

Geo- und Klimaforschung
Mikrobiologie/Ökologie

Kleine Partikel mit großer Wirkung auf Klima und Gesundheit

Pöschl, Ulrich, E-Mail: poeschl@mpch-mainz.mpg.de

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

Abteilung - Biogeochemie

Zusammenfassung

Aerosole sind von zentraler Bedeutung für Chemie und Physik der Atmosphäre, die Biosphäre sowie Klima und Gesundheit. Die luftgetragenen Partikel beeinflussen die Energiebilanz der Erde, Wasser- und Spurengaskreisläufe, sowie die Fortpflanzung und Erkrankungen biologischer Organismen. Aktuelle Untersuchungen dienen der Aufklärung relevanter Eigenschaften und Wirkungsmechanismen, speziell für biogene Komponenten.

Abstract

Aerosols are of central importance for atmospheric chemistry and physics, the biosphere, climate, and public health. The airborne particles influence the Earth's energy balance, the cycling of water and trace gases, as well as the reproduction and diseases of biological organisms. Current investigations elucidate the relevant properties and mechanisms, especially for biogenic components.

Einleitung

Ein Aerosol ist allgemein definiert als Suspension fester oder flüssiger Partikel in einem Gas, wobei die Partikeldurchmesser von etwa 10^{-9} bis 10^{-4} Meter reichen (Untergrenze: Moleküle bzw. Molekül-Cluster; Obergrenze: rasche Sedimentation großer Partikel). Das offensichtlichste Beispiel für Aerosol in der Atmosphäre sind Wolken, die hauptsächlich aus kondensiertem Wasser mit Partikeldurchmessern in der Größenordnung von ~ 10 μm bestehen. In den Atmosphärenwissenschaften bezieht sich der Begriff Aerosol jedoch traditionell auf suspendierte Partikel, die zu einem großen Teil nicht aus Wasser bestehen, während Wolken als separate Phänomene betrachtet werden.

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 sowie durch windgetriebene oder verkehrsbedingte Aufwirbelung von Straßen-, Boden- oder Mineralstaub, Seesalz und biologischen Partikeln (Bakterien, Sporen, Pollen, Pflanzen- und Tierfragmente, etc.). Sekundärpartikel werden hingegen durch Gas-zu-Partikel-Konversion in der Atmosphäre gebildet (Bildung neuer Partikel durch Nukleation und Kondensation gasförmiger Vorläufersubstanzen). Wie in **Abbildung 1** dargestellt, durchlaufen luftgetragene Partikel verschiedene physikalische und chemische Wechselwirkungen und Transformationen (atmosphärische Alterung), d.h. Veränderungen der Partikelgröße, Struktur und Zusammensetzung (Koagulation, Restrukturierung, Gasaufnahme, chemische Reaktion). Besonders effiziente Partikelalterung erfolgt in Wolken, welche durch Kondensation von Wasserdampf auf bereits vorhandenen Aerosolpartikeln (Wolkenkondensations- und Eisnukleationskerne, CCN/IN) gebildet werden. Die meisten Wolken verdampfen wieder, und aus den verdampften Wolkentrop-

fen oder Eiskristallen werden modifizierte Aerosolpartikel freigesetzt (Wolkenprozessierung). Wenn jedoch die Wolkenpartikel Niederschlag bilden, welcher 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 Hauptsenke 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 Atmungstrakt) und die Verschmutzung von Gebäuden und Kulturdenkmälern. In Abhängigkeit von den Aerosoleigenschaften und meteorologischen Bedingungen reichen die charakteristischen Verweilzeiten („Lebensdauer“) von Aerosolpartikeln in der Atmosphäre von Stunden bis Wochen [1].

