



Ansätze zur Charakterisierung ultrafeiner Partikel aus dem Straßenverkehr

Marina Maier¹ (marina.maier@lfu.bayern.de), Thorsten Opel² (thorsten.opel@uni-bayreuth.de),

Marion Letzel¹ (marion.letzel@lfu.bayern.de)

¹ Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg

² Lehrstuhl Keramische Werkstoffe, Universität Bayreuth

Zusammenfassung

Untersuchungen von ultrafeinen Partikeln (UFP) beschränken sich meist auf die Messungen der Partikelanzahl. Jedoch sind für das Verständnis von Verhalten und Wirkungen der UFP möglichst vollständige Kenntnisse über ihre chemischen Eigenschaften erforderlich. Für eine chemische Charakterisierung fehlen derzeit noch geeignete Messmethoden.

Deswegen haben wir ein Verfahren zur Bestimmung partikulärer Metalle in Ultrafeinstäuben entwickelt und zur Bestimmung von Partikeln im Straßenverkehr eingesetzt. Messungen am Bremsenprüfstand zeigen hohe Emissionen metallischer UFP in Abhängigkeit der Bremsintensität. In orientierenden Untersuchungen an zwei Luftmessstationen mit verschiedenen Verkehrsaufkommen ergab sich eine höhere Belastung von ein bis drei Größenordnungen im städtischen Bereich.

Einleitung

Ultrafeine Partikel (UFP) sind luftgetragene Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von weniger als 100 nm. Sie stehen zunehmend im Interesse der Öffentlichkeit, da es Hinweise gibt, dass UFP besondere Wirkungen auf die menschliche Gesundheit hervorrufen können [1,2]. Aufgrund ihrer geringen Größe dringen sie in tiefe Lungenbereiche (Alveolen) vor und können dort in die Lungenzellen, in das Blut und in andere Organe übergehen. In den betroffenen Geweben können UFP zu oxidativem Stress und Entzündungen führen [3,4].

Der Straßenverkehr ist der Hauptverursacher für die Luftverschmutzung durch UFP in urbanen Gebieten. Die UFP werden durch Abgasemissionen von Verbrennungsmotoren, sowie durch Abrieb an Bremsen, Reifen und Straßen in die Umgebung freigesetzt [5]. Besonders Bremsabrieb mit seinem hohen Metallgehalt ist in Anbetracht der Toxizität vieler Metalle bei der gesundheitlichen und ökotoxikologischen Beurteilung von UFP-Emissionen zu berücksichtigen [6,7]. Die wichtigsten in Bremsbelägen verwendeten Metalle sind Eisen, Kupfer und deren Legierungen, gefolgt von Aluminium, Zinn und Zink [8]. Auch Sulfide bzw. Oxide diverser Metalle werden in hohen Mengen eingesetzt. Metalle erhöhen einerseits die mechanische Festigkeit des Belagsmaterials, andererseits wird über die Metalle die thermische Leitfähigkeit und damit der Wärmedurchgang eingestellt [9].

Die Entstehung von Bremsabrieb wird vor allem durch die Fahrgeschwindigkeit, das Fahrzeuggewicht und die Bremsintensität beeinflusst [10]. Die meisten bisherigen Studien berichten über

die Feinstaubfraktion PM₁₀ (*particulate matter* < 10 µm), dagegen wurde die UFP-Fraktion des Bremsabriebs bislang kaum untersucht. Dies hängt zum einen mit der begrenzten Leistungsfähigkeit der Messgeräte im ultrafeinen Bereich zusammen. Zum anderen wurden UFP wegen ihrer geringen Masse oft als vernachlässigbar angesehen. Die UFP tragen kaum zur Partikelmasse bei, stellen aber den Großteil der Partikelanzahl. Daher wird als Maß der UFP-Konzentration in der Regel nicht die Masse (µg/m³), sondern die Anzahl (Partikel/m³) verwendet.

Die chemische und physikalische Charakterisierung von UFP stellt eine große Herausforderung für die Analytik dar. Die für größere Feinstaubpartikel eingesetzten gravimetrischen, spektroskopischen oder optischen Messverfahren sind für die Bestimmung von UFP ungeeignet oder lassen nur eine sehr eingeschränkte Charakterisierung der UFP zu. Zahlreiche Forschungseinrichtungen arbeiten daran, neue Messverfahren zur Charakterisierung und Quantifizierung der UFP zu entwickeln bzw. die vorhandenen Methoden zu optimieren [11]. Die Bestimmung partikulärer Metalle im Ultrafeinstaub kann Informationen über die Exposition liefern, die für die Risikobewertung und insbesondere für die toxikologische Beurteilung von UFP bedeutsam sein könnten.

