevated concentrations up to 47 times higher than values from ambient measurements outside the tunnel system. Size and design of the platforms had a large influence on measured PM values.

Even though abrasion sources are normally linked to the generation of larger particles, the average aerodynamical diameters of particles from the two brake pads were found at 123 nm & 143 nm and the average diameter of the railway emissions was found between 200 – 300 nm. Morphological analysis revealed rough-edged, jagged surfaces for both emission sources, with particles frequently occurring in certain shapes. Both NEE sources consisted predominantly of iron containing particles, with average Fe concentrations of 54 % and 57 % in the PM<sub>2.5</sub> fraction (particles < 2.5 µm) for the two brake pads and a maximum of 69 % for the PM<sub>2.5</sub> fraction in subway samples. Furthermore, up to 97 % of the analyzed subway particles ≥ 1 µm and 63 % of particles ≤ 1 µm were classified as iron rich. Other heavy metals, like Cu, Zn, Sn and Cr were also found for both brake and railway wear, with occasionally elevated concentrations, further complicating the toxicological assessment of the emission sources