

# Atmosphärische Aerosole: Zusammensetzung, Transformation, Klima- und Gesundheitseffekte

Ulrich Pöschl\*

## Stichwörter:

Aerosolpartikel · Atmosphärenchemie · Kohlenstoff · Reaktionsmechanismen · Wasser



**A**erosole sind von zentraler Bedeutung für Chemie und Physik der Atmosphäre sowie für Biosphäre, Klima und Gesundheit. Die luftgetragenen festen und flüssigen Partikel mit Größen im Nanometer- und Mikrometerbereich beeinflussen die Energiebilanz der Erde, den Wasserkreislauf und die atmosphärische Zirkulation, aber auch das Vorkommen von Treibhausgasen und reaktiven Spurengasen. Zudem spielen sie wichtige Rollen bei der Fortpflanzung biologischer Organismen und können Erkrankungen auslösen oder verstärken. Die grundlegenden Parameter, die die Umwelt- und Gesundheitseffekte von Aerosolpartikeln bestimmen, sind ihre Konzentration, Größe, Struktur und chemische Zusammensetzung. Diese Parameter sind jedoch örtlich und zeitlich hoch variabel. Insbesondere für biologische Partikel und kohlenstoffhaltige Feinstaubkomponenten ist nicht nur die Quantifizierung, sondern auch die Identifizierung eine anspruchsvolle analytische Aufgabe. Dieser Aufsatz umreißt den aktuellen Wissensstand und diskutiert offene Fragen und Forschungsperspektiven zu den Eigenschaften und Wechselwirkungen atmosphärischer Aerosole sowie zu ihren Auswirkungen auf das Klima und die menschliche Gesundheit.

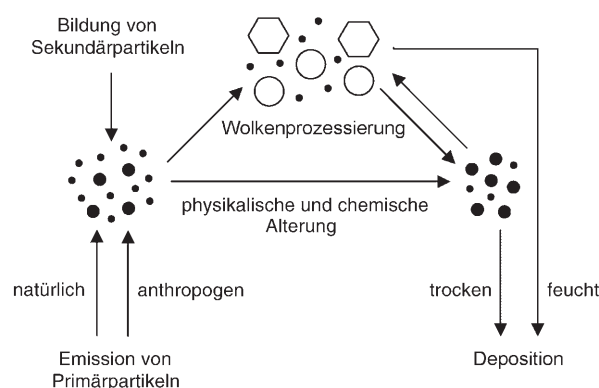
## 1. Einleitung

Die Auswirkungen von Aerosolen auf Atmosphäre, Klima und menschliche Gesundheit gehören zu den zentralen Themen aktueller Umweltforschung. Aerosolpartikel streuen und absorbieren solare und terrestrische Strahlung, sie sind als Wolkenkondensations- und Eiskernkeime an der Bildung von Wolken und Niederschlag beteiligt, und sie beeinflussen die Konzentration und Verteilung atmosphärischer Spurengase durch heterogene Reaktionen und andere Multiphasenprozesse.<sup>[1–4]</sup> Zudem spielen luftgetragene Partikel eine wichtige Rolle bei der Verbreitung von biologischen Organismen, reproduktiven Materialien und Pathogenen (Pollen, Bakterien, Sporen, Viren etc.), und sie können Atemwegs-, Herz-Kreislauf-, Infektions- und Allergieerkrankungen auslösen oder verstärken.<sup>[1,5–7]</sup>

Ein Aerosol ist allgemein definiert als Suspension fester oder flüssiger Partikel in einem Gas, wobei die Partikeldurchmesser von etwa  $10^{-9}$  m bis  $10^{-4}$  m reichen (Untergrenze: Moleküle oder Molekülcluster, Obergrenze: rasche Sedimentation).<sup>[4,7]</sup> Das augenfälligste Beispiel für Aerosole in der Atmosphäre sind Wolken, die hauptsächlich aus kondensiertem Wasser mit Partikeldurchmessern von ca.  $10\ \mu\text{m}$  bestehen. In den Atmosphärenwissenschaften bezieht sich der Begriff Aerosol jedoch traditionell auf suspendierte Partikel, die zum überwiegenden Teil nicht aus Wasser bestehen, während man Wolken als separate Phänomene betrachtet.<sup>[8]</sup>

Atmosphärische Aerosolpartikel stammen aus einer breiten Vielfalt natürlicher und anthropogener Quellen. Primärpartikel werden als Flüssigkeiten oder Feststoffe direkt emittiert, beispielsweise durch unvollständige Verbrennung von Biomasse und fossilen Brennstoffen, Vulkanausbrüche, windgetriebene oder verkehrsbedingte Aufwirbelung von Straßen-, Boden- oder Mineralstaub sowie Seesalz und bio-

logischen Materialien (Pflanzenbruchstücke, Mikroorganismen, Pollen etc.). Sekundärpartikel werden hingegen durch Gas-Partikel-Konversion in der Atmosphäre gebildet (Bildung neuer Partikel durch Nukleation und Kondensation gasförmiger Vorläufersubstanzen). Wie in Abbildung 1 dargestellt, gehen luftgetragene Partikel verschiedene physikalische und chemische Wechselwirkungen und Transformationen ein (atmosphärische Alterung), d. h. Veränderungen der



**Abbildung 1.** Atmosphärischer Kreislauf von Aerosolen.

[\*] Dr. U. Pöschl<sup>[†]</sup>  
Technische Universität München  
Institut für Wasserchemie  
81377 München (Deutschland)  
E-mail: poeschl@mpch-mainz.mpg.de

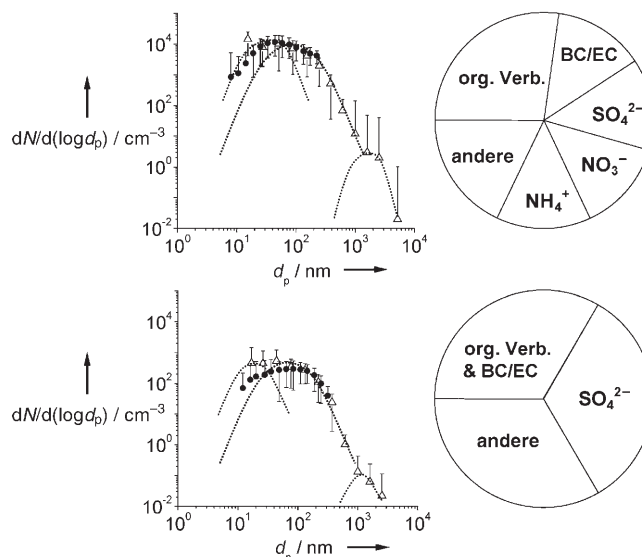
[†] Aktuelle Adresse:  
Max-Planck-Institut für Chemie  
Abteilung Biogeochemie  
55128 Mainz (Deutschland)  
Fax: (+49) 6131-305-487

Partikelgröße, Struktur und Zusammensetzung (Koagulation, Restrukturierung, Gasaufnahme, chemische Reaktion). Eine besonders effiziente Partikelalterung erfolgt in Wolken, die durch Kondensation von Wasserdampf auf bereits vorhandenen Aerosolpartikeln (Wolkenkondensations- und Eiskernisationskernen, CCN und IN)<sup>[8]</sup> gebildet werden. Die meisten Wolken verdampfen wieder, und aus den verdampften Wolkentropfen oder Eiskristallen werden modifizierte Aerosolpartikel freigesetzt (Wolkenprozessierung). Wenn jedoch die Wolkenpartikel Niederschlag bilden, der die Erdoberfläche erreicht, so werden nicht nur die Kondensationskerne sondern auch andere Partikel auf dem Weg zur Oberfläche aufgenommen und aus der Atmosphäre entfernt. Dieser als „nasse Deposition“ bezeichnete Vorgang ist die Hauptsinke für atmosphärische Aerosolpartikel. Partikeldeposition ohne Niederschlag von Hydrometeoren (Wasserpartikeln) – d.h. „trockene Deposition“ durch konvektiven Transport, Diffusion und Adhäsion an die Erdoberfläche – ist global gesehen weniger wichtig, aber höchst relevant im Hinblick auf lokale Luftqualität, Gesundheitseffekte (Inhalation und Deposition im menschlichen Atemtrakt) und die Verschmutzung von Gebäuden und Kulturdenkmälern. In Abhängigkeit von den Aerosoleigenschaften und meteorologischen Bedingungen reichen die charakteristischen Verweilzeiten („Lebensdauern“) von Aerosolpartikeln in der Atmosphäre von Stunden bis Wochen.<sup>[9,10]</sup>

Konzentration, Zusammensetzung und Größenverteilung atmosphärischer Aerosolpartikel sind örtlich und zeitlich hoch variabel. In der unteren Atmosphäre (Troposphäre) variieren die Anzahlkonzentration und Massenkonzentration der Partikel typischerweise im Bereich von etwa  $10^2$ – $10^5$  cm<sup>-3</sup> bzw. 1–100 µg m<sup>-3</sup>.<sup>[9–12]</sup> Die chemische Zusammensetzung des Partikelmaterials (PM) wird im Allgemeinen durch folgende Komponenten dominiert: Sulfat, Nitrat, Ammonium, Seesalz, Mineralstaub, organische Verbindungen und schwarzer oder elementarer Kohlenstoff, die typischerweise jeweils 10–30 % zur Gesamtmasse beitragen. Für unterschiedliche Orte, Zeiten und meteorologische Bedingungen können die Verhältnisse zwischen verschiedenen chemischen Komponenten jedoch um Größenordnungen variieren.<sup>[1,4,9,13]</sup> In der Atmosphärenforschung bezieht sich der Begriff „Feinstaub“ übli-

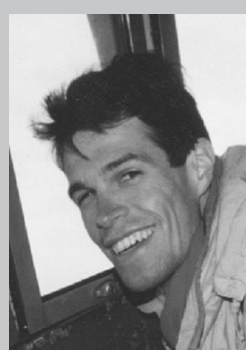
cherweise auf Partikel mit aerodynamischen Durchmessern  $\leq 1$  µm (PM<sub>1</sub>) oder  $\leq 2.5$  µm (PM<sub>2.5</sub>). Im Bereich der Luftqualitätskontrolle werden mitunter auch größere Partikel bis zu 10 µm (PM<sub>10</sub>) miteinbezogen.

Charakteristische Beispiele für die Partikelanzahlkonzentration, Größenverteilung und chemische Zusammensetzung des Feinstaubes in städtischer und hochalpiner Luft sind in Abbildung 2 dargestellt. Die gezeigten Partikelanzahlgrö-



**Abbildung 2.** Charakteristische Beispiele für die Größenverteilung und chemische Zusammensetzung von Aerosolpartikeln in städtischer (oben) und hochalpiner Luft (unten). Diagramme links: Anzahlgrößenverteilungsfunktion  $dN/d(\log d_p)$  (Symbole und Fehlerbalken: arithmetische Mittelwerte und Standardabweichungen,  $\Delta$ : ELPI,  $\bullet$ : SMPS, .....: charakteristische Partikelgrößenmoden), Tortendiagramme rechts: typische Massenanteile von Hauptkomponenten.

Benverteilungen (Partikelanzahlkonzentration pro logarithmischer Dekade des Partikeldurchmessers,  $dN/d(\log d_p)$ , aufgetragen gegen den Partikeldurchmesser) wurden in München (500 m Seehöhe, 8.–14. Dezember 2002) und an der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus auf der Zugspitze (2600 m Seehöhe, 6. November 2002) gemessen. Sie entsprechen Partikelanzahlkonzentrationen von etwa  $10^2$  cm<sup>-3</sup> in alpiner Luft und  $10^4$  cm<sup>-3</sup> in städtischer Luft bzw. Partikelmassenkonzentrationen von etwa 1 µg m<sup>-3</sup> und 10 µg m<sup>-3</sup>. Die Messungen wurden mit zwei komplementären Techniken durchgeführt, mit einem elektrischen Niederdruckimpaktor (ELPI, 10 nm–10 µm, Fluss 30 L min<sup>-1</sup>, Messintervall 1 min) und mit einem Mobilitätsanalysator (SMPS, 10–300 nm, Fluss 1 L min<sup>-1</sup>, Messintervall 30 min).<sup>[14,15]</sup> Die Abweichungen bei sehr geringen Partikelgrößen können auf Diffusionsverluste im SMPS-System zurückgeführt werden. Die gepunkteten Linien illustrieren charakteristische Partikelgrößenmoden, die auf unterschiedliche Quellen, Senken und Alterungsprozesse atmosphärischer Partikel zurückzuführen sind: Nukleations- (oder Aitken-), Akkumulations- und Grobstaubmode.<sup>[4,7]</sup> In entsprechenden Partikelmassengrößenverteilungen, die durch Multiplikation mit Partikelvolumen ( $d_p^3 \pi/6$ ) und -dichte (ty-



Ulrich Pöschl leitet eine Forschungsgruppe am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz (Abteilung Biogeochemie; M. O. Andreae). Er erlangte sein Diplom und Doktorat in Chemie an der Technischen Universität Graz (1996) und war anschließend am MIT (M. J. Molina), am MPI in Mainz (P. J. Crutzen) und an der TU München (R. Niessner). Seine aktuelle Forschung betrifft die Eigenschaften und Wechselwirkungen von Aerosolen und ihre Effekte auf Atmosphäre, Biosphäre, Klima und öffentliche Gesundheit. Er ist Initiator und leitender

Herausgeber der interaktiven Open-Access-Zeitschrift *Atmospheric Chemistry and Physics* sowie Präsident der Atmospheric Sciences Division der European Geosciences Union.

[\*] Ein Abkürzungsverzeichnis findet sich am Ende des Aufsatzes.



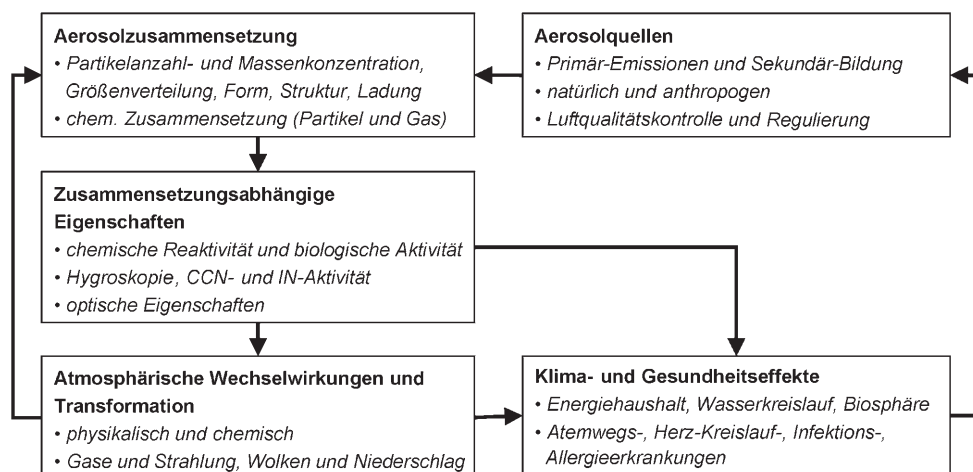
pischerweise ca.  $2 \text{ g cm}^{-3}$ ) erhalten werden, ist die Nukleationsmode üblicherweise vernachlässigbar, während Akkommodationsmode und Grobstaubmode von vergleichbarer Größe sind. Die Tortendiagramme in Abbildung 2 basieren auf der chemischen Analyse von PM<sub>2.5</sub>-Filterproben, die an denselben Standorten gezogen wurden, sowie auf Literatordaten für städtische und unbelastete kontinentale Hintergrundluft.<sup>[1, 4, 9, 13, 16–19]</sup>

Abbildung 3 illustriert die Zusammenhänge zwischen chemischer Zusammensetzung, zusammensetzungsabhängigen Eigenschaften, atmosphärischen Wechselwirkungen und Transformationen, Klima- und Gesundheitseffekten sowie Quellen atmosphärischer Aerosole. Die daraus resultierenden Rückkopplungsschleifen sind von zentraler Bedeutung für die wissenschaftliche Aufklärung und politische Reaktion auf Umweltverschmutzung und globalen Wandel. Für die quantitative Beurteilung, zuverlässige Vorhersage und effiziente Kontrolle natürlicher und anthropogener Aerosoleffekte auf Klima und Gesundheit sind daher eine umfassende Charakterisierung (Klimatologie) und ein mechanistisches Verständnis der Partikelquellen, -eigenschaften und -transformationen erforderlich.

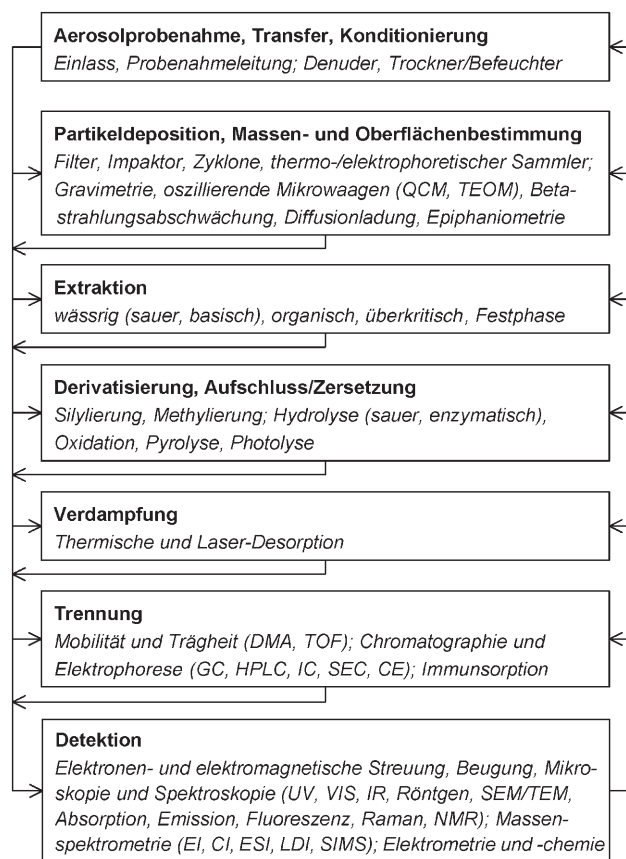
## 2. Zusammensetzung und Analyse

Für die physikalische und chemische Analyse von Aerosolpartikeln und -komponenten steht eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung.<sup>[1, 20–22]</sup> Grundlegende analytische Prozeduren und Messtechniken sind in Abbildung 4 skizziert. In der Praxis richtet sich die Auswahl und Kombination analytischer Methoden nach Probenart und Zielmessgrößen (Einzelpartikel oder Partikelensembles, suspendierte oder deponierte Partikel, physikalische Eigenschaften oder chemische Zusammensetzung etc.) und erfordert eine Abwägung zwischen Empfindlichkeit und Selektivität, Zeit- und Größenauflösung sowie Ausrüstungs- und Arbeitskosten.

Zu den meistgenutzten Techniken für die physikalische Charakterisierung atmosphärischer Aerosolpartikel gehören: Differential-Mobilitätsanalyse (DMA), Trägheitstrennung (Impaktion, Flugzeit), Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (REM, TEM) und Lichtstreuung (Mie) für Partikelgröße, -struktur und -dichte; Betastrahlungsabschwächung, Gravimetrie und Oszillation von Depositionssubstraten für Partikelmasse; Spektralphotometrie, photoakustische Spektroskopie und Nephelometrie für Absorptions- und Streukoeffizienten. Wie durch die Pfeile in Abbildung 4 angedeutet, beinhalten einige fortgeschrittene Methoden zur Bestimmung physikalischer und chemischer Aerosoleigenschaften mehrere iterative Schritte von Partikelkonditionierung und Größenklassierung. Beispiele dafür



**Abbildung 3.** Abhängigkeiten und Rückkopplungen zwischen Zusammensetzung, Eigenschaften, Wechselwirkungen und Transformation, Klima- und Gesundheitseffekten sowie Quellen atmosphärischer Aerosole.



