

Technische Universität München

Lehrstuhl für Analytische Chemie
Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie

Untersuchungen zu diffusiophoretischer Abscheidung, Dieselabgaspartikelzählung und Bioaerosolerzeugung

Bettina Ellen Sophie Kiwull

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. Aymelt Itzen
Prüfer: 1. Prof. Dr. Reinhard Nießner
2. apl. Prof. Dr. Christoph Haisch

Diese Dissertation wurde am 18.05.2017 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 11.07.2017 angenommen.

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand im Zeitraum von Januar 2013 bis Mai 2016 am Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie (IWC), Lehrstuhl für Analytische Chemie, Technische Universität München (TUM). Teile der Arbeit wurden durch die Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV) sowie das Bayerische Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit finanziell gefördert.

Ich danke Prof. Dr. Reinhard Nießner für die interessanten und vielseitigen Aufgabenstellungen, bei deren Bearbeitung er mich durch seine konstruktiven Ideen und hilfreichen Diskussionen unterstützte. Durch sein entgegengebrachtes Vertrauen gab er mir den Freiraum, selbstständig und eigenverantwortlich zu arbeiten, wobei seine Tür jederzeit für Fragen offen stand. Ich danke ihm für die Möglichkeiten, meine fachliche Kompetenz bei Kooperationen mit anderen Universitäten sowie auf Messkampagnen auszuprobieren und zu erweitern.

Besonders möchte ich mich auch bei PD Dr. Michael Seidel für seine Betreuung und Hilfe während meiner Arbeiten zum Thema „Aerosole in Personenduschen“ bedanken. Durch ihn erhielt ich die Möglichkeit einen Modellaerosolprüfstand selbstständig aufzubauen und mein Wissen auf dem Gebiet der biologischen Aerosole zu erweitern.

Björn Düßmann danke ich für die konstruktiven Diskussionen, die tatkräftige Unterstützung und Hilfe im Labor während seiner Masterarbeit. Besonders hervorzuheben ist dabei sein Engagement bei der Planung und Konstruktion des diffusiophoretischen Abscheiders. Seine Vorarbeiten bildeten eine gute Grundlage für die hier durchgeführten Forschungsarbeiten zum Thema Diffusiophorese.

Den derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern der Aerosolgruppe Dr. Johannes Schmid, Dr. Jan-Christoph Wolf, Benedikt Grob, Dr. Henrike Bladt, Dr. Michaela Eß und Alexander Rinkenburger danke ich für die kollegiale freundschaftliche Atmosphäre. Dr. Jan-Christoph Wolf und Dr. Henrike Bladt danke ich dabei besonders für ihre ehrliche offene Art und ihre große Hilfsbereitschaft. Mein besonderer Dank gilt Dr. Michaela Eß für ihre Hilfe bei der Lösung aller Arten von Problemen und die vielen unterhaltsamen Momente in Arbeit und Freizeit sowie auf Schulungen und Fachkonferenzen.

Anika Wunderlich möchte ich danken für ihre konstruktiven Ideen bei Aufbau und Inbetriebnahme der Bioaerosolkammer. Ihr praktisches Denken und ihre Tatkräftigkeit waren dabei eine große Hilfe. Die Experimente mit dem Bakterium *Escherichia coli* erfolgten in Zusammenarbeit mit Anika.

Roland Hoppe und Sebastian Wiesemann danke ich für ihre freundliche Hilfe bei technischen Fragestellungen, ihre Geduld und vor allem praktische Hilfe bei der Konstruktion des diffusiophoretischen Abscheiders und der Bioaerosolkammer.

Allen weiteren Kollegen des IWC, insbesondere Alexandra Wiesheu und Patrick Kubryk danke ich für hilfreiche fachliche Diskussionen, das freundschaftliche Umfeld und die unterhaltsamen, lustigen Mittagspausen und Abende.

Sebastian Kollmannsberger, Jasmin Haberl und Daniela Hillebrand danke ich für ihre engagierte Mitarbeit im Rahmen von Forschungspraktika sowie Bachelorarbeiten.

Den Beteiligten des Projektes zur „Evaluierung des Partikelanzahl-Messverfahrens“ danke ich für die angeregten Diskussionen. Dr. Harald Beck und Dr. Dieter Rothe danke ich für die Organisation und Anleitung der Projekttreffen. Meinem Kooperationspartner Thomas Maier, danke ich für die Zusammenarbeit und die Möglichkeit einen Einblick zu erhalten, wie die Messungen an realen Dieselmotoren erfolgen.

Den Industriepartnern Grimm, MAHA und AVL danke ich für ihre Beiträge zu meiner Forschung in Form von Leihgeräten. MAN gilt mein Dank für die Bereitstellung von Katalysatorsubstraten.

Bei meinen Eltern Hild Hansen-Kiwull und Ernst-Uwe Kiwull († 16.04.2016) möchte ich mich für ihre Unterstützung während meines Studiums und meiner Promotion bedanken. Unermüdlich haben sie mir zugehört und mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden. Meinem Freund Stefan möchte ich danken für seine Geduld, seine Zuversicht und Gabe mir eine andere Sicht auf die Dinge zu ermöglichen.

Publikationen

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

B. Grob, J.-C. Wolf, B. Kiwull, R. Niessner (2014) Calibration System with an Indirect Photoelectric Charger for Legislated Vehicle Number Emission Measurement Counters in the Single Counting Mode. *Journal of Aerosol Science*. 70: 50 - 58.

B. Kiwull, J.-C. Wolf, R. Niessner (2015) Response Characteristics of PMP Compliant Condensation Particle Counters Toward Various Calibration Aerosols. *Aerosol Science and Technology*. 49: 98 - 108.

I. Sidorenko, S. Nizamov, R. Hergenröder, A. Zybin, A. Kuzmichev, B. Kiwull, R. Niessner and V. Mirsky (2016) Detection and Quantification of Images of Single Nanoparticles in Surface Plasmon Microscopy. *Microchimica Acta*. 183: 101-109.

B. Kiwull, A. Wunderlich, R. Niessner, M. Seidel and C. Herr (2016) Bioaerosol Chamber for Legionella Containing Shower Aerosols. *Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft*. 76: 344-350.

Kurzfassung

Diese Arbeit behandelt drei unabhängige Themengebiete, die sich alle mit Modellaerosolen befassen, die für die Simulation realer Aerosole mit definierten Eigenschaften (z.B. Duschaerosol, Dieselabgas) verwendet wurden. Partikel mit der Größe, den Oberflächeneigenschaften und der Flüchtigkeit von Dieselabgaspartikeln wurden dazu verwendet, die Messmethode, die in der Europäischen Union zur Bestimmung der Partikelanzahl in Dieselabgas vorgeschrieben ist, auf Schwächen und Probleme zu untersuchen. In den EU-Richtlinien ist festgelegt, dass ein *Volatile Particle Remover* (VPR) und ein Kondensationskernzähler (CPC) für die Abtrennung flüchtiger Partikel aus dem Abgas und die Zählung der übriggebliebenen festen Partikel genutzt werden sollen. Für kommerziell erhältliche CPCs wurde untersucht, ob diese flüchtige und feste Partikel mit einer unterschiedlichen Effizienz detektieren. Dabei wurde herausgefunden, dass flüchtige Schwefelsäure- und Tetrakontanpartikel mit einer Effizienz detektiert werden, die im Vergleich zu Graphitfunkenrußpartikeln 31 % höher beziehungsweise 40 % niedriger ist. Theoretische Abschätzungen ergaben, dass die Empfindlichkeit des CPCs für die Partikeloberfläche zu Fehlern bei der Bestimmung der Anzahl fester Partikel in Dieselabgas führen kann. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass eine vollständige Abtrennung flüchtiger Partikel mittels VPR unabdingbar ist. Um zu untersuchen, ob eine vollständige Abtrennung möglich ist, wurden zwei VPRs mit unterschiedlichem Funktionsprinzip konstruiert und mittels flüchtiger Modellaerosole getestet. Dabei wurden die flüchtigen Partikel in Konzentrationen eingesetzt, die höher waren, als die in realem Abgas. Mit beiden VPRs konnten mehr als 99 % der Partikel entfernt werden. Leider lässt sich dieses Ergebnis nicht auf die Vielzahl kommerziell erhältlicher VPRs übertragen, da Parameter wie Gerätedimensionen und Temperaturen, die für die Abtrennungseffizienz wichtig sind, variieren können. Umfangreiche Untersuchungen sind notwendig, um zu evaluieren, ob eine gesetzliche Regelung dieser Parameter zu einer Optimierung der Abtrennungsleistung des VPR führen könnte und ob dadurch eine fehlerfreie Bestimmung der Anzahl fester Dieselabgaspartikel ermöglicht werden könnte.

Eine weitere Aufgabe dieser Dissertation war die Konstruktion eines experimentellen Aufbaus, um Duschaerosole, die gesundheitsgefährliche Bakterien wie Legionellen enthalten, herzustellen und sicher zu handhaben. In der Literatur wurden bisher nur Fallstudien und theoretische Berechnungen für eine Abschätzung von Gesundheitsrisiken, die von Duschaerosolen ausgehen können, verwendet. Der konstruierte experimentelle Aufbau bestand aus einer Bioaerosolkammer aus Edelstahl mit einem Volumen von 270 L und einem Duschkopf, der für die Aerosolherstellung genutzt wurde. Die Bioaerosolkammer wurde in eine Biosicherheitskammer integriert, um Laborpersonal und Duschaerosol durch eine doppelwandige Barriere zu trennen und eine Vermischung von Aerosol und Laboratmosphäre zu verhindern. Um zu überprüfen, ob die Aerosole, die in der Bioaerosolkammer hergestellt wurden, mit denen in realgroßen Duschkabinen vergleichbar waren, wurden Tests mit Leitungswasser und

ungefährlichen *Escherichia coli* durchgeführt. So wurde herausgefunden, dass die Aerosole in realgroßen Duschkabinen sowie der Bioaerosolkammer in Bezug auf die relative Luftfeuchte, die Wasser-/Lufttemperatur, die Partikelgrößenverteilung sowie das Verhältnis von Bakterien in Wasser und Aerosol vergleichbar waren. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass der konstruierte experimentelle Aufbau für eine kontrollierte Herstellung und systematische Analyse von Duschaerosolen verwendet werden und zu einer verbesserten Risikoanalyse beitragen kann. Das dritte Thema dieser Arbeit beinhaltete experimentelle Untersuchungen dazu, ob Diffusiophorese (gerichtete Diffusion von Partikeln in einem Konzentrationsgradienten) sich als Mechanismus für Partikelsammlung und -anreicherung eignet. Für die Experimente wurde ein diffusiophoretischer Abscheider konstruiert und mit Modellaerosolen im Nanometerbereich evaluiert. Verwendet wurden dabei Graphitfunkenruß- und Uraninpartikel suspendiert in einer Mischung aus Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Luft. Im diffusiophoretischen Abscheider wurde das Aerosol über die Oberfläche einer konzentrierten Natronlauge (NaOH) geleitet. CO₂-Moleküle diffundierten vom Aerosolstrom in Richtung der Natronlauge und wurden dort durch Reaktion mit der Natronlauge irreversibel gebunden. Auf ihrem Weg zur Natronlauge kreuzten die CO₂-Moleküle den Aerosolstrom, stießen mit Aerosolpartikeln zusammen und bewegten die Partikel in Richtung der Natronlauge. Folglich wurde ein bestimmter Anteil der Partikel in der Natronlauge abgeschieden. Die Experimente ergaben, dass die Anwendung von Diffusiophorese dazu führte, dass etwa 25 % mehr Partikel, als bei Abscheidung nur durch Diffusion, gesammelt werden konnten. Zusammen mit der Abscheidung der Partikel durch Diffusion wurden etwa 45 % der Partikel aus der Aerosolphase abgetrennt. Das bedeutet, dass eine effiziente Sammlung (z.B. von empfindlichen biologischen Nanometerpartikeln) mittels Diffusiophorese und Diffusion sanft und ohne starke Scherkräfte möglich ist. Nichtsdestotrotz sind umfangreiche Experimente notwendig, um den Sammelprozess für luftgetragene Mikroorganismen, die empfindlich gegenüber starken Basen und Austrocknung reagieren, zu optimieren.

Abstract

This thesis covers three independent topics dealing with model aerosols, that were used to simulate real world aerosols with selected properties (e.g. shower aerosol, diesel exhaust). Particles with sizes, surface properties and volatilities of diesel exhaust particles were used to investigate limitations and problems of the particle number measurement technique that is applied within the European Union to determine the particle number diesel exhaust. According to EU law a volatile particle remover (VPR) and a condensation particle counter (CPC) are to be used to remove volatile particles and subsequently quantify the remaining solid particles in the diesel exhaust. It was investigated, whether commercially available CPC devices detect volatile and solid particles with varying efficiencies. Thereby it could be observed that volatile sulfuric acid or tetracontane particles are detected with a counting efficiency that is compared to solid spark discharge soot particles up to 31 % higher or 40 % lower respectively. Theoretical approximations led to the conclusion that the sensitivity of the CPC for particle surface properties may cause an erroneous determination of the solid particle number in the exhaust. Therefore, it is essential, that a VPR completely removes volatile particles. To investigate this circumstance, two VPR devices with varying functional principles were constructed and challenged with volatile model aerosol particles in concentrations higher compared to real diesel exhaust. With both VPR devices more than 99 % of the particles could be removed. Unfortunately, this result cannot be transferred to the variety of commercially available VPR devices, as parameters like device dimensions and temperatures, that are crucial considering the efficiency in removing volatile particles, may vary. Thorough investigations are necessary to evaluate whether a legal regulation of those parameters may be useful to optimize the performance of the VPR and in this way ensure an accurate solid particle number determination.

An additional task of this thesis was the construction of an experimental setup that enables generation and safe handling of model shower aerosols containing harmful bacteria like *Legionella*. In literature, so far only case studies or theoretical calculations were applied to assess health risks that might arise from shower aerosols. The experimental setup that was constructed in this work consisted of a stainless steel 270-L bioaerosol chamber, equipped with a shower head for aerosol generation. The bioaerosol chamber was encapsulated in a biosafety chamber to separate operator and shower aerosol by a double wall barrier and prevent mixing of aerosol and laboratory atmosphere. Tests with model aerosols containing tap water and innocuous *Escherichia coli* were performed to investigate whether the aerosol generated in the bioaerosol chamber was comparable to aerosols that are produced in a real size shower stall. The shower aerosol produced in the bioaerosol chamber was found out to be comparable to real size shower stall aerosols considering relative humidity, water and air temperature, particle size distribution as well as the ratio of bacteria concentrations in aerosol and water. This means that the

experimental setup that was established in this work can now be used for controlled generation and systematic analysis of shower aerosols and enables an improved risk analysis.

The third topic of this thesis investigated diffusiophoresis (directed diffusion of aerosol particles in a concentration gradient) as a mechanism for aerosol particle sampling and enrichment. For the experiments a diffusiophoretic precipitator was constructed and evaluated using model aerosols in the nanometer range. Spark discharge soot and uranine particles suspended in a mixture of carbon dioxide (CO₂) and air were applied as model aerosols. Within the diffusiophoretic precipitator the aerosol was guided over a surface of a concentrated sodium hydroxide solution (NaOH). CO₂ molecules diffused from the aerosol bulk in direction of the NaOH solution and were irreversibly bound by reacting with the NaOH. While crossing the aerosol stream CO₂ molecules collided with particles and caused a particle motion towards the NaOH solution. Consequently, a certain percentage of the particles was deposited in the NaOH solution. The experiments showed that the application of a diffusiophoretic force led to an enhancement of the particle deposition of around 25 % in comparison to the case when only diffusion is applied for particle deposition. Together with deposition through diffusion around 45 % of the particles were deposited within the diffusiophoretic precipitator. This means that soft and efficient sampling of particles (e.g. sensitive nanometer-sized biological particles) by diffusiophoresis in combination with diffusion is possible without strong shear forces. Nevertheless, extensive experimental work has to be conducted to optimize the deposition process for airborne microorganisms considering their sensitivity towards high pH values and desiccation.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretischer Teil.....	5
2.1 Aerosolentstehung und Zusammensetzung	5
2.1.1 Dieselaerosolpartikel	5
2.1.2 Bioaerosole	6
2.2 Physikalische Eigenschaften von Aerosolen	8
2.2.1 Partikelgröße	8
2.2.2 Partikelkonzentration und Größenverteilung	8
2.3 Abscheidung von Aerosolpartikeln	10
2.3.1 Diffusion	12
2.3.2 Diffusiophorese	13
2.3.3 Thermophorese	14
2.3.4 Lungengängigkeit von Partikeln.....	15
2.4 Emissionsmessungen bei Dieselmotoren	17
2.4.1 Bestimmung der Partikelmasse	18
2.4.2 Bestimmung der Partikelanzahl	18
2.4.3 Kondensationskernzähler	20
2.4.4 Abtrennung flüchtiger Abgasbestandteile	24
2.5 Analytik von Bioaerosolpartikeln	28
2.5.1 Überleben von Mikroorganismen in Aerosolphase.....	28
2.5.2 Sammlung und Detektion von Bakterien und Viren.....	29
2.5.3 Biosicherheitskammern	33
3. Experimenteller Teil.....	35
3.1 Erzeugung von Modellaerosolen.....	35
3.1.1 Graphitfunkengenerator.....	35
3.1.2 Verbrennung von Propan.....	36
3.1.3 Aerosolgenerator nach Sinclair und La Mer	38
3.1.4 Pneumatischer Zerstäuber	38
3.1.5 Duschkopf als Aerosolgenerator.....	39
3.2 Konditionierung eines Aerosols.....	41

3.2.1	Größenselektion mittels differentielltem Mobilitätsanalysator	41
3.2.2	Neutralisator für Aerosolpartikel	42
3.3	Aerosolmesstechnik	44
3.3.1	<i>Aerodynamic Particle Sizer</i>	44
3.3.2	Diffusionsbatterie	45
3.3.3	Aerosolelektrometer	46
3.3.4	Coriolis Zyklonsammler	46
3.4	Diffusiophoretischer Partikelabscheider	48
3.4.1	Aufbau und Auslegung	48
3.4.2	Erzeugung einer diffusiophoretischen Kraft	50
3.4.3	Berechnung von Partikelabscheidung und Stoffaustausch	50
3.4.4	Bestimmung des Partikelverlustes durch Diffusion	52
3.4.5	Partikelabscheidung mittels Natronlauge und Kohlenstoffdioxid	54
3.5	Analyse des Ansprechverhaltens von Kondensationskernzählern	56
3.5.1	Experimentelle Einstellungen der Aerosolgeneratoren	56
3.5.2	Durchführung des Gerätevergleichs	57
3.6	Charakterisierung von VPR _{ET} und CS	59
3.6.1	Beschreibung der verwendeten VPRs	59
3.6.2	Modellaerosole für VPR-Charakterisierung	60
3.6.3	Validierung und Charakterisierung der VPRs	61
3.6.4	Kapazität des <i>Catalytic Stripper</i> Substrats	62
3.7	Modellaerosolprüfstand zur Erzeugung von Duschaerosolen	64
3.7.1	Aufbau der Bioaerosolkammer	64
3.7.2	Aufbau der Biosicherheitskammer	65
3.7.3	Kombination von Bioaerosol- und Biosicherheitskammer	65
3.7.4	Evaluierung des Modellaerosolaufbaus mittels <i>E.coli</i> - und Uraninaerosolen	67
4.	Ergebnisse und Diskussion	71
4.1	Partikelsammlung mittels Diffusiophorese	71
4.1.1	Theoretische und praktische Bestimmung der Diffusionsverluste	71
4.1.2	Abscheideeffizienz im CO ₂ -Natronlauge-System	74
4.2	Trennung von flüchtigen und nichtflüchtigen Dieselabgaspartikeln	78
4.2.1	Validierung der <i>Volatile Particle Remover</i>	78
4.2.2	Abtrennungseffizienz für Schwefelsäure- und HC-Partikel	79

4.2.3 Kapazität der <i>Sulfur-Trap</i> des CS	82
4.3 Zählung von Dieselabgaspartikeln mittels Kondensationskernzähler	84
4.3.1 Vergleich von Kondensationskernzählern	84
4.3.2 CPC Ansprechverhalten für DNP- und APG-Rußpartikel	86
4.3.3 CPC Ansprechverhalten für flüchtige Partikel	89
4.4 Entstehung von Bioaerosolen beim Duschvorgang	93
4.4.1 Evaluierung der Bioaerosolkammer	93
4.4.2 <i>E. coli</i> als Modellorganismus für Duschaerosole	98
5. Zusammenfassung	101
6. Ausblick	107
7. Anhang	109
7.1 Abkürzungen und Symbole	109
7.2 Chemikalien	111
7.3 Verwendete Geräte und Verbrauchsmaterialien	112
8. Literatur	115

1. Einleitung

Feinstaub ist ein Begriff, der in den Nachrichten häufig in Verbindung mit Luftverschmutzung und gesundheitlichen Gefahren verwendet wird. Er bezeichnet Aerosolpartikel, die vom Menschen eingeatmet werden können und daher ein gesundheitliches Risiko darstellen. Nicht klar definiert ist damit, welche Partikelgrößen zum Feinstaub gezählt werden dürfen. In Bezug auf die Luftqualitätskontrolle werden alle Partikel mit Durchmessern kleiner $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) als Feinstaub betrachtet [1]. Um schädliche Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit gering zu halten, wurden innerhalb der Europäischen Union Grenzwerte eingeführt, die festlegen, wie hoch die Partikelmassenkonzentration im Mittel eines Jahres an einer Vielzahl von Messstationen in den städtischen Bereichen eines Mitgliedsstaates sein darf. So gilt seit Januar 2015 eine maximale Konzentration von $25\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ für Partikel mit Durchmessern kleiner $2,5\ \mu\text{m}$ [2]. Zur Bestimmung dieser Massenkonzentration werden alle Partikel mit Durchmessern kleiner $2,5\ \mu\text{m}$, die sich in dem untersuchten Luftvolumen befinden, gesammelt und ihre Gesamtmasse festgestellt. Gesammelt werden Partikel dabei unabhängig davon, wie sie zusammengesetzt sind und welche Herkunft sie haben. Um die Emission von Feinstaub zu verringern, ist es notwendig Emissionsquellen zu identifizieren und Reduktionsmaßnahmen einzuleiten, die speziell auf einzelne Emissionsquellen angepasst sind [3].

In Ballungsräumen wird der Straßenverkehr als eine bedeutsame Ursache für die Entstehung von Feinstaub gesehen. Hier gelangen Partikel über Kraftstoffverbrennung sowie Bremsen- und Reifenabrieb in die Luft [3]. Aufgrund ihrer krebserregenden Wirkung finden dabei vor allem die Partikel, die bei der Verbrennung von Dieselmotoren entstehen, Beachtung [4]. Seit 1987 erfolgt eine Begrenzung der Emission von Dieselmotorenpartikeln in der EU auf Grundlage der Partikelmasse [5]. Durch niedrigere gesetzliche Grenzwerte und Optimierung von Fahrzeugkomponenten (Abgasnachbehandlungssystem, Kraftstoffeinspritztechnik) wurde die Emission von Abgaspartikeln seit 1987 stetig reduziert. Bei modernen Kraftfahrzeugen sind die Emissionen so gering, dass die Masse an Partikeln, die ausgestoßen wird, nur mit Messfehlern bis zu 50 % ermittelt werden kann. Hinzu kommt, dass mittels der Bestimmung der Partikelmasse die Emission ultrafeiner Partikel ($< 100\ \text{nm}$), die aufgrund ihrer geringen Größe eine kleine Masse besitzen, nicht begrenzt werden kann. Um die Emission von ultrafeinen Partikeln und geringen Partikelkonzentrationen kontrollieren zu können, wurde 2011 ein zusätzlicher Grenzwert eingeführt, mit dem die Emission von Partikeln auf Grundlage der Partikelanzahl eingeschränkt wird [6-8]. Aber auch für diesen Grenzwert wurde festgestellt, dass er nur mit einer Messabweichung von bis zu 30 % ermittelt werden kann [8]. Grund dafür ist, dass Abgaspartikel aus einer Vielzahl von Komponenten bestehen, die mit ihren unterschiedlichen Flüchtigkeiten und Oberflächeneigenschaften die Probenahme, die Vorkonditionierung sowie den Detektionsprozess beeinflussen können [9, 10, 8]. Um die Methode zur Zählung der Abgaspartikel zu

optimieren, ist es erforderlich Fehlerquellen zu identifizieren. Ein Ziel dieser Arbeit war es daher, zu untersuchen, ob Partikel, die aus verschiedenen Abgaskomponenten (Ruß, Schwefelsäure, Kohlenwasserstoffe) bestehen, mittels den im Gesetz vorgeschriebenen Kondensationskernzählern (CPC) unterschiedlich effizient detektiert werden und ob sich dadurch das Messergebnis (Partikelzahl im Abgas) ändert. Zusätzlich sollte untersucht werden, inwiefern die Kalibrierung der CPCs durch verschiedene Hersteller eine Fehlerquelle darstellt. Als ein weiterer Grund für eine Abweichung des Messergebnisses könnte die Vorkonditionierung des Abgases mittels *Volatile Particle Remover* (VPR), die vor der Quantifizierung der Partikel durchgeführt wird, genannt werden. Untersucht werden sollte daher auch, wie vergleichbar VPRs mit unterschiedlichem Funktionsprinzip in Bezug auf ihren Einfluss auf die Partikelanzahl sind.

Neben Partikeln, die durch den Straßenverkehr emittiert werden, kann Feinstaub auch biologische Bestandteile beinhalten. In verkehrsgeprägten Gebieten ist etwa 4 % der Partikelmasse biologischer Herkunft. Landwirtschaft mit Tierhaltung und Feldbewirtschaftung verursachen hier den Großteil der Emissionen [3]. Dabei kann von diesen sogenannten Bioaerosolen eine Gefahr für die Gesundheit ausgehen, wenn darin krankheitsübertragende Mikroorganismen enthalten sind. Ein Beispiel für solche Mikroorganismen sind Legionellen. Werden diese Bakterien zum Beispiel durch Vernebelung von verunreinigtem Wasser (Verdunstungsrückkühlanlagen, Springbrunnen, Personenduschen) in die Aerosolphase gebracht und eingeatmet, kann es zu lebensgefährlichen Infektionen der Atemwege kommen [11]. Bisher unbekannt ist, welche Konzentration an Bakterien in Wasser minimal notwendig ist, damit ein infektiöses Aerosol (einatembare, bakterienhaltige Partikel) entstehen kann. Dabei ist die minimal notwendige Bakterienkonzentration unter anderem abhängig von dem Prozess, zum Beispiel der Personendusche oder dem Springbrunnen, durch den das Aerosol entstanden ist. Je nach Prozess kann es unterschiedlich sein, wie viele der Bakterien vom Wasser in die Aerosolphase übergehen und ob ein infektiöses Aerosol entsteht. Um diese Fragen zu klären, ist es erforderlich, bakterienhaltige Aerosole zu generieren und die Partikelgrößenverteilung sowie Bakterienkonzentrationen in Wasser und Aerosol zu bestimmen. Sollen Untersuchungen mit infektiösen Mikroorganismen erfolgen, sind Maßnahmen erforderlich, um das Risiko einer Infektion mit den Mikroorganismen zu minimieren. Ein Ziel dieser Arbeit war es, einen experimentellen Aufbau zu konstruieren, mit dem der Prozess der Aerosolentstehung am Beispiel von Personenduschen untersucht werden kann und mit dem es möglich ist, infektiöse Aerosole sicher zu handhaben. Zur Evaluierung des experimentellen Aufbaus sollten Messungen mit *E. coli* als Modellorganismus erfolgen.

Um abschätzen zu können, ob ein Bioaerosol eine Gesundheitsgefahr darstellt, muss seine Zusammensetzung ermittelt und eine Aussage getroffen werden, welche Mikroorganismen (z.B. Legionellen) darin enthalten sind. Zusätzlich ist es wichtig zu untersuchen in welchem Zustand (virulent, kultivierungsfähig) die Bakterien oder Viren in der Gasphase vorliegen. Sind die im

Aerosol enthaltenen Bakterien tot, besteht kein Ansteckungsrisiko. Um die Zusammensetzung der Aerosolpartikel und den Zustand der Bakterien untersuchen zu können, ist es erforderlich die Aerosolpartikel zu sammeln und aus der Luft abzutrennen. Dabei sollte der Sammelvorgang so gestaltet sein, dass der Zustand der Mikroorganismen durch die Abscheidung möglichst wenig beeinflusst wird. Dies ist besonders bei Bioaerosolpartikeln, die Viren enthalten und in Größen im Nanometerbereich vorkommen können, eine Herausforderung [12]. Grund dafür ist entweder, dass beim Sammelvorgang ein großer Anteil der Mikroorganismen durch die Einwirkung von Scherkräften beschädigt wird oder für Nanometerpartikel nur eine geringe Sammeleffizienz vorliegt [13, 12, 14]. Ein Mechanismus, mit dem eine Sammlung von Viren ohne Einwirkung von Scherkräften oder Temperaturgradienten möglich sein könnte, ist Diffusiophorese. Bisher gibt es in der Literatur nur vereinzelt Veröffentlichungen, die sich mit der Diffusiophorese als Mechanismus zur Abscheidung oder Sammlung von Partikeln beschäftigen [15-18]. Ein Ziel dieser Arbeit war es daher experimentelle Arbeiten durchzuführen, mit denen geklärt werden kann, wie effizient eine Abscheidung von Partikeln mittels Diffusiophorese erfolgen kann. Dazu sollte ein diffusiophoretischer Partikelabscheider konstruiert werden, der es ermöglicht die Partikelabscheidung durch Diffusiophorese unter definierten Bedingungen (Temperatur, Größe/ Anzahlkonzentration der Nanometerpartikel) zu untersuchen und die Abscheidung von Partikeln durch andere Mechanismen zu minimieren. Da die praktischen Arbeiten dazu dienen sollten die Diffusiophorese systematisch zu untersuchen und die Zusammensetzung der Partikel hierbei keinen Einfluss auf die Partikelabscheideeffizienz hat, sollte bei der Auswahl der verwendeten Modellaerosole vorrangig darauf geachtet werden, dass die Aerosole ohne großen experimentellen Aufwand reproduzierbar (Partikelgröße/ -anzahlkonzentration, Zusammensetzung der Gasphase) hergestellt werden können. Untersuchungen, die sich mit der Anwendbarkeit der Diffusiophorese für Aerosole, die lebende Mikroorganismen enthalten, beschäftigen, waren nicht Teil dieser Arbeit.

2. Theoretischer Teil

2.1 Aerosolentstehung und Zusammensetzung

Suspensionen von festen oder flüssigen Partikeln in der Gasphase werden Aerosole genannt. Aerosole entstehen beispielsweise durch windgetriebene Aufwirbelung von Mineralstaub und Biomaterial, durch Kondensation und Nukleation gasförmiger Komponenten oder durch unvollständige Verbrennung von fossilem oder biologischem Material [19, 20, 1]. Für eine Charakterisierung von Aerosolpartikeln stehen verschiedene Parameter zur Verfügung: der Herstellungsprozess, das Ausgangsmaterial, die Zusammensetzung des Aerosolpartikels sowie die Partikelgröße. Ein Beispiel für die Charakterisierung von Aerosolpartikeln anhand ihres Herstellungsprozesses bzw. Ausgangsmaterials sind Partikel, die bei der Verbrennung von Dieseldieselkraftstoff entstehen. Dabei werden Partikel, obwohl ihre chemische Zusammensetzung und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften stark variieren können, als Dieselaerolabgaspartikel bezeichnet. Anders verhält es sich bei Bioaerosolpartikeln. Hier werden Partikel anhand ihrer Zusammensetzung (enthalten Zellen oder Zellbestandteile) charakterisiert. Der Herstellungsprozess sowie das Ausgangsmaterial können variieren. Im Folgenden werden Dieselaerolabgas- und Bioaerosolpartikel genauer erläutert. Auf eine Charakterisierung von Aerosolpartikeln anhand ihrer Größe wird in Abschnitt 2.2.1 eingegangen.

2.1.1 Dieselaerolabgaspartikel

Verbrennungsaerosole stellen einen wichtigen Anteil atmosphärischer Aerosole im städtischen Bereich dar [1]. Besondere Beachtung finden dabei die Emissionen von Dieseldieselkraftfahrzeugen, da sie von der World Health Organisation als krebserregend eingestuft wurden [21]. Neben der krebserregenden Wirkung wird als Folge einer Inhalation von Dieselaerolabgaspartikeln von Asthma, Lungenentzündung sowie Herz-Kreislauf-erkrankungen berichtet [22-24]. In der Literatur variieren die Meinungen bei der Frage, ob flüchtige oder nichtflüchtige Anteile des Dieselaerolabgases für die gesundheitsschädigende Wirkung verantwortlich sind [25, 26]. Nichtflüchtige Anteile sind Aerosolpartikel, die aus Ruß und Asche bestehen. Ruß entsteht dabei durch unvollständige Verbrennung des Kraftstoffes. Er liegt in Form von kettenartigen Agglomeraten vor, die aus sphärischen Primärpartikeln mit Größen zwischen 10 nm und 30 nm aufgebaut sind [27]. Die anorganischen Komponenten im Abgas haben ihren Ursprung in Kraftstoffadditiven, Motorabrieb sowie Schmiermitteln [20]. Als flüchtige Komponenten können Kohlenwasserstoffe (HC) sowie Schwefelsäure (H_2SO_4) aufgeführt werden [28]. Flüchtige und nichtflüchtige Komponenten sind in einer Gasphase aus den Hauptbestandteilen Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf sowie geringeren Konzentrationen an Stickoxiden (NO_x), Schwefeloxiden (SO_x) und Kohlenmonoxid (CO) suspendiert [29, 30]. Im Abgasrohr befinden sich neben den gasförmigen Komponenten

auch die flüchtigen Anteile in der Gasphase. Bei Austritt in die Atmosphärenluft kommt es zu einer Abkühlung und somit zu Nukleation, Kondensation und Adsorption [31]. So bilden sich, wie in Abbildung 1 gezeigt, Partikel aus flüchtigen Verbindungen sowie beschichtete Partikel. Zur Bildung von beschichteten Partikeln werden flüchtige Komponenten auf Rußagglomeraten oder Schwefelsäurepartikeln abgeschieden [20, 28]. Partikel aus flüchtigem Material (Nukleationsmode) besitzen Durchmesser bis maximal 50 nm [31]. Die durch Agglomeration entstandenen festen Partikel (Agglomerationsmode) haben je nach Kraftstoffzusammensetzung und Motorbetriebsparameter eine variierende Partikelanzahlgrößenverteilung. Für Messungen mit einem Vierzylindermotor mit unterschiedlichen Betriebsparametern wurden Partikel mit einem Median zwischen 40 nm und 120 nm gefunden [32].

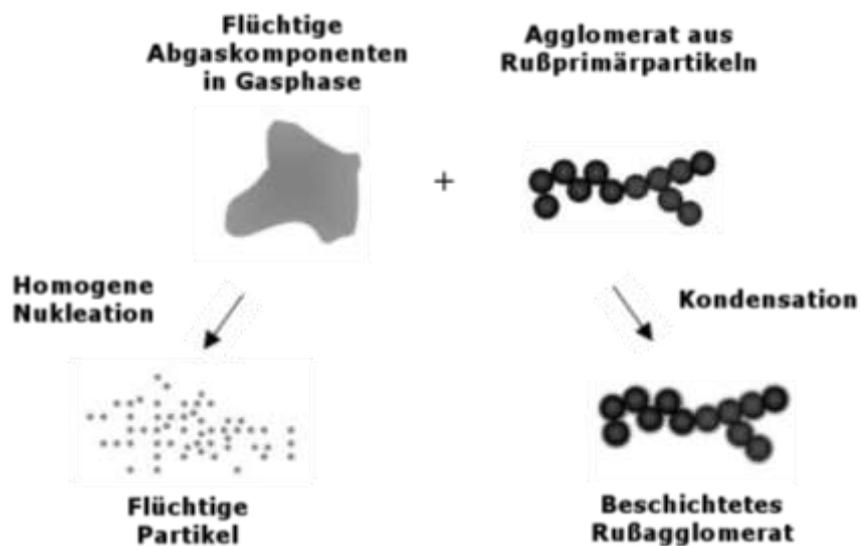


Abbildung 1: Nukleation und Adsorption flüchtiger Abgaskomponenten (überarbeitet nach [20]).

2.1.2 Bioaerosole

Nach VDI 4252 sind Bioaerosole „alle im Luftraum befindlichen Ansammlungen von Partikeln, denen Pilze, Viren oder Pollen sowie deren Zellbestandteile (..) anhaften“ [33]. Dabei sind diese „komplex, was Größe, Form und Bestandteile angeht“ [34]. Neben organischen Bestandteilen können zum Beispiel Salze enthalten sein. Da die Aerosolpartikel aus so vielen verschiedenen Komponenten bestehen, hängt die Größe der Aerosolpartikel nicht zwingend von der der enthaltenen Pollen oder Viren ab [12]. Liegen Viren isoliert in der Gasphase vor, so sind die Partikel zwischen 20 nm und 300 nm groß. Die größten Vertreter der Bioaerosolpartikel sind Pollen mit bis zu 100 µm [19]. Die Bioaerosolpartikel können lebende und nicht lebende Bestandteile enthalten. Dabei gehören Viren, Bakterien und Pilze zu den lebenden, da sie sich zu Kolonien vermehren können. Pollen, Zellbestandteile und Salze gehören zu den Bestandteilen, die als nicht lebend bezeichnet werden.

Werden Bioaerosole eingeatmet, können schon einzelne Partikel in der Lunge gesundheitliche Auswirkungen haben [35]. Folgen können Infektionen, Asthma oder Allergien sein [19]. Wissenschaftlich von Interesse ist zum Beispiel die Produktion von Aerosolpartikeln durch Tierhaltung und die daraus folgende Übertragung von Krankheiten wie Maul- und Klauenseuche oder Vogelgrippe auf andere Tiere oder den Menschen. Dabei werden Viren oder Bakterien durch Atemluft oder Exkremente in die Gasphase gebracht [36-38]. Hinzu kommen zivilisationsbedingte Quellen für Bioaerosole wie Kühltürme, Springbrunnen, Luftbefeuchter oder Duschen [39, 40, 35, 41]. Letztere werden häufig mit Infektionen durch Legionellen und den daraus folgenden Krankheitsbildern, Legionärskrankheit oder Pontiac-Fieber, in Verbindung gebracht [42].

2.2 Physikalische Eigenschaften von Aerosolen

2.2.1 Partikelgröße

Soll beschrieben werden, wie sich ein Partikel in der Gasphase verhält (z.B. Absetzverhalten, Trägheit), so ist die entscheidende Eigenschaft die Partikelgröße. Dabei spielt der Herstellungsprozess und die Zusammensetzung von Partikeln, also, ob es Bioaerosol- oder Dieselabgaspartikel sind, keine Rolle [43, 44]. Allein abhängig von der Größe ergeben sich unterschiedliche Abscheidemechanismen, Lungengängigkeiten, Aufenthaltszeiten in der Gasphase und Detektionsmöglichkeiten [19]. Aerosolpartikel kommen mit Größen etwa zwischen 1 nm und 100 μm vor. 1 nm wird als Untergrenze gesehen, da hier ein fließender Übergang zwischen Partikel und Gasmolekül besteht. Partikel mit Größen über 100 μm werden zumeist nicht mehr als Aerosolpartikel betrachtet, da sie nur für kurze Dauer in der Gasphase suspendiert bleiben [44]. Spricht man von der Größe eines Aerosolpartikels, ist damit der Durchmesser (D_p) eines Partikels gemeint. Zur Bestimmung von D_p können Geräte wie Diffusionsbatterien, Impaktoren oder differentielle Mobilitätsanalysatoren verwendet werden. Dabei ist wichtig zu erwähnen, dass sich die Partikeldurchmesser, die mittels dieser Geräte bestimmt wurden, unterscheiden können und zumeist nicht gleich dem geometrischen Partikeldurchmesser sind. Grund dafür ist, dass die Partikelgröße hier anhand von Partikeleigenschaften (z.B. Trägheit, Ablenkung geladener Partikel im elektrischen Feld) bestimmt und beschrieben wird. Als D_p angegeben wird der Durchmesser eines sphärischen Partikels mit einer Dichte von 1 g/ml, der z.B. die gleiche Trägheit aufweist, wie der untersuchte Partikel. D_p wird daher auch als Äquivalenzdurchmesser bezeichnet. Für eine Faser, deren geometrische Abmessungen eher über ihre Länge, Breite und Dicke beschrieben werden, wird ein D_p angegeben, welcher z.B. auf der Trägheit, nicht aber auf den geometrischen Abmessungen beruht [44].

2.2.2 Partikelkonzentration und Größenverteilung

Neben der Partikelgröße ist auch die Partikelkonzentration eine wichtige Größe bei der Charakterisierung eines Aerosols. Ist bekannt, welche Partikelgrößen in welchen Konzentrationen vorliegen, so können z.B. Vorhersagen darüber gemacht werden, ob eine Gesundheitsgefahr von einem Aerosol ausgehen (Anteil der lungengängigen Partikel) oder ob sich ein Aerosol in einem Luftvolumen anreichern könnte (Absetzverhalten). Allgemein gibt es verschiedene Möglichkeiten die Partikelkonzentration anzugeben. Als zwei Beispiele können die Partikelanzahlkonzentration (*particle number concentration*, PN) und die Partikelmassenkonzentration (*particle mass concentration*, PM) genannt werden.

Trägt man den Partikeldurchmesser graphisch gegen PN oder PM auf, so ergibt sich eine Partikelgrößenverteilung. Um Größenverteilungen zu charakterisieren, werden das Maximum der Verteilung sowie die Standardabweichung angegeben. Ist die Standardabweichung kleiner

20 % (1,2), so wird die Größenverteilung als monodispers angesehen [44]. Um das Maximum der Verteilung zu beschreiben, kann zum Beispiel der Modalwert verwendet werden. Der Modalwert ist die Partikelgröße mit der höchsten Masse oder Anzahl. Ebenso verwendet werden der mittlere Partikeldurchmesser (durchschnittliche Partikelgröße) sowie der Median (gleiche Anzahl Partikel ober- und unterhalb dieser Größe). Bei einer symmetrischen Größenverteilung sind Modalwert, Median und mittlerer Partikeldurchmesser gleich [44].

Vergleicht man die Größenverteilung eines Aerosols, die auf der Partikelanzahlkonzentration basiert, mit einer Größenverteilung, die auf der Partikelmassenkonzentration basiert, so wird man feststellen, dass das Maximum der Massenverteilung (MMD) größer als das der Anzahlverteilung (NMD) ist [44]. Grund dafür ist, dass die Masse der Partikel mit $(0,5 \cdot D_p)^3$ zunimmt und so eine kleinere Anzahl an Partikeln mit größerem Durchmesser und Volumen eine größere Masse haben, als viele kleinere Partikel. Für die Betrachtung wurde angenommen, dass die Partikel einer Größenverteilung die gleiche Zusammensetzung (Dichte) haben und sphärisch sind.

Whitby teilt atmosphärische Aerosole vereinfacht in Nukleationsmode, Akkumulationsmode und Grobmode ein [45]. Dabei haben Partikel der Nukleationsmode eine Größe von 5 nm bis 100 nm und entstehen hauptsächlich durch Nukleation von Verbrennungsprodukten. Akkumulationsmode (100 nm – 2 µm) und Grobmode (> 2 µm) entstehen durch Verbrennung beziehungsweise mechanische Prozesse [44]. Zur Grobmode werden nach Whitby auch Partikel pflanzlicher Herkunft (z.B. Pollen) und Gischt gezählt. Auch Partikel einer Personendusche sind im Bereich der Grobmode zu finden [46].

2.3 Abscheidung von Aerosolpartikeln

Vergleicht man Aerosolpartikel und Gasmolekül, so kommt es im Idealfall bei einem Zusammenstoß von Partikel und Oberfläche zu einer Abscheidung des Partikels, während Gasmoleküle bei einem solchen Kontakt reflektiert werden [19]. Grundlegende mechanische Abscheidemechanismen sind Interzeption, Impaktion, Diffusion und Absetzen im Gravitationsfeld. Unter Impaktion versteht man die Abscheidung eines Partikels, wenn sich die Fließrichtung des Trägergases abrupt ändert, der Partikel eine zu große Trägheit besitzt, um dem Gasstrom zu folgen, und infolgedessen mit dem Objekt, welches umflossen wird, zusammenstößt. Wird ein Objekt umflossen und der Partikel berührt es, während er den Stromlinien des Trägergases folgt, so spricht man von Interzeption. Der Mechanismus der Diffusion wird in Abschnitt 2.3.1 erläutert. Betrachtet man diese Mechanismen im Zusammenhang mit der Partikelgröße, so ergibt sich eine Abhängigkeit von D_P . In Abbildung 2 ist die Effizienz eines Faserfilters mit zugehörigen Abscheidemechanismen und Partikelgrößen dargestellt.

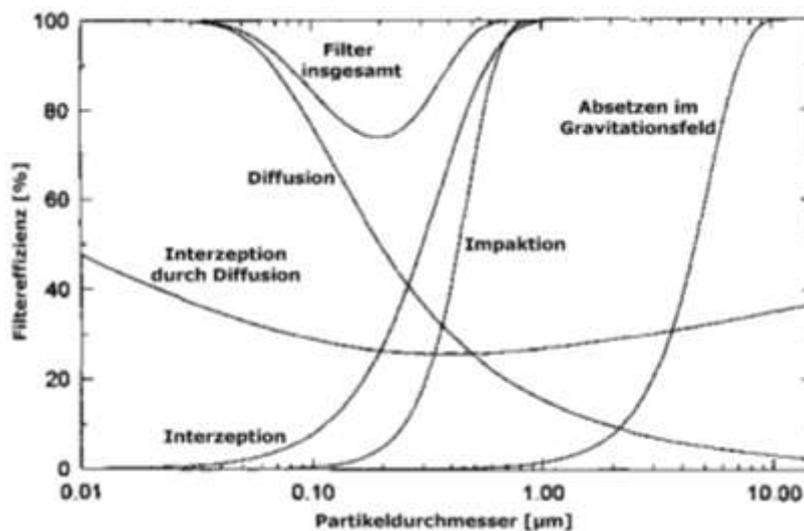


Abbildung 2: Zusammenhang zwischen Partikelabscheidung und -durchmesser (D_P) in einem Filter (überarbeitet nach [19]).

Es ist zu sehen, dass der Einfluss der Diffusion als Abscheidemechanismus mit zunehmendem D_P abnimmt. Dieser Mechanismus kommt für Partikel mit D_P kleiner 200 nm hauptsächlich zum Tragen [19]. Impaktion und Interzeption spielen für Partikel mit D_P größer 300 nm eine Rolle. Für den Bereich von 200 nm bis 300 nm ergibt sich so ein Minimum für die Sammeleffizienz eines Filters. Absetzen durch Gravitationskraft kann als Mechanismus für Partikel bis 10 μm vernachlässigt werden [19].

Bei den bisher genannten Mechanismen sind mechanische Kräfte für die Abscheidung der Partikel verantwortlich. Auch elektrostatische oder thermische Kräfte (Thermophorese) können

zu einer Abscheidung von Partikeln führen. Hinzu kommt ein Mechanismus, bei dem ein Konzentrationsgradient eine Änderung der Partikelbewegung und somit eine Abscheidung bewirken kann. Letzterer wird Diffusiophorese genannt. Genaue Beschreibungen von Diffusiophorese und Thermophorese sind in Abschnitt 2.3.2 beziehungsweise 2.3.3 zu finden.

Während Impaktion, Interzeption und Absetzen im Gravitationsfeld auch für makroskopische Objekte angewendet werden können, ist die Abscheidung durch elektrostatische und thermophoretische Kräfte auf kleine Teilchen bis in den unteren Mikrometerbereich beschränkt [44]. Der Abscheidemechanismus muss also immer an die Größe der Partikel, die gesammelt werden sollen, angepasst werden. Für große Bioaerosole wie Bakterien oder Pollen eignet sich Impaktion. Dieselabgaspartikel werden effektiver über Thermophorese oder Diffusion gesammelt.

Generell muss bei der Abschätzung von physikalischen Partikeleigenschaften und der Abscheideeffizienz betrachtet werden, wie groß der Durchmesser eines Partikels im Vergleich zur mittleren freien Weglänge des Trägergases λ ist. Ist $D_P \gg \lambda$, so kann das Gas als kontinuierliches Fluid betrachtet und für Berechnungen verwendet werden. Ist D_P viel kleiner als λ , so wird die Wechselwirkung zwischen Partikel und Gas in Form von vereinzelt diskreten Zusammenstößen beschrieben (freie Molekularströmung). Als Übergangsströmung (*Slip Flow Regime*) wird der Fall bezeichnet, wenn die Partikelgröße im Bereich der mittleren freien Weglänge des Gases liegt. Hier muss die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass der Partikel nicht nur mit Gasmolekülen zusammenstoßen kann, sondern auch zwischen den Molekülen hindurchschlüpfen kann. So kommt es zu einer Verminderung der Reibungskraft zwischen Gas und Partikel. Soll die Effizienz, mit der ein Partikel abgeschieden wird, abgeschätzt werden, so muss dabei diese verminderte Reibungskraft berücksichtigt werden. Dies erfolgt mittels Cunningham-Korrekturfaktor C_s . Dieser Faktor ist abhängig von D_P sowie λ . Bei gleichbleibenden Parametern Druck und Temperatur (λ konstant) steigt C_s mit abnehmendem D_P . Im Experiment bedeutet das, dass ein kleiner Partikel (großer Korrekturfaktor) im Gravitationsfeld schneller sinkt, sich durch Diffusion schneller fortbewegt oder bei einem Wechsel der Gasflussrichtung den Gasmolekülen weniger gut folgen kann als durch das Gesetz von Stokes für seine Partikelgröße vorgesehen. Das führt zu einer effektiveren Abscheidung. Diese Korrektur ist erforderlich für Partikel mit D_P kleiner $3 \mu\text{m}$. Einen signifikanten Einfluss auf das Verhalten des Partikels hat C_s für $D_P < 1 \mu\text{m}$ [19].