Materialien und Methoden

Bremsenprüfstand

Der Prüfstand der Universität Bayreuth bestand aus folgenden Komponenten: Elektromotor (45 kW), Schwungmasse (800 kg), Scheibenbremse, Prüfraum und Absauganlage zum Auffangen des Bremsstaubs (Abb.1).



Abb.1: Bremsenprüfstand



Abb.2: Sammlung der UFP mittels Impaktor ELPI+

Untersucht wurde das Bremssystem aus einer Grauguss-Bremsscheibe mit einem Außendurchmesser von 450 mm und zwei Low-metallic-Bremssbelägen (30x30x10 mm³).

Drei repräsentative Bremszenarien konnten nachgebildet werden:

Stadtfahrt: Bremsung aus 50 km/h

Überlandfahrt: Bremsung aus 100 km/h

Autobahnfahrt: Bremsung aus 190 km/h

Bei der Simulation der Bremsvorgänge wurde von einem Kompaktwagen der Mittelklasse mit einem Gewicht von ca. 1250 kg ausgegangen.

Probenahme

Die ultrafeinen Partikel in den Luftproben wurden mit dem Impaktorsystem ELPI+ (Dekati Ltd., Finnland) größenselektiv getrennt (Abb. 2). Das Gerät ermöglicht neben der Echtzeit-Messung der Partikelgrößenverteilung die Sammlung größenklassifizierter UFP (16-100 nm) für weitere Untersuchungen. Für die Probenahme am Bremsenprüfstand wurde das Gerät an die Absaugungsanlage angeschlossen. Die UFP wurden auf porenlosen Polycarbonatmembranen (ø 25 mm, Whatman, USA) aufgefangen.

Analytik

Die elementspezifische Analyse partikulärer Metalle im Ultrafeinstaub erfolgte mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Triple Quadrupol ICP-MS, Agilent 8900) im Single Particle Modus (SP-ICP-MS). Das Messverfahren SP-ICP-MS basiert auf der Analyse einzelner Partikel mit Bestimmungsgrenzen bis in den Ultraspurenbereich (Abb.3).

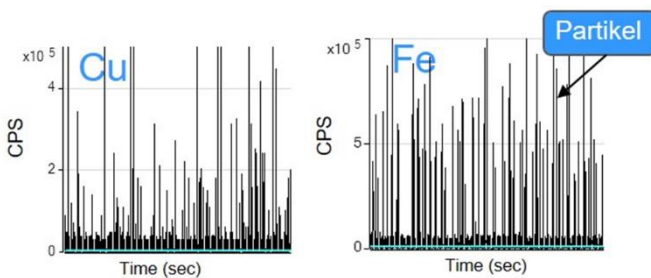


Abb. 3: Beispielspektren von ultrafeinen Metallen (SP-ICP-MS)

Für die Analyse wurden die gesammelten UFP in einer micellenbildenden Tensidlösung dispergiert (Abb. 4) und der Einzelpartikel damit sterisch stabilisiert [12,13]. Die Sammelfolien wurden in Reagenzröhrchen mit Tensid (0,2 %, Triton-X-114) eingetaucht und ca. 10 sec im Ultraschallbad behandelt. Die Analytik konzentrierte sich auf 8 Metalle, die im Bremsbelägen vorhanden sind und toxikologisch oder ökotoxikologisch relevant sind.

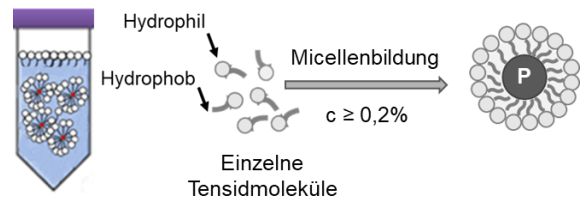


Abb. 4: Dispergierung von UFP im micellenbildenden Tensid

Außenluft-Messungen

Zusätzlich wurden UFP an einem verkehrsbelasteten Standort (Augsburg Innenstadt, Ampelkreuzung) und an einem wenig belasteten Gebiet (Andechs / Rothenfeld) gesammelt. Die durchschnittliche Verkehrsstärke in der Innenstadt beträgt ca. 21 000 KFZ/24h mit dem Tempolimit von 50 km/h. Die Messungen wurden tagsüber jeweils 8 Stunden in Windrichtung bei trockenem Wetter durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Bremsenprüfstand

Die Freisetzung von UFP wurde bei allen Bremszenarien nachgewiesen. Die Anzahl der emittierten ultrafeinen Partikel ist stark von den durchgeführten Bremsmanövern abhängig. Die höchsten UFP-Emissionen entstanden beim Autobahn-Bremsvorgang. Insgesamt ist zu erkennen, dass bei Autobahnbremsungen mehr und deutlich feinere Partikel emittiert werden, als bei Überland- oder Stadtbremsungen (Abb. 5).

