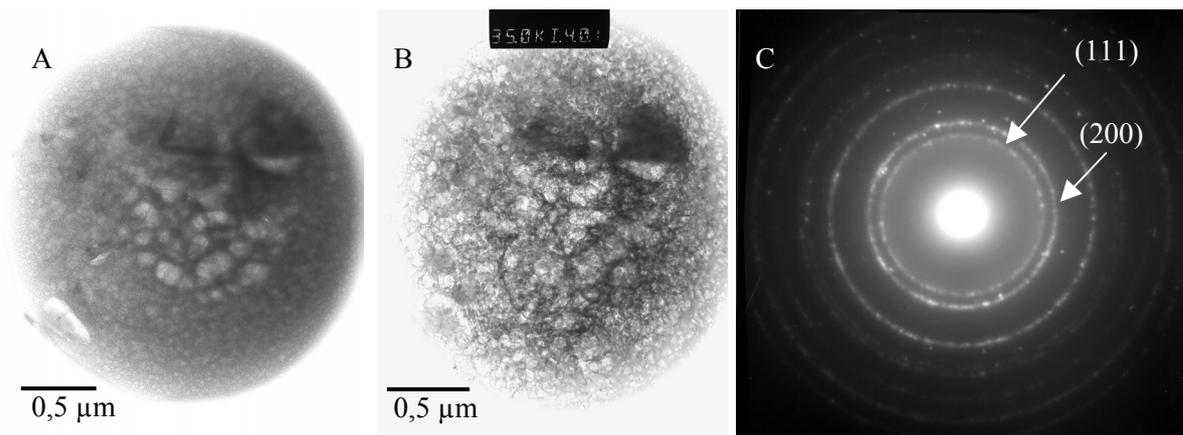


Hauptbestandteile in der Partikelmatrix sind C, N, O und Ca, wobei das N-Signal im EDX-Spektrum aufgrund der schlechten Nachweisbarkeit oft sehr klein ist. Mg tritt, ebenso wie bei den Karbonaten (Dolomit), einige Male als Hauptelement auf. Als Nebenbestandteile der Matrix wurde manchmal Cl und S detektiert. Dies läßt auf den Ablauf weiterer heterogener Reaktionen schließen. Die Einschlüsse bestehen dominant aus Silikaten, sowie untergeordnet aus Ca-Sulfat, Silikat/Ca-Sulfat, Karbonat, Karbonat/Silikat oder Fe-Oxid/Hydroxid. Karbonatische Einschlüsse zeigen deutlich, daß die Reaktion zu Ca-Nitrat noch nicht abgeschlossen ist.

Im TEM konnte beobachtet werden, wie sich das Aussehen der Ca-Nitrat/Karbonat-Mischpartikel nach wenigen Sekunden der Einwirkung des Elektronenstrahls veränderte (Abbildung 5-8 (A) und (B)). Gleichzeitig begannen sich in der Partikelmatrix Beugungspunkte auszubilden (Abbildung 5-8 (C)), deren Indizierung die Bildung von polykristallinem Calcit ergab. Im Partikel lag vor Beginn der Einwirkung des Elektronenstrahls somit offensichtlich noch karbonatisches Material vor, möglicherweise als ein amorphes Gel. Die Reaktion zu Ca-Nitrat könnte durch das Vorhandensein von organischen Stoffen behindert worden sein.



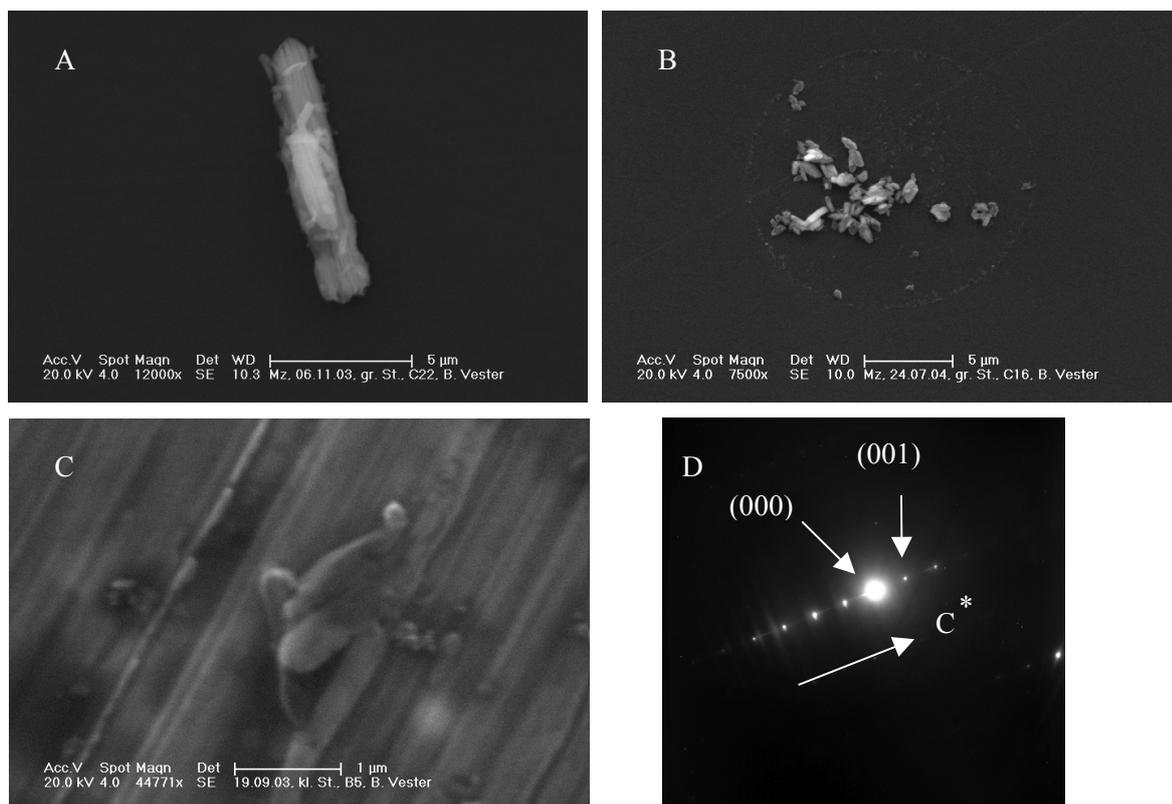
**Abbildung 5-8: TEM-Hellfeldaufnahmen eines Ca-Nitrat/Karbonat-Mischpartikels und Elektronenbeugungsbild (A) Partikel mit silikatischen Einschlüssen (dunkle Bereiche); (B) nach Veränderung durch Einwirkung des Elektronenstrahls; (C) Elektronenbeugungsbild zu (B) (polykristalliner Calcit)**

Die Quellen der Ausgangspartikel, vorwiegend Karbonatpartikel sowie karbonathaltige Mischpartikel, wurden an entsprechender Stelle in Kap. 5.2