Um anzugeben, wie effektiv Partikel eines Aerosols abgeschieden werden, verwendet man die Begriffe Penetration (P) und Abscheidung (A). Dabei beschreibt die Penetration, welcher Anteil der Partikel nicht abgeschieden wird und sich zum Beispiel nach Durchfließen eines Rohres noch in der Gasphase suspendiert befindet. Berechnet wird sie aus der Anfangs- (Index: *UP*) und der Endkonzentration (Index: *DOWN*) an Partikeln. Bezogen auf die Partikelanzahl wäre das PN_{UP} und PN_{DOWN} . Nach Formel 1 ergeben sich daraus Penetration und Abscheidung.

$$P = \frac{PN_{\text{DOWN}}}{PN_{\text{UP}}} = 1 - A \quad \text{Formel 1}$$

2.3.1 Diffusion

Ein Mechanismus, der zur Abscheidung von Aerosolpartikeln führt, ist Diffusion. Grundlage für diesen Mechanismus ist die sogenannte Brown'sche Molekularbewegung. Dabei stoßen Gasmoleküle und Partikel zufällig aneinander und der Partikel wird so in Bewegung versetzt. Befindet sich das Aerosol in einem Gefäß mit definierten Wänden, so kann ein Partikel auf diese Weise mit der Wand zusammenstoßen und infolgedessen dort abgeschieden werden. Dabei ist die Konzentration der Partikel nahe der Wand Null und in der Mitte des Gefäßes am höchsten. Es erfolgt also netto eine Diffusion der Partikel von hoher zu niedriger Konzentration. Nach Hinds kann die prozentuale Abscheidung A der Partikel in einem rechteckigen Kanal mittels Formel 2 berechnet werden [19]:

$$A = 2.96 \cdot \mu^{\frac{2}{3}} + 0.4 \cdot \mu \quad \text{Formel 2}$$

Dabei hängt die Abscheidung von dem dimensionslosen Abscheideparameter μ ab (siehe Formel 3):

$$\mu = \frac{D \cdot l \cdot b}{Q \cdot h} \quad \text{Formel 3}$$

Der Parameter μ beinhaltet die Länge l , die Breite b sowie die Höhe h des Kanals. Des Weiteren wird die Durchflussgeschwindigkeit Q und der Diffusionskoeffizient der Partikel D berücksichtigt. Mittels Cunningham-Korrekturfaktor C_s , Temperatur T , Boltzmann-Konstante k , dynamischer Viskosität η und dem Partikeldurchmesser D_p kann der Diffusionskoeffizient berechnet werden (siehe Formel 4).

$$D = \frac{k \cdot T \cdot C_c}{3\pi \cdot \eta \cdot D_p} \quad \text{Formel 4}$$

Die Berechnung des Cunningham-Korrekturfaktors erfolgt für Partikel ab 100 nm mittels der mittleren freien Weglänge λ wie in Formel 5 gezeigt.

$$C_s = 1 + \frac{\lambda}{D_p} \cdot [2.34 + 1.05 \cdot \exp(-0.39 \frac{D_p}{\lambda})] \quad \text{Formel 5}$$

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit kleineren Partikeldurchmessern C_s , D und μ größer werden und somit auch die Abscheidung A zunimmt. Daraus ergibt sich, dass die Abscheidung mittels Diffusion vornehmlich für Partikel mit Durchmessern kleiner 200 nm stattfindet [19]. Des

Weiteren ist D und somit auch A von der Temperatur abhängig. Mit steigender Temperatur nehmen D , μ und letztendlich auch A zu.

2.3.2 Diffusiophorese

Befinden sich neutrale Aerosolpartikel in einem isothermen, isobaren, ruhenden Gas mit nur einer Komponente, findet Partikelabscheidung nur durch Diffusion statt. Sind Partikel in einer binären Gasmischung suspendiert, kann hier zusätzlich Diffusiophorese als Abscheidemechanismus auftreten. Diffusiophorese ist eine gerichtete Bewegung von Partikeln entlang eines Konzentrationsgradienten im Trägergas. Experimentell entsteht zum Beispiel ein solcher Gradient, wenn man Behälter, die jeweils ein Gas definierter molarer Masse enthalten, miteinander verbindet und die zwei Komponenten A und B gegeneinander diffundieren lässt. Betrachtet man den Behälter, der Komponente B enthält, ist an der Grenzfläche Komponente A mit hoher und in Richtung Behältermitte mit niedriger Konzentration vorhanden. Bei äquimolarer Gegendiffusion werden in der Gasmischung enthaltene Partikel in Richtung des Gases mit der höheren molaren Masse bewegt [16]. Die diffusiophoretische Geschwindigkeit v_{Diff} hängt also von den im Gasgemisch enthaltenen molaren Massen M_A und M_B ab. Eine weitere Rolle spielen die Stoffmengenanteile der Komponenten $\gamma_{A,B}$, der Diffusionskoeffizient der beiden Komponenten ineinander D_{AB} sowie der Verlauf des Konzentrationsgradienten dy_A/dx (siehe Formel 6)[47].

$$v_{\text{Diff}} = - \frac{\sqrt{M_A} - \sqrt{M_B}}{\gamma_A \cdot \sqrt{M_A} + \gamma_B \cdot \sqrt{M_B}} \cdot D_{AB} \cdot \frac{dy_A}{dx} \quad \text{Formel 6}$$

Diese gerichtete Partikelbewegung wurde erstmals 1883 von Aitken beschrieben [48]. Er beobachtete, dass sich über der Oberfläche einer verdampfenden Flüssigkeit (Komponente A) eine partikelfreie Gasschicht ausbildet. Partikel bewegen sich also von Orten mit einer hohen Konzentration an dampfförmiger Substanz nahe der Flüssigkeitsoberfläche hin zu Orten mit einer niedrigen Konzentration. Dieser Vorgang erfolgt bis alle Partikel sich aus dem Gasvolumen oberhalb der Flüssigkeit wegbewegt haben und sich ein staubfreier Raum ausgebildet hat. Dabei ist zu erwähnen, dass sich beim Verdampfen der Flüssigkeit mit dem Konzentrationsgradienten ein Druckgradient dp_A/dx ausbildet. Zur Aufrechterhaltung eines gleichmäßigen Gesamtdruckes ergibt sich ein konvektiver Gasfluss, der auch Stefan-Fluss genannt wird. Daraus ergibt sich eine Geschwindigkeit, mit der sich die Partikel bewegen v_S (siehe Formel 7). Dabei ist p_B der Druck des Trägergases. Im Falle, dass Flüssigkeit verdampft, ist die Richtung dieses Flusses weg von der Flüssigkeitsoberfläche [15].

$$v_S = - \frac{D_{AB}}{p_B} \cdot \frac{dp_A}{dx} \quad \text{Formel 7}$$

Daraus folgt, dass die diffusiophoretische Geschwindigkeit v_{total} , die sich letztendlich ergibt, die Summe aus v_{Diff} und v_s ist. Dies ist in Formel 8 dargestellt. Eine genaue Herleitung findet sich in der Literatur [49, 15].

$$v_{\text{total}} = v_s + v_{\text{Diff}} = - \frac{\sqrt{M_A}}{\gamma_A \cdot \sqrt{M_A} + \gamma_B \cdot \sqrt{M_B}} \cdot \frac{D_{AB}}{p} \cdot \frac{dp_A}{dx} \quad \text{Formel 8}$$

Im Falle, dass die molaren Massen von A und B gleich sind, ist v_{Diff} gleich Null. Ist die molare Masse der verdampfenden Flüssigkeit A größer als die des Trägergases B so wird v_{total} maximiert. Ist M_B kleiner M_A ist v_{total} kleiner v_s . Ebenfalls anzumerken ist, dass die so ermittelte diffusiophoretische Geschwindigkeit nicht vom Durchmesser der Partikel abhängig ist. Nach Waldmann und Schmitt gilt die hier beschriebene Theorie nur für Partikel mit Durchmessern kleiner als die mittlere freie Weglänge. Für Partikel im *Slip Flow Regime* ist die Anwendung eines Slip-Korrekturfaktors notwendig, um eine Übereinstimmung von Experiment und Theorie zu erhalten [47].

Nach Muñoz-Cobo *et al.* lässt sich mittels Massenstrom \dot{m}_A , Temperatur im Gas T_G , der Fläche F_{Diff} , auf der Partikel abschieden werden können und dem Gesamtdruck p die diffusiophoretische Geschwindigkeit v_{total} berechnen [18] (siehe Formel 9). Dabei wurde die Formel für die Ablagerung von Partikeln zwischen 100 nm und 12 μm in einem Rohr angewendet.

$$v_{\text{total}} = - \frac{1}{\gamma_A \cdot \sqrt{M_A} + \gamma_B \cdot \sqrt{M_B}} \cdot \frac{R \cdot T_G}{\sqrt{M_A}} \cdot \frac{\dot{m}_A}{F_{\text{Diff}} \cdot p} \quad \text{Formel 9}$$

2.3.3 Thermophorese

Neben Konzentrationsgradienten wie bei der Diffusiophorese können auch Temperaturgradienten für eine gerichtete Partikelbewegung sorgen. Es erfolgt ein Nettotransport der Partikel von Positionen, wo warme Temperaturen herrschen, zu Positionen, wo es kälter ist. Dabei wird die thermophoretische Geschwindigkeit v_{th} maximiert, wenn der Temperaturgradient ΔT groß ist. Des Weiteren hängt die Geschwindigkeit von der dynamischen Viskosität des Gases η , der Dichte des Gases ρ sowie der Temperatur des Partikels T_p ab (siehe Formel 10) [50].

$$v_{\text{th}} = - K_{\text{th}} \cdot \frac{\eta}{\rho} \cdot \frac{\Delta T}{T_p} \quad \text{Formel 10}$$

K_{th} beschreibt den thermophoretischen Koeffizienten. Nach theoretischen Berechnungen ist die thermophoretische Geschwindigkeit von der Partikelgröße unabhängig wenn die Partikel kleiner als λ sind [47]. Bei Partikeln mit größerem Radius soll sich innerhalb der Partikel ein Temperaturgradient entwickeln, der zu einer Verringerung von K_{th} und somit v_{th} führen soll [50,

44]. Nach Messerer *et al.* kann für Partikel im Bereich von 30 nm bis 300 nm ein konstanter K_{th} von 0,55 verwendet werden. Hier wurde experimentell kein Einfluss der Partikelgröße auf K_{th} festgestellt [50].

In einem rechteckigen Flusskanal, in dem die Breite b deutlich größer als die Höhe h ist und laminare Bedingungen herrschen, kann eine Berechnung der Abscheidung A mittels Formel 11 erfolgen. Dabei ist T die mittlere Gastemperatur, L die Länge des Kanals und v_x die Fließgeschwindigkeit [51].

$$A = -K_{th} \cdot \frac{\eta}{\rho} \cdot \frac{\Delta T \cdot L}{T \cdot h^2 \cdot v_x} \quad \text{Formel 11}$$

2.3.4 Lungengängigkeit von Partikeln

Aerosolpartikel werden je nach ihrem aerodynamischen Durchmesser unterschiedlich weit in die menschlichen Atemwege getragen und dort mittels Impaktion, Sinken im Gravitationsfeld, Diffusion, elektrostatischer Abscheidung oder Interzeption abgelagert [19]. Neben dem Durchmesser entscheiden die Geometrie der Lunge, die Geschwindigkeit der Atemluft sowie das Atemvolumen darüber, wo und ob eine Abscheidung der Partikel erfolgt [52]. Generell wird die Lunge in drei Bereiche unterteilt. Von oben angefangen ist das die Kopregion mit Mund, Nase, Rachenraum und Kehlkopf. Anschließend folgt der Teil von der Luftröhre bis zum oberen Teil der Bronchien. Zuletzt gelangt die Luft in den Teil der Lunge, wo der Gasaustausch stattfindet [19]. Dabei ist die Geschwindigkeit der Atemluft in der Kopregion am höchsten und nimmt bis in die Lunge ab. Generell gilt, dass Partikel bis zu einer maximalen Größe von 20 μm eingeatmet werden können. Diese großen Partikel werden zumeist bei den höheren Geschwindigkeiten durch Impaktion in der Kopregion abgeschieden [19]. Ebenfalls hauptsächlich in der Kopregion abgeschieden werden Partikel kleiner 10 nm. Hier erfolgt die Abscheidung aber durch Diffusion. Bei D_p kleiner 6 μm können die Teilchen tiefer in die Atemwege bis in die Bronchien und Alveolen gelangen und dort durch Impaktion abgeschieden werden [52, 19]. Auch Partikel mit Durchmessern um 100 nm können bis in die gasaustauschenden Regionen vordringen. Hier ist die Strömung laminar und die Verweilzeit größer, was die Abscheidung dieser Partikelgrößen durch Diffusion ermöglicht [19].

Eine Ablagerung von Partikeln in den Atemwegen kann gesundheitliche Folgen haben. Enthält der Partikel Viren oder Bakterien kann es zu einer Infektion der oberen oder unteren Atemwege kommen [52]. Im Fall von Legionellen folgt eine Infektion der unteren Atemwege. Hier ist also für eine Infektion erforderlich, dass bakterienhaltige Partikel bis in die Alveolen vordringen [35]. Bei anorganischen, unlöslichen Partikeln gibt es Studien, die Partikel mit Durchmessern kleiner 100 nm, im Vergleich zu größeren Partikeln, als besonders gesundheitsgefährlich einstufen. Bei Inhalation und Ablagerung in den unteren Atemwegen wird zum Beispiel über Entzündungsreaktionen der Lunge als Folge berichtet [53]. Hervorgehoben werden dabei die

Oberflächeneigenschaften der Partikel. Als Quelle für Partikel in dieser Größenordnung werden unter anderem Dieselmotoren genannt [54].

2.4 Emissionsmessungen bei Dieselmotorkraftfahrzeugen

Im Motor eines Dieselmotorkraftfahrzeugs entsteht durch unvollständige Verbrennung von Treibstoff ein Abgas-aerosol. Abhängig von der Konzentration an Partikeln und gasförmigen Verbrennungsprodukten im Abgas-aerosol werden Fahrzeuge in Schadstoffklassen eingeteilt [6, 55, 56]. Dazu wird die Emission von Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffen (HC), Stickoxiden (NO_x) und Partikeln (Masse und Anzahl) evaluiert.

In Europa wird anhand der Schadstoffklassen entschieden, ob ein Fahrzeug zugelassen werden darf. So gilt seit dem Jahr 2015, dass nur dann eine Neuzulassung eines Personenkraftfahrzeugs mit Dieselmotor möglich ist, wenn dieses der Schadstoffklasse 6 entspricht. Für eine Zulassung neuer Fahrzeugtypen gilt diese Regelung bereits seit 2014 [55]. Die Emissionsmessungen zur Einstufung in Schadstoffklassen werden bei Typzulassung von akkreditierten Prüflaboratorien (z.B. TÜV) durchgeführt. Werden die Grenzwerte eingehalten, wird die Typgenehmigung erteilt und das Fahrzeug darf serienmäßig gefertigt werden. Bei der Fertigung sind die Automobilhersteller verpflichtet stichprobenartig Fahrzeuge aus der Produktion zu testen und die Einhaltung der Grenzwerte zu prüfen [57, 58].



Abbildung 3: Testfahrzeug in Prüfstand [59].

Gegenwärtig erfolgt die Messung der Emissionen eines Kraftfahrzeugs in einem Prüfstand, wo anhand von Testprotokollen der Betrieb des Motors auf der Straße nachgestellt wird (siehe Abbildung 3). Als Beispiele für solche Testprotokolle können ETC (*European Transient Cycle*), WHSC (*World Harmonized Steady Cycle*) und WHTC (*World Harmonized Transient Cycle*) genannt werden [60]. Da festgestellt wurde, dass die Emissionen eines Fahrzeugs im Straßenbetrieb die eines Fahrzeugs im Prüfstand erheblich überschreiten, wurden innerhalb der EU 2016 neue Verordnungen (2016/427 und 2016/646) erlassen [61]. Diese sehen eine Anwendung von portablen Emissionsmesssystemen (PEMS) für die Messung der

Emissionen im realen Betrieb (RDE, real driving emissions) vor. Erste Zulassungen von neuen Fahrzeugtypen mit Messung von RDE werden ab 2017 erfolgen [62, 63].

2.4.1 Bestimmung der Partikelmasse

Seit 1987 wird die Partikelmasse als Messgröße genutzt, um die Emission von Dieselpartikeln europaweit gesetzlich zu begrenzen. Über die Jahre wurde dieser Grenzwert zum Beispiel für Nutzfahrzeuge von 360 mg/kWh (1987) auf 10 mg/kWh (2011) stetig herabgesetzt [5, 56]. Um zu ermitteln, ob ein Kraftfahrzeug den festgelegten Grenzwert einhält, werden die im Abgas enthaltenen Partikel auf einem PTFE-beschichteten Glasfaserfilter gesammelt und anschließend die Masse durch Differenzwägung bestimmt. Bevor die Partikel gesammelt werden, wird das Abgas verdünnt und Partikel größer 1 µm über einen teilchengrößenselektiven Abscheider abgetrennt. Zusätzlich wird der Filterhalter auf 52 °C temperiert [64]. Das bedeutet, dass alle Bestandteile des Abgases, die bei der gewählten Verdünnung im Abgas als Partikel vorliegen und bei 52 °C nicht verdampfen, als Masse auf dem Filter gesammelt werden. Vorangetrieben durch die gesetzlichen Grenzwerte wurden in den letzten Jahren Dieselpartikelfilter (DPF) eingesetzt, die Partikel immer effektiver aus dem Abgas entfernen. Da die DPFs nur feste Partikel filtern und flüchtige Bestandteile ungehindert passieren lassen, enthält das Abgas im Anschluss einen vergleichsweise höheren Anteil flüchtiger Komponenten [65]. Die Folge ist, dass die Masse an flüchtiger relativ zu fester Substanz (nach Durchgang durch den DPF) zunimmt und dabei sogar den nichtflüchtigen Anteil übersteigen kann. Versucht man die Partikelmasse zu bestimmen und verwendet dabei beispielsweise unterschiedliche Verdünnungen, so kommt es in einem Fall (geringe Verdünnung führt zu hoher Konzentration flüchtiger Komponenten) zu einer Kondensation und Abscheidung flüchtiger Komponenten, während diese im anderen Fall (hohe Verdünnung, deshalb geringe Konzentration flüchtiger Komponenten) gasförmig vorliegen und den Filter passieren. Die Folge ist, dass sich die Partikelmassen beider Fälle um bis zu 50 % unterscheiden können [66].

2.4.2 Bestimmung der Partikelanzahl

Ein weiterer Parameter, der seit 2011 dafür genutzt wird die Emission von Dieselpartikeln europaweit per Gesetz zu begrenzen, ist die Partikelanzahl. Der Grenzwert für die Partikelanzahl liegt für Personenkraftfahrzeuge (PKW) und Lastkraftfahrzeuge (LKW) bei $6 \cdot 10^{11}$ Partikeln pro km beziehungsweise kWh [55, 7, 67]. Grundlage für Grenzwert und das zugehörige Messverfahren sind Erkenntnisse einer Arbeitsgruppe der Wirtschaftskommission der Vereinten Nationen (UNECE, United Nations Economic Commission for Europe). Die Arbeitsgruppe war Teil einer Agenda, die 2001 von einigen Mitgliedsstaaten der EU ins Leben gerufen wurde, um den fehlerbehafteten massenbasierten Grenzwert und das zugehörige Messprotokoll zu ergänzen oder zu ersetzen [60]. Diese Agenda wird als PM-Programm (*Particulate Measurement*

Programme) bezeichnet. Im Folgenden werden die Arbeiten der UNECE-Arbeitsgruppe genauer erläutert und anschließend die im Gesetz verankerte Methode zur Bestimmung der Partikelanzahl beschrieben.

PM-Programm

In den ersten zwei Phasen des PM-Programms wurden eine Vielzahl von Mess- und Sammelmethode evaluiert. Dabei wurden zusätzlich zur Partikelmasse die Anzahl sowie die Oberfläche als mögliche Parameter für eine Emissionsbegrenzung herangezogen. Es erfolgte unter anderem eine Evaluation der elektrischen Diffusionsbatterie, des Kondensationskernzählers, des photoakustischen Rußsensors sowie der laserinduzierten Inkandescenz als Messprinzip [68]. Betrachtet wurden dabei neben anderen Parametern die Nachweisgrenze, die Zeitauflösung sowie die Vergleichbarkeit mit der bisher genutzten Filtermethode [69].

Ergebnis der Tests war, dass eine Methode zur Bestimmung der Partikelanzahl (PN-Methode, Erläuterung im nächsten Textabschnitt) in Phase 3 des PM-Programms weiter auf ihre Tauglichkeit zur Quantifizierung von Abgaspartikeln evaluiert werden sollte [60]. Dabei war es wichtig zu untersuchen, ob eine Bestimmung der Partikelanzahl mittels der PN-Methode in unterschiedlichen Laboratorien so möglich ist, dass sich vergleichbare Ergebnisse ergeben. Dazu wurden in neun Laboratorien verteilt über Europa Tests durchgeführt. Es wurde ein PKW (Peugeot 407, golden car) sowie ein System, mit dem die Partikelanzahl nach der PN-Methode ermittelt werden kann, als Referenz für Aerosolherstellung und -messung von Labor zu Labor weitergegeben [59, 70]. Zusätzlich dazu wurden in jedem Labor weitere Messsysteme, die ebenfalls konform mit der PN-Methode waren, evaluiert. So sollte untersucht werden, wie stark der ermittelte Messwert (Partikelanzahl im Abgas des Referenzautos) abweicht, wenn die Messungen in unterschiedlichen Laboratorien mit variierendem Personal und Messequipment durchgeführt werden. Fazit von Phase 3 war, dass die Abweichung der Messwerte verschiedener Labore bei der Bestimmung der Partikelmasse (Filter und Differenzwägung) größer ist, als die bei der Bestimmung der Partikelanzahl (PN-Methode) [8]. Die im PM-Programm etablierte PN-Methode (Messequipment und Messprotokoll) wurde für Personenkraftfahrzeuge und Nutzkraftfahrzeuge in die europäische Gesetzgebung eingeführt [55, 64, 71].

PN-Methode

Mit der PN-Methode sollen nur nichtflüchtige Partikel mit Durchmessern größer 23 nm quantifiziert werden. Flüchtige Partikel sollen nicht gezählt werden, da sie als „zu unberechenbar“ eingeschätzt wurden [68]. Grund für diese Einschätzung ist, dass die Anzahl flüchtiger Partikel durch Nukleation und Verdampfung zu- beziehungsweise abnehmen kann. Vorgänge wie Verdampfung oder Nukleation können dadurch initiiert werden, dass das Abgas verdünnt, erhitzt oder abgekühlt wird [9]. Die Partikelanzahl im Abgas kann also davon abhängig sein, ob das

Abgas verdünnt wurde und wie stark es nach dem Verlassen des Motors abgekühlt wird. Aus diesem Grund wird das Abgas mittels eines VPR (*Volatile Particle Remover*) vorkonditioniert. Der VPR ist dafür verantwortlich flüchtige von festen Partikeln abzutrennen (zu verdampfen) und Kondensation beziehungsweise Nukleation zu verhindern. Fazit des PM-Programms war, dass als VPR ein System aus einer heißen Verdünnung (PND₁, *Particle Number Diluter*), einem Verdampfungsrohr (ET, *Evaporation Tube*) sowie einer weiteren Verdünnung (PND₂) verwendet werden soll. Im Folgenden wird diese Variante des VPR als VPR_{ET} bezeichnet. In der Literatur werden als weitere mögliche Varianten des VPR ein Thermodiffusionsabscheider sowie ein *Catalytic Stripper* (CS) erwähnt [72, 73]. Laut der gesetzlichen Vorschrift können *Catalytic Stripper*, Thermodiffusionsabscheider sowie das System, das im PM-Programm vorgeschlagen wurde, verwendet werden [64, 71]. Nachdem das Abgas den VPR passiert hat, wird die Partikelanzahlkonzentration mittels eines Kondensationskernzählers (CPC, *Condensation Particle Counter*) ermittelt. Dabei wird ein CPC (23-nm-CPC) verwendet, der hauptsächlich Partikel mit Durchmessern größer 23 nm detektiert. Grund für die Verwendung eines CPC mit dieser Spezifikation ist, dass so eine Detektion von Partikeln der Nukleationsmode, die hauptsächlich flüchtige Partikel enthält, verhindert werden soll. Dabei wurde die Grenze von 23 nm so gewählt, dass Primärpartikel von Rußagglomeraten mit einem Durchmesser von etwa 20 nm noch detektiert werden können, aber der Einfluss der Nukleationsmode auf den Messwert möglichst gering ist [59]. In *Regulation 83* (R83) und 49 (R49) findet sich eine ausführliche Beschreibung der PN-Methode und des zugehörigen Messprotokolls [64, 71]. Eine detaillierte Beschreibung des CPC sowie des VPR erfolgen in Abschnitten 2.4.3 und 2.4.4.

2.4.3 Kondensationskernzähler

Funktionsweise

Um die Partikelanzahlkonzentration im Abgas zu bestimmen, werden Kondensationskernzähler verwendet. Mit diesem Gerät werden Partikel detektiert, indem sie einzeln nacheinander durch einen (Laser-) Lichtstrahl geleitet werden, dabei das Licht streuen und Lichtimpulse generieren. Es erfolgt eine Zählung der so generierten Lichtimpulse und auf diesem Weg eine Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration. Damit auch Partikel quantifiziert werden können, die zu klein ($D_P < 500$ nm) sind, um über Lichtstreuung erfasst zu werden, werden die Partikel im CPC vor der Detektion vorbehandelt. Die Vorbehandlung beinhaltet eine Vergrößerung des Partikeldurchmessers durch Kondensation von Wasser oder n-Butanol auf dem Partikel. Die Folge ist eine Änderung des Partikeldurchmessers um Faktor 100 bis 1000 [74].

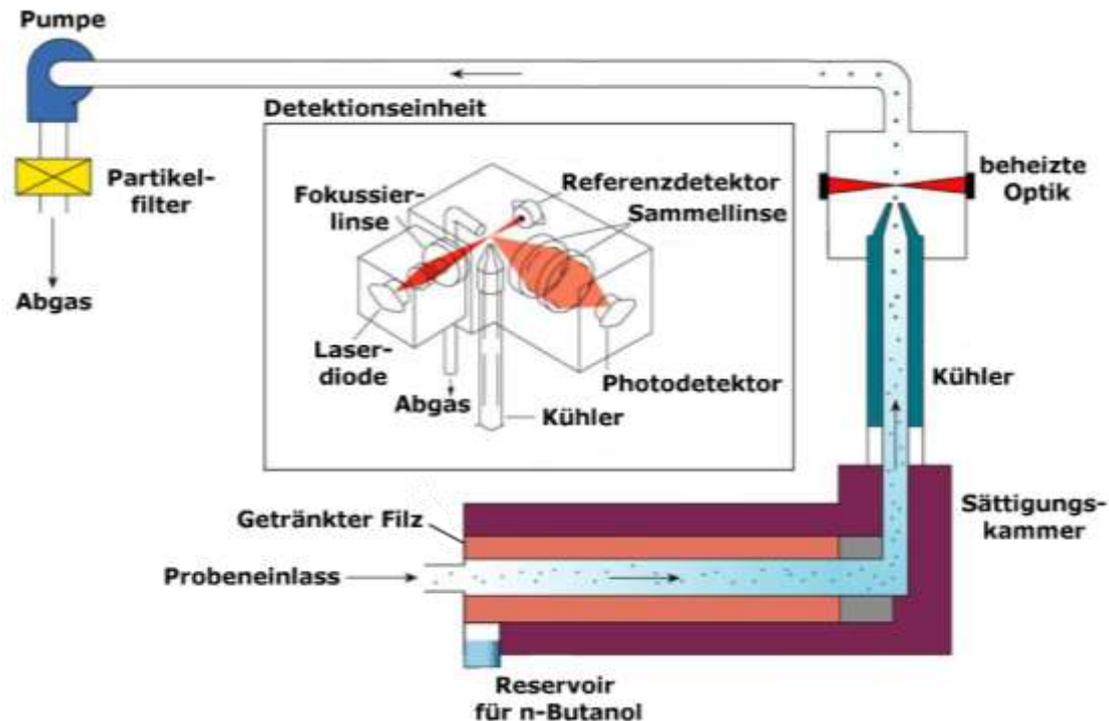


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Kondensationskernzählers (überarbeitet nach [75]).

In Abbildung 4 ist der Aufbau eines Kondensationskernzählers schematisch dargestellt [75]. Ein CPC besteht aus einer Sättigungskammer, einem Kühler, einer Detektionseinheit sowie einer Pumpe. Als erstes wird das Aerosol in die Sättigungskammer geleitet, welche einen beheizten, zum Beispiel mit n-Butanol getränkten Filz enthält. Es erfolgt eine Sättigung der Gasphase mit n-Butanol. Anschließend fließt das Aerosol durch den Kühler. Hier erfolgt eine Absenkung der Gastemperatur, es kommt zu einer Übersättigung der Gasphase und n-Butanol kondensiert auf den Partikeln. Die so vergrößerten Aerosolpartikel werden zur Detektionseinheit geführt und dort über Lichtstreuung detektiert. Als Lichtquelle dient dabei eine Laserdiode. Im 90°-Winkel zur Laserdiode ist eine Photodiode angebracht, mit der das gestreute Licht ausgelesen wird. Die Pumpe dient dazu den Aerosolfluss durch das Gerät zu generieren [76, 75].

Für die Detektion von Partikeln im CPC ist der Kondensationsprozess entscheidend. Bei diesem Prozess werden die Partikel zuerst aktiviert und es bilden sich auf den Partikeln kleine Kondensationscluster. Die Kondensationscluster wachsen im Anschluss weiter an. Dabei ist der kritische Schritt die Aktivierung, ohne die kein Wachstum und folglich keine Detektion der Partikel stattfinden kann [77]. Ob ein Partikel als Kondensationskeim aktiviert wird oder nicht, ist von seiner Größe, seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften (z.B. Polarität der Partikeloberfläche) sowie der im CPC eingestellten Übersättigung abhängig. Diese wird im CPC vor allem durch die vorgegebene Temperaturdifferenz zwischen Sättigungskammer und Kühler eingestellt, wobei jedoch auch die Geometrie dieser Bereiche (über Gradienten, Inhomogenität,

etc.) einen Einfluss auf die Übersättigung hat [78, 79]. Um herauszufinden, welche Übersättigung (kritische Übersättigung, S_{crit}) notwendig ist, um Partikel mit einer bestimmten Größe (D_p) als Kondensationskeime zu aktivieren, kann die Kelvin-Gleichung verwendet werden [80]. Diese ist in Formel 12 dargestellt.

$$\ln S_{\text{crit}} = \frac{4\sigma \cdot M}{\rho \cdot R \cdot T \cdot D_p} \quad \text{Formel 12}$$

Dabei entspricht σ der Oberflächenspannung, M der molekularen Masse und ρ der Dichte des Arbeitsmediums (z.B. n-Butanol). R bezeichnet die allgemeine Gaskonstante und T die im System vorherrschende Temperatur. Je kleiner die Partikel, desto höher die Übersättigungen, die für eine Aktivierung benötigt werden. Grund dafür ist der Kelvin-Effekt, der dazu führt, dass der Dampfdruck über einer gekrümmten Oberfläche mit zunehmender Krümmung exponentiell ansteigt. Anzumerken ist hierbei, dass die Kelvin-Gleichung nur für unlösliche sowie perfekt benetzbare sphärische Partikel verwendet werden kann. Betrachtet man Partikel mit einem Kern oder einer Beschichtung, in der sich die kondensierende Flüssigkeit löst, ist es erforderlich zusätzlich den Lösungseffekt zu berücksichtigen (Raoult'sches Gesetz). Dieser beschreibt die Verringerung des Dampfdruckes p_{red} über einem Partikel abhängig davon, wie gut die kondensierende Flüssigkeit im Partikelmaterial löslich ist (siehe Formel 13). Dabei ist $p_{\text{sätt}}$ der Dampfdruck, der sich über einem nicht löslichen Partikel ergeben würde, n_{kond} die Stoffmenge des kondensierenden Mediums und n_{LM} die Stoffmenge des Partikelmaterials in dem sich das kondensierende Medium löst [10].

$$p_{\text{red}} = \frac{n_{\text{kond}}}{n_{\text{kond}} + n_{\text{LM}}} p_{\text{sätt}} \quad \text{Formel 13}$$

Nach der Köhler-Theorie kann mittels Formel 14 die kritische Übersättigung für lösliche Partikel berechnet werden. Erster und zweiter Term der Formel berücksichtigen Kelvin-Effekt und Lösungseffekt. Es wird angenommen, dass ein Gleichgewicht zwischen Partikeloberfläche und der, den Partikel umgebenden, Gasphase besteht. $D_{p,\text{kond}}$ ist dabei der Partikeldurchmesser, des durch Kondensation vergrößerten Partikels [81, 10].

$$\ln S_{\text{crit}} = \frac{4\sigma \cdot M}{\rho \cdot R \cdot T \cdot D_{p,\text{kond}}} - \ln\left(1 + \frac{i \cdot n_{\text{LM}}}{n_{\text{kond}}}\right) \quad \text{Formel 14}$$

Für die Berechnung wird der Van't Hoff-Faktor i eingeführt. Mittels dieses Faktors kann der Fall berücksichtigt werden, dass die kondensierende Substanz in Lösung dissoziiert, sich dabei die Anzahl an gelösten Bestandteilen ändert und infolgedessen das Kondensationsverhalten beeinflusst wird. Die kritische Übersättigung ist für lösliche Partikel kleiner als für unlösliche Partikel gleichen Durchmessers.

Für die Detektion von Partikeln mit einem CPC bedeutet dies, dass in n-Butanol lösliche (oder dementsprechend beschichtete) Partikel besser aktiviert werden als unlösliche [10]. Hinzu kommt eine Abhängigkeit des Aktivierungsprozesses von der Oberflächenbeschaffenheit des Partikels (Kontaktwinkel) sowie vom Unterschied der Polaritäten von Arbeitsflüssigkeit und Partikeloberfläche [82, 83].

Bei Partikeln mit identischen Oberflächeneigenschaften sind der Partikeldurchmesser sowie die eingestellte Übersättigung die Eigenschaften, die entscheiden, ob ein Partikel aktiviert wird. Daraus ergibt sich eine sogenannte Cut-Off-Kurve. Die Cut-Off-Kurve gibt Auskunft darüber, wie sich die Aktivierungswahrscheinlichkeit mit der Partikelgröße ändert. Experimentell wird dabei die Zähleffizienz (ZE, *counting efficiency*) ermittelt. Die ZE eines Kondensationskernzählers ist die detektierte Partikelanzahlkonzentration (PN_{CPC}) relativ zu der durch ein Referenzgerät (z.B. Aerosolelektrometer, PN_{AEM}) ermittelten. Dieser Zusammenhang ist in Formel 15 dargestellt. Das Referenzgerät wird dabei so gewählt, dass es die Partikel mit den hier betrachteten Größen vollständig erfasst.

$$ZE = \frac{PN_{CPC}}{PN_{AEM}} \quad \text{Formel 15}$$

Die Cut-Off-Kurve eines Gerätes wird bei seiner Kalibrierung über die Temperaturdifferenz zwischen Sättigungskammer und Kühler eingestellt. Als Kalibriereraerosole für CPC-Geräte werden (je nach Hersteller) Silber-, Kochsalz-, Poly- α -olefin- und Zuckeraerosole verwendet [84, 85]. Da der Aktivierungsprozess abhängig von der Oberfläche ist, kommt dabei dem Kalibriereraerosol eine entscheidende Bedeutung zu. Dies lässt sich beispielhaft über den Vergleich von zwei CPC-Geräten (CPC_1 und CPC_2), die mit unterschiedlichen Kalibriereraerosolen (KA_1 und KA_2) kalibriert wurden, erklären. Es wird angenommen, dass KA_1 in der Arbeitsflüssigkeit der Kondensationskernzähler löslich und KA_2 unlöslich ist. Zusätzlich wird ein weiteres Aerosol A_{test} , bestehend aus löslichen Partikeln, betrachtet. CPC_1 und CPC_2 haben laut Kalibrierzertifikat identische Cut-Off-Kurven. Wird nun experimentell die Zähleffizienz der beiden CPC-Geräte mit A_{test} ermittelt, so wird die ZE von CPC_1 mit dem Kalibrierzertifikat übereinstimmen und die ZE von CPC_2 höher sein. Nun soll mit beiden Geräten die PN von A_{test} bestimmt werden. A_{test} enthält Partikel in Größen, die in einem Bereich liegen, wo ZE mit D_p variiert. Die Folge ist, dass CPC_1 weniger Partikel detektieren wird als CPC_2 . Zusammengefasst bedeutet dies, dass die ermittelte Partikelanzahlkonzentration mit der Zusammensetzung des Aerosols (z.B. Abgas) und mit der Kalibrierung des CPC variieren kann. Dabei nimmt die Wahrscheinlichkeit, dass sich die Zähleffizienz mit der Partikeloberfläche ändert, zu, wenn die Temperaturdifferenz zwischen Sättigungskammer und Kühler verringert wird [79]. So ändert sich die ZE eines CPC mit einer Zähleffizienz von 50 % für 4-nm-Partikel in Abhängigkeit der Partikeloberfläche weniger als die eines CPC mit 50 % ZE für 23-nm-Partikel [86].

Gesetzgebung

Ein Kondensationskernzähler (23-nm-CPC), der für eine Quantifizierung fester Abgaspartikel verwendet wird, soll für Partikel mit einem D_P von 23 nm (± 1 nm) eine Zähleffizienz von 50 % (± 12 %) besitzen und Partikel mit einem Durchmesser von 41 nm (± 1 nm) zu mehr als 90 % detektieren können. Des Weiteren ist es erforderlich, dass der CPC über den Konzentrationsbereich zwischen 0 cm^{-3} und 10^4 cm^{-3} ein lineares Ansprechverhalten zeigt. Dabei soll die ermittelte Partikelanzahlkonzentration nicht mehr als 10 % von der gewählten Referenzmethode abweichen, beziehungsweise soll die über lineare Regression berechnete Steigung größer 0.97 sein. Der Kehrwert der Steigung wird als Korrekturfaktor (K-Faktor) mit der detektierten Partikelanzahlkonzentration multipliziert [87, 64, 71].

Für die Kalibrierung der 23-nm-CPCs ist nach R83/ R49 kein definiertes Aerosol festgelegt. Nach Marshall und Sandbach eignen sich Emery Oil und Propanbrennerruß für eine Kalibrierung dieser CPCs [88]. Verwenden die Hersteller von CPCs unterschiedliche Kalibriereraerosole, können sich Variationen im Ansprechverhalten der CPCs ergeben. Das kann in Unterschieden im Messergebnis (Partikelanzahl im Abgas) resultieren. Hinzu kommt, dass es zu einer Über- oder Unterschätzung der Partikelanzahlkonzentration kommen kann, wenn die Zähleffizienz des CPC für die untersuchten Partikel (z.B. Dieselabgaspartikel) nicht mit der des Kalibriereraerosols übereinstimmt. Dabei ist zu beachten, dass die Oberflächeneigenschaften von Dieselabgaspartikeln variieren können, je nachdem aus welcher Abgaskomponente sie bestehen. Das bedeutet, dass das Ansprechverhalten eines CPCs sich z.B. für Partikel der Nukleations- und Akkumulationsmode unterscheiden kann.

2.4.4 Abtrennung flüchtiger Abgasbestandteile

Wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, dient der VPR dazu flüchtige Abgaskomponenten (z.B. HC oder H_2SO_4), welche als Flüssigkeitströpfchen vorkommen oder auf festen Partikeln kondensiert sind, zu verdampfen und zu verhindern, dass es erneut zu einer Kondensation oder Nukleation kommt, bevor die festen Partikel quantifiziert wurden. Eine Rekondensation kann zum einen, wie im PM-Programm empfohlen (VPR_{ET}), durch Verdünnung mit Luft, als auch wie bei Thermodiffusionsabscheider und Catalytic Stripper durch Entfernung der flüchtigen Bestandteile aus dem Aerosolstrom realisiert werden. Im Folgenden werden die genannten Varianten des VPR genauer erläutert.

VPR nach dem PM-Programm (VPR_{ET})

Bei dem im PM-Programm vorgeschlagenen VPR_{ET} wird das Abgas als erstes in PND_1 heiß mindestens um den Faktor 1:10 verdünnt ($T \geq 150 \text{ °C}$). Danach passiert das verdünnte Abgas eine auf $300 \text{ °C} - 400 \text{ °C}$ beheizte Röhre (ET). In dieser werden Flüssigkeitströpfchen oder flüchtige Beschichtungen von Partikeln durch Verdampfung in die Gasphase überführt.

Anschließend erfolgt in PND₂ eine weitere (optionale) Verdünnung von 1:10 bis 1:15, um eine Rekondensation zu verhindern und das Abgas wieder auf Temperaturen ≤ 35 °C abzukühlen. Zusätzlich dient PND₂ dazu die Partikelanzahlkonzentration soweit abzusenken, dass sie unterhalb der mit dem 23-nm-CPC maximal quantifizierbaren ($N_{\max} = 10^4 \text{ cm}^{-3}$) liegt. Zur Verdünnung kommt jeweils trockene, partikelfreie Luft zum Einsatz [64, 71].

Thermodiffusionsabscheider

Eine weitere Möglichkeit einen VPR auszulegen ist ein Thermodiffusionsabscheider. Dieser besteht aus zwei Komponenten: einer Heiz- und einer Adsorptionseinheit. Im Thermodiffusionsabscheider wird das Aerosol zuerst erhitzt, um analog zur ET flüchtige Anteile zu verdampfen (Heizeinheit). Anschließend werden die verflüchtigten, nun gasförmigen Substanzen in der zweiten Einheit durch Adsorption aus dem Aerosolstrom entfernt und das Aerosol abgekühlt. Die Adsorptionseinheit besteht aus einer doppelwandigen Röhre. Durch den inneren Teil, der mit vielen kleinen Löchern versehen ist, wird das Aerosol geleitet. Die verdampften Substanzen diffundieren durch die Löcher in den mit Aktivkohle gefüllten Hohlraum zwischen den Röhren und werden dort adsorbiert. Ist die Kapazität der Aktivkohle erschöpft, ist es erforderlich, dass diese erneuert wird [72, 89].

Catalytic Stripper (CS)

Kittelson *et al.* beschreiben die Verwendung eines Catalytic Strippers für die Abtrennung flüchtiger Komponenten aus dem Abgas [90]. Der dort beschriebene CS besteht aus zwei aufeinander folgenden Einheiten, welche auf eine Temperatur von 300 °C erhitzt werden. Die erste Einheit entspricht einem Diesel-Oxidationskatalysator (DOC). Katalysiert durch Platin erfolgt hier eine Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu Kohlenstoffdioxid und Wasser [91]. Anschließend gelangt das Abgas in eine mit Bariumoxid beschichtete Keramikstruktur (*Sulfur-Trap*, S-Trap). Dort werden Schwefeloxide durch Reaktion mit Bariumoxid zu Bariumsulfat aus dem Abgas entfernt. Grund für die Verwendung der S-Trap ist, dass Schwefeloxide schon in geringen Konzentrationen zusammen mit Wasser Flüssigkeitströpfchen bilden können [28]. Um also die Bildung von nichtflüchtigen Partikeln nach Durchgang durch den CS zu verhindern, soll die Massenkonzentration an Schwefeloxiden und Kohlenwasserstoffen im Abgas reduziert werden. Damit das Abgas nach Verlassen des CS Raumtemperatur hat, wird das Aerosol zuletzt durch eine Kühlschleife geleitet.

Gesetzgebung

In R49/ R83 ist festgelegt, dass der VPR Vorrichtungen enthalten soll, die eine Verdampfung flüchtiger Partikel ermöglichen und eine Rekondensation dieser Komponenten (z.B. durch Reduktion der Konzentration flüchtiger Komponenten in der Gasphase) verhindern. Zusätzlich soll eine Verdünnung des Abgases möglich sein, um die Partikelanzahlkonzentration auf maximal

10^4 cm^{-3} zu reduzieren. Bevor ein VPR für die Abgasmessung verwendet werden darf, ist eine Validierung notwendig. Dazu muss die Penetration fester Partikel (PCRF, *Particle Concentration Reduction Factor*) durch den VPR sowie die Abtrennungseffizienz für flüchtige Partikel (VPRE, *Volatile Particle Removal Efficiency*) ermittelt werden [87, 64, 71].

Der PCRF beschreibt das Verhältnis der Partikelanzahlkonzentrationen vor (PN_{UP}) und nach (PN_{DOWN}) dem Durchgang durch den VPR bei verschiedenen Partikeldurchmessern D_p . Dabei beinhaltet der PCRF den Verdünnungsfaktor sowie durch Abscheidungsprozesse hervorgerufene Partikelverluste. Er wird wie in Formel 16 dargestellt berechnet. Als Partikelgrößen werden 30 nm, 50 nm und 100 nm verwendet.

$$\text{PCRF}(D_p) = \frac{\text{PN}_{\text{UP}}(D_p)}{\text{PN}_{\text{DOWN}}(D_p)} \quad \text{Formel 16}$$

Gesetzlich festgelegt ist das Verhältnis der PCRF der unterschiedlichen Partikelgrößen untereinander. Der PCRF für ein D_p von 30 nm darf maximal 30 % höher und 5 % niedriger sein als der PCRF für ein D_p von 100 nm. Für den PCRF von 50 nm gilt, dass er maximal 20 % höher und 5 % niedriger als der von 100 nm sein darf. Aus den einzelnen PCRFs wird der Mittelwert \bar{f}_r (siehe Formel 17) gebildet. Bei der Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration im Abgas wird die experimentell bestimmte Konzentration anschließend mit \bar{f}_r multipliziert und so die Partikelverluste im VPR berücksichtigt.

$$\bar{f}_r = \frac{\text{PCRF}(30\text{nm}) + \text{PCRF}(50\text{nm}) + \text{PCRF}(100\text{nm})}{3} \quad \text{Formel 17}$$

Die Abtrennungseffizienz (VPRE) beschreibt, wie vollständig der zu validierende VPR Tetrakontanpartikel (C_{40}) mit einem D_p von 30 nm entfernen kann. Dazu werden monodisperse Partikel mit einer Partikelanzahlkonzentration (PN_{UP}) größer 10^4 cm^{-3} durch den beheizten VPR geleitet und anschließend die Konzentration nach Durchgang durch den VPR (PN_{DOWN}) gemessen. Die Berechnung der Abtrennungseffizienz ist in Formel 18 dargestellt. Vorgegeben ist eine VPRE größer 99,0 %.

$$\text{VPRE} = \frac{\text{PN}_{\text{DOWN}}}{\text{PN}_{\text{UP}}} \cdot \text{PCRF}(30 \text{ nm}) \cdot 100 \quad \text{Formel 18}$$

Da in R83/ R49 nicht vorgeschrieben ist, nach welchem Funktionsprinzip der VPR funktionieren soll, kann zwischen Thermodiffusionsabscheider, CS und VPR_{ET} als Funktionsprinzip gewählt werden. Ebenfalls nicht festgelegt ist, welche Temperaturen und Verweilzeiten für den VPR gewählt werden sollen. Das Ergebnis der Validierung ist das einzige Kriterium, das entscheidet, ob ein VPR eingesetzt werden darf oder nicht. Bisher sind in der Literatur nur wenige Studien zu finden, die Rückschlüsse darauf zulassen, ob VPRs mit unterschiedlichen Temperaturen,

Funktionsprinzipien oder Dimensionen in Bezug auf ihren Einfluss auf die Partikelanzahlkonzentration vergleichbar sind [73, 92]. Sind die VPRs nicht vergleichbar, so kann die im Abgas desselben Autos festgestellte Partikelanzahl mit dem verwendeten VPR variieren.

2.5 Analytik von Bioaerosolpartikeln

Wie bei der Analytik von Dieselabgas-aerosolen darauf geachtet werden muss, ob flüchtige Bestandteile kondensieren und dabei die Partikelanzahl beeinflussen, ist es bei Bioaerosolen wichtig zu analysieren, welche Organismen sich im Aerosol befinden, ob von diesen eine Gesundheitsgefährdung ausgeht, und ob die Partikel lungengängig sind. Dabei ist die Information, ob ein Mikroorganismus im Aerosolpartikel lebend oder tot vorliegt, entscheidend, wenn beurteilt werden soll, ob eine Gefahr vom untersuchten Aerosol ausgeht oder nicht. Für eine Analyse von Bioaerosolen auf Zusammensetzung oder Zustand der Mikroorganismen können zum Beispiel Kultur, Fluoreszenz-in-situ-Hybridisierung, immunologische Verfahren, Polymerase-Kettenreaktion (PCR) oder oberflächenverstärkte Raman-Streuung angewendet werden [93-96]. Dabei ist für die hier genannten Analyseverfahren eine Sammlung und Abtrennung der Aerosolpartikel aus dem suspendierenden Gas erforderlich. Hierbei ist es essenziell, dass der Sammelvorgang so gestaltet wird, dass sich der Zustand der Organismen dabei nicht ändert. Andernfalls kann keine Aussage getroffen werden, ob zum Beispiel die Inaktivierung eines Virus schon im Aerosol oder erst beim Sammelvorgang erfolgte. Im Folgenden wird erläutert, welche Parameter das Überleben von Bakterien und Viren im Aerosol beeinflussen, und welche Sammelverfahren zur Verfügung stehen.

2.5.1 Überleben von Mikroorganismen in Aerosolphase

Als Überleben wird bei Bakterien oder Viren die Fähigkeit zur Vermehrung gesehen [97]. Werden diese Organismen isoliert oder innerhalb eines Partikels in die Gasphase gebracht, so stirbt ein Teil der Bakterien während dem Aufenthalt in der Gasphase. Als Grund für den Tod der Organismen werden Austrocknung sowie Reaktionen der Oberflächenproteine mit Komponenten der Gasphase (z.B. Sauerstoff, Kohlenstoffmonoxid) genannt [98-101]. Ein entscheidender Faktor ist dabei der Organismus selbst. Im Allgemeinen sind zum Beispiel gramnegative Bakterien wie Legionellen oder *E. coli* empfindlicher als grampositive [102, 103, 42]. Hinzu kommt, dass Bakterien mit einer niedrigen Stoffwechselaktivität länger in der Gasphase überleben, als solche mit hohem Umsatz [103]. Um Bakterien mit unterschiedlicher Stoffwechselaktivität zu züchten, werden meist verschiedene Wachstumsmedien verwendet [104]. Für die gramnegativen Bakterien *Serratia marcescens*, *Klebsiella planticola* und *Cytophaga allerginae* wurde festgestellt, dass die Vernebelung sie in einen Zustand versetzte, in dem sie zwar lebend aber nicht kultivierbar (VBNC) waren [105]. Von Hambleton *et al.* wurde gezeigt, dass ein *Legionella pneumophila* Stamm besser in der Gasphase überlebte, wenn die Stoffwechselaktivität gering war [104]. Dabei muss beachtet werden, dass der Nachweis des Überlebens in diesem Fall mittels Kultur erfolgte. Da Legionellen zu den gramnegativen Bakterien zählen und diese Organismen im VBNC-Status vorliegen können, könnte auch hier ein Übergang in die

Aerosolphase die Bakterien in einen solchen Zustand versetzten. Die Folge ist, dass die Anzahl lebender Bakterien mittels Kultur unterschätzt wird [105, 106].

Ob ein Organismus nach dem Aufenthalt in der Gasphase kultivierbar ist, im VBNC-Status vorliegt oder nicht überlebt hat, hängt von den Umgebungsparametern ab [105]. Berichtet wird vom Einfluss von Temperatur, relativer Luftfeuchte (RH) sowie der Zusammensetzung der Gasphase [97, 103, 12]. Bei Betrachtung von *E. coli* wurde herausgefunden, dass eine höhere relative Luftfeuchte zu weniger überlebenden Bakterien führt [97]. Dabei wird eine relative Luftfeuchte von etwa 80 % als besonders ungünstig angesehen [107]. Für *L. pneumophila* ergab sich, dass am meisten Bakterien kultiviert werden konnten, wenn das Aerosol für 2 h bei einer RH von 65 % aufbewahrt wurde. Etwas schlechter waren die Kultivierungsmöglichkeiten bei 90 %. Am wenigsten lebende Bakterien konnten bei 30 % detektiert werden [104]. Generell wird der Einfluss der Temperatur als eher gering eingeschätzt [97].