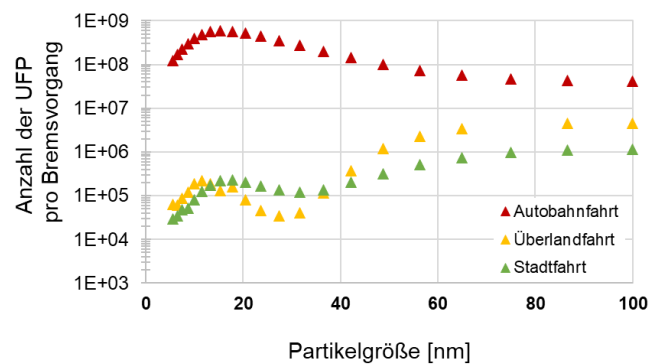


Abb. 5: Partikelanzahl und Größenverteilung der emittierten UFP (6-100 nm, HR- ELPI+)

Auch die Metallemissionen waren bei den Bremsungen aus höher Geschwindigkeit (Autobahnfahrt) am höchsten. Vor allem die Metalle Titan, Zinn, Eisen, Kupfer und Aluminium konnten in hoher Partikelanzahl nachgewiesen werden (Abb. 6).

Straßenverkehr

Die Belastung mit metallischen UFP am verkehrsbelasteten Standort lag mehrfach höher als an der Hintergrundmessstelle (Abb. 7). Der Unterschied zwischen ländlichen und verkehrsbelasteten Standort ist besonders ausgeprägt bei Zinn, Kupfer, Aluminium, Eisen, Molybdän, Titan und Zink.

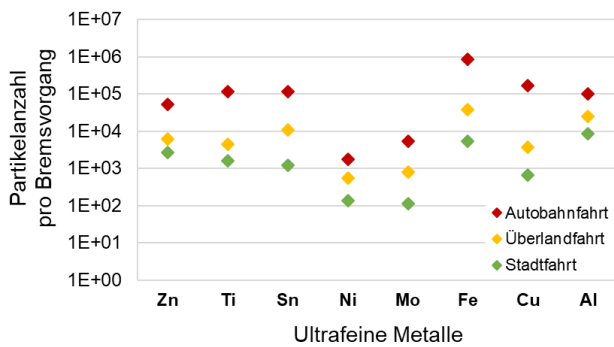


Abb. 6: Anzahl metallischer bzw. metallhaltiger UFP pro Bremsvorgang (SP-ICP-MS)

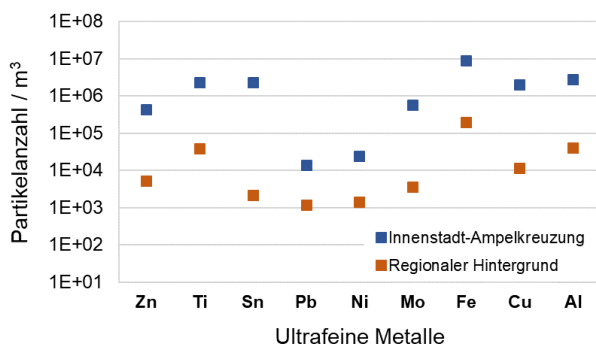


Abb. 7: Anzahl metallischer bzw. metallhaltiger UFP an zwei Standorten (SP-ICP-MS)

Nicht alle Metallpartikel lassen sich eindeutig einer Quelle zuordnen. Aus dem charakteristischen Vorkommen der einzelnen Metalle, die wie Zinn und Kupfer überwiegend aus Bremsbelägen stammen, können jedoch Rückschlüsse auf diesen Eintragsweg gezogen werden. Die Metalle Eisen, Aluminium und Zink sind ebenfalls in Bremsbelägen vorhanden, können aber auch aus anderen Quellen freigesetzt werden.