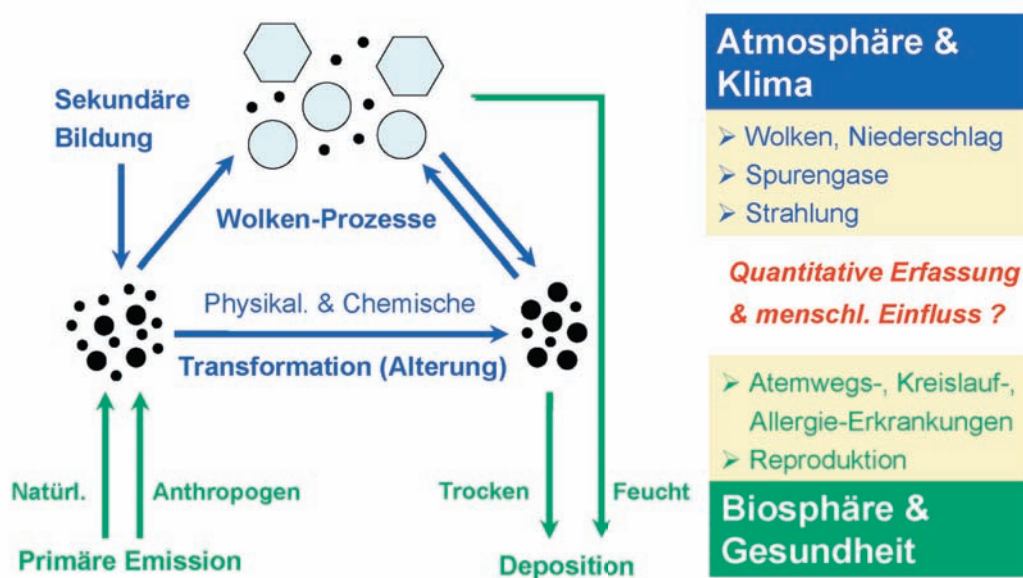


Abb. 1: Stoffkreislauf und Auswirkungen atmosphärischer Aerosole im Erdsystem.

Urheber: aus Pöschl [1] und Fuzzi et al. [4]

Zusammensetzung

Die 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 $10^2 - 10^5 \text{ cm}^{-3}$ bzw. $1 - 100 \mu\text{g m}^{-3}$. Die chemische Zusammensetzung des Partikelmaterials wird im Allgemeinen durch folgende Komponenten dominiert: Sulfat, Nitrat, Ammonium, Seesalz, Mineralstaub, organische Verbindungen und schwarzer bzw. elementarer Kohlenstoff, die typischerweise jeweils ca. 10 - 30% zur Gesamtmasse beitragen. Für unterschiedliche Orte, Zeiten und meteorologische Bedingungen können die Verhältnisse zwischen verschiedenen chemischen Komponenten jedoch um Größenordnungen variieren. In der Atmosphärenforschung bezieht sich der Begriff Feinstaub üblicherweise auf Partikel mit aerodynamischen Durchmesser $\leq 1 \mu\text{m}$ bzw. $2,5 \mu\text{m}$. Im Bereich der Luftqualitätskontrolle werden auch größere Partikel bis zu $10 \mu\text{m}$ miteinbezogen.