2.5.2 Sammlung und Detektion von Bakterien und Viren

Ein Sammler für Bioaerosolpartikel sollte idealerweise 100 % Sammeleffizienz besitzen (physikalische Sammeleffizienz), die Anzahl an Partikeln pro Volumeneinheit bestimmen, dabei die Kultivierbarkeit erhalten (Unterscheidung lebend/ tot) und Auskunft über die Partikelgröße geben [108]. Dabei entscheiden nicht nur die physikalischen Parameter wie Volumenstrom darüber, ob ein Organismus kultivierbar bleibt, sondern auch wie empfindlich die Spezies ist [109].

In der Literatur werden Sammelmethode für Bioaerosolpartikel wie Impaktoren, Impinger und Zyklonsammler beschrieben, die auf dem Prinzip der Trägheit beruhen. Hinzu kommen Filter und Methoden die Partikel über die Gravitationskraft sammeln [13, 14]. Bei allen genannten Sammelmethode werden Abscheidemechanismen verwendet, die in Abschnitt 2.3 ausgeführt wurden. Im Folgenden werden die Prinzipien der Methoden beschrieben und ihre Vor- und Nachteile erläutert.

Impaktor

In einem Impaktor werden Partikel mittels einer Düse auf eine Platte beschleunigt, die sich in einem definierten Abstand senkrecht zur Düse befindet. Über Verringerung des Durchmessers der Düse kann die Geschwindigkeit des Aerosols erhöht werden. Bei geringen Geschwindigkeiten des Aerosols werden nur große Partikel gesammelt. Durch die Variation der Düse und die Beschleunigung des Aerosols werden zusätzlich zu den großen Partikeln auch kleine Partikel gesammelt. In einem Kaskadenimpaktor sind mehrere Stufen mit unterschiedlich großen Düsendurchmessern nebeneinander oder übereinander angeordnet. So können zuerst die großen Partikel bei langsamer Flussgeschwindigkeit und anschließend schrittweise kleinere Partikel abgeschieden werden [44]. Im Bereich der Bioaerosole werden die Platten zur

Partikelabscheidung häufig mit Agar-Nährmedium beschichtet und es kann sofort nach dem Sammelvorgang die Inkubation und anschließende Bestimmung der koloniebildenden Einheiten erfolgen [108]. Für Viren kann ein Nachweis mittels Plaque-Assay erfolgen [12]. So ist eine gröÙenselektive Bestimmung der lebenden, fortpflanzungsfähigen Organismen möglich. Nachteilig ist, dass Scherkräfte und Austrocknung zu einer Inaktivierung von Viren und Bakterien führen können [12, 14]. Dabei kann der Anteil der überlebenden Organismen je Impaktorstufe variieren, da sich die Geschwindigkeit unterscheidet [108]. In Bezug auf die Austrocknung können mit Mineralöl beschichtete Agar-Platten Abhilfe schaffen [110]. Ein Beispiel für einen Kaskadenimpaktor ist der NGI (Next Generation Pharmaceutical Impactor, Copley Scientific) mit einer physikalischen Sammeleffizienz von 50 % für Partikel im Bereich von 700 nm [111].

Zyklonsammler

Ein Zyklonsammler besteht zumeist aus einem kegelförmigen Sammelgefäß, das einen Einlass für das Aerosol in tangentialer Position besitzt. Durch den Einlass wird das Aerosol in das Sammelgefäß geleitet und beginnt sich, ausgelöst durch die Form des Sammelbehälters, in einer spiralförmigen Bewegung vom Einlass in Richtung des spitzen Bodens des Behälters zu bewegen (siehe Abbildung 5). Unten angekommen, kehrt sich die Fließrichtung um und das Aerosol verlässt den Sammler über eine Öffnung, die zentrisch über der breiten Seite des konischen Behälters angebracht ist. Partikel, die in der Gasphase suspendiert sind, werden aufgrund der Spiralbewegung über Zentrifugalkräfte an der Wand des Behälters abgeschieden und so von der Gasphase abgetrennt. Dabei hängt die Sammeleffizienz des Zyklonsammlers vom Volumenstrom des Aerosols sowie der Partikelgröße und -dichte ab. Für eine Vorhersage der Sammeleffizienz ist die Partikelmassengrößenverteilung des Aerosols entscheidend. Je größer der mittlere Partikeldurchmesser desto effizienter werden Partikel abgeschieden. Ist die Trägheit eines Partikels nicht ausreichend, so wird er mit der Gasphase über den Auslass aus dem Sammelgefäß geführt [112].

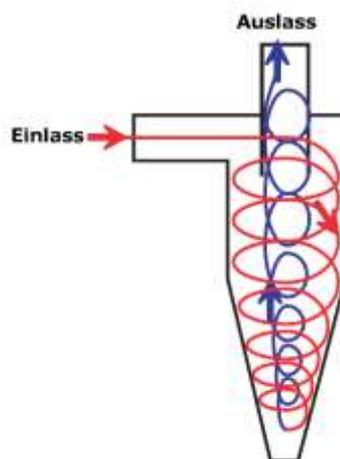


Abbildung 5: Schematische Darstellung eines Zyklonsammlers (überarbeitet nach [12])

Zur Abscheidung von Bioaerosolen werden Zyklonsammler verwendet, deren Sammelgefäß mit Flüssigkeit gefüllt ist. Bei der rotierenden Bewegung der Aerosolphase bildet sich ein dünner Flüssigkeitsfilm an der Wand des Gefäßes aus. Das hat den Vorteil das Mikroorganismen direkt nach dem Sammelvorgang in der flüssigen Phase analysiert werden können [114]. Des Weiteren ist der Anteil an Mikroorganismen, die den Sammelvorgang überleben, größer, da die Flüssigkeit das Austrocknen verhindert. Im Sammler auftretende Scherkräfte bewirken, dass ein Anteil der Organismen den Sammelvorgang nicht überlebt. Ein gängiger Zyklonsammler ist zum Beispiel der Coriolis μ (Bertin Technologies, Frankreich) [14]. Eine ausführliche Beschreibung des Coriolis μ findet sich in Abschnitt 3.3.4.

Impinger

Ähnlich wie ein Impaktor funktioniert auch ein Impinger. Auch hier wird das Aerosol geradlinig über eine Düse in Richtung einer Oberfläche beschleunigt. Ein wichtiger Unterschied ist aber, dass hier Partikel in einer Sammelflüssigkeit abgeschieden werden. Die Düse kann sich in der Flüssigkeit (z.B. All-glas Impinger) oder oberhalb der Flüssigkeit (z.B. AGI-30) befinden. Dabei fungiert der Boden des Behälters beziehungsweise die Flüssigkeit als Oberfläche für die Impaktion [13]. In Abbildung 6 ist ein AGI-30 schematisch dargestellt.

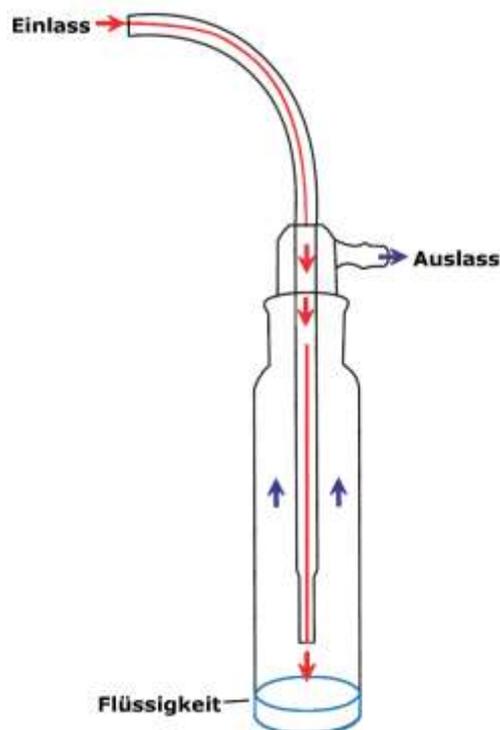


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines Impingers (AGI-30, überarbeitet nach [12])

All-glas Impinger sowie AGI-30 bestehen nur aus einer Stufe und ermöglichen keine Größenselektion. Aufgrund der vorhandenen Sammelflüssigkeit kommt es hier nicht zu einer Austrocknung der Organismen und die Sammelflüssigkeit kann vielfältig für die Detektion mittels

Kultur, immunologischen oder DNA-basierten Methoden verwendet werden. Aufgrund der Beschleunigung und Impaktion der Partikel kann es auch hier zu einer Abtötung der Mikroorganismen kommen [14]. Der AGI-30 hat für Partikel mit einem Durchmesser von 0,5 μm eine physikalische Sammeleffizienz von 70 % [13]. Nach Verreault *et al.* sind Impinger die Methode, mit der es gelingt einen großen Teil von Viren aus der Aerosolphase zu sammeln, ohne dass es zu einer Inaktivierung kommt [12].

Filter

Zur Sammlung von Bioaerosolpartikeln kommen Filter aus Fasern oder einer Membran zur Anwendung [14]. Anschließend kann eine Bestimmung mittels Kultur erfolgen, indem der Filter auf einem Nährmedium platziert wird. Des Weiteren können die Aerosolpartikel in eine Flüssigkeit überführt werden und mittels immunologischen oder DNA-basierten Methoden nachgewiesen werden. Für die Verwendung eines Filters spricht, dass er eine Sammeleffizienz von bis zu 100 % besitzen kann [109]. Dennoch kommt es beim Sammelvorgang zur Beschädigung der Organismen aufgrund von Scherkräften und Austrocknung [13, 14]. Bei einer Verwendung von Gelatine-Filtern kann der Austrocknung vorgebeugt werden. Dennoch ist die physikalische Belastung zum Beispiel für *E. coli* bei einer Sammlung auf Gelatine-Filtern so hoch, dass keine kultivierbaren Bakterien auf dem Filter gefunden werden konnten [109].

Sammeln durch Gravitationskraft

Neben den genannten Methoden, bei welchen aktiv Probevolumen angesogen wird, gibt es die Möglichkeit des passiven Sammelns. Untersucht wird die Partikelkonzentration auf Oberflächen oder Agar-Platten, die sich in dem zu untersuchenden Volumen befinden. Die Abscheidung der Partikel erfolgt über die Gravitationskraft und ist abhängig von der Partikelgröße, -form, -dichte und von Luftbewegungen [115]. Betrachtet man nur die Gravitationskraft, so ergeben sich beispielsweise für sphärische Partikel mit einer Dichte von 1 g/mL Sinkgeschwindigkeiten zwischen 0,1 m/h (1 μm) und 11 m/h (10 μm) [115]. Das bedeutet, dass je nach Expositionszeit Partikel mit variierender Größe und Anzahl gesammelt werden. Hinzu kommt, dass die ermittelte Konzentration von der Größe der untersuchten Oberfläche und vom Probenahmeort abhängt [14]. Zu beachten ist, dass bei dieser Sammelmethode unbekannt ist, aus welchem Volumen die Partikel stammen. Ob eine quantitative Bestimmung der Konzentration an Organismen in der Gasphase mittels dieses Sammelverfahrens möglich ist wird in der Literatur diskutiert [116, 115, 14]. Als positiv kann der Fakt gewertet werden, dass die Organismen bei dieser Methode keinen mechanischen Belastungen ausgesetzt sind und so der Anteil der kultivierbaren Organismen hoch sein sollte. Angewendet wird das Verfahren zum Beispiel, wenn die mikrobiologische Belastung in Operationssälen untersucht werden soll. Hier ist es essenziell zu wissen, welche und wie viele Organismen sich auf einer Wunde abscheiden könnten [115, 117].

2.5.3 Biosicherheitskammern

Bei der Analyse von Substanzen biologischer Herkunft ist darauf zu achten, dass es bei Sammlung und Detektion nicht zu Infektionen kommt. Dazu sind Sicherheitsvorkehrungen erforderlich. Diese richten sich nach der Art des biologischen Arbeitsstoffes (Biostoff), mit dem zum Beispiel in einem mikrobiologischen Labor gearbeitet wird [118]. Es erfolgt eine Einteilung in Risikogruppen (RKG). So gilt beispielsweise für *Legionella pneumophila* Risikogruppe 2 und für einige *E. coli* (z.B. *Escherichia coli*, Migula 1895, Castellani and Chalmers 1919, DSM Nr. 423) Risikogruppe 1 [119, 120]. Nach den Leitlinien zu Tätigkeiten mit Biostoffen ist, sobald es bei Tätigkeiten mit RKG-2-Organismen zur Aerosolbildung kommt, die Verwendung einer biologischen Sicherheitswerkbank verbindlich [121]. So können im Labor befindliche Personen physikalisch von gesundheitsgefährdenden Aerosolen getrennt werden. Dabei eignet sich eine Sicherheitswerkbank mit der Schutzstufe II für RKG-2-Organismen [121]. Die Sicherheitswerkbank besitzt eine Öffnung an der Vorderseite durch die Arbeiten ausgeführt werden können. Die Luft innerhalb der Sicherheitswerkbank wird so geführt, dass Mikroorganismen daran gehindert werden in die Laborluft zu gelangen [122]. Vom europäischen Komitee für Normung gibt es Vorschläge wie das Rückhaltevermögen überprüft werden soll [123]. Es werden Sporen eines Bakteriums mit einer Ausgangskonzentration von 10^9 Sporen/mL innerhalb der Sicherheitswerkbank vernebelt und außerhalb der Kammer mittels Impaktoren und Impingern gesammelt. Dabei sind Position und Anzahl der Sammelgeräte genau definiert. Werden bei dem Test insgesamt weniger als 10 KBE (koloniebildende Einheiten) detektiert, so kann die Sicherheitswerkbank verwendet werden [123].

Bei Schutzstufe III wird ein vollständig geschlossenes Gehäuse verwendet, in dem Arbeiten über Öffnungen, die mit Handschuhen ausgestattet sind, durchgeführt werden können [122]. Dabei wird in der Sicherheitswerkbank ein Unterdruck, negativ zur Laboratmosphäre erzeugt. Nach Empfehlungen der World Health Organisation (WHO) sollte ein Unterdruck von etwa 1 mbar an der Kammer anliegen [122]. Das europäische Komitee für Normung schlägt 2 mbar vor [123]. Beide Vorschläge beinhalten ein Warnsystem, das akustisch sowie optisch darauf aufmerksam macht, wenn der Druck über- oder unterschritten wird. Bei Schutzstufe III wird nach EN 12469 ein Test auf Leckagen mittels Überdruck empfohlen [123]. So soll die Kammer bei einem Überdruck von 5 mbar innerhalb 30 min weniger als 10 % relativ zum Ausgangsdruck verlieren. Unabhängig von der Schutzstufe darf kontaminierte Abluft nicht in den Arbeitsbereich abgegeben werden [118]. Soll die Abluft in die Laboratmosphäre abgegeben werden, ist eine Filterung der Abluft notwendig. Nach EN 12469 sollte dies über einen doppelten HEPA-Filter erfolgen [123]. Generell sind beim Arbeiten mit RKG-2-Organismen Desinfektions- und Inaktivierungsverfahren festzulegen [121]. Vom Robert Koch-Institut wurde eine Liste mit geprüften Desinfektionsmitteln und -verfahren herausgegeben [124]. Unterteilt wird dabei nach thermischen und chemischen Verfahren, sowie nach dem mikrobiologischen Wirkungsspektrum. Für vegetative Bakterien

eignen sich zur Oberflächendekontamination zum Beispiel Alkohole oder Phenole [122, 124]. Ist die Wischdesinfektion nicht ausreichend, so wird eine Raumdesinfektion vorgeschlagen. Dabei wird das kontaminierte Volumen mittels eines gasförmigen Desinfektionsmittels begast, um so auch schlecht zugängliche Stellen zu erreichen. Vom Robert Koch-Institut werden Formaldehyd oder Wasserstoffperoxid vorgeschlagen [124]. Des Weiteren wird in der Literatur von einer Anwendung von Peroxyessigsäure berichtet [125]. Für alle drei Substanzen wird empfohlen, physikalische Parameter wie die relative Luftfeuchte bei der Begasung zu kontrollieren und definierte Konzentrationen des Wirkstoffes in der Gasphase einzustellen [126, 125, 124].

3. Experimenteller Teil

3.1 Erzeugung von Modellaerosolen

Für Experimente, die dazu dienen können, Partikelzähler zu charakterisieren, Bioaerosolkammern auf Leckagen zu überprüfen oder einen Mechanismus zur Partikelabscheidung systematisch zu untersuchen, werden Aerosole mit definierten Eigenschaften benötigt. Je nach Anwendung kann dabei die Größe, Oberfläche oder chemische Zusammensetzung der Partikel entscheidend sein. Sollen beispielsweise Dieselabgaspartikel mittels Kondensationskernzähler und VPR quantifiziert werden, so wird ein Aerosol benötigt, das eine ähnliche Größe, Benetzbarkeit und Flüchtigkeit wie die Dieselabgaspartikel besitzt (siehe Abschnitte 3.5, 3.6, 4.2 und 4.3). Da Dieselabgas aus einer Vielzahl von Komponenten besteht (siehe Abschnitt 2.1.1), wurden unterschiedliche Modellaerosole (Kohlenwasserstoff- und Rußpartikel) verwendet, die jeweils gewünschte charakteristische Eigenschaften des Abgasaerosols besitzen. Im Folgenden werden der Graphitfunkengenerator und der Propanbrenner als zwei Beispiele für die Herstellung von Rußaerosolen genauer erläutert. Die Herstellung von Kohlenwasserstoffaerosolen erfolgte mittels eines Generators nach dem von Sinclair und La Mer entwickelten Prinzip (siehe Abschnitt 3.1.3). Im Anschluss werden der pneumatische Zerstäuber und der Duschkopf als zwei weitere Aerosolgeneratoren erläutert. Sie finden Anwendung bei der Sammlung von Partikeln mittels Diffusiophorese (siehe Abschnitte 3.4 und 4.1) und bei der Erzeugung von Duschaerosolen (siehe Abschnitte 3.7 und 4.4).

3.1.1 Graphitfunkengenerator

Eine Möglichkeit, um ein Modellaerosol, das Rußpartikel enthält, herzustellen, ist ein Graphitfunkengenerator. Er besteht im Wesentlichen aus einer von einem inerten Gas durchströmten Kunststoffkammer, in der zwei zylinderförmige Graphitelektroden gegenüberliegend angeordnet sind (siehe Abbildung 7). Durch Anlegen von Hochspannung kommt es zum Funkenschlag zwischen den beiden Elektroden, die Elektroden werden lokal erhitzt und Elektrodenmaterial verdampft. Um eine konstante Entladungsfrequenz zu erhalten, ist es wichtig, dass der Abstand zwischen den Elektroden konstant ist. Da sich dieser durch die Verdampfung des Elektrodenmaterials vergrößert, wird er mittels eines Getriebemotors nachgeregelt und so konstant gehalten. Das durch den Funkenüberschlag verdampfte Material wird mittels des inerten Gases aus der Kammer gespült und bildet durch Kondensation und Koagulation sphärische Primärpartikel mit Durchmessern von etwa 5 nm. Diese Partikel lagern sich zu kettenartigen Agglomeraten mit Größen zwischen 50 nm und 200 nm zusammen [127].

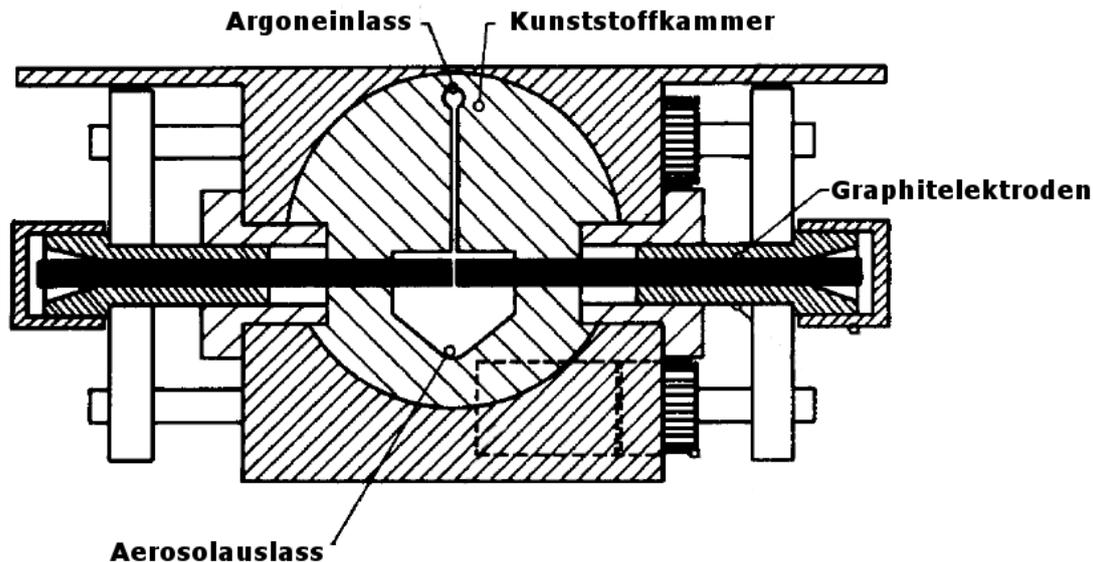


Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines GFG 1000 (überarbeitet nach [127]).

Direkt am Ausgang der Kunststoffkammer, in der die Partikel generiert werden, kann das Aerosol mit Luft gemischt werden. Bei einer Erhöhung des Volumenstromes des inerten Gases oder bei Zumischung von Luft zum Aerosol verschiebt sich die Partikelgrößenverteilung zu kleineren Größen [128, 127]. Über die Stromstärke lässt sich die Entladungsfrequenz einstellen. Bei einer höheren Entladungsfrequenz entsteht eine größere Partikelanzahl mit größeren Durchmessern [129].

Kommerziell erhältlich sind Graphitfunkengeneratoren, in denen Argon (GFG 1000, Palas) oder Stickstoff (DNP 3000, Palas) als inertes Gas für die Aerosolgeneration verwendet wird. Abhängig von dem gewählten Gas ergeben sich für die beiden Geräte unterschiedliche Elektrodenabstände und Entladungsspannungen. Die Entladungsspannung ist bei gleichem Abstand zwischen den Elektroden für Stickstoff im Vergleich zu Argon höher. Daraus resultiert auch ein höherer Massenausstrag bei dem mit Stickstoff betriebenen Generator [129].

3.1.2 Verbrennung von Propan

Neben der Funkenentladung ist die Verbrennung von Propan oder Ethylen eine weitere oft verwendete Methode, um Rußaerosole im Modell herzustellen. Anhand dieser Aerosole kann beispielsweise der Mechanismus der Entstehung von Partikeln aus gasförmigen Verbrennungsprodukten oder der Einfluss von Eisen-Salzen auf die thermochemischen Eigenschaften von Ruß untersucht werden [130, 131]. Ein kommerziell erhältlicher Aerosolgenerator, der auf der Verbrennung von Propan beruht, ist der Mini-CAST von Jing Ltd. Der Aufbau des Mini-CAST ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt. Um eine Flamme zu erzeugen, werden Luft (Air_{O_x}) und Propan in zwei koaxialen Röhren zusammengeführt und das Gemisch entzündet. Die Strömung ist dabei laminar und die Vermischung der beiden Gase erfolgt

über Diffusion. Orthogonal zur Flamme wird ein Stickstoffstrom ($N_{2,Quench}$) geleitet, der zu einer raschen Abkühlung der Flamme führt und so zu einer vermehrten Rußbildung beiträgt [132, 133]. Je nach Verhältnis von Air_{Ox} und Propan, entsteht eine „fette“ (Brennstoffüberschuss, Propan) oder „magere“ Flamme (Überschuss an Oxidationsmittel, Air_{Ox}). Bei Brennstoffüberschuss enthält das Aerosol einen hohen Anteil an hydrophoben flüchtigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK). Wird der Sauerstoffanteil erhöht, so steigt die Flammentemperatur, das Verbrennungsaerosol enthält weniger flüchtige Komponenten und es entsteht eine kleinere Anzahl Partikel mit größeren Durchmessern. Die nun entstehenden flüchtigen PAK sind hydrophiler als die, die in einer fetten Flamme entstehen [133]. Bei Abkühlung des Abgases kondensieren flüchtige Komponenten auf den Partikeln und es bilden sich je nach Aerosolzusammensetzung Partikel mit hydrophilen oder hydrophoben Beschichtungen [134].

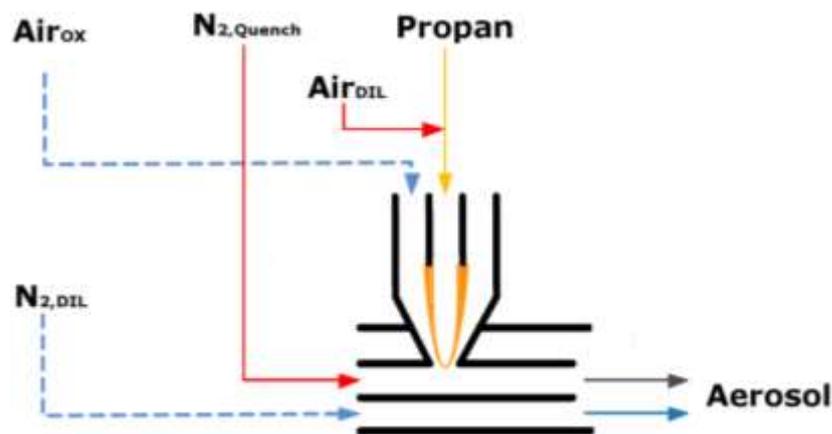


Abbildung 8: Schematischer Aufbau des Mini-CAST (überarbeitet nach [132]).

Über das Verhältnis von Propan/ Luft wird demnach die Partikelgrößenverteilung sowie die Zusammensetzung der Aerosolpartikel beeinflusst. Eine weitere Möglichkeit Einfluss auf die Partikelgröße zu nehmen ist eine Verdünnung des Propans mittels Stickstoff ($N_{2,DIL}$), oder eine Verdünnung des Abgases mit Luft (Air_{DIL}) unmittelbar nach der Entstehung der Aerosolpartikel (siehe Abbildung 8). In beiden Fällen führt ein Zusatz von N_2 oder Luft zu einer vermehrten Bildung kleinerer Partikel [132, 133].

In dieser Arbeit wurde ein Propanbrenner der Firma AVL List GmbH (APG, *AVL Particle Generator*) verwendet. Der in diesem Gerät integrierte Brenner ist baugleich zu dem im Mini-CAST verwendeten. Zusätzlich dazu ist ein VPR, der nach dem im PM-Programm empfohlenen Prinzip funktioniert, in das Gerät integriert.

3.1.3 Aerosolgenerator nach Sinclair und La Mer

Zur Herstellung von Kochsalz- und Kohlenwasserstoffaerosolen wurde ein Generator verwendet, in dem durch Verdampfung und anschließende homogene Nukleation Partikel hergestellt werden. Dazu wird das Material, aus dem die Aerosolpartikel bestehen sollen, beispielsweise in ein Porzellanschiffchen gefüllt und in einem Rohrofen erhitzt. Durch die hohe Temperatur wird das Material verdampft. Der Dampf wird mittels eines inerten Gases, das durch den Rohrofen geleitet wird, aus dem Ofen heraus transportiert und abgekühlt. Auf diese Weise kommt es zu einer Übersättigung und nachfolgend zu einer homogenen Nukleation und Partikelbildung [135]. Dieses Verfahren zur Herstellung von Aerosolpartikeln wurde erstmals 1949 von David Sinclair und Viktor La Mer beschrieben [136]. Hier erfolgte mittels dieses Verfahrens eine Herstellung beschichteter Partikel. Dabei werden zuerst Partikel durch Funkenüberschlag generiert und im Anschluss durch einen mit Dampf gefüllten Behälter geleitet. Es erfolgt eine Mischung von Aerosolpartikeln und Dampf. Nachfolgend wird die Mischung abgekühlt und so eine Adsorption und je nach Übersättigung auch Kondensation der dampfförmigen Flüssigkeit auf den Aerosolpartikeln herbeigeführt. Auf diese Weise gelang es La Mer und Sinclair monodisperse beschichtete Partikel zu erzeugen. Die so beschichteten Partikel können zum Beispiel dazu genutzt werden, um zu analysieren, wie sich das Ansprechverhalten von Kondensationskernzählern ändert, wenn Partikel mit und ohne Beschichtung detektiert werden [82, 137, 138].

3.1.4 Pneumatischer Zerstäuber

Ein Zerstäuber erzeugt aus einer Flüssigkeit ein Spray. Das Spray entsteht, indem ein Flüssigkeitsstrahl abbricht und sich kleine Tröpfchen bilden. Bei einem pneumatischen Zerstäuber wird der Abbruch des Strahls hervorgerufen, indem die Flüssigkeit mit Druckluft gemischt wird. Dadurch wird die Flüssigkeit beschleunigt und es kommt zu einer Verbreiterung des Flüssigkeitsstrahls, die letztendlich dazu führt, dass der Strahl sich in Tröpfchen aufteilt [19]. Eine Möglichkeit für die Auslegung eines pneumatischen Zerstäubers ist ein Collision-Zerstäuber. Diese Zerstäubervariante besteht aus einem Flüssigkeitsreservoir, einer Prallfläche sowie zwei orthogonal angeordnete Kapillarröhrchen (siehe Abbildung 9). Durch Röhre-A wird Durchluft (Einlass Druckluft) mit einer hohen Flussgeschwindigkeit geleitet. Dadurch kommt es aufgrund des Bernoulli'schen Effekts am Ausgang von Röhre-A zu einem Druckabfall, der dazu führt, dass über Röhre-B Flüssigkeit aus dem Reservoir angesogen (Einlass Flüssigkeit) wird [139]. An dem Punkt, an dem die zwei Kapillaren enden, kommt es zu einer Flüssigkeit-Druckluft-Mischung und der Ausbildung eines Sprays. Die Druckluft verlässt den Behälter des Zerstäubers am Ausgang (Aerosol Auslass) und führt feine Tröpfchen mit sich. Tröpfchen, deren Trägheit zu groß ist, um dem Druckluftstrom zu folgen, treffen auf die Prallfläche. Dadurch zerplatzen diese Tröpfchen

und bilden kleinere Tröpfchen, die mit der Druckluft aus dem Behälter geleitet werden. Auf der Prallwand verbleibende Flüssigkeit fließt zurück ins Reservoir [140].

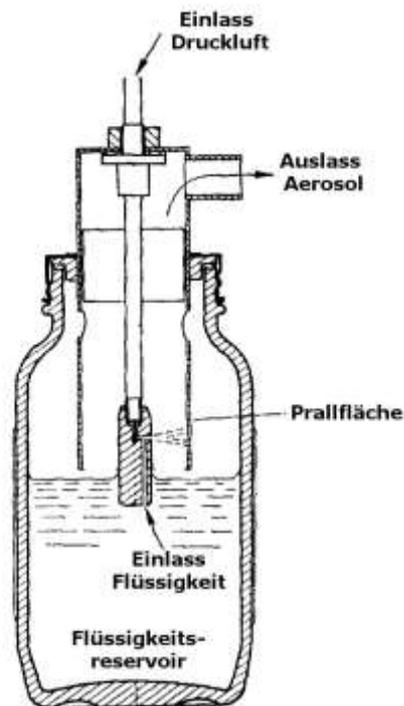


Abbildung 9: Aufbau eines Collision-Zerstäubers (überarbeitet nach [139]).

3.1.5 Duschkopf als Aerosolgenerator

In Personenduschen werden Hand- oder Kopfbrausen mit unterschiedlichen Strahlarten und Durchflussmengen verwendet. In der Regel werden beim Duschen 5 L/min bis 10 L/min verbraucht [141, 46]. Dabei wird Leitungswasser mit 33 °C bis 43 °C und dem in der Hausleitung vorliegenden Druck über die im Duschkopf befindlichen Düsen geleitet [142]. So entsteht ein Strahl, der anschließend in viele kleine Tröpfchen zerfällt. Abhängig von der Flussrate des Wassers sowie der Größe des Tropfens fällt dieser mit einer bestimmten Geschwindigkeit zu Boden [143]. Während dieser Aufenthaltszeit in der Gasphase wird die Tröpfchengröße durch Verdampfung reduziert. Für Tropfen mit Durchmessern kleiner 300 µm hängt die Größenreduktion vom Temperaturunterschied von Luft und Wasser, der relativen Luftfeuchte sowie dem Tropfendurchmesser ab [144]. Treffen die gebildeten Tropfen auf eine Oberfläche, so zerplatzen sie und bilden kleinere Tröpfchen. Kommt es zur vollständigen Verdampfung der Tropfen, entstehen Partikel aus Mineralien und Mikroorganismen, die zuvor im Wasser gelöst oder suspendiert waren (siehe Abbildung 10). Dabei wird die Partikelgrößenverteilung durch die Konzentration der im Wasser enthaltenen Salze beeinflusst [40]. Die Partikelkonzentration in der Dusche variiert mit der Salzkonzentration im Wasser, der Wasserflussrate sowie der Luftwechselzahl. Hinzu kommt, dass eine Person oder eine Puppe in der Dusche zur vermehrten

Partikelbildung beitragen [40]. Im Allgemeinen wird in der Literatur berichtet, dass die beim Duschvorgang produzierten Partikel lungengängig sind und so enthaltene Salze oder Mikroorganismen in die Lunge transportiert werden können [39, 46, 35].

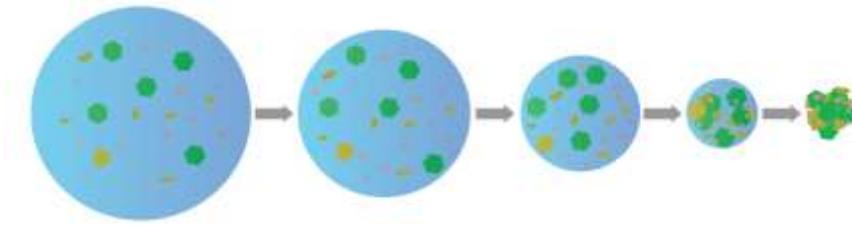


Abbildung 10: Verdampfung eines Aerosolpartikels, bestehend aus Wasser, Salzen und Biomaterial [12].

3.2 Konditionierung eines Aerosols

Werden Modellaerosole mit bestimmten charakteristischen Eigenschaften für Laborversuche benötigt, so können die Aerosole meist nicht sofort nach ihrer Herstellung eingesetzt werden und es müssen weitere Bearbeitungsschritte erfolgen, bevor das Aerosol angewendet werden kann. Dazu gehört die Selektion von Partikelgrößen aus einem polydispersen Aerosol sowie die Entfernung von Ladungen von der Partikeloberfläche.

3.2.1 Größenselektion mittels differentiellem Mobilitätsanalysator

Zur Isolation einzelner Partikelgrößen (monodisperses Aerosol) aus einem polydispersen Aerosol kann ein differentieller Mobilitätsanalysator (DMA) verwendet werden. Mittels DMA werden die Partikel anhand ihres Verhaltens im elektrischen Feld aufgetrennt und eine Partikelgröße mit gewünschtem Elektromobilitätswert selektiert. Ein DMA besteht aus zwei zylindrischen Elektroden, die konzentrisch angeordnet sind (siehe Abbildung 11). Zwischen den Elektroden besteht ein Ringspalt. An die innere Elektrode (Stabelektrode) wird eine Spannung bis zu 10 kV angelegt. Die äußere Elektrode wird geerdet, sodass ein elektrisches Feld erzeugt wird.

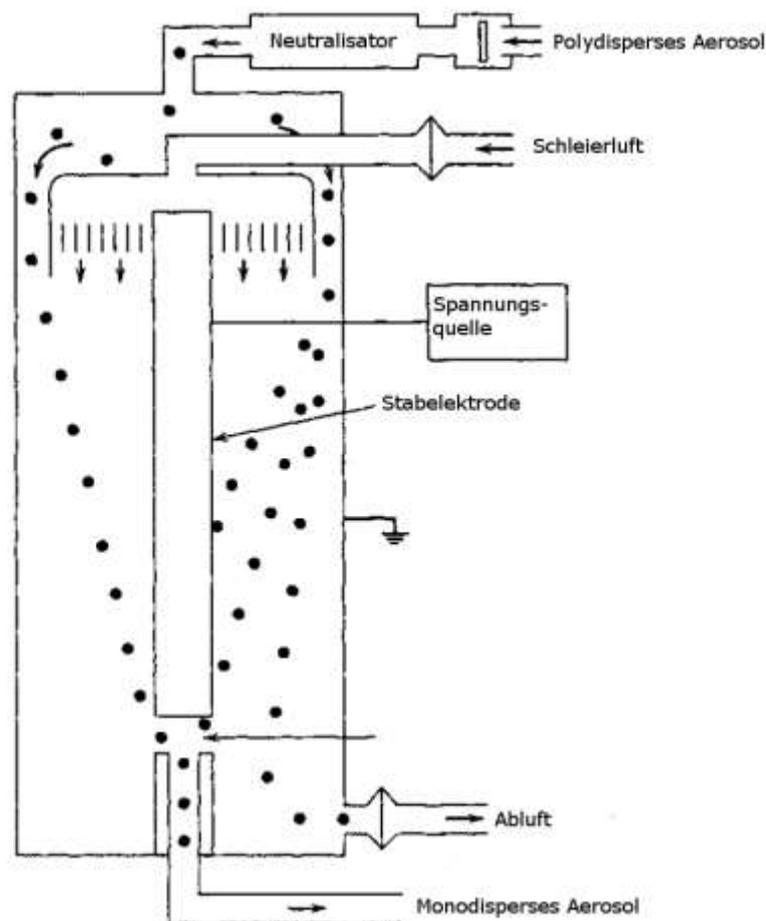


Abbildung 11: Schematische Darstellung eines DMA (überarbeitet nach [19]).

Zur Größenselektion wird polydisperses Aerosol von oben in den Ringspalt zwischen den Elektroden geleitet. Sobald sich geladene Partikel im elektrischen Feld befinden, werden sie abhängig von ihrer Ladung und Größe unterschiedlich stark von der Stabelektrode angezogen oder abgestoßen und bewegen sich vertikal zur Strömungsrichtung des Trägergases. Mittig am unteren Ende des DMA befindet sich ein Auslass, durch den nur Partikel mit einem definierten Elektromobilitätsdurchmesser den DMA verlassen können. Durch Wahl der Spannung an der Stabelektrode können Partikel mit unterschiedlichen Elektromobilitätsdurchmessern isoliert werden. Die restlichen Partikel, die im polydispersen Aerosol enthalten sind, werden auf der Stabelektrode abgeschieden oder verlassen das Gerät suspendiert in der Abluft. Um zu verhindern, dass Partikel unmittelbar nach Eintreffen im elektrischen Feld auf der Stabelektrode abgeschieden werden, wird sie von einem partikelfreien Luftfluss (Schleierluft) umströmt. Dabei sind laminare Strömungsbedingungen im DMA entscheidend, da es bei Turbulenzen zu einer Verwirbelung der Partikel kommt [145, 19].

Zur Selektion von Partikeln mit unterschiedlichen Elektromobilitätsdurchmessern (D_p) ist es erforderlich die Spannung (V) an der Stabelektrode zu variieren (siehe Formel 19). So können Partikel mit einer definierten Elektromobilität (Z_p) abhängig von Radius (r) und Länge (l) der Elektroden sowie dem Volumenstrom der Schleierluft (\dot{V}) isoliert werden [146]. Dabei ist, wie in Formel 20 gezeigt, Z_p abhängig von der Anzahl (n) der Elementarladungen (e), von D_p , von der dynamischen Viskosität (η) sowie dem Cunningham-Korrekturfaktor (C_s) [147]. Um die Partikel vor der Auftrennung im DMA mit einer definierten Ladung zu versehen, wurde ein Neutralisator verwendet (Kr^{85} , 370 MBq). Die Funktionsweise des Neutralisators wird in Abschnitt 3.2.2 genauer erläutert. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden für Schleierluft und polydisperses Aerosol Volumenströme von 20 L/min und 5 L/min verwendet.

$$Z_p = \frac{\dot{V} \cdot \ln(r_{\text{innere Elektrode}}/r_{\text{äußere Elektrode}})}{2 \cdot \pi \cdot V \cdot l} \quad \text{Formel 19}$$

$$Z_p = \frac{n \cdot e \cdot C_s}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_p} \quad \text{Formel 20}$$

3.2.2 Neutralisator für Aerosolpartikel

Werden Aerosolpartikel mittels Zerstäubung, Verbrennung oder Funkenentladung hergestellt, so tragen die Partikel in der Regel eine hohe Anzahl elektrischer Ladungen. Diese Ladungen führen durch elektrostatische Wechselwirkungen zu erhöhten Partikelverlusten in Schläuchen oder Rohrleitungen. Des Weiteren ist es, wie in Abschnitt 3.2.1 erwähnt, für eine Größenselektion in einem DMA notwendig, die Aerosolpartikel zur Analyse mit einer definierten Ladung zu

versehen [148]. Mittels eines Neutralisators wird die Anzahl der Ladungen auf hochgeladenen Partikeln reduziert und die Partikel erhalten eine definierte Ladung. Im Neutralisator werden in der Gasphase positive und negative Ionen erzeugt. Diese Ionen stoßen durch ihre thermische Bewegung oder durch elektrostatische Anziehungskräfte mit den geladenen Aerosolpartikeln, die durch den Neutralisator geleitet werden, zusammen und es kommt zu einer Übertragung der Ladung. Im Idealfall kommt es dabei zur Einstellung eines konstanten Ladungsgleichgewichtes nach der Boltzmann-Verteilung [19]. Die Anzahl der Ladungen im Ladungsgleichgewicht sind dabei abhängig von der Partikelgröße, der Partikelform und der Zusammensetzung der Gasphase [148, 149]. Die Erzeugung der Ionen kann über den photoelektrischen Effekt, eine Corona-Entladung sowie radioaktives Material erfolgen [150, 151]. In dieser Arbeit kam als Neutralisator ein Betastrahler (Krypton 85) zur Anwendung.

3.3 Aerosolmesstechnik

3.3.1 Aerodynamic Particle Sizer

Der Aerodynamic Particle Sizer (APS) ist ein Messgerät, mit dem die Partikelgrößenverteilung und Anzahlkonzentration eines Aerosols ermittelt werden kann. Dabei werden die Partikel optisch über Lichtstreuung gezählt und die Partikelgröße über die Trägheit der Partikel bestimmt. Die ermittelte Größe entspricht somit dem aerodynamischen Durchmesser (siehe Abschnitt 2.2.1). Zur Analyse des Aerosols wird es mit einem Volumenstrom von 5 L/min in den APS geleitet. Anschließend wird das Aerosol, wie in Abbildung 12 zu sehen, geteilt: 1 L/min wird durch den inneren Einlass zur inneren Düse und 4 L/min werden durch einen Partikelfilter geleitet. Nachfolgend wird das Aerosol vor dem Durchgang durch die äußere Düse, die für eine Beschleunigung von Gas und Partikeln verwendet wird, wiedervereinigt. Dabei fungiert der Anteil des Aerosols, der gefiltert wurde, als Schleierluft. In Aerosolflussrichtung folgt im APS die Einheit zur Detektion der Partikel (Optik und Laserdiode). Der Lichtstrahl der Diode wird dabei so geführt und geteilt, dass senkrecht zum Aerosolstrom zwei stark fokussierte Lichtstrahlen verlaufen (siehe Vergrößerung in Abbildung 12).

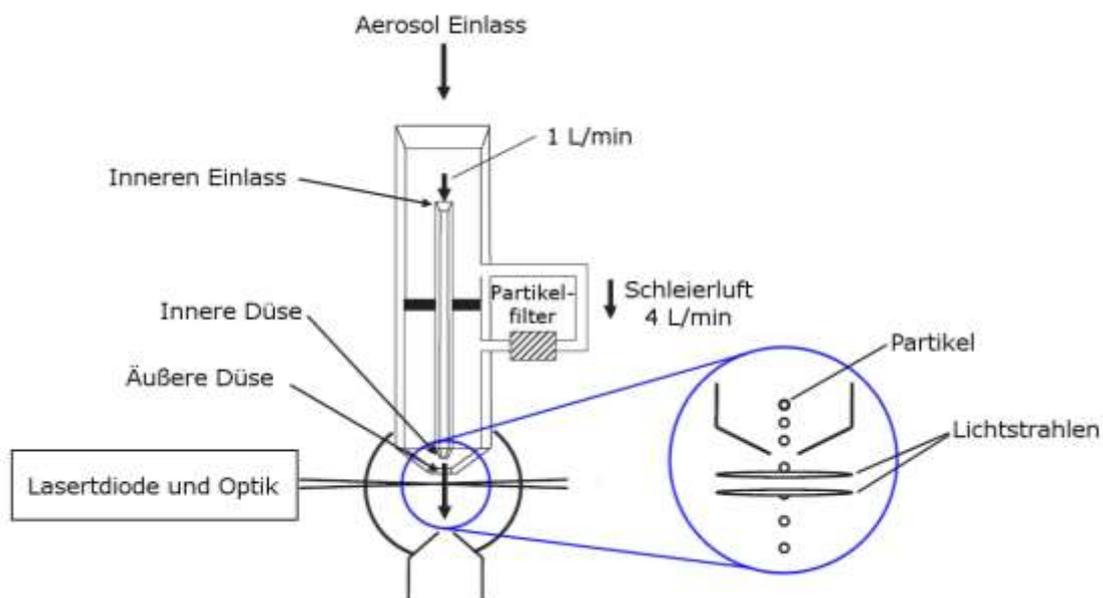


Abbildung 12: Schematische Zeichnung des Aerodynamic Particle Sizers (überarbeitet nach [152] und [44]).

Die Partikel werden über die äußere Düse beschleunigt und passieren nacheinander beide Lichtstrahlen. Dabei nimmt die Geschwindigkeit mit der Teilchengröße ab und damit die Zeit, die der Partikel benötigt, um die zwei Lichtstrahlen zu passieren, zu [153, 44]. Über eine Kalibrierung des Gerätes wird die Flugzeit (Zeit zum Passieren beider Lichtstrahlen) mit der Partikelgröße

korreliert. Die Flugzeit ist abhängig vom Aerosolvolumenstrom, dem Druck sowie dem Trägergas. In Bezug auf die Partikel ändert sich die Flugzeit mit den Eigenschaften Größe, Dichte sowie Form [154]. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten APS (Typ 3310, TSI) kann die Größe von Partikeln mit D_P zwischen $1 \mu\text{m}$ und $14 \mu\text{m}$ bestimmt werden [155]. Nach Volckens *et al.* ist bei der Verwendung des APS zu beachten, dass Partikelverluste für flüssige Partikel im Vergleich zu festen Partikeln gleicher Größe bis zu 50 % höher sein können [152].

3.3.2 Diffusionsbatterie

Wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, ist der Diffusionskoeffizient abhängig von der Partikelgröße. Diese Gegebenheit wird in einer Diffusionsbatterie genutzt, um die Größe von Partikeln bis 100 nm festzustellen [156]. Gemessen wird, wie viele Partikel z.B. beim Durchgang durch einen zylindrischen Flusskanal abgeschieden werden. Über diese Partikelverluste können anschließend Rückschlüsse auf die Partikelgröße gezogen werden, da die Verluste mit der Partikelgröße und dem Diffusionskoeffizienten abnehmen [44].

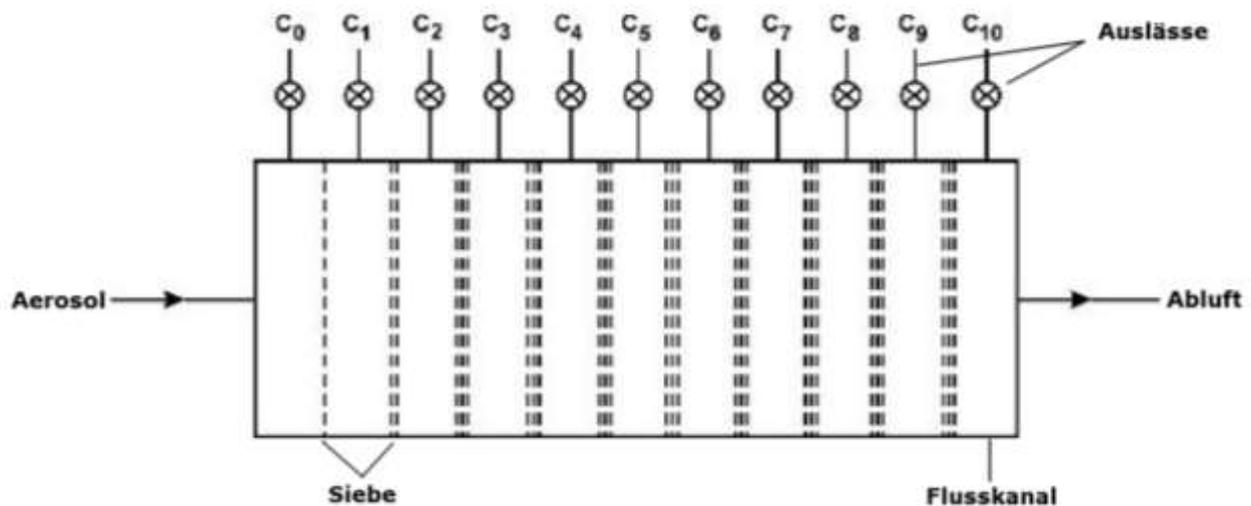


Abbildung 13: Schematischer Aufbau einer Diffusionsbatterie (überarbeitet nach [44]).

Im Folgenden soll die Funktionsweise dieses Gerätes am Beispiel einer Diffusionsbatterie, in der feine Edelstahlsiebe zur Abscheidung von Partikeln verwendet werden, erklärt werden. In Abbildung 13 ist eine schematische Zeichnung des Gerätes dargestellt. Das Aerosol wird von links in den Flusskanal geleitet. Im Flusskanal sind senkrecht zur Aerosolflussrichtung Siebe angebracht. Die 635 Siebe sind in 10 Stapeln angeordnet, wobei die Anzahl der Siebe in Flussrichtung des Aerosols von 0 Siebe (Stufe 0) bis 55 Siebe (Stufe 10) zunimmt [157]. Über die Auslässe C_0 bis C_{10} können Aerosolproben entnommen und die Partikelanzahlkonzentration z.B. mittels CPC bestimmt werden. Wird sukzessive die PN an allen Auslässen ermittelt, so erhält man die Penetration der Partikel in Abhängigkeit von der Anzahl der Siebe. Die Penetration nimmt mit der Anzahl der Siebe exponentiell ab. Trägt man den Logarithmus der Penetration gegen die

Anzahl der Siebe auf, so ergibt sich bei einem monodispersen Aerosol ein linearer Zusammenhang. Je nach Partikelgröße variiert die Steigung der Geraden. Über die Steigungen für weitere Partikelgrößen kann empirisch eine Kalibrierung für die Diffusionsbatterie erstellt werden [157]. Zur Herstellung des monodispersen Aerosols wird ein DMA verwendet. Die Partikelgröße, auf die in diesem Textabschnitt Bezug genommen wird, ist also der Elektromobilitätswert. Für Diffusionsbatterien, die aus zylindrischen oder rechteckigen Flusskanälen aufgebaut sind, kann die Partikelpenetration theoretisch berechnet werden [158]. In dieser Arbeit wurde eine Diffusionsbatterie (Typ 3040, TSI) verwendet, bei der die Partikel auf Sieben abgeschieden werden. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte empirisch unter Verwendung von monodispersen GFG-Ruß mit Größen zwischen 5 nm und 42 nm. Für die Größenklassifizierung wurde ein DMA (Typ 3071, TSI) verwendet. Die Kalibrierung wurde von Dr. Jan-Christoph Wolf durchgeführt [159].

