



Doctoral Thesis

Organic Vapors from Combustion Emissions and their Oxidative Aging to Form Secondary Organic Aerosol Investigated Using Online Mass Spectrometry

Author(s):

Pieber, Simone Maria

Publication Date:

2017

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-b-000218802> →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 24219

**Organic vapors from combustion emissions and
their oxidative aging to form secondary organic aerosol
investigated using online mass spectrometry**

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

SIMONE MARIA PIEBER

MSc., University of Graz (AT)

MSc. Eng., University of Applied Sciences Burgenland (AT)

born on 15.05.1987

citizen of Austria

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Urs Baltensperger (examiner)

Prof. Dr. Alexander Wokaun (co-examiner)

Prof. Dr. Spyros Pandis (co-examiner)

Dr. André Prévôt (co-examiner)

2017

Summary

Anthropogenic energy production provides heat and power, which are critical for human society. Combustion processes are a major energy source, which release gases and particles into the tropospheric boundary layer. These emissions have altered the natural balance between production and loss of tropospheric aerosol constituents, affecting climate and visibility, impacting human and animal health, and altering ecosystems. Modeling and characterizing the effects of this pollution requires a detailed understanding of emissions from natural and anthropogenic combustion sources, as well as the transformations undergone by these emissions in the atmosphere.

Ambient measurements of sub-micron non-refractory aerosol particles have highlighted that organic aerosol (OA) is a significant but highly variable fraction of PM_{10} (particulate matter smaller than 1 μm in diameter), comprising from 10 to 90% of the sub-micron aerosol PM. In many regions, the OA is thought to be dominated by secondary organic aerosol (SOA), which is formed by chemical transformation of gaseous precursors in the atmosphere. A significant fraction of this SOA originates from fossil fuels use, and a significant fraction of the non-fossil SOA likely derives from residential biofuel use, highlighting the need to understand SOA formation from combustion processes. Current ambient measurements and analytical techniques are inadequate for source separation, and do not allow determination of the origin of the SOA. This highlights the need for an emission source-based estimation of the SOA formation potential of the emissions, e.g. by characterizing the primary emission sources and potential SOA precursors in depth, and/or studies simulating atmospheric aging of the emissions in the laboratory. Such experiments provide information required by atmospheric models for air pollution simulation. In particular, smog chamber (SC) experiments enable the investigation of the chemical speciation of the SOA-forming non-methane organic compounds (NMOCs), as well as the associated SOA formation. Obtaining SOA precursor information and related SOA yields from complex combustion emission sources requires investigation with advanced instrumentation and techniques to obtain a better and more complete characterization of the NMOC, and determination of the SOA products and their properties.

These challenges are addressed in this thesis by the measurement of direct source emissions from passenger vehicles and residential combustion systems, followed by simulated atmospheric processing of the sampled emissions using smog chambers (SC) and oxidation flow reactors (OFR). The gaseous precursors and formed SOA mass are characterized by modern instrumentation (aerosol mass spectrometry (AMS), and proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS), both using time-of-flight (ToF) mass analyzers). This provides a comprehensive assessment of the potential of these energy

production sources to affect air quality, climate and human health, while additionally providing fundamental chemical information needed to better constrain SOA formation.