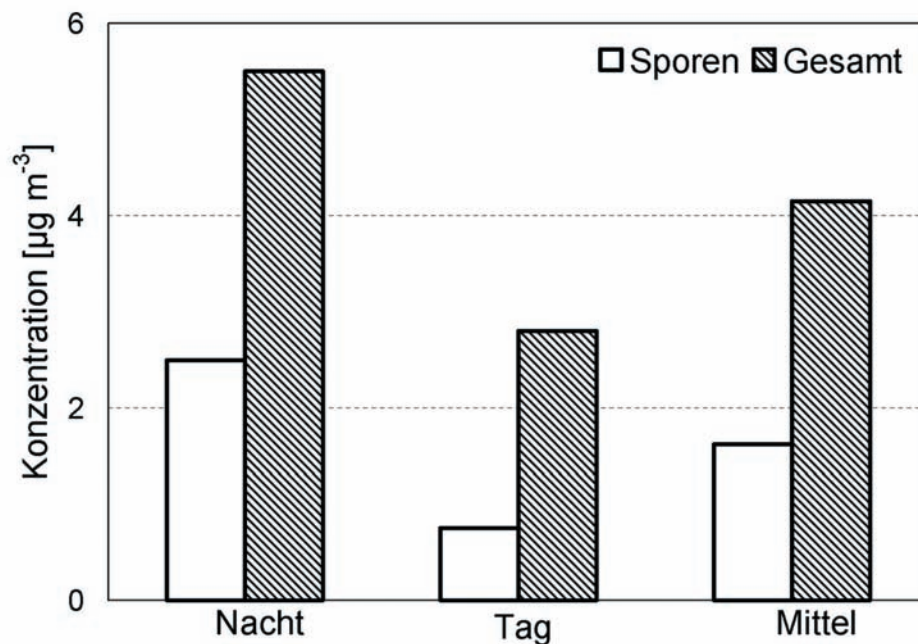


Abb. 2: Anteil von Pilzsporen an der Massenkonzentration atmosphärischer Aerosolpartikel ($2 - 10 \mu\text{m}$) in tropischer Regenwaldduft (Balbina, Brasilien; Juli 2001), abgeschätzt aus mikroskopischen und chemischen Analysendaten.

Urheber: aus Elbert et al. [2]

Aktuelle Untersuchungen zeigen, dass Partikel biologischen Ursprungs (primäre biogene Aerosolpartikel) einen großen Anteil an der Zusammensetzung von atmosphärischem Fein- und Grobstaub haben. Mikroskopische und chemische Analysen von Aerosolproben aus dem Amazonas-Regenwald zeigen, dass Pilzsporen im Tagesmittel ca. 30% und nachts bis zu ca. 50% der Gesamtpartikelmasse ausmachen (**Abb. 2**). Ein Großteil dieser Sporen wird von Pilzen aus der Gruppe der „Asco- und Basidiomycota“ durch den Aufbau von osmotischem Druck bzw. Oberflächenspannungseffekten mittels hygroskopischer Substanzen aktiv in die Luft geschleudert. Der Zuckeralkohol Mannitol ist an diesen Vorgängen beteiligt und als Markersubstanz dafür geeignet [2].

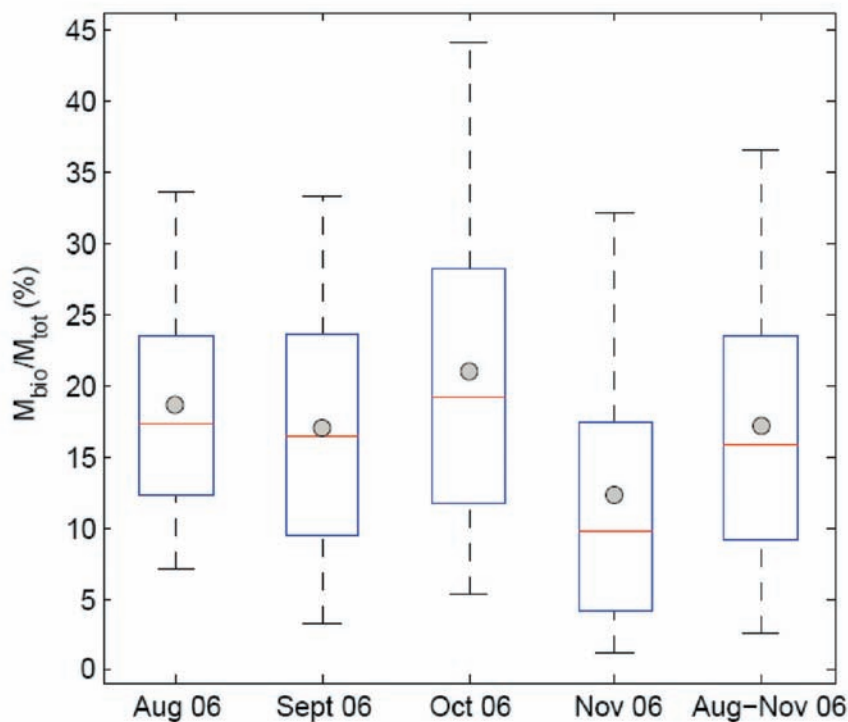


Abb. 3: Anteil biologischer Partikel an der Massenkonzentration atmosphärischer Aerosolpartikel ($0,5 - 20 \mu\text{m}$) in städtischer Luft (Mainz; August - November 2006), bestimmt durch Messung charakteristischer Fluoreszenzsignale (Kreis: arithmetisches Mittel; rote Linie: Median; Kasten und Balken: 5., 25., 75. und 95. Perzentil).