3.3.3 Aerosolelektrometer

Um mittels Diffusionsbatterie die Partikelgröße bestimmen zu können, ist es erforderlich, dass die Partikelanzahl nach Durchgang durch die Siebe ermittelt wird. Dies kann beispielsweise mittels Aerosolelektrometer erfolgen. In einem Aerosolelektrometer werden Partikel auf Basis ihrer Ladung quantifiziert. Es enthält einen Absolutfilter, der von einem metallischen Gitter umgeben, vom Gehäuse des Gerätes isoliert und über einen hochohmigen Widerstand geerdet ist (Faraday'scher Käfig). Gelangen geladene Partikel auf den Absolutfilter, werden sie dort abgeschieden und über den hochohmigen Widerstand entladen. Die über den Widerstand anfallende Spannung U wird durch einen Operationsverstärker verstärkt. Über U kann bei einfach geladenen Partikeln die Partikelanzahlkonzentration PN berechnet werden (siehe Formel 21). Dabei ist e die Elementarladung, \dot{V} der Volumenstrom des Aerosols und R der Widerstand [156, 160].

$$PN = \frac{U}{e \cdot \dot{V} \cdot R} \quad \text{Formel 21}$$

3.3.4 Coriolis μ Zyklonsammler

Wie in Abschnitt 2.5.2 erwähnt, ist der *Coriolis μ* (Bertin Technologies, Frankreich) ein Zyklonsammler, in dessen Sammelgefäß Flüssigkeit vorgelegt wird. Er wurde speziell für die Sammlung von Bioaerosolen entwickelt und zum Beispiel für die Quantifizierung von *Campylobacter jejuni* in Hühnerställen verwendet [37, 14]. Laut Gerätespezifikation können Aerosolpartikel mit einer Flussrate zwischen 100 L/min und 300 L/min für maximal 10 min gesammelt werden [161]. Das Gerät beinhaltet, so wie von Bertin Technologies vorgesehen, einen Sammelkopf und eine Pumpe. Bioaerosolpartikel, die im Sammelgefäß nicht abgeschieden

wurden, verlassen das Gerät nach Durchgang durch die Pumpe ungehindert, da kein Filter integriert ist. Um auch Bioaerosolpartikel abzuscheiden, die nicht im Sammelgefäß zurückgehalten wurden, wurde für die Experimente in dieser Arbeit zwischen Sammelgefäß und Pumpe ein doppelter HEPA-Filter eingebaut. Da die Saugleistung der, von Bertin Technologies vorgesehenen Pumpe, zu gering war, wurde diese durch eine stärkere Pumpe ersetzt.

Carvalho *et al.* bestimmte die Sammeleffizienz über Kaliumiodid-Partikel unterschiedlicher Größe, die *Bacillus atrophaeus*-Sporen enthielten [162]. Die Sammeleffizienz ergab sich aus der in der Sammelflüssigkeit befindlichen Sporen, die über Kultur quantifiziert wurden. Es ergab sich eine Sammeleffizienz von unter 50 % für Partikel kleiner 2,4 µm. Für größere Partikel lag sie zwischen 84 % (4,6 µm) und 92 % (10 µm). Langer *et al.* ermittelte die Sammeleffizienz mittels Aerosolen die *E.coli* (lebend und tot) oder hitzeinaktivierte Legionellen enthielten [114]. Die Quantifizierung erfolgte mittels Zytometer, Kultur und immunologischer Nachweismethode. Es ergaben sich Effizienzen von 46 % für lebende *E.coli*, 45 % für hitzeinaktivierte *E.coli* und 30 % bis 42 % für hitzeinaktivierte Legionellen. Da die Zerstäubung der Bakterien in salzfreiem Wasser erfolgte, kann man hier von Partikeln mit dem aerodynamischen Partikeldurchmesser der Bakterien ausgehen. Dieser liegt für *E.coli* sowie Legionellen bei etwa 1 µm [163, 164].

3.4 Diffusiophoretischer Partikelabscheider

Um zu ermitteln wie effektiv mittels Diffusiophorese Partikel abgeschieden werden können, wurde ein diffusiophoretischer Abscheider entwickelt. Im Folgenden wird der Aufbau des Abscheiders beschrieben sowie die damit durchgeführten Experimente erläutert.

3.4.1 Aufbau und Auslegung

Wie in Abbildung 14 zu sehen, besteht der Abscheider im Wesentlichen aus zwei Platten (P_{OBEN} , P_{UNTEN}) aus PMMA (Polymethylmethacrylat), die zusammengesetzt einen Flusskanal für das Aerosol ergeben. Das Aerosol wird über den Eingang in den Abscheider geleitet, fließt durch einen rechteckigen Flusskanal und verlässt den Abscheider über den Ausgang. In den beiden Platten befinden sich zudem zwei rechteckige Aussparungen. Diese lassen sich auch in Abbildung 15, in der ein Querschnitt des Abscheiders dargestellt ist, erkennen.

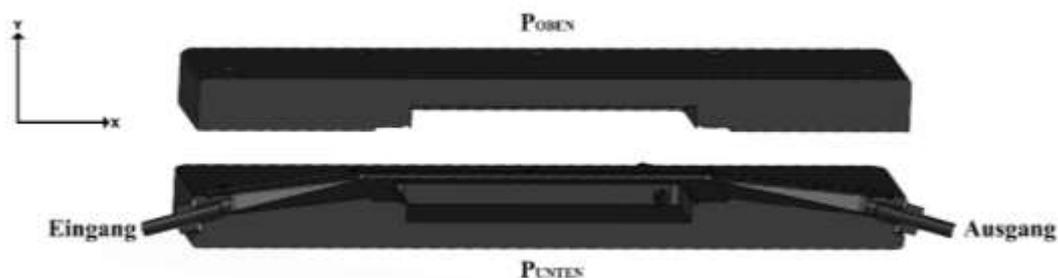


Abbildung 14: Schematische Darstellung des diffusiophoretischen Abscheiders.

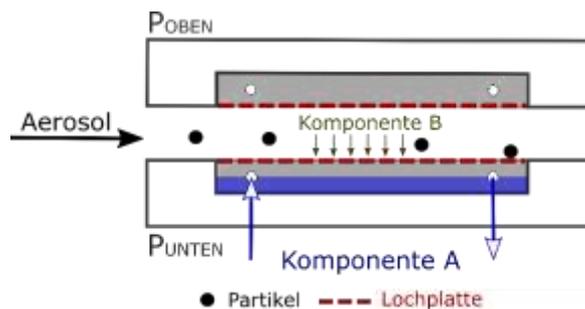


Abbildung 15: Funktionsprinzip des diffusiophoretischen Abscheiders.

Durch die runden Öffnungen in P_{UNTEN} und P_{OBEN} können die Aussparungen von außen, also bei geschlossenem Abscheider, kontinuierlich befüllt und entleert werden. Um den Aerosolflusskanal räumlich von den Aussparungen abzugrenzen, werden Lochplatten zwischen P_{OBEN} und P_{UNTEN} eingebaut (nicht in Abbildung 14 enthalten). Verwendet wurden dabei Lochplatten aus Edelstahl mit einem Lochdurchmesser von 2 mm und einer freien Fläche von 47% (RS Components GmbH).

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde die Aussparung in P_{UNTEN} , wie in Abbildung 15 zu erkennen, mit einer Flüssigkeit (Komponente A) gefüllt. Diese diente dazu eine Komponente der Gasphase (Komponente B) zu absorbieren. Komponente B diffundierte in y-Richtung durch die Löcher in den Lochplatten. Beim Durchgang des Aerosols durch den Spalt zwischen den Lochplatten (x-Richtung) lenkte Komponente B die Partikel durch ihre Diffusion von ihrer Flugbahn ab. So konnten Partikel auf die Lochplatte treffen und dort abgeschieden werden.

Für eine Ablagerung muss die diffusiophoretische Geschwindigkeit ausreichen, um den Partikel innerhalb der Verweilzeit im Spalt von seiner Position im Gasstrom bis zur Lochplatte abzulenken. Effizient abgeschieden wird also bei niedriger Spalthöhe, aber langer Verweilzeit. Aus diesem Grund wurde eine Spalthöhe von 1 mm gewählt und Spaltvolumen sowie Verweilzeit durch eine große Spaltbreite (80 mm) maximiert. Die Länge des Spaltes beträgt 160 mm. Des Weiteren wurde bei der Konstruktion des Abscheiders darauf geachtet, dass er so betrieben werden kann, dass im Spalt laminare Strömungsbedingungen herrschen. Dies ist der Fall, wenn die Reynolds-Zahl Re unter einem kritischen Wert von 2300 bleibt. Re ergibt sich aus der konvektiven Fließgeschwindigkeit v_x , dem fluiddynamischen Durchmesser d_h , der Dichte des Fluides ρ sowie der dynamischen Viskosität η (siehe Formel 22) [19].

$$Re = \frac{v_x \cdot d_h \cdot \rho}{\eta} \quad \text{Formel 22}$$

Für rechteckige Kanäle ergibt sich d_h , wie in Formel 23 gezeigt, aus der Fläche (F_x) sowie dem Umfang (U_x) des durchströmten Querschnitts.

$$d_h = \frac{4F_x}{U} \quad \text{Formel 23}$$

Mit $\rho_{\text{Luft}} = 1,2 \text{ kg m}^{-3}$ und $\eta_{\text{Luft}} = 1,81 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s}$ ergibt sich bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und 1013 mbar für einen Volumenstrom von 3 L/min ein Re von 81 [19]. Für Volumenströme von 3 L/min ist die Strömung im Spalt also laminar. Zusätzlich wurde darauf geachtet, am Eingang die Einlauflänge $L_{e,h}$ so auszuwählen, dass sich nach abrupter Änderung des Strömungsquerschnitts wieder eine laminare Strömung ausbilden kann (siehe Formel 24) [165].

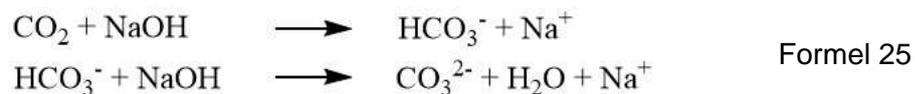
$$L_{e,h} = 0,056 \cdot Re \cdot 2h \quad \text{Formel 24}$$

Für einen Volumenstrom von 3 L/min und ein Re von 81 ergibt sich dabei eine minimale Einlauflänge von 9 mm . Bei der Konstruktion des Abscheiders wurde eine Einlauflänge von 20 mm gewählt. Das bedeutet, dass auch bei größeren Volumenströmen ($> 3 \text{ L/min}$) davon ausgegangen werden kann, dass die Strömung laminar ist.

Um die Temperatur an verschiedenen Positionen im Abscheider messen zu können, wurden für die Experimente Thermoelemente zum Aufbau hinzugefügt. Dazu wurde in der unteren PMMA-Platte ein Temperaturfühler über die Öffnung am Ausgang des Abscheiders eingeführt. So konnte die Temperatur direkt im Aerosol am Ende des Spalts (Aerosolflusskanal) gemessen werden. Des Weiteren wurde ein Thermoelement in einer der Öffnungen der Aussparung (untere PMMA-Platte) platziert. Hier erfolgte die Überprüfung der Temperatur in der Flüssigkeit (Komponente A), wenn diese den Abscheider verlässt.

3.4.2 Erzeugung einer diffusiophoretischen, orthogonal wirkenden Kraft

Um eine diffusiophoretische Ablenkung der Partikel in y-Richtung zu erzeugen, wurde ein System aus Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Natronlauge (NaOH) verwendet. Dabei befanden sich das CO₂ im Aerosol und die Natronlauge in der unteren Aussparung. Während des Experiments wurde CO₂ von der Natronlauge absorbiert und es entstand ein gerichteter CO₂-Konzentrationsgradient in y-Richtung im Trägergas. Dabei reagierte CO₂ wie in Formel 25 gezeigt mit Natronlauge in einer zweistufigen exothermen Reaktion und neutralisierte dabei die Lauge [166].



Die diffundierende Komponente CO₂ wurde so gewählt, dass ihre molare Masse mit 44,01 g/mol größer ist als die von Stickstoff (28,0 g/mol) und der mittleren molaren Masse von Luft (28,97 g/mol) [167]. Da Stickstoff oder Luft als Trägergas für die Partikel verwendet wurden, bildete sich die diffusiophoretische Geschwindigkeit v_{Diff} in Richtung der schwereren diffundierenden Komponente (CO₂) aus (siehe Formel 6). Für die Bestimmung der totalen diffusiophoretischen Geschwindigkeit v_{total} muss beachtet werden, dass sich aufgrund von Verdampfen, Absorption oder Adsorption der diffundierenden Komponente ein Druckgradient ausbildet. Zum Ausgleich der Druckdifferenz kommt es zu einem Stefan-Fluss v_{s} zusätzlich zu v_{Diff} . In dem hier untersuchten Fall bildete sich der Stefan-Fluss in Richtung der Senke (Natronlauge) aus. Die Geschwindigkeiten v_{Diff} und v_{s} hatten somit das gleiche Vorzeichen und konnten addiert werden. Der Partikel bewegte sich in Richtung Natronlauge [15].

3.4.3 Berechnung von Partikelabscheidung und Stoffaustausch

Bei dem gewählten experimentellen Aufbau änderte sich durch Stoffaustausch zwischen Flüssigkeit und Aerosolphase das Volumen des Trägergases und somit die Anzahlkonzentration der Partikel. Um die Partikelabscheidung (Anzahlkonzentrationsänderung durch Ablagerung) bestimmen zu können, war es notwendig, diese Volumenänderung und die damit verbundene Änderung der Anzahlkonzentration (Anreicherung) zu kennen. Während der Experimente wurde

das Aerosol kontinuierlich durch den Abscheider geleitet. Dabei wurde der Volumenstrom am Auslass (\dot{V}_{Auslass}) des Gerätes konstant gehalten. Das bedeutet, dass eine Verringerung des Trägergasvolumens (Absorption von CO_2) zu einer Erhöhung des Volumenstromes am Einlass des Abscheiders (\dot{V}_{Einlass}) führte. Subtrahierte man \dot{V}_{Auslass} von \dot{V}_{Einlass} so ergab sich ein $\Delta\dot{V}$ (siehe Formel 26). $\Delta\dot{V}$ war also die Änderung des Trägergasvolumens pro Zeiteinheit.

$$\Delta\dot{V} = \dot{V}_{\text{Einlass}} - \dot{V}_{\text{Auslass}} \quad \text{Formel 26}$$

Wie in Formel 27 gezeigt, kann über das Verhältnis aus den Volumenströmen am Ein- und Auslass des Abscheiders der Faktor C berechnet werden. Er gibt Aufschluss darüber, wie stark das Aerosol im Abscheider verdünnt oder angereichert wird. Um die Partikelpenetration P durch den Abscheider zu berechnen, ist es notwendig, diese um C zu korrigieren. So lässt sich P mittels PN_{UP} (Konzentration des Modellaerosols) sowie der experimentell ermittelten Partikelanzahlkonzentration am Ausgang des Abscheiders PN_{DOWN} anhand von Formel 28 berechnen.

$$C = \frac{\dot{V}_{\text{Einlass}}}{\dot{V}_{\text{Auslass}}} \quad \text{Formel 27}$$

$$P = \frac{1}{C} \cdot \frac{\text{PN}_{\text{DOWN}}}{\text{PN}_{\text{UP}}} \quad \text{Formel 28}$$

Des Weiteren gibt $\Delta\dot{V}$ Aufschluss über den Stoffaustausch zwischen Gasphase und Senke (Natronlauge). $\Delta\dot{V}$ entspricht dem pro Zeiteinheit absorbierten CO_2 -Volumen. Dabei gilt wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben: Je größer der Stoffaustausch, desto größer sind die diffusiophoretische Geschwindigkeit und die Wahrscheinlichkeit, dass ein Partikel abgeschieden wird. Ist das molare Volumen V_{Mol} der diffundierenden Komponente bekannt, so kann mittels Formel 29 aus der Volumendifferenz der Stoffaustausch in Form des Stoffmengenflusses \dot{n} (mmol/min) oder des Massenflusses \dot{m} (mg/min) berechnet werden.

$$\dot{m} = \dot{n} \cdot M = \Delta\dot{V} \cdot V_{\text{Mol}} \quad \text{Formel 29}$$

Für ideale Gase ergibt sich bei 20 °C ein V_{Mol} von 24,055 L/mol. Gase wie Stickstoff, Luft und Kohlenstoffdioxid verhalten sich bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur annähernd ideal [168]. Für nichtideale Gase lässt sich V_{Mol} , wie in Formel 30 gezeigt, mittels Van der Waals-Gleichung berechnen. Dabei ist Konstante a ein Maß für die Anziehungskräfte der Moleküle untereinander und z ist das effektive Volumen der Gasmoleküle.

$$\left(p + \frac{a}{V_{\text{Mol}}^2}\right) \cdot (V_{\text{Mol}} - z) = RT \quad \text{Formel 30}$$

3.4.4 Bestimmung des Partikelverlustes durch Diffusion

Wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben findet bei Partikeln mit Durchmessern kleiner 200 nm eine Abscheidung aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung statt. Soll die Abscheidung durch Diffusiophorese bestimmt werden, so muss dieser Anteil der Abscheidung bestimmt und vom gesamten Partikelverlust subtrahiert werden. Für die Experimente sind die Aussparungen in beiden Platten des diffusiophoretischen Abscheiders leer und jeweils durch eine Lochplatte aus Edelstahl abgedeckt

Untersuchungen mit Rußpartikeln

Um die Verluste experimentell zu bestimmen, wurden Rußpartikel mittels Graphitfunkengenerator (GFG 1000, Palas) bei einem Argon-Volumenstrom von 4 L/min und einer Entladungsfrequenz von 1,5 Hz bis 18 Hz hergestellt. Mittels DMA (TSI 3071) wurden einzelne Partikelgrößen zwischen 20 nm und 100 nm selektiert. Anschließend wurde das monodisperse Aerosol durch eine ionische Quelle (^{85}Kr -Quelle, 370 MBq, TSI) und einen Plattenkondensator (1,3 kV, Eigenbau IWC) geleitet. Auf diesem Weg wurde ein ungeladenes Aerosol definierter Größe hergestellt. Dabei wurde davon ausgegangen, dass das mittels DMA hergestellte monodisperse Aerosol als Trägergas Luft enthält. Grund dafür ist, dass im DMA laminare Strömungsbedingungen herrschen und es nicht zu einer Vermischung von polydisperssem Aerosol (Trägergas Argon) und Schleierluft kommt. Die mittels eingestellter Spannung selektierten Partikel (monodisperses Aerosol) sind in einem Teilvolumenstrom der Schleierluft suspendiert.

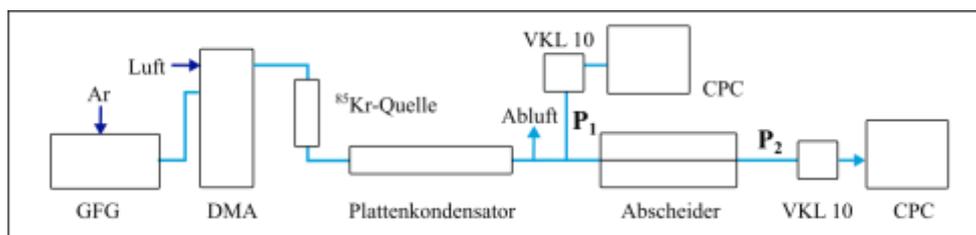


Abbildung 16: Schematischer Aufbau zur Bestimmung der Verluste an Rußpartikeln durch Diffusion.

Das Aerosol wurde mit Volumenströmen von 0,5 L/min, 1 L/min, 2 L/min und 3 L/min durch den Abscheider geleitet. Der Volumenstrom durch den Abscheider wurde mittels einer Verdünnungsstufe (VKL 10, Palas), die als Pumpe verwendet wurde, generiert. Die Partikelanzahlkonzentration wurde mit einem CPC (Typ 3775, TSI) bestimmt. Wie in Abbildung 16 zu sehen, wurden CPC und Verdünnungsstufe wahlweise an Position 1 oder 2 an das

Modellaerosolsystem angeschlossen. Über das Verhältnis der PN an Position 1 (PN_{UP}) und Position 2 (PN_{DOWN}) ergab sich die Penetration. Für die Auswertung wurde der Mittelwert der PN während 30 s je Position verwendet. Zur Bestimmung der Standardabweichung wurde die Messung dreifach wiederholt.

Penetrationsmessung mit Uraninpartikeln

Des Weiteren wurde die Abscheidung von Uranin-Partikeln untersucht. Dazu wurde eine wässrige Lösung von Uranin mit einer Konzentration von 100 mg/L hergestellt. Diese Lösung wurde mit einem CO_2 -Volumenstrom von 3,6 L/min mittels eines Collision-Verneblers versprüht. Anschließend wurde der Wasserdampf mittels eines mit Silicagel gefüllten Diffusionstrockners aus dem Aerosol abgetrennt. Nun wurden die Partikel, analog zu den Rußpartikeln, mittels ionischer Quelle und Plattenkondensator (1,3 kV) neutralisiert. Das neutrale polydisperse Aerosol wurde mit einem Volumenstrom von 0.5 L/min durch den Abscheider geleitet. Die Einstellung des Volumenstromes erfolgte über eine Verdünnungsstufe. Für die Auswertung wurde der Mittelwert der PN während 30 s je Position verwendet. Wie in Abbildung 17 dargestellt, wurden PN_{UP} und PN_{DOWN} an Position 1 und 2 mittels CPC (TSI 3775) je dreifach ermittelt.

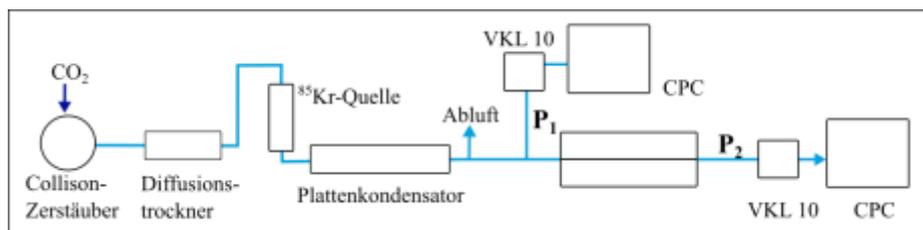


Abbildung 17: Schematischer Aufbau zur Bestimmung der Verluste an Uranin-Partikeln durch Diffusion.

Bestimmung der Größenverteilung der Uranin-Partikel

Da die Partikelverluste durch Diffusion abhängig von der Partikelgröße sind, wurde die Größenverteilung, der zur Penetrationsmessung verwendeten Uranin-Aerosole, ermittelt. Das dazu verwendete SMPS bestand aus einem elektrostatischen Klassifizierer (TSI 3071) sowie einem CPC (TSI 3775). Die Steuerung des Gerätes erfolgte über die Aerosol Instruments Software (TSI). Für die Messung wurden Volumenströme von 3 L/min für die Schleierluft und 0.3 L/min für polydisperses und monodisperses Aerosol verwendet. Um zu überprüfen, ob das polydisperse Aerosol mit einer konstanten Größenverteilung generiert werden kann, wurden über einen Zeitraum von 2,5 Stunden 26 SMPS-Messungen durchgeführt. Die Probenahme für die SMPS-Messung erfolgte nach Trocknung und Entladung des polydispersen Aerosols.

3.4.5 Partikelabscheidung mittels Natronlauge und Kohlenstoffdioxid

Um experimentell zu bestimmen wie effektiv Partikel mittels Diffusiophorese abschieden werden können, wurde im diffusiophoretischen Abscheider mit NaOH und CO₂ ein Konzentrationsgradient erzeugt und die Partikelpenetration gemessen. Für die experimentellen Untersuchungen wurden GFG- und Uranin-Partikel verwendet. Herstellung und Konditionierung der Aerosole sind in Abschnitt 3.4.4 erläutert. Für alle in diesem Abschnitt beschriebenen Experimente wurde ein Volumenstrom (\dot{V}_{Auslass}) von 0.5 L/min durch den Abscheider gewählt. Die Aussparungen in den Platten des Abscheiders wurden mit Lochplatten aus Edelstahl abgedeckt.

Anwendung von Uraninpartikeln

Für die Experimente mit Uraninpartikeln wurde ein experimenteller Aufbau verwendet, der analog zu dem war, der für die Bestimmung der Partikelverluste durch Diffusion verwendet wurde (siehe Abbildung 18). Zur Erzeugung einer diffusiophoretischen Kraft wurde die untere Aussparung über die seitlichen Öffnungen mit Natronlauge mit einer Konzentration von 3 mol/L befüllt. Die wässrige NaOH-Lösung wurde anschließend mit 0.65 mL/min mittels Schlauchpumpe (Typ ISM 931, Ismatec) kontinuierlich ausgetauscht. Dabei wurde CO₂ mittels einer Verdünnungsstufe ($\dot{V}_{\text{Auslass}} = 0,5 \text{ L/min}$) durch den Abscheider geführt und mit einem Rotameter \dot{V}_{Einlass} ermittelt. Dabei ergab sich innerhalb der ersten zwei Minuten ein konstantes $\Delta\dot{V}$, welches für die Berechnung der Penetration verwendet wurde (siehe Abschnitt 3.4.3).

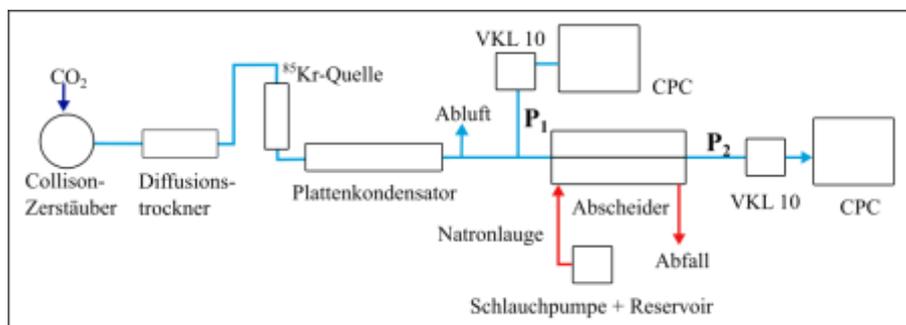


Abbildung 18: Schematischer Aufbau zur Bestimmung der Verluste an Uranin-Partikeln durch Diffusiophorese.

Anschließend wurde Uraninaerosol durch den Abscheider geführt und PN_{UP} sowie PN_{DOWN} ermittelt. Zuletzt wurde die Natronlauge aus dem Abscheider entfernt und die Aussparung gereinigt. Die hier erläuterten Arbeitsschritte wurden insgesamt dreifach wiederholt. Zusätzlich zu PN und $\Delta\dot{V}$ wurde in der Natronlauge im Abscheider anhand eines Thermoelements die Temperatur aufgezeichnet.

Anwendung von Rußpartikeln

Bei den Untersuchungen mit Ruß wurden die in Luft suspendierten monodispersen GFG-Partikel mit CO₂ verdünnt. Dazu wurde ein Teil des monodispersen Aerosols mittels Pumpe und Filter abgetrennt und das restliche Aerosol mit CO₂ vermischt. Das Ergebnis war ein Trägergas, das zu 25 % (v/v) aus Luft und zu 75 % (v/v) aus CO₂ bestand. Für die Berechnung wurde der geringe CO₂-Anteil der Luft (0,03 %) vernachlässigt [169]. Der schematische Aufbau für dieses Experiment ist in

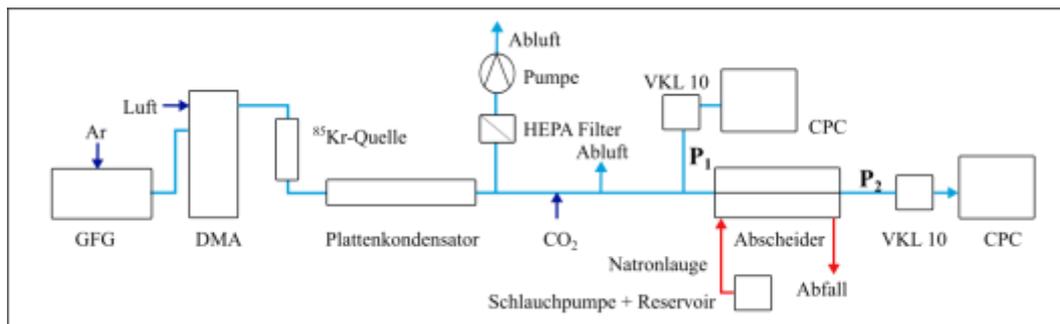


Abbildung 19 dargestellt. Zu Beginn des Experiments wurde die untere Aussparung mit Natronlauge (2 mol/L) befüllt. Es folgte ein kontinuierlicher Austausch der Natronlauge mit 1,3 mL/min mittels Schlauchpumpe (Typ MCP V5 14, Ismatec). Dabei wurde die Luft/CO₂-Mischung durch den Abscheider geleitet und mittels Rotameter der Volumenstrom am Einlass des Abscheiders bestimmt. Nach 2 Minuten ergab sich ein konstantes $\Delta\dot{V}$, welches für die Berechnung der Penetration verwendet wurde. Anschließend wurde die Partikelgeneration mittels GFG gestartet und PN_{UP} und PN_{DOWN} für Partikel mit 30 nm und 70 nm im Durchmesser ermittelt. Dabei erfolgte für 30-nm-Partikel eine Doppel- und für 70-nm-Partikel eine Einfachbestimmung von PN_{UP} und PN_{DOWN} . Während der Penetrationsmessung wurde die Temperatur in der Natronlauge im Abscheider sowie im Aerosolstrom am Ausgang des Abscheiders aufgezeichnet.

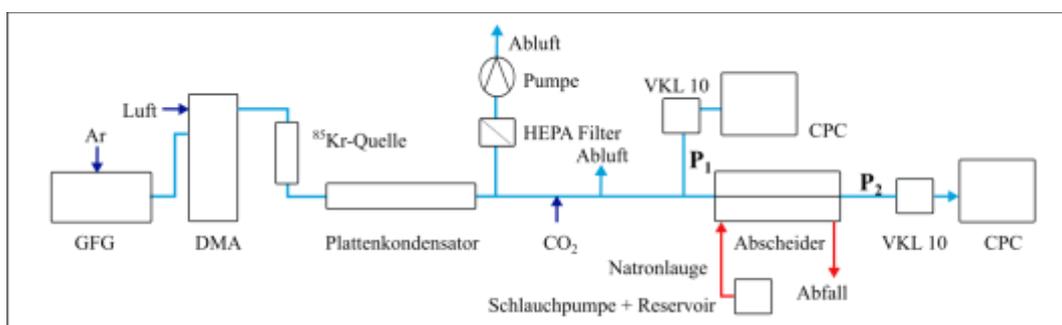


Abbildung 19: Schematischer Aufbau zur Bestimmung der Verluste an Rußpartikeln durch Diffusiophorese.

3.5 Analyse des Ansprechverhaltens von Kondensationskernzählern

Zur Detektion von Partikeln in Dieselabgas wird ein CPC mit einer Zähleffizienz von 50 % für 23-nm-Partikel verwendet. Im Folgenden werden die Experimente und der zugehörige instrumentelle Aufbau zur Untersuchung der CPC-Zähleffizienz erläutert. Dabei wurde das Ansprechverhalten von CPCs unterschiedlicher Hersteller für verschiedene Modellaerosole untersucht.

3.5.1 Experimentelle Einstellungen der Aerosolgeneratoren

Zur Herstellung von Rußaerosolen wurden ein GFG 1000, ein DNP 3000 sowie ein APG verwendet (siehe Abschnitte 3.1.1 und 3.1.2). Für den GFG 1000 wurde eine Entladungsfrequenz von 4 Hz sowie ein Volumenstrom an inertem Trägergas von 4 L/min gewählt. Daraus resultierte ein Aerosol mit einem Median von 32 nm und einer Standardabweichung von 1,3. Bei dem Graphitfunkengenerator DNP 3000 erfolgte die Einstellung der Entladungsfrequenz über die Stromstärke. So konnte bei 0,5 mA eine Entladungsfrequenz von 10 Hz eingestellt werden. Bei Volumenströmen von 10 L/min an inertem Trägergas sowie 14 L/min Verdünnungsluft ergab sich ein Aerosol mit einem Median von 32 nm (Standardabweichung = 1,4). Für den im APG integrierten Propanbrenner wurden folgende Einstellungen verwendet: 30 mL/min Propan, 400 mL/min Luft (Air_{OX}). Dabei wurde das Aerosol unmittelbar nach der Partikelentstehung in der Flamme mit Luft (Air_{DIL}) verdünnt. Im VPR_{ET} des APG wurde das Aerosol in PND_1 um Faktor 1,3 verdünnt, in der ET wärmebehandelt und anschließend nochmals um Faktor 10 (PND_2) verdünnt. Für die Experimente wurden für PND_1 und ET als Temperaturen 41 °C (T_1) und 350 °C (T_2) gewählt. In beiden Fällen wurde in PND_2 mit Luft verdünnt, deren Temperatur der Raumtemperatur entsprach. Für T_1 ergab sich ein Aerosol mit einem Median von 32 nm (Standardabweichung = 1,3). Durch Verdampfung flüchtiger Bestandteile ergab sich bei der Erhöhung der Temperatur von T_1 auf T_2 eine Verschiebung des Median um 8 nm zu kleineren Größen.

Des Weiteren wurde, für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente, Tetrakontanaerosol verwendet. Die Herstellung des Aerosols erfolgte, wie in Abschnitt 3.1.3 erläutert, mittels eines Rohrofens bei 230 °C. Als Trägergas wurden Stickstoff (5 L/min) sowie eine Mischung aus Luft (2 L/min) und Stickstoff (3 L/min) verwendet. So konnten Partikel in einer Atmosphäre aus inertem Trägergas sowie unter Bedingungen, unter denen es zur Oxidation des C_{40} kommt, generiert werden [170, 171]. Die Herstellung des Schwefelsäureaerosols ist in Kiwull *et al.* nachzulesen [138].

3.5.2 Durchführung des Gerätevergleichs

Nach ihrer Herstellung wurden die Modellaerosole für den Vergleich der verschiedenen CPCs vorbereitet. Dazu wurden aus dem polydispersen Aerosol mittels DMA definierte Partikelgrößen zwischen 13 nm und 60 nm selektiert und so ein monodisperses Aerosol generiert. Anschließend wurde ein Teilvolumenstrom (3 L/min) des monodispersen Modellaerosols in eine Verdünnungsstufe (VKL 10) geleitet (siehe Abbildung 20).

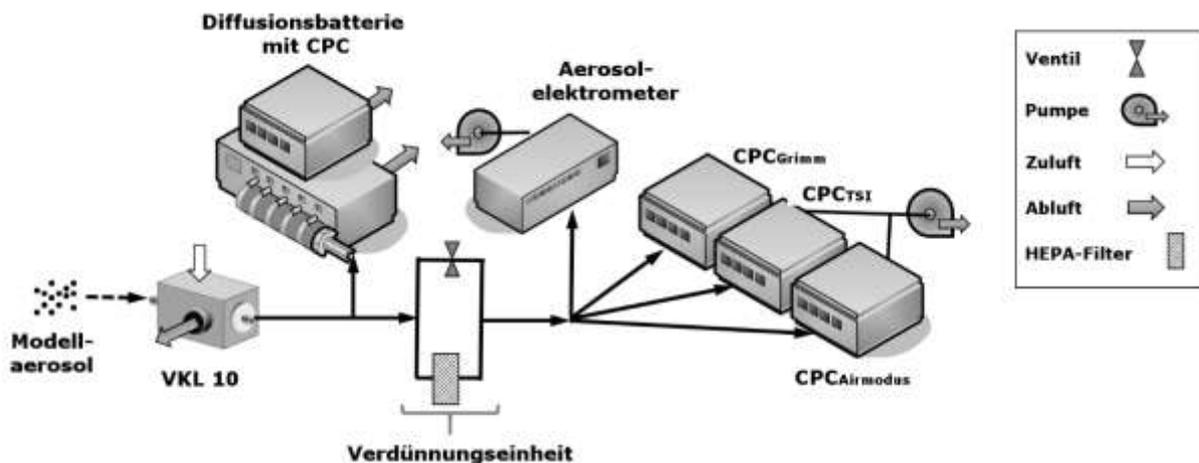


Abbildung 20: Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Zähleffizienz von CPCs (überarbeitet nach [138]).

Durch diese Verdünnung wurde der Volumenstrom an monodispersen Aerosol, der für die Messungen zur Verfügung stand, auf mindestens 10 L/min erhöht. Nach Durchgang durch die Verdünnungsstufe wurde ein Teil des Aerosols in eine Diffusionsbatterie geleitet. Hier wurde der Durchmesser der Partikel auf 0,2 nm genau bestimmt und sichergestellt, dass für die Messungen ein monodisperses Aerosol zur Verwendung kam. Der restliche Aerosolvolumenstrom wurde über eine weitere Verdünnungseinheit geleitet. Diese Verdünnungseinheit bestand aus zwei T-Stücken, Schläuchen sowie einem HEPA-Filter. Über das erste T-Stück wurde das Aerosol in zwei Volumenströme (\dot{V}_1 und \dot{V}_2) aufgeteilt. \dot{V}_1 wurde durch den HEPA-Filter geleitet und die Partikel aus diesem Volumenstrom entfernt. \dot{V}_2 wurde ungefiltert mittels eines Schlauchs zum zweiten T-Stück geleitet. Über dieses T-Stück wurden die beiden Volumenströme wiedervereinigt. Durch Regelung des Verhältnisses von \dot{V}_1 zu \dot{V}_2 konnte die Verdünnung des Aerosols geregelt werden. Für die Messungen konnte auf diesem Weg Aerosol mit Partikelanzahlkonzentrationen zwischen 2000 cm^{-3} und 10000 cm^{-3} generiert werden. Anschließend wurde das Aerosol zu einem Aerosolelektrometer sowie drei CPCs geleitet. Das Aerosolelektrometer (Eigenbau IWC) diente dabei als Referenzgerät. Für den Gerätevergleich wurden je ein 23-nm-CPC von den Firmen TSI (Typ 3790, CPC_{TSI}), Grimm (Typ 5.431, CPC_{Grimm}) und Airmodus (Typ A23, CPC_{Airmodus}) verwendet. Zur Verbindung der zweiten Verdünnungseinheit mit dem Aerosolelektrometer und den CPCs wurden leitfähige Schläuche verwendet. So konnten

Verluste durch elektrostatische Abscheidung minimiert werden. Des Weiteren wurde die Länge der Schläuche so angepasst, dass die Verweilzeit des Aerosols und damit auch die Partikelverluste durch Diffusion für das Aerosolelektrometer und die CPCs trotz unterschiedlicher Volumenflussraten vergleichbar waren.

Die Detektion der Partikel erfolgte zeitgleich durch das Aerosolelektrometer und die drei CPCs. Für jede Partikelgröße der Cut-Off Kurve wurde die Partikelanzahlkonzentration für 60 s aufgezeichnet. Dabei wurde je Messgerät pro Sekunde ein Messwert aufgezeichnet. Für CPC_{Grimm} , CPC_{TSI} und CPC_{Airmodus} wurde aus diesen Messwerten eine Zähleffizienz für jede Sekunde berechnet (siehe Formel 15). Anschließend wurde der Mittelwert aus den 60 Werten für die Zähleffizienz pro Partikelgröße gebildet. Zusammengefasst ergeben die Zähleffizienzen der einzelnen Partikelgrößen für jeden 23-nm-CPC eine Cut-Off-Kurve. Für die Rußaerosole wurde die Cut-Off-Kurve an drei unterschiedlichen Tagen wiederholt. Der Fehler der Zähleffizienz ergab sich aus der einfachen Standardabweichung der 60 Messwerte sowie der Standardabweichung der Messwiederholungen an den unterschiedlichen Tagen. Bei dem Tetrakontanaerosol erfolgte nur eine einfache Bestimmung der Cut-Off-Kurve. Hier wurde die einfache Standardabweichung der 60 Messwerte angegeben. Gleiches gilt für die Bestimmung der Cut-Off-Kurve für Schwefelsäurepartikel [138].

3.6 Charakterisierung von VPR_{ET} und CS

3.6.1 Beschreibung der verwendeten VPRs

VPR nach dem PM-Programm (VPR_{ET})

In Abbildung 21 ist der am IWC konstruierte VPR_{ET} dargestellt. Das Gerät beruht auf dem im PM-Programm empfohlenen Prinzip. Die PND₁ besteht aus drei Edelstahlrohren, die über ein T-förmiges Verbindungsstück verknüpft und mit Heizbändern (Hillesheim AG, Deutschland) umwickelt sind. Durch die beiden horizontal verlaufenden Rohre wird das Aerosol geleitet und erhitzt. Über das vertikale Rohr wird der Aerosolstrom mit vorgeheizter Verdünnungsluft verdünnt (Verdünnungsfaktor 1:1). Die Temperatur des Aerosols wird über einen Temperaturfühler (Omega, Typ K, 1,5 mm Durchmesser) sowie einen PID-Regler (TR-45, Pohl Technik GmbH) so eingestellt, dass es am Ausgang von PND₁ eine Temperatur von 150 °C besitzt. Anschließend passiert das verdünnte Aerosol die *Evaporation Tube*. Sie ist ein mittels Heizpatronen (Watlow GmbH, Deutschland) beheiztes Rohrstück (Länge: 25 cm, Innendurchmesser: 6 mm). Es folgt eine weitere Verdünnung mit Druckluft in PND₂ (VKL 10, Palas, Verdünnungsfaktor 1:17).

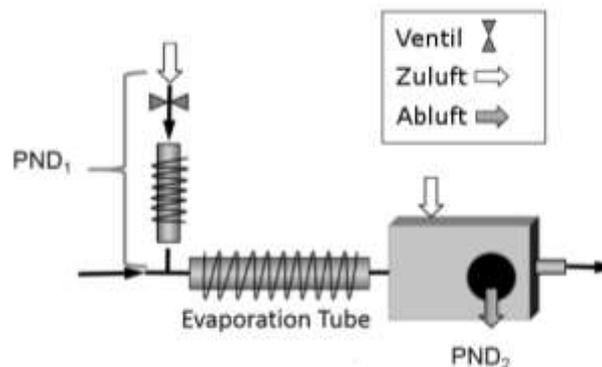


Abbildung 21: Schematischer Aufbau des VPR_{ET} (Überarbeitet nach [172]).

Catalytic Stripper

Eine weitere Möglichkeit einen VPR auszulegen, ist ein *Catalytic Stripper* (Abbildung 22). Der CS des IWC besteht aus einem mittels Heizbändern (Hillesheim AG, Deutschland) beheizten Edelstahlrohr (Länge: 13 cm, Innendurchmesser: 2,4 cm) sowie einer Kühlschleife. In dem Edelstahlrohr sind hintereinander zwei zylindrische Cordierit-Substrate (Länge je 6,5 cm) eingebettet. Das in Flussrichtung erste Substrat ist der Diesel-Oxidationskatalysator (DOC, 600 cps, 3 mil). Er enthält als aktive Komponente Platin (40 g/ft³). Im darauffolgenden Substrat (400 cps, 6 mil, S-Trap) sind in der Beschichtung Barium- und Cerium-Verbindungen enthalten, die Schwefeloxide als stabile Sulfatsalze binden. Die Substrate wurden von MAN Truck und Bus AG zur Verfügung gestellt.

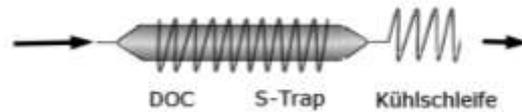


Abbildung 22: Schematischer Aufbau des *Catalytic Strippers* (überarbeitet nach [172]).

Für die im Folgenden beschriebenen Experimente wurde der CS von außen (Manteltemperatur) auf 200 °C bis 350 °C temperiert. In Tabelle 1 ist der Temperaturbereich aufgeführt, der sich in den Substraten (Gastemperatur) bei der jeweiligen Manteltemperatur einstellte. Nach Amanatidis *et al.* hat ein durchschnittlicher DOC bei 138 °C bis 220 °C eine Umwandlungseffizienz von 50 % bis 100 % [73]. Das bedeutet, dass der am IWC konstruierte CS bei einer Manteltemperatur von 200 °C und einer Gastemperatur von 106 °C bis 159 °C nur wenig Umwandlungseffizienz erreichen sollte. Bei Erhöhung der Manteltemperatur auf 350 °C ergab sich eine Gastemperatur von 152 °C bis 262 °C. Hier sollte der DOC 100 % Umwandlungseffizienz erreichen.

Tabelle 1: Gastemperatur im CS bei verschiedenen Manteltemperaturen [172].

Manteltemperatur [°C]	200	350
DOC [°C]	106 - 159	152 - 262
S-Trap [°C]	159 - 200	262 - 349

3.6.2 Modellaerosole für VPR-Charakterisierung

Betriebsparameter für Aerosolgeneratoren

Für die Charakterisierung der VPRs wurden Rußpartikel mittels GFG 1000 hergestellt. Dabei wurde eine Entladungsfrequenz von 3 Hz sowie ein Volumenstrom an inertem Trägergas von 4 L/min gewählt. Zusätzlich wurden Partikel aus C₄₀, H₂SO₄ und NaCl für die experimentellen Untersuchungen verwendet. Die Herstellung dieser Partikel erfolgte, wie in Abschnitt 3.1.3 erläutert, mittels Verdampfung und Nukleation. Die Herstellung von C₄₀- und NaCl-Aerosolen erfolgte im Rohrfen bei 230 °C beziehungsweise 630 °C. Als Trägergas wurde Stickstoff mit einem Volumenstrom von 3 L/min gewählt. Für die H₂SO₄-Aerosole wurde anstelle eines Rohrfens ein mit Schwefelsäure gefüllter Glaskolben, der in einem Wasserbad (80 °C) platziert wurde, verwendet. Durch die Erwärmung entstand im Kolben Schwefelsäuredampf, der mittels eines Stickstoffvolumenstromes von 2,5 L/min aus dem Kolben gespült und über eine beheizte Leitung (100 °C) in einen Rückflusskühler (5 °C) geleitet wurde. Hier bildeten sich durch homogene Nukleation polydisperse Partikel.

Bestimmung der Aerosolmassenkonzentration

Zur Charakterisierung von VPR_{ET} und CS erfolgte eine Bestimmung der Massenkonzentration der verwendeten polydispersen C_{40} - und H_2SO_4 -Aerosole. Um die Massenkonzentration an C_{40} in der Aerosolphase zu ermitteln, wurden die Partikel für zwei Stunden bei einem Volumenstrom von 2 L/min auf Quarzfaserfiltern gesammelt und anschließend die Masse durch Differenzwägung ermittelt. Die Messung wurde dreifach wiederholt und aus den Messwerten die einfache Standardabweichung ermittelt. Es ergab sich eine Massenkonzentration von $4,0 \pm 0,3 \text{ mg/m}^3$.

Im Fall des Schwefelsäureaerosols wurden die Partikel ebenfalls auf Quarzfaserfiltern gesammelt. Dabei wurden die Filter vor der Anwendung konditioniert. Im ersten Schritt wurden sie zur Entfernung von Verunreinigungen für 10 h bei 500 °C erhitzt und anschließend mit 300 mL destilliertem Wasser gewaschen. Zur Trocknung wurden die Filter für 2 h im Ofen bei 50 °C gelagert. Im Anschluss wurden die Filter mit 1 mL einer wässrigen Lösung aus NaCl und Glycerin versetzt. Die Lösung enthielt auf 100 ml destilliertes Wasser 8 mg NaCl und 0,5 mL Glycerin. Es folgte ein weiterer Trocknungsschritt für 1 h bei 50 °C im Ofen. Danach wurden die Filter für die Sammlung der H_2SO_4 -Partikel eingesetzt. Um die auf den Filtern abgeschiedene Schwefelsäure zu quantifizieren, wurden die Filter in einem Zentrifugenröhrchen mit 8 mL destilliertem Wasser versetzt und für 30 min im Ultraschallbad behandelt. Mittels Ionenchromatographie wurde die Konzentration an Sulfat in der Extraktionslösung ermittelt. Daraus wurde eine Massenkonzentration im Aerosol von $1,00 \pm 0,05 \text{ mg/m}^3$ berechnet.

3.6.3 Validierung und Charakterisierung der VPRs

Für die Charakterisierung von CS und VPR_{ET} wurden Modellaerosole (siehe Abschnitt 3.6.2) durch den VPR geleitet. Als Betriebsparameter wurden ein Volumenstrom von 1,5 L/min sowie eine Manteltemperatur von 350 °C gewählt. Mittels GFG- und NaCl-Partikeln wurden Partikelverluste (siehe Formel 1) und PCRF (siehe Formel 16) für die VPRs bestimmt. Die Bestimmung des PCRF erfolgte im Falle des VPR_{ET} mittels NaCl-Aerosol und im Falle des CS mittels GFG-Aerosol. Die flüchtigen Partikel (C_{40} , H_2SO_4) dienten zur Ermittlung der Abtrennungseffizienz (VPRE, Formel 18). Der zugehörige experimentelle Aufbau ist in Abbildung 23 zu sehen. Die Quelle für die Modellaerosole wird in der Abbildung als Aerosolgenerator bezeichnet. Zu Anfang der Messung wurde, wie in Abbildung 23 a zu sehen, PN_{UP} mittels eines CPC (Typ 3775, TSI) bestimmt. Im Anschluss wurde das Aerosol durch den VPR geleitet und PN_{DOWN} wiederum mittels CPC ermittelt. Dabei wurden die Messwerte des CPC für 20 Sekunden (entspricht 20 Messwerten) aufgezeichnet und aus diesen Messwerten der Mittelwert gebildet. Aus den Mittelwerten von PN_{UP} und PN_{DOWN} wurden Partikelverluste, PCRF sowie VPRE berechnet.

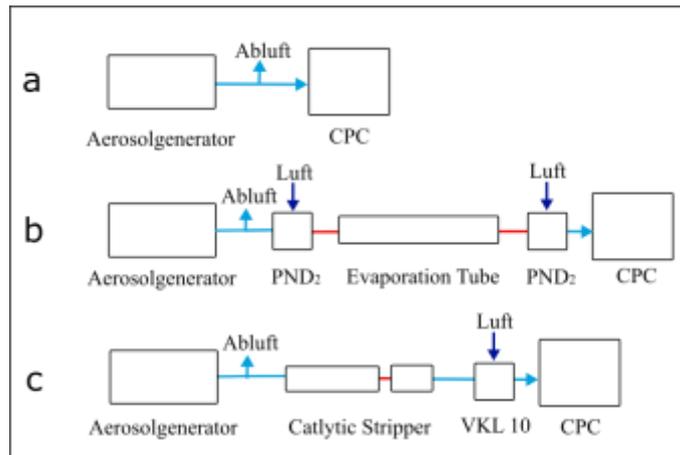


Abbildung 23: Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Partikelverluste und der Abtrennungseffizienz in CS und VPR_{ET} .

Für die Messungen ist zu erwähnen, dass der in Abbildung 23 gezeigte experimentelle Aufbau für VPR_{ET} und CS unterschiedlich war. So wurde bei VPR_{ET} PN_{DOWN} direkt am Ausgang von PND_2 gemessen (siehe Abbildung 23 b). Wie in c zu sehen, wurde bei der Messung von PN_{DOWN} bei dem CS eine zusätzliche Pumpe (VKL 10, Palas) verwendet.

