

Abstract

The presented dissertation addresses the chemical characterization and comprehensive analysis of aerosols formed from combustion engine emissions and exposed to photooxidation in an oxidation flow reactor. The aerosols composition was determined by applying a high-resolution time of flight aerosol mass spectrometer (HR-ToF AMS) allowing for a quantitative chemical characterization.

Aerosols are widely recognized as a significant threat to public health, with thousands of premature deaths attributable to aerosol pollution. Further, aerosols are considered a major factor influencing climate change. The chemical composition of the aerosol is crucial for its impact on climate and human health. It is not only dependent on the source of the aerosol or aerosol precursors but also the atmospheric photochemical aging that leads to secondary aerosol formation. Overall, this leads to large uncertainties in climate models and a lack of understanding on how aerosols impact public health.

For this work, the kinSim model was used to determine the RO₂ fate and the changes in photooxidation conditions present in the oxidation flow reactor. NO emissions were found to be a significant factor in terms of secondary aerosol formation from combustion engine exhaust gases, as NO quenched OH radical formation resulting in lower simulated atmospheric age and a significant change in RO₂ fate.

To test the impacts of a modern euro 6d compliant car, a Skoda Scala was run on an in lab rototest setup at 4 different speeds, 0 km/h (idling), 50 km/h, 80 km/h and 100 km/h. The euro 6d compliant car emitted no primary particles regardless of driving speed, however after atmospheric oxidation significant secondary aerosol formation was observed at all vehicle speeds. The primary gas phase emissions were characterized to determine the processes leading to aerosol formation after atmospheric oxidation. Comparing SOA with CO revealed that the majority of SOA at speeds under 80 km/h is formed from unburned fuel evaporation, which was linked to a few dominating aromatic VOCs: Toluene, Xylene and Trimethylbenzene. At over 80 km/h however the aerosol becomes less organic dominated in terms of mass and the primary source shifts from unburned fuel to incomplete combustion.

Furthermore, an auxiliary ship engine was run on two different fuels, low sulfur heavy fuel oil (LS-HFO) and marine gas oil (MGO). The resulting emissions were exposed to varying levels of ·OH radicals in an oxidation flow reactor to assess the impact of atmospheric aging on ship traffic emissions, and the impacts of fuel sulfur content regulations on aerosol formation. It was found that whilst LS-HFO has significantly higher primary aerosol emissions and form more secondary aerosols as a result of higher sulfate aerosol formation, the amount of SOA formed per kg fuel consumed for MGO was equivalent to that of the LS-HFO. Furthermore, the oxidation pathway of the SOA formation was found to be similar between the two fuel sources.

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der chemischen Charakterisierung und umfassenden Analyse von Aerosolen, die sich aus Emissionen von Verbrennungsmotoren bilden und in einem Oxidationsströmungsreaktor einer Photooxidation ausgesetzt werden. Die Zusammensetzung der Aerosole wurde mit einem hochauflösenden Time of Flight-Aerosol Massenspektrometer (HR-ToF AMS) bestimmt, das eine quantitative chemische Charakterisierung ermöglicht.

Aerosole sind weithin als erhebliche Bedrohung für die öffentliche Gesundheit anerkannt, da Tausende von vorzeitigen Todesfällen auf die Aerosolverschmutzung zurückzuführen sind. Darüber hinaus gelten Aerosole als ein wichtiger Faktor, der den Klimawandel beeinflusst. Die chemische Zusammensetzung des Aerosols ist entscheidend für seine Auswirkungen auf das Klima und die menschliche Gesundheit. Sie hängt nicht nur von der Quelle des Aerosols oder den Aerosolvorläufern ab, sondern auch von der photochemischen Alterung der Atmosphäre, die zur Bildung von Sekundäraerosolen führt. Insgesamt führt dies zu großen Unsicherheiten in den Klimamodellen und zu einem mangelnden Verständnis darüber, wie sich Aerosole auf die öffentliche Gesundheit auswirken.

Für diese Arbeit wurde das Modell kinSim verwendet, um den Verbleib von RO_2 und die Veränderungen der Photooxidationsbedingungen im Oxidationsflussreaktor zu bestimmen. Es wurde festgestellt, dass NO -Emissionen ein bedeutender Faktor für die Bildung sekundärer Aerosole aus Abgasen von Verbrennungsmotoren sind, da NO die Bildung von OH -Radikalen unterdrückt, was zu einem niedrigeren simulierten atmosphärischen Alter und einer signifikanten Veränderung des RO_2 -Verhaltens führt.

Um die Auswirkungen eines modernen, die Euro 6d-Norm erfüllenden Fahrzeugs zu testen, wurde ein Skoda Scala in einem Labor-Rototestlaufbau bei vier verschiedenen Geschwindigkeiten gefahren: 0 km/h (Leerlauf), 50 km/h, 80 km/h und 100 km/h. Das Euro 6d-konforme Auto emittierte unabhängig von der Fahrgeschwindigkeit keine Primärpartikel, jedoch wurde nach der atmosphärischen Oxidation bei allen Fahrzeuggeschwindigkeiten eine signifikante sekundäre Aerosolbildung beobachtet. Die primären Gasphasenemissionen wurden charakterisiert, um die Prozesse zu bestimmen, die zur Aerosolbildung nach der atmosphärischen Oxidation führen. Der Vergleich von SOA mit CO ergab, dass der größte Teil der SOA bei Geschwindigkeiten unter 80 km/h aus der Verdampfung von unverbranntem Kraftstoff gebildet wird, was mit einigen dominierenden aromatischen VOC in Verbindung gebracht wurde: Toluol, Xylol und Trimethylbenzol. Bei Geschwindigkeiten über 80 km/h wird das Aerosol jedoch weniger organisch dominiert, und die Hauptquelle verlagert sich von unverbranntem Kraftstoff zu unvollständiger Verbrennung.

Außerdem wurde ein Schiffshilfsmotor mit zwei verschiedenen Kraftstoffen betrieben, schwefelarmem Schweröl (LS-HFO) und Marinegasöl (MGO). Die daraus resultierenden Emissionen wurden in einem Oxidationsflussreaktor unterschiedlichen Mengen an $\cdot\text{OH}$ -Radikalen ausgesetzt, um die Auswirkungen der atmosphärischen Alterung auf die Emissionen des Schiffsverkehrs und die Auswirkungen der Vorschriften für den Schwefelgehalt im Kraftstoff auf die Aerosolbildung zu bewerten. Es wurde festgestellt, dass LS-HFO zwar deutlich höhere primäre Aerosolemissionen aufweist und infolge der höheren Sulfataerosolbildung mehr sekundäre Aerosole bildet, die Menge an SOA, die pro verbrauchtem Kilogramm Treibstoff gebildet wird, bei MGO jedoch derjenigen von LS-HFO entspricht. Außerdem wurde festgestellt, dass der Oxidationsweg der SOA-Bildung bei den beiden Brennstoffquellen ähnlich ist.