**Abbildung 4.** Analytische Prozeduren und Techniken zur physikalischen und chemischen Charakterisierung von Aerosolpartikeln und -komponenten: Pfeile illustrieren die flexible Kombination und iterative Anwendung einzelner Schritte und Methoden; Akronyme sind im Anhang definiert.

sind Volatilitäts- und Hygroskopizitäts-Tandemdifferentialmobilitätsanalyse (V- und H-TDMA) oder die Online-Kopplung von Größenklassierung, Verdampfung und Massenspektrometrie mit Elektronenstoßionisation (EI) oder

Laser-Desorptionsionisation (LDI). Detaillierte Beschreibungen und Erläuterungen dieser und ähnlicher Techniken sind in aktuellen Monographien, Übersichtsartikeln und Forschungsartikeln zu finden.<sup>[1, 20, 22–28]</sup>

Die genaue Bestimmung der chemischen Zusammensetzung atmosphärischer Aerosolpartikel ist eine anspruchsvolle analytische Aufgabe. Geringe Probemengen sind üblicherweise aus mehreren Hauptkomponenten und Hunderten von Neben- und Spurenbestandteilen zusammengesetzt. Je nach Partikelquellen und atmosphärischen Alterungsprozessen (Koagulation, Gas-Partikel-Partitionierung, chemische Reaktionen) kann die Zusammensetzung der individuellen Partikel weitgehend einheitlich sein (intern gemischte Aerosole) oder aber stark von der Ensemblezusammensetzung abweichen (extern gemischte Aerosole). Speziell in besiedelten Gebieten kann das Aerosolpartikelmaterial mehr oder minder als Staub einer „explodierten Apotheke“ betrachtet werden, der so gut wie sämtliche semivolatilen und nicht-volatilen chemischen Verbindungen enthält, die in der Biosphäre, Hydrosphäre und Lithosphäre vorkommen oder durch menschliche Aktivitäten freigesetzt werden. Neben primären chemischen Komponenten, die von natürlichen und anthropogenen Quellen direkt emittiert werden, enthält das atmosphärische Aerosolpartikelmaterial meist auch sekundäre chemische Komponenten, die durch Gasphasenreaktionen und Gas-Partikel-Konversion oder durch chemische Transformation primärer Partikelkomponenten gebildet werden.

Definitionsgemäß setzt sich ein Aerosol aus Gasphasen- und Partikelkomponenten zusammen, d.h., der Begriff Aerosolkomponente kann sich auf chemische Verbindungen im kondensierten als auch im gasförmigen Zustand beziehen. In der Praxis (so wie auch in diesem Aufsatz) bezieht sich der Begriff Aerosolkomponente jedoch üblicherweise auf semi- und nichtvolatilen Partikelkomponenten, aber nicht auf volatile Verbindungen, die nahezu ausschließlich in der Gasphase vorkommen.

Die meisten herkömmlichen Methoden zur Probenahme und chemischen Analyse von Aerosolpartikeln sind „off-line“ und umfassen die Sammlung der untersuchten Partikel auf festen Depositionssubstraten (Membran- oder Faserfilter, Inertialimpaktionsplatten, thermische oder elektrostatische Präzipitationsplatten) oder in Flüssigkeiten (Flüssigfilm-Zyklone, Impinger oder Waschflaschen) sowie Zwischenschritte wie Probenaufbewahrung, Transport und Präparation vor der chemischen Analyse.<sup>[1, 20, 22]</sup> Diese Methoden sind anfällig für analytische Artefakte durch Verdampfung von Partikelkomponenten, Adsorption oder Absorption zusätzlicher Gasphasenkomponenten und chemische Reaktionen während der Probensammlung, der Aufbewahrung, dem Transport und der Präparation. Bei reaktiven und semivolatilen organischen Aerosolkomponenten ist die Gefahr von Messartefakten besonders groß, und durch Kombination parallel oder nacheinander geschalteter Abfolgen von Denudern, Filtern und Adsorptionskartuschen wurden ausgefeilte Probenahmetechniken entwickelt, die die zuvor genannten Effekte minimieren oder zumindest quantifizierbar machen.<sup>[1, 19, 20, 29, 30]</sup>

Neben dem Problem von Probenahmeartefakten ermöglichen Off-line-Techniken auch schwerlich eine Auflösung der

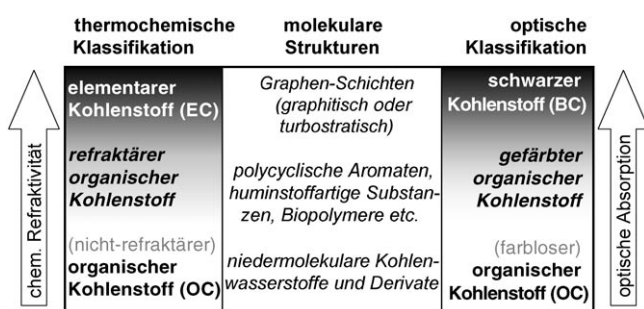
hohen örtlichen und zeitlichen Variabilität atmosphärischer Aerosole. Während der letzten Jahre wurden jedoch große Fortschritte in der Entwicklung von Aerosol-Massenspektrometern für Echtzeitmessungen gröbenselektierter (Einzel-)Partikel erzielt. Die weitere Verbesserung der Methoden zur Verdampfung, Ionisation, Kalibrierung und Datenanalyse sollte zuverlässige quantitative Analysen ermöglichen, insbesondere für chemische Elemente und anorganische Spezies. Einige Instrumente ermöglichen auch eine Unterscheidung von Oberflächen- und Volumenzusammensetzung, aber der Einfluss von Matrixeffekten auf Verdampfungs- und Ionisationseffizienzen und somit auf die Interpretation der Messdaten bleibt vorerst noch zuverlässig aufzuklären. Über Entwicklungen auf diesem rasch voranschreitenden Forschungsfeld wurde in einer über die vergangene Dekade stark zunehmenden Zahl von Forschungs- und Übersichtsartikeln berichtet.<sup>[20, 25–28, 31–40]</sup>

Eine besonders anspruchsvolle Anwendung der Aerosol-Massenspektrometrie mit hoher Relevanz für öffentliche Gesundheit und Sicherheit ist die Identifizierung biologischer Partikel und Pathogene (Bakterien, Viren, Sporen etc.).<sup>[25, 41, 42]</sup> Alternative Konzepte für die On-line-Überwachung von Bioaerosolen basieren auf aerodynamischer Klassierung und Fluoreszenzspektroskopie,<sup>[43]</sup> während die meisten anderen anwendbaren Techniken off-line und höchst arbeitsintensiv sind (Kultivierung, Färbung, Fluoreszenz- und Elektronenmikroskopie, Enzym- und Immunassays, DNA-Analyse etc.).<sup>[18, 44–52]</sup>

## 2.1. Kohlenstoffhaltige Aerosolkomponenten

Kohlenstoffhaltige Aerosolkomponenten (organische Verbindungen und schwarzer oder elementarer Kohlenstoff) machen einen großen Teil der Aerosolpartikelmasse aus, umfassen eine breite Vielfalt molekularer Strukturen und haben einen starken Einfluss auf die physikalisch-chemischen, biologischen, klima- und gesundheitsrelevanten Eigenschaften und Auswirkungen atmosphärischer Aerosole.<sup>[1, 4, 19, 53–56]</sup>

Der Gesamtkohlenstoffgehalt (TC-Gehalt) wird definiert als die Summe allen Kohlenstoffs, der in den Partikeln enthalten ist, mit Ausnahme anorganischer Carbonate. Der TC-Gehalt wird üblicherweise durch thermochemische Oxidation und Gasanalyse bestimmt (Detektion des gebildeten CO<sub>2</sub>) und in organischen Kohlenstoff (OC) und schwarzen Kohlenstoff (BC) oder elementaren Kohlenstoff (EC) unterteilt. BC- und EC-Messungen beruhen im Allgemeinen auf optischen und thermochemischen Techniken, und OC ist operationell definiert als die Differenz zwischen TC und BC oder EC (TC = BC + OC oder TC = EC + OC).<sup>[19]</sup> Wie in Abbildung 5 dargestellt, besteht jedoch keine wirklich scharfe Grenze, sondern eine kontinuierliche Abnahme der thermochemischen Widerstandsfähigkeit sowie der spezifischen optischen Absorption von graphitähnlichen Strukturen hin zu nicht-refraktären oder farblosen organischen Verbindungen.<sup>[57]</sup> Sowohl BC als auch EC beinhalten den Kohlenstoffgehalt des graphitähnlichen Materials, das üblicherweise in Ruß (technisch definiert als schwarzes Produkt unvollstän-



**Abbildung 5.** Optische und thermochemische Klassifizierung sowie molekulare Strukturen von schwarzem Kohlenstoff (BC) oder elementarem Kohlenstoff (EC) und organischem Kohlenstoff (OC = TC – BC bzw. OC = TC – EC).<sup>[57]</sup> Je nach Analysemethode beinhalten OC und BC oder EC unterschiedliche Mengen von Kohlenstoff aus refraktären und gefärbten organischen Verbindungen.

diger Verbrennung oder der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen) und anderen Verbrennungsaerosolpartikeln enthalten ist und aus mehr oder weniger ungeordneten Stapeln von Graphenschichten oder großen polycyclischen Aromaten besteht.<sup>[58,59]</sup> In Abhängigkeit von den angewandten optischen oder thermochemischen Methoden (Absorptionswellenlänge, Temperaturgradient etc.) erfassen BC- und EC-Messungen jedoch auch den Kohlenstoffgehalt von gefärbten oder refraktären organischen Verbindungen, was zu substantiell unterschiedlichen Ergebnissen führen kann und die Vergleichbarkeit und Eignung von BC-, EC- und OC-Daten für die Bestimmung von Massenbilanzen und physikalisch-chemischen Eigenschaften von Aerosolpartikeln stark einschränkt.

Dennoch basiert ein Großteil der bisher vorhandenen Information über das Vorkommen, die Eigenschaften und die Effekte kohlenstoffhaltiger Aerosolkomponenten auf Messwerten von TC, OC und BC oder EC.<sup>[19,56]</sup> Diese Daten werden zunehmend durch Messungen des wasserlöslichen organischen Kohlenstoffgehalts (WSOC), dessen makromolekularer Fraktion (MWSOC) und individueller organischer Verbindungen ergänzt (siehe Abschnitt 2.2). Zudem ermöglicht die Kombination thermochemischer Oxidation mit <sup>14</sup>C-Isotopenanalyse (Radiocarbon-Bestimmung im gebildeten CO<sub>2</sub> durch Beschleuniger-Massenspektrometrie) eine Unterscheidung zwischen der Verbrennung fossiler Brennstoffe und anderen Quellen kohlenstoffhaltiger Aerosolkomponenten. Aktuelle Ergebnisse bestätigen, dass EC hauptsächlich aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe entsteht, und weisen auf hochvariable anthropogene und biogene Quellen und Zusammensetzungen von OC hin.<sup>[60]</sup>

Charakteristische Massenkonzentrationen und Konzentrationsverhältnisse von Feinstaub (PM<sub>2.5</sub>) und kohlenstoffhaltigen Fraktionen in städtischer, ländlicher und alpiner Luft in Mitteleuropa sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die gezeigten Daten wurden entlang eines Höhengchnitts durch Süddeutschland von der Stadt München (500 m Seehöhe), über das meteorologische Observatorium Hohenpeißenberg (1000 m Seehöhe) bis zur Umweltforschungsstation Schneefernerhaus auf der Zugspitze (2600 m Seehöhe) über die Jahre 2001–2003 ermittelt. Die Probenahmestandorte und

**Tabelle 1:** Charakteristische Aerosol-Daten städtischer, ländlicher und hochalpiner Luft in Mitteleuropa.<sup>[a]</sup>

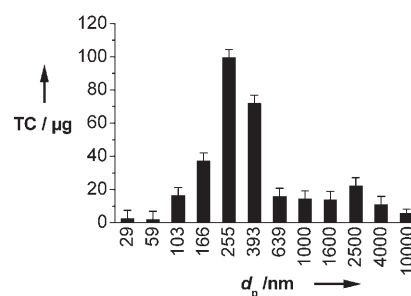
	städtisch (München)	ländlich (Hohenpeißenberg)	alpin (Zugspitze)
PM <sub>2.5</sub> [µg m <sup>-3</sup> ]	20 ± 10	10 ± 5	4 ± 2
TC in PM <sub>2.5</sub> [%]	40 ± 20	30 ± 10	20 ± 10
EC in TC [%]	50 ± 20	30 ± 10	30 ± 10
OC in TC [%]	40 ± 20	70 ± 10	70 ± 10
WSOC in TC [%]	20 ± 10	40 ± 20	60 ± 20
MWSOC in WSOC [%]	30 ± 10	50 ± 20	40 ± 20

[a] Gerundete arithmetische Mittelwerte ± Standardabweichung von ca. 30 Filterproben gesammelt am jeweiligen Probenahmestandort über die Jahre 2001–2003.

Messprozeduren wurden bereits anderwärtig im Detail beschrieben,<sup>[61,62]</sup> und die Ergebnisse sind konsistent mit denen anderer Studien an vergleichbaren Standorten.<sup>[9,11,13,16–19]</sup>

Im Mittel nimmt die PM<sub>2.5</sub>-Gesamtmassenkonzentration von städtischer zu ländlicher und von ländlicher zu alpiner Luft jeweils um etwa den Faktor 2 ab, während der TC-Massenanteil von ca. 40 % auf 20 % sinkt. Die EC/TC-Verhältnisse in PM<sub>2.5</sub> liegen bei 50 % in den städtischen Proben, die nahe einer großen Verkehrskreuzung gezogen wurden, und im Bereich von 30 % in ländlicher und alpiner Luft, was den starken Einfluss von Dieselruß und anderen Verbrennungsemissionen auf die atmosphärische Aerosolbelastung und -zusammensetzung belegt. Der wasserlösliche Anteil des organischen Kohlenstoffs (WSOC in OC) zeigt andererseits eine ausgeprägte Zunahme von städtischen (≈ 20 %) zu ländlichen (≈ 40 %) und hochalpinen (≈ 60 %) Aerosolproben. Diese Beobachtung lässt sich auf unterschiedliche Aerosolquellen (z.B. wasserunlösliche Verbrennungspartikelkomponenten kontra wasserlösliche biogene und sekundäre organische Partikelkomponenten), aber auch auf chemische Alterung und oxidative Transformation organischer Aerosolkomponenten zurückführen. Letztere führt generell zu einer Zunahme der Anzahl funktioneller Gruppen und damit zu erhöhter Wasserlöslichkeit organischer Moleküle (siehe Abschnitt 3).

Abbildung 6 illustriert ein charakteristisches Beispiel für die Größenverteilung von TC in einer Aerosolprobe vom



**Abbildung 6.** Gesamtkohlenstoffgehalt einer größenklassierten Aerosolpartikelprobe aus ländlicher Luft, aufgetragen gegen die Untergrenze der Größenklassen (Impaktionsstufen) des zur Sammlung eingesetzten elektrischen Niederdruckimpaktors (ELPI, Hohenpeißenberg, 27. Mai bis 6. Juni 2002; Fehlerbalken zeigen die TC-Messunsicherheit an).

meteorologischen Observatorium Hohenpeißenberg. Sie zeigt ein absolutes Maximum für Partikel mit aerodynamischen Durchmessern um 300 nm, das auf Verbrennungs- und sekundäre organische Aerosole (SOA) zurückzuführen ist, sowie ein weiteres lokales Maximum bei 2.5 µm, das auf primäre biologische Partikel oder Bodestaub zurückgehen dürfte.

Schwarzer oder elementarer Kohlenstoff bedingt einen Großteil der Lichtabsorption durch atmosphärische Aerosole und ist daher von entscheidender Bedeutung für den direkten Strahlungseinfluss von Aerosolen auf das Klima.<sup>[63–65]</sup> Trotz einer langen Tradition der Ruß- und Aerosolforschung existiert jedoch nach wie vor keine allgemein akzeptierte und angewandte Definition von BC und EC. In einigen Studien wurden unterschiedliche optische und thermische Methoden verglichen, die von Atmosphärenforschern zur Messung von BC und EC eingesetzt werden. In Abhängigkeit von Messtechniken und Probenahmestandorten wurde in einigen Fällen eine einigermaßen gute Übereinstimmung festgestellt, aber zumeist wichen die Resultate beträchtlich voneinander ab (um bis zu 100 % und mehr).<sup>[66–68]</sup>

Optische Methoden zur Detektion von BC sind üblicherweise nicht destruktiv und erlauben Echtzeitmessungen, sind aber andererseits besonders anfällig für Fehlinterpretationen. Sie beruhen im Allgemeinen auf der Annahme, dass BC der dominante Absorber ist und einen einheitlich massenspezifischen Absorptionskoeffizienten oder Absorptionsquerschnitt aufweist. Während diese Annahmen unter bestimmten Bedingungen gerechtfertigt sein mögen, sind sie im Hinblick auf eine detaillierte chemische Charakterisierung von Aerosolpartikeln höchst fragwürdig („Wie schwarz ist schwarzer Kohlenstoff?“).<sup>[57]</sup> Neben unterschiedlichen Arten graphitähnlicher Materialien existieren zumindest zwei Klassen organischer Verbindungen, die zur Absorption sichtbaren Lichts durch atmosphärische Aerosolpartikel beitragen können:<sup>[19]</sup> polycyclische Aromaten und huminstoffartige Verbindungen (lichtabsorbierender gelber und brauner Kohlenstoff). Daher sind optisch bestimmte BC-Werte nur als Massenäquivalentwerte, aber nicht als absolute Massen- oder Konzentrationswerte zu betrachten. Zudem beruhen die meisten konventionellen optischen Methoden wie Aethalometrie, Integrierende-Kugel- und Integrierende-Platten-Techniken nicht auf direkten Absorptions-, sondern auf Extinktionsmessungen. Daher erfordern diese Methoden Kalibrierungen in Abhängigkeit von der Aerosolgesamtszusammensetzung oder zusätzliche Probenaufarbeitungsschritte, um den Einfluss lichtstreuender Komponenten wie anorganischer Salze oder Säuren auf das Messsignal zu kompensieren oder zu minimieren.<sup>[67, 69, 70]</sup> Alternativ dazu ermöglicht die photoakustische Spektroskopie direkte Messungen der Lichtabsorption durch luftgetragene Aerosolpartikel, und während der vergangenen Jahre wurden mehrere photoakustische Spektrometer entwickelt und zur Messung von Aerosolabsorptionskoeffizienten oder BC-Äquivalentkonzentrationen eingesetzt.<sup>[71–73]</sup>

Zu den wenigen Methoden, die eine Charakterisierung der molekularen und kristallinen Strukturen von BC oder EC zulassen (Anteil und Ordnungsgrad graphitähnlichen Kohlenstoffs), zählen hochauflösende Elektronenmikroskopie,

Röntgenbeugung und Raman-Spektroskopie.<sup>[59, 74]</sup> Diese Messtechniken zeigen für Flammruß, Dieselruß und ähnliche kohlenstoffhaltige Materialien Abhängigkeiten der Mikrostruktur und spektroskopischen Eigenschaften von den Prozessen und Bedingungen der Partikelbildung und Alterung. Bisher waren diese Methoden jedoch zu arbeitsintensiv für Routineuntersuchungen atmosphärischer Aerosolproben, und ihre Anwendbarkeit für quantitative Analysen bleibt nachzuweisen.<sup>[59]</sup> Kürzlich entwickelte Messsysteme versprechen jedoch, die Quantifizierung graphitähnlichen Kohlenstoffs in Aerosolfilterproben mittels Raman-Spektroskopie zu ermöglichen.<sup>[75, 76]</sup>

## 2.2. Primäre und sekundäre organische Aerosolkomponenten

Die Masse des gesamten organischen Partikelmaterials (OPM), d.h. der Summe aller organischen Aerosolkomponenten (OA-Komponenten), wird üblicherweise durch Multiplikation von OC mit einem Faktor von etwa 1.5–2 abgeschätzt. Der Umrechnungsfaktor hängt von der mittleren molekularen Zusammensetzung ab und berücksichtigt den Beitrag der anderen Elemente, die neben Kohlenstoff in organischen Verbindungen enthalten sind (H, O, N, S etc.).<sup>[19, 77]</sup> Der einzige Weg zur genauen Bestimmung der Gesamtmasse, molekularen Zusammensetzung, physikalisch-chemischen Eigenschaften und potenziellen Toxizität von OPM ist jedoch die Identifizierung und Quantifizierung aller relevanten chemischen Komponenten. Auch Spurenstoffe können eine Gefahr für die menschliche Gesundheit darstellen, und potenzielle Interferenzen refraktärer und gefärbter organischer Verbindungen bei der Bestimmung von BC oder EC können nur bis zu dem Grade erfasst werden, zu dem die tatsächliche chemische Zusammensetzung bekannt ist.<sup>[57, 78]</sup>

Ihren Quellen entsprechend werden OA-Komponenten als primär oder sekundär klassifiziert. Primäre organische Aerosolkomponenten (POA-Komponenten) werden direkt in kondensierter Phase emittiert (Bestandteile flüssiger oder fester Partikel) oder als semivolatile Dämpfe, die unter atmosphärischen Bedingungen kondensierbar sind. Die Hauptquellen von POA-Partikeln und -Komponenten sind natürliche und anthropogene Biomasseverbrennung (Waldbrände, Brandrodung, Hausbrand), die Verbrennung fossiler Brennstoffe (Hausbrand, Industrie, Verkehr) und windgetriebene oder verkehrsbedingte Aufwirbelung von Boden und Straßentaub, biologischen Materialien (Bruchstücke von Pflanzen und Tieren, Mikroorganismen, Pollen, Sporen etc.) sowie Gischt der Meere und anderer Oberflächengewässer mit gelösten organischen Verbindungen.