Aerodyne aerosol mass spectrometer (AMS) and Aerodyne aerosol chemical speciation monitor (ACSM) mass spectra are widely used to quantify OA elemental composition, and oxidation state, in ambient and laboratory measurements. The OA CO_2^+ fragment is among the most important measurements for such analyses, because 1) it is used as a surrogate for organic acids and therefore aged aerosols in data interpretation and 2) its variable fractional contribution allows separating different types of oxygenated organic aerosol (OOA) in statistical source apportionment. When studying complex combustion emissions in the context of this thesis, a non-OA CO_2^+ signal was found to arise from reactions on the particle vaporizer and/or ion chamber induced by thermal decomposition products of inorganic salts. Multiple AMS/ACSM systems (8 instruments, $n=29$) were tested, yielding a median CO_2^+ interference signal of +3.4% relative to NH_4NO_3 -derived nitrate. This interference was highly variable between instruments and dependent on instrument history (percentiles $P_{10-90}=+0.4$ to +10.2%). Other semi-refractory nitrate salts showed 2-10 times enhanced interference compared to NH_4NO_3 , while the ammonium sulfate ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) induced interference was 3-10 times lower. Propagation of the CO_2^+ interference to other ions during standard AMS/ACSM data analysis affects the calculated OA mass, mass spectra, molecular oxygen-to-carbon (O:C) ratio and f_{44} . Hence a strategy for characterizing and correcting data is suggested here. The resulting bias may be trivial for most ambient datasets, but can be significant for aerosol with higher inorganic fractions (>50%); e.g. for low ambient temperatures or laboratory experiments, especially when measuring combustion emissions such as gasoline vehicle emissions aged in the presence of NO_x and NH_3 , emitted from inefficient three-way catalysts.

Mitigation of vehicular traffic emissions remains an efficient strategy to combat urban air pollution. Carbonaceous PM, comprising black carbon (BC), primary organic aerosol (POA) and SOA, is a highly toxic vehicle exhaust component. Therefore, understanding vehicle pollution requires knowledge of both, primary emissions, and how these emissions age in the atmosphere. A systematic examination of carbonaceous PM emissions and parameterization of SOA formation from modern diesel and gasoline cars at different temperatures (22, -7°C) during controlled laboratory SC experiments was performed here. Carbonaceous PM emission and SOA formation was markedly higher from gasoline than diesel particle filter (DPF) and catalyst-equipped diesel cars, with the discrepancy increasing at lower temperatures. Higher SOA formation from gasoline cars and primary emission reductions for diesels implies gasoline cars will increasingly dominate vehicular total carbonaceous PM, though older non-DPF-equipped diesels will continue to dominate the primary fraction for some time. Supported by state-of-the-art source apportionment of ambient fossil fuel derived PM, the results show that whether gasoline or diesel cars are more polluting depends on the pollutant in question, i.e. that diesel cars are not universally higher polluters than gasoline cars and that engine technology and/or after-treatment systems for gasoline vehicles need to be improved.

SC experiments are restricted to batch samples, limiting both their ability to investigate time-dependent emissions characteristics of vehicle sources and the number of repeats

that can be measured in practice to test e.g. different engine conditions and after-treatment systems. Hence, exhaust from gasoline direct injection (GDI) vehicles was further investigated with an OFR system, in combination with novel gas/particle measurements to establish improved links between SOA and its gaseous precursors. SOA formation in SC and OFR compared well in terms of SOA yields and bulk compositional properties of the OA (such as O:C and H:C ratios). SOA production was predominantly explained by a small number of aromatic compounds, based on NMOC consumption and SOA yield comparisons between GDI emissions and individual aromatic compounds. This OFR set-up was deployed to test cold- and hot-started GDI vehicle emissions, and the potential of prototype gasoline particle filters (GPF) to reduce the emissions. Two regulatory driving test cycles, and the importance of distinct phases within these cycles, were evaluated. GPF installation was found to greatly decrease primary PM through the nearly complete removal of BC, but to have less effect on the minor POA fraction. No effect on NMOC emissions or SOA production was observed. In all tests, overall primary and secondary PM and NMOC emissions were dominated by the engine cold-start, i.e. before thermal activation of the catalytic after-treatment system.

Residential fuel burning for heating and cooking represents a major fraction of the anthropogenic emissions of primary PM. Modernization of the Western European transport fleet and after-treatment systems has reduced the contribution of these sources relative to domestic combustion, while the widespread, largely poverty-driven use of highly inefficient heating devices and/or uncontrolled solid fuel combustion throughout Asia contributes to well-documented pollution and health problems. Residential coal burning emissions were studied, focusing on SOA precursors and their behavior upon photochemistry (i.e. hydroxyl (OH) radical-initiated chemistry). The results were compared to wood burning emissions, as well as to the above mentioned emissions from traffic sources. Similar to wood burning, bituminous coal emits significant amounts of SOA precursors, including a dominant fraction of volatile and intermediate volatility aromatic compounds (phenolic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons). Effective SOA yields appear higher for bituminous coal burning emissions and wood burning, than vehicle emissions. This is linked to the distribution of volatility and reactivity of the precursors in the emissions of the different fuels.