Urheber: Max-Planck-Institut für Chemie

Durch Messung von Fluoreszenzsignalen, die für spezielle Biomoleküle wie Nucleotide und Flavinoide charakteristisch sind, konnte festgestellt werden, dass auch in städtischer und ländlich-kontinentaler Luft der Anteil von lebensfähigen Biopartikeln an der Gesamtmasse atmosphärischer Aerosolpartikel im Mikrometer-Größenbereich ($0,5 - 20 \mu\text{m}$) bei ca. 20% liegt (**Abb. 3**). Molekulargenetische Untersuchungen mittels Extraktion, Amplifizierung und Analyse von Desoxyribonukleinsäure (DNA) ermöglichen darüber hinaus die Identifizierung und Charakterisierung der Quellen und Diversität biologischer Partikel (**Abb. 4**; [3]).

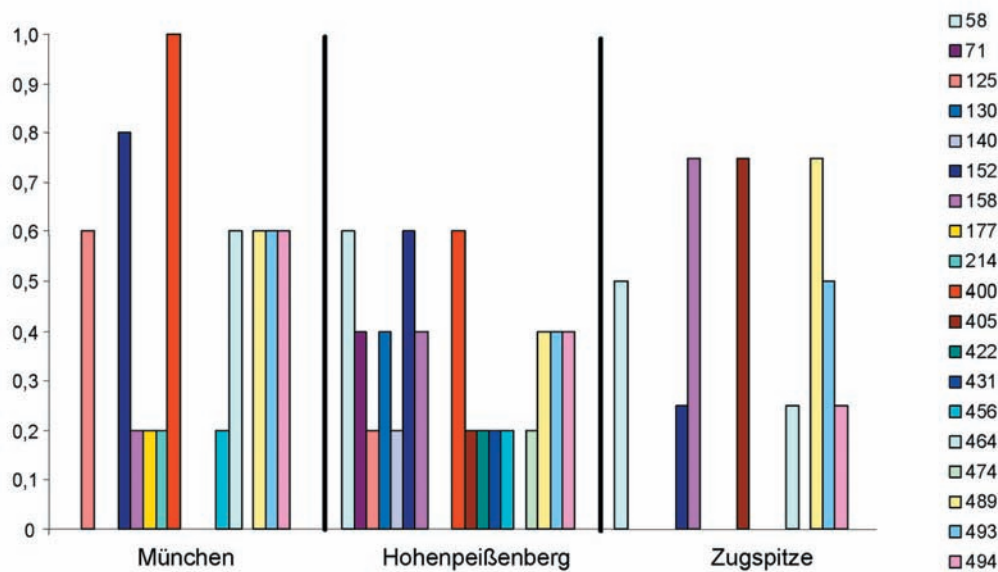


Abb. 4: Genetische Diversität von Bakterien in städtischen, ländlichen und hochalpinen Aerosolen ($< 2,5 \mu\text{m}$; München, Februar - Mai 2005; Hohenpeißenberg, Juni - September 2004; Zugspitze, September 2003), bestimmt mittels DNA-Analysen. Die Farbcodierung bezeichnet DNA-Fragmente unterschiedlicher Länge (58 - 494 Basenpaare), welche von verschiedenen Bakterienarten stammen. Die Balkenhöhe steht für die relative Häufigkeit des Vorkommens der DNA-Fragmente bzw. Bakterienarten.