Sekundäre organische Aerosolkomponenten (SOA-Komponenten) werden durch chemische Reaktion und Gas-Partikel-Konversion volatiler organischer Verbindungen (VOC) in der Atmosphäre gebildet. Dies kann über verschiedene Wege ablaufen:

- a) Partikelneubildung: Bildung semivolatiler organischer Verbindungen (SVOC) durch Gasphasenreaktionen und Beteiligung an Nukleation und Wachstum neuer Aerosolpartikel;



- b) Gas-Partikel-Partitionierung: Bildung von SVOC durch Gasphasenreaktionen und Aufnahme (Adsorption oder Absorption) durch bereits vorhandene Aerosol- oder Wolkenpartikel;
- c) Heterogene oder Multiphasenreaktionen: Bildung geringflüchtiger oder nichtvolatiler organischer Verbindungen (LVOC, NVOC) durch chemische Reaktion von VOC oder SVOC an der Oberfläche oder im Inneren von Aerosol- oder Wolkenpartikeln.

Die Bildung neuer Aerosolpartikel aus der Gasphase verläuft generell über die Bildung nanometergroßer molekularer Cluster und anschließendes Wachstum durch Kondensation kondensierbarer Dampfmoleküle. Experimentelle Daten aus Feldexperimenten und Modellsimulationen implizieren, dass die Partikelneubildung in der Atmosphäre höchstwahrscheinlich durch ternäre Nukleation von  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3$  und anschließende Kondensation von SVOC dominiert wird.<sup>[79–81]</sup> Laborexperimente und quantenchemische Rechnungen deuten jedoch darauf hin, dass SVOC auch eine Rolle im Nukleationsprozess spielen könnten ( $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SVOC-Komplexbildung}$ ).<sup>[82]</sup> Die tatsächliche Bedeutung verschiedener Mechanismen von Partikelneukleation und -wachstum in der Atmosphäre wurde noch nicht aufgeklärt und quantifiziert. Auf jeden Fall zeigt die Partikelneubildung eine starke und nichtlineare Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Atmosphäre und den meteorologischen Bedingungen, kann durch Ionen und elektrische Ladungseffekte beeinflusst werden und konkurriert mit Gas-Partikel-Partitionierung und heterogenen oder Multiphasenreaktionen.<sup>[83]</sup> Zu den wichtigsten Parametern, die die Bildung von Sekundärpartikeln bestimmen, gehören Temperatur, relative Feuchte und die Konzentrationen nukleationsfähiger und kondensierbarer organischer und anorganischer Dämpfe, die von atmosphärischen Transportvorgängen sowie von lokalen Quellen und Senken wie Photochemie und bereits vorhandenen Aerosol- und Wolkenpartikeln abhängen.<sup>[54,56,79,80]</sup> Geschwindigkeit und Gleichgewichtszustand der Aufnahme von SVOC durch Aerosolpartikel hängen von den Akkommodationskoeffizienten der SVOC sowie von Oberfläche, Volumen und chemischer Zusammensetzung der Partikel ab (Kinetik und Thermodynamik der Gas-Partikel-Partitionierung).<sup>[84]</sup>

Die meisten früheren Studien der SOA-Bildung waren auf die Wege (a) und (b) fokussiert. Mehrere aktuelle Studien deuten jedoch darauf hin, dass heterogene und Multiphasenreaktionen ebenfalls eine wichtige Rolle spielen und wesentlich zur Gesamtbelastung der Atmosphäre mit OPM beitragen können.<sup>[19,85–88]</sup> Der Begriff „heterogene Reaktion“ bezieht sich im allgemeinen auf die Reaktion von Gasen an der Partikeloberfläche, wohingegen der Begriff „Multiphasenreaktion“ auf Reaktionen im Partikelinneren abzielt, die unter Beteiligung von Spezies aus der Gasphase ablaufen.

Eine Vielzahl reversibler und irreversibler Mechanismen säurekatalysierter Kondensationsreaktionen und radikalinitiiert Polymerisations- oder Oligomerisationsreaktionen unter Beteiligung organischer und anorganischer Säuren und Photooxidantien kann zur sekundären Bildung von LVOC und NVOC hoher Molekülmassen führen (SOA-Polymere oder SOA-Oligomere; Tabelle 2). Die tatsächliche atmosphärische Relevanz und die Beiträge der unterschiedlichen SOA-Bildungswege und chemischen Reaktionsmechanismen bleibt jedoch aufzuklären.<sup>[19,56]</sup>

**Tabelle 2:** Prominente organische Aerosolkomponenten.

Substanzklassen	Anteile <sup>[a]</sup>	Quellen
aliphatische Kohlenwasserstoffe	$10^{-2}$	Biomasse, fossile Brennstoffe
aliphatische Alkohole und Carbonyle	$10^{-2}$	Biomasse, SOA/Alterung
Levoglucosan	$10^{-1}$	Biomasseverbrennung
Fettsäuren und andere einfache Carbonsäuren	$10^{-1}$	Biomasse, SOA/Alterung
aliphatische Dicarbonsäuren	$10^{-1}$	SOA/Alterung
aromatische (Poly-)Carbonsäuren	$10^{-1}$	SOA/Alterung, Boden/Staub
multifunktionelle Aliphaten und Aromaten (OH, CO, COOH)	$10^{-1}$	SOA/Alterung, Boden/Staub
polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	$10^{-3}$	fossile Brennstoffe, Biomasseverbrennung
Nitro- und Oxy-PAK	$10^{-3}$	fossile Brennstoffe, Biomasseverbrennung, SOA/Alterung
Proteine und andere Aminoverbindungen	$10^{-1}$	Biomasse
Cellulose und andere Kohlenhydrate	$10^{-2}$	Biomasse
sekundäre organische Oligomere/Polymere und huminstoffartige Substanzen	$10^{-1}$	SOA/Alterung, Boden/Staub

[a] Charakteristische Größenordnung des Massenanteils am OPK-Gehalt von Feinstaub.

Abhängig von lokalen Quellen, meteorologischen Bedingungen und atmosphärischen Transportvorgängen und damit von Standort, Saison und Tageszeit kann die Zusammensetzung von OPM durch POA- oder durch SOA-Komponenten dominiert sein. Aktuelle Studien weisen auf einen hohen Anteil von POA in tropischen Luftmassen bedingt durch intensive Biomasseverbrennung hin, wohingegen in mittleren Breiten SOA aus biogenen und anthropogenen Vorläufer-VOC zu dominieren scheint. Auf globaler Skala dürfte die Bildung von SOA durch Oxidation biogener VOC dominiert sein (vor allem durch Ozonolyse von Terpenen)<sup>[89]</sup> und einen Umfang von mindestens 50 % der POA-Emissionen haben.<sup>[56,90]</sup> In der Atmosphäre vermischen sich POA- und SOA-Komponenten miteinander, mit BC oder EC und mit anorganischen Aerosolkomponenten (extern und intern gemischte Aerosole).<sup>[91]</sup> Zudem können sowohl POA- als auch SOA-Komponenten durch Wechselwirkung mit reaktiven Spurengasen und Solarstrahlung effizient transformiert werden (chemische Alterung, Abschnitt 3).

Hunderte organische Verbindungen wurden in Aerosolpartikeln detektiert. Selbst in den umfassendsten Untersuchungen konnten jedoch nur 10–40 % des aus OC-Messungen abgeschätzten OPM-Gehalts auf molekularer Ebene eindeutig identifiziert werden. Wichtige organische Substanzklassen, charakteristische Größenordnungen ihres Anteils am OPM-Gehalt von Feinstaub (ungefähre Obergrenze des Massenanteils) und ihre Hauptquellen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.<sup>[1,4,19,29,56,92–96]</sup>



Mehrere Studien haben gezeigt, dass Makromoleküle wie Cellulose und Proteine (Molekularmasse  $\gg 1$  kDa) und andere Verbindungen mit relativ hohen Molekülmassen ( $\gg 100$  Da) wie huminstoffartige Substanzen (HULIS) große Anteile an OPM und WSOC haben.<sup>[19,62,97–101]</sup> Offensichtlich werden Biopolymere und Huminstoffe als POA-Komponenten emittiert (Boden- und Straßenstaub, Meeressgisch, biologische Partikel), die in der Atmosphäre durch chemische Alterung und Transformation modifiziert werden können (z.B. Bildung von HULIS durch oxidativen Abbau von Biopolymeren). Andererseits können organische Verbindungen mit hohen Molekülmassen auch aus SOA-Bildung durch heterogene und Multiphasenreaktionen an der Oberfläche und im Inneren atmosphärischer Partikel stammen (SOA-Polymere oder -Oligomere).

Die Identifizierung und Quantifizierung individueller organischer Verbindungen erfolgt üblicherweise durch Extraktion von Filter- und Impaktorproben mit geeigneten Lösungsmitteln und Analyse der Extrakte durch leistungsfähige instrumentelle oder bioanalytische Trenn- und Detektionsmethoden: Gas- und Flüssigchromatographie; Kapillarelektrophorese; Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie sowie Massenspektrometrie; Immunsorptions-, Enzym- und Farbstoffassays etc.<sup>[29,57,62,92,95,102–105]</sup> Alternativ können deponierte oder suspendierte Partikel durch thermische oder Laserdesorption partiell oder vollständig verdampft und direkt in einen Gaschromatographen oder ein Spektrometer eingebracht werden.<sup>[1,20,25,26,32]</sup>

In aktuellen Studien wurden auch NMR-Spektroskopie,<sup>[16]</sup> Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie,<sup>[77]</sup> Rastertransmissionsröntgenmikroskopie<sup>[106]</sup> und Aerosolmassenspektrometrie<sup>[107]</sup> zur effizienten Charakterisierung und Quantifizierung funktioneller Gruppen in OPM eingesetzt (Alkyl-, Carbonyl-, Carboxyl- und Hydroxygruppen; C-C-Doppelbindungen und aromatische Ringe). Diese Methoden gewähren einen wertvollen Überblick über Zusammensetzung, Oxidationszustand und Reaktivität von OPM, sie geben aber nur begrenzte Information über die tatsächliche Identität individueller Verbindungen in dem komplexen Gemisch. Die Molekülmasse und Struktur organischer Verbindungen bestimmen ihre physikalisch-chemischen und biologischen Eigenschaften und somit ihre Klima- und Gesundheitseffekte (Volatilität, Löslichkeit, Hygroskopie, CCN- und IN-Aktivität, Bioverfügbarkeit, Toxizität, Allergenität; Abschnitte 3 und 4).

### 3. Chemische Reaktivität und Wechselwirkungen mit Wasser

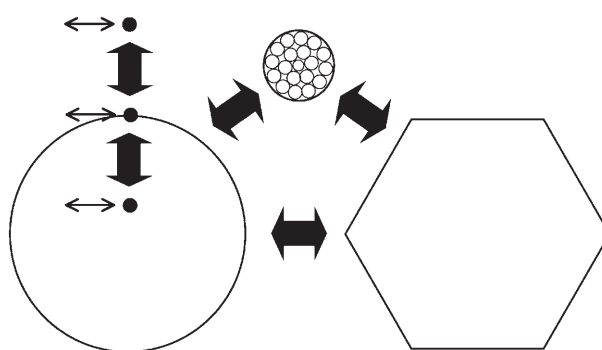
Chemische Reaktionen laufen an der Oberfläche und im Inneren fester und flüssiger Aerosolpartikel ab und können sowohl die atmosphärische Gasphasenchemie als auch die Eigenschaften atmosphärischer Partikel und ihre Auswirkungen auf Klima und menschliche Gesundheit beeinflussen.<sup>[1,4,84,108–117]</sup>

Zum Beispiel führt Aerosolchemie zur Bildung reaktiver Halogenspezies, zu Veränderungen reaktiver Stickstoffverbindungen und zum Abbau von Ozon – speziell in der Stra-

tosphäre, oberen Troposphäre und marinen Grenzschicht.<sup>[118–128]</sup> Andererseits verändert die chemische Alterung von Aerosolpartikeln im Allgemeinen ihre Zusammensetzung, verringert ihre Reaktivität, erhöht ihre Hygroskopie und CCN-Aktivität und kann auch ihre optischen Eigenschaften ändern.<sup>[19,114,115,129–134]</sup>

Aufgrund ihres hohen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses können feine Aerosolpartikel durch Wechselwirkung mit Solarstrahlung und reaktiven Spurengasen sehr effizient transformiert werden (Photolyse, Oxidation, Nitrierung, Säure-Base-Reaktionen, Hydrolyse, Kondensations- oder radikalinitiierte Oligomerisierung etc.). Oxidationen und Nitrierungen führen beispielsweise zu Bildung oder Abbau gesundheitsgefährdender Aerosolkomponenten,<sup>[6,61,78,101]</sup> sie verursachen Artefakte bei der Sammlung und Probenahme von Aerosolpartikeln,<sup>[1,19,30]</sup> und sie spielen eine wichtige Rolle in technischen Prozessen und Hilfsmitteln zur Kontrolle von Verbrennungsemissionen.<sup>[74,135–137]</sup> Darüber hinaus kann die Wechselwirkung mit Wasser zu Veränderungen der Struktur fester Aerosolpartikel, zur Bildung hochkonzentrierter wässriger Lösungstropfen (hygroskopisches Wachstum) und zur Bildung von Wolkentropfen und Eiskristallen führen (Abschnitt 3.2).

An atmosphärischen Aerosoltransformationen und Gas-Partikel-Wechselwirkungen sind im Allgemeinen mehrere physikalisch-chemische Prozesse beteiligt: Massentransport, Phasenübergänge und chemische Reaktionen an Grenzflächen sowie im Inneren von Gas-, Flüssig- und Festphasen (Abbildung 7). Diese Multiphasenprozesse sind von zentraler



**Abbildung 7.** Schema von Multiphasenprozessen in Aerosolen und Wolken: Massentransport und Phasenübergänge (semi-)volatiler Moleküle zwischen Gasphase, Aerosolpartikeln, Wolkentropfen und Eiskristallen (fette Pfeile); chemische Reaktionen in der Gasphase, an den Partikeloberflächen und im Partikelinneren (dünne Pfeile).

Bedeutung für die Aerosol- und Wolkenwechselwirkungen und Rückkopplungsschleifen, welche in den Abbildungen 1 und 3 skizziert sind, und somit für die Klima- und Gesundheitseffekte von Aerosolen, die nachfolgend beschrieben werden (Abschnitt 4).

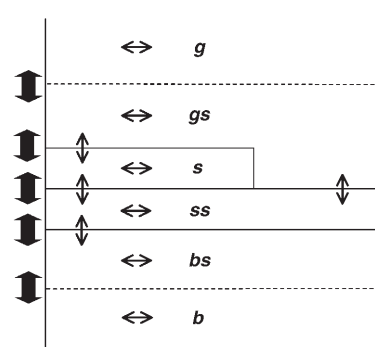
Effiziente Untersuchung, Aufklärung und Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den Phasen und chemischen Komponenten von Aerosolen und Wolken durch Laborexperimente, Feldmessungen, Fernerkundung und Modellstudien erfordert konsistente Terminologien sowie universell anwendbare mathematische Formalismen und physikalische

Parameter. Das gegenwärtige Verständnis der Mechanismen und Kinetik von Massentransport, Phasenübergängen und chemischen Reaktionen in atmosphärischen Aerosolen und Wolken ist jedoch sehr begrenzt. Neben einem Mangel an experimentellen Daten besteht eine der Limitierungen darin, dass die in verschiedenen Studien angewandten Formalismen zumeist auf spezifische Systeme und Randbedingungen beschränkt waren: Flüssigwasser, Eis, Säurehydrate, Ruß oder Mineralstaub; frische oder gealterte Oberflächen; hohe oder niedrige Konzentrationsniveaus; transiente oder (quasi-)stationäre Bedingungen; limitierte Auswahl chemischer Spezies und Reaktionen.<sup>[84]</sup> Die unterschiedlichen und mitunter inkonsistenten Geschwindigkeitsgleichungen, Parameter und Terminologien erschweren den Vergleich, die Extrapolation und die Integration der Resultate verschiedener Studien über die breite Spanne von Reaktionsbedingungen, die für Atmosphäre, Laborexperimente, technische Prozesse und Emissionskontrolle relevant sind.