3.6.4 Kapazität des *Catalytic Stripper*-Substrats

Ein Parameter, der wichtig für die Charakterisierung eines *Catalytic Strippers* ist, ist die Kapazität der *Sulfur-Trap*. Dabei gilt es zu untersuchen, wieviel Schwefelsäure von der *Sulfur-Trap* des CS aufgenommen werden kann, bis am Ausgang des CS eine Zunahme der Partikelanzahlkonzentration festgestellt wird. Um dies zu messen, wurde H_2SO_4 -Aerosol (siehe Abschnitt 3.6.2) für 20 h durch den CS geleitet. Wie in Abbildung 24 a gezeigt, wurde dazu der Aerosolgenerator direkt an den CS angeschlossen.

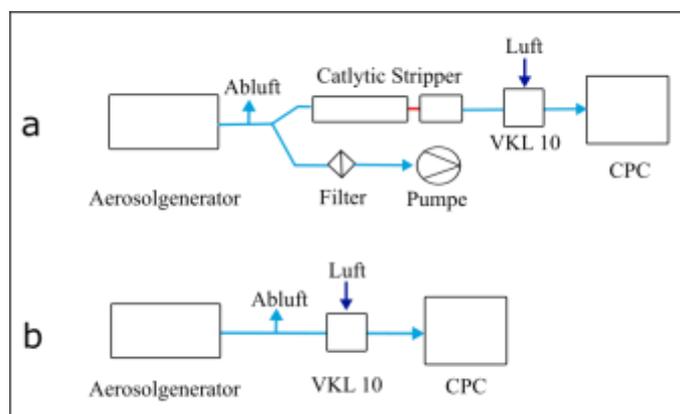


Abbildung 24: Experimenteller Aufbau zur Ermittlung der Kapazität des CS.

Mittels einer Pumpe (VKL 10, Palas) wurde dabei ein Volumenstrom von 1,5 L/min durch den CS erzeugt. An die Pumpe wurde ein CPC (Typ 3775, TSI) angeschlossen, mit dem PN_{DOWN} ermittelt

wurde. Zusätzlich wurde zur selben Zeit ein Teil des H_2SO_4 -Aerosols durch einen Quarzfaserfilter geleitet. Mittels Membranpumpe erfolgte die Beladung des Filters mit 1 L/min. Alle 60 min bis 90 min erfolgte ein Filterwechsel. Über die Masse an Schwefelsäure auf dem Filter wurde die Massenkonzentration der Schwefelsäure im Aerosol ermittelt (siehe Abschnitt 3.6.2). Um PN_{UP} zu ermitteln, wurde der CPC zu Beginn der Messung sowie anschließend in einem Zeitintervall von 2,5 h zusammen mit VKL 10 an den Aerosolgenerator angeschlossen (siehe Abbildung 24 b).

3.7 Modellaerosolprüfstand zur Erzeugung von Duschaerosolen

3.7.1 Aufbau der Bioaerosolkammer

Die Bioaerosolkammer ist ein experimenteller Aufbau zur Erzeugung bakterienhaltiger Duschaerosole und besteht im Wesentlichen aus einem rechteckigen Edelstahlgehäuse mit einem Volumen von 270 L sowie einem Sichtfenster aus Polycarbonat (Abbildung 25). An der Decke des Edelstahlgehäuse ist ein wassersparender Duschkopf (Relexa Plus 50, Grohe Vertriebs GmbH) integriert, der abhängig vom Wasserdruck eine Einstellung der Wasserflussrate zulässt (2,9 L/min - 39,6 L/min). Mittig in der Bioaerosolkammer wird eine Büste aus Polyethylen (Schneiderpuppe, LUCCEI GmbH) platziert, die dafür sorgt, dass große Wassertropfen zerplatzen und aus diesen wie in einer realen Personendusche kleinere Partikel entstehen. An der Rückwand der Kammer befindet sich ein Rohrstutzen, der als Abfluss genutzt wird.

Um die für die Aerosolentstehung wichtigen physikalischen Parameter überwachen zu können, befinden sich Sensoren in der Bioaerosolkammer sowie in der Wasserzuleitung. Die genauen Positionen der Temperaturfühler (Omega, Typ K, 1,5 mm Durchmesser) sowie des wasserdichten Temperatur- und Luftfeuchtesensors (SHT10, Adafruit) sind in der schematischen Darstellung der Bioaerosolkammer mit T_{1-4} beziehungsweise RH eingezeichnet (Siehe Abbildung 26). Das Auslesen der Sensoren erfolgt über einen Mikrocontroller (Arduino Uno R3, Arduino S.r.l.) sowie einen Computer. Die Temperatur im Wasserstrom direkt vor dem Duschkopf wird mittels T_4 ermittelt.



Abbildung 25: Darstellung der Bioaerosolkammer.

An der rechten Wand der Bioaerosolkammer befinden sich 4 runde Öffnungen (Luftzufuhr, E_{1-4}), über die Luft in die Kammer gelangt. Alle Öffnungen sind mit einem Gewinde versehen und können verschlossen werden. Für die durchgeführten Experimente wurde als Luftzufuhr Öffnung E_3 verwendet. Um eine gleichmäßige Verteilung der Zuluft in der Bioaerosolkammer zu

ermöglichen, wurde parallel zur rechten Kammerwand ein rechteckiges Edelstahlblech angebracht. Mittels Thermoelement T_3 wird die Temperatur der zugeführten Luft aufgezeichnet. Auf der gegenüberliegenden Seite der Bioaerosolkammer erfolgt die Aerosolprobenahme. Hierzu wurden analog zum Lufteinlass 4 Öffnungen mit Gewinde (A_{1-4}) an der Bioaerosolkammer angebracht. Auch hier wird die Temperatur an der Öffnung überwacht (T_2). Die Gewinde an A_{1-4} sind in einem Winkel von 87° mit der seitlichen Kammerwand verbunden. Diese Anordnung sorgt dafür, dass auskondensiertes Wasser von der Probenahmestrecke zurück in die Kammer läuft.

3.7.2 Aufbau der Biosicherheitskammer

Um gesundheitsgefährdende Aerosole, die mittels Bioaerosolkammer (siehe Abschnitt 3.7.1) erzeugt wurden, sicher handhaben zu können, wurde eine Biosicherheitskammer zum experimentellen Aufbau hinzugefügt. Dazu wurde durch die Firma M. Braun Inertgas-Systeme GmbH eine Glovebox (Typ 150 B-G-I, M. Braun) zur Biosicherheitskammer umgerüstet. Mittels eines explosionsgeschützten Gebläses wird in der Biosicherheitskammer ein Unterdruck von maximal 1 mbar erzeugt. Über einen Kugelhahn kann der Volumenstrom der zuströmenden Luft und folglich die Luftwechselrate eingestellt werden. Dabei wird Luft aus der Laboratmosphäre durch Kugelhahn und Eingangsfiler (Schwebstofffilter, Klasse H13, AP-Luftfilter GmbH) in die Biosicherheitskammer geführt und nach Durchgang durch zwei Ausgangsfiler (Staubfilter, Klasse H13, M. Braun) wieder in die Laboratmosphäre entlassen. Über ein Ventil kann die Schleuse der Biosicherheitskammer mit Laborluft gespült werden. Dabei wird die Luft am Ausgang der Schleuse über einen der Auslassfilter von Partikeln befreit. Des Weiteren wurde ein System in die Kammer eingebaut, welches bei Unter- oder Überschreiten des Druckes in der Biosicherheitskammer einen optischen und akustischen Alarm auslöst.

3.7.3 Kombination von Bioaerosol- und Biosicherheitskammer

Wie in Abbildung 26 zu sehen, wurde die Bioaerosolkammer in die Biosicherheitskammer integriert. Dazu wurde die Sicherheitskammer mit Durchführungen für Wasser ($W_{1,2}$) und Gasphase ($G_{1,2}$) versehen. Um die Sicherheitskammer von der Laboratmosphäre abtrennen zu können, sind alle Durchgänge mit einem Edelstahlkugelhahn ausgestattet. Innerhalb der Kammer befinden sich Schlauchanschlüsse, die eine direkte Verbindung von Durchführung und Bioaerosolkammer mittels Schlauch ermöglichen.

Die Wasserzufuhr erfolgt aus einem Wasserreservoir (80-L-Wanne) über 1"-Schläuche aus Polyvinylchlorid (Wasserschlauch Jardin, Hozelock) sowie einer Wasserpumpe (Hauswasserwerk HWW 4500 INOX, T.I.P) mit integrierter Pumpensteuerung. Zwischen Duschkopf und Wasserpumpe sind hintereinander ein Durchlauferhitzer (Eigenbau, IWC) sowie ein T-Stück eingebaut und mit Schläuchen verbunden. An das T-Stück sind zwei 1"-Schläuche (direkte Verbindung Wasserpumpe und Duschkopf) sowie ein Schlauch aus Tygon® (IDEX

Health & Science GmbH) mit einem Innendurchmesser von 3,17 mm angeschlossen. Es wird aus dem Reservoir angewärmtes Leitungswasser gefördert, über das T-Stück mittels einer Spritzenpumpe (Model 11, Harvard Apparatus) mit Bakterien oder Farbstoff versetzt und anschließend durch W_1 zum Duschkopf transportiert. Der Durchlauferhitzer wird verwendet, um sicherzustellen, dass die Wassertemperatur am Duschkopf konstant bleibt, auch wenn die Temperatur im Reservoir abnimmt oder sich die Zuleitungen erwärmen. Mittels eines 1¼"-Schlauches (Kühlwasserschlauch, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk, TubeTec) wird das Wasser aus der Bioaerosolkammer über W_2 in einen 60-L-Wasserkanister abgeleitet. Die Steuerung des Durchlauferhitzers erfolgt über Thermoelement T_1 und PID-Regler (TR-45, Pohl Technik GmbH). Die Temperatur des Wassers im Reservoir wird über ein Glaslaborthermometer ermittelt.

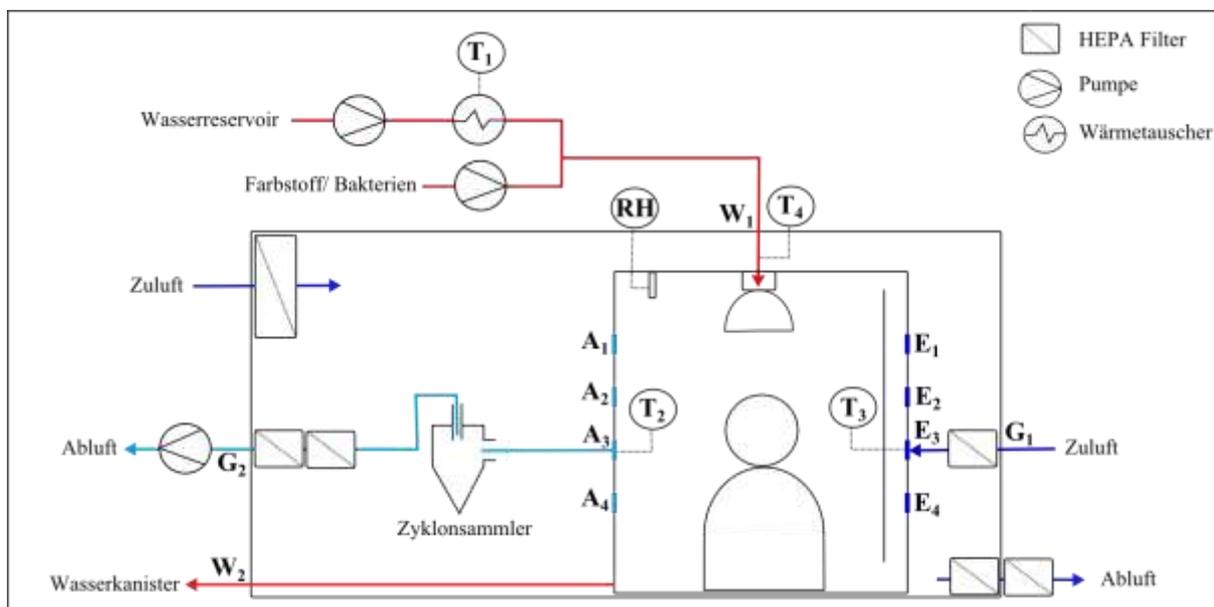


Abbildung 26: Schematische Darstellung von Biosicherheits- und Bioaerosolkammer.

Für die Aerosolsammlung wird der Probenahmekopf des Zyklonsammlers Coriolis μ (Bertin Technologies) verwendet. Um den Probenahmekopf mit der Bioaerosolkammer zu verbinden, wird auf diesen ein Adapter aus Acrylnitrilbutadienstyrol (IWC Eigenbau) aufgesetzt. Der Adapter wird mittels eines Schlauchs an eine der Öffnungen A_{1-4} der Aerosolkammer angeschlossen. Über die Durchführung G_2 wird die andere Seite des Probenahmekopfes mittels Schlauch mit einer Drehschieber-Vakuumpumpe (Elmo Rietschle, V-VCA 40) verbunden. Über die Pumpe wird eine Volumenflussrate von 100 L/min am Probenahmekopf des Coriolis μ erzeugt. Bevor Luft, die Partikel enthalten kann, die nicht mittels Zyklonsammler entfernt werden konnte, in die Drehschieber-Vakuumpumpe gelangen kann, wird sie über einen Doppelfilter (AP-Luftfilter GmbH, Handschuhboxfilter Typ DKB-M13F, Klasse H13) geleitet. Eine Zuführung von Luft in die Bioaerosolkammer erfolgt über die Durchführung G_1 und eine der Öffnungen E_{1-4} . Sie wird vor

Eintritt in die Bioaerosolkammer über einen Filter (AP-Luftfilter GmbH, Handschuhboxfilter Typ DKB-M13F, Klasse H13) geleitet. Der gesamte Aufbau ist in Abbildung 27 dargestellt.



Abbildung 27: Darstellung von Biosicherheits- und Bioaerosolkammer (ohne Frontabdeckung).

3.7.4 Evaluierung der Bioaerosolkammer mittels *E.coli*- und Uraninaerosolen

Dichtigkeitsprüfung

Zur Überprüfung der Bioaerosolkammer auf Dichtigkeit wurden in der Bioaerosolkammer farbstoff- und bakterienhaltige Duschaerosole hergestellt und anschließend überprüft, ob diese in der Biosicherheitskammer nachzuweisen sind.

Für die Erzeugung von Farbstoffaerosolen wurden 3,2 g des Fluoreszenzfarbstoffs Uranin in 50 mL destilliertem Wasser gelöst. Zur Herstellung *E.coli*-haltiger Duschaerosole wurde eine Übernachtskultur angesetzt. Anschließend wurden Farbstofflösung oder *E.coli*-Suspension mittels Spritzenpumpe (Harvard Apparatus, Model 11) mit einer Flussrate von 1 mL/min zum Duschwasser (34 °C, Leitungswasser) hinzugefügt. Bei einem Volumenstrom von 6,8 L/min Duschwasser ergab sich so eine Konzentration von 9 mg/L Uranin im Duschwasser. Für die Untersuchungen mit *E.coli* ergab sich eine Konzentration von $1,4 \cdot 10^8$ bis $6,9 \cdot 10^7$ Zellen/L.

Für die Detektion der Mikroorganismen oder Farbstoffe wurden an Boden und Seitenwänden der Biosicherheitskammer 8 Probenahmestellen ausgewählt (Siehe Abbildung 28). Luftgetragene *E.coli* wurden auf Agar-Platten, die an den 8 Probenahmestellen platziert waren, gesammelt und für 36 h bei 37 °C inkubiert. Als Blindwert für die Experimente mit *E.coli* wurde Leitungswasser für die Erzeugung des Duschaerosols verwendet und mittels Agar-Platten eine Aerosolprobe genommen.

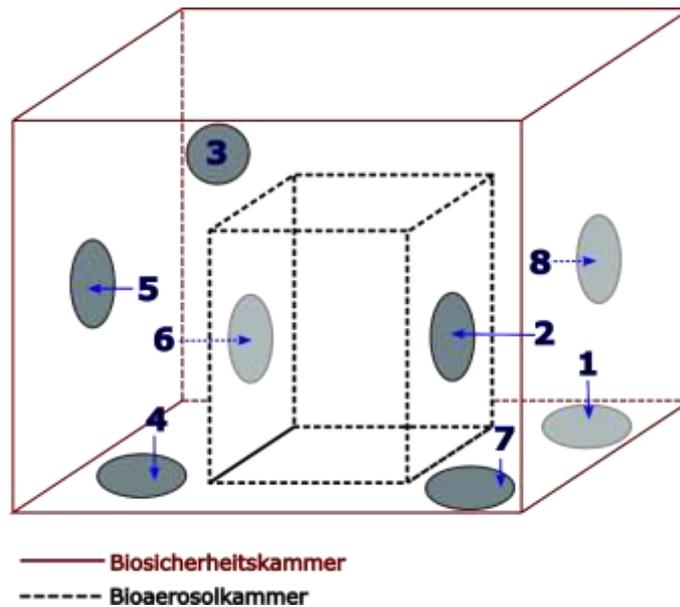


Abbildung 28: Probenahmestellen für Bakterien und Farbstoff in der Biosicherheitskammer.

Die Uraninprobenahme erfolgte über einen Wischtest. Dabei wurde ein mit 100 μL Natronlauge (0,1 mol/L) angefeuchtetes Cellulose-Tuch mittels Pipette über die Oberfläche der Probenahmestelle (1 cm^2) geführt und in 3 mL Natronlauge (0,1 mol/L) für 15 min im Ultraschallbad extrahiert. Anschließend wurde die Probe 10 min bei 4000 s^{-1} zentrifugiert. Die Farbstoffkonzentration im Überstand wurde in Einmalküvetten aus PMMA (Carl Roth) mittels Fluoreszenzspektrometer (Spectrofluorophotometer RF-5301PC, Shimadzu) ermittelt. Dabei wurde bei Wellenlängen zwischen 435 nm und 545 nm angeregt. Die Detektion erfolgte zeitgleich um 25 nm verschoben bei Wellenlängen zwischen 460 nm bis 570 nm senkrecht zum Lichtstrahl der Anregungsquelle. Nach jedem Durchgang mit Uraninaerosol wurden die Wischtest-Probenahmestellen gereinigt. Dabei wurde die Anwendung von konzentrierter Natronlauge, verdünnter Salzsäure, Ethanol sowie Isopropanol getestet.

Herstellung von Phosphat-Puffer (PBS)

Es wurden 244 g K_2HPO_4 , 27,2 g KH_2PO_4 und 170 g NaCl in 2 L Millipore-Wasser gelöst. Zur Verwendung wurde die Lösung um Faktor 10 verdünnt und autoklaviert.

Herstellung von Saline-Magnesium-Puffer

Zur Herstellung des Saline-Magnesium-Puffers wurde 0,58 g NaCl, 0,2 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5 mL TrisHCl (pH 7,5) und 0,5 mL Gelatine-Lösung (2 %, w/w) in Wasser gegeben und mit Wasser auf ein Volumen von 100 mL aufgefüllt. Vor der Benutzung wurde die Lösung steril filtriert (0,2 μm Porengröße).

Ansetzen einer *E.coli*-Übernachtskultur

Eine Kryokultur des Stammes *E.coli* 423 (Leibniz Institute DSMZ) wurde in etwa 150 mL NZCYM-Nährmedium (Sigma Aldrich, Deutschland) bei 37 °C unter Schütteln für 20 h inkubiert. Anschließend wurden die Bakterien bei 10 °C für 10 min und 4000 s⁻¹ zentrifugiert. Das entstandene Pellet wurde in 3 mL Saline-Magnesium-Puffer wieder aufgenommen. Die Zellkonzentration wurde über die optische Dichte mittels eines Photometers (Specord 150 plus, Analytik Jena) bei einer Wellenlänge von 670 nm ermittelt.

Agar-Platten (Agar-NZCYM-Medium)

Zur Herstellung von Agar-Platten wurden 30 mL autoklaviertes, noch heißes Agar-NZCYM-Medium in Petrischalen gegossen. Das Medium bestand aus einer Lösung von 15,4 g NZCYM-Medium und 10,4 g Agar Agar in 700 mL Millipore-Wasser. Eine Verwendung der Platten war nach dem Erkalten möglich.

Colilert-Wassertest

Zur Bestimmung der Anzahl der koloniebildenden Einheiten an *E.coli* wurde der Colilert-Wassertest (Colilert-18 MPN/ Quanti Tray 2000, Idexx Laboratories) verwendet. Dazu wurden 100 mL Probevolumen mit Colilert-18-Reagenz versetzt und die Suspension geschüttelt, bis der Feststoff vollständig gelöst war. Anschließend wurde die Lösung in ein Reservoir mit 97 Kavitäten (97-well Quanti-Tray 2000) überführt und der Behälter versiegelt. Es folgte eine Inkubation für 18 h bei 37 °C und eine Auswertung anhand der Farbreaktion nach Vorgabe des Herstellers.

Desinfektion des Aufbaus

Nach der Erzeugung von bakterienhaltigen Duschaerosolen war eine Dekontamination des experimentellen Aufbaus notwendig. Dazu wurden wasserleitende Komponenten wie Wasserpumpe, Schläuche, Duschkopf sowie der Coriolis-Probenahmekopf mit 48 L wässriger Natriumhypochlorit-Lösung (1:1000, 12 % NaClO, Carl Roth) gespült. Nach der Desinfektion wurden die wasserleitenden Komponenten mit Leitungswasser gespült (48 L), um Reste von Natriumhypochlorit zu entfernen. Zugängliche Oberflächen im Innenraum der Sicherheitskammer wurden mit wässriger Ethanollösung (70 %, v/v) gereinigt.

Um zu überprüfen, ob die Oberflächenreinigung erfolgreich war, wurden nach Herstellung von *E.coli*-Aerosolen sowie nach Behandlung mit Ethanol-Lösung an 8 Probenahmestellen (14 cm x 14 cm) Abklatschproben genommen. Dazu wurden Glas-Objektträger mit 2 mL Agar-NZCYM-Medium beschichtet und diese anschließend für die Abklatschprobe verwendet. Die Proben wurden nachfolgend für 36 h bei 37 °C inkubiert.

Als eine weitere Maßnahme, um die Dekontamination des experimentellen Aufbaus zu evaluieren, wurde die *E.coli*-Konzentration im Abwasser der Modelldusche mittels

Colilert-Wassertest bestimmt. Dabei wurde die *E.coli*-Konzentration in kontaminiertem Duschwasser sowie in Duschwasser nach Dekontamination (1. Natriumhypochlorit-Lösung, 2. Leitungswasser) ermittelt und verglichen. Als Blindwert wurde jeweils eine Probe des verwendeten Leitungswassers genommen.

Bestimmung der *E.coli*-Konzentration im Duschaerosol

Während des Duschvorgangs mit bakterienhaltigem Wasser wurden mittels Coriolis-Probenahmekopf und Drehschieber-Vakuumpumpe (Elmo Rietschle, V-VCA 40) bei einem Volumenstrom von 98 L/min Aerosolproben genommen. Als Sammelflüssigkeit diente 10 mL PBS-Puffer. Die Bestimmung der Konzentration in der Sammelflüssigkeit erfolgte nach Verdünnung mit Leitungswasser mittels Colilert-Wassertest.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Partikelsammlung mittels Diffusiophorese

Um zu untersuchen, ob und wie effektiv eine Abscheidung von Nanometerpartikeln mittels Diffusiophorese erfolgen kann, wurde ein diffusiophoretischer Abscheider entwickelt und mit anorganischen Modellaerosolen getestet. Die Abscheidung von Partikeln in diesem Größenbereich kann durch eine Vielzahl von Mechanismen erfolgen. Dabei lässt sich Diffusiophorese als Abscheidemechanismus nicht isoliert betrachten. Ziel der Experimente war es daher, die Partikelverluste, die durch die einzelnen Mechanismen auftreten, zu bestimmen, um anschließend auf die diffusiophoretische Partikelabscheidung Rückschlüsse ziehen zu können. Hinzu kommen Optimierungen des experimentellen Aufbaus, die eine Minimierung von Partikelverlusten durch andere Mechanismen wie elektrostatische oder thermophoretische Abscheidung ermöglichen.

4.1.1 Theoretische und praktische Bestimmung der Verluste durch ungerichtete Diffusion

Für die Bestimmung der Partikelabscheidung durch ungerichtete Diffusion wurden monodisperse, ungeladene und in Luft suspendierte GFG-Partikel verwendet. Des Weiteren wurden Experimente mit polydispersen, ebenfalls ungeladenen festen Uraninpartikeln in CO₂ durchgeführt. Dabei wurde der diffusiophoretische Abscheider mit ungefüllten Aussparungen verwendet, so dass keine diffusiophoretischen Kräfte auf die Partikel wirkten. Des Weiteren wurde darauf geachtet, dass im System keine Temperaturgradienten auftraten und laminare Strömungsbedingungen herrschten. So konnten die Verluste, die durch ungerichtete Diffusion entstanden, isoliert betrachtet und bestimmt werden.

In Abbildung 29 sind die experimentell bestimmten Penetrationen für GFG-Partikel dargestellt. Für Partikel zwischen 20 nm und 100 nm ergaben sich Penetrationen zwischen 63 % und 95 %. Es ist zu sehen, dass die Penetration für geringere Aerosolflussraten sowie kleinere Partikeldurchmesser abnimmt. Das lässt sich dadurch erklären, dass die Diffusionskonstanten mit abnehmendem Durchmesser der Partikel zunehmen und somit auch die Verluste größer werden. Hinzu kommt, dass die Verweilzeit bei kleineren Volumenströmen größer ist. Das führt ebenfalls zu erhöhten Partikelverlusten.

Zusätzlich zu den Experimenten wurde die Penetration der Partikel durch den rechteckigen Flusskanal theoretisch ermittelt. Dies erfolgte mittels Formel 2. Für die Berechnungen wurde die mittlere freie Weglänge λ (66 nm) und die dynamische Viskosität η ($1,8 \cdot 10^{-5}$ Pa-s) für Luft verwendet [19]. Der Diffusionskoeffizient wurde für 20 °C ermittelt. In Abbildung 30 ist die

theoretisch berechnete Penetration für Volumenströme zwischen 0,5 L/min und 3,0 L/min aufgetragen.

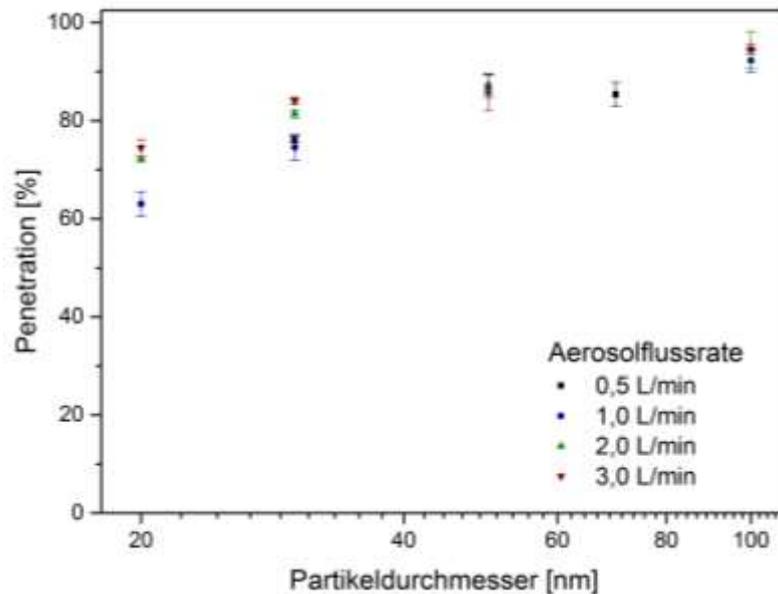


Abbildung 29: Penetration von GFG-Partikeln durch den diffusiophoretischen Abscheider.

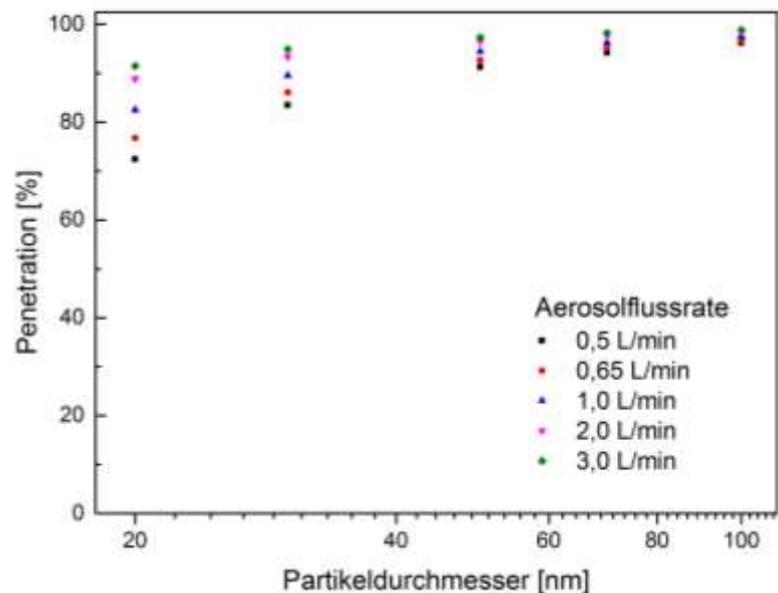


Abbildung 30: Theoretisch berechnete Penetration von Aerosolpartikeln in rechteckigem Strömungskanal.

Beim Vergleich der Werte in Abbildung 29 und Abbildung 30 ist zu sehen, dass die berechneten im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten höher liegen. Dabei ist die Abweichung bei kleinen Partikeln ($DP = 20$ nm) mit bis zu 19 % am höchsten und nimmt mit zunehmender Partikelgröße ab. Ein Grund für diese Abweichung könnte sein, dass für die Berechnungen nur der Aerosolflusskanal, nicht aber der Bereich am Ein- und Auslass des Abscheiders berücksichtigt wurde. Die Partikelverluste in diesem Bereich werden im Experiment mitbestimmt.

Für Uraninpartikel ergaben die experimentellen Ergebnisse eine Penetration von $84 \pm 2 \%$. Die Penetration wurde mit einem polydispersen Aerosol bestimmt. In Abbildung 31 ist die Größenverteilung der Partikel dargestellt. Es ist zu sehen, dass zu Anfang der Messung (Zeit seit Messbeginn: 0 Minuten) Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 75 nm generiert wurden. Dabei war der Glaskolben des Zerstäubers mit Luft gefüllt. Mit fortschreitender Zeit (Zeit seit Messbeginn: 2 und 4 Minuten) füllte sich das Gefäß mit Kohlenstoffdioxid und der mittlere Partikeldurchmesser nahm auf 190 nm zu. Ein Grund für diese Verschiebung der Größenverteilung könnte die Gleichgewichtsreaktion von zerstäubtem Wasser mit CO_2 zu Carbonat sein [173]. Generiert wurden also Partikel, die aus Uranin und Carbonat-Salzen bestanden. Nach 4 Minuten nahm die Partikelgröße nicht weiter zu. Es ergab sich eine konstante Größenverteilung (Mittelwert über 150 Minuten) mit einem mittleren Durchmesser von $190 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ und einer Standardabweichung von 1,9. Dabei wurde der mittlere Durchmesser und die Standardabweichung aus 26 SMPS-Messungen, die über einen Zeitraum von 2,5 h durchgeführt wurden, berechnet.

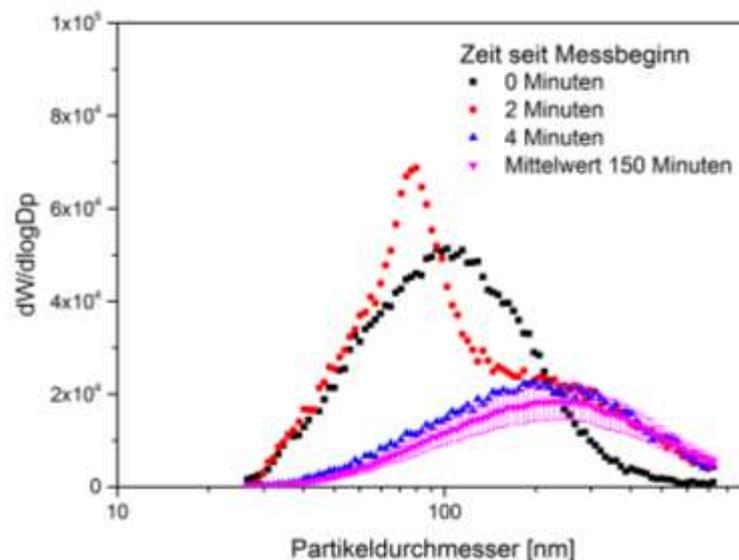


Abbildung 31: Größenverteilung von polydispersen Uraninpartikeln in CO_2 -Trägergas.

Generell ist anzumerken, dass der Volumenstrom des Aerosols im Abscheider konstant ($\dot{V}_{\text{Einlass}} = \dot{V}_{\text{Auslass}} = 0,5 \text{ L/min}$) war, wenn keine CO_2 -Absorption vorlag. Sobald Natronlauge zum System hinzugefügt wurde, nahm der Volumenstrom am Einlass des Abscheiders (\dot{V}_{Einlass}) auf bis zu $0,8 \text{ L/min}$ zu. Dabei blieb \dot{V}_{Auslass} ($0,5 \text{ L/min}$) konstant. Im Mittel ergab sich so eine Geschwindigkeit \dot{V}_{Mittel} von $0,65 \text{ L/min}$. Das bedeutet, dass die bei \dot{V}_{Einlass} ermittelten Partikelverluste durch Diffusion aufgrund der im Mittel geringeren Verweilzeit größer sind. Betrachtet man dazu die theoretischen Berechnungen, so geht hervor, dass die Verluste für 30-nm-Partikel maximal 4 % kleiner sind, wenn das Aerosol mit $0,65 \text{ L/min}$ statt $0,5 \text{ L/min}$ durch den Abscheider fließt. Für Partikel größer 30 nm ist der Unterschied mit maximal 1,5 % geringer.

Bestimmt man nun die Verluste durch Diffusiophorese und zieht die höheren Verluste durch Diffusion bei \dot{V}_{Einlass} ab, so ergibt sich eine maximale Unterschätzung der Verluste durch Diffusiophorese von 4 %.

4.1.2 Abscheideeffizienz im CO₂ Natronlauge-System

Nach Ermittlung der Partikelverluste durch Diffusion konnte nun die Bestimmung der Abscheidung durch Diffusiophorese erfolgen. Die Experimente wurden mit polydispersen neutralen Uraninpartikeln sowie neutralen monodispersen GFG-Partikeln durchgeführt. Dabei waren die Partikel aus Uranin in reinem CO₂ und die Rußpartikel in einer Luft/CO₂-Mischung suspendiert. Das bedeutet, dass die diffusiophoretische Abscheidung im Falle der Uraninpartikel nur über Partikelbewegung aufgrund des Stefan-Flusses erfolgen kann. Bei GFG-Partikeln hingegen enthielt das Trägergas Komponenten mit unterschiedlichen molaren Massen. Hier kam es zur Bewegung von Partikeln durch den Stefan-Fluss sowie die Gegendiffusion der beiden unterschiedlich schweren Gase. Die Partikelgeschwindigkeit v_{Total} ergibt sich, wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, aus der Summe der Teilgeschwindigkeiten v_s und v_{Diff} . Im Folgenden sind die experimentellen Ergebnisse für diese beiden Fälle beschrieben.

Abscheidung durch Stefan-Fluss

Für die Bestimmung der Abscheidung von Uraninpartikeln wurde ein System aus reinem CO₂ (dient als Trägergas und diffundierende Komponente), sowie kontinuierlich ausgetauschter Natronlauge (Absorptionsmittel) eingesetzt. Die zugehörige Absorptionsrate wurde, wie in Abschnitt 3.4.3 beschrieben, über den Unterschied der Volumenströme am Ein- und Auslass des Abscheiders ermittelt. Wie in Abbildung 32 gezeigt, ergab sich dabei für mindestens 7 Minuten ein konstantes $\Delta\dot{V}$ von 281 ± 35 mL/min. Mit dem molaren Volumen für ideale Gase bei 20 °C ergibt sich daraus eine CO₂-Absorptionsrate von 12 ± 1 mmol/min.

Zusätzlich zum Volumenstrom wurde während der Messung die Temperatur in der Natronlauge mittels Thermoelement festgestellt. Zu Beginn des Experiments, wenn sich noch keine Natronlauge im Abscheider befindet, war $\Delta\dot{V} = 0$ und $T = 25$ °C. Über die Dauer von 7 Minuten ergab sich ein Temperaturanstieg von 10 °C. Die gezeigten Daten sind Mittelwerte und Standardabweichungen aus 3 Messungen. Eine experimentelle oder theoretische Betrachtung möglicher thermophoretischer Verluste erfolgte nicht.

Wurden nun Partikel in den Abscheider geleitet, ergab sich eine experimentell bestimmte Penetration von 87 ± 2 %. Mittels dem Verhältnis der Volumenströme durch den Abscheider wurde ein Faktor C von 1,5 ermittelt und um diesen Wert korrigiert. So ergab sich eine Penetration von 58 %. Wird die Penetration betrachtet, wenn nur Partikeldiffusion vorliegt (leere Aussparungen) ergab sich ein Wert von 84 ± 2 %. Zusammengefasst wurden also insgesamt 42 % und durch Diffusion allein 16 % der Partikel abgeschieden. Es ergab sich eine Abscheidung

durch Diffusiophorese von 26%. Über die Bestimmung von $\Delta\dot{V}$ und Faktor C ergab sich für die Partikelverluste durch Diffusiophorese ein Fehler von 5 %. Dabei fand die Partikelabscheidung hier nur durch den konvektiven Anteil der Diffusiophorese (Stefan-Fluss, v_s) statt.

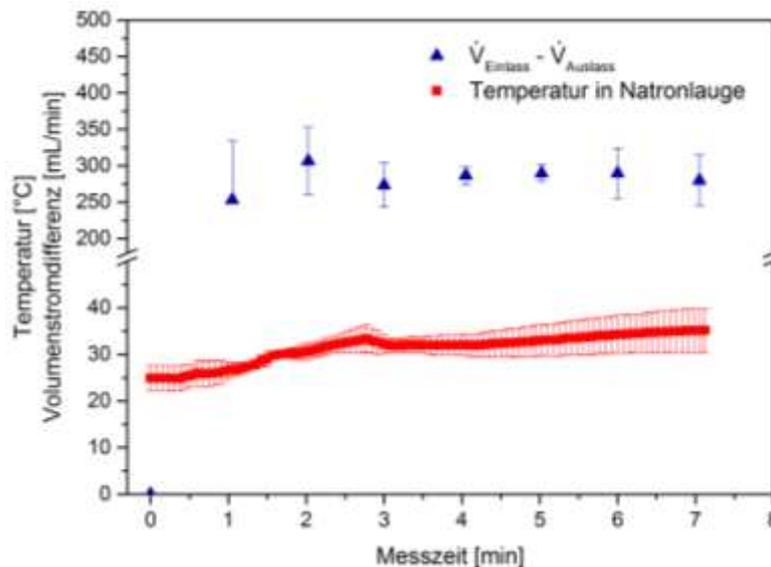


Abbildung 32: Volumenströme und Temperaturen im diffusiophoretischen Abscheider bei CO_2 als Trägergas für die Partikel.

Diffusiophorese und Stefan-Fluss

Um Experimente durchführen zu können, bei welchen sich die gesamte diffusiophoretische Geschwindigkeit der Partikel aus v_{Diff} (reine Diffusiophorese) und v_s (Stefan-Fluss) zusammensetzt, wurde ein Trägergas aus zwei Komponenten verwendet. Es bestand zu 25 % (v/v) aus Luft und zu 75 % (v/v) aus CO_2 . Wurde dieses Gasgemisch durch den Abscheider geleitet, ergab sich eine Volumenstromdifferenz zwischen \dot{V}_{Einlass} und \dot{V}_{Auslass} . In den ersten 2 min des Experiments ergab sich dabei ein $\Delta\dot{V}$ von 150 mL/min. Anschließend nahm $\Delta\dot{V}$ auf 240 mL/min zu. So ergab sich während einer Messzeit von 8 min im Mittel ein $\Delta\dot{V}$ von 217 ± 36 mL/min.

Für die Bestimmung der Partikelverluste wurde aus dem Verhältnis der Volumenströme ein Faktor C von 1,4 ermittelt. Experimentell ergaben die Messungen mit GFG-Partikeln Penetrationen von 76 ± 0.3 % für 30-nm-Partikel und 87 % für 70-nm-Partikel. Korrigiert man nun die Penetration mit Faktor C, so ergeben sich Werte von 54 % (30 nm) und 62 % (70 nm). Im Abscheider wurden also 46 % bzw. 38 % der Partikel abgeschieden. Dabei wurde dieser Anteil der Partikel durch Diffusion und Diffusiophorese abgeschieden. Um die Partikelabscheidung, die allein durch Diffusiophorese erfolgt, zu berechnen, muss der Anteil, der durch Diffusion entsteht vom Gesamtwert abgezogen werden. Dieser wurde, wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, experimentell bestimmt und betrug 24 % ($D_P = 30$ nm) bzw. 16% ($D_P = 70$ nm). Durch Diffusiophorese abgeschieden wurden also unabhängig von der Größe 22 % der Partikel.

Betrachtet man die Variation von ΔV und damit Faktor C über die Messzeit, so ergab sich für die Partikelabscheidung eine Abweichung von 4 %. Mit der Zusammensetzung des Gases lässt sich aus $\Delta \dot{V}$ eine Absorptionsrate an CO_2 von $6,5 \text{ mmol/min}$ ($\dot{m}_A = 0,3 \text{ g/min}$) berechnen. Im Abscheider bildet sich über die Länge des Flusskanals ein Konzentrationsgradient aus. Über die Absorption von CO_2 änderte sich die Gaszusammensetzung von 75 % CO_2 am Einlass auf 70 % am Auslass.

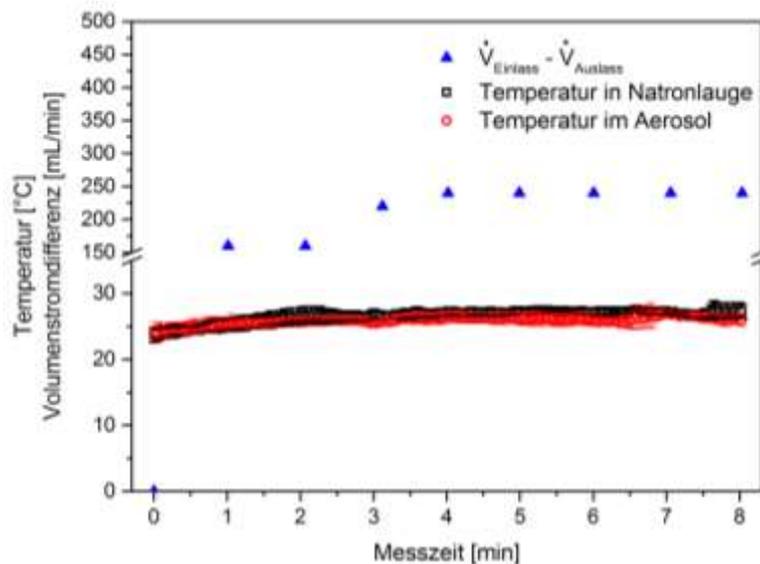


Abbildung 33: Volumenströme und Temperaturen im diffusiophoretischen Abscheider bei CO_2 und Luft als Trägergas für die Partikel.

Ebenfalls in Abbildung 33 zu sehen sind die Temperaturen in Gas- und Flüssigphase. Im Vergleich zu den Experimenten mit Uranin, bei welchen sich eine Temperaturdifferenz von maximal $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ergab, erwärmte sich hier während 8 min die Natronlauge nur um maximal $3,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Grund dafür könnte die Flussrate sein, mit der die Natronlauge ausgetauscht wurde. Diese wurde von $0,65 \text{ mL/min}$ (Experiment mit Uranin) auf $1,3 \text{ mL/min}$ (Experiment mit Ruß) erhöht. Das bedeutet, dass von dem Volumen an Natronlauge im Abscheider (140 ml) in einer Minute $0,4 \text{ } \%$ beziehungsweise $0,9 \text{ } \%$ ausgetauscht wurden. Hinzu kommt, dass die Absorptionsrate an CO_2 durch die Verwendung einer Mischung aus Luft und CO_2 abnahm und so bei den Experimenten mit Ruß weniger Reaktionswärme entstand.

Für eine theoretische Abschätzung thermophoretischer Verluste wurde Formel 11 verwendet. Betrachtet wurde dabei der Temperaturunterschied zwischen Aerosolphase und Natronlauge. Da der genaue Verlauf des Temperaturgradienten im Aerosolflusskanal nicht bekannt ist, wurden jeweils der Mittelwert der Temperatur in Aerosol und Natronlauge über die Messzeit für eine Abschätzung thermophoretischer Verluste herangezogen. Es ergaben sich für Aerosol und Flüssigkeit Temperaturen von $25,9 \text{ }^\circ\text{C}$ beziehungsweise $26,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Daraus ergab sich eine mittlere Temperatur von $26,2 \text{ }^\circ\text{C}$ und ein ΔT von $0,7 \text{ }^\circ\text{C}$. Setzt man diese Werte in Kelvin zusammen mit

der dynamischen Viskosität von CO_2 ($1,5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$), der Dichte von CO_2 ($1,811 \text{ kg/m}^3$) sowie den Abmessungen des Flusskanals in Formel 11 ein, so erhält man eine Abscheidung durch Thermophorese von 1 % [168, 174].

Mittels Formel 9 kann die Geschwindigkeit der Partikel in y-Richtung v_{Total} theoretisch berechnet werden. Als physikalische Parameter wurde die mittlere Temperatur des Experiments ($T_G = 26,2 \text{ }^\circ\text{C}$) und der Atmosphärendruck ($p = 1013,25 \text{ mbar}$) verwendet. Mit den Abmessungen des Abscheiders wurde die Fläche F_{Diff} berechnet, die für die Partikelabscheidung zur Verfügung steht. Es ergab sich eine Fläche von $0,0128 \text{ m}^2$. Für die Berechnungen wurde vereinfacht eine konstante Konzentration von 75 % CO_2 über die gesamte Länge des Flusskanals angenommen. So ergab sich bei der ermittelten Absorptionsrate von $6,5 \text{ mmol/min}$ ($0,3 \text{ g/min}$) eine v_{Total} von $0,22 \text{ mm/s}$. Geht man davon aus, dass die Verteilung der Partikel in Y-Richtung gleichmäßig ist, so haben 27 % der Partikel die untere Lochplatte während der Verweilzeit ($\dot{V}_{\text{Mittel}} = 0,65 \text{ L/min}$, $1,22 \text{ s}$) im Abscheider erreicht. Daraus ergab sich eine Abscheideeffizienz von 27 %. Dieser theoretisch berechnete Wert ist innerhalb der Standardabweichung vergleichbar mit dem experimentell ermittelten.

4.2 Trennung von flüchtigen und nichtflüchtigen Dieselabgaspartikeln

Dieselabgas ist eine Mischung aus verschiedenen Gasen sowie flüchtigen und nichtflüchtigen Partikeln. Nach europäischem Gesetz ist es erforderlich die Anzahl der festen nichtflüchtigen Partikel im Abgas von Personen- und Nutzkraftfahrzeugen zu bestimmen und auf diesem Weg zu überprüfen, ob Emissionsgrenzwerte eingehalten werden [55, 7, 67]. Dazu ist es, wie in Abschnitt 2.4.2 erläutert, notwendig flüchtige Partikel mittels *Volatile Particle Remover* aus der Partikelphase zu entfernen. Im Folgenden wird beschrieben, wie die in dieser Arbeit verwendeten VPRs, analog zum europäischen Gesetz, validiert und anschließend mittels flüchtiger Modellaerosole charakterisiert wurden [64, 71].

4.2.1 Validierung der *Volatile Particle Remover*

Bei der Validierung eines VPR wird untersucht, wie hoch die Verluste an nichtflüchtigen Partikeln in einem VPR sind und wie effektiv flüchtige Partikel aus der Partikelphase entfernt werden können. Als Parameter, der Auskunft über die Partikelverluste gibt, wird der PCRf verwendet. Der VPRE gibt an, welcher Prozentsatz eines Tetrakontanaerosols mit dem untersuchten VPR aus der Partikelphase entfernt werden kann. Details zu PCRf und VPRE sind in Abschnitt 2.4.4 zu finden.

In dieser Arbeit wurden ein *Catalytic Stripper* (CS) sowie ein VPR (VPR_{ET}), der nach dem im PM-Programm vorgeschlagenen Prinzip funktioniert, verwendet. Bei beiden VPRs handelt es sich um einen Eigenbau des IWC (siehe Abschnitt 3.6.1). Die ermittelten PCRf- sowie VPRE-Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Ergebnisse der Validierung von VPR_{ET} und CS

	CS	VPR_{ET}
VPRE	> 99, 99 %	99,8 %
PCRf, 30 nm	1,98	40,9
PCRf, 50 nm	1,64	35,7
PCRf, 100 nm	1,53	33,0

Es ist zu sehen, dass die PCRfs für den CS für 30 nm und 50 nm 30 % beziehungsweise 7 % über dem von 100 nm lagen. Bei dem VPR_{ET} war eine Erhöhung von 24 % (30 nm) und 8 % (50 nm) gegenüber dem 100-nm-PCRf-Wert zu beobachten. Der VPRE lag bei beiden Geräten über 99,0 %. Die verwendeten VPRs gelten somit als konform mit den Vorgaben und dürfen für die Partikelanzahlmessung im Abgas genutzt werden.

Aus den PCRfs der einzelnen Partikelgrößen wurde der Mittelwert \bar{f}_r gebildet (siehe Formel 17). Für den hier verwendeten CS ergab sich ein \bar{f}_r von 1,7. Für den VPR_{ET} , lag dieser Wert mit \bar{f}_r

gleich 36,5 höher. Grund dafür ist, dass hier die Verdünnung in PND_1 und PND_2 (Faktor 34) mit in die Rechnung eingeflossen ist. Werden im Anschluss CS oder VPR_{ET} für eine Messung der Partikelanzahl im Abgas eines Kraftfahrzeugs genutzt, so können mittels \bar{f}_r die Partikelverluste im VPR berücksichtigt werden.

4.2.2 Abtrennungseffizienz für Schwefelsäure- und HC-Partikel

Schwefelsäure als Modellaerosol

In einem VPR wird die Partikelanzahlkonzentration verringert, da Partikel abgelagert und verdampft werden. Im Idealfall werden im VPR die flüchtigen Partikel vollständig verdampft und es werden, wie gesetzlich vorgeschrieben, mittels CPC nur feste Partikel detektiert und quantifiziert. Werden nicht alle Partikel verdampft oder kommt es zu einer Renukulation, so werden neben festen auch flüchtige Partikel erfasst und es kommt zu einer Überschätzung der Anzahl fester Partikel im Abgas. Ob es zu einer Renukulation kommt, hängt von der Konzentration flüchtiger Substanzen im Aerosol ab. Ein Abgasbestandteil, der eine Renukulation einleiten kann, ist Schwefelsäure [28]. Die Konzentration an Schwefelsäure im Abgas variiert mit den Motorbetriebsparametern sowie dem Anteil an Schwefel im Kraftstoff. Nach Arnold *et al.* sind in unverdünntem Abgas eines Euro IV LKW, der mit schwefelarmem Kraftstoff (6 ppm Schwefel) betrieben wird, je nach Last zwischen $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Schwefelsäure zu finden [175].