Urheber: aus Despres et al. [3]

Gas-Partikel-Wechselwirkungen und Transformationen

Massentransport, Phasenübergänge, und chemische Reaktionen laufen an der Oberfläche und im Inneren fester und flüssiger Aerosolpartikel ab (Abb. 5; [1,4]). Diese Mehrphasenprozesse beeinflussen sowohl die atmosphärische Gasphasenchemie als auch die Zusammensetzung und Eigenschaften atmosphärischer Partikel und ihre Auswirkungen auf Klima und Gesundheit. Eine zuverlässige quantitative Beschreibung dieser komplexen Abläufe ist bisher nur für wenige Modellsysteme und eine schmale Bandbreite von Reaktionsbedingungen möglich. Zumeist sind selbst für die grundlegenden und in der Atmosphäre stark variierenden Parameter Temperatur und Feuchtigkeit nur modellhafte Abschätzungen verfügbar. Aktuelle Untersuchungen zur Bildung sekundärer organischer Aerosole aus dem von Pflanzen emittierten Spurengas β -Pinen zeigten beispielsweise anstelle der erwarteten Zunahme der Reaktionsausbeute mit sinkender Temperatur eine Abnahme [5].

Eine effiziente Erfassung der breiten Vielfalt atmosphärisch relevanter Aerosol-Mehrphasensysteme und Reaktionsbedingungen erfordert einheitliche reaktionskinetische Konzepte, die Entwicklung detaillierter Reaktionsmechanismen für Prozessmodelle und die Ableitung vereinfachter aber dennoch realistischer Parametrisierungen für Atmosphären- und Klimamodelle. Ein geeigneter Modellrahmen wurde kürzlich vorgestellt [6]. Er beruht auf einem Doppelschicht-Oberflächenmodell und wird derzeit im Rahmen des Programms „European Integrated Project on Aerosol Cloud Climate and Air Quality Interactions“ (EUCAARI) weiterentwickelt.

Partikel, die aus wasserlöslichem Material bestehen, können selbst bei geringen relativen Feuchten wässrige Lösungstropfen bilden (hygroskopisches Wachstum). Bei Wasserdampfübersättigung wirken Aerosolpartikel als Nukleationskerne für die Bildung flüssiger Wolkentropfen (Wolkenkondensationskerne, CCN). Bei niedrigen Temperaturen bzw. in großen Höhen bestehen Wolken aus einem Gemisch von Flüssigwassertropfen und Eiskristallen oder zur Gänze aus Eiskristallen. Die Bildung von Eis-

kristallen wird ebenfalls durch Aerosolpartikel induziert, und zwar durch so genannte Eiskerne (IN). Die minimale Übersättigung, bei welcher Aerosolpartikel effektiv als CCN bzw. 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 (Kontaktwinkel von Flüssigwasser an der Oberfläche) ab, bei teilweise oder vollständig löslichen CCN von Massenanteil, Hygroskopizität und Oberflächenaktivität des wasserlöslichen Materials.

Die Quantifizierung der CCN-Konzentrationen und kritischen Übersättigungen in verschiedenen Luftmassen (planetare Grenzschicht, freie Troposphäre; kontinental, maritim; urban, rural, alpin; verschmutzt, unbelastet) steht im Vordergrund aktueller Feldmesskampagnen in städtischen Ballungsräumen Chinas, in gering besiedelten Waldgebieten Sibiriens, im tropischen Regenwald Brasiliens und an verschiedenen Bergmessstationen in Mitteleuropa (Feldberg, Hohenpeißenberg, Jungfraujoch). Erste Ergebnisse dieser Vergleichsmessungen zeigen, dass die atmosphärische Durchmischung und Alterung zu weitgehend einheitlichen CCN-Eigenschaften von Aerosolen unter kontinentalen Hintergrundbedingungen führt [7]. In der Nähe starker Emissionsquellen bzw. in stark belasteten Ballungsräumen treten jedoch deutliche Unterschiede in der CCN-Effizienz von Aerosolpartikeln auf.