Ein umfassendes Modellrahmenwerk für Oberflächenchemie und Gas-Partikel-Wechselwirkungen in Aerosolen und Wolken wurde kürzlich vorgestellt (Pöschl, Rudich und Ammann (2005); PRA-Modell).<sup>[84]</sup> Es ermöglicht die Beschreibung von Massentransport und chemischen Reaktionen an der Gas-Partikel-Grenzfläche und die Verknüpfung von Oberflächenprozessen mit Prozessen in der Gasphase und im Partikelinneren von Aerosol- und Wolkensystemen mit unbegrenzter Zahl chemischer Komponenten und physikalisch-chemischer Prozesse. Die Schlüsselemente und wesentlichen Aspekte des PRA-Modellrahmens sind:

- ein einfaches und anschauliches Doppelschicht-Oberflächenmodell (Sorptionsschicht und quasi-statische Oberflächenschicht);
- additive flussbasierte Massenbilanz- und Geschwindigkeitsgleichungen;
- klare Trennung von Massentransport und chemischen Reaktionen;
- wohldefinierte Geschwindigkeitsparameter (Aufnahme- und Akkommodationskoeffizienten, Reaktions- und Transportgeschwindigkeitskoeffizienten);
- klare Unterscheidung verschiedener elementarer und mehrstufiger Transportprozesse (Oberflächenakkommodation, Akkommodation im Partikelinneren (Bulkakkommodation) etc.);
- klare Unterscheidung verschiedener elementarer und mehrstufiger heterogener Reaktionen oder Multiphasenreaktionen (Langmuir-Hinshelwood- und Eley-Rideal-Mechanismen etc.);
- mechanistische Beschreibung komplexer Konzentrations- und Zeitabhängigkeiten;
- flexible Ergänzung oder Weglassung chemischer Spezies und physikalisch-chemischer Prozesse;
- flexible Konvolution oder Dekonvolution von Spezies und Prozessen;
- volle Kompatibilität mit traditionellen Widerstandsmodellformulierungen.

Abbildung 8 illustriert die PRA-Modellkompartimente und elementaren Prozesse an der Gas-Partikel-Grenzfläche.



**Abbildung 8.** PRA-Modellkompartimente, Transportprozesse und chemische Reaktionen an der Gas-Partikel-Grenzfläche (Doppelschicht-Oberflächenmodell): Diffusionsflüsse in der Gasphase (*g*) und im Partikelinneren (*b*), Adsorption und Desorption zwischen oberflächennaher Gasphase (*gs*) und Oberfläche, Transfer zwischen Sorptionsschicht (*s*) und quasi-statischer Oberflächenschicht (*ss*) sowie zwischen quasi-statischer Oberflächenschicht und oberflächennahem Partikelinneren (*bs*), illustriert durch fette vertikale Pfeile an der linken Seite; elementare chemische Reaktionen zwischen fette vertikale Pfeile, illustriert durch dünne horizontale oder vertikale Pfeile.<sup>[84]</sup>

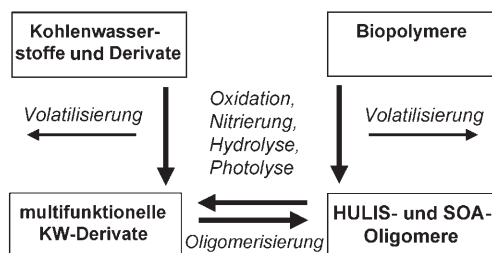
Einzelschritte des Massentransports sind durch fette Pfeile neben den Modellkompartimenten angedeutet: Gasphasendiffusion; reversible Adsorption; Massentransfer zwischen Sorptionsschicht, quasi-statischer Oberflächenschicht und oberflächennahem Partikelinneren; Diffusion im Partikelinneren. Die dünnen Pfeile innerhalb der Modellkompartimente repräsentieren Kategorien chemischer Reaktionen: Gasphasenreaktionen; Gas-Oberflächen-Reaktionen; Oberflächenreaktionen; Oberflächen-Bulk-Reaktionen; Bulkreaktionen.<sup>[84]</sup> Beispielhafte praktische Anwendungen und Modellrechnungen, die die Relevanz der genannten Aspekte verdeutlichen, wurden in einer begleitenden Veröffentlichung präsentiert.<sup>[138]</sup>

Der PRA-Modellrahmen ist als gemeinsame Basis für experimentelle und theoretische Studien zur Untersuchung und Beschreibung von Oberflächenchemie und Gas-Partikel-Wechselwirkungen in atmosphärischen Aerosolen und Wolken konzipiert. Insbesondere soll er folgende Forschungsaktivitäten unterstützen: Planung und Design von Laborexperimenten zur Aufklärung und Bestimmung elementarer Prozesse und Geschwindigkeitskoeffizienten; die Etablierung, Evaluierung und Qualitätssicherung umfassender und konsistenter Sammlungen kinetischer Parameter; die Entwicklung detaillierter Mechanismen für Prozessmodelle und die Ableitung vereinfachter und dennoch realistischer Parametrisierungen für Atmosphären- und Klimamodelle in Analogie zur atmosphärischen Gasphasenchemie.<sup>[89, 139–143]</sup>

### 3.1. Chemische Transformation kohlenstoffhaltiger Aerosolkomponenten

Organische Aerosolkomponenten sowie die Oberflächenschichten von BC oder EC können mit atmosphärischen Photooxidantien (OH, O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> etc.), Säuren (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> etc.), Wasser und UV-Strahlung reagieren. Die che-

mische Alterung von OA-Komponenten folgt im Wesentlichen den in Abbildung 9 dargestellten allgemeinen Reaktionswegen und tendiert dazu, die Oxidationsstufe und Was-



**Abbildung 9.** Allgemeine Reaktionswege der atmosphärischen Transformation (chemischen Alterung) organischer Aerosolkomponenten (linke Seite: niedere Molekülmassen; rechte Seite: hohe Molekülmassen).

serlöslichkeit von OC zu erhöhen. In Analogie zur Gasphasenchemie von VOC (Methan, Isopren, Terpene etc.)<sup>[89, 140, 141]</sup> führen Oxidation, Nitrierung, Hydrolyse und Photolyse zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen und Derivaten mit einer oder wenigen funktionellen Gruppen in multifunktionelle Kohlenwasserstoffe. Die Spaltung organischer Moleküle und die Freisetzung von SVOC, VOC, CO, oder CO<sub>2</sub> können auch zu einer Verflüchtigung von OPM führen. Andererseits können Biopolymere durch oxidative Modifikation und Abbau auch in HULIS transformiert werden (Analogie zur Bildung von Huminstoffen in Boden, Oberflächenwasser- und Grundwasserprozessen). Zudem können säureinitiierte Kondensationsreaktionen und radikalinitiierte Oligo- oder Polymerisationsreaktionen die Volatilität von OA-Komponenten verringern und die Bildung von SOA-Partikelmaterial fördern (SOA-Oligomere oder SOA-HULIS; Tabelle 2; Abschnitt 2.2).

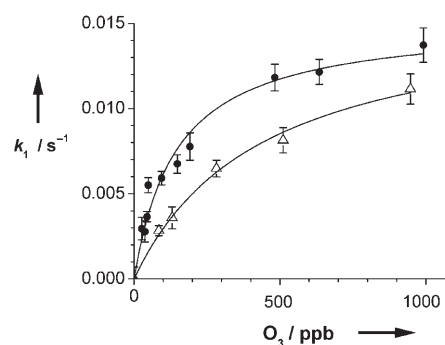
Die tatsächlichen Reaktionsmechanismen und -kinetiken wurden bisher nur für eine kleine Zahl von Modellreaktionssystemen und -komponenten aufgeklärt und voll charakterisiert. Die größten Fortschritte wurden bei der kinetischen Untersuchung und Modellierung chemischer Reaktionen in Wolkentropfen erzielt.<sup>[144, 145]</sup> Aus den zuvor genannten Gründen sind nur sehr wenige zuverlässige und allgemein anwendbare kinetische Parameter für organische Reaktionen an der Oberfläche und im Inneren von flüssigen und festen Aerosolpartikeln bekannt.<sup>[19, 27, 84, 114, 146, 147]</sup>

Einige Studien haben gezeigt, dass Oberflächenreaktionen von organischen Molekülen und schwarzem oder elementarem Kohlenstoff mit gasförmigen Photooxidantien wie Ozon oder Stickstoffdioxid dazu tendieren, nicht-lineare Konzentrationsabhängigkeiten aufgrund kompetitiver Coadsorption der Gasphasenkomponenten zu zeigen, die durch Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmechanismen und -Geschwindigkeitsgleichungen beschrieben werden können.<sup>[84, 109, 114, 138, 148]</sup>

Ein Beispiel für solche Reaktionen ist der Abbau von Benzo[a]pyren (BaP) auf Ruß durch Ozon. BaP ist ein polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff (PAK) und wich-

tiger Luftschadstoff mit der chemischen Summenformel C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>, der aus fünf sechsgliedrigen aromatischen Ringen besteht. Es ist eines der gefährlichsten Karzinogene und Mutagene unter den 16 Prioritäts-PAK, die von der US-Umweltschutzbehörde EPA als Leitschadstoffe definiert wurden. Die Hauptquelle für BaP in der Atmosphäre sind Verbrennungsaerosole, und es befindet sich zu einem großen Teil auf der Oberfläche von Rußpartikeln.<sup>[30, 78, 115]</sup>

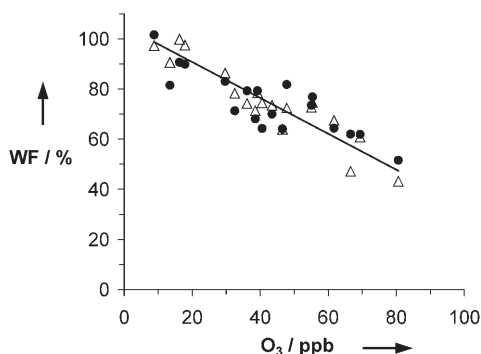
Abbildung 10 zeigt Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung für den Abbau von BaP auf Ruß durch Ozon bei Gasphasenmolenbrüchen bzw. Volumen-



**Abbildung 10.** Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung ( $k_1$ ) für den Abbau von Benzo[a]pyren (BaP) auf Ruß durch Ozon: Messdaten aus Aerosolströmungsrohrexperimenten unter trockenen und feuchten Bedingungen (Symbole und Fehlerbalken: arithmetischer Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung;  $\bullet$ : RH < 1%,  $\triangle$ : RH  $\approx$  25%) sowie nichtlineare Kurvenanpassung auf der Basis einer Langmuir-Hinshelwood-Geschwindigkeitsgleichung.<sup>[115]</sup>

mischungsverhältnissen (VMV) bis zu 1 ppm ( $10^{-6}$ ) unter trockenen Bedingungen und in Gegenwart von Wasserdampf (relative Feuchte (RH) 25 %, 296 K, 1 atm). Diese und komplementäre Ergebnisse von Aerosol-Strömungsrohrexperimenten und Modellrechnungen belegen, dass O<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O reversibel und kompetitiv adsorbiert werden, gefolgt von einer langsameren, geschwindigkeitsbestimmenden Oberflächenreaktion zwischen adsorbiertem O<sub>3</sub> und BaP an der Rußoberfläche. Die kinetischen Parameter, die aus nichtlinearen Kurvenanpassungen bestimmt wurden (maximale Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung und effektive Langmuir-Adsorptionsgleichgewichtskonstanten) ermöglichen die Vorhersage der Halbwertszeiten (50 % Abbau) von BaP auf der Oberfläche von Rußpartikeln in der Atmosphäre. Bei typischen Ozon-Umgebungskonzentrationen von 30 ppb wären dies nur etwa 5 min unter trockenen Bedingungen und 15 min bei 25 % RH.

Abbildung 11 illustriert die Wiederfindung (WF) von BaP in Feinstaub (PM<sub>2.5</sub>), der mit einem regulären Filtersammlersystem aus städtischer Luft bei O<sub>3</sub>-VMV bis zu 80 ppb gesammelt wurde (München, 2001/2002). Die dargestellten Wiederfindungsverhältnisse beziehen sich auf Filterproben, die parallel mit einem System gesammelt wurde, das Ozon und andere Photooxidantien mit einem Aktivkohledenuder aus dem Probenahmeluftstrom entfernt.<sup>[30]</sup> Abweichungen vom 100-%-Wert repräsentieren den Anteil an BaP, der durch Reaktion mit Ozon und anderen Photooxidantien aus der



**Abbildung 11.** Wiederfindung (WF) für BaP (●) und die Summe aller partikelgebundenen EPA-Prioritäts-PAK mit fünf oder sechs Ringen (PAK(5,6); △), aufgetragen gegen das Ozon-Volumenmischungsverhältnis bei der Filtersammlung von städtischem Aerosolpartikelmaterial: Messdaten und lineare Kurvenanpassung.<sup>[30]</sup>

beprobten Luft während der Probenahme abgebaut wird, d. h. den BaP-Verlust durch Probenahmeartefakte aufgrund von Reaktionen am Filter. Die BaP-Wiederfindung ist nahezu identisch mit der Wiederfindung der Summe aller partikelgebundenen EPA-Prioritäts-PAK mit fünf oder sechs aromatischen Ringen, PAK(5,6), und zeigt eine negative Linearkorrelation mit Ozon. Sie sinkt von 100 % bei niedrigem Ozongehalt auf ca. 50 % bei 80 ppb  $O_3$ , was ein charakteristisches Konzentrationsniveau für verschmutzte urbane Luft im Sommer ist. Ähnliche Korrelationen wurden auch in Experimenten gefunden, die an anderen Standorten und mit anderen Filtersammel- und Denudersystemen durchgeführt wurden.<sup>[30]</sup>

Die lineare Korrelation der PAK-Wiederfindung mit dem  $O_3$ -VMV lässt sich bezüglich der chemischen Reaktionskinetik auf die nahezu lineare Abhängigkeit der PAK-Abbaugeschwindigkeit von  $O_3$  bei niedrigen VMV-Werten zurückführen ( $VMV \ll$  Kehrwert der effektiven Adsorptionsgleichgewichtskonstante; Abbildung 10).<sup>[84, 109, 115, 138]</sup> Darüber hinaus zeigt sie, dass die PAK auf deponierten Partikeln durch Bedeckung mit nachfolgend gesammeltem Partikelmaterial an der Partikeloberfläche (Aufbau eines „Filterkuchens“) auf Zeitskalen ähnlich der Halbwertszeit der PAK vor weiterem Abbau effizient geschützt und abgeschirmt werden. Andernfalls sollte die PAK-Wiederfindung noch niedriger und die Abhängigkeit von der Ozonkonzentration weniger ausgeprägt sein.

In jedem Fall implizieren die von Schauer et al. (2003) beobachteten und in Abbildung 11 illustrierten Probenahmeartefakte, dass die realen Konzentrationen partikelgebundener PAK in städtischer Luft um bis zu 100 % höher sind als die Messwerte aus einfachen Filtersammelsystemen (ohne Aktivkohledenuder oder äquivalente Ausrüstung), wie sie in der Atmosphärenforschung und Luftqualitätsüberwachung bisher meist eingesetzt werden. Klarerweise sind auch andere OA-Komponenten mit ähnlicher oder höherer Reaktivität gegenüber atmosphärischen Oxidantien (z. B. Alkenen) anfällig für ähnliche oder sogar noch massivere Probenahmeartefakte, die für eine genaue und zuverlässige Bestimmung der Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften atmosphärischer Aerosole vermieden oder zumindest minimiert

und quantifiziert werden müssen. Diese und andere potenzielle Probenahme- und Analyseartefakte durch reaktive Transformation von Feinstaub sind nicht nur in der Atmosphären- und Klimaforschung zu berücksichtigen, sondern auch in der Luftqualitätskontrolle. Insbesondere die Kontrolle und Durchsetzung von Emissions- und Umweltgrenzwerten für OA-Komponenten, die eine Gefährdung für die menschliche Gesundheit darstellen (Abschnitt 4.2), erfordern die Entwicklung, sorgfältige Charakterisierung und Validierung sowie korrekte Anwendung robuster analytischer Techniken und Prozeduren.<sup>[78]</sup>

Was den atmosphärischen Aerosolkreislauf und damit verbundene Rückkopplungsschleifen betrifft (Abbildungen 1 und 3), so machen die chemische Alterung und der oxidative Abbau von organischen Verbindungen an der Oberfläche und im Inneren atmosphärischer Aerosolpartikel diese Partikel im Allgemeinen stärker hydrophil/hygroskopisch und verstärken ihre Fähigkeit, als Wolkenkondensationskerne zu wirken. Neben ihrem Beitrag zum wasserlöslichen Anteil der Partikelmasse können partiell oxidierte organische Verbindungen auch als oberflächenaktive Stoffe wirken und das hygroskopische Wachstum sowie die CCN- und IN-Aktivierung von Aerosolpartikeln beeinflussen (Abschnitt 3.2).

Die chemische Reaktivität kohlenstoffhaltiger Aerosolkomponenten spielt auch in technischen Anwendungen zur Kontrolle von Verbrennungsaerosolemissionen eine wichtige Rolle. Die Senkung der Emissionsgrenzen für Ruß- und sonstiges Diesellabgaspartikelmaterial (DPM) erfordert beispielsweise die Entwicklung und Implementierung effizienter Abgasnachbehandlungstechnologien wie Dieselpartikelfilter oder Partikelfallen mit offenen Depositionsstrukturen. Zum Betrieb dieser Systeme ist im Allgemeinen eine Regeneration durch Oxidation und Verflüchtigung der Rußablagerungen in den Filter- oder Katalysatorstrukturen nötig. Üblicherweise basiert die Regeneration auf diskontinuierlicher Oxidation durch  $O_2$  bei hohen Temperaturen ( $> 500^\circ C$ ) oder auf kontinuierlicher Oxidation durch  $NO_2$  bei moderaten Abgastemperaturen ( $200\text{--}500^\circ C$ ).<sup>[74, 135–137, 149]</sup> Die effiziente Optimierung von Design und Betriebsbedingungen solcher Abgasnachbehandlungssysteme erfordert eine umfassende Charakterisierung und das mechanistische Verständnis der beteiligten chemischen Reaktionen und Transportprozesse. Aktuelle Untersuchungen haben gezeigt, dass die Oxidation und Verflüchtigung von Dieselluß durch  $NO_2$  bei hohen Konzentrations- und Temperaturniveaus (bis zu 800 ppm  $NO_2$  und  $500^\circ C$ ) einem ähnlichen Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmechanismus folgt wie die Oxidation von BaP auf Ruß durch  $O_3$  bei Umgebungstemperatur und -konzentrationen (bis zu 1 ppm  $O_3$  und  $30^\circ C$ ).<sup>[115, 148, 149]</sup>

### 3.2. Restrukturierung, Phasenübergänge, hygroskopisches Wachstum und CCN/IN-Aktivierung von Aerosolpartikeln in Wechselwirkung mit Wasserdampf

Wasserdampfmoleküle in Wechselwirkung mit Aerosolpartikeln können an der Partikeloberfläche adsorbiert oder in das Partikelinnere absorbiert werden. Für Partikel, die aus wasserlöslichem Material bestehen, kann die Aufnahme von



Wasserdampf selbst bei geringen relativen Feuchten ( $RH < 100\%$ ; atmosphärischer Gasphasen-Wasserpartialdruck  $<$  Gleichgewichtswasserdampfdruck von reinem Flüssigwasser) zur Bildung wässriger Lösungstropfen und substanzieller Zunahme des Partikeldurchmessers führen (hygroskopisches Wachstum).<sup>[8]</sup>

Bei Wasserdampfübersättigung ( $RH > 100\%$ ) können Aerosolpartikel als Wolkenkondensationskerne für die Bildung flüssiger Wolkentropfen wirken. Für die Bildung von Wassertropfen aus einer homogenen Gasphase ohne Aerosolpartikel wären Übersättigungen bis zu mehreren hundert Prozent erforderlich (thermodynamische Barriere für die homogene Nukleation einer neuen Phase). In der Atmosphäre bleibt die Wasserdampfübersättigung gegenüber Flüssigwasser jedoch generell unter 10% und meist sogar unter 1%, da die vorhandenen Aerosolpartikel heterogene Nukleation, Kondensation und Wolkenbildung induzieren.<sup>[8]</sup> Bei niedrigen Temperaturen oder in großen Höhen bestehen Wolken aus einem Gemisch von Flüssigwassertropfen und Eiskristallen oder zur Gänze aus Eiskristallen. Die Bildung von Eiskristallen wird ebenfalls durch Aerosolpartikel induziert, und zwar durch Eiskerne (IN). Die Eiskernung in Wolken erfordert üblicherweise Temperaturen deutlich unter  $0^\circ\text{C}$ , was zu hohen Wasserdampfübersättigungen gegenüber Eis führen kann.<sup>[8, 150–155]</sup>