Im Folgenden wurde die Abtrennungseffizienz, der in dieser Arbeit verwendeten VPRs, für polydisperse Schwefelsäurepartikel in Konzentrationen bis zu $1,0 \pm 0,05 \text{ mg}/\text{m}^3$ (Modalwert = 40 nm, $PN = 4 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$) untersucht. Für die Experimente wurden CS und VPR_{ET} wie in Abschnitt 3.6.1 beschrieben eingesetzt. Zusätzlich dazu wurde die Abtrennungseffizienz eines weiteren VPR ($CS_{UNBESCHICHTET}$) ermittelt. $CS_{UNBESCHICHTET}$ ist baugleich mit dem zuvor beschriebenen CS, wurde aber mit Substraten ausgestattet, die unbeschichtet waren und daher im Gegensatz zur *Sulfur-Trap* keine Speicherkapazität für Schwefelsäure besaßen. In diesem CS kam es also nur zur Verdampfung, nicht aber zu einer Verringerung der Konzentration an Schwefelsäure im Aerosol. Eine Renukulation war hier wahrscheinlicher. Für die Experimente mit $CS_{UNBESCHICHTET}$ wurde die Partikelanzahlkonzentration um Faktor 14 verdünnt. Nimmt man an, dass auch die Massenkonzentration um diesen Faktor reduziert wurde, wurde ein Aerosol mit einer Konzentration von etwa $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ verwendet. In Tabelle 3 sind die mittels CPC ermittelten Partikelanzahlkonzentrationen am Eingang ($VPR_{Eingang}$) und Ausgang ($VPR_{Ausgang}$) der VPRs sowie die zugehörige Abtrennungseffizienz aufgeführt.

Es ist zu erkennen, dass bei VPR_{ET} und CS die Penetration kleiner 1,0 % war. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass auch Schwefelsäurepartikel in realem Abgas, in dem laut Arnold *et al.* um Faktor 5 bis 250 geringere Schwefelsäurekonzentrationen enthalten sind, mit einer Effizienz von mehr als 99 % abgetrennt werden können [175]. Dabei haben CS und VPR_{ET} eine vergleichbare Effizienz. Für den $CS_{UNBESCHICHTET}$ wurde nur eine Abtrennungseffizienz von rund

91 % erreicht. Dabei ist anzumerken, dass in diesem Fall das Aerosol verdünnt wurde und in Konzentrationen vorlag, die auch in realem Abgas vorkommen könnten. Entscheidend für die Abtrennungseffizienz des CS ist also die Kapazität des Substrates. Weitere Details zur CS-Kapazität finden sich in Abschnitt 4.2.3.

Tabelle 3: Bestimmung der Abtrennungseffizienz der VPRs mit Schwefelsäure.

	CS	CS UNBESCHICHTET	VPR_{ET}
VPR_{Eingang} [cm⁻³]	3,9 · 10 ⁷	2,8 · 10 ⁶	4,0 · 10 ⁷
VPR_{Ausgang} [cm⁻³]	8,9 · 10 ³	4,5 · 10 ⁵	3,4 · 10 ⁵
VPRE [%]	99,9	90,6	99,2

Untersuchungen mit HC-Partikeln

Als eine weitere wichtige flüchtige Abgaskomponente kann neben Schwefelsäure die Klasse der Kohlenwasserstoffe (HC) genannt werden. Die enthaltenen HC setzen sich aus unverbranntem Kraftstoff sowie Schmieröl zusammen. Sie bestehen aus Verbindungen mit 10 bis 40 Kohlenstoffeinheiten und liegen als kettenförmige oder aromatische Verbindungen vor [176, 177]. Die Massenkonzentration liegt zwischen 100 µg/m³ (Euro 3-PKW, ohne DPF) und ≤ 1 µg/m³ (Euro 4-PKW, mit DOC und DPF) [178]. Bei Erhitzung von Dieselaabgas, wie es im VPR stattfindet, kommt es zu einer Verdampfung flüchtiger Komponenten. Als Partikel können anschließend Ruß, Asche und schwerflüchtige HC im Abgas verbleiben [176].

Sollen nur nichtflüchtige Partikel quantifiziert werden, muss sichergestellt werden, dass im Abgas enthaltene Kohlenwasserstoffverbindungen auch in hohen Konzentrationen mittels VPR vollständig aus der Partikelphase entfernt werden können. Um experimentell zu ermitteln, ob das mit den in dieser Arbeit verwendeten VPRs möglich ist, wurde ein polydisperses HC-Aerosol erzeugt und mit diesem die Abtrennungseffizienz (Reduktion der Partikelanzahlkonzentration) der VPRs bestimmt. Dabei wurde C₄₀ als HC-Aerosol gewählt, da es eine ähnliche Flüchtigkeit besitzt wie schwerflüchtige Schmierölkomponenten [176, 179]. Für die Experimente wurde ein Aerosol mit den folgenden Eigenschaften verwendet: 70 nm (Modalwert), 1,2 · 10⁶ cm⁻³ (Partikelanzahlkonzentration) und 0,4 mg/m³ (Massenkonzentration).

Die Messungen ergaben eine Abtrennungseffizienz für den CS von mehr als 99,99 %. Mittels VPR_{ET} konnte die Partikelanzahlkonzentration um 99,89 % reduziert werden. Vergleicht man die Massenkonzentration an C₄₀ im Modellaerosol mit der HC-Massenkonzentration in realem Abgas, lässt sich feststellen, dass die Konzentration im Modellaerosol bis zu 400-mal höher als die in realem Abgas war. Folglich sollte es mit den getesteten VPRs möglich sein, schwerflüchtige Schmierölkomponenten in Konzentrationen, wie sie in realem Abgas vorhanden sind, von der Partikelphase abzutrennen.

Zusätzlich zu den Experimenten mit polydisperssem C_{40} -Aerosol wurden Untersuchungen zur Abtrennung von monodisperssem C_{40} -Aerosol durchgeführt. Eingesetzt wurden 70-nm-Partikel suspendiert in Luft mit Partikelanzahlkonzentrationen von etwa 10^4 cm^{-3} . Als VPR wurde der CS verwendet. Dabei wurde der CS mit beschichteten Substraten (siehe Beschreibung in Abschnitt 3.6.1) sowie in einem weiteren Experiment ausgestattet mit Substraten ohne Beschichtung ($CS_{\text{UNBESCHICHTET}}$) eingesetzt. Ermittelt wurde die Partikelanzahlkonzentration mittels eines CPC vor und nach Durchgang durch den VPR bei Manteltemperaturen zwischen $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Zusätzlich wurden analoge Messungen mittels nichtflüchtigen GFG-Partikeln durchgeführt. Sie dienen zur Bestimmung von Diffusions- und Thermophoreseverlusten.

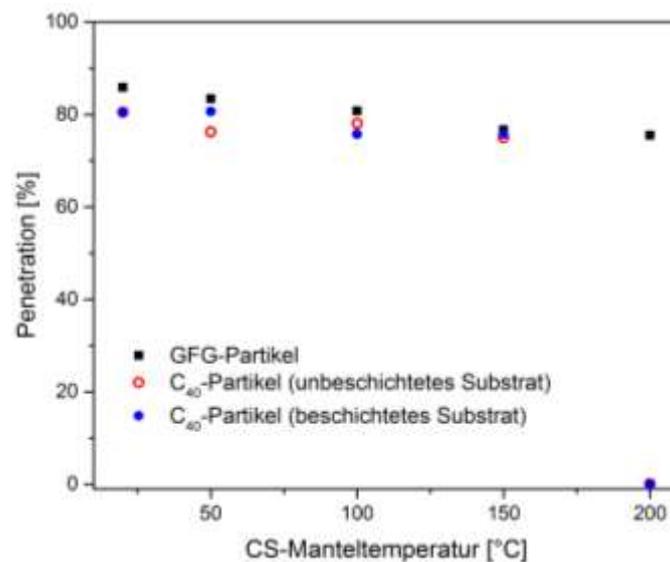


Abbildung 34: Verluste monodisperser Aerosolpartikel im CS [172].

Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 34 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die Penetration von C_{40} - und GFG-Partikeln bei Temperaturen zwischen $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und $150 \text{ }^\circ\text{C}$ analog war. Bis $150 \text{ }^\circ\text{C}$ fand also nur eine Reduktion der Partikelanzahl durch Abscheidemechanismen wie Diffusion oder Thermophorese statt. Bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ nahm die Penetration von C_{40} -Partikeln durch den CS (beschichtet und unbeschichtet) bis auf 0% ab. Das bedeutet, dass alle Partikel abgetrennt werden konnten. Es lässt aber auch die Schlussfolgerung zu, dass hier allein die Verdampfung ausreicht, um 100% Abtrennungseffizienz zu erreichen, da kein Unterschied zwischen der Abtrennungseffizienz des CS mit beschichtetem sowie mit unbeschichtetem Substrat zu erkennen ist. Hinzu kommt, dass bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (Manteltemperatur) die Umwandlungseffizienz des DOC gering sein sollte (siehe Abschnitt 3.6.1). Daraus folgt, dass der verwendete CS auch ohne katalytisch aktive Komponente schon bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ konform mit R83/ R49 war. Im Vergleich dazu schneidet der CS, der von Amatidis *et al.* getestet wurde, schlechter ab: bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ erreichte dieser für C_{40} -Partikel ($D_p = 75 \text{ nm}$) wegen unvollständiger Verdampfung nur noch eine

Abtrennungseffizienz von 40 % [73]. Wurde die Temperatur auf 350 °C erhöht, wurden auch hier 100 % erreicht.

Das bedeutet, dass der Aufbau (Größe, Gastemperatur, Verweilzeit) eines VPR einen entscheidenden Einfluss auf die Effizienz bei der Abtrennung flüchtiger Partikel hat und somit auch auf den Zählvorgang haben kann. Eine Festlegung dieser Parameter in R83/ R49 könnte die Vergleichbarkeit verschiedener VPRs und somit auch der gemessenen Partikelanzahlkonzentrationen verbessern. Ein weiterer Aspekt, der in der Gesetzgebung festgelegt werden sollte, ist die Beschichtung der Keramiksubstrate im CS. Andernfalls können sich z.B. Unterschiede für die Umwandlungseffizienz im DOC je nach Temperatur, Metalldispersion und Zusammensetzung der Beschichtung (Edelmetall, Grundierung) ergeben [178]. Werden nicht alle flüchtigen Komponenten vollständig umgesetzt, können je nach DOC andere Komponenten kondensieren und zu einer Änderung der Partikeloberfläche (Beeinflussung des CPC) führen [172].

4.2.3 Kapazität der Sulfur-Trap des CS

Wie in Abschnitt 4.2.2 erläutert, war es mit dem CS möglich, mehr als 99,9 % der Partikel eines polydispersen Schwefelsäureaerosols abzutrennen. Um eine Renukulation zu verhindern werden Schwefeloxide über eine Senke (S-Trap) aus dem Aerosolstrom abgetrennt. Dies erfolgt über eine chemische Bindung an das Substrat. Mit zunehmender Betriebsdauer nimmt die Beladung des Substrates zu. Kann nicht mehr ausreichend Schwefelsäure durch das Substrat gebunden werden, erfolgt eine Renukulation und die Abtrennungseffizienz des VPR (bezogen auf die Partikelanzahl) sinkt.

Im Folgenden sollte die Speicherkapazität, des in dieser Arbeit verwendeten CS, untersucht werden und betrachtet werden, wie sich die Abtrennungseffizienz mit zunehmender Beladung ändert. Dabei wurde ein frisches Substrat mit polydisperssem Schwefelsäureaerosol (Massenkonzentration = $1,00 \pm 0,05 \text{ mg/m}^3$, Modalwert = 40 nm) beladen. Als Betriebsparameter wurden eine Manteltemperatur von 350 °C sowie ein Volumenstrom von 1,5 L/min gewählt. Zur Bestimmung der Abtrennungseffizienz wurde die Partikelanzahlkonzentration alle 2,5 h (~ 0,2 mg H₂SO₄-Beladung) vor sowie nach dem Durchgang durch den CS gemessen. Es konnte gezeigt werden, dass die Penetration für eine Beladung mit bis zu $1,99 \pm 0,09 \text{ mg}$ Schwefelsäure maximal bei $0,3 \pm 0,9 \%$ liegt (siehe Abbildung 35).

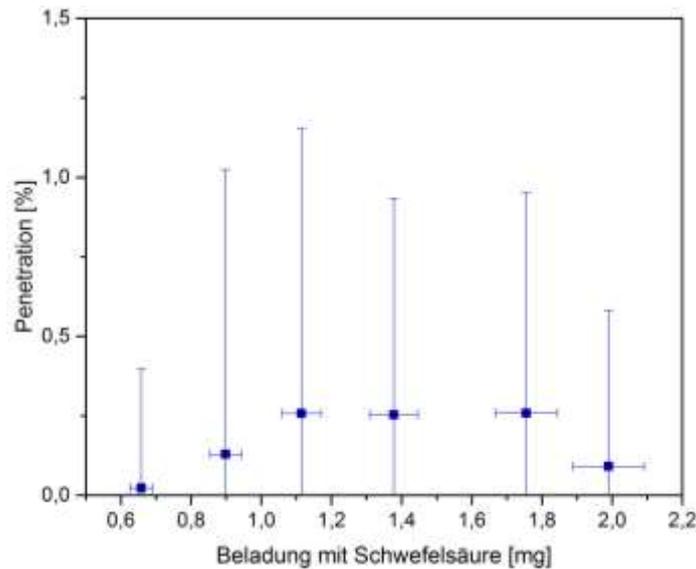


Abbildung 35: Penetration polydisperser Schwefelsäurepartikel durch den CS in Abhängigkeit der Beladung der *Sulfur-Trap* des CS mit Schwefelsäure.

Dabei war die Größe der Partikel, die nach Durchgang des Aerosols durch den CS detektiert werden konnten, mit zunehmender Beladung des Substrates unverändert. Schon zu Beginn der Beladung wurden Partikel (PN etwa $1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$, Modalwert etwa 15 nm) am Ausgang des VPR detektiert. Diese wurden bei der Berechnung der Beladung aufgrund der niedrigen Partikelanzahlkonzentration (1000-fach kleiner als die Einlasskonzentration) sowie der kleinen Partikeldurchmesser nicht berücksichtigt. Wird der VPR für einen LKW mit Euro IV-Abgasnorm (Vergleich Abschnitt 4.2.2) verwendet, ergibt sich eine im Vergleich zum Modelaerosol 5- bis 250-mal niedrigere Schwefelsäuremassenkonzentration. Zusätzlich wird das Rohabgas meist hundertfach verdünnt [73]. Mit einer Faktor 500 geringeren Massenkonzentration ($0,002 \text{ mg/m}^3$) werden für die Beladung des Substrates mit der gleichen Masse an Schwefelsäure ($1,99 \pm 0,09 \text{ mg}$) rund 900 m^3 durch den CS geleitet. Bei einem Volumenstrom von 1.5 L/min entspricht das einer Beladungszeit von 10 000 Stunden während der die Abtrennungseffizienz nicht unter 99,0 % fallen sollte. Diese Angaben können jedoch mit der Abgasverdünnung, den Motorbetriebsbedingungen (Last, Abasnachbehandlung) sowie dem Schwefelgehalt des Kraftstoffes variieren. In dem hier gezeigten Experiment wurde eine vollständige Beladung des CS-Substrates nicht erreicht. Wie in Abschnitt 4.2.2 mittels $\text{CS}_{\text{UNBESCHICHTET}}$ gezeigt, ist es aber möglich, dass die Abtrennungseffizienz bei einem Test mit H_2SO_4 -Aerosol mit einer Massenkonzentrationen von etwa $100 \mu\text{g/m}^3$ (entspricht unverdünntem Abgas) bis auf etwa 90 % sinken kann. Dabei ist $\text{CS}_{\text{UNBESCHICHTET}}$ vergleichbar mit einem CS, dessen *Sulfur-Trap* vollständig beladen ist.

4.3 Zählung von Dieselabgaspartikeln mittels Kondensationskernzähler

Wie in R49/ R83 beschrieben, erfolgt nach der Konditionierung des Dieselabgases im VPR die Quantifizierung der nichtflüchtigen Partikel. Um die Anzahl der nichtflüchtigen Partikel zu bestimmen, werden Kondensationskernzähler eingesetzt, die für Partikel mit einem Durchmesser von 23 nm eine Zähleffizienz (ZE) von 50 % besitzen. In den folgenden Abschnitten 4.3.1 bis 4.3.3 bezieht sich die Abkürzung CPC auf Kondensationskernzähler mit dieser Spezifikation.

Giechaskiel *et al.* vermuten, dass der Kondensationskernzähler mit der zugehörigen Kalibrierung unter anderem ein Grund dafür sein könnte, dass die im Abgas ermittelte Partikelanzahl um bis zu 30 % variiert, wenn unterschiedliche Messsysteme zur Bestimmung der Partikelanzahl verwendet werden [8]. Um dieser Vermutung nachzugehen, wurden CPCs unterschiedlicher Hersteller anhand ihres Ansprechverhaltens für Modellaerosolpartikel mit definierter Zusammensetzung und Größe verglichen. Zusätzlich wurde untersucht, wie das Ansprechverhalten der CPCs variiert, wenn unterschiedliche feste und flüchtige Partikel detektiert werden. Nachfolgend wurde abgeschätzt, inwiefern diese Änderung des Ansprechverhaltens eine Fehlerquelle bei der Quantifizierung von Dieselabgaspartikeln darstellt.

Zu erwähnen ist, dass einige der im Folgenden erläuterten Messungen (erster Gerätevergleich) in Zusammenarbeit mit oder von Dr. Jan-Christoph Wolf durchgeführt wurden [159]. Im ersten Gerätevergleich wurden die Kondensationskernzähler $CPC_{Grimm-1}$, CPC_{TSI-1} und $CPC_{Airmodus-1}$ untersucht. Im Anschluss erfolgte ein zweiter Gerätevergleich mit den Kondensationskernzählern $CPC_{Grimm-2}$ und CPC_{TSI-2} . Die in den Abschnitten 4.3.1 bis 4.3.3 gezeigten Cut-Off-Kurven tragen die Namen der jeweils verwendeten CPCs.

4.3.1 Vergleich von Kondensationskernzählern

Im Folgenden werden die Ergebnisse erläutert, die sich aus dem Vergleich von CPCs verschiedener Hersteller ergaben. Als Modell für den Vergleich wurden Partikel gewählt, die mittels eines GFG 1000 generiert wurden. In Abbildung 36 sind die Cut-Off-Kurven der fünf CPCs von Airmodus, Grimm und TSI gezeigt. Die durch R49/ R83 vorgegebenen Grenzwerte für die Zähleffizienz der CPCs sind in der Abbildung in Rot eingezeichnet.

Bei Betrachtung der Messwerte in Abbildung 36 ist zu erkennen, dass die Zähleffizienzen der CPCs um maximal 18 % voneinander abweichen. Diese maximale Abweichung ergab sich aus dem Vergleich des Ansprechverhaltens von CPC_{TSI-2} und $CPC_{Grimm-2}$ für Partikel mit einem Durchmesser von 19 nm. Bei einem Vergleich von CPC_{TSI-1} und $CPC_{Grimm-1}$ ergaben sich maximale Differenzen von 9 % bei 31 nm. Betrachtet man die ZE von baugleichen CPCs, lassen sich Unterschiede von maximal 12 % (19 nm, CPC_{Grimm}) und 5 % (31 nm, CPC_{TSI}) feststellen. Die Unterschiede in der ZE zwischen baugleichen CPCs und CPCs unterschiedlicher Hersteller lagen in einem ähnlichen Bereich. Dabei sollte beachtet werden, dass die Hersteller der CPCs für die

Kalibrierung der Messgeräte unterschiedliche Aerosole verwendet haben. So kamen bei der Kalibrierung der CPCs von TSI, Grimm und Airmodus Aerosole zum Einsatz, die Partikel aus Emery Oil, Flammenruß oder Silber enthielten. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei dem Vergleich von CPCs unterschiedlicher Hersteller keine systematischen Abweichungen festgestellt wurden, die darauf hindeuten, dass die Abweichungen zwischen den CPCs aus einer Verwendung unterschiedlicher Kalibrier aerosole herrühren.

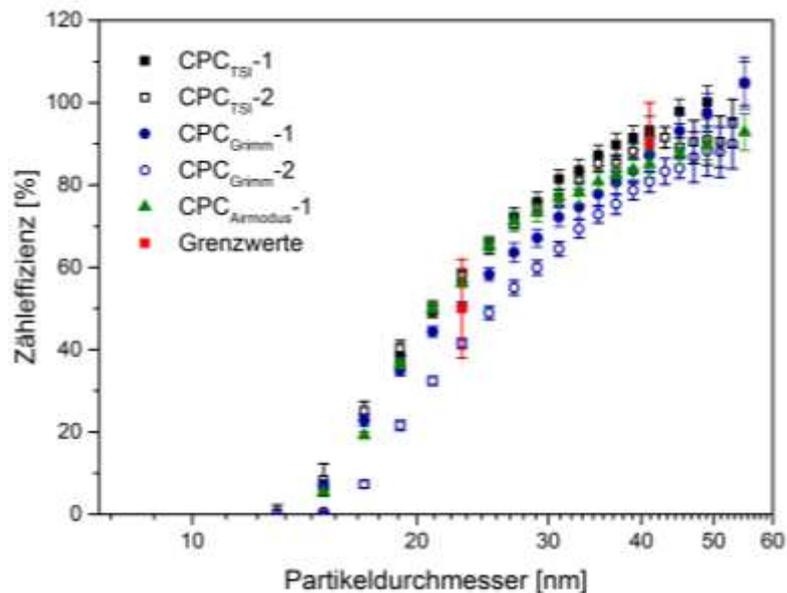


Abbildung 36: Ansprechverhalten von Kondensationskernzählern für GFG-Partikel (überarbeitet nach [138]).

Im Folgenden sollen die bestimmten Zähleffizienzen in Bezug auf die in gesetzlich festgelegten Grenzwerte betrachtet werden. Generell muss dabei beachtet werden, dass in R49/ R83 kein Kalibrier aerosol vorgeschrieben ist. In den hier durchgeführten Experimenten wurde ein Test aerosol für den Vergleich gewählt, das keinem, der durch die Hersteller verwendeten Kalibrier aerosole, entspricht. Weicht die Zähleffizienz eines CPC für das Test aerosol von der gesetzlichen Vorgabe ab, bedeutet das nicht, dass dieser CPC als „nicht konform mit R49/ R83“ einzustufen ist. Durch Messungen mit einem beliebigen Test aerosol lassen sich nur Aussagen darüber treffen, wie stark unterschiedliche CPCs voneinander abweichen und ob die Partikelanzahlkonzentration des Test aerosols im Vergleich zum Kalibrier aerosol unter- oder überschätzt wird. In Abbildung 36 ist zu sehen, dass die ermittelte ZE bei 23 nm für alle CPCs innerhalb der gesetzlichen Vorgaben ($50 \% \pm 12 \%$) lag. Bei einer Partikelgröße von 41 nm lag die ZE für $CPC_{Airmodus-1}$ bzw. $CPC_{Grimm-2}$ 5 % und 9 % unterhalb des Grenzwerts von 90 %. Das bedeutet, dass die Partikelanzahlkonzentration von GFG-Partikeln (entspricht dem Test aerosol) im Vergleich zu den Kalibrier aerosolen, die durch Airmodus und Grimm verwendet wurden, unterschätzt wurde.

Wie bereits erläutert ergaben sich zwischen den Zähleffizienzen von CPC_{TSI-2} und $CPC_{Grimm-2}$ maximale Unterschiede von 18 %. Es soll nun der Fall betrachtet werden, dass für die Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration im Abgas eines Dieselmotors zwei Messsysteme zum Einsatz kommen. Messsystem A ist dabei mit CPC_{TSI-2} und Messsystem B mit $CPC_{Grimm-2}$ ausgestattet. Nach Berechnungen von Wang *et al.* variieren die im Abgas eines Dieselmotors festgestellten Partikelanzahlkonzentrationen um bis zu 9 %, wenn CPCs verwendet werden, deren Zähleffizienzen sich um 20 % unterscheiden [85]. Das bedeutet, dass eine Verwendung von CPC_{TSI-2} und $CPC_{Grimm-2}$ in den Messsystemen A und B bei der Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration in Dieselmotorsabgas zu Abweichungen in einer ähnlichen Größenordnung führen kann. Wie stark die Messwerte von Messsystem A und B voneinander abweichen, hängt zusätzlich von der Partikelgrößenverteilung des Dieselmotorsabgases ab [85].

4.3.2 CPC-Ansprechverhalten für DNP- und APG-Rußpartikel

Zusätzlich zu den Untersuchungen mit GFG-Partikeln erfolgte eine Analyse des CPC-Ansprechverhaltens für Rußpartikel, die mittels DNP 3000 und APG hergestellt wurden. Für die APG-Partikel erfolgte vor der Verwendung für die Experimente eine thermische Behandlung in einem VPR bei 350 °C. Die Ergebnisse sind für $CPC_{Grimm-2}$ in Abbildung 37 sowie für CPC_{TSI-2} in Abbildung 38 dargestellt.

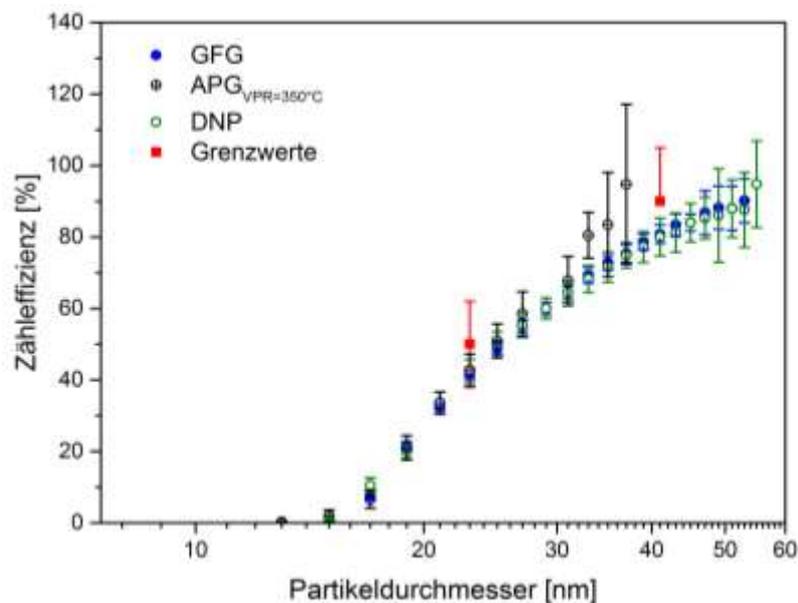


Abbildung 37: Zähleffizienz des $CPC_{Grimm-2}$ für unterschiedliche Rußpartikel (überarbeitet nach [138]).

Dabei ist zu erwähnen, dass die ZE für APG-Partikel nur für Partikel mit Durchmessern zwischen 13 nm und 39 nm bestimmt werden konnte. Für Partikel mit Durchmessern über 39 nm war die Partikelanzahlkonzentration bei den gewählten APG-Einstellungen für eine Messung mittels des

Referenzgerätes (Aerosolelektrometer) zu gering. Die Standardabweichung der ZE für APG-Partikel mit Durchmessern über 35 nm lag bei 10 %. Grund hierfür waren ebenfalls geringe Partikelanzahlkonzentrationen und daraus resultierende Standardabweichungen bis zu 20 % bei der Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration mittels des Aerosolelektrometers als Referenzgerät.

Betrachtet man die Cut-Off-Kurven für APG-, DNP- und GFG-Partikel in Abbildung 37, so lässt sich feststellen, dass sich die CPC-Zähleffizienz für die untersuchten Partikelmaterialien vergleichbar war. Auch für den CPC_{TSI-2} war das Ansprechverhalten für die verschiedenen Rußpartikel vergleichbar (Abbildung 38). Aus diesen Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass es keinen Einfluss auf die CPC-Zähleffizienz hat, ob in einem Graphitfunktengenerator Stickstoff (DNP 3000) oder Argon (GFG 100) bei der Herstellung der Rußpartikel im verwendet wurde.

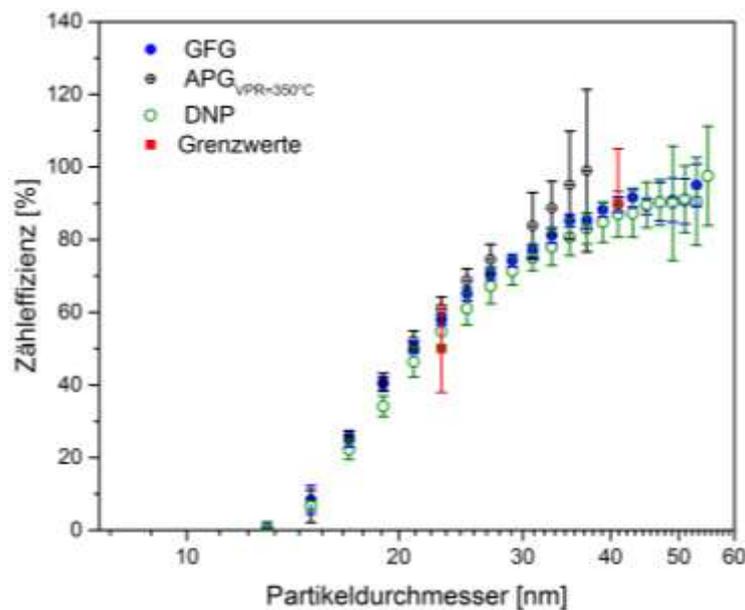


Abbildung 38: Zählereffizienz des CPC_{TSI-2} für unterschiedliche Rußpartikel.

Ein weiteres Fazit aus den Messergebnissen ist, dass sich die Zählereffizienzen (mit ihren Standardabweichungen) für Partikel, die mittels den Graphitfunktengeneratoren und dem APG hergestellt wurden, nicht unterscheiden. Dabei kann die Aussage, dass das Ansprechverhalten für Partikel dieser Generatoren vergleichbar ist, nur für die in diesen Experimenten gewählten Geräteeinstellungen getroffen werden. Nach Mamakos *et al.* variiert die ZE eines TSI-CPC mit den Geräteeinstellungen eines Flammenrußgenerators (Mini-CAST), die bei der Herstellung der Partikel gewählt wurden [180]. Es wurden maximale Unterschiede in der Zählereffizienz von 22 % für Partikel mit Durchmessern von 25 nm gefunden. Nach Kiwull *et al.* kann die ZE von GFG-Partikeln um bis zu 30 % zunehmen, wenn die Partikel eine Beschichtung aus der flüchtigen Abgaskomponente n-Hexadekan tragen [138].

Da in Aerosolen, die mit einem Propanbrenner hergestellt wurden, neben Rußpartikeln flüchtige Verbrennungsprodukte vorkommen, können auch in diesem beschichtete Partikel enthalten sein [133]. Zu klären bleibt dabei, ob eine Beschichtung mit den im Aerosol enthaltenen flüchtigen Komponenten zu einer Änderung der ZE führt. Dazu wurde die ZE für APG-Partikel mit unterschiedlicher Beschichtung analysiert. In Abbildung 39 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt. Zu sehen sind Cut-Off-Kurven für APG-Partikel, die vor der Messung der ZE bei unterschiedlichen Temperaturen (41 °C und 350 °C) in einem VPR behandelt wurden. Dabei wurde davon ausgegangen, dass die Partikel, die nur bei 41 °C erhitzt wurden, eine dickere Beschichtung tragen, als die Partikel, die bei 350 °C thermisch behandelt wurden. Grund für diese Annahme war, dass die Größe der Partikel, die im polydispersen APG-Aerosol vor der Größenselektion enthalten waren, abnahm, wenn die thermische Behandlung bei 350 °C anstelle von 41 °C stattfand. Zu erwähnen ist hierbei, dass die Partikel in einer Flamme hergestellt worden waren, in der Propan im Überschuss vorlag.

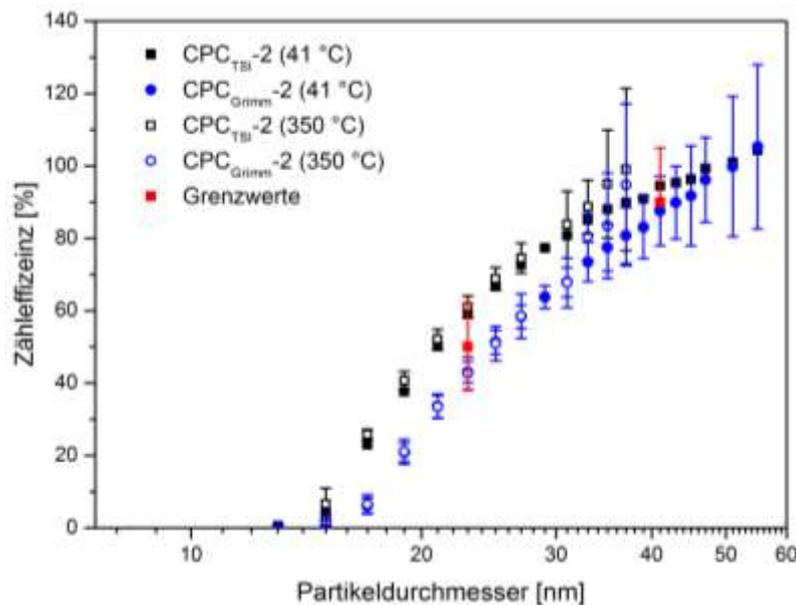


Abbildung 39: Zählereffizienz von $CPC_{Grimm-2}$ und CPC_{TSI-2} für APG-Partikel mit unterschiedlicher Beschichtung (überarbeitet nach [138]).

Vergleicht man die Cut-Off-Kurven für die unterschiedlichen APG-Partikel in Abbildung 39, so stellt man fest, dass die Beschichtung der Partikel keinen Einfluss auf die Zählereffizienz hatte. Dabei gilt diese Aussage für das Ansprechverhalten von $CPC_{Grimm-2}$ und CPC_{TSI-2} . Das bedeutet, dass die auf dem Partikel adsorbierten flüchtigen Komponenten eine ähnliche Polarität oder Löslichkeit in der Arbeitsflüssigkeit (n-Butanol) des CPC besaßen wie der hydrophobe Ruß unter der Beschichtung. Eine mögliche Erklärung haben Moore *et al.* bei der Analyse der Zusammensetzung von Mini-CAST-Aerosol gefunden [133]. Nach ihren Ergebnissen enthält Aerosol, das mittels eines Propanbrenners in einer „fetten“ Flamme hergestellt wurde, hydrophobe wenig funktionalisierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). So ist

es möglich, dass die Benetzbarkeit mit n-Butanol im CPC für Partikel mit oder ohne eine Beschichtung aus hydrophoben PAK vergleichbar ist und eine Verdampfung dieser Komponenten nicht zu einer Änderung der ZE führt. Wird das Verhältnis von Propan zu Oxidationsluft hin zu „mageren“ Verbrennungsbedingungen verändert, ergeben sich hydrophilere PAK, die eine Benetzung mit n-Butanol begünstigen können. Dieser Umstand könnte erklären, weshalb die ZE für Mini-CAST-Partikel zunimmt, wenn die Partikel in „mageren“ statt in „fetten“ Flammen produziert werden [180]. Ein weiterer Grund für die Variation in der ZE könnte die Struktur der Partikel sein. Bei einer Verbrennung unter Überschuss von Treibstoff entstehen Partikel, die aufgrund der Kondensation von flüchtigem Material auf der Oberfläche eine verdichtete Agglomeratstruktur aufweisen [181-183]. Tuch *et al.* zeigten, dass eine Verdichtung der Agglomeratstruktur zu einer Abnahme der Zähleffizienz eines TSI-CPC um bis zu 20 % führen kann [83]. Verglichen wurde dabei die ZE von Partikeln mit gleichem Elektromobilitätswertmesser.

4.3.3 CPC-Ansprechverhalten für flüchtige Partikel

Flüchtige Komponenten, die bei der Verbrennung von Propan oder Dieselkraftstoff entstehen, können, wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben, auf festen Partikeln kondensieren und somit eine Beschichtung ausbilden. Bei einer homogenen Nukleation dieser Komponenten entstehen flüchtige Partikel. Wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, ist es erforderlich flüchtige Partikel vor der Bestimmung der Partikelanzahl in Dieselabgas mittels VPR abzutrennen. Dabei ist zu erwähnen, dass es trotz thermischer Behandlung vorkommen kann, dass das Dieselabgas flüchtige Partikel in Form einer Nukleationsmode (Modalwert < 23 nm) enthält [176, 184, 185]. Um zu verhindern, dass die flüchtigen Partikel, die trotz VPR vorhanden sein können, detektiert werden, ist die Verwendung eines 23-nm-CPC vorgeschrieben [8]. Hierbei soll die niedrige Zähleffizienz dieses CPC für Partikel mit Durchmessern unterhalb von 23 nm dafür sorgen, dass die Partikel der Nukleationsmode nur zu einem geringen Teil detektiert werden. Problematisch ist hierbei, dass die CPC-Zähleffizienz mit der Zusammensetzung der detektierten Partikel variieren kann [85, 79]. Ist die ZE für die Nukleationsmodenpartikel höher als die ZE für das Kalibrier aerosol, so ist auch der Anteil der detektierten Partikel mit Durchmessern um 23 nm höher als bei der Kalibrierung vorgesehen. Um abzuschätzen zu können wie hoch der Anteil der Nukleationsmodenpartikel ist, die mittels CPC detektiert werden, wurde die CPC-Zähleffizienz für Partikel aus flüchtigen Dieselabgaskomponenten analysiert. Als Modell für Substanzen, die in der Nukleationsmode von Dieselabgas vorkommen, wurden Tetrakontan- und Schwefelsäurepartikel ausgewählt [186, 28, 187].

In Abbildung 40 sind die Cut-Off-Kurven von CPC_{Grimm}-2 und CPC_{TSI}-1 für Schwefelsäure- und Tetrakontanpartikel dargestellt. Dabei finden sich in der Abbildung zwei Cut-Off-Kurven für

Tetrakontanpartikel. Die beiden Cut-Off-Kurven zeigen das Ansprechverhalten für C_{40} -Partikel, die in einer inerten (Stickstoff) und in einer oxidierenden (Luft) Atmosphäre generiert wurden.

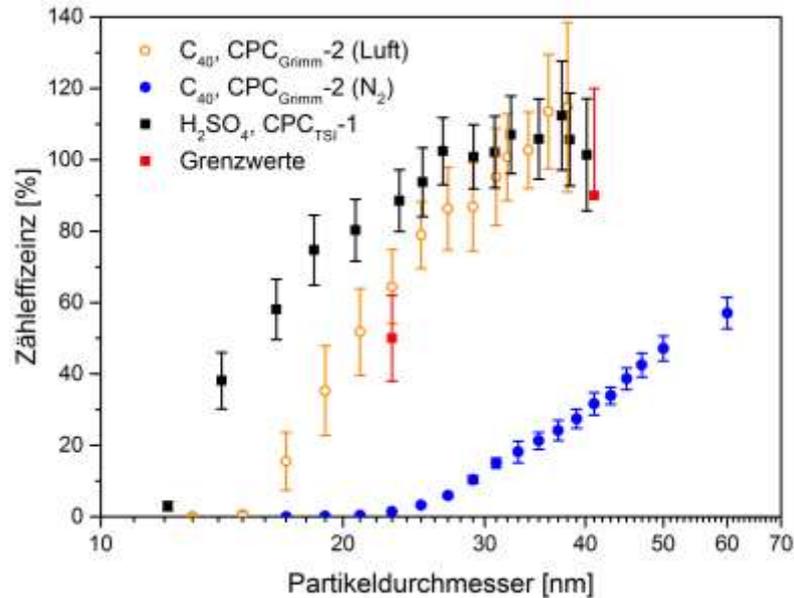


Abbildung 40: Zählereffizienz von CPC_{Grimm}-2 und CPC_{TSI}-1 für flüchtige Partikel (überarbeitet nach [138]).

Betrachtet man die ZE von CPC_{Grimm}-2 für C_{40} -Partikel, so stellt man fest, dass die ZE um 62 % (23 nm) variiert, je nachdem in welcher Atmosphäre die Partikel hergestellt wurden. Für Partikel, die in einer inerten Atmosphäre erzeugt wurden, ist die ZE bei 23 nm im Vergleich zu GFG-Partikeln 40 % niedriger. Wurde der Atmosphäre im Partikelgenerator Sauerstoff hinzugefügt, so nahm die ZE zu und war im Vergleich zu GFG-Partikeln bei 23 nm 23 % höher. Die ZE lag hier im Mittel oberhalb der im Diagramm in Rot eingezeichneten gesetzlichen Vorgaben. Grund für die Zunahme der ZE könnte eine Autooxidation sein, die bei der erhöhten Temperatur im Partikelgenerator stattfinden kann. Oxidationsprodukte sind zum Beispiel Aldehyde, Ketone oder Carbonsäuren [170, 188, 171]. Eine Folge der Oxidation kann eine verbesserte Benetzbarkeit mit oder Löslichkeit in der Arbeitsflüssigkeit des CPC sein.

Um zu untersuchen, ob die Erhitzung des C_{40} zu einer Oxidation der Verbindung führte, wurden Infrarotspektren der Substanz aufgenommen. In Abbildung 41 sind die FT-IR Spektren für Tetrakontan (oberes Spektrum in Grün) und Tetrakontan nach der Erhitzung in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre (unteres Spektrum in Rot) gezeigt. Im roten Spektrum ist, zusätzlich zu den Schwingungen eines gesättigten Kohlenwasserstoffes bei 2925 cm^{-1} , 2840 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} und 720 cm^{-1} , eine Schwingung bei 1716 cm^{-1} zu erkennen. Diese tritt bei

Carbonylgruppen in Estern oder Carbonsäuren auf und deutet darauf hin, dass hier eine Oxidation stattgefunden hat [189].

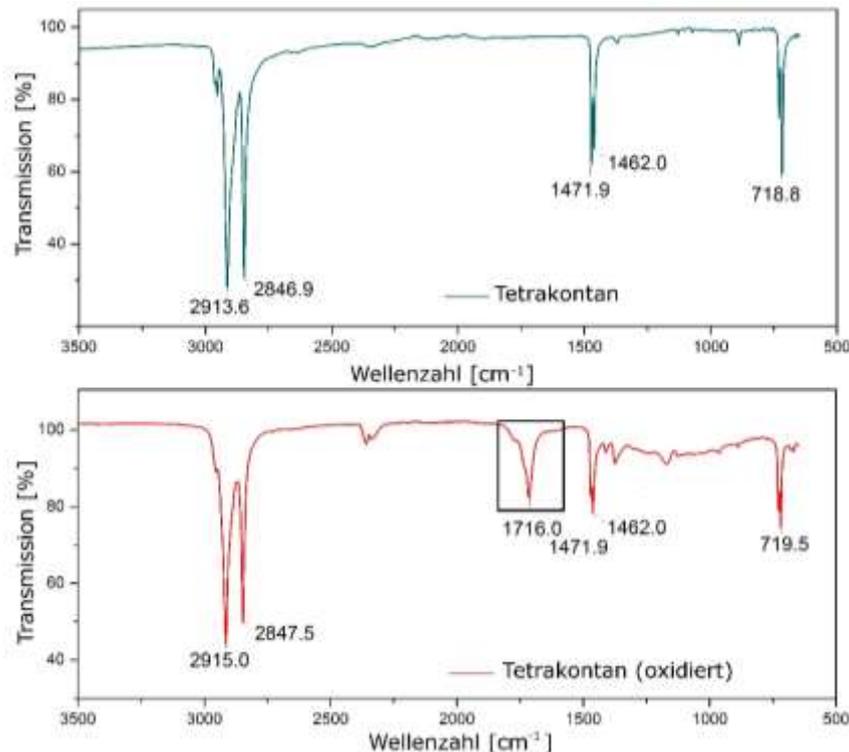


Abbildung 41: FT-IR Spektren für Tetrakontan und Tetrakontan in seiner oxidierten Form.

Nach Sakurai *et al.* wurden oxidierte Kohlenwasserstoffe (z.B. Palmitinsäure) auch als flüchtige Komponente in Dieselabgaspartikeln gefunden [176]. Flüchtige oxidierte Kohlenwasserstoffe, die im Vergleich zu Rußpartikeln eine erhöhte ZE besitzen, könnten also auch in Dieselabgaspartikeln enthalten sein und so dazu führen, dass mehr Partikel der Nukleationsmode detektiert werden als bei der Kalibrierung des CPC vorgesehen.

Auch bei der Detektion von Schwefelsäurepartikeln mittels CPC kommt es zu einer Detektion eines höheren Anteils an Partikeln mit Durchmessern unterhalb 23 nm als bei der Kalibrierung des CPC vorgesehen. Wie in Abbildung 40 zu erkennen, liegt die ZE auch bei dieser flüchtigen Abgaskomponente oberhalb der gesetzlichen Vorgaben. Im Vergleich zu GFG-Partikeln ergibt sich eine um 31 % höhere ZE bei 23 nm.

Im Folgenden soll der Fall betrachtet werden, dass die Anzahl an nichtflüchtigen Partikeln im Abgas eines Dieselmotors mittels CPC_{TSI-1} ermittelt wird. Dabei soll das Dieselabgasaerosol (nach Behandlung im VPR) eine Nukleationsmode mit einem Median von 7 nm bis 10 nm (Standardabweichung = 1,35) sowie eine Akkumulationsmode mit einem Median von 52 nm (Standardabweichung = 1,95) enthalten. Abgeschätzt werden soll, wie der Prozentsatz (P_{NM}) an Dieselabgaspartikeln, der mittels CPC detektiert wird, variiert, wenn die ZE der des Kalibriereraerosols (Fall 1) oder der von flüchtigen Abgaskomponenten (Fall 2) entspricht.

Vereinfacht wird angenommen, dass die Zähleffizienz für Partikel mit Durchmessern kleiner 10 nm 0 % und größer 50 nm 100% ist. Für die Berechnungen soll der CPC für Partikel der Nukleationsmode mit Durchmessern kleiner 23 nm entweder die ZE für GFG-Partikel (entspricht der des Kalibrier aerosols) oder Schwefelsäurepartikel besitzen. Für Partikel zwischen 23 nm und 50 nm wird angenommen, dass es sich um Akkumulationsmodenpartikel handelt, deren ZE vergleichbar mit der von Ruß- bzw. der des Kalibrier aerosols ist. Als ZE für Rußpartikel wird die ZE von GFG-Partikeln angewendet. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Berechnung dargestellt.

Tabelle 4: Anteil an Partikeln, der mittels CPC bei unterschiedlichen ZE detektiert wird (überarbeitet nach [138]).

Median [nm]	Standard- abweichung	P _{NM} für CPC _{TSI-1}	
		ZE-GFG [%]	ZE-H ₂ SO ₄ [%]
7	1.35	0.2	0.8
8	1.35	0.7	2.3
9	1.35	1.6	4.9
10	1.35	3.0	9.0
52	1.95	87	87

Nach der theoretischen Abschätzung detektiert CPC_{TSI-1} 87 % der Partikel der Akkumulationsmode. Geht man von Nukleationsmodenpartikeln aus, bei denen der CPC eine ZE vergleichbar mit der für das Kalibrier aerosol (hier GFG-Aerosol) hat, so werden zwischen 0,2 % und 3 % der vorhandenen Partikel detektiert. Nimmt man an, dass in der Nukleationsmode Partikel aus Schwefelsäure enthalten sind, ist der Anteil der Partikel (P_{NM}) mit 0,8 % bis 9 % etwa dreimal so hoch. Nach Giechaskiel *et al.* enthielt das Abgas eines Euro 3-Dieselmotors Partikel mit der für die Berechnungen zugrunde gelegten Größenverteilung [8]. Dabei war die Anzahl der Partikel in der Nukleationsmode (Median = 7 nm) dreimal so hoch wie die in der Akkumulationmode. Daraus ergibt sich, dass die Partikelanzahl, die insgesamt im Dieselabgas detektiert wird, um 3 % zunimmt, wenn angenommen wird, dass die Nukleationsmode aus Schwefelsäure besteht. Besitzen die Partikel der Nukleationsmode einen Median von 8 nm oder 10 nm nimmt die detektierte Partikelanzahl um 8 % bzw. 31 % zu. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es trotz Verwendung von VPR und 23-nm-CPC dazu kommen kann, dass flüchtige Partikel quantifiziert werden. Da die Partikelanzahlkonzentration flüchtiger Partikel mit den Probenahmeparametern variieren kann, kann auch das Messergebnis (Gesamtpartikelanzahl im Dieselabgas) von diesen abhängen [190]. Das könnte neben der Variation der ZE einzelner CPC (siehe Abschnitt 4.3.1) ein weiterer Grund für die durch Giechaskiel *et al.* beschriebenen Variationen sein [8].

4.4 Entstehung von Bioaerosolen beim Duschvorgang

Wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben bestehen die Aerosole, die uns tagtäglich umgeben, aus einer Vielzahl von Komponenten. Dabei können sich neben anorganischen Partikeln, wie Dieselabgaspartikeln, auch Bakterien in der Umgebungsluft befinden. Atmet man diese ein, kann eine Atemwegsinfektion zum Beispiel mit Legionellen die Folge sein. Als Quelle für eine Infektion mit Legionellen werden in der Literatur unter anderem Personenduschen in Betracht gezogen [35]. Beim Duschvorgang entstehen Partikel, die je nach Umgebungsparametern (Temperatur, relativer Luftfeuchte) und Zusammensetzung des Wassers aus Salzen, Wasser und Biomaterial (Algen, Bakterien) bestehen (siehe Abschnitt 3.1.5).

Generell ist bei der Entstehung von potentiell gesundheitsgefährdenden Duschaerosolen zu klären, ob lungengängige bakterienhaltige Partikel generiert werden, wie sich Bakterien in Aerosol- und Flüssigphase aufteilen und in welchem Zustand (lebend, tot, VBNC) sich die Bakterien nach dem Übergang in die Aerosolphase befinden.

4.4.1 Evaluierung der Bioaerosolkammer

Um Duschaerosole auf ihre Größe und Zusammensetzung analysieren zu können, wurde ein Modellaerosolprüfstand konstruiert, der im Wesentlichen aus einer Bioaerosolkammer besteht. Zur Gewährleistung eines sicheren Umgangs mit gesundheitsgefährlichen luftgetragenen Mikroorganismen wurde die Bioaerosolkammer in Kombination mit einer Biosicherheitskammer verwendet. Eine Beschreibung des Aufbaus ist in Abschnitt 3.7 zu finden.

Überprüfung auf Leckagen

Damit das Kammer-in-Kammer-Prinzip funktioniert, ist es entscheidend, dass sowohl die äußere Sicherheitskammer, als auch die innere Aerosolkammer, frei von Leckagen sind. Auf diese Weise ist die Laboratmosphäre über eine doppelte Trennwand von dem potentiell infektiösen Aerosol isoliert. Zur Überprüfung der Bioaerosolkammer auf Undichtigkeiten wurden Duschaerosole erzeugt, die den Fluoreszenzfarbstoff Uranin (Natriumsalz von Fluoreszein) oder als Modellorganismus *E. coli* enthielten. Anschließend wurde untersucht, ob Uranin oder *E. coli* in der Sicherheitskammer nachzuweisen waren. Die Probenahme erfolgte durch passives Sammeln (siehe Abschnitt 2.5.2). Um den Test auf Leckagen mit einem Aerosol mit einer Größenverteilung und Wasserzusammensetzung ähnlich denen eines realen Duschvorgangs durchzuführen, wurde für die Experimente Münchner Leitungswasser verwendet [40].

