

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie

Fachgebiet: Chemie

Betreuer: Prof. Dr. Ralf Zimmermann

M.Sc. Deeksha Shukla

(e-mail: deeksha.shukla@uni-rostock.de)

Atmospheric Transformation of Organic Vapors from Combustion Emissions and Their Impact on the Formation of Secondary Organic Aerosol: Effects of Fuel Composition, Combustion Conditions and Oxidant Exposure

Luftverschmutzung durch Verbrennungsemissionen hat erhebliche Auswirkungen auf die Umwelt und die öffentliche Gesundheit. Bei Verbrennungsprozessen werden komplexe Gemische aus Feinstaub (PM) und gasförmigen Schadstoffen freigesetzt. Organische Dämpfe werden in der Atmosphäre oxidiert, wodurch sekundäre sauerstoffhaltige flüchtige organische Verbindungen (OVOCs) entstehen, die wesentlich zur Bildung sekundärer Partikel beitragen. Während Feinstaub bereits umfassend untersucht wurde, ist die detaillierte chemische Speziation gasförmiger Stoffe – insbesondere der organischen Fraktion – sowie deren Umwandlung während der atmosphärischen Alterung noch nicht vollständig charakterisiert. Die bisherigen Arbeiten reichen nicht aus, um vollständig zu verstehen, wie die Zusammensetzung des Brennstoffs, die Verbrennungsbedingungen und die Alterungsprozesse das Potenzial und die Zusammensetzung der sekundären Aerosolbildung beeinflussen.

Diese Dissertation untersucht insbesondere die chemische Zusammensetzung organischer Dämpfe in verschiedenen Verkehrsemissionen sowie aus Biomasseverbrennung und untersucht deren atmosphärische Umwandlung (Alterung) in kontrollierten Laborexperimenten. Ein umfassendes Studiendesign wurde auf mehrere Emissionsquellen angewandt, darunter Motorabgase eines vier-taktigen Schiffsmotors, eines Jet-Brennkammer-Prüfstands sowie eines Personenkraftfahrzeugs mit Ottomotor, sowie komplexe Emissionen aus der Verbrennung europäischer borealer Biomasse und Savannenholz und -gräsern aus Südafrika. Um zu untersuchen, wie sich organische Dämpfe unter unterschiedlichen atmosphärischen Prozessierungswegen verändern, wurden Motorabgase unter photochemischen Bedingungen in einem Oxidationsflussreaktor gealtert, während Biomasseverbrennungsemissionen sowohl unter photochemischen als auch unter dunklen Reaktionsbedingungen in einer Teflonkammer gealtert wurden. Zur Charakterisierung der komplexen Emissionsprofile und zur Bewertung des Beitrags organischer Dämpfe zur sekundären Partikelbildung wurde eine Kombination aus Online- und Offline-Messungen eingesetzt.

Die photochemische Alterung führte bei allen untersuchten Quellen zu ausgeprägten Veränderungen der Zusammensetzung der organischen Dämpfe. Aromatische Kohlenwasserstoffe wurden im Oxidationsflussreaktor stark abgebaut, während oxygenierte aliphatische Produkte – insbesondere niedermolekulare Carbonylverbindungen – nach der Alterung stärker hervortraten. Unter OH[•]-getriebener Photooxidation zeigten Biomasseverbrennungsemissionen rasche Verluste von Furanen, Phenolen und oxygenierten Aromaten, begleitet von der Bildung sekundärer OVOCs, darunter Carbonyl-B-Verbindungen sowie sauerstoffhaltige Verbindungen mit weniger als sechs

Kohlenstoffatomen. Im Gegensatz dazu zeigte die Dunkelalterung vernachlässigbare Effekte. Zur Bewertung der Vorläuferbeiträge zur sekundären Aerosolbildung wurden bottom-up-Schätzungen der sekundären organischen Aerosolmasse (SOA), abgeleitet aus gemessenen gasförmigen Vorläufern, mit der gemessenen sekundären Aerosolmasse verglichen. Die Schätzungen erklärten nur einen Teil des beobachteten sekundären Aerosols, was auf erhebliche Beiträge nicht gemessener Vorläufer, einschließlich komplexer kraftstoffbasierter Verbindungen, hinweist und den Bedarf an breiterer chemischer Abdeckung zur Verbesserung der Massenbilanz unterstreicht.

Insgesamt zweigt diese Dissertation, wie Motorlast, Kraftstofftyp und Alterungsregime die Zusammensetzung flüchtiger organischer Verbindungen und das Potenzial zur sekundären Partikelbildung bestimmen. Durch die Verknüpfung der primären Zusammensetzung der Gasphase mit laborbasierter Alterung und SOA-Bildung trägt diese Arbeit zu einer verbesserten Bewertung von Verbrennungswirkungen bei und unterstützt eine bessere Abbildung gasförmiger Partikelvorläuferverbindungen in Emissionsbewert.

Air pollution from combustion emissions has significant environmental and public-health impacts. Combustion processes release complex mixtures of particulate matter (PM) and gaseous pollutants. Organic vapors undergo atmospheric oxidation to form secondary oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) and contribute substantially to secondary particle formation. While PM has been extensively investigated, the detailed chemical speciation of gaseous species, particularly the organic fraction and their transformation during atmospheric aging remain incompletely characterized. Existing work is not sufficient to fully understand how fuel composition, combustion conditions and aging pathways influence secondary aerosol formation potential and composition.

This thesis focuses on the chemical characterization of organic vapors emitted from various transport-based combustion sources and biomass burning and examines their atmospheric transformation using controlled laboratory experiments. A comprehensive study-design was applied across multiple emission sources, including engine exhausts from a four-stroke marine engine, a small-scale jet combustor rig and a light-duty gasoline vehicle, as well as complex biomass burning emissions from European boreal forest fuels and savannah wood and grasses sourced from South Africa. To investigate how organic vapors transform under different atmospheric processing pathways, engine exhausts were aged under photochemical aging condition in the oxidation flow reactor, whereas biomass burning emissions were aged under both photochemical and dark aging condition in a Teflon chamber. A combination of online and offline measurements was used to characterize complex emission profiles across sources and to assess the role of organic vapors in secondary particle formation.

Photochemical aging produced pronounced compositional shifts in the organic vapors across all the sources. Aromatic hydrocarbons were strongly depleted in the oxidation flow reactor, while oxygenated aliphatic products particularly small carbonyls became more prominent after aging. Under OH $\cdot$ driven photooxidation, biomass burning emissions exhibited rapid losses of furans, phenolics and oxygenated aromatics, accompanied by formation of secondary OVOCs including carbonyl B and oxygen-containing compounds with less than six carbons. In contrast dark aging produced negligible effects. To evaluate precursor contributions to secondary aerosol formation, bottom-up secondary organic aerosol (SOA) estimates derived from measured gaseous precursors were compared to measured secondary aerosol mass. The estimates explained only a fraction of the observed secondary aerosol, indicating substantial contributions from unmeasured precursors including complex fuel-derived compounds, and highlighting the need for broader chemical coverage to improve mass-balance closure.