Die minimale Übersättigung, bei der Aerosolpartikel effektiv als CCN oder IN aktiviert werden können, wird als kritische Übersättigung bezeichnet. Sie ist durch die physikalische Struktur und chemische Zusammensetzung der Partikel bestimmt und sinkt generell mit zunehmender Partikelgröße. Bei unlöslichen CCN hängt die kritische Übersättigung von der Benetzbarkeit ab (Kontaktwinkel von Flüssigwasser an der Oberfläche) und bei teilweise oder vollständig löslichen CCN von Massenanteil, Hygroskopie und Oberflächenaktivität des wasserlöslichen Materials.<sup>[8, 53, 55, 156, 157]</sup>

Die Nukleation von Eiskristallen auf atmosphärischen Aerosolpartikeln kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Im Depositionsmodus wird Wasserdampf adsorbiert und an der Oberfläche der IN sofort zu Eis umgewandelt (Depositions- oder Sorptionskerne). Im Kondensationsgefriermodus wirken die Aerosolpartikel zunächst als CCN und induzieren die Bildung unterkühlter wässriger Tropfen, die nachfolgend gefrieren (Kondensationsgefrierkerne). Im Immersionsmodus werden die IN durch bereits vorhandene wässrige Tropfen aufgenommen und induzieren die Bildung von Eis bei weiterem Abkühlen (Immersionskerne). Im Kontaktmodus wird das Gefrieren unterkühlter Tropfen bei Kontakt mit der Oberfläche der IN ausgelöst (Kontaktkerne). Offensichtlich hängt die IN-Aktivität von Aerosolpartikeln primär von deren Oberflächenzusammensetzung und -struktur ab, aber Kondensations- und Immersionsgefrieren können auch durch wasserlösliche Komponenten aus dem Partikelinneren bestimmt werden.<sup>[8, 154, 158–164]</sup>

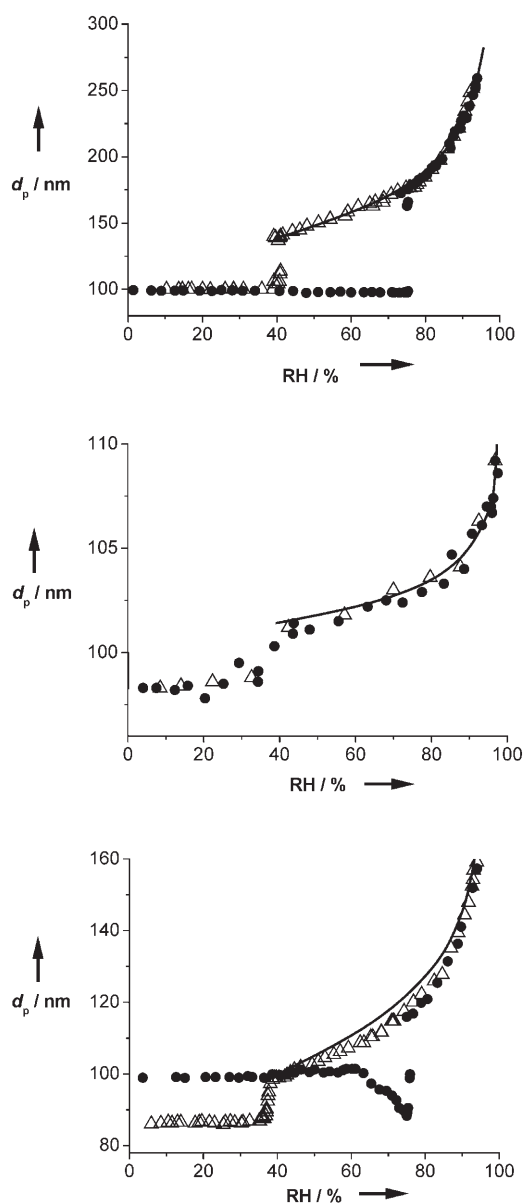
Die meisten wasserlöslichen Aerosolkomponenten sind hygroskopisch und absorbieren Wasser unter Bildung wässriger Lösungen bei  $RH < 100\%$ . Der Phasenübergang von trockenem Partikelmaterial in eine gesättigte wässrige Lösung wird als Deliquescenz bezeichnet und erfolgt bei

Überschreitung eines substanzspezifischen Schwellenwerts der relativen Feuchte (DRH). Der umgekehrte Phasenübergang wird als Effloreszenz bezeichnet und der zugehörige Schwellenwert der relativen Feuchte mit ERH. Das hygroskopische Wachstum und die CCN-Aktivierung wässriger Lösungstropfen kann durch die Köhler-Theorie beschrieben werden, die das Raoult'sche Gesetz oder alternative Formalismen zur Beschreibung der Aktivität von Wasser in wässrigen Lösungen mit der Kelvin-Gleichung für die Abhängigkeit des Dampfdrucks von Krümmung und Oberflächenspannung eines Flüssigkeitstropfens kombiniert.<sup>[8, 24, 53, 55, 156, 165–169]</sup>

Abbildung 12a zeigt ein typisches Beispiel für das hygroskopische Wachstum wasserlöslicher anorganischer Salze, die in atmosphärischen Aerosolen enthalten sind: die hygroskopische Wachstumskurve (Humidogramm) reiner NaCl-Partikel mit Trockenpartikeldurchmessern von etwa 100 nm. Die Messdaten stammen aus einem Experiment mit einem Hygroskopizitäts-Tandemdifferentialmobilitätsanalysator (H-TDMA) bei relativen Feuchten bis zu 95%. Bei Befeuchtung ( $RH$ -Zunahme) durchlaufen die kristallinen NaCl-Partikel einen Deliquescenzphasenübergang bei  $DRH \approx 75\%$ . Die Wasseraufnahme und die Abhängigkeit des Durchmessers des wässrigen Lösungstropfens von der relativen Feuchte stimmen gut mit Köhler-Theorierechnungen überein, die auf semi-empirischen Ionenwechselwirkungsparametrisierungen der Wasseraktivität beruhen und den Einfluss der Formänderung berücksichtigen (kubische Kristalle und sphärische Tropfen; Mobilitäts- und Massenäquivalentdurchmesser).<sup>[24]</sup> Der Hystereseseizweig, der bei Trocknung ( $RH$ -Abnahme) beobachtet wird, ist auf die Existenz von Lösungstropfen in einem metastabilen Zustand der NaCl-Übersättigung zurückzuführen ( $ERH < RH < DRH$ ). Der Effloreszenzphasenübergang, d.h. die Bildung von Salzkristallen und Verdampfung des Flüssigwasseranteils, erfolgt bei  $ERH \approx 40\%$ .

Abbildung 12b zeigt die hygroskopische Wachstumskurve von Aerosolpartikeln aus reinem Rinderserumalbumin (BSA) als Modellschubstanz für globuläre Proteine und ähnliche organische Makromoleküle. Das hygroskopische Wachstum ist viel weniger ausgeprägt als bei anorganischen Salzen, aber dennoch signifikant. Die Deliquescenz- und Effloreszenzphasenübergänge erfolgen bei  $DRH \approx ERH \approx 40\%$  (Umwandlung trockener Proteinpartikel in gesättigte wässrige Lösungstropfen oder gelartige Partikel und umgekehrt) ohne signifikante Abweichungen zwischen den Messergebnissen bei Befeuchtung und Trocknung (kein Hystereseeffekt). Die  $RH$ -Abhängigkeit des Durchmessers der deliqueszierten Partikel ist in guter Übereinstimmung mit Köhler-Theorierechnungen auf der Basis einer einfachen, vom osmotischen Druck abgeleiteten Parametrisierung der Wasseraktivität. Diese wurde unter der Annahme hergeleitet, dass sich die gelösten Proteine wie inerte feste Kugeln verhalten.<sup>[24]</sup>

Abbildung 12c zeigt die hygroskopische Wachstumskurve intern gemischter NaCl-BSA-Partikel (Massenverhältnis 1:1) mit Trockenpartikeldurchmessern von etwa 100 nm. Die gemischten Aerosolpartikel wurden völlig analog zu den reinen NaCl- und reinen BSA-Partikeln generiert (Vernebelung einer wässrigen Lösung). Bei Befeuchtung zeigen die Partikel



**Abbildung 12.** Hygroskopische Wachstumskurven für a) reine NaCl-Salzpartikel, b) reine BSA-Proteinpartikel und c) intern gemischte BSA-NaCl-Protein-Salz-Partikel: Datenpunkte aus H-TDMA-Experimenten mit Aerosolbefeuchtung (●) und Trocknung (△); Linien aus Köhler-Theorierechnungen mit Parametrisierungen der Wasseraktivität auf der Grundlage der Ionenwechselwirkungen von NaCl und des osmotischen Drucks von BSA.<sup>[24]</sup>

jedoch eine deutliche Abnahme des gemessenen (Mobilitätsäquivalent-)Durchmessers bei Annäherung der relativen Feuchte an den Deliqueszenzschwellenwert ( $DRH \approx 75\%$ ). Der beobachtete Minimaldurchmesser ist ca. 10 % kleiner als der Anfangsdurchmesser, was eine hohe anfängliche Porosität der Partikel (Hohlraumanteil der Umhüllenden  $\approx 30\%$ ) sowie starke Restrukturierung bei Befeuchtung anzeigt. Bei Trocknung liegt der Effloreszenzschwellenwert niedriger als bei reinem NaCl ( $ERH \approx 37\%$  vs.  $40\%$ ), was darauf hinweist, dass die Proteine die Bildung von Salzkristallen inhibieren und die Stabilität von übersättigten Salzlösungstropfen er-

höhen. Die nach der Effloreszenz beobachteten Partikeldurchmesser gleichen im Wesentlichen den vor der Deliqueszenz beobachteten Minimaldurchmessern. Das hygroskopische Wachstum der deliqueszierten Partikel (wässrigen Lösungstropfen) stimmt weitgehend mit Köhler-Theorierechnungen überein, die auf dem beobachteten Minimaldurchmesser anstelle des Anfangsdurchmessers und auf der Annahme einfacher Additivität der gelösten Stoffe beruhen (Linearkombination der Wasseraktivitätsparametrisierungen der Ionenwechselwirkungen von NaCl und des osmotischen Drucks von BSA).<sup>[24]</sup> Diese und komplementäre Mess- und Modellergebnisse sind zurückzuführen auf die Bildung poröser Agglomerate durch Ionen-Protein-Wechselwirkungen und elektrische Ladungseffekte einerseits und auf Kompaktierung der Agglomeratstruktur durch Kapillarkondensations- und Oberflächenspannungseffekte andererseits.

Je nach Ursprung und Konditionierung können Aerosolpartikel, die aus anorganischen Salzen und organischen (Makro-)Molekülen bestehen, komplexe und hochporöse Mikrostrukturen aufweisen, die durch elektrische Ladungseffekte und Wechselwirkung mit Wasserdampf beeinflusst werden. Proteine und andere oberflächenaktive Stoffe neigen dazu, sich an der Partikeloberfläche anzureichern und einen einhüllenden Film zu bilden, der den Zutritt von Wasserdampf zum Partikelkern inhibieren und das hygroskopische Wachstum, Phasenübergänge sowie CCN- und IN-Aktivierung kinetisch limitieren kann. Bildung und Effekte organischer Oberflächenfilme auf Seesalzpartikeln wurden kürzlich von O'Dowd et al. diskutiert.<sup>[170]</sup> Diese und andere Auswirkungen von (nichtlinearen) Wechselwirkungen zwischen organischen und anorganischen Aerosolkomponenten sind weiter aufzuklären und für konsistente Analysen von Messdaten aus Laborexperimenten und Feldmessungen sowie für zuverlässige Modellierungen atmosphärischer Aerosolprozesse zu berücksichtigen (Abbildungen 1 und 3).

Restrukturierung, hygroskopisches Wachstum, Phasenübergänge und CCN/IN-Aktivierung von Aerosolpartikeln bei Wechselwirkung mit Wasserdampf sind nicht nur für die Bildung von Wolken und Niederschlag wichtig (Anzahldichte und Größe von Wolkentropfen und Eisparkeln; zeitliche und räumliche Verteilung und Intensität von Niederschlag). Sie beeinflussen auch die chemische Reaktivität und Alterung atmosphärischer Partikel (Zugänglichkeit der Partikelkomponenten für reaktive Spurengase und Strahlung), ihre optischen Eigenschaften (Absorptions- und Streuquerschnitte) sowie ihre Gesundheitseffekte bei Inhalation in den menschlichen Atemtrakt (Depositionseffizienz und Bioverfügbarkeit). Daher werden Wasserwechselwirkungen von Partikeln komplexer chemischer Zusammensetzung im Rahmen der aktuellen Aerosol-, Atmosphären- und Klimaforschung intensiv untersucht. Bisher ist das Verständnis der Mechanismen und quantitativen Zusammenhänge jedoch noch sehr begrenzt, speziell im Hinblick auf kohlenstoffhaltige Komponenten.<sup>[3, 8, 19, 55, 56, 154, 169, 171–176]</sup>

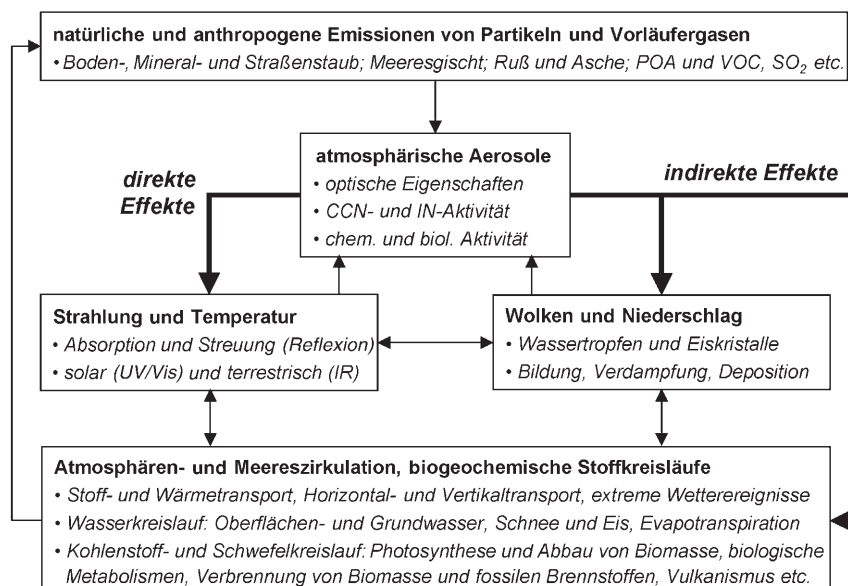
#### 4. Klima- und Gesundheitseffekte

Anthropogene Emissionen sind Hauptquellen atmosphärischer Aerosole. Speziell die Emissionen von Partikeln und gasförmigen Vorläufersubstanzen aus der Verbrennung von Biomasse und fossilen Brennstoffen haben seit vorindustrieller Zeit massiv zugenommen und tragen wesentlich zum Feinstaub in verschmutzter urbaner Luft, aber auch in der globalen Atmosphäre bei (kohlenstoffhaltige Komponenten, Sulfate etc.).<sup>[1, 2, 4, 9, 177–183]</sup> Zahlreiche Studien haben gezeigt, dass natürliche und anthropogene Aerosole starken Einfluss auf das Klima und die menschliche Gesundheit haben. Aufgrund des begrenzten Wissens über Aerosolquellen, -zusammensetzung, -eigenschaften und -prozesse sind wir jedoch von einem umfassenden Verständnis und einer vollständigen Quantifizierung der tatsächlichen Auswirkungen von Aerosolen auf Klima und Gesundheit noch weit entfernt. Einige der wichtigsten Aspekte und aktuellen Entwicklungen werden in den folgenden Abschnitten angesprochen.

##### 4.1. Direkte und indirekte Klimaeffekte durch Aerosol

Im Hinblick auf den Strahlungsantrieb des Klimasystems werden Aerosoleffekte generell als direkt oder indirekt klassifiziert. Als Strahlungsantrieb bezeichnet man Veränderungen der Energieflüsse von Solarstrahlung (maximale Intensität im sichtbaren Spektralbereich) und terrestrischer Strahlung (maximale Intensität im infraroten Spektralbereich) in der Atmosphäre, ausgelöst durch anthropogene oder natürliche Veränderungen der Atmosphärenzusammensetzung, Erdoberflächeneigenschaften oder Sonnenaktivität. Negative Antriebe wie die Streuung und Reflexion von Solarstrahlung an Aerosolen und Wolken führen tendenziell zu einer Kühlung der Erdoberfläche, wohingegen positive Antriebe wie die Absorption terrestrischer Strahlung durch Treibhausgase und Wolken tendenziell zu einer Erwärmung führen (Treibhauseffekt).<sup>[2]</sup> Abbildung 13 illustriert die Unterscheidung zwischen direkten und indirekten Aerosoleffekten und einige grundlegende Rückkopplungsschleifen im Klimasystem. Direkte Effekte folgen aus der Streuung und Absorption von Strahlung durch Aerosolpartikel, während indirekte Effekte aus ihrer CCN- und IN-Aktivität (Einfluss auf Wolken und Niederschlag) oder aus ihrer chemischen und biologischen Aktivität resultieren (Einfluss auf Aerosol- und Spurengasemissionen und -transformation).

Sowohl die für direkte Effekte relevanten optischen Eigenschaften (Streu- und Absorptionskoeffizient, Extinktionsquerschnitt und Einfachstreuabschneider etc.) als auch die für indirekte Effekte relevanten Eigenschaften von Aerosolen (chemische Reaktivität, CCN-, IN- und biologische Aktivität)



**Abbildung 13.** Direkte und indirekte Aerosoleffekte sowie Rückkopplungsschleifen im Klimasystem.

sind bestimmt durch Partikelgröße, Struktur und chemische Zusammensetzung. Daher werden sie durch die zuvor umrissenen atmosphärischen Prozesse stark beeinflusst (Koagulation, chemische Transformation, Wasserwechselwirkungen).

Die in Abbildung 13 illustrierten Klima-Rückkopplungsschleifen beinhalten Wechselwirkungen atmosphärischer Aerosole mit solarer und terrestrischer Strahlung, Wolken und Niederschlag, allgemeiner Zirkulation und Wasserkreislauf sowie natürlichen und anthropogenen Aerosol- und Spurengasquellen auf regionalen und globalen Skalen. Auf mikroskopischen und molekularen Skalen umfasst jede der in Abbildung 13 skizzierten Wechselwirkungen eine Vielzahl von physikalisch-chemischen Prozessen, die von der atmosphärischen Zusammensetzung und den meteorologischen Bedingungen abhängen und großteils nicht quantitativ charakterisiert sind. Daher sind die tatsächlichen Klimasystemantworten und Rückkopplungen auf natürliche und anthropogene Störungen wie industrielle und verkehrsbedingte Treibhausgas- und Aerosolemissionen, Vulkaneruptionen etc. höchst unsicher. In vielen Fällen ist sogar das Vorzeichen, d. h. die Richtung von Rückkopplungseffekten unbekannt, sodass nicht klar ist, ob eine Störung verstärkt oder gedämpft wird (positive oder negative Rückkopplung).