OH radical-initiated chemistry is typically dominant during daylight; however, residential burning is also elevated at night when the much less-studied nitrate (NO_3) radical-initiated oxidation chemistry is dominant. The effects of NO_3 -radical oxidation on solid fuel burning emissions with respect to SOA formation and the links to gaseous SOA precursors were investigated. The phenolic compounds in the coal emissions mix were found to be highly reactive towards NO_3 radicals and to form SOA rapidly. The effective SOA yields for OH and NO_3 aging appear similar for the two oxidants; however, the total SOA formation potential is lower with NO_3 - compared to OH-initiation. This is explained by the significantly lower mass of SOA-forming molecules reactive towards NO_3 compared to OH radicals in the emissions mix.

Zusammenfassung

Die Energieversorgung durch Gewinnung von Wärme und Strom ist für die menschliche Gesellschaft von entscheidender Bedeutung. Ein großer Beitrag zur Energiegewinnung wird durch Verbrennungsprozesse gedeckt, die jedoch gas- und partikelförmige Schadstoffe in die troposphärische Grenzschicht emittieren. Diese anthropogenen Emissionen haben das natürliche Gleichgewicht zwischen Produktion und Abbau von Substanzen in der Atmosphäre verändert. Die so angereicherten Luftbestandteile haben Einfluss auf Klima, Sichtverhältnisse, beeinflussen die Gesundheit von Mensch und Tier, und verändern Ökosysteme. Die Modellierung und Charakterisierung der Auswirkungen dieser Luftverschmutzung erfordert ein detailliertes Verständnis der Emissionen aus natürlichen und anthropogenen Verbrennungsquellen, sowie der Umwandlungen, der diese Emissionen in der Atmosphäre unterliegen.

Ein wesentlicher Anteil der Luftverschmutzung erfolgt durch Aerosolpartikel, feste oder flüssige Teilchen in der Luft. Ein großer, aber stark variabler Anteil der PM_{10} Fraktion (die Partikelmasse (PM) mit einem aerodynamischen Durchmesser von weniger als $10\ \mu m$) besteht aus organischem Aerosol (OA). Sekundäres organisches Aerosol (SOA), das durch chemische Umwandlung aus gasförmigen Vorläufersubstanzen in der Atmosphäre gebildet wird, trägt einen dominanten Anteil zum gesamten OA bei. Ein wesentlicher Teil des SOA stammt aus der Verbrennung von fossilen Brennstoffen, und ein erheblicher Teil des nicht-fossilen SOA ergibt sich wahrscheinlich aus der Nutzung von Biokraftstoffen im Haushaltsbereich (z.B. Holzfeuerungen). Die Notwendigkeit, die SOA-Bildung von Verbrennungsemissionen und den Beitrag unterschiedlicher Quellen zu verstehen wird dadurch verdeutlicht. Die zurzeit angewandten Messverfahren und Analysentechniken sind für die Zuordnung des SOA zu unterschiedlichen Quellen unzureichend, und die Herkunft des SOA kann daher nicht bestimmt werden, was regulatorische Maßnahmen erschwert. Dies unterstreicht die Notwendigkeit einer emissionsquellenbasierten Abschätzung des SOA-Bildungspotentials der Emissionen, z.B. durch die detaillierte Charakterisierung der primären Emissionsquellen und potenziellen SOA-Vorläufersubstanzen, sowie durch Studien, welche die atmosphärische Alterung der Emissionen im Labor simulieren. Solche Experimente (durchgeführt in sogenannten Smogkammern (englisch: smog chamber, SC) liefern Informationen, die von atmosphärischen Modellen für die Simulation der Luftverschmutzung benötigt werden. Insbesondere ermöglichen SC-Experimente die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der SOA-bildenden nicht-Methan organischen Kohlenwasserstoffe (englisch: non-methane organic compounds, NMOCs) sowie der damit verbundenen SOA-Bildung. Um die nötigen Erkenntnisse über SOA-Vorläufersubstanzen und den damit verbundenen SOA-Ausbeuten von komplexen Verbrennungsemissionsquellen zu erlangen, sind Untersuchungen mit modernen Instrumenten und Techniken nötig, die es

erlauben, eine umfassendere Charakterisierung der NMOCs und der SOA-Produkte und deren Eigenschaften zu erhalten.