Nach Experimenten mit Duschwasser, das Uranin im Milligramm-pro-Liter-Bereich enthielt, konnte der Fluoreszenzfarbstoff im Pikogramm-Bereich auf der Oberfläche der Biosicherheitskammer nachgewiesen werden. Dies deutete darauf hin, dass die Bioaerosolkammer Leckagen aufwies. Um den abgeschiedenen Fluoreszenzfarbstoff wieder von der Oberfläche zu entfernen, wurden konzentrierte Lauge, verdünnte Säure und organische

Lösungsmittel eingesetzt. Bei der anschließenden Bestimmung des Blindwertes ergaben sich auch hier Konzentrationen an Fluoreszenzfarbstoff im Pikogramm-Bereich. Bei einer Wiederholung des Experiments mit Duschwasser, welches wiederum Uranin enthielt, konnte keine Aussage darüber gemacht werden, ob zu dem schon vorhandenen Fluoreszenzfarbstoff (Rückstände des ersten Experiments) eine weitere Ablagerung hinzugekommen war. Die Experimente ließen also keine Rückschlüsse zu, ob Optimierungsmaßnahmen zur Beseitigung der Leckagen erfolgreich waren. Grund dafür, dass die Rückstände an Fluoreszenzfarbstoff nicht vollständig entfernt werden konnten, könnten schwerlösliche Verbindungen sein. Nach Holmes sind Verbindungen aus Farbstoffanion und Calcium oder Magnesium im Gegensatz zu dem Natriumsalz Uranin in Wasser und Alkohol schwer löslich [191]. Da für die Experimente Münchner Leitungswasser, das Calcium- und Magnesiumionen enthält, verwendet wurde, ist es wahrscheinlich, dass es sich bei den schwerlöslichen Rückständen auf der Wand der Biosicherheitskammer um Verbindungen aus Farbstoffanion und Leitungswassekationen handelte.

Zusätzlich zu den Experimenten mit Uranin wurden Untersuchungen mit Duschwasser durchgeführt, dem lebende *E. coli* als Modellorganismus zugesetzt wurden ($6,9 \cdot 10^7$ bis $1,4 \cdot 10^8$ Zellen/L). Das bakterienhaltige Aerosol wurde, analog zu den Experimenten mit Uranin, in der Bioaerosolkammer generiert. Um zu untersuchen, ob das Aerosol über Leckagen auch in die Biosicherheitskammer gelangte, wurden in der Biosicherheitskammer Agar-Platten an 8 Probenahmestellen (P1 – P8) befestigt. Im Anschluss wurden die Agar-Platten inkubiert und die Anzahl koloniebildenden Einheiten (KBE) bestimmt. Es konnten pro Agar-Platte 0 bis 27 KBE nachgewiesen werden. In Abbildung 42 ist die Anzahl der KBE je Probenahmestelle für eine Dreifachbestimmung aufgetragen. Der angegebene Fehler ist die einfache Standardabweichung. Auf den 8 Agar-Platten wurden im Mittel 16 ± 13 KBE gefunden. Vor den Untersuchungen mit *E. coli* wurde jeweils als Blindwert Aerosol auf Agar-Platten gesammelt, während die Dusche mit Leitungswasser ohne *E. coli* betrieben wurde. Nach Inkubation waren keine KBE zu finden. Es ist also anzunehmen, dass die Bakterien, die anschließend nachgewiesen wurden, aus der Bioaerosolkammer stammen und keine Verunreinigungen darstellen.

Es konnte also mittels Uranin und *E. coli* nachgewiesen werden, dass sich in der Bioaerosolkammer Leckagen befanden und eine Optimierung des Aufbaus für eine Anwendung von Aerosolen, die gesundheitsschädliche Mikroorganismen enthalten, erforderlich war. Dazu erfolgte ein Austausch von Rohrstöpfen sowie des Adapters, der den Probehahmekopf des Zyklonsammlers mit der Bioaerosolkammer verband. Zusätzlich wurde die Dichtung der Scheibe der Bioaerosolkammer überarbeitet. Die Optimierung dieser Komponenten führte zu dem Ergebnis, dass bei einer erneuten Vernebelung von *E. coli* in der Bioaerosolkammer mittels Agar-Platten keine *E. coli* in der Biosicherheitskammer nachgewiesen werden konnten.

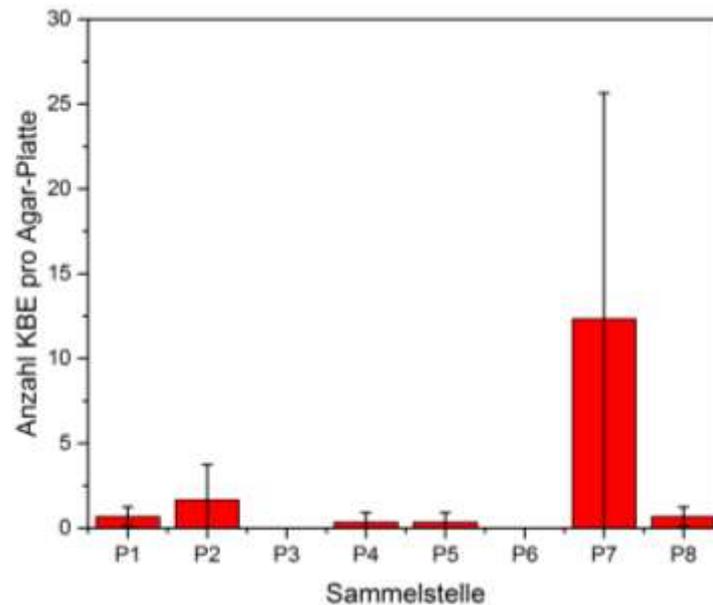


Abbildung 42: Verteilung von *E. coli* KBE an den 8 Sammelstellen (P1-P8)

In der Literatur wird über die Anwendbarkeit passiver Sammelverfahren für die Bewertung von mikrobieller Kontamination durch Aerosole diskutiert [115]. Wie in Abschnitt 2.5.2 beschrieben, ist es fraglich, ob mittels dieses Verfahrens eine quantitative Aussage über die Bakterienkonzentration in der Gasphase in KBE/m³ gemacht werden kann. Nach Napoli *et al.* kann die Konzentration an Bakterien in der Gasphase mit der auf einer Oberfläche über Experimente mit definierten Bakterienkonzentrationen korreliert und anschließend die Korrelation für die Bestimmung einer unbekanntem Bakterienkonzentration in der Gasphase verwendet werden [116]. Die Anzahl der auf der Oberfläche gefundenen KBE hängt von der Aerosolgrößenverteilung, den Luftbewegungen in der Kammer, dem Sammelort und der Größe der untersuchten Fläche ab. Da für die durchgeführten Experimente konstante Bedingungen (Sammelposition, -zeit, -fläche und Strömungsbedingungen in der Sicherheitskammer) gewählt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die Ergebnisse vergleichbar sind und eine Aussage über eine Änderung der Kontamination möglich ist. Die Umbaumaßnahmen waren also erfolgreich und führten dazu, dass der Austrag von Bakterien aus der Bioaerosolkammer vermieden wurde.

Dekontamination von Bioaerosol- und Biosicherheitskammer

Nach Verwendung bakterienhaltiger Wasserproben wurden Oberflächen und wasserführende Bestandteile des Systems mit wässriger Ethanol-, beziehungsweise Natriumhypochlorit-Lösung gereinigt. Es zeigte sich, dass für Probenahmestellen, an denen zuvor mittels Abklatschprobe *E. coli* nachgewiesen werden konnten, nach Desinfektion ein negativer Befund vorlag. Auch für das Abwasser der Dusche in der Bioaerosolkammer ergab der Colilert-Wassertest einen negativen Befund. Vor der Dekontamination wurde im Abwasser eine Konzentration von $2 \cdot 10^4$

bis $2 \cdot 10^5$ KBE/L festgestellt. Es erfolgte also eine Reduktion um den Faktor 10^4 bis 10^5 . Bei der Oberflächenreinigung wurden schwer zugängliche Stellen nicht beachtet. Eine Reinigung dieser Stellen könnte über eine Begasung mit Wasserstoffperoxid oder Peroxyessigsäure erfolgen (siehe Abschnitt 2.5.3).

Partikelmassengrößenverteilung des Duschaerosols

Die Größe der Aerosolpartikel ist entscheidend, wenn beurteilt werden soll, ob das im Modell und realer Dusche generierte Aerosol vergleichbar ist. Der experimentelle Aufbau wurde so konstruiert, dass Partikel unter Bedingungen generiert werden, bei denen größenbeeinflussende Parameter wie Temperatur, Zusammensetzung und Flussrate des Wassers variiert, kontrolliert und während des Experiments konstant gehalten werden können. Mittels *Aerodynamic Particle Sizer* wurde die Partikelmassenkonzentration des Duschaerosols ermittelt.

Wurde warmes Wasser mit einer Temperatur (T_{Wasser}) von $38 \text{ }^\circ\text{C}$ ($6,8 \text{ L/min}$) verwendet, lag das Maximum der Partikelgrößenverteilung mit einer Konzentration von $300 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ zwischen $3 \text{ } \mu\text{m}$ und $4 \text{ } \mu\text{m}$. Für kaltes Wasser mit $13 \text{ }^\circ\text{C}$ war die Konzentration der Partikel mit bis zu $7 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ geringer und es wurden nur vereinzelt Partikel zwischen $3 \text{ } \mu\text{m}$ und $4 \text{ } \mu\text{m}$ sowie $9 \text{ } \mu\text{m}$ bis $10 \text{ } \mu\text{m}$ detektiert (siehe Abbildung 43).

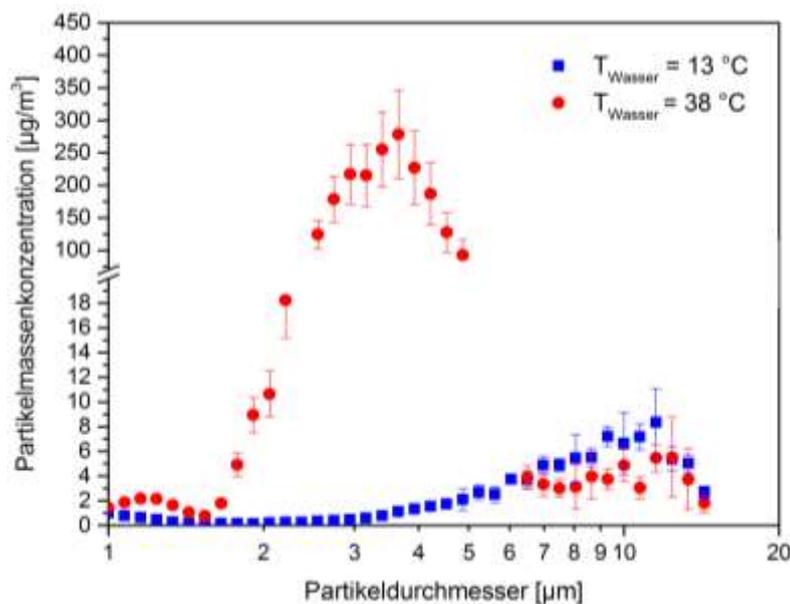


Abbildung 43: Größenverteilung der Partikel im Duschaerosol.

Das bedeutet zum einen, dass mittels des konstruierten Modells lungengängige Partikel generiert werden können. Zum anderen bedeutet es, dass bei der Verwendung von warmem Wasser im Vergleich zu kaltem Wasser mehr Partikel in diesem Größenbereich entstehen. Auch Zhou *et al.* berichten von einer Zunahme der Massenkonzentration bei einer Erhöhung von Wassertemperatur und relativer Luftfeuchte [46]. Für Wasser mit $44 \text{ }^\circ\text{C}$ ergab sich bei der, von

Zhou *et al.* verwendeten, normalgroßen Dusche und ähnlichen Wasserflussraten eine Gesamtpartikelkonzentration von minimal $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis maximal $1,4 \cdot 10^3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Davon waren etwa 10 % der Masse im Bereich des Größenverteilungsmaximums ($6 - 7 \mu\text{m}$) zu finden. Bei Verringerung der Wassertemperatur auf $24 \text{ }^\circ\text{C}$ ergab sich eine Größenverteilung mit einem Median von $2,5 \mu\text{m}$. Partikelgröße und Konzentration des mit dem Modellsystem erzeugten Aerosols liegen also für Wasser mit $38 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem ähnlichen Größen- und Konzentrationsbereich wie bei der durch Zhou *et al.* beschriebenen Personendusche.

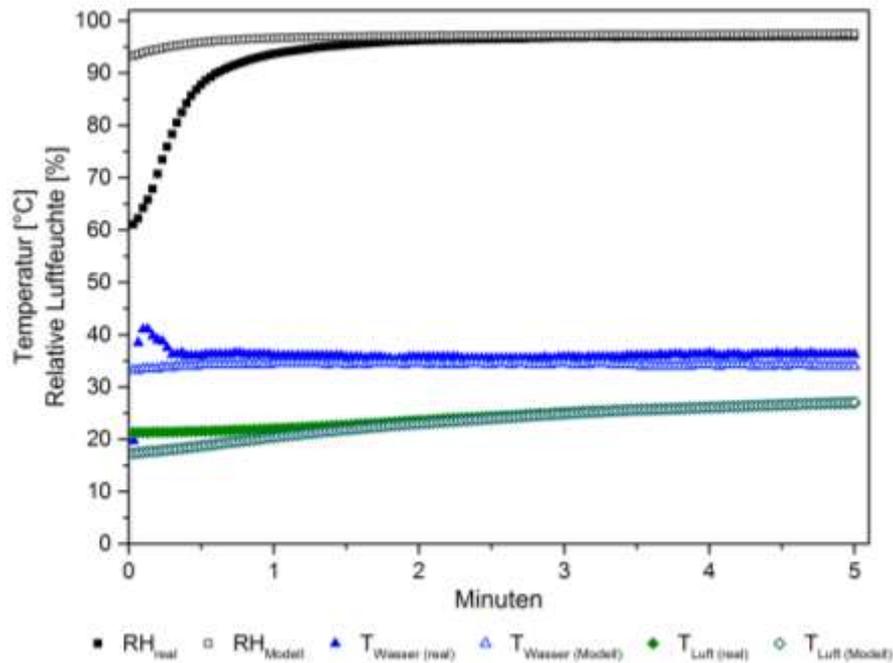


Abbildung 44: Physikalische Parameter in normalgroßer Dusche und Modell.

Unterschiedlich sind aber die ermittelten relativen Luftfeuchten. Nach Zhou *et al.* war die maximale RH 80 %. Für warmes Wasser ($T_{\text{Wasser}} = 38 \text{ }^\circ\text{C}$) ergab sich im Modell eine maximale RH von 98 %. Dabei ist zu beachten, dass die beschriebenen physikalischen Parameter (T , RH) variieren können, je nachdem an welcher Stelle in Dusche oder Bad sie ermittelt wurden [46]. Aus diesem Grund wurden Temperatur und relative Luftfeuchte bei einem 5-Minuten-Duschvorgang in einer Personendusche (11 m^3 Badvolumen, $\sim 10 \text{ L}/\text{min}$) und in der Bioaerosolkammer (270 L Kammervolumen, $\sim 7 \text{ L}/\text{min}$) an analogen Messpositionen verglichen. Dabei wurde das Messequipment aus der Bioaerosolkammer verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 44 dargestellt. Es ist zu sehen, dass sich in beiden Fällen bei einer ähnlichen Wassertemperatur ($34 \text{ }^\circ\text{C} - 35 \text{ }^\circ\text{C}$) über die Duschzeit eine konstante relative Luftfeuchte von 97 % und eine Lufttemperatur von $27 \text{ }^\circ\text{C}$ ergaben. Modell und untersuchte Personendusche waren also in Bezug auf diese, für die Partikelbildung wichtigen, physikalischen Parameter vergleichbar.

4.4.2 *E. coli* als Modellorganismus für Duschaerosole

Wie in Abschnitt 4.4.1 beschrieben, entsteht beim Duschvorgang ein lungengängiges Aerosol. Das bedeutet, dass es zu einer Infektion kommen kann, wenn Duschaerosolpartikel gesundheitsgefährdende Mikroorganismen enthalten und eingeatmet werden. Voraussetzung für eine Infektion ist, dass das Wasser, welches den Duschkopf verlässt, diese Organismen enthält. Dabei können zum Beispiel Legionellen nicht nur aus dem Leitungswasser, sondern auch aus Biofilm, der sich in Leitungen oder dem Duschkopf befindet, ins Duschwasser gelangen [35]. Aus dem Duschwasser können anschließend Partikel mit unterschiedlicher Bakterienbeladung entstehen [192]. Dabei gibt ein Verteilungsfaktor an, welcher Anteil der Bakterien in die Aerosolphase übergeht und welcher im Abwasser suspendiert bleibt.

Zur Bestimmung dieses Verteilungsfaktors im konstruierten Modell wurde RKG 1 *E.coli* als Modellorganismus, suspendiert in Leitungswasser mit einer Konzentration von $6,9 \cdot 10^7$ Zellen/L, verwendet. Die entstehenden Aerosolpartikel wurden mittels des Zyklonsammlers Coriolis μ gesammelt und die Anzahl der koloniebildenden Einheiten in der Sammelflüssigkeit des Coriolis mittels Colilert-Wassertest bestimmt. Mittels des Luftvolumens (686 L), aus dem die Aerosolpartikel gesammelt wurden, wurde die Konzentration an *E. coli*, die während des Duschvorgangs in der Aerosolphase in der Bioaerosolkammer vorlag, errechnet. Es ergaben sich Konzentrationen im Bereich von $1 \cdot 10^4$ KBE/m³ bis $3 \cdot 10^4$ KBE/m³. Die Konzentration wird als Bereich angegeben, da die Sammeleffizienz für die im Aerosol enthaltenen 2 μ m bis 6 μ m großen Partikel zwischen 41 % und 84 % variiert [162]. Aus der Wasser- und Luftkonzentration ergibt sich im Mittel ein Verteilungsfaktor von $3 \cdot 10^{-4}$ (KBE/m³)/(Z/L). In der Literatur sind Verteilungsfaktoren von $5,2 \cdot 10^{-6}$ bis $1,6 \cdot 10^{-5}$ (KBE/m³)/(KBE/L) und $8 \cdot 10^{-3}$ (Zellen m⁻³)/(Zellen L⁻¹) für verschiedene Mikroorganismen und Duschparameter zu finden [142, 35]. Der mittels Duschmodell ermittelte Faktor liegt also zwischen den von Schoen *et al.* und Perkins *et al.* ermittelten Werten. In den hier durchgeführten Experimenten zur Bestimmung des Verteilungsfaktors wurden im Aerosol nur kultivierbare *E. coli* quantifiziert. Beachtet man auch den Anteil an Mikroorganismen, die nach Aerosolherstellung, Aufenthalt in der Aerosolphase und Sammlung nicht mehr kultivierbar sind, so kann dies zu einem höheren Faktor führen.

Für die Bestimmung des Verteilungsfaktors wurden Konzentrationen an *E. coli* in Wasser ($6,9 \cdot 10^7$ Zellen/L) verwendet, die nach theoretischen Berechnungen hoch genug sind, um im Fall von Legionellen in der Dusche ein infektiöses Aerosol zu generieren [35]. Als kritisch wurden in dieser Studie Konzentrationen von $3,5 \cdot 10^6$ bis $3,5 \cdot 10^8$ KBE/L angegeben. Über Expositionsstudien wurden Konzentrationen als kritisch eingestuft, die über 10^5 Zellen/L lagen [193].

In Bezug auf die Konzentration im Aerosol werden Konzentrationen von $3,5 \cdot 10^1$ bis $3,5 \cdot 10^3$ KBE/m³ bzw. 10^6 Zellen/m³ als infektiös eingestuft [193, 35]. Nach Schoen *et al.* ist es nicht die Konzentration in der Gesamtheit der Aerosolpartikel, die darüber entscheidet, ob ein

Aerosol infektiös ist [35]. Für die theoretische Abschätzung der kritischen Konzentration im Aerosol wurde von Schoen *et al.* betrachtet, welche Partikelgrößen vorhanden sind, wie die Bakterien in den einzelnen Partikelgrößen verteilt sein könnten, und wie effektiv die einzelnen Partikel in der Lunge abgeschieden werden. Als minimale Dosis für eine Infektion wurde eine in der Lunge abgeschiedene Legionelle verwendet. Da bei den Experimenten, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, die Sammlung nicht größenselektiv erfolgte, wurden möglicherweise auch *E. coli* detektiert, die in Partikeln mit Durchmessern größer 6 µm enthalten waren. Diese werden um Faktor 10 bis 20 seltener in der Lunge abgelagert als kleinere Partikel [35]. Hinzu kommt, dass unbekannt ist, wie die Bakterien in den Aerosolpartikeln verteilt sind. Sind viele Mikroorganismen in kleineren Partikeln, die zu einem größeren Teil in der Lunge abgeschieden werden, ist insgesamt eine im Verhältnis kleinere Konzentration für eine Infektion notwendig. Es kann also keine Aussage getroffen werden, inwiefern die mittels *E. coli* hergestellte Aerosolkonzentration ($\sim 2 \cdot 10^4$ KBE/m³) im Falle von *Legionella* ssp. infektiös wäre.

Bei einem Vergleich verschiedener Spezies muss beachtet werden, dass diese sich bei Zerstäubung, Sammlung und Aufenthalt in der Aerosolphase unterschiedlich verhalten können (siehe Abschnitt 2.5.1). Nur Experimente mit lebenden Legionellen können Aufschluss geben, unter welchen Bedingungen Legionellen in der Aerosolphase überleben, ob sie im VBNC-Zustand vorliegen und wie Zerstäubungs- und Sammelprozess dem Organismus Schaden zufügen. Die Verwendung eines Keimes ermöglicht aber den Vergleich von realer und Modelldusche mit einem geringeren Gefährdungspotenzial. So konnte gezeigt werden, dass die Modelldusche in Bezug auf Bakterienkonzentrationen, Verteilungsfaktoren und physikalische Parameter wie Partikelgrößenverteilung und relative Luftfeuchte vergleichbar mit normal großen Personenduschen ist. Das Modell eignet sich also für eine Evaluierung von Duschaerosolen auf ihr Gefährdungspotential im Hinblick auf die Entstehung und Zusammensetzung gesundheitsgefährlicher Duschpartikel.

5. Zusammenfassung

Aerosole sind flüssige oder feste Partikel suspendiert in einer Gasphase. Die Partikel können aus einer Vielzahl von Komponenten wie Bakterien, Viren, Staub, Salzen und Produkten aus der Verbrennung von Diesel, Benzin oder Heizöl bestehen. Soll die Zusammensetzung eines solchen Aerosols analysiert werden, ist es erforderlich, dass Sammel- und Analysemethoden auf die zu untersuchenden Komponenten abgestimmt werden. Dies ist insbesondere bei der Sammlung von Viren, die in Partikeln im Nanometerbereich vorkommen können, eine Herausforderung. Möchte man solche Nanometerpartikel sammeln, so können Impinger, Impaktoren, Filter oder thermophoretische Abscheider verwendet werden. Die bei diesen Sammelmethode vorherrschenden Bedingungen (Scherkräfte, Temperaturgradienten, Feuchtigkeitentzug) führen dazu, dass ein Großteil der Viren bei der Sammlung abgetötet wird. Werden Parameter gewählt, die eine Sammlung unter sanfteren Bedingungen erlauben (z.B. geringere Temperaturgradienten), so wird die Ausbeute verringert. Eine Möglichkeit eine gute Sammeleffizienz zu erhalten und dennoch eine sanfte Sammlung zu ermöglichen, könnte der Einsatz eines Konzentrationsgradienten vertikal zur Aerosolflussrichtung sein. Dieser Transport von Partikeln mittels Konzentrationsgradient nennt sich Diffusiophorese.

Ein Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit Experimenten dazu, wie effizient Nanometerpartikel mittels Diffusiophorese abgeschieden werden können. Zu diesem Zweck wurde ein diffusiophoretischer Abscheider konstruiert, der es ermöglichte, die Diffusiophorese systematisch zu untersuchen. Die Erzeugung eines Konzentrationsgradienten im diffusiophoretischen Abscheider erfolgte mittels eines Systems aus Kohlenstoffdioxid und Natronlauge. CO_2 diffundierte aus einem horizontalen Aerosolstrom in Richtung einer Senke, das mit konzentrierter Natronlauge gefüllt war und sich abgetrennt durch eine Lochplatte unterhalb des Aerosolflusskanals befand. Es folgte eine Absorption des CO_2 durch die Natronlauge und ein Transport weiterer CO_2 -Moleküle aus dem Aerosol (hohe Konzentration an CO_2) in Richtung der Natronlauge (geringe Konzentration an CO_2). Durch die Bewegung der CO_2 -Moleküle erfolgte ein Nettotransport der im Aerosol enthaltenen Partikel vertikal zur Flussrichtung in Richtung der Lochplatte. Stießen die Partikel mit der Lochplatte zusammen, so wurden sie dort abgeschieden. Der Anteil der abgeschiedenen Partikel wurde festgestellt, indem die Partikelanzahlkonzentration im Aerosol mittels Kondensationskernzähler am Ein- und Ausgang des Abscheiders bestimmt wurde. Der experimentelle Aufbau wurde so ausgelegt, dass der Einfluss anderer Abscheidemechanismen wie Impaktion, Interzeption oder Thermophorese minimiert und somit vernachlässigbar wurde. Partikelverluste durch Diffusion konnten bei den gewählten experimentellen Bedingungen (Aerosolvolumenstrom, Partikelgröße) nicht reduziert werden. Bei der Bestimmung der Abscheidung von Partikeln durch Diffusiophorese erfolgte somit immer eine Mitbestimmung der Partikelverluste durch Diffusion. Aus diesem Grund wurden die

Partikelverluste durch Diffusion gesondert ermittelt, anschließend rechnerisch berücksichtigt und so eine Bestimmung der Partikelabscheidung durch Diffusiophorese ermöglicht.

Für die Experimente kamen zwei verschiedene Modellaerosole zum Einsatz: polydisperse Uraninpartikel in CO₂ (Aerosol 1) und monodisperse Graphitfunkenrußpartikel in einer Mischung aus CO₂ und Luft (Aerosol 2) suspendiert. Dabei lag der mittlere Durchmesser der Uraninpartikel bei 190 nm. Bei den Ruß-Partikeln wurden Partikel mit Durchmessern von 30 nm und 70 nm ausgewählt. Bei Aerosol 1 erfolgte der Transport der Partikel nur über den konvektiven Anteil der Diffusiophorese (Stefan-Fluss). Bei einer Absorptionsrate von 12 mmol/min CO₂ in der Natronlauge konnten 26 ± 5 % der Uraninpartikel durch Diffusiophorese abgeschieden werden. Bei Aerosol 2 enthielt das Aerosol neben CO₂ zusätzlich Luft. Hier ergab sich durch die unterschiedlich großen molaren Massen von Luft und CO₂ ein zusätzlicher Impuls auf die Partikel, der zu einer Zunahme der Abscheidung führte. Obwohl die Absorptionsrate von CO₂ (6,5 mmol/min) bei Aerosol 2 aufgrund der kleineren Konzentration im Aerosol geringer war, konnten hier unabhängig vom Partikeldurchmesser 22 ± 4 % der Partikel durch Diffusiophorese abgeschieden werden. Mittels der Formel von Muñoz-Cobo *et al.* wurde die Diffusiophorese theoretisch abgeschätzt [18]. Es ergab sich für Aerosol 2 eine Abscheidung von 26%. Der experimentell bestimmte Wert kann innerhalb der Standardabweichung als vergleichbar mit dem theoretisch berechneten angesehen werden. Betrachtet man die Partikelabscheidung bei Aerosol 2 durch Diffusion und Diffusiophorese zusammen, so ergibt sich eine Abscheidung von bis zu 46 %. Als Fazit lässt sich sagen, dass der in dieser Arbeit konstruierte und evaluierte diffusiophoretische Abscheider eine Sammeleffizienz besitzt, die höher oder vergleichbar mit den bevorzugt für Viren verwendeten Impingern ist [194, 12, 195]. Das bedeutet, dass eine Betrachtung der Diffusiophorese als „sanfter Sammelmechanismus“ (ohne hohe Temperaturen oder Scherkräfte) lohnend sein könnte. Zu erwähnen ist, dass umfangreiche Forschungsarbeiten notwendig sind, um zu evaluieren, ob und wie Diffusiophorese für die Sammlung von lebenden Mikroorganismen im Nanometerbereich genutzt werden kann.

Auch in einem weiteren Teil dieser Arbeit ging es um Mikroorganismen in der Aerosolphase. Im Gegensatz zu dem zuvor beschriebenen Thema lag hier der Fokus der Untersuchungen nicht auf der Optimierung eines Sammelvorganges, sondern auf der Entstehung von Bioaerosolen. Je nach Aerosolquelle und Mechanismus der Entstehung ergeben sich Partikel unterschiedlicher Größe und Zusammensetzung. Sind die Partikel lungengängig und enthalten pathogene Bakterien in ausreichend hohen Konzentrationen, so kann es zu einer Infektion der Atemwege kommen. In der Literatur werden Personenduschen als eine mögliche Quelle für gesundheitsgefährliche Bioaerosole diskutiert. Bisher erfolgte dabei die Evaluierung der Personendusche als mögliche Quelle für infektiöse Bioaerosolpartikel anhand von theoretischen Berechnungen sowie Fallstudien [39, 193, 142, 35]. Um diese Fragestellung auch experimentell untersuchen zu können, wurde in dieser Arbeit eine Bioaerosolkammer konstruiert, die es

ermöglichte im Modell unter definierten Bedingungen (Wasserdruck, -volumenflussrate und -temperatur) ein bakterienhaltiges Duschaerosol zu generieren und zu sammeln.

Die Bioaerosolkammer besteht im Wesentlichen aus einem Edelstahlgehäuse mit einem Fenster aus Polycarbonat sowie einer Kopfbrause zur Herstellung des Aerosols und umfasst ein Volumen von 270 L. Sensoren ermöglichen die Überwachung der Luftfeuchte und -temperatur in der Bioaerosolkammer während eines Duschvorgangs. Über eine Öffnung seitlich an der Bioaerosolkammer können eine Sammlung der Bioaerosolpartikel mittels Zyklonsammler Coliolis μ sowie eine Bestimmung der Aerosolpartikelgrößenverteilung mittels *Aerodynamic Particle Sizer* (APS) erfolgen. Um einen sicheren Umgang mit gesundheitsgefährdenden Aerosolen zu ermöglichen, wurde die Bioaerosolkammer in eine Biosicherheitskammer integriert (Kammer-in-Kammer-Prinzip). Bioaerosolkammer und Biosicherheitskammer bilden so zwei Trennwände, die das potentiell infektiöse Aerosol vom Labormitarbeiter isolieren. Um einen Austrag von Aerosol aus der Biosicherheitskammer zu verhindern, wurde diese mit einem Gebläse ausgestattet und so in ihr, wie von der WHO sowie vom europäischen Komitee für Normung vorgeschlagen, ein Unterdruck relativ zur Laboratmosphäre generiert [123, 122]. Um zu evaluieren, ob ein Austrag von Aerosolen aus der Bioaerosolkammer möglich war, wurden Experimente mit Modellaerosolen, die den Fluoreszenzfarbstoff Uranin oder ein Risikogruppe-1-Bakterium (*E.coli* 423) enthielten, durchgeführt. Dabei wurde das jeweilige Modellaerosol mittels Duschkopf in der Bioaerosolkammer generiert und an acht Probenahmestellen in der Biosicherheitskammer überprüft, ob dort Partikel des Modellaerosols mittels Fluoreszenzspektroskopie oder Kultur nachzuweisen waren. Nach Optimierung einiger Komponenten der Bioaerosolkammer (Verschraubungen, Dichtungen) konnte in den Experimenten kein Austrag der Aerosole aus der Bioaerosolkammer in die Biosicherheitskammer festgestellt werden.

Nach erfolgreicher Etablierung von Bioaerosol- und Biosicherheitskammer erfolgten experimentelle Arbeiten mit Münchner Leitungswasser sowie Leitungswasser, versetzt mit *E. coli* als Modellorganismus. Diese Experimente erfolgten, um zu prüfen, ob die Aerosolbildung in der konstruierten Bioaerosolkammer vergleichbar mit der in realgroßen Personenduschen war. Ein wichtiger Parameter bei der Beurteilung war dabei die Partikelgrößenverteilung. In Experimenten mit Leitungswasser bei 38 °C und 13 °C wurde mittels APS ermittelt, dass die größte Anzahl der Aerosolpartikel in der Bioaerosolkammer eine Größe von 3 μm bis 4 μm besaß. Partikelgröße und Konzentration des mit dem Modellsystem erzeugten Aerosols lagen dabei in einem ähnlichen Größen- und Konzentrationsbereich wie bei der durch Zhou *et al.* beschriebenen Personendusche [46]. Im Experiment und der Literatur ergaben sich Partikelgrößenverteilungen, die die Schlussfolgerung zulassen, dass die Aerosolpartikel lungengängig sind und bakterienhaltige Duschaerosole eine Gesundheitsgefahr darstellen können. Als weitere Parameter für einen Vergleich von Modell und Personendusche wurden die relative Luftfeuchte

und die Lufttemperatur verwendet. Beide physikalischen Parameter beeinflussen die Größe und Zusammensetzung der Aerosolpartikel (Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers) sowie das Überleben der Bakterien in der Aerosolphase (Erhalt der Infektiosität) [107, 97, 103, 144]. Ein experimenteller Vergleich von Modell sowie einer Personendusche bei einer Wassertemperatur von etwa 34 °C ergab, dass sich in beiden Systemen während eines Duschvorgangs mit einer Dauer von 5 Minuten eine relative Luftfeuchtigkeit von 97 % und eine Lufttemperatur von 27 °C einstellte. Im Modell und in realer Personendusche herrschten vergleichbare, das Überleben von Bakterien beeinflussende Parameter. Des Weiteren erfolgten Experimente mit *E. coli*, die zur Bestimmung eines Verteilungsfaktors dienen. Der Verteilungsfaktor beschreibt zu welchem Anteil Bakterien aus dem Wasser in die Aerosolphase übergehen und ist entscheidend, wenn beurteilt werden soll, ob eine Bakterienkonzentration im Duschwasser hoch genug ist, um ein Aerosol mit einer für eine Infektion ausreichenden Bakterienkonzentration zu erzeugen. Bei einer Bakterienkonzentration von $6,9 \cdot 10^7$ Zellen/L (in Wasser) ergab sich eine Bakterienkonzentration im Aerosol von $1 \cdot 10^4$ bis $3 \cdot 10^4$ KBE/m³. Daraus wurde ein Verteilungsfaktor von $3 \cdot 10^{-4}$ (KBE/m³)/(Zellen/L) berechnet. Auch dieser Parameter war vergleichbar mit den in der Literatur für Personenduschen beschriebenen [142, 35]. Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass das in dieser Arbeit konstruierte und evaluierte Modellsystem zu Herstellung und Sammlung von Duschaerosolen in Bezug auf die Partikelgrößenverteilung, die relative Luftfeuchte und Lufttemperatur sowie den Verteilungsfaktor als vergleichbar mit realgroßen Personenduschen angesehen werden kann. Das Modellaerosolsystem bietet also eine gute Möglichkeit unter definierten Bedingungen im Labormaßstab Experimente durchzuführen, die Rückschlüsse darauf zulassen, ob und wie in Personenduschen gesundheitsgefährliche Aerosole entstehen können.

In den beiden bisher erläuterten Themenbereichen, die in dieser Arbeit untersucht wurden, ging es um die Entstehung von potentiell infektiösem Aerosol in einer Personendusche und die schonende Sammlung von Nanopartikeln mittels Diffusiophorese. Im Folgenden werden die Ergebnisse eines weiteren Themenbereichs dargestellt. Hierbei ging es um die Quantifizierung von Aerosolpartikeln im Abgas von Dieselmotoren. Seit 2011 ist es gesetzlich vorgeschrieben, welche Partikelanzahl von Dieselmotoren maximal pro Kilometer oder Kilowattstunde emittiert werden darf [55, 7, 67]. Auf diese Weise soll die Emission der gesundheitsschädlichen Dieselabgaspartikel effektiv begrenzt und somit reduziert werden. Ebenfalls gesetzlich festgelegt wurde die Methode, die zur Bestimmung der Partikelanzahl verwendet werden soll [64, 71] Die Methode sieht vor, dass das Abgas verdünnt wird und über einen *Volatile Particle Remover* flüchtige Abgaspartikel abgetrennt werden. Anschließend wird mittels eines Kondensationskernzählers (23-nm-CPC), der eine Zähleffizienz von 50 % für 23-nm-Partikel besitzt, die Anzahl nichtflüchtiger Partikel ermittelt. Studien haben gezeigt, dass die Partikelanzahl, die im Abgas des gleichen Dieselmotors ermittelt wird, um bis zu 30 %

variieren kann, wenn für die Messungen unterschiedliche Messsysteme und -bedingungen (Temperatur und Verdünnung) zur Anwendung kommen [8].

Um die Ursachen für diese Variation der Partikelanzahl zu finden, ist es notwendig die einzelnen Komponenten des Messsystems zu evaluieren. In dieser Arbeit wurden zu diesem Zweck im Labormaßstab Modellaerosole hergestellt, die die Oberflächeneigenschaften einzelner Dieselabgaskomponenten besaßen und in definierter Zusammensetzung, Konzentration und Größe vorlagen. Generiert wurden Aerosole aus Schwefelsäure, Tetrakontan, Propanbrennerruß und Graphitfunkenruß als Modell für flüchtige und feste Abgaspartikel. Mittels dieser Aerosole wurde evaluiert, ob sich das Ansprechverhalten der 23-nm-CPCs für feste und flüchtige Partikel unterscheidet und inwiefern dies eine Fehlerquelle bei der Quantifizierung darstellt. Dabei wurde auch betrachtet, ob sich das Ansprechverhalten für Graphitfunkenrußpartikel von CPCs der Gerätehersteller Airmodus, Grimm und TSI, die für die Kalibrierung der CPCs Aerosole mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften verwenden, variiert. Die Untersuchungen ergaben, dass die Abweichungen in der Zähleffizienz für 23-nm-Partikel zwischen CPCs unterschiedlicher Hersteller und baugleichen Geräten mit maximal 12 % bis 18 % in einem ähnlichen Bereich lagen. Systematische Abweichungen, die darauf hindeuten, dass die Abweichungen zwischen den CPCs aus einer Verwendung unterschiedlicher Kalibriereraerosole herrühren, konnten nicht gefunden werden. Nach Wang *et al.* kann bereits eine Zähleffizienzabweichung von 20 % zu einer Variation bei der im Abgas ermittelten Partikelanzahl von 9 % führen [85]. Zusätzliche Experimente mit Schwefelsäure und Tetrakontanpartikeln ergaben, dass die Zähleffizienz der getesteten 23-nm-CPCs für diese flüchtigen Partikel um bis zu 40 % höher war, als die für feste Rußpartikel. Dabei ist zu erwähnen, dass die Verwendung der 23-nm-CPCs durch die Gesetzgebung vorgegeben ist, damit der CPC flüchtige Partikel, die in der Nukleationsmode mit Durchmessern kleiner 23 nm vorkommen, nicht oder nur zu einem geringen Anteil detektiert. Die hier durchgeführten Experimente zeigten, dass nur dann ein geringer Anteil (<3 %) von Nukleationsmodenpartikeln ($D_p < 23$ nm) detektiert wird, wenn die Partikel die Zähleffizienz des Kalibriereraerosols besitzen. Theoretische Abschätzungen ergaben, dass dieser Anteil auf bis zu 9 % steigt, wenn die Zähleffizienz, die ein 23-nm-CPC für Schwefelsäurepartikel besitzt, angenommen wird. Nimmt man nun an, dass Partikel in Dieselabgas gezählt werden, die aus einer flüchtigen Nukleationsmode (Median = 10 nm) aus Schwefelsäure und einer Akkumulationsmode (Median = 52 nm) aus Ruß bestehen, dann kann die ermittelte Partikelanzahl, im Vergleich zu einem Abgas aus ausschließlich festen Rußpartikeln, um bis zu 31 % steigen. Wird die Partikelanzahl im Abgas bei variierenden Verdünnungen oder Temperaturen gemessen, so kann es vorkommen, dass sich unterschiedliche Anzahlen an Nukleationsmodenpartikeln ausbilden und somit die Partikelanzahl, die detektiert wird, variiert.

Diese Ergebnisse zeigten, dass eine möglichst vollständige Abtrennung von flüchtigen Nukleationsmodenpartikeln mittels VPR aus der Partikelphase notwendig ist, um feste

Akkumulationsmodenpartikel fehlerfrei quantifizieren zu können. Um dies zu überprüfen, wurden ein *Catalytic Stripper* (CS) sowie ein VPR (VPR_{ET}), mit Funktionsprinzip wie vom PM-Programm vorgeschlagen, konstruiert und mit Modellaerosol evaluiert. Es konnte gezeigt werden, dass flüchtige Partikel aus Tetrakontan sowie Schwefelsäure in mit realem Abgas vergleichbaren Konzentrationen mittels VPR_{ET} und CS mit einer *Volatile Particle Removal Efficiency* (VPRE) von mehr als 99 % abgetrennt werden konnten. Dabei ist zu beachten, dass die VPRE für Schwefelsäurepartikel auf 91 % abnahm, wenn ein CS mit einer *Sulfur-Trap* ohne Speicherkapazität für Schwefelsäure eingesetzt wurde. In der Literatur wird außerdem darüber berichtet, dass die VPRE mit den Dimensionen des VPR sowie den gewählten Temperaturen variiert [73, 92].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Kondensationskernzähler mit seiner variierenden Zähleffizienz für flüchtige und feste Abgaspartikel eine Ursache für die Variationen, die bei der Bestimmung der Partikelanzahl festgestellt wurden, sein könnte. Ebenfalls dazu beitragen können Unterschiede im Ansprechverhalten zwischen einzelnen CPCs. Für die in dieser Arbeit verwendeten VPRs konnte mittels Modellaerosolen keine unvollständige Abtrennung von flüchtigen Partikeln nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis lässt sich aber, aufgrund anderer möglicher Gerätedimensionen und verwendeter Temperaturen, nicht ohne Weiteres auf andere VPRs übertragen. Auch der VPR kann also Ursache für Variationen in der ermittelten Partikelanzahl sein.

6. Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass diffusiophoretische Kräfte dazu genutzt werden können, nanometergroße Aerosolpartikel auf einer Oberfläche abzuscheiden und so zu sammeln. In den durchgeführten Experimenten erfolgte eine Abscheidung von anorganischen Modellaerosolpartikeln auf einer trockenen Metalloberfläche aus einem Aerosol mit Kohlenstoffdioxid als gasförmigem Hauptbestandteil. Weitreichende Optimierungen des experimentellen Aufbaus sind notwendig, um zukünftig eine schonende effiziente Sammlung nanometergroßer lebender Mikroorganismen aus einer Gasphase aus hauptsächlich Stickstoff (Luft) zu erreichen. Möglichkeiten müssen gefunden werden, um einen Konzentrationsgradienten in der Gasphase des Aerosols zu etablieren und eine Austrocknung der Mikroorganismen zu verhindern. Gelingen könnte die Sammlung mit einem experimentellen Aufbau, bei dem die Luft angewärmt, mit Wasser gesättigt und anschließend durch einen Flusskanal, in dem ein Temperaturgradient besteht, geleitet wird. Durch die vorgeschaltete Erwärmung der Luft kann diese eine größere Konzentration an Wasser aufnehmen. Dies bewirkt nachfolgend die Kondensation einer höheren Wassermasse auf der kalten Seite des Flusskanals und somit höhere Massenflüsse sowie diffusiophoretische Kräfte. Durch den Temperaturgradienten kommen zusätzlich zu den diffusiophoretischen thermophoretische Kräfte, die die Sammeleffizienz erhöhen. Zu evaluieren bleibt, ob die Wasserkonzentration und die Temperaturen so optimiert werden können, dass die Sammlung effizient und für die Mikroorganismen schonend erfolgen kann.

Ferner wurde in dieser Arbeit eine Bioaerosolkammer etabliert, die eine Herstellung und Sammlung von potentiell infektiösen bakterienhaltigen Duschaerosolen bei definierten Temperaturen, Wasserflussraten, Bakterienkonzentrationen und relativen Luftfeuchten erlaubt. Zukünftig sollen mit der Bioaerosolkammer Experimente mit Wasser, das nicht nur *E.coli* der Risikogruppe 1 als Modellorganismus, sondern Bakterien, die in Bezug auf Lungeninfektionen von Interesse sind, enthält, durchgeführt werden. Nur so kann untersucht werden, wie sich der Prozess der Vernebelung mittels Duschkopf und der Aufenthalt in der Aerosolphase bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten und Temperaturen auf die jeweilige Bakterienspezies auswirkt. Werden beispielsweise legionellenhaltige Aerosole analysiert, so ist hierbei von Interesse, ob die Bakterien in den Duschaerosolpartikeln lebend, tot oder im VBNC-Status vorliegen. Zusätzlich kann die Bioaerosolkammer mit einem Partikelsammler ausgestattet werden, der eine größenselektive Sammlung erlaubt. So kann direkt eine Aussage getroffen werden, ob bei einem Duschvorgang unter den gewählten Bedingungen Partikel entstehen, die lebende und somit infektiöse Bakterien enthalten und gleichzeitig lungengängig sind. Abhängig davon, ob derartige Partikel in ausreichend hohen Konzentrationen vorkommen, kann eine Annahme gemacht werden, ob das Duschaerosol eine Lungeninfektion auslösen kann oder nicht. Mittels dieser

Informationen ist es im Anschluss möglich, das Gefährdungspotential von Personenduschen abzuschätzen und zu evaluieren, ab welcher Bakterienkonzentration in Duschwasser Reinigungs- und Desinfektionsmaßnahmen erforderlich sind.

Des Weiteren erfolgte in dieser Arbeit eine Evaluierung des EU-weit gesetzlich geregelten Verfahrens zur Bestimmung der Partikelanzahl in Diesellabgas-aerosol. Dabei wurden der Kondensationskernzähler sowie der *Volatile Particle Remover* als zwei Bestandteile des Messaufbaus zur Bestimmung der Partikelanzahl mittels Modellaerosolen untersucht und festgestellt, dass das Auftreten einer Nukleationsmode aus flüchtigen Abgasbestandteilen zu Messunsicherheiten führen kann. Um diese Messunsicherheiten zu verringern, wäre es sinnvoll, die Temperaturen, die Gerätedimensionen sowie das Funktionsprinzip des VPR per Gesetz zu definieren und somit in unterschiedlichen Messaufbauten vergleichbare Bedingungen bei der Abtrennung der flüchtigen Nukleationsmodenpartikel zu erhalten. Des Weiteren wird es als notwendig angesehen, dass Maßnahmen getroffen werden, um sicherzustellen, dass die Kondensationskernzähler, die für die Bestimmung der Partikelanzahl in Diesellabgas verwendet werden, ein analoges Ansprechverhalten für Nukleationsmodenpartikel zeigen. So kann sichergestellt werden, dass unterschiedliche Messsysteme auch bei einer unvollständigen Abtrennung flüchtiger Partikel mittels VPR vergleichbare Messergebnisse liefern. Maßnahmen um dieses Ziel zu erreichen, könnten die Definition eines CPC-Kalibrier-aerosols sowie eine genauere Definition der Cut-off-Kurve sein.