Beispielsweise können erhöhte Deposition und Aufnahme von Aerosolpartikeln und Spurengasen an Vegetation, Böden und Oberflächengewässern zu einer Zunahme oder zu einer Abnahme der Emissionen biogener POA- und SOA-Vorläufersubstanzen führen – je nach Wirksamkeit der Partikel und Gase als Dünger, Giftstoff oder reproduktives biologisches Material. So lassen die Zunahme des atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Gehalts und die globale Erwärmung eine Verstärkung der Photosynthese und Biomasseproduktion erwarten und damit eine Zunahme der Emission biogener VOC und der Bildung von SOA-Partikeln, die wiederum als CCN wirken, die Bewölkung verstärken und zu einem kühlenden

Effekt führen können (negative Rückkopplung).<sup>[54]</sup> Diesem negativen Rückkopplungsmechanismus könnten andererseits temperaturbedingter biologischer Stress und Eutrophierungseffekte entgegenwirken, die zu einer Abnahme von Photosynthese, VOC-Emissionen, SOA-Bildung und Bewölkung führen und dadurch die globale Erwärmung verstärken könnten (positive Rückkopplung). In jedem Fall sind Rückkopplungseffekte dieser Art und der Einfluss von SOA-Bildung auf CCN- und IN-Konzentrationen nicht nur durch VOC-Emissionen bestimmt, sondern auch durch die photochemische Transformation von VOC in SVOC oder LVOC/NVOC und deren Beitrag zum Wachstum bereits existierender Partikel oder zur Bildung neuer Partikel. Diese Prozesse wiederum hängen wie zuvor beschrieben stark von der atmosphärischen Zusammensetzung und den meteorologischen Bedingungen ab.

Eine Zunahme der Konzentration von CCN und IN in der Atmosphäre kann verschiedene Auswirkungen auf die Bildung und Eigenschaften von Flüssigwasser-, Eis- und Mischphasenwolken und Niederschlag haben. Dazu gehören der Wolkenalbedo- oder Twomey-Effekt (zahlreichere und kleinere Wolkenpartikel reflektieren mehr Solarstrahlung), der Wolkenlebensdauer-Effekt (kleinere Wolkenpartikel verringern die Niederschlagseffizienz), der thermodynamische Effekt (kleinere Wolkentropfen verzögern das Gefrieren) und der Vereisungseffekt (mehr IN erhöhen die Niederschlagseffizienz). Diese und weitere Auswirkungen der Wechselwirkungen zwischen Aerosolen, Wolken, Niederschlag und Strahlung beeinflussen regional und global die Strahlungsenergiebilanz und den Wasserkreislauf sowie die Temperatur, Dynamik und allgemeine Zirkulation der Atmosphäre und Ozeane.<sup>[2,184–187]</sup> Zudem können sie extreme Wetterereignisse verstärken (intensive Regen-, Hagel- und Gewitterstürme).<sup>[188]</sup> Eine Zusammenfassung und Abschätzung indirekter Aerosoleffekte, ihres Ausmaßes und ihrer klimatischen Auswirkungen bietet ein aktueller Übersichtsartikel von Lohmann und Feichter (2005).<sup>[3]</sup>

Insgesamt wird der gegenwärtige Aerosol-Strahlungsantrieb im Vergleich zu vorindustriellen Zeiten auf Werte um  $-1$  bis  $-2 \text{ W m}^{-2}$  geschätzt, die einem Treibhausgas-Strahlungsantrieb von etwa  $+2.4 \text{ W m}^{-2}$  gegenüberstehen.<sup>[2,3,187]</sup> Aufgrund des begrenzten Verständnisses der zugrundeliegenden physikalisch-chemischen Prozesse ist es jedoch nach wie vor unklar, ob Wolken durch positive oder negative Rückkopplung auf die Zunahme von  $\text{CO}_2$  und anderen Treibhausgasen reagieren. Die Unsicherheiten der Wechselwirkungen und Rückkopplungseffekte von Aerosolen, Wolken und Niederschlag gehören zu den Hauptgründen für die hohe Unsicherheit der Klimasensitivität und Modellvorhersagen der Zunahme der globalen mittleren Erdoberflächentemperatur über die nächsten hundert Jahre ( $1\text{--}6^\circ\text{C}$  oder mehr).<sup>[2,3,56,187]</sup>

#### 4.2. Gesundheitseffekte durch Aerosol und Luftqualität

Zahlreiche epidemiologische Studien zeigen, dass Feinstaub und verkehrsbedingte Luftverschmutzung mit negativen Gesundheitseffekten wie Herz-Kreislauf-, Atemwegs-

und Allergieerkrankungen und erhöhter Mortalität korreliert sind.<sup>[5,189–192]</sup> Toxikologische Untersuchungen in vivo und in vitro belegen eine beträchtliche Lungentoxizität von Modell- und realen Umweltaerosolpartikeln. Die biochemischen und molekularen Prozesse, die die toxikologischen Effekte wie oxidativen Stress und Entzündungsreaktionen verursachen, wurden jedoch noch nicht aufgeklärt. Zu den Parametern und Komponenten, die für die Gesundheitseffekte von Aerosolen möglicherweise relevant sind, gehören die spezifische Oberfläche, Übergangsmetalle und organische Verbindungen.<sup>[5,193–195]</sup> Einige der möglichen Mechanismen, durch die Aerosolpartikel und andere Luftschadstoffe die Gesundheit beeinträchtigen können, sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

**Tabelle 3:** Mögliche Mechanismen, durch die Aerosolpartikel und andere Luftschadstoffe negative Gesundheitseffekte verursachen können.<sup>[5]</sup>

Lungenentzündungen durch PM oder  $\text{O}_3$

freie Radikale und oxidativer Stress durch Übergangsmetalle oder organische Verbindungen (z. B. PAK)

kovalente Modifikation intrazellulärer Schlüsselproteine (z. B. Enzyme)

Entzündung und innate Immuneffekte durch biologische Verbindungen wie Endotoxine und Glucane

Stimulation der Aktivität von Nociorezeptoren und des autonomen Immunsystems, die die Herzschlagvariabilität und Atemwegsreaktivität regulieren

Adjuvantien-Effekte im Immunsystem (z. B. Verstärkung der Antwort auf gewöhnliche Umweltallergene durch DPM und Übergangsmetalle)

Prokoagulantien-Effekte durch ultrafeine Partikel in der systemischen Zirkulation

Unterdrückung normaler Abwehrmechanismen (z. B. der Funktionen von Alveolarmakrophagen)

Ultrafeine Partikel ( $d_p < 100 \text{ nm}$ ) stehen im Verdacht, besonders gesundheitsgefährlich zu sein, da sie klein genug sind, um die Membranen des Atmungssystems zu durchdringen und in den Blutkreislauf oder entlang den Geruchsnerven ins Gehirn zu gelangen.<sup>[196–198]</sup> Weder für ultrafeine noch für größere Aerosolpartikel ist jedoch klar, durch welche physikalischen und chemischen Eigenschaften ihre Gesundheitseffekte tatsächlich bestimmt werden (Partikelgröße, Struktur, Anzahl- und Massenkonzentration, Löslichkeit, chemische Zusammensetzung und einzelne Komponenten etc.).

Besonders wenig ist über die Zusammenhänge zwischen Allergieerkrankungen und Luftqualität bekannt. Nichtsdestoweniger zählt verkehrsbedingte Luftverschmutzung mit hohen Konzentrationsniveaus von Feinstaub, Stickoxiden und Ozon neben unnatürlicher Ernährung und übertriebener Hygiene zu den wahrscheinlichsten Ursachen für die starke Zunahme von Allergien in industrialisierten Ländern während der vergangenen Jahrzehnte.<sup>[5,199–201]</sup> Die prominenteste Gruppe luftgetragener Allergene sind Proteine, die bis zu 5 % der städtischen Aerosolpartikelmasse ausmachen können. Sie



sind nicht nur in groben biologischen Partikeln wie Pollenkörnern enthalten (Durchmesser  $> 10 \mu\text{m}$ ), sondern auch in der Feinstaubfraktion, was auf feine Fragmente von Pollen, Mikroorganismen oder Pflanzenbruchstücken zurückzuführen ist, sowie auf die Vermischung von in Regenwasser gelösten Proteinen mit feinen Boden- und Straßenstaubpartikeln.<sup>[98,101,202]</sup>

Ein molekularer Erklärungsansatz für die Förderung von Allergien durch verkehrsbedingte Luftverschmutzung wurde in den Studien von Franze et al. (2003, 2005) vorgeschlagen,<sup>[101,102]</sup> die zeigten, dass Proteine einschließlich des Birkenpollenallergens Bet v1 durch verschmutzte städtische Luft effizient nitriert werden. Die Nitrierungsreaktion konvertiert die natürliche aromatische Aminosäure Tyrosin in Nitrotyrosin und verläuft bei erhöhten  $\text{NO}_2$ - und  $\text{O}_3$ -Konzentrationen (Photo- bzw. Sommersmogbedingungen) besonders rasch. Höchstwahrscheinlich sind Nitratradikale ( $\text{NO}_3\cdot$ ) als reaktive Intermediate beteiligt. Aus der biomedizinischen und immunologischen Forschung ist bekannt, dass Protein-nitrierung bei Entzündungen von biologischem Gewebe auftritt und möglicherweise der Markierung fremdartiger Proteine und Steuerung des Immunsystems dient. Darüber hinaus wurde berichtet, dass Konjugate von Proteinen und Peptiden mit aromatischen Nitroverbindungen die Immuntoleranz umgehen und Immunantworten verstärken können, und dass posttranslationale Modifikationen die Allergenität von Proteinen generell zu erhöhen scheinen.<sup>[101]</sup> Daher liegt es nahe, dass die Inhalation von Aerosolen, die nitrierte Proteine oder Nitrierungsreagentien enthalten, Immunreaktionen auslösen, Allergien fördern und die Intensität von allergischen Erkrankungen und Atemwegsentzündungen verstärken kann. Diese Hypothese wird durch erste Ergebnisse laufender biochemischer Experimente mit nitrierten Proteinen gestützt.<sup>[203]</sup>

Mit neuentwickelten Enzym-Immunassays wurden nitrierte Proteine in städtischem Straßen- und Fensterstaub sowie in luftgetragenen Feinstaub detektiert, wobei Nitrierungsgrade bis zu 0.1 % bestimmt wurden. Bei Begasung von Birkenpollenextrakt mit stark verschmutzter Luft an einer städtischen Hauptverkehrskreuzung sowie mit synthetischen Gasgemischen, deren  $\text{NO}_2$ - und  $\text{O}_3$ -Gehalt charakteristisch für intensiven Sommersmog ist, stiegen die Nitrierungsgrade auf bis zu 20 %. Die experimentellen Resultate zeigen, dass Bet v1 leichter nitriert wird als andere Proteine, was eine Erklärung dafür sein könnte, weshalb es ein besonders starkes Allergen ist.<sup>[101]</sup> Sofern die laufenden biochemischen Experimente und weitere Studien bestätigen, dass Protein-nitrierung durch Stickoxide und Ozon tatsächlich eine wichtige Verbindung zwischen Luftverschmutzung, Allergien und Atemwegsentzündungen herstellt, könnte der Ausbreitung und Verstärkung dieser Krankheiten durch Verbesserung der Luftqualität bzw. Reduktion der Emissionsgrenzwerte für Stickoxide und andere relevante Schadstoffe begegnet werden. Darüber hinaus könnten eventuell Pharmazeutika gegen gesundheitsschädliche Wirkungen nitrierter Proteine entwickelt werden.

Eine effiziente Kontrolle der Luftqualität und damit verbundenen Gesundheitseffekte erfordert ein umfassendes Verständnis der Identität, Quellen, atmosphärischen Wech-

selwirkungen und Senken gesundheitsgefährlicher Schadstoffe. Ohne dieses Verständnis besteht die Gefahr, dass die Einführung neuer Gesetze, Regelungen und Techniken für den Umweltschutz wirkungslos bleibt oder aufgrund unerwünschter Nebeneffekte sogar mehr Schaden als Nutzen bringt.

Beispielsweise haben epidemiologische Belege für negative Gesundheitseffekte feiner und ultrafeiner Partikel zu einer Absenkung der gegenwärtigen und künftigen Emissionsgrenzwerte für Ruß und sonstiges DPM geführt.<sup>[137,198,204–206]</sup> Zur Erfüllung dieser Grenzwerte wurden verschiedene Partikelfilter oder Partikelfallen und Abgasnachbehandlungstechnologien entwickelt und werden nunmehr in Dieselfahrzeuge eingebaut. Je nach Design der Partikelfilter oder -fallen und katalytischen Konvertersysteme kann ihr Betrieb zu stark erhöhten  $\text{NO}_2$ -Emissionen führen.<sup>[148]</sup> Falls jedoch erhöhte  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen und die Nitrierung von Proteinen tatsächlich Allergien fördern, könnten solche Systeme zwar einerseits durch Rußpartikel verursachte Atemwegs- und Herz-Kreislauf-Erkrankungen reduzieren, aber andererseits allergische Erkrankungen verstärken. Darüber hinaus können erhöhte  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen und unvollständige Oxidation von Ruß in Abgasfiltersystemen auch zu erhöhten Emissionen von volatilen oder semivolatilen gesundheitsgefährdenden Aerosolkomponenten wie nitrierten PAK-Derivaten führen (Nitro-PAK).<sup>[61,78]</sup> Für eine wirksame Verringerung der negativen Gesundheitseffekte von Dieselmotorabgasen könnte daher anstelle einfacher Partikelfilter die Einführung fortgeschrittener Katalysatorsysteme erforderlich sein, die sowohl Partikel als auch gasförmige Schadstoffemissionen minimieren (Ruß, PAK und PAK-Derivate, Stickoxide etc.).

Jedenfalls ist es für eine umfassende Aufklärung der Gesundheitseffekte von Aerosolen erforderlich, die Gesamtheit der Partikel- und Gasphasenkomponenten sowie deren chemische Reaktivität und Alterung zu berücksichtigen.<sup>[78]</sup>

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Wissenschaftliche Untersuchungen und Berichte zu atmosphärischen Aerosolen reichen bis in das 18. Jahrhundert zurück, und seither wurde zunehmend klar, dass Aerosolpartikel von größter Bedeutung sind für Atmosphärenchemie und -physik, den Wasserkreislauf, das Klima und die menschliche Gesundheit.<sup>[207]</sup> Motiviert durch den globalen Wandel und die negativen Gesundheitseffekte verkehrsbedingter Luftverschmutzung wurden die Aerosolforschungsaktivitäten über die letzten beiden Jahrzehnte hinweg zunehmend intensiviert.

Diese Aktivitäten haben zu einem weitreichenden konzeptionellen Verständnis der Quellen, Zusammensetzung, Eigenschaften, Wechselwirkungen und Klimaeffekte atmosphärischer Aerosole geführt. Die für eine quantitative Beschreibung der zugrundeliegenden physikalisch-chemischen Prozesse erforderlichen Parameter sind jedoch im Allgemeinen noch um den Faktor zwei oder mehr unsicher, was für die meisten Effekte, an denen mehrere konkurrierende oder sequenzielle Prozesse beteiligt sind, Unsicherheiten im Bereich von Größenordnungen bedeutet.

In einigen Fällen wie der Partikelnukleation und reaktiven Gasaufnahme weisen selbst einzelne grundlegende Parameter Unsicherheiten von mehreren Größenordnungen auf. Daher sind Modellrechnungen zu den Auswirkungen atmosphärischer Aerosole auf das zukünftige Klima im Allgemeinen eher als Sensitivitätsstudien mit mehr oder weniger zuverlässigen qualitativen oder semi-quantitativen Resultaten und Implikationen anzusehen, denn als zuverlässige quantitative Vorhersagen. Speziell die Wechselwirkungen und Rückkopplungen zwischen Aerosolen und Wolken, dem Wasserkreislauf und der Biosphäre sind mit den derzeit verfügbaren Informationen schwer zu quantifizieren. Ungeachtet der raschen Zunahme numerischer Simulationskapazitäten kann sich diese Situation kaum ändern bevor die grundlegenden physikalisch-chemischen Prozesse und Eigenschaften atmosphärischer Aerosolpartikel bis zu einem Grad aufgeklärt werden, der in etwa dem aktuellen Wissensstand zur Gasphasenchemie der Atmosphäre entspricht (universell anwendbare und validierte Mechanismen, Geschwindigkeitskoeffizienten, Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen etc.).

Herausragende offene Fragen und Forschungsziele zur Aufklärung von Aerosoleffekten, die für Wissenschaft und Politik des globalen Wandels relevant sind, wurden in einigen aktuellen Monographien, Überblicks- und Forschungsartikeln umrissen.<sup>[2,3,54,79,80,84]</sup> Dazu gehört unter anderem die Quantifizierung, mechanistische Beschreibung und kinetische Charakterisierung folgender Prozesse: Bildung neuer Partikel und sekundärer organischer Aerosole; Emission von primären organischen Aerosolkomponenten und schwarzem oder elementarem Kohlenstoff; Alterung und Deposition von Aerosolpartikeln; Aktivierung von Wolkenkondensations- und Eiskernen. Bezüglich der chemischen Transformation, heterogenen und Multiphasenreaktionen und Gas-Partikel-Wechselwirkungen von Aerosolen und Wolken ist die Etablierung einer gemeinsamen Basis konsistenter, unzweideutiger und universell anwendbarer Terminologien, Modellformalismen sowie kinetischer und thermodynamischer Parameter eine der wichtigsten Voraussetzungen für effiziente weitere Untersuchungen und wissenschaftlichen Fortschritt.

Im Hinblick auf die Gesundheitseffekte atmosphärischer Aerosole ist nicht nur das quantitative, sondern auch das qualitative und konzeptionelle Verständnis sehr begrenzt. Epidemiologische und toxikologische Studien weisen auf schwerwiegende Gesundheitseffekte feiner und ultrafeiner Partikel sowie gasförmiger Luftschadstoffe hin, aber die kausalen Zusammenhänge und Mechanismen sind kaum bekannt.<sup>[5,192]</sup> Ihre Aufklärung ist jedoch zur Entwicklung effizienter Strategien zur Kontrolle der Luftqualität und Behandlung damit verbundener Erkrankungen erforderlich, um eine Minimierung negativer Gesundheitseffekte mit minimalen sozialen und ökonomischen Kosten zu ermöglichen.

Besonders wenig ist über die Zusammenhänge zwischen Allergierkrankungen und Luftverschmutzung sowie über die Wechselwirkungen natürlicher Aeroallergene und verkehrsbedingter Schadstoffe bekannt. Mehrere Studien belegten synergistische und verstärkende Effekte von Dieselruß, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> und allergenen Pollenproteinen, aber die für diese Effekte ausschlaggebenden spezifischen chemischen Reaktionen und molekularen Prozesse wurden noch nicht

eindeutig identifiziert. Aktuelle Untersuchungen weisen darauf hin, dass die Nitrierung allergener Proteine durch verschmutzte Luft eine wichtige Rolle spielen könnte. Nitrierte Proteine sind dafür bekannt, Immunreaktionen zu stimulieren, und sie könnten die Entstehung von Allergien fördern, allergische Reaktionen verstärken und entzündliche Prozesse beeinflussen, was durch die Ergebnisse laufender biochemischer Untersuchungen bestätigt wird.<sup>[101,203]</sup>

Für eine effiziente Aufklärung und Eindämmung negativer Gesundheitseffekte sollten die Erkenntnisse der atmosphärischen und biomedizinischen Aerosolforschung integriert werden, um plausible Hypothesen über potenziell gesundheitsgefährdende Aerosolkomponenten und Wechselwirkungen auf molekularer Ebene zu erlangen. Diese Hypothesen sind in geeigneten biochemischen und medizinischen Studien zu testen, um die wichtigsten Spezies und Mechanismen zu identifizieren und entsprechende Dosis-Wirkungs-Beziehungen zu etablieren. Letztlich sollte die Identifizierung und Charakterisierung gefährlicher Aerosolkomponenten und ihrer atmosphärischen Quellen und Senken (Emission, Transformation, Deposition) es ermöglichen, die Kontrolle von Luftqualität und die medizinische Behandlung von Aerosol-Gesundheitseffekten zu optimieren.