Diese Herausforderungen werden in der vorliegenden Arbeit durch die Messung der direkten Emissionen von Verkehr und Feuerungsanlagen, gefolgt von simulierter atmosphärischer Alterung der Emissionsproben mittels Smogkammer (SC) und Oxidationsströmungsreaktoren (englisch: oxidation flow reactor, OFR), behandelt. Die gasförmigen Vorläufer und die geformte SOA-Masse werden mit modernen Instrumenten (Aerosol-Massenspektrometrie (AMS) und Protonentransfer-Reaktion-Massenspektrometrie (PTR-MS), beide mit Flugzeit- (englisch: time-of-flight,ToF)-Massenanalysatoren ausgestattet charakterisiert. Dadurch wird umfassende Information zur Bewertung des Potenzials dieser Energieproduktionsquellen zur Beeinträchtigung der Luftqualität, des Klimas und der menschlichen Gesundheit bereit, und zusätzlich grundlegende chemische Informationen, die erforderlich sind, um die SOA-Bildung besser zu verstehen.

Massenspektren von Aerosolmassenspektrometern (dem AMS, englisch: aerosol mass spectrometer und dem ACSM, englisch: aerosol chemical speciation monitor) werden häufig verwendet, um die elementare Zusammensetzung und den Oxidationsgrad des nicht-refraktären OA zu bestimmen, und seine wichtigsten Umweltquellen zu quantifizieren. Das CO_2^+ -Fragment gehört dabei zu den wichtigsten Messungen für die Charakterisierung des OA, da es 1) als Surrogat für organische Säuren und damit für Alterungsprodukte im Aerosol verwendet wird und es 2) ermöglicht, verschiedene Arten von oxidiertem organischem Aerosol (OOA) in der statistischen Quellenzuordnung zu identifizieren. Bei der Untersuchung komplexer Verbrennungsemissionen im Rahmen dieser Arbeit wurde festgestellt, dass ein CO_2^+ -Signal auch aus Reaktionen auf dem Partikelverdampfer und/oder in der Ionenkammer des AMS oder ACSM resultieren kann. Diese Reaktionen werden durch thermische Zersetzungsprodukte von anorganischen Salzen induziert. Mehrere AMS/ACSM-Systeme (8 Instrumente, $n=29$) wurden getestet, was ein mittleres CO_2^+ -Störsignal von +3,4% bezogen auf den Nitrat-Anteil von Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) ergab. Diese Interferenz war für verschiedene Instrumente stark variabel und abhängig von der Instrumentengeschichte (Perzentil $P_{10-90}=+0,4$ bis +10,2%). Andere semi-refraktäre Nitratsalze zeigten im Vergleich zu NH_4NO_3 eine um das 2- bis 10-fach erhöhte Interferenz, während für Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) eine Interferenz gefunden wurde, die 3-10 mal niedriger war als diejenige von NH_4NO_3 . Diese CO_2^+ -Interferenz beeinflusst in der Standardanalyse der AMS/ACSM-Daten sowohl die berechnete OA-Masse, als auch das Massenspektrum, das Verhältnis von molekularem Sauerstoff zu Kohlenstoff (O:C) und den Anteil der CO_2^+ -Masse am gesamten OA (f_{44}). Aus diesem Grund ist es notwendig, diese Interferenz zu charakterisieren und Daten gegebenenfalls zu korrigieren, so wie in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagen. Der resultierende systematische Fehler wird für viele Datensätze von Außenluftmessungen trivial sein, kann jedoch für ein Aerosol mit höherem anorganischen Anteil (>50%), wie sie z.B. bei niedrigen Umgebungstemperaturen im Winter vorliegen können, oder in Laborversuchen und hier insbesondere bei der chemischen Alterung von

Verbrennungsemissionen aus Benzin-Motoren, die auf Grund ineffizienter Dreiwegekatalysators NH_3 und NO_x emittieren, signifikant sein.