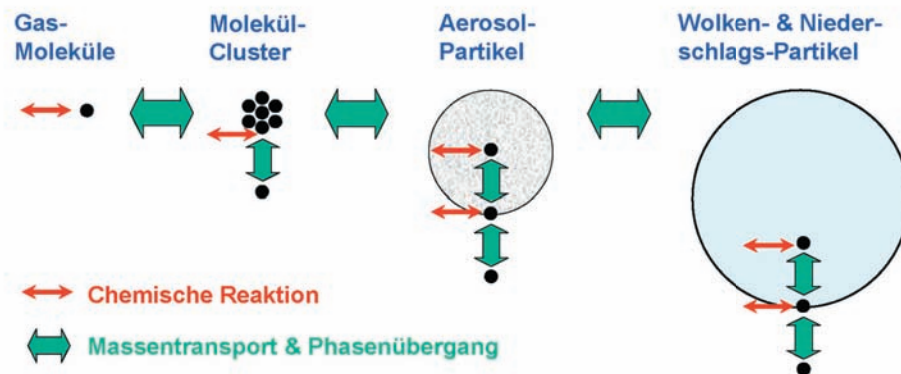


Abb. 5: Multiphasen-Prozesse in Aerosolen und Wolken: Massentransport und Phasenübergänge (grüne Pfeile) sowie chemische Reaktionen (rote Pfeile) in der Gasphase sowie an der Oberfläche und im Inneren von Molekül-Clustern, Aerosolpartikeln und Wolken- bzw. Niederschlagspartikeln (Wassertropfen und Eiskristallen).

Urheber: aus Pöschl [1] und Fuzzi et al. [4]

Klima- und Gesundheitseffekte

Abbildung 6 illustriert die Zusammenhänge zwischen (1) chemischer Zusammensetzung und zusammensetzungsabhängigen Eigenschaften, (2) atmosphärischen Wechselwirkungen und Transformationen, (3) Klima- und Gesundheitseffekten sowie (4) Quellen und Bildung atmosphärischer Aerosole. Die daraus resultierenden Rückkopplungsschleifen sind von zentraler Bedeutung für die wissenschaftliche Aufklärung und für politische Reaktionen auf Umweltverschmutzung und globalen Wandel.

So genannte „direkte Klimaeffekte“ von Aerosolen resultieren aus der Streuung und Absorption von Strahlung durch Aerosolpartikel, während so genannte „indirekte Klimaeffekte“ aus der CCN- und IN-Aktivität oder aus der chemischen und biologischen Aktivität der Partikel resultieren. Variationen der CCN- und IN-Konzentrationen in der Atmosphäre können beispielsweise die Bildung und Eigenschaften von Flüssigwasser-, Eis- und Mischphasen-Wolken und Niederschlag verändern. 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. Zudem können sie extreme Wetterereignisse verstärken (intensive Regen-, Hagel- und Gewitterstürme).

Um diese Effekte quantitativ zu erfassen, werden die zuvor genannten Messungen von Wolkenkondensationskernen in verschiedenen Luftmassen durch parallele Messungen optischer Parameter ergänzt. Speziell in städtischen Ballungsräumen wurden dabei unerwartet hohe Absorptionseffizienzen gefunden.