## Anhang

Liste der verwendeten Abkürzungen, Akronyme und Symbole

BaP	Benzo[a]pyren
BC	schwarzer Kohlenstoff (black carbon)
BSA	Rinderserumalbumin (bovine serum albumin)
CCN	Wolkenkondensationskern (cloud condensation nucleus)
CE	Kapillarelektrophorese (capillary electrophoresis)
CI	Chemische Ionisation
DMA	Differentialmobilitätsanalysator
$dN/d(\log d_p)$	Partikelanzahl-Größenverteilungs-Funktion
$d_p$	Partikeldurchmesser
DPM	Dieselabgaspartikelmaterial
DRH	Relative Feuchte der Deliquescenz (deliquescence relative humidity)
EC	elementarer Kohlenstoff (elemental carbon)
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ELPI	Elektrischer Niederdruckimpaktor (electrical low pressure impactor)
EPA	US-Umweltschutzagentur (environmental protection agency)
ERH	relative Feuchte der Effloreszenz (efflorescence relative humidity)
ESI	Elektrospray-Ionisation
H-TDMA	Hygroskopizitäts-Tandemdifferentialmobilitätsanalysator

HULIS	huminstoffartige Substanzen (humic-like substances)
IC	Ionenchromatographie
IN	Eiskern (ice nucleus)
$k_1$	Geschwindigkeitskoeffizient (pseudo-) erster Ordnung
KW	Kohlenwasserstoff
LDI	Laser-Desorptions-Ionisation
LVOC	geringflüchtige organische Verbindung (low-volatility organic compound)
MWSOC	makromolekularer wasserlöslicher organischer Kohlenstoff (macromolecular water-soluble organic carbon)
NVOC	nichtvolatile organische Verbindung (non-volatile organic compound)
OA	organisches Aerosol
OC	organischer Kohlenstoff (organic carbon)
OPM	organisches Partikelmaterial
PAK	polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff
PAK(5,6)	EPA-Prioritäts-PAK bestehend aus 5 oder 6 aromatischen Ringen
PM	Partikelmaterial
PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>1</sub> , PM <sub>10</sub>	Partikelmaterial von Partikeln mit aerodynamischen Durchmessern $\leq 2.5$ , 1 bzw. 10 $\mu\text{m}$
POA	primäres organisches Aerosol
PRA	Pöschl, Rudich und Ammann (2005)
QCM	Quartzkristallmikrowaage (quartz crystal microbalance)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RH	relative Feuchte (relative humidity)
SEC	Größenausschlusschromatographie (size exclusion chromatography)
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SMPS	Partikelmobilitätsspektrometer (scanning mobility particle sizer)
SOA	sekundäres organisches Aerosol
SPE	Festphasenextraktion (solid phase extraction)
SVOC	semi-volatile organische Verbindung (semi-volatile organic compound)
TC	Gesamtkohlenstoff (total carbon)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOM	Kegelelement-Schwingungswaage (tapered element oscillating microbalance)
VMV	Volumenmischungsverhältnis
VOC	volatile organische Verbindung (volatile organic compound)
WF	Wiederfindung
WSOC	wasserlöslicher organischer Kohlenstoff (water-soluble organic carbon)

Meinen Kollegen an der Technischen Universität München, Institut für Wasserchemie, und meinen Forschungspartnern möchte ich für persönliche und wissenschaftliche Zusammenarbeit, Diskussionen und gute Zeiten danken – insbesondere M. Ammann, S. Bhowmik, A. Duschl, T. Fehrenbach, T.

Franze, C. Huber, L. Krämer, R. Leube, T. Letzel, S. Mahler, A. Messerer, U. McKeon, E. Mikhailov, R. Niessner, D. Rothe, Y. Rudich, A. Sadezky, C. Schauer, M. Weller und A. Zerrath. Mein Dank für finanzielle Unterstützung geht an das Deutsche Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF, AFO2000 Nachwuchsgruppe CARBAERO), an die Bayerische Forschungsförderung (BFS, Projekt PM-Kat) und das Bayerische Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltangelegenheiten (BayStMLU, Projekt SCAVEX). Darüber hinaus danke ich meinen Mentoren, Partnern und Unterstützungsorganisationen früherer und anderer wissenschaftlicher Aktivitäten für Ermunterung, Einsichten und freudige Erfahrungen – speziell P. Crutzen, J. Jayne, D. Worsnop, M. Molina, T. Koop, K. Carslaw, R. Sander, B. Sturges, A. Richter, dem Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF), der Max-Planck-Gesellschaft (MPG) und der Europäischen Geowissenschaftlichen Union (EGU). J. Huth, B. Graham und G. Helas sei für Elektronenmikroskopaufnahmen herzlich gedankt. Meiner Familie danke ich für die Unterstützung und Teilhabe an meinen Interessen und Freuden.

Eingegangen am 30. März 2005

- [1] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, San Diego, **2000**.
- [2] J. T. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguera, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, C. A. Johnson, *Climate Change 2001: The Scientific Basis (Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change)*, Cambridge University Press, Cambridge, **2001**.
- [3] U. Lohmann, J. Feichter, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, 5, 715.
- [4] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Wiley, New York, **1998**.
- [5] J. A. Bernstein, N. Alexis, C. Barnes, I. L. Bernstein, A. Nel, D. Peden, D. Diaz-Sanchez, S. M. Tarlo, P. B. Williams, *J. Allergy Clin. Immunol.* **2004**, 114, 1116.
- [6] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, *Science* **1997**, 276, 1045.
- [7] W. C. Hinds, *Aerosol Technology*, Wiley, New York, **1999**.
- [8] H. R. Pruppacher, J. D. Klett, *Microphysics of Clouds and Precipitation*, Kluwer, Dordrecht, **1997**.
- [9] F. Raes, R. Van Dingenen, E. Vignati, J. Wilson, J. P. Putaud, J. H. Seinfeld, P. Adams, *Atmos. Environ.* **2000**, 34, 4215.
- [10] J. Williams, M. de Reus, R. Krejci, H. Fischer, J. Ström, *Atmos. Chem. Phys.* **2002**, 2, 133.
- [11] R. Van Dingenen, F. Raes, J.-P. Putaud, U. Baltensperger, A. Charron, M.-C. Facchini, S. Decesari, S. Fuzzi, R. Gehrig, H.-C. Hansson, R. M. Harrison, C. Hüglin, A. M. Jones, P. Laj, G. Lorbeer, W. Maenhaut, F. Palmgren, X. Querol, S. Rodriguez, J. Schneider, H. ten Brink, P. Tunved, K. Torseth, B. Wehner, E. Weingartner, A. Wiedensohler, P. Wahlin, *Atmos. Environ.* **2004**, 38, 2561.
- [12] R. Krejci, J. Ström, M. de Reus, J. Williams, H. Fischer, M. O. Andreae, H.-C. Hansson, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, 5, 1527.
- [13] J.-P. Putaud, F. Raes, R. Van Dingenen, E. Brüggemann, M.-C. Facchini, S. Decesari, S. Fuzzi, R. Gehrig, C. Hüglin, P. Laj, G. Lorbeer, W. Maenhaut, N. Mihalopoulos, K. Müller, X. Querol, S. Rodriguez, J. Schneider, G. Spindler, H. ten Brink, K. Torseth, A. Wiedensohler, *Atmos. Environ.* **2004**, 38, 2579.
- [14] A. Zerrath, R. Niessner, U. Pöschl, *J. Aerosol. Sci.* **2003**, 34, S649.



- [15] A. Zerrath, *Analytik von Cellulose und Glucose in atmosphärischen Aerosolproben und physikalische Aerosol-Charakterisierung mit einem elektrischen Niederdruckimpaktor*, Dissertation, Technische Universität München, **2005**.
- [16] E. Matta, M. C. Facchini, S. Decesari, M. Mircea, F. Cavalli, S. Fuzzi, J. P. Putaud, A. Dell'Acqua, *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, *3*, 623.
- [17] J. P. Putaud, R. Van Dingenen, A. Dell'Acqua, F. Raes, E. Matta, S. Decesari, M. C. Facchini, S. Fuzzi, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 889.
- [18] M. Ebert, S. Weinbruch, P. Hoffmann, H. M. Ortner, *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 6531.
- [19] A. Gelencser, *Carbonaceous Aerosol*, Springer, Dordrecht, **2004**.
- [20] P. H. McMurry, *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 1959.
- [21] R. Niessner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 466.
- [22] P. A. Baron, K. Willeke, *Aerosol Measurement*, Wiley, New York, **2001**.
- [23] J. Joutsensaari, P. Vaattovaara, M. Vesterinen, K. Hameri, A. Laaksonen, *Atmos. Chem. Phys.* **2001**, *1*, 51.
- [24] E. Mikhailov, S. Vlasenko, R. Niessner, U. Pöschl, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 323.
- [25] C. A. Noble, K. A. Prather, *Mass Spectrom. Rev.* **2000**, *19*, 248.
- [26] D. Y. H. Pui, R. C. Flagan, S. L. Kaufman, A. D. Maynard, J. F. de la Mora, S. V. Hering, J. L. Jimenez, K. A. Prather, A. S. Wexler, P. J. Ziemann, *J. Nanopart. Res.* **2004**, *6*, 314.
- [27] Y. Katrib, S. T. Martin, Y. Rudich, P. Davidovits, J. T. Jayne, D. R. Worsnop, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 275.
- [28] J. N. Smith, K. F. Moore, P. H. McMurry, F. L. Eisele, *Aerosol Sci. Technol.* **2004**, *38*, 100.
- [29] M. C. Jacobson, H. C. Hansson, K. J. Noone, R. J. Charlson, *Rev. Geophys.* **2000**, *38*, 267.
- [30] C. Schauer, R. Niessner, U. Pöschl, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 2861.
- [31] K. P. Hinz, R. Kaufmann, B. Spengler, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 2071.
- [32] H. J. Tobias, P. M. Kooiman, K. S. Docherty, P. J. Ziemann, *Aerosol Sci. Technol.* **2000**, *33*, 170.
- [33] J. Schneider, S. Borrmann, A. G. Wollny, M. Blasner, N. Mihalopoulos, K. Oikonomou, J. Sciare, A. Teller, Z. Levin, D. R. Worsnop, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 65.
- [34] J. T. Jayne, D. C. Leard, X. F. Zhang, P. Davidovits, K. A. Smith, C. E. Kolb, D. R. Worsnop, *Aerosol Sci. Technol.* **2000**, *33*, 49.
- [35] D. M. Murphy, D. S. Thomson, T. M. J. Mahoney, *Science* **1998**, *282*, 1664.
- [36] A. M. Middlebrook, D. M. Murphy, S. H. Lee, D. S. Thomson, K. A. Prather, R. J. Wenzel, D. Y. Liu, D. J. Phares, K. P. Rhoads, A. S. Wexler, M. V. Johnston, J. L. Jimenez, J. T. Jayne, D. R. Worsnop, I. Yourshaw, J. H. Seinfeld, R. C. Flagan, *J. Geophys. Res.* **2003**, *108*.
- [37] M. F. Sipin, S. A. Guazzotti, K. A. Prather, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 2929.
- [38] F. Drewnick, J. J. Schwab, J. T. Jayne, M. Canagaratna, D. R. Worsnop, K. L. Demerjian, *Aerosol Sci. Technol.* **2004**, *38*, 92.
- [39] F. Drewnick, J. T. Jayne, M. Canagaratna, D. R. Worsnop, K. L. Demerjian, *Aerosol Sci. Technol.* **2004**, *38*, 104.
- [40] Q. Zhang, M. R. Canagaratna, J. T. Jayne, D. R. Worsnop, J. L. Jimenez, *J. Geophys. Res.* **2005**, *110*.
- [41] A. L. van Wuijkhuise, M. A. Stowers, W. A. Kleefman, B. L. M. van Baar, C. E. Kientz, J. C. M. Marijnissen, *J. Aerosol Sci.* **2005**, *36*, 677.
- [42] D. P. Fergenson, M. E. Pitesky, H. J. Tobias, P. T. Steele, G. A. Czerwieniec, S. C. Russell, C. B. Lebrilla, J. M. Horn, K. R. Coffee, A. Srivastava, S. P. Pillai, M. T. P. Shih, H. L. Hall, A. J. Ramponi, J. T. Chang, R. G. Langlois, P. L. Estacio, R. T. Hadley, M. Frank, E. E. Gard, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 373.
- [43] J. Ho, *Anal. Chim. Acta* **2002**, *457*, 125.
- [44] C. S. Cox, C. M. Wathe, *Bioaerosols Handbook*, Lewis, Boca Raton, **1995**.
- [45] S. A. Grinshpun, J. M. Clark, *J. Aerosol Sci.* **2005**, *36*, 553.
- [46] P.-A. Maron, D. P. H. Lejon, E. Carvalho, K. Bizet, P. Lemancau, L. Ranjard, C. Mougél, *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 3687.
- [47] S. Matthias-Maser, R. Jaenicke, *Atmos. Res.* **1995**, *39*, 279.
- [48] S. Matthias-Maser, R. Jaenicke, *J. Aerosol Sci.* **1994**, *25*, 1605.
- [49] H. Bauer, A. Kasper-Giebl, M. Loflund, H. Giebl, R. Hitznerberger, F. Zibuschka, H. Puxbaum, *Atmos. Res.* **2002**, *64*, 109.
- [50] H. Bauer, A. Kasper-Giebl, F. Zibuschka, R. Hitznerberger, G. F. Kraus, H. Puxbaum, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 91.
- [51] H. Bauer, H. Giebl, R. Hitznerberger, A. Kasper-Giebl, G. Reischl, F. Zibuschka, H. Puxbaum, *J. Geophys. Res.* **2003**, *108*.
- [52] P. Amato, M. Menagera, M. Sancelmea, P. Laj, G. Mailhot, A.-M. Delorta, *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 4143–4153.
- [53] S. Henning, T. Rosenorn, B. D'Anna, A. A. Gola, B. Svenningsson, M. Bilde, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 575.
- [54] M. Kulmala, T. Suni, K. E. J. Lehtinen, M. Dal Maso, M. Boy, A. Reissell, U. Rannik, P. Aalto, P. Keronen, H. Hakola, J. B. Back, T. Hoffmann, T. Vesala, P. Hari, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 557.
- [55] R. Sorjamaa, B. Svenningsson, T. Raatikainen, S. Henning, M. Bilde, A. Laaksonen, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 2107.
- [56] M. Kanakidou, J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, I. Barnes, F. J. Dentener, M. C. Facchini, R. Van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C. J. Nielsen, E. Swietlicki, J. P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G. K. Moortgat, R. Winterhalter, C. E. L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E. G. Stephanou, J. Wilson, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 1053.
- [57] U. Pöschl, *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *375*, 30.
- [58] K. H. Homann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2572; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2435.
- [59] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, *Carbon* **2005**, *43*, 1731.
- [60] S. Szidat, T. M. Jenk, H. W. Gaggeler, H. A. Synal, R. Fisseha, U. Baltensperger, M. Kalberer, V. Samburova, L. Wacker, M. Saurer, M. Schwikowski, I. Hajdas, *Radiocarbon* **2004**, *46*, 475.
- [61] C. Schauer, R. Niessner, U. Pöschl, *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *378*, 725.
- [62] T. Franze, *Analyse und Reaktivität von Proteinen in atmosphärischen Aerosolen und Entwicklung neuer Immunoassays zur Messung von Nitroproteinen*, Dissertation, Technische Universität München, **2004**.
- [63] J. Hendricks, B. Kärcher, A. Doppelheuer, J. Feichter, U. Lohmann, D. Baumgardner, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 2521.
- [64] A. Kirkevåg, T. Iversen, A. Dahlback, *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 2621.
- [65] M. Z. Jacobson, *J. Geophys. Res.* **2002**, *107*, 4410.
- [66] H. Schmid, L. Laskus, H. J. Abraham, U. Baltensperger, V. Lavanchy, M. Bizjak, P. Burba, H. Cachier, D. Crow, J. Chow, T. Gnauk, A. Even, H. M. ten Brink, K. P. Giesen, R. Hitznerberger, E. Hügl, W. Maenhaut, C. Pio, A. Carvalho, J. P. Putaud, D. Toom-Sauntry, H. Puxbaum, *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 2111.
- [67] R. Hitznerberger, S. G. Jennings, S. M. Larson, A. Dillner, H. Cachier, Z. Galambos, A. Rouc, T. G. Spain, *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 2823.
- [68] K. Wittmaack, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 1905.
- [69] A. Petzold, H. Schloesser, P. J. Sheridan, W. P. Arnott, J. A. Ogren, A. Virkkula, *Aerosol Sci. Technol.* **2005**, *39*, 40.
- [70] V. M. H. Lavanchy, H. W. Gaggeler, S. Nyeki, U. Baltensperger, *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 2759.
- [71] H. Saathoff, K. H. Naumann, M. Schnaiter, W. Schock, E. Weingartner, U. Baltensperger, L. Kramer, Z. Bozoki, U. Pöschl, R. Niessner, U. Schurath, *J. Aerosol Sci.* **2003**, *34*, 1399.