Die Reduktion der Emissionen von Fahrzeugen ist nach wie vor eine erfolversprechende Strategie zur Verminderung der städtischen Luftverschmutzung. Kohlenstoffhaltiges Aerosol mit schwarzem Kohlenstoff (englisch: black carbon, BC), sowie primärem organischem Aerosol (POA) und SOA ist eine hochtoxische Komponente von Fahrzeugabgasen. Daher ist es zur erfolgreichen Emissionsverminderung wichtig, Kenntnisse über die Zusammensetzung der primären Fahrzeugemissionen und des daraus gebildeten SOA zu erlangen. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit durch die systematische Untersuchung der kohlenstoffhaltigen PM-Emissionen und der Parametrisierung der SOA-Bildung von Emissionen moderner Diesel- und Benzinautos bei verschiedenen Temperaturen (22, -7° C) durch kontrollierte Labor-Experimente in einer SC durchgeführt. Die kohlenstoffhaltigen PM-Emissionen und die SOA-Bildung waren für Benzinfahrzeuge deutlich höher als für Dieselfahrzeuge die mit Dieselpartikelfilter (DPF) und Diesel-Oxidations-Katalysator (englisch: diesel oxidation catalyst, DOC) ausgerüstet waren. Diese Diskrepanz war bei niedrigeren Umgebungstemperaturen nochmals höher. Die höhere SOA-Bildung von Benzin-Fahrzeugen und die kürzlich erfolgten Reduktionen der Primäremissionen bei Dieselfahrzeugen implizieren, dass Benzin-Fahrzeuge zunehmend die verkehrsbedingten Gesamtkohlenstoff-Masse im Aerosol dominieren werden, obwohl natürlich ältere Dieselfahrzeuge ohne DPF noch für eine gewisse Zeit den Großteil zur primären PM-Fraktion beitragen werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Frage, ob Benzin- oder Diesel-Fahrzeuge die Umwelt stärker verschmutzen, abhängig vom jeweiligen Schadstoff ist. Dies bedeutet, dass Diesel-Motoren nicht universell stärkere zur Verschmutzung beitragen als Benziner, und dass die Motorentchnik und/oder Nachbehandlungssysteme auch für Benzinfahrzeuge verbessert werden müssen.

SC-Experimente sind auf Batch-Proben beschränkt. Dies erlaubt keine zeitaufgelöste Information während Fahrzyklen, und schränkt auch die Anzahl von Wiederholungen, die in der Praxis gemessen werden können, ein. Beispielsweise können unterschiedliche Motorbedingungen und Nachbehandlungssysteme nur mit großem Zeitaufwand umfassend analysiert werden. Hier bieten sich Oxidationsströmungsreaktoren (englisch: oxidation flow reactor, OFR) mit höherer Zeitauflösung an. Abgas aus Benzin-Fahrzeugen mit Direkt-einspritzung (englisch: gasoline direct injection, GDI) wurde daher mit einem OFR-System in Kombination mit neuartigen Gas-/Partikel-Messungen weiter untersucht. Es konnte ein Zusammenhang zwischen dem gebildeten SOA und seinen gasförmigen Vorläufer-Substanzen hergestellt werden. Die SOA-Bildung in SC und OFR ergab vergleichbare Ergebnisse in Bezug auf die SOA-Ausbeuten und die Zusammensetzung des OA, beispielsweise seiner O:C- und H:C-Verhältnisse. Die SOA-Bildung konnte überwiegend durch eine geringe Anzahl aromatischer Verbindungen erklärt werden. Dieses OFR-System wurde zusätzlich eingesetzt, um Emissionen von kalt- und warmgestarteten GDI-Motoren zu charakterisieren, und das Potenzial von Prototyp-GDI-Partikelfiltern (englisch: gasoline particle filter, GPF) zur Verminderung der Emissionen zu testen. Zwei regulatorische Fahrprüfzyklen und die Beiträge