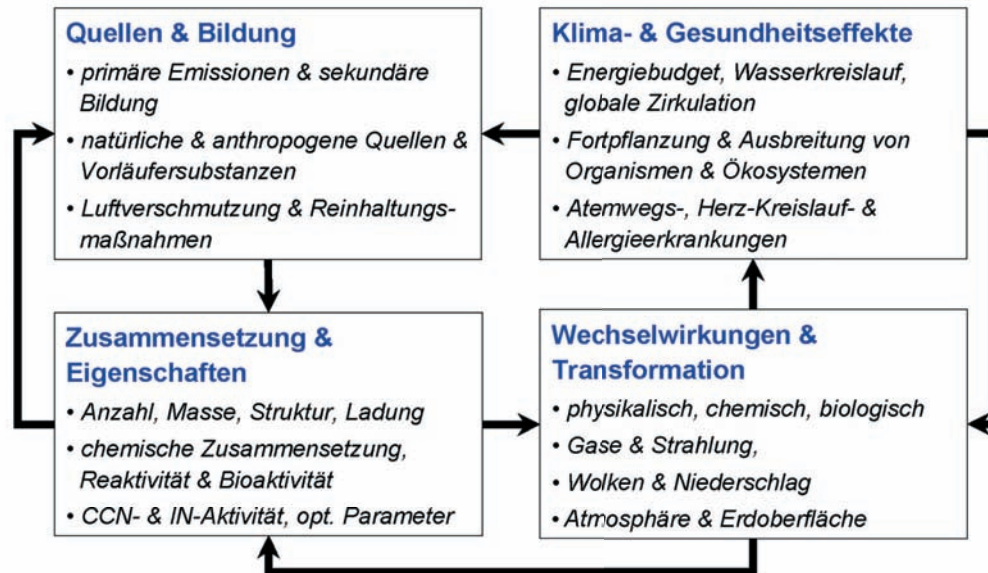


Abb. 6: Zusammenhänge und Rückkopplungen zwischen (1) Zusammensetzung und zusammensetzungsabhängigen Eigenschaften, (2) Wechselwirkungen und Transformationen, (3) Klima- und Gesundheitseffekten sowie (4) Quellen und Bildung atmosphärischer Aerosole im Erdsystem.

Urheber: aus Pöschl [1] und Fuzzi et al. [4]

Ein Verständnis des Mechanismus natürlicher und anthropogener Prozesse im Klimasystem und Möglichkeiten zur Vorhersage von Veränderungen werden durch die Entwicklung und Anwendung numerischer Modelle geschaffen. Aktuelle Studien zeigen, dass die Auswirkungen von Aerosolen auf die Klimaentwicklung bisher vermutlich unterschätzt wurden, und dass konvektive Wolkensysteme über Waldbrandgebieten (Pyrokonvektion) zu einem starken Eintrag von Aerosolen in die Stratosphäre führen können [8].

Für großräumige Untersuchungen und Prozessstudien an hochreichenden Wolkensystemen werden derzeit innovative Messinstrumente zur Bestimmung der optischen Eigenschaften und CCN-Aktivität von Aerosolen auf dem neuen deutschen Forschungsflugzeug HALO (High Altitude – Long Range Aircraft) vorbereitet. Diese Geräte sollen zunächst auf den Demonstrations-Missionen OMO (Oxidation Mechanism Observations) und ACRIDICON (Aerosol, Cloud, Precipitation, and Radiation Interactions and Dynamics of Convective Cloud Systems) erprobt und in weiteren Nachfolgeprojekten zur Atmosphären- und Klimaforschung eingesetzt werden.

Zahlreiche epidemiologische Studien belegen, dass Feinstaub und verkehrsbedingte Luftverschmutzung mit negativen Gesundheitseffekten wie erhöhter Mortalität, Herz-Kreislauf-, Atemwegs- und Allergierkrankungen korreliert sind. Die molekularen Eigenschaften und Prozesse, welche die toxikologischen Effekte verursachen, wurden jedoch noch nicht aufgeklärt.

Besonders wenig ist über die Zusammenhänge zwischen Allergierkrankungen 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. 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 µm), 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.