- [72] W. P. Arnott, H. Moosmüller, C. F. Rogers, T. F. Jin, R. Bruch, *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 2845.
- [73] P. J. Sheridan, W. P. Arnott, J. A. Ogren, E. Andrews, D. B. Atkinson, D. S. Covert, H. Moosmüller, A. Petzold, B. Schmid, A. W. Strawa, R. Varma, A. Virkkula, *Aerosol Sci. Technol.* **2005**, *39*, 1.
- [74] D. S. Su, R. E. Jentoft, J. O. Müller, D. Rothe, E. Jacob, C. D. Simpson, Z. Tomovic, K. Müllen, A. Messerer, U. Pöschl, R. Niessner, R. Schlögl, *Catal. Today* **2004**, *90*, 127.
- [75] S. Mertes, B. Dippel, A. Schwarzenböck, *J. Aerosol Sci.* **2004**, *35*, 347.
- [76] A. Stratmann, G. Schweiger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [77] L. M. Russell, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 2982.
- [78] U. Pöschl, *J. Aerosol Med.* **2002**, *15*, 203.
- [79] M. Kulmala, L. Laakso, K. E. J. Lehtinen, I. Riipinen, M. Dal Maso, T. Anttila, V. M. Kerminen, U. Horrak, M. Vana, H. Tammet, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 2553.
- [80] M. Kulmala, H. Vehkamäki, T. Petajä, M. Dal Maso, A. Lauri, V. M. Kerminen, W. Birmili, P. H. McMurry, *J. Aerosol Sci.* **2004**, *35*, 143.
- [81] T. Anttila, V. M. Kerminen, M. Kulmala, A. Laaksonen, C. D. O'Dowd, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 1071.
- [82] R. Y. Zhang, I. Suh, J. Zhao, D. Zhang, E. C. Fortner, X. X. Tie, L. T. Molina, M. J. Molina, *Science* **2004**, *304*, 1487.
- [83] L. Laakso, T. Anttila, K. E. J. Lehtinen, P. P. Aalto, M. Kulmala, U. Horrak, J. Paatero, M. Hanke, F. Arnold, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 2353.
- [84] U. Pöschl, Y. Rudich, M. Ammann, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2005**, *5*, 2111, zit. Lit.
- [85] M. P. Tolocka, M. Jang, J. M. Ginter, F. J. Cox, R. M. Kamens, M. V. Johnston, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 1428.
- [86] M. S. Jang, N. M. Czoschke, S. Lee, R. M. Kamens, *Science* **2002**, *298*, 814.
- [87] M. Kalberer, D. Paulsen, M. Sax, M. Steinbacher, J. Dommen, A. S. H. Prevot, R. Fisseha, E. Weingartner, V. Frankevich, R. Zenobi, U. Baltensperger, *Science* **2004**, *303*, 1659.
- [88] A. Limbeck, M. Kulmala, H. Puxbaum, *Geophys. Res. Lett.* **2003**, *30*, 1996.
- [89] M. E. Jenkin, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 1741.
- [90] K. Tsigaridis, M. Kanakidou, *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, *3*, 1849.
- [91] C. Marcolli, B. P. Luo, T. Peter, F. G. Wienhold, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 2593.
- [92] A. H. Falkovich, E. R. Graber, G. Schkolnik, Y. Rudich, W. Maenhaut, P. Artaxo, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 781.
- [93] B. Graham, O. L. Mayol-Bracero, P. Guyon, G. C. Roberts, S. Decesari, M. C. Facchini, P. Artaxo, W. Maenhaut, P. Koll, M. O. Andreae, *J. Geophys. Res.* **2002**, *107*.
- [94] O. L. Mayol-Bracero, P. Guyon, B. Graham, G. Roberts, M. O. Andreae, S. Decesari, M. C. Facchini, S. Fuzzi, P. Artaxo, *J. Geophys. Res.* **2002**, *107*.
- [95] J. F. Hamilton, P. J. Webb, A. C. Lewis, J. R. Hopkins, S. Smith, P. Davy, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 1279.
- [96] M. Claeys, B. Graham, G. Vas, W. Wang, R. Vermeylen, V. Pashynska, J. Cafmeyer, P. Guyon, M. O. Andreae, P. Artaxo, W. Maenhaut, *Science* **2004**, *303*, 1173.
- [97] S. Zappoli, A. Andracchio, S. Fuzzi, M. C. Facchini, A. Gelencser, G. Kiss, Z. Krivacsy, A. Molnar, E. Meszaros, H. C. Hansson, K. Rosman, Y. Zebuhr, *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 2733.
- [98] Q. Zhang, C. Anastasio, *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 2247.
- [99] H. Puxbaum, M. Tenze-Kunit, *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 3693.
- [100] N. Havers, P. Burba, J. Lambert, D. Klockow, *J. Atmos. Chem.* **1998**, *29*, 45.
- [101] T. Franze, M. G. Weller, R. Niessner, U. Pöschl, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 1673.
- [102] T. Franze, M. G. Weller, R. Niessner, U. Pöschl, *Analyst* **2003**, *128*, 824.
- [103] T. Franze, M. G. Weller, R. Niessner, U. Pöschl, *Analyst* **2004**, *129*, 589.
- [104] W. Walcher, T. Franze, M. G. Weller, U. Pöschl, C. G. Huber, *J. Proteome Res.* **2003**, *2*, 534.
- [105] G. Schkolnik, A. H. Falkovich, Y. Rudich, W. Maenhaut, P. Artaxo, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 2744.
- [106] S. F. Maria, L. M. Russell, M. K. Gilles, S. C. B. Myneni, *Science* **2004**, *306*, 1921.
- [107] M. R. Alfarra, H. Coe, J. D. Allan, K. N. Bower, H. Boudries, M. R. Canagaratna, J. L. Jimenez, J. T. Jayne, A. A. Garforth, S. M. Li, D. R. Worsnop, *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 5745.
- [108] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, J. A. Kerr, M. J. Rossi, J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1997**, *26*, 1329.
- [109] M. Ammann, U. Pöschl, Y. Rudich, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 351.
- [110] J. T. Jayne, U. Pöschl, Y. M. Chen, D. Dai, L. T. Molina, D. R. Worsnop, C. E. Kolb, M. J. Molina, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 10000.
- [111] U. Pöschl, M. Canagaratna, J. T. Jayne, L. T. Molina, D. R. Worsnop, C. E. Kolb, M. J. Molina, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10082.
- [112] A. R. Ravishankara, *Science* **1997**, *276*, 1058.
- [113] J. P. Reid, R. M. Sayer, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 70.
- [114] Y. Rudich, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 5097.
- [115] U. Pöschl, T. Letzel, C. Schauer, R. Niessner, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4029.
- [116] R. Sander, *Surv. Geophys.* **1999**, *20*, 1.
- [117] S. P. Sander, B. J. Finlayson-Pitts, R. R. Friedl, D. M. Golden, R. E. Huie, C. E. Kolb, M. J. Kurylo, M. J. Molina, G. K. Moortgat, V. L. Orkin, A. R. Ravishankara, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation number 14, Vol. JPL Publication 02-25*, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, **2002**.
- [118] A. E. Waibel, T. Peter, K. S. Carslaw, H. Oelhaf, G. Wetzell, P. J. Crutzen, U. Pöschl, A. Tsias, E. Reimer, H. Fischer, *Science* **1999**, *283*, 2064.
- [119] D. J. Stewart, P. T. Griffiths, R. A. Cox, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 1381.
- [120] J. Austin, D. Shindell, S. R. Beagley, C. Bruhl, M. Dameris, E. Manzini, T. Nagashima, P. Newman, S. Pawson, G. Pitari, E. Rozanov, C. Schnadt, T. G. Shepherd, *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, *3*, 1.
- [121] S. K. Meilinger, B. Kärcher, T. Peter, *Atmos. Chem. Phys.* **2002**, *2*, 307.
- [122] S. K. Meilinger, B. Kärcher, T. Peter, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 533.
- [123] M. O. Andreae, P. J. Crutzen, *Science* **1997**, *276*, 1052.
- [124] R. Sander, W. C. Keene, A. A. P. Pszenny, R. Arimoto, G. P. Ayers, E. Baboukas, J. M. Caine, P. J. Crutzen, R. A. Duce, G. Honninger, B. J. Huebert, W. Maenhaut, N. Mihalopoulos, V. C. Turekian, R. Van Dingenen, *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, *3*, 1301.
- [125] A. A. P. Pszenny, J. Moldanov, W. C. Keene, R. Sander, J. R. Maben, M. Martinez, P. J. Crutzen, D. Perner, R. G. Prinn, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 147.
- [126] R. C. Sullivan, T. Thornberry, J. P. D. Abbatt, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 1301.
- [127] S. Tilmes, R. Müller, J. U. Grooss, J. M. Russell, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 2181.
- [128] J.-U. Groß, G. Günther, R. Müller, P. Konopka, S. Bausch, H. Schlager, C. Voigt, C. M. Volk, G. C. Toon, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 1437.
- [129] K. Broekhuizen, P. P. Kumar, J. P. D. Abbatt, *Geophys. Res. Lett.* **2004**, *31*, 1107.
- [130] A. Asad, B. T. Mmerek, D. J. Donaldson, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 2083.

- [131] A. Gelencser, A. Hoffer, G. Kiss, E. Tombacz, R. Kurdi, L. Bencze, *J. Atmos. Chem.* **2003**, *45*, 25.
- [132] P. P. Kumar, K. Broekhuizen, J. P. D. Abbatt, *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, *3*, 509.
- [133] T. Moise, Y. Rudich, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6469.
- [134] N. O. A. Kwamena, J. A. Thornton, J. P. D. Abbatt, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 11626.
- [135] A. Messerer, R. Niessner, U. Pöschl, *J. Aerosol Sci.* **2003**, *34*, 1009.
- [136] A. Messerer, H. J. Schmid, C. Knab, U. Pöschl, R. Niessner, *Chem. Ing. Tech.* **2004**, *76*, 1092.
- [137] A. Messerer, D. Rothe, U. Pöschl, R. Niessner, *Top. Catal.* **2004**, *30–31*, 247.
- [138] M. Ammann, U. Pöschl, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2005**, *5*, 2193.
- [139] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, J. Troe, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 1461.
- [140] M. E. Jenkin, S. M. Saunders, V. Wagner, M. J. Pilling, *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, *3*, 181.
- [141] S. M. Saunders, M. E. Jenkin, R. G. Derwent, M. J. Pilling, *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, *3*, 161.
- [142] U. Pöschl, R. von Kuhlmann, N. Poisson, P. J. Crutzen, *J. Atmos. Chem.* **2000**, *37*, 29.
- [143] R. von Kuhlmann, M. G. Lawrence, U. Pöschl, P. J. Crutzen, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 1.
- [144] B. Ervens, C. George, J. E. Williams, G. V. Buxton, G. A. Salmon, M. Bydder, F. Wilkinson, F. Dentener, P. Mirabel, R. Wolke, H. Herrmann, *J. Geophys. Res.* **2003**, *108*.
- [145] R. Sander, A. Kerkweg, P. Jockel, J. Lelieveld, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 445.
- [146] M. J. Molina, A. V. Ivanov, S. Trakhtenberg, L. T. Molina, *Geophys. Res. Lett.* **2004**, *31*.
- [147] Y. Katrib, S. T. Martin, H. M. Hung, Y. Rudich, H. Z. Zhang, J. G. Slowik, P. Davidovits, J. T. Jayne, D. R. Worsnop, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6686.
- [148] A. Messerer, R. Niessner, U. Pöschl, *Carbon* **2005**, DOI: 10.1016/j.carbon.2005.07.017.
- [149] A. Messerer, D. Rothe, R. Niessner, U. Pöschl, *Chem. Ing. Tech.* **2005**, *77*, 881.
- [150] P. Spichtinger, K. Gierens, H. G. J. Smit, J. Ovarlez, J. F. Gayet, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 639.
- [151] P. Spichtinger, K. Gierens, H. Wernli, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 973.
- [152] P. Spichtinger, K. Gierens, A. Dornbrack, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 1243.
- [153] E. J. Jensen, J. B. Smith, L. Pfister, J. V. Pittman, E. M. Weinstock, D. S. Sayres, R. L. Herman, R. F. Troy, K. Rosenlof, T. L. Thompson, A. M. Fridlind, P. K. Hudson, D. J. Cziczo, A. J. Heymsfield, C. Schmitt, J. C. Wilson, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 851.
- [154] B. Kärcher, T. Koop, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 703.
- [155] K. Gierens, *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, *3*, 437.
- [156] B. Svenningsson, J. Rissler, E. Swietlicki, M. Mircea, M. Bilde, M. C. Facchini, S. Decesari, S. Fuzzi, J. Zhou, J. Mønster, T. Rosenørn, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2005**, *5*, 2833.
- [157] A. M. L. Ekman, C. Wang, J. Wilson, J. Ström, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 773.
- [158] T. J. Fortin, K. Drdla, L. T. Iraci, M. A. Tolbert, *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, *3*, 987.
- [159] C. M. Archuleta, P. J. DeMott, S. M. Kreidenweis, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2005**, *5*, 3391.
- [160] C. H. Twohy, M. R. Poellot, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2005**, *5*, 3723.
- [161] M. Seifert, J. Ström, R. Krejci, A. Minikin, A. Petzold, J. F. Gayet, U. Schumann, J. Ovarlez, *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, *3*, 1037.
- [162] J. Ström, M. Seifert, B. Kärcher, J. Ovarlez, A. Minikin, J. F. Gayet, R. Krejci, A. Petzold, F. Auriol, W. Haag, R. Busen, U. Schumann, H. C. Hansson, *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, *3*, 1807.
- [163] M. Seifert, J. Ström, R. Krejci, A. Minikin, A. Petzold, J. F. Gayet, H. Schlager, H. Ziereis, U. Schumann, J. Ovarlez, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 1343.
- [164] M. Seifert, J. Ström, R. Krejci, A. Minikin, A. Petzold, J. F. Gayet, H. Schlager, H. Ziereis, U. Schumann, J. Ovarlez, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 293.
- [165] S. M. Kreidenweis, K. Koehler, P. J. DeMott, A. J. Prenni, C. Carrico, B. Ervens, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 1357.
- [166] D. O. Topping, G. B. McFiggans, H. Coe, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 1205.
- [167] D. O. Topping, G. B. McFiggans, H. Coe, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 1223.
- [168] C. Marcolli, T. Peter, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 1545.
- [169] T. Raatikainen, A. Laaksonen, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2005**, *5*, 3641.
- [170] C. D. O'Dowd, M. C. Facchini, F. Cavalli, D. Ceburnis, M. Mircea, S. Decesari, S. Fuzzi, Y. J. Yoon, J. P. Putaud, *Nature* **2004**, *431*, 676.
- [171] S. T. Martin, H. M. Hung, R. J. Park, D. J. Jacob, R. J. D. Spurr, K. V. Chance, M. Chin, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 183.
- [172] M. Gysel, E. Weingartner, S. Nyeki, D. Paulsen, U. Baltensperger, I. Galambos, G. Kiss, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 35.
- [173] D. V. Spracklen, K. J. Pringle, K. S. Carslaw, M. P. Chipperfield, G. W. Mann, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2005**, *5*, 179.
- [174] D. V. Spracklen, K. J. Pringle, K. S. Carslaw, M. P. Chipperfield, G. W. Mann, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2005**, *5*, 3437.
- [175] C. E. L. Myhre, C. J. Nielsen, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 1759.
- [176] A. Maßling, A. Wiedensohler, B. Busch, C. Neusüß, P. Quinn, T. Bates, D. Covert, *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, *3*, 1377.
- [177] J. S. Reid, R. Koppmann, T. F. Eck, D. P. Eleuterio, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 799.
- [178] J. S. Reid, T. F. Eck, S. A. Christopher, R. Koppmann, O. Dubovik, D. P. Eleuterio, B. N. Holben, E. A. Reid, J. Zhang, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 827.
- [179] C. Michel, C. Lioussé, J. M. Gregoire, K. Tansey, G. R. Carmichael, J. H. Woo, *J. Geophys. Res.* **2005**, *110*.
- [180] F. Cousin, C. Lioussé, H. Cachier, B. Bessagnet, B. Guillaume, R. Rosset, *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 1539.
- [181] M. Z. Jacobson, *J. Geophys. Res.* **2004**, *109*.
- [182] D. G. Streets, T. C. Bond, T. Lee, C. Jang, *J. Geophys. Res.* **2004**, *109*.
- [183] T. C. Bond, D. G. Streets, K. F. Yarber, S. M. Nelson, J. H. Woo, Z. Klimont, *J. Geophys. Res.* **2004**, *109*.
- [184] Y. Rudich, O. Khersonsky, D. Rosenfeld, *Geophys. Res. Lett.* **2002**, *29*.
- [185] D. Rosenfeld, R. Lahav, A. Khain, M. Pinsky, *Science* **2002**, *297*, 1667.
- [186] V. Ramanathan, P. J. Crutzen, J. T. Kiehl, D. Rosenfeld, *Science* **2001**, *294*, 2119.
- [187] M. O. Andreae, C. D. Jones, P. M. Cox, *Nature* **2005**, *435*, 1187.
- [188] M. O. Andreae, D. Rosenfeld, P. Artaxo, A. A. Costa, G. P. Frank, K. M. Longo, M. A. F. Silva-Dias, *Science* **2004**, *303*, 1337.
- [189] W. J. Gauderman, E. Avol, F. Gilliland, H. Vora, D. Thomas, K. Berhane, R. McConnell, N. Kuenzli, F. Lurmann, E. Rappaport, H. Margolis, D. Bates, J. Peters, *N. Engl. J. Med.* **2004**, *351*, 1057.
- [190] K. Katsouyanni, G. Touloumi, E. Samoli, A. Gryparis, A. Le Tertre, Y. Monopoli, G. Rossi, D. Zmirou, F. Ballester, A. Boumghar, H. R. Anderson, B. Wojtyniak, A. Paldy, R. Braunstein, J. Pekkanen, C. Schindler, J. Schwartz, *Epidemiology* **2001**, *12*, 521.
- [191] C. A. Pope, R. T. Burnett, G. D. Thurston, M. J. Thun, E. E. Calle, D. Krewski, J. J. Godleski, *Circulation* **2004**, *109*, 71.

- [192] J. Samet, R. Wassel, K. J. Holmes, E. Abt, K. Bakshi, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 209A.
- [193] H. Bömmel, M. Haake, P. Luft, J. Horejs-Hoeck, H. Hein, J. Bartels, C. Schauer, U. Pöschl, M. Kracht, A. Duschl, *Int. Immunopharmacol.* **2003**, 3, 1371.
- [194] K. Donaldson, V. Stone, P. J. A. Borm, L. A. Jimenez, P. S. Gilmour, R. P. F. Schins, A. M. Knaapen, I. Rahman, S. P. Faux, D. M. Brown, W. MacNee, *Free Radical Biol. Med.* **2003**, 34, 1369.
- [195] R. P. F. Schins, J. H. Lightbody, P. J. A. Borm, T. M. Shi, K. Donaldson, V. Stone, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2004**, 195, 1.
- [196] G. Oberdörster, Z. Sharp, V. Atudorei, A. Elder, R. Gelein, W. Kreyling, C. Cox, *Inhalation Toxicol.* **2004**, 16, 437.
- [197] A. Nemmar, P. H. M. Hoet, B. Vanquickenborne, D. Dinsdale, M. Thomeer, M. F. Hoylaerts, H. Vanbilloen, L. Mortelmans, B. Nemery, *Circulation* **2002**, 105, 411.
- [198] G. Oberdörster, E. Oberdörster, J. Oberdörster, *Environ. Health Perspect.* **2005**, 113, 823.
- [199] B. Brunekreef, J. Sunyer, *Eur. Respir. J.* **2003**, 21, 913.
- [200] J. Ring, U. Krämer, T. Schäfer, H. Behrendt, *Curr. Opin. Immunol.* **2001**, 13, 701.
- [201] J. Ring, B. Eberlein-Koenig, H. Behrendt, *Ann. Allergy Asthma Immunol.* **2001**, 87, 2.
- [202] A. G. Miguel, G. R. Cass, M. M. Glovsky, J. Weiss, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 4159.
- [203] Y. K. Gruijthuisen, I. Grieshuber, U. Tischler, T. Fehrenbach, M. G. Weller, U. Pöschl, A. Duschl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [204] A. Ibal-Mulli, H. E. Wichmann, W. Kreyling, A. Peters, *J. Aerosol Med.* **2002**, 15, 189.
- [205] A. Peters, H. E. Wichmann, T. Tuch, J. Heinrich, J. Heyder, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* **1997**, 155, 1376.
- [206] D. Rothe, F. I. Zuther, E. Jacob, A. Messerer, U. Pöschl, R. Niessner, C. Knab, M. Mangold, C. Mangold, *SAE Tech. Pap. Ser.* **2004**, 2004.
- [207] O. Preining, J. E. Davis, *History of Aerosol Science*, Österreichische Akademie der Wissenschaften, Wien, **2000**.

# Quality counts...

The best of chemistry every week

**Wiley-VCH**  
P.O. Box 10 11 61  
69451 Weinheim  
Germany  
Phone +49 (0) 6201-606-400  
Fax +49 (0) 6201-606-184  
e-mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)  
[www.angewandte.org](http://www.angewandte.org)

Angewandte Chemie International Edition is a journal of the GDCh, the German Chemical Society

**GDCh**

**WILEY-VCH**