verschiedener Phasen innerhalb dieser Zyklen wurden ausgewertet. Die Installation von GPFs reduzierte die primären PM Emissionen zu einem großen Teil, hauptsächlich durch die nahezu vollständige Entfernung von BC. Auf die POA-Fraktion des primären PM wirkte sich die Installation GPFs jedoch nur bedingt aus. Weiter wurde keine Auswirkung auf die NMOC-Emissionen und in der Folge auf die SOA-Bildung der NMOC Fraktion beobachtet. Stattdessen wurden in allen Tests die primären und sekundären PM- und NMOC-Emissionen durch den Motor-Kaltstart, d.h. in der Phase vor der thermischen Aktivierung des katalytischen Nachbehandlungssystems, dominiert.

Auch die Verbrennung von Brennstoffen im häuslichen Bereich zum Heizen und Kochen trägt einen signifikanten Teil zur urbanen Luftverschmutzung durch gas- und partikel-förmige Schadstoffe bei, allen voran am primären PM. Die Modernisierung der west-europäischen Transportflotte und der Nachbehandlungssysteme hat den Beitrag der Verkehrsquellen gegenüber der häuslichen Verbrennung reduziert. Im Gegensatz dazu tragen ineffiziente Heiz- und Kochöfen und die unkontrollierte Verbrennung vor allem in Asien zu erhöhter Luftverschmutzung und den daraus resultierenden Gesundheitsproblemen bei. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit auch Emissionen aus der Nutzung Chinesischer Kohle im Haushaltsbereich untersucht. Ein Fokus wurde auch hier auf die Emissionen von SOA-Vorläufersubstanzen gelegt, sowie auf den Einfluss der Photooxidation (d.h. Chemie initiiert durch Hydroxyl-Radikale, OH). Die Ergebnisse wurden mit den Emissionen aus der Verbrennung von Holz und den oben erwähnten Emissionen aus Verkehrsquellen verglichen. Ähnlich wie Holzverbrennung, emittiert Kohle signifikante Mengen an SOA-Vorläufersubstanzen, einschließlich einer dominierenden Fraktion an aromatischen Kohlenwasserstoffen (phenolische Verbindungen und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe). Diese sind etwas weniger flüchtig als die üblicherweise in Betracht gezogenen SOA-Vorläufer. Die SOA-Ausbeuten der Kohleemissionen scheinen höher als diejenigen von Kraftfahrzeugen und der Holzverbrennung, was auf die Reaktivität und Flüchtigkeit der SOA-Vorläufer in den Emissionen der verschiedenen Kraftstoffe zurückgeführt werden kann.

Die OH-Radikal-initiierte Chemie dominiert bei Tageslicht. Verbrennungsprozesse für die Wärmeerzeugung werden jedoch Großteils auch nachts durchgeführt, wenn OH Radikal-Konzentrationen vergleichsweise gering sind. Anstelle dessen dominieren hier andere chemische Initiatoren. Von spezieller Relevanz sind hier Nitrate-Radikale (NO_3). Auswirkungen der NO_3 -Radikal-Oxidation auf die Emissionen aus der Verbrennung von festen Brennstoffen in Bezug auf die SOA-Bildung und ihr Bezug zu den SOA-Vorläufersubstanzen wurden daher im weiteren analysiert. Die phenolischen Verbindungen in den Emissionen der Kohleverbrennung waren hochreaktiv gegenüber NO_3 -Radikalen, und SOA wurde wie auch in der OH-initiierten Simulation sehr schnell gebildet. Die SOA-Ausbeuten von phenolischen Verbindungen mit OH und NO_3 scheinen sich für die beiden Oxidationsmittel nicht zu unterscheiden. Jedoch war die Gesamt-SOA Masse aus dem Emissionsmix durch NO_3 - im Vergleich zu OH-initiiert Oxidation niedriger. Dies ist bedingt durch eine signifikant geringere Masse von SOA-bildenden Molekülen im Emissionsmix, die gegenüber NO_3 reaktiv waren.