Fazit

In dieser Arbeit konnten metallische UFP aus dem Straßenverkehr mithilfe des vorgestellten Analyseverfahrens charakterisiert und quantifiziert werden. Die Messungen sind geeignet, um Daten zur räumlichen Verbreitung von metallischen UFP und Hinweise zu den Eintragspfaden zu erfassen. Für die analytische Bestimmung reichen geringe Probenmengen, die innerhalb von wenigen Minuten oder Stunden entnommen werden können. Insbesondere für punktuelle Messungen, z.B. in Industriegebieten, kann dieses Verfahren zur Abschätzung der Luftbelastung durch ultrafeine Metalle sehr hilfreich sein.

Für UFP gibt es derzeit weder einen Richt- noch einen Grenzwert zum Schutz der Gesundheit. Die für umweltepidemiologische Studien notwendigen Informationen liegen bislang nur begrenzt vor, was die Ableitung von Grenzwerten erschwert. Eine toxikologische Bewertung der hier gemessenen Anzahlkonzentrationen metallischer UFP ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht möglich.

Danksagung

Wir danken dem Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] Magalhaes, S., Baumgartner, J., Weichenthal, S. (2018): Impacts of exposure to black carbon, elemental carbon, and ultrafine particles from indoor and outdoor sources on blood pressure in adults: A review of epidemiological evidence. *Environ. Res.*, 161, 345-353.
- [2] Ohlwein, S., Kappeler, R., Joss, M.K., Künzli, N., Hoffmann, B. (2019): Health effects of ultrafine particles: a systematic literature review update of epidemiological evidence. *Int. J. Public Health*, 64(4), 547-559.
- [3] Habre, R., Zhou, H., Eckel, S.P., Enebish, T., Fruin, S., Bastain, T., Rappaport, E., Gilliland, F. (2018): Short-term effects of airport-associated ultrafine particle exposure on lung function and inflammation in adults with asthma. *Environ. Int.*, 118, 48.
- [4] Schraufnagel, D.E. (2020): The health effects of ultrafine particles. *Exp. Mol. Med.*, 52, 311-317.
- [5] Birmili, W., Süring, K., Becker, K., Gerwig, H., Schwirn, K., Löscha, G., Plaf, D., Tobollik, M. (2018): Ultrafeine Partikel in der Umgebungsluft – aktueller Wissensstand. *UMID (Umwelt und Mensch – Informationsdienst)*, Nr. 2.
- [6] Li, N., Georas, S., Alexis, N.E., Fritz, P., Williams, M.A., Horner, E., Nel, A. (2016): Why ambient ultrafine and engineered nanoparticles should receive special attention for possible adverse health outcomes in human subjects. *J. Allergy Clin. Immunol.*, 138 (2), 386-396.
- [7] Roach, K.A., Stefaniak, A. B., Roberts, J.R. (2019): Metal nanomaterials: Immune effects and implications of physicochemical properties on sensitization, elicitation, and exacerbation of allergic disease. *J. Immunotoxicol.*, 16 (1), 87.
- [8] Breuer, B., Bill, K.H. (2017): *Bremsenhandbuch. Grundlagen, Komponenten, Systeme, Fahrdynamik.* Springer-Vieweg, Wiesbaden.
- [9] Wiaterek, C. (2017): *Reibbeläge.* In: Breuer, B., Bill, K.H. *Bremsenhandbuch. Grundlagen, Komponenten, Systeme, Fahrdynamik.* Springer-Vieweg, Wiesbaden.
- [10] Sanderson, P. (2014): A review of chemical and physical characterisation of atmospheric metallic nanoparticles. *Atmos. Environ.*, 94, 353.
- [11] Methodenoptimierung zur chemischen Analyse von ultrafeinen Partikel (UFP). https://www.stmuv.bayern.de/themen/luftreinhaltung/verunreinigungen/feinstaub/tp_3_methodenoptimierung_chem_analyse_ufp_pv.htm
- [12] Wolszczak, M., Miller, J. (2002): Characterization of non-ionic surfactant aggregates by fluorometric techniques. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 147(1), 45-54.
- [13] Hagarova, I. (2017): Separation and quantification of metallic nanoparticles using cloud point extraction and spectrometric methods: a brief review of latest applications. *Anal. Methods*, 9, 3594-3601.

Korrespondenzadresse

Dr. Marina Maier
Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)
Bürgermeister-Ulrich-Str.160
86179 Augsburg
Tel.: 0821/90715811