7. Anhang

7.1 Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

23-nm-CPC	CPC nach Spezifikation des PM-Programms
A_{test}	Testaerosol
C_{40}	Tetrakontan
ZE	Zähleffizienz (<i>Counting Efficiency</i>)
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO_2	Kohlenstoffdioxid
CPC	Kondensationskernzähler
CS	<i>Catalytic Stripper</i>
DOC	Dieseloxidationskatalysator
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
ET	Evaporation Tube
ETC	<i>European Transient Cycle</i>
H_2SO_4	Schwefelsäure
HC	Kohlenwasserstoffe
KA	Kalibrier aerosol
K-Faktor	Korrekturfaktor für Kalibrierung von CPC
NO_x	Stickoxide
NaCl	Kochsalz
NaOH_{aq}	Natronlauge
PCRF	<i>Particle Concentration Reduction Factor</i>
PM_{10}	Partikel mit $D_p < 10 \mu\text{m}$
PMMA	Polymethylmethacrylat
PMP	<i>Particulate Measurement Programme</i>
PND	<i>Particle Number Diluter</i>
P_{oben}	Bauteil des diffusiophoretischen Abscheiders
P_{unten}	Bauteil des diffusiophoretischen Abscheiders
R49/ R83	EU <i>Regulation</i> 49 und 83
RKG	Risikogruppe
SMPS	<i>Scanning Mobility Particle Sizer</i>
SO_x	Schwefeloxide
S-Trap	<i>Sulfur Trap</i> (Bauteil des Catalytic Strippers)
UNECE	Wirtschaftskommission der Vereinten Nationen

VBNC	<i>Viable but not culturable</i>
VPR	<i>Volatile Particle Remover</i>
WHSC	<i>World Harmonized Steady Cycle</i>
WHTC	<i>World Harmonized Transient Cycle</i>

Lateinische und griechische Symbole

A	Partikelabscheidung	%
a	Konstante in Van der Waals Gleichung	L ² /mol ² ·bar
b	Breite des Abscheiders	m
C	Korrekturfaktor bei Berechnung von A	-
C _s	Cunningham Korrekturfaktor	-
D	Diffusionskoeffizient	m ² /s
D _p	Partikeldurchmesser	m
d _h	hydrodynamischen Durchmesser	m
e	Elementarladung	C
F	Fläche	m ²
\bar{f}_r	Mittelwert des PCRF	-
h	Höhe	m
i	Van 't Hoff-Faktor	-
k	Boltzmann-Konstante	J/K
K _{th}	thermophoretischer Koeffizient	-
L	Länge des Abscheiders, Elektroden im DMA	m
L _{e,h}	Einlauflänge	m
M	molare Masse	g/mol
\dot{m}	Massenstrom	g/s
n	Anzahl	-
\dot{n}	Stoffmengenstrom	mol/s
P	Penetration	%
p	Druck	bar
PN	Partikelanzahlkonzentration	cm ⁻³
PM	Partikelmassenkonzentration	µg/m ³
Q	Durchflussgeschwindigkeit	m ³ /min
R	allgemeine Gaskonstante	J/mol·K
r	Radius	m
Re	Reynolds-Zahl	-
S _{crit}	Kritische Übersättigung	%

T	Temperatur	K/°C
U	Umfang	m
V	Spannung	V
\dot{V}	Volumenstrom	L/s
v_{Diff}	diffusiophoretische Geschwindigkeit	m/s
V_{Mol}	molares Volumen	L/mol
VPRE	<i>Volatile Particle Removal Efficiency</i>	%
v_s	Geschwindigkeit durch Stefan-Fluss	m/s
v_{th}	thermophoretische Geschwindigkeit	m/s
v_{total}	gesamte diffusiophoretische Geschwindigkeit	m/s
v_x	konvektive Fließgeschwindigkeit, x-Richtung	m/s
V/V	Anteil bezogen auf Volumen	%
z	Konstante in Van der Waals-Gleichung	L/mol
Z_p	Elektromobilität	cm ² /V·s
γ_x	Stoffmengenanteile von Komponente x	%
η	dynamische Viskosität	Pa·s
λ	mittlere freie Weglänge des Gases	nm
μ	Parameter zur Berechnung von Partikelabscheidung A	-
ρ	Dichte	g/ml
σ	Oberflächenspannung	Kg/s ²

7.2 Chemikalien

Chemikalien

Agar-Agar (Carl Roth GmbH, Deutschland)

n-Butanol (>99,5 %, Carl Roth GmbH, Deutschland)

Colilert-Wassertest, Colilert-18 MPN/Quanti Tray 2000 (IDEXX Laboratories Inc., Niederlande)

E. coli 423 (Leibniz-Institut DSMZ, Deutschland)

Ethanol, vergällt (>99,8 %, Carl Roth GmbH, Deutschland)

Fluorescein-Natrium (Carl Roth GmbH, Deutschland)

Kaliumdihydrogenphosphat (Carl Roth GmbH, Deutschland)

Kaliumhydrogenphosphat (Carl Roth GmbH, Deutschland)

Magnesiumsulfat, wasserfrei (Carl Roth GmbH, Deutschland)

Natriumchlorid (Merck, Deutschland)

Natriumhydroxid (>98 %, Carl Roth GmbH, Deutschland)

Natriumhypochlorit (Carl Roth GmbH, Deutschland)

Natriumsulfat wasserfrei (Merck, Deutschland)
NZCYM-Nährmedium (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Deutschland)
Schwefelsäure (98 %, Carl Roth GmbH, Deutschland)
Silica, 70 - 230 mesh (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Deutschland)
n-Tetrakontan (>99 %, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Deutschland)
TRIS-Hydrochlorid (Carl Roth GmbH, Deutschland)

Gase

Argon (99,9975 % Argon, Westfalen AG, Deutschland)
Kohlenstoffdioxid (UN 1013, Westfalen AG, Deutschland)
Propan (99,9 % Propan, Westfalen AG, Deutschland)
Stickstoff (reinst, gewonnen aus Flüssigstickstoff, Westfalen AG, Deutschland)

7.3 Verwendete Geräte und Verbrauchsmaterialien

Aerosolmesstechnik

Aerodynamic Particle Sizer Typ 3310 (TSI GmbH, Deutschland)
Aerosolelektrometer (Eigenbau IWC, Deutschland)
Diffusionsbatterie Model 3040 (TSI GmbH, Deutschland)
Diffusionsbatterie Steuereinheit Model 3042 (TSI GmbH, Deutschland)
Elektrostatischer Klassifizierer DMA 3071 (TSI GmbH, Deutschland)
Kondensationskernzähler Typ A23 (Airmodus Ltd., Finnland)
Kondensationskernzähler Typ 5.431 (Grimm Aerosol Technik GmbH & Co. KG, Deutschland)
Kondensationskernzähler Typ 3775 (TSI GmbH, Deutschland)
Kondensationskernzähler Typ 3790 (TSI GmbH, Deutschland)

Bioaerosolkammer

4-channel I2C-safe Bi-directional logic level converter BSS138 (Adafruit Industries, USA)
Arduino Uno R3 (Arduino S.r.l., Italien)
Drehschieber-Vakuumpumpe V-VCA 40 (Elmo Rietschle, Deutschland)
Glovebox MB 150B-G-I (M. Braun Inertgas-Systeme GmbH, Deutschland)
Handschuhboxfilter DKB-M13F (Klasse H13, AP-Luftfilter GmbH)
Hauswasserautomat HWA 3000 INOX (Technische Industrie Produkte GmbH, Deutschland)
Schwebstofffilter (Klasse H13, AP-Luftfilter GmbH)
Spritzenpumpe Model 11 (Harvard Apparatus, USA)
Thermoelement-Verstärker MAX31850K (Adafruit Industries, USA)
Temperatur-Feuchte-Sensor SHT10 (Adafruit Industries, USA)
Spritzenpumpe Model 11 (Harvard Apparatus, USA)

Zyklonsammler Coriolis μ (Bertin Technologies, Frankreich)

Catalytic Stripper

Cordierit-Substrate (Corning GmbH, Deutschland)

Diesel-Oxidationskatalysator (MAN Truck und Bus AG, Deutschland)

Sulfur-Trap-Substrat (MAN Truck und Bus AG, Deutschland)

Diffusiophorese Messungen

Diffusiophoretischer Partikelabscheider (Eigenbau IWC, Deutschland)

Lochplatten (RS Components GmbH, Deutschland)

Rotameter Uniflux (VAV Fluid-Technik GmbH, Deutschland)

Schlauchpumpe ISM 931 (Ismatec, Schweiz)

Schlauchpumpe MCP V5 14 (Ismatec, Schweiz)

Herstellung von Modellaerosolen

Collision-Zerstäuber (Eigenbau IWC, Deutschland)

Graphitfunkengenerator DNP 3000 (Palas GmbH, Deutschland)

Graphitfunkengenerator GFG 1000 (Palas GmbH, Deutschland)

Heraeus Rohrofen Typ ROK/A 6/60 (Thermo Fisher Scientific Inc., USA)

Kryo-Thermat 140 (Thermo Haake GmbH, Deutschland)

Laborwasserbad Typ S (Thermo Haake GmbH, Deutschland)

Propanbrenner APG (AVL List GmbH, Österreich)

Ionenchromatographie

Anionentauschersäule AS9 (Thermo Fisher, USA)

Ionenchromatograph Dionex LC25 (Thermo Fisher, USA)

Spektroskopie

Spektrofluorophotometer RF-5301PC (Shimadzu, Deutschland)

Photometer (Specord 150 plus, Analytik Jena AG, Deutschland)

Standardgeräte

Analog-Digital-Wandler NI USB-6009 (National Instruments GmbH, Deutschland)

Heizbänder (Hillesheim AG, Deutschland)

Heizpatronen (Watlow GmbH, Deutschland)

Heraeus Rohrofen MR 170 E (Thermo Fisher Scientific Inc., USA)

Laborwaage AT261 (Mettler-Toledo GmbH, Deutschland)

PID-Temperaturregler (Pohltechnic.com GbR, Deutschland)

Reinstwasseranlage MilliQ plus 185 (Merck Millipore Corporation, USA)

Rotameter (Rota, Deutschland)

Schüttelinkubator C24KC (New Brunswick Scientific, USA)

Seifenblasen-Durchflussmesser Gilibrator 2 (Sensidyne, USA)

Thermoelemente (Omega Engineering GmbH, Deutschland)

Trockenschrank (Mettler GmbH & Co. KG, Deutschland)

Ultraschallbad Sonorex RK510S (Bandelin GmbH & Co. KG, Deutschland)

Vakuumpumpe VDE 0530 (KNF Neuberger, Deutschland)

Verdünnungsstufe VKL 10 (Palas GmbH, Deutschland)

Zentrifuge 5804 R (Eppendorf Vertrieb Deutschland GmbH, Deutschland)

Kleinteile und Verbrauchsmaterialien

Edelstahlventile und -gewinde (FITOK, USA)

Einmalküvetten aus PMMA (Carl Roth GmbH, Deutschland)

EPDM-Schlauch TubeTec (Sahlberg GmbH & Co. KG, Deutschland)

Gewebeband isoKERAM-Band (Frenzelit Werke GmbH, Deutschland)

Graphitelektroden 99,9994 % (Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Deutschland)

Leitfähige Schläuche Ultra Vanshield RFI/EMI (Vanguard Products Corporation, USA)

PVC-Wasserschlauch Jardin (Hozelock Tricoflex GmbH, Deutschland)

Quarzfaserfilter 47 mm QR-100 (Advantec Co. Ltd., Japan)

Silica-Gel Orange 2-5 mm (Carl Roth GmbH, Deutschland)

Tygon-Schläuche ST R-3603 (Carl Roth GmbH, Deutschland)

Tygon-Schläuche LMT-55 (IDEX Health & Science GmbH, Deutschland)

Wasserkänter 60 L (HD-Polyethylen, Wilai GmbH, Deutschland)

8. Literatur

- [1] U. Pöschl, *Atmosphärische Aerosole: Zusammensetzung, Transformation, Klima- und Gesundheitseffekte*. *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7690-7712.
- [2] Verordnung (EG) Nr. 2008/50 **2008**, Europäische Union.
- [3] *Hintergrundpapier: Feinstaubbelastung in Deutschland* **2009**, Umweltbundesamt. Abgerufen unter: <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3565.pdf> am: 19.02.2017.
- [4] K. Straif, L. Tallaa, N. Gaudin, F. Chaib, *IARC: Diesel Exhaust Carcinogenic, Press Release 213* **2012**, International Agency for Reaserach on Cancer (IARC), World Health Organisation. Abgerufen unter: https://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2012/pdfs/pr213_E.pdf am: 19.02.2017.
- [5] Verordnung (EWG) Nr. 88/77/EWG **1987**, Europäische Wirtschaftsgemeinschaft.
- [6] Verordnung (EU) Nr. 715/2007 **2007**, Europäische Union.
- [7] Verordnung (EU) Nr. 566/2011 **2011**, Europäische Union.
- [8] B. Giechaskiel, A. Mamakos, J. Andersson, P. Dilara, G. Martini, W. Schindler, A. Bergmann, *Measurement of Automotive Nonvolatile Particle Number Emissions within the European Legislative Framework: A Review*. *Aerosol Sci. Technol.* **2012**, 46, 719-749.
- [9] I. Khalek, D. Kittelson, F. Brear, *Nanoparticle Growth During Dilution and Cooling of Diesel Exhaust: Experimental Investigation and Theoretical Assessment*. *SAE Technical Paper* **2000**, 2000-01-0515.
- [10] B. Giechaskiel, X. Wang, Y. Drossinos, D. Gilliland, *The Effect of Particle Chemical Composition on the Activation Probability in n-Butanol Condensation Particle Counters*. *J. Aerosol Sci.* **2011**, 42, 20-37.
- [11] M. Exner, A. Brockmann, C. Lück, C. Rösing, S. Pleischl, C. Koch, P. Walger, *Ausbruchmanagement des Legionellenausbruches in Warstein 2013 - Charakterisierung, Lehren und Konsequenzen aus Hygienisch-Medizinischer Sicht (Gutachten)* **2015**, Institut für Hygiene und Öffentliche Gesundheit, Universität und Universitätsklinikum Bonn. Abgerufen unter: http://www.kreis-soest.de/fbxs/presse-1/Gutachten_Warstein_Prof._Exner__Langfassung_08.09.2015.pdf am: 19.02.2017.

- [12] D. Verreault, S. Moineau, C. Duchaine, *Methods for Sampling of Airborne Viruses*. Microbiol. Mol. Biol. Rev. **2008**, 72, 413-444.
- [13] E. W. Henningson, M. S. Ahlberg, *Evaluation of Microbiological Aerosol Samplers: A Review*. J. Aerosol Sci. **1994**, 25, 1459-1492.
- [14] C. W. Haig, W. G. Mackay, J. T. Walker, C. Williams, *Bioaerosol Sampling: Sampling Mechanisms, Bioefficiency, and Field Studies*. J. Hosp. Infect. **2016**, 93, 242-255.
- [15] L. E. Sparks, M. J. Pilat, *Effect of Diffusiophoresis on Particle Collection by Wet Scrubbers*. Atmos. Environ. **1970**, 4, 651-660.
- [16] D. Hochrainer, G. Zebel, *Zur Frage der Abscheidung von Aerosolteilchen durch Diffundierende Gase*. J. Aerosol Sci. **1974**, 5, 525-530.
- [17] K. E. J. Lehtinen, J. Hokkinen, J. K. Jokiniemi, R. E. Gamble, *Studies on Steam Condensation and Particle Diffusiophoresis in a Heat Exchanger Tube*. Nucl. Eng. Des. **2002**, 213, 67-77.
- [18] J. L. Muñoz-Cobo, J. Peña, L. E. Herranz, A. Pérez-Navarro, *Steam Condensation on Finned Tubes, in the Presence of non-Condensable Gases and Aerosols: Influence of Impaction, Diffusiophoresis and Settling on Aerosol Deposition*. Nucl. Eng. Des. **2005**, 235, 1225-1237.
- [19] W. Hinds, *Aerosol Technology. Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles*. **1999**, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [20] B. van Setten, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Science and Technology of Catalytic Diesel Particulate Filters*. Catal. Rev. **2001**, 43, 489-564.
- [21] V. Arlt, D. DeMarini, K. El-Bayuomy, E. Garshick, *Diesel and Gasoline Engine Exhausts and Some Nitroarenes, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* **2014**, Lyon, International Agency for Research on Cancer (IARC), WHO Press. Abgerufen unter: <https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol105/mono105.pdf> am: 19.02.2017.
- [22] C. Pope, D. Dockery, *Review of Epidemiological Evidence of Health Effects of Particulate Air Pollution*. Inhal. Toxicol. **1995**, 7, 1-18.
- [23] D. Silverman, C. Samanic, J. Lubin, A. Blair, P. Stewart, R. Vermeulen, J. Coble, N. Rothman, P. Schleiff, W. Travis et al., *The Diesel Exhaust in Miners Study: A Nested*

- Case-Control Study of Lung Cancer and Diesel Exhaust*. Natl. Cancer Inst. **2011**, 104, 1-14.
- [24] J. Rissler, E. Swietlicki, A. Bengtsson, C. Boman, J. Pagels, T. Sandström, A. Blomberg, J. Löndahl, *Experimental Determination of Deposition of Diesel Exhaust Particles in the Human Respiratory Tract*. J. Aerosol Sci. **2012**, 48, 18-33.
- [25] M. Løvik, A. Høgseth, P. Gaarder, R. Hagemann, I. Eide, *Diesel Exhaust Particles and Carbon Black have Adjuvant Activity on the Local Lymph Node Response and Systemic IgE Production to Ovalbumin*. Toxicology **1997**, 121, 165–178.
- [26] S. Biswas, V. Verma, J. Schauer, A. Cassee, A. Cho, C. Sioutas, *Oxidative Potential of Semi-Volatile and Non Volatile Particulate Matter (PM) from Heavy-Duty Vehicles Retrofitted with Emission Control Technologies*. Environ. Sci. Technol. **2009**, 43, 3905-3912.
- [27] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, *Raman Microspectroscopy of Soot and Related Carbonaceous Materials: Spectral Analysis and Structural Information*. Carbon **2005**, 43, 1731–1742.
- [28] J. Schneider, N. Hock, S. Weimer, S. Borrmann, *Nucleation Particles in Diesel Exhaust: Composition Inferred from in Situ Mass Spectrometric Analysis*. Environ. Sci. Technol. **2005**, 39, 6153-6161.
- [29] M. A. Elliott, G. J. Nebel, F. G. Rounds, *The Composition of Exhaust Gases from Diesel, Gasoline and Propane Powered Motor Coaches*. J. Air Pollut. Control Assoc. **1955**, 5, 103-108.
- [30] T. J. Wallington, E. W. Kaiser, J. T. Farrell, *Automotive Fuels and Internal Combustion Engines: a Chemical Perspective*. Chem. Soc. Rev. **2006**, 35, 335-347.
- [31] D. Kittelson, *Engines and Nanoparticles: A Review*. J. Aerosol Sci. **1998**, 29, 575-588.
- [32] M. N. Ess, H. Bladt, W. Mühlbauer, S. I. Seher, C. Zöllner, S. Lorenz, D. Brüggemann, U. Nieken, N. P. Ivleva, R. Niessner, *Reactivity and Structure of Soot Generated at Varying Biofuel Content and Engine Operating Parameters*. Combust. and Flame **2016**, 163, 157-169.
- [33] VDI 4252 **2008**, Deutsches Institut für Normung e.V.
- [34] DIN EN 13098:2001-02 **2001**, Deutsches Institut für Normung e.V.

- [35] M. E. Schoen, N. J. Ashbolt, *An In-Premise Model for Legionella Exposure During Showering Events*. *Water Research* **2011**, 45, 5826-5836.
- [36] T. Raymond, *Review of Aerosol Transmission of Influenza A Virus*. *Emerg. Infect. Dis.* **2006**, 12, 1657.
- [37] M. F. Ahmed, J. Schulz, J. Hartung, *Air Samplings in a Campylobacter Jejuni Positive Laying Hen Flock*. *Ann. Agric. Environ. Med.* **2013**, 20, 16-20.
- [38] *Foot-and-Mouth Disease Standard Operating Procedures: 1. Overview of Etiology and Ecology, Foreign Animal Disease Preparedness & Response Plan* **2016**, Maryland, Animal and Plant Health Inspection Service, United States Department of Agriculture. Abgerufen unter: https://www.aphis.usda.gov/animal_health/emergency_management/downloads/sop/sop_fmd_e-e.pdf am: 19.02.2017.
- [39] G. E. Bollin, J. F. Plouffe, M. F. Para, B. Hackman, *Aerosols Containing Legionella Pneumophila Generated by Shower Heads and Hot-Water Faucets*. *Appl. Environ. Microbiol.* **1985**, 50, 1128-1131.
- [40] K. A. Owen, W. M. Ollison, *Continuous Monitoring of Particle Emissions during Showering*. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **2006**, 56, 1662-1668.
- [41] H. Y. Buse, M. E. Schoen, N. J. Ashbolt, *Legionellae in Engineered Systems and Use of Quantitative Microbial Risk Assessment to Predict Exposure*. *Water Res.* **2012**, 46, 921-933.
- [42] B. S. Fields, R. F. Benson, R. E. Besser, *Legionella and Legionnaires' Disease: 25 Years of Investigation*. *Clin. Microbiol. Rev.* **2002**, 15, 506-26.
- [43] R. L. Dimmick, A. B. Akers, *An Introduction to Experimental Aerobiology*. **1969**, Wiley-Interscience, New York.
- [44] P. Kulkarni, P. A. Baron, K. Willeke, *Aerosol Measurement, Principles, Techniques, and Applications*. **2011**, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey.
- [45] K. T. Whitby, *The physical Characteristics of Sulfur Aerosols*. *Atmos. Environ.* **1978**, 12, 135-159.
- [46] Y. Zhou, J. M. Benson, C. Irvin, H. Irshad, Y.-S. Cheng, *Particle Size Distribution and Inhalation Dose of Shower Water Under Selected Operating Conditions*. *Inhal. Toxicol.* **2007**, 19, 333-342.

- [47] L. Waldmann, K. Schmitt, *Thermophoresis and Diffusiophoresis of Aerosols*, in *Aerosol Science*. **1966**, Academic Press, New York.
- [48] W. L. Dennis, *An Experimental Investigation of the Dust-Free Surface Over an Evaporating Surface*. *Aerosol Sci. Technol.* **1972**, 3, 7-13.
- [49] P. Goldsmith, F. G. May, *Diffusiophoresis and Thermophoresis in Water Vapor Systems*, in *Aerosol Science*. **1966**, Academic Press, New York.
- [50] A. Messerer, R. Niessner, U. Pöschl, *Thermophoretic Deposition of Soot Aerosol Particles under Experimental Conditions Relevant for Modern Diesel Engine Exhaust Gas Systems*. *J. Aerosol Sci.* **2003**, 34, 1009-1021.
- [51] C.-J. Tsai, H.-C. Lu, *Design and Evaluation of a Plate-to-Plate Thermophoretic Precipitator*. *Aerosol Sci. Technol.* **1995**, 22, 172-180.
- [52] D. Pappagianis, *Some Characteristics of Respiratory Infection in Man*, in *An Introduction to Experimental Aerobiology*. **1969**, Wiley-Interscience, New York.
- [53] G. Oberdörster, *Pulmonary Effects of Inhaled Ultrafine Particles*. *Int. Arch. Occup. Environ. Health.* **2000**, 74, 1-8.
- [54] M. Grose, H. Sakurai, J. Savstrom, M. R. Stolzenburg, W. F. Watts, C. G. Morgan, I. P. Murray, M. V. Twigg, D. B. Kittelson, P. H. McMurry, *Chemical and Physical Properties of Ultrafine Diesel Exhaust Particles Sampled Downstream of a Catalytic Trap*. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 5502-5507.
- [55] Verordnung (EG) Nr. 692/2008 **2008**, Europäische Union.
- [56] Verordnung (EU) Nr. 595/2009 **2009**, Europäische Union.
- [57] Straßenverkehrs-Zulassungs-Ordnung (StVZO) **2012**, Deutschland.
- [58] *Verzeichnis: Schadstoff-Typprüfwerte von Kraftfahrzeugen zur Personenbeförderung mit höchstens neun Sitzplätzen und Wohnmobilen* **2016**, Kraftfahrt-Bundesamt. Abgerufen unter: http://www.kba.de/SharedDocs/Publikationen/DE/Fahrzeugtechnik/SV/sv221_m1_schad_pdf?__blob=publicationFile&v=16 am: 19.02.2017.
- [59] B. Giechaskiel, R. Muñoz-Bueno, R. Colombo, U. Manfredi, P. Dilara, *PMP Inter-laboratory Correlation Exercise, Report on PART 3: JRC Tests in July'06* **2007**, Institute for Environment and Sustainability, Joint Research Center, European Commission.

Abgerufen unter: <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC40294> am: 25.02.2017.

- [60] B. Giechaskiel, M. Arndt, W. Schindler, A. Bergmann, *Sampling of Non-Volatile Vehicle Exhaust Particles: A Simplified Guide*. SAE Int. J. Engines **2012**, 5, 379-399.
- [61] R. O'Driscoll, H. M. ApSimon, T. Oxley, N. Molden, M. E. J. Stettler, A. Thiyagarajah, *A Portable Emissions Measurement System (PEMS) Study of NO_x and Primary NO₂ Emissions from Euro 6 Diesel Passenger Cars and Comparison with COPERT Emission Factors*. Atmos. Environ. **2016**, 145, 81-91.
- [62] Verordnung (EU) Nr. 427/2016 **2016**, Europäische Union.
- [63] Verordnung (EU) Nr. 646/2016 **2016**, Europäische Union.
- [64] ECE Regulation 83, Revision 4 **2011**, United Nations.
- [65] H. Burtscher, *Physical Characterization of Particulate Emissions from Diesel Engines: A Review*. J. Aerosol Sci. **2005**, 36, 896-932.
- [66] U. Matter, H. Siegmann, H. Burtscher, *Dynamic Field Measurements of Submicron Particles from Diesel Engines*. Environ. Sci. Technol. **1999**, 33.
- [67] Verordnung (EU) Nr. 459/2012 **2012**, Europäische Union.
- [68] B. Frost, *Particle Measurement Programme (PMP). Phase I Report, 44th session of the GRPE 2002*, Glasgow Research Partnership in Engineering (GRPE).
- [69] M. Mohr, U. Lehmann, J. Rütter, *Comparison of Mass-Based and Non-Mass-Based Particle Measurement Systems for Ultra-Low Emissions from Automotive Sources*. Environ. Sci. Technol. **2005**, 39, 2229-2238.
- [70] J. Andersson, A. Mamakos, B. Giechaskiel, M. Carriero, G. Martini, *Particle Measurement Programme (PMP) Heavy-duty Inter-laboratory Correlation Exercise (ILCE_HD), Final Report 2010*, Institute for Environment and Sustainability, Joint Research Center, European Commission. Abgerufen unter: <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/15075/1/pmp%20hd%20validation%20exercise%20final%20report.pdf> am: 25.02.2017.
- [71] ECE Regulation 49, Revision 5 incl. Amendment 1 **2011**, United Nations.

- [72] H. Burtscher, U. Baltensperger, N. Bukowiecki, P. Cohn, C. Hüglin, M. Mohr, U. Matter, S. Nyeki, V. Schmatloch, N. Streit *et al.*, *Separation of Volatile and Non-Volatile Aerosol Fractions by Thermodesorption: Instrumental Development and Applications*. J. Aerosol Sci. **2000**, 32, 427-442.
- [73] S. Amanatidis, L. Ntziachristos, B. Giechaskiel, D. Katsaounis, Z. Samaras, A. Bergmann, *Evaluation of an Oxidation Catalyst ("Catalytic Stripper") in Eliminating Volatile Material from Combustion Aerosol*. J. Aerosol Sci. **2013**, 57, 144-155.
- [74] P. H. McMurry, *The History of Condensation Nucleus Counters*. Aerosol Sci. Technol. **2000**, 33, 297-322.
- [75] TSI Incorporated., *Model 3775 Condensation Particle Counter. Operation and Service Manual 2007*, Rev. D.
- [76] J. K. Agarwal, G. J. Sem, *Continuous Flow, Single-Particle-Counting Condensation Nucleus Counter*. J. Aerosol Sci. **1980**, 11, 343-357.
- [77] P. H. McMurry, K. S. Woo, R. Weber, D.-R. Chen, D. Y. H. Pui, *Size Distributions of 3 - 10 nm Atmospheric Particles: Implications for Nucleation Mechanisms*. Phil. Trans. R. Soc. A **2000**, 358, 2625-2642.
- [78] S. Mertes, F. Schröder, A. Wiedensohler, *The Particle Detection Efficiency Curve of the TSI-3010 CPC as a Function of the Temperature Difference between Saturator and Condenser*. Aerosol Sci. Technol. **1995**, 23, 257-261.
- [79] A. Mamakos, B. Giechaskiel, Y. Drossinos, *Experimental and Theoretical Investigations of the Effect of the Calibration Aerosol Material on the Counting Efficiencies of TSI 3790 Condensation Particle Counters*. Aerosol Sci. Technol. **2012**, 47, 11-21.
- [80] R. Kotzick, U. Panne, R. Niessner, *Changes in Condensation Properties of Ultrafine Carbon Particles Subjected to Oxidation by Ozone*. J. Aerosol Sci. **1997**, 28, 725-735.
- [81] C. N. Cruz, S. N. Pandis, *The Effect of Organic Coatings on the Cloud Condensation Nuclei Activation of Inorganic Atmospheric Aerosol*. J. Geophys. Res. Atmos. **1998**, 103, 13111-13123.
- [82] R. Niessner, C. Helsper, *Application of a Multistep Condensation Nuclei Counter as a Detector for Particle Surface Composition*. J. Aerosol Sci. **1985**, 16, 201-209.

- [83] T. Tuch, K. Weinhold, M. Merkel, A. Nowak, T. Klein, P. Quincey, M. Stolzenburg, A. Wiedensohler, *Dependence of CPC Cut-Off Diameter on Particle Morphology and other Factors*. *Aerosol Sci. Technol.* **2016**, 50, 331-338.
- [84] B. Giechaskiel, X. Wang, H. G. Horn, J. Spielvogel, C. Gerhart, J. Southgate, L. Jing, M. Kasper, Y. Drossinos, A. Krasenbrink, *Calibration of Condensation Particle Counters for Legislated Vehicle Number Emission Measurements*. *Aerosol Sci. Technol.* **2009**, 43, 1164-1173.
- [85] X. Wang, R. Caldow, G. Sem, N. Hama, H. Sakurai, *Evaluation of a Condensation Particle Counter for Vehicle Emission Measurement: Experimental Procedure and Effects of Calibration Aerosol Material*. *J. Aerosol Sci.* **2010**, 41, 306-318.
- [86] M. Hermann, B. Wehner, O. Bischof, H. S. Han, T. Krinke, W. Liu, A. Zerrath, A. Wiedensohler, *Particle Counting Efficiencies of New TSI Condensation Particle Counters*. *J. Aerosol Sci.* **2007**, 38, 674-682.
- [87] E. Sandbach, I. Marshall, *Volatile Particle Remover Calibration and Validation Procedures. Report to the Department of Transport 2007*, United Kingdom, AEA Technology plc. Abgerufen unter: <http://www.unece.org/fileadmin/DAM/trans/doc/2007/wp29grpe/PMP-2007-18-01e.pdf> am: 19.02.2017.
- [88] I. Marshall, E. Sandbach, *Particle Number Counter Calibration Procedures 2007*, AEA Technology plc. Abgerufen unter: <http://www.unece.org/fileadmin/DAM/trans/doc/2008/wp29grpe/PMP-PNC-CalibrationProcedure.pdf> am: 19.02.2017.
- [89] M. Fierz, M. Vernooij, H. Burtscher, *An Improved Low-Flow Thermodenuder*. *J. Aerosol Sci.* **2007**, 38, 1163-1168.
- [90] D. Kittelson, W. Watts, J. Savstrom, *Influence of a Catalytic Stripper on the Response of Real Time Aerosol Instruments to Diesel Exhaust Aerosol*. *J. Aerosol Sci.* **2005**, 36, 1089-1107.
- [91] R. Heck, R. Farrauto, *Automobile Exhaust Catalysts*. *Appl. Catal. A* **2001**, 221, 443-457.
- [92] J. Swanson, D. Kittelson, B. Giechaskiel, A. Bergmann, *A Miniature Catalytic Stripper for Particles Less Than 23 Nanometers*. *Int. J. Fuels Lubr.* **2013**, 2, 542-551.
- [93] M. Wagner, M. Horn, H. Daims, *Fluorescence in Situ Hybridisation for the Identification and Characterisation of Prokaryotes*. *Curr. Opin. Microbiol.* **2003**, 6, 302-309.

- [94] C.-W. Chang, F.-C. Chou, *Assessment of Bioaerosol Sampling Techniques for Viable Legionella Pneumophila by Ethidium Monoazide Quantitative PCR*. *Aerosol Sci. Technol.* **2011**, 45, 343-351.
- [95] H. Zhou, D. Yang, N. P. Ivleva, N. E. Mircescu, S. Schubert, R. Niessner, A. Wieser, C. Haisch, *Label-Free in Situ Discrimination of Live and Dead Bacteria by Surface-Enhanced Raman Scattering*. *Anal. Chem.* **2015**, 87, 6553-6561.
- [96] A. Wunderlich, C. Torggler, D. Elsässer, C. Lück, R. Niessner, M. Seidel, *Rapid Quantification Method for Legionella Pneumophila in Surface Water*. *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, 408, 2203-2213.
- [97] M. Hatch, H. Wolochow, *Bacterial Survival: Consequences of the Airborne State*, in *An Introduction to Experimental Aerobiology*. **1969**, Wiley-Interscience, New York.
- [98] B. Lighthart, *Survival of Airborne Bacteria in a High Urban Concentration of Carbon Monoxide*. *Appl. Microbiol.* **1973**, 25, 86-91.
- [99] C. S. Cox, *Airborne Bacteria and Viruses*. *Science Progress* **1989**, 73, 469-499.
- [100] M. Potts, *Desiccation Tolerance of Prokaryotes*. *Microbiol. Rev.* **1994**, 58, 755-805.
- [101] J. W. Tang, *The Effect of Environmental Parameters on the Survival of Airborne Infectious Agents*. *J. R. Soc. Interface* **2009**, 6, S737-S746.
- [102] H. Nikaido, T. Nakae, *The Outer Membrane of Gram-Negative Bacteria*, in *Advances in Microbial Physiology*. **1979**, Academic Press, London.
- [103] E. Mitscherlich, E. H. Marth, *Microbial Survival in the Environment (Bacteria and Rickettsiae Important in Human and Animal Health)*. **1984**, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.
- [104] P. Hambleton, M. G. Broster, P. J. Dennis, R. Henstridge, R. Fitzgeorge, J. W. Conlan, *Survival of Virulent Legionella Pneumophila in Aerosols*. *J. Hyg. (Lond.)* **1983**, 90, 451-460.
- [105] J. Heidelberg, M. Shahamat, M. Levin, I. Rahman, G. Stelma, C. Grim, R. Colwell, *Effect of Aerosolization on Culturability and Viability of Gram-Negative Bacteria*. *Appl. Environ. Microbiol.* **1997**, 63, 3584-3588.
- [106] H. Whiley, A. Keegan, H. Fallowfield, K. Ross, *Uncertainties Associated with Assessing the Public Health Risk from Legionella*. *Front. Microbiol.* **2014**, 5, 1-8.

- [107] C. Cox, *The Aerosol Survival and Cause of Death of Escherichia Coli K12*. J. Gen. Microbiol. **1968**, 54, 169-175.
- [108] A. Akers, W. Won, *Assay of Living, Airborne Microorganisms*, in *An Introduction to Experimental Aerobiology*. **1969**, Wiley-Interscience, New York.
- [109] M. Yao, G. Mainelis, *Effect of Physical and Biological Parameters on Enumeration of Bioaerosols by Portable Microbial Impactors*. J. Aerosol Sci. **2006**, 37, 1467-1483.
- [110] Z. Xu, K. Wei, Y. Wu, F. Shen, Q. Chen, M. Li, M. Yao, *Enhancing Bioaerosol Sampling by Andersen Impactors Using Mineral-Oil-Spread Agar Plate*. PLoS ONE **2013**, 8, e56896.
- [111] V. A. Marple, B. A. Olson, K. Santhanakrishnan, D. L. Roberts, J. P. Mitchell, B. L. Hudson-Curtis, *Next Generation Pharmaceutical Impactor: A New Impactor for Pharmaceutical Inhaler Testing. Part III. Extension of Archival Calibration to 15 L/min*. J. Aerosol Med. **2004**, 17, 335-343.
- [112] T. Chan, M. Lippmann, *Particle Collection Efficiencies of Air Sampling Cyclones: an Empirical Theory*. Environ. Sci. Technol. **1977**, 11, 377-382.
- [113] W. Griffiths, F. Boysan, *Computational Fluid Dynamics (CFD) and Empirical Modeling of the Performance of a Number of Cyclone Samplers*. J. Aerosol Sci. **1995**, 27, 281-304.
- [114] V. Langer, G. Hartmann, R. Niessner, M. Seidel, *Rapid Quantification of Bioaerosols Containing *L. pneumophila* by Coriolis® μ Air Sampler and Chemiluminescence Antibody Microarrays*. J. Aerosol Sci. **2012**, 48, 46-55.
- [115] C. Pasquarella, O. Pitzurra, A. Savino, *The Index of Microbial Air Contamination*. J. Hosp. Infect. **2000**, 46, 241-256.
- [116] C. Napoli, S. Tafuri, L. Montenegro, M. Cassano, A. Notarnicola, S. Lattarulo, M. T. Montagna, B. Moretti, *Air Sampling Methods to Evaluate Microbial Contamination in Operating Theatres: Results of a Comparative Study in an Orthopaedics Department*. J. Hosp. Infect., 80, 128-132.
- [117] A. Agodi, F. Auxilia, M. Barchitta, M. L. Cristina, D. D'Alessandro, I. Mura, M. Nobile, C. Pasquarella, S. Avondo, P. Bellocchi *et al.*, *Operating Theatre Ventilation Systems and Microbial Air Contamination in Total Joint Replacement Surgery: Results of the GISIO-ISChIA Study*. J. Hosp. Infect. **2015**, 90, 213-219.

- [118] Verordnung über Sicherheit und Gesundheitsschutz bei Tätigkeiten mit Biologischen Arbeitsstoffen (Biostoffverordnung - BioStoffV) **2013**, Abgerufen unter: https://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/biostoffv_2013/gesamt.pdf am: 19.02.1016.
- [119] *Leibniz-Institut DSMZ - Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH*. Abgerufen unter: [https://www.dsmz.de/catalogues/details/culture/DSM-423.html?tx_dsmzresources_pi5\[returnPid\]=304](https://www.dsmz.de/catalogues/details/culture/DSM-423.html?tx_dsmzresources_pi5[returnPid]=304) am: 25.05.2016.
- [120] Einstufung von Prokaryonten (Bacteria und Archaea) in Risikogruppen (TRBA 466) **2015**, Ausschuss für Biologische Arbeitsstoffe.
- [121] Leitlinien zu Tätigkeiten mit Biostoffen **2014**, Amt für Arbeitsschutz, Abgerufen unter: <http://lasi-info.com/publikationen/lasi-veroeffentlichungen/> am: 19.02.2017.
- [122] Laboratory Biosafety Manual, Third Edition **2004**, World Health Organisation, Abgerufen unter: <http://www.who.int/csr/resources/publications/biosafety/Biosafety7.pdf?ua=1> am: 19.02.2017.
- [123] EN 12469:2000 **2000**, European Committee for Standardization.
- [124] *Liste der vom Robert Koch-Institut geprüften und anerkannten Desinfektionsmittel und -verfahren* **2013**, Robert Koch-Institut. Abgerufen unter: https://www.rki.de/DE/Content/Infekt/Krankenhaushygiene/Desinfektionsmittel/Desinfektionsmittelliste.pdf?__blob=publicationFile am: 19.02.2017.
- [125] J. Krishnan, G. Fey, C. Stansfield, L. Landry, H. Nguy, S. Klassen, C. Robertson, *Evaluation of a Dry Fogging System for Laboratory Decontamination*. Appl. Biosafety **2012**, 17, 132-141.
- [126] C. Hulterman, A. Hill, G. McDonnell, *The Physical Chemistry of Decontamination with Gaseous Hydrogen Peroxide*. Pharm. Eng. **2007**, 27, 23-31.
- [127] C. Helsper, W. Mölter, F. Löffler, C. Wadenpohl, S. Kaufmann, G. Wenninger, *Investigations of a New Aerosol Generator for the Production of Carbon Aggregate Particles*. Atmos. Environ. **1993**, 28A, 1271-1275.
- [128] S. Schwyn, E. Garwin, A. Schmidt-Ott, *Aerosol Generation by Spark Discharge*. J. Aerosol Sci. **1988**, 19, 639-42.
- [129] B. O. Mueller, M. E. Messing, D. L. J. Engberg, A. M. Jansson, L. I. M. Johansson, S. M. Norlén, N. Tureson, K. Deppert, *Review of Spark Discharge Generators for Production of Nanoparticle Aerosols*. Aerosol Sci. Technol. **2012**, 46, 1256-1270.

- [130] A. Ciajolo, *Combustion Generated Fine Carbonaceous Particles*. **2007**, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe.
- [131] H. Bladt, J. Schmid, E. Kireeva, O. Popovicheva, N. Perseantseva, M. Timofeev, K. Heister, J. Uihlein, N. Ivleva, R. Niessner, *Impact of Fe Content in Laboratory-Produced Soot Aerosol on its Composition, Structure and Thermo-Chemical Properties*. *Aerosol Sci. Technol.* **2012**, 46, 1337-1348.
- [132] AVL List GmbH., *AVL Particle Generator. Operation and Service Manual* **2012**.
- [133] R. H. Moore, L. D. Ziemba, D. Dutcher, A. J. Beyersdorf, K. Chan, S. Crumeyrolle, T. M. Raymond, K. L. Thornhill, E. L. Winstead, B. E. Anderson, *Mapping the Operation of the Miniature Combustion Aerosol Standard (Mini-CAST) Soot Generator*. *Aerosol Sci. Technol.* **2014**, 48, 467-479.
- [134] I. Crawford, O. Mohler, M. Schnaiter, H. Saathoff, D. Liu, G. McMeeking, C. Linke, M. Flynn, K. N. Bower, P. J. Connolly *et al.*, *Studies of Propane Flame Soot Acting as Heterogeneous Ice Nuclei in Conjunction With Single Particle Soot Photometer Measurements*. *Atmos. Chem. Phys.* **2011**, 11, 9549-9561.
- [135] D. Sinclair, *Measurement of Nanometer Aerosols*. *Aerosol Sci. Technol.* **1986**, 5, 187 - 204.
- [136] D. Sinclair, V. L. Mer, *Light Scattering as a Measure of Particle Size in Aerosols*. *Chem. Rev.* **1949**, 44, 245-267.
- [137] R. Niessner, B. Daeumer, D. Klockow, *Investigation of Surface Properties of Ultrafine Particles by Application of a Multistep Condensation Nucleus Counter*. *Aerosol Sci. Technol.* **1990**, 12, 953-963.
- [138] B. Kiwull, J. C. Wolf, R. Niessner, *Response Characteristics of PMP Compliant Condensation Particle Counters Toward Various Calibration Aerosols*. *Aerosol Sci. Technol.* **2014**, 49, 98-108.
- [139] K. R. May, *The Collision Nebulizer: Description, Performance and Application*. *J. Aerosol Sci.* **1973**, 4, 235-243.
- [140] H. Zhen, T. Han, D. E. Fennell, G. Mainelis, *A Systematic Comparison of Four Bioaerosol Generators: Affect on Culturability and Cell Membrane Integrity when Aerosolizing Escherichia Coli Bacteria*. *J. Aerosol Sci.* **2014**, 70, 67-79.

- [141] Xu, C. P. Weisel, *Inhalation Exposure to Haloacetic Acids and Haloketones during Showering*. Environ. Sci. Technol. **2003**, 37, 569-576.
- [142] S. Perkins, J. Mayfield, V. Fraser, L. Angnent, *Potentially Pathogenic Bacteria in Shower Water and Air of a Stem Cell Transplant Unit*. Appl. Environ. Microbiol. **2009**, 75, 5363-5372.
- [143] N. Giardino, N. A. Esmen, J. B. Andelman, *Modeling Volatilization of Trichloroethylene From a Domestic Shower Spray: the Role of Drop-Size Distribution*. Environ. Sci. Technol. **1992**, 26, 1602-1606.
- [144] H. J. Holterman. Dissertation. *Kinetics and Evaporation of Water Drops in Air, IMAG Report*. Wageningen University **2003**.
- [145] S. C. Wang, R. C. Flagan, *Scanning Electrical Mobility Spectrometer*. Aerosol Sci. Technol. **1990**, 13, 230-240.
- [146] TSI Incorporated., *Electrostatic Classifier Model 3071*. Instruction Manual **1990**, Rev. B.
- [147] G. P. Reischl, J. M. Mäkelä, J. Neced, *Performance of Vienna Type Differential Mobility Analyzer at 1.2–20 Nanometer*. Aerosol Sci. Technol. **1997**, 27, 651-672.
- [148] H. Y. Wen, G. P. Reischl, G. Kasper, *Bipolar Diffusion Charging of Fibrous Aerosol Particles - I. Charging Theory*. J. Aerosol Sci. **1984**, 15, 89-101.
- [149] A. Wiedensohler, H. J. Fissan, *Aerosol Charging in High Purity Gases*. J. Aerosol Sci. **1988**, 19, 387-389.
- [150] D. W. Cooper, P. C. Reist, *Neutralizing Charged Aerosols with Radioactive Sources*. J. Colloid Interface Sci. **1973**, 45, 17-26.
- [151] B. Grob, H. Burtscher, R. Niessner, *Charging of Ultra-Fine Aerosol Particles by an Ozone-Free Indirect UV Photo-Charger*. Aerosol Sci. Technol. **2013**, 1325-1333.
- [152] J. Volckens, T. M. Peters, *Counting and Particle Transmission Efficiency of the Aerodynamic Particle Sizer*. J. Aerosol Sci. **2005**, 36, 1400-1408.
- [153] W. A. Heitbrink, P. A. Baron, K. Willeke, *Coincidence in Time-of-Flight Aerosol Spectrometers: Phantom Particle Creation*. Aerosol Sci. Technol. **1991**, 14, 112-126.

- [154] D. J. Rader, J. E. Brockmann, D. L. Ceman, D. A. Lucero, *A Method To Employ the Aerodynamic Particle Sizer Factory Calibration Under Different Operating Conditions*. *Aerosol Sci. Technol.* **1990**, 13, 514-521.
- [155] TSI Incorporated., *Model APS33B System Aerodynamic Particle Sizer*. Features and Specifications **1987**.
- [156] P. H. McMurry, *A Review of Atmospheric Aerosol Measurements*. *Atmos. Environ.* **2000**, 34, 1959-1999.
- [157] H. Yeh, Y. Cheng, M. Orman, *Evaluation of Various Types of Wire Screens as Diffusion Battery Cells*. *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, 86, 12-16.
- [158] D. Sinclair, R. J. Countess, B. Y. H. Liu, D. Y. H. Pui, *Experimental Verification of Diffusion Battery Theory*. *JAPCA* **1976**, 26, 661-663.
- [159] J.-C. Wolf. Dissertation. *Nitro-PAH-Bildung in Dieselpartikelfiltern & Partikelanzahl-Messverfahren für Dieselabgas*. Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie, Technische Universität München **2013**.
- [160] TSI Incorporated., *Aerosolelektrometer, Model 3068B*. Operation and Service Manual **2015**.
- [161] Bertin Technologies., *Coriolis μ Air Sampler*. User Manual **2012**.
- [162] E. Carvalho, C. Sindt, A. Verdier, C. Galan, L. O'Donoghue, S. Parks, M. Thibaudon, *Performance of the Coriolis Air Sampler, a High-Volume Aerosol-Collection System for Quantification of Airborne Spores and Pollen Grains*. *Aerobiologia* **2008**, 24, 191-201.
- [163] A. Adams, D. Wennerstrom, M. Mazumeder, *Use of Bacteria as Model Nonspherical Aerosol Particles*. *J. Aerosol Sci.* **1985**, 16, 193-200.
- [164] M. Deloge-Abarkan, T.-L. Ha, E. Robine, D. Zmirou-Naviera, L. Mathieu, *Detection of Airborne Legionella While Showering Using Liquid Impingement and Fluorescent in Situ Hybridization (FISH)*. *J. Environ. Monit.* **2007**, 9, 91-97.
- [165] S. Kakaç, Y. Yener, *Convective Heat Transfer*. **1994**, CRC Press LLC, Boca Raton.
- [166] J. Yue, G. Chen, Q. Yuan, L. Luo, Y. Gonthier, *Hydrodynamics and Mass Transfer Characteristics in Gas-Liquid Flow Through a Rectangular Microchannel*. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, 62, 2096-2108.

- [167] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. **2012**, John Wiley & Sons, New Jersey.
- [168] G. O. Nelson, *Controlled Test Atmospheres, Principles and Techniques*. **1976**, Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ypsilanti.
- [169] R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. **1974**, CRC Press, Cleveland.
- [170] R. K. Jensen, S. Korcek, L. R. Mahoney, M. Zinbo, *Liquid-Phase Autoxidation of Organic Compounds at Elevated Temperatures. 1. The Stirred Flow Reactor Technique and Analysis of Primary Products from n-Hexadecane Autoxidation at 120-180°C* J. Am. Chem. Soc. **1979**, 101, 7574-7584.
- [171] T. A. Bazanov, B. L. Psikha, V. V. Kharitonov, *Features of the Initiated Oxidation Mechanism of n-Heptadecane at Low Concentrations of Oxygen*. Russ. Chem. Bull. **2011**, 60, 1414-1420.
- [172] T. Maier, B. Kiwull, J.-C. Wolf, *PN-Messverfahren: Untersuchung und Bewertung verschiedener Methoden der Partikelanzahl Messung, Abschlussbericht* **2013**, Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV).
- [173] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. **2007**, Walter de Gruyter, Berlin.
- [174] A. Fenghour, W. A. Wakeham, V. Vesovic, *The Viscosity of Carbon Dioxide*. J. Phys. Chem. Ref. Data **1998**, 27, 31-44.
- [175] F. Arnold, L. Pirjola, T. Rönkkö, U. Reichl, H. Schlager, T. Lähde, J. Heikkilä, J. Keskinen, *First Online Measurements of Sulfuric Acid Gas in Modern Heavy-Duty Diesel Engine Exhaust: Implications for Nanoparticle Formation*. Environ. Sci. Technol. **2012**, 46, 11227-11234.
- [176] H. Sakurai, H. J. Tobias, K. Park, D. Zarling, K. S. Docherty, D. B. Kittelson, P. H. McMurry, P. J. Ziemann, *On-line Measurements of Diesel Nanoparticle Composition and Volatility*. Atmos. Environ. **2003**, 37, 1199-1210.
- [177] R. Prasad, V. R. Bella, *A Review on Diesel Soot Emission, its Effect and Control*. BCREC **2011**, 5, 69-86.
- [178] A. Russell, W. Epling, *Diesel Oxidation Catalysts*. Catal. Rev. **2011**, 53, 337-423.

- [179] M. Kasper, *Sampling and Measurement of Nanoparticle Emissions for Type Approval and Field Control*. SAE Technical Paper **2005**, 2005-26-013.
- [180] A. Mamakos, I. Khalek, R. Giannelli, M. Spears, *Characterization of Combustion Aerosol Produced by a Mini-CAST and Treated in a Catalytic Stripper*. *Aerosol Sci. Technol.* **2013**, 47, 927-936.
- [181] S. Kütz, A. Schmidt-Ott, *Characterization of Agglomerates by Condensation-Induced Restructuring*. *J. Aerosol Sci.* **1992**, 23, 8357-8360.
- [182] H. Saathoff, K. Naumann, M. Schnaiter, W. Schöck, O. Möhler, U. Schurath, E. Weingartner, M. Gysel, U. Baltensperger, *Coating of Soot and (NH₄)₂SO₄ Particles by Ozonolysis Products of α -Pinene*. *J. Aerosol Sci.* **2003**, 34, 1297-1321.
- [183] A. K. K. Virtanen, J. M. Ristimäki, K. M. Vaaraslahti, J. Keskinen, *Effect of Engine Load on Diesel Soot Particles*. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 2551-2556.
- [184] B. Giechaskiel, R. Chirico, P. F. DeCarlo, M. Clairotte, T. Adam, G. Martini, M. F. Heringa, R. Richter, A. S. H. Prevot, U. Baltensperger *et al.*, *Evaluation of the Particle Measurement Programme (PMP) Protocol to Remove the Vehicles' Exhaust Aerosol Volatile Phase*. *Sci. Total Environ.* **2010**, 408, 5106-5116.
- [185] B. Giechaskiel, G. Martini, *Review on Engine Exhaust Sub 23-nm Particles (Draft, PMP 30th Session)* **2014**, European Commission, Joint Research Center.
- [186] H. J. Tobias, D. E. Beving, P. J. Ziemann, H. Sakurai, M. Zuk, P. H. McMurry, D. Zarling, R. Waytulonis, D. B. Kittelson, *Chemical Analysis of Diesel Engine Nanoparticles Using a Nano-DMA/Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometer*. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 2233-2243.
- [187] A. Fushimi, K. Saitoh, Y. Fujitani, S. Hasegawa, K. Takahashi, K. Tanabe, S. Kobayashi, *Organic-Rich Nanoparticles (Diameter: 10–30 nm) in Diesel Exhaust: Fuel and Oil Contribution Based on Chemical Composition*. *Atmos. Environ.* **2011**, 45, 6326-6336.
- [188] M. D. Petters, A. J. Prenni, S. M. Kreidenweis, P. J. DeMott, A. Matsunaga, Y. B. Lim, P. J. Ziemann, *Chemical Aging and the Hydrophobic-to-Hydrophilic Conversion of Carbonaceous Aerosol*. *Geophys. Res. Lett.* **2006**, 33, L24806.
- [189] J. Salimon, N. Salih, B. M. Abdullah, *Improvement of Physicochemical Characteristics of Monoepoxide Linoleic Acid Ring Opening for Biolubricant Base Oil*. *J. Biomed. Biotechnol.* **2011**, 2011, 1-8.

- [190] J. P. Shi, R. M. Harrison, *Investigation of Ultrafine Particle Formation during Diesel Exhaust Dilution*. Environ. Sci. Technol. **1999**, 33, 3730-3736.
- [191] W. Holmes, *Stain Solubilities Part IV*. Stain Technology **1929**, 4, 73-74.
- [192] R. Dimmick, *Production of Biological Aerosols*, in *An Introduction to Experimental Aerobiology*. **1969**, Wiley-Interscience, New York, USA.
- [193] M. Bauer, L. Matieu, M. Delonge-Abrakan, T. Remen, P. Tossa, P. Hartemann, D. Zmirou-Navier, *Legionella Bacteria in Shower Aerosols Increase the Risk of Pontiac Fever Among Older People in Retirement Homes*. J. Epidemiol. Community Health **2008**, 62, 913-920.
- [194] J. B. Harstad, *Sampling Submicron T1 Bacteriophage Aerosols*. Appl. Microbiol. **1965**, 13, 899-908.
- [195] B. Christensen. Dissertation. *Characterization of Generation and Sampling Methods for Viral Aerosols*. Johns Hopkins University **2009**.