Einen molekularen Erklärungsansatz für die Förderung von Allergien durch verkehrsbedingte Luftverschmutzung bietet die Nitrierung von Proteinen durch Photooxidantien [9]. Die Nitrierungsreaktion konvertiert die natürliche aromatische Aminosäure Tyrosin in Nitro-Tyrosin und verläuft bei erhöhten NO₂- und O₃-Konzentrationen (Photo- bzw. Sommersmogbedingungen) besonders rasch, woran höchstwahrscheinlich Nitrat-Radikale (NO₃) als reaktive Intermediate beteiligt sind. Aus der biomedizinischen und immunologischen Forschung ist bekannt, dass Proteinnitrierung bei Entzündungen biologischen Gewebes auftritt und möglicherweise der Markierung fremdartiger Proteine und Steuerung des Immunsystems dient. Darüber hinaus wurde berichtet, dass Konjugate von Proteinen und Peptiden mit nitroaromatischen Verbindungen die Immuntoleranz umgehen und Immunantworten verstärken können, und dass posttranslationale Modifikationen die Allergenität von Proteinen generell zu erhöhen scheinen. Daher liegt es nahe, dass die Inhalation von Aerosolen, welche nitrierte Proteine oder Nitrierungsreagenzien 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 unterstützt [10]. Weitere systematische Studien zur Charakterisierung der Produkte, der Kinetik, und der immunologischen Effekte von Proteinnitrierungsreaktionen sind im Gange.

Danksagung: Der Autor dankt seinen Kollegen am Max-Planck-Institut für Chemie und den externen Partnern laufender und früherer wissenschaftlicher Projekte für gute Zusammenarbeit und anregende Diskussionen.

Literaturhinweise

[1] Pöschl, U.:

Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects.
Angewandte Chemie International Edition **44**, 7520-7540 (2005).

[2] Elbert, W., P. E. Taylor, M. O. Andreae, U. Pöschl:

Contribution of fungi to primary biogenic aerosols in the atmosphere: active discharge of spores, carbohydrates, and inorganic ions by Asco- and Basidiomycota.
Atmospheric Chemistry and Physics Discussions **6**, 11317-11355 (2006).

[3] Després, V., J. Nowoisky, M. Klose, R. Conrad, M.O. Andreae, U. Pöschl:

Molecular genetics and diversity of primary biogenic aerosol particles in urban, rural, and high-alpine air.
Biogeosciences Discussions **4**, 349-384 (2007).

[4] Fuzzi, S., M. O. Andreae, B. J. Huebert, M. Kulmala, T. C. Bond, M. Boy, S. J. Doherty, A. Guenther, M. Kanakidou, K. Kawamura, V. -M. Kerminen, U. Lohmann, L. M. Russell, U. Pöschl:

Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change.
Atmospheric Chemistry and Physics **6**, 2017-2038 (2006).

- [5] Stenby, C., U. Pöschl, P. von Hessberg, M. Bilde, O. J. Nielsen, G. K. Moortgat:
Temperature and humidity dependence of secondary organic aerosol yield from the ozonolysis of β -pinene.
Atmospheric Chemistry and Physics **7**, 2091-2123 (2007).
- [6] Pöschl, U., Y. Rudich, M. Ammann:
Kinetic model framework for aerosol and cloud surface chemistry and gas-particle interactions: part I – general equations, parameters, and terminology.
Atmospheric Chemistry and Physics Discussions **5**, 2111-2191 (2005).
- [7] Dusek, U., Frank, G. P., Hildebrandt, L., Curtius, J., Schneider, J., Walter, S., Chand, D., Drewnick, F., Hings, S., Jung, D., Borrmann, S., and Andreae, M. O.:
Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles.
Science **312**, 1375-1378 (2006).
- [8] Luderer, G., Trentmann, J., Winterrath, T., Textor, C., Herzog, M., Graf, H.F. and Andreae, M.O.:
Modeling of biomass smoke injection into the lower stratosphere by a large forest fire (Part II): sensitivity studies.
Atmospheric Chemistry and Physics **6**, 5261-5277 (2006).
- [9] Franze, T., M.G. Weller, R. Niessner, U. Pöschl:
Protein nitration by polluted air.
Environmental Science and Technology **39**, 1673-1678 (2005).
- [10] Gruijthuijsen, Y. K., I. Grieshuber, A. Stöcklinger, U. Tischler, T. Fehrenbach, M. G. Weller, L. Vogel, S. Vieths, U. Pöschl, A. Duschl:
Nitration enhances the allergenic potential of proteins.
International Archives of Allergy and Immunology **141**, 265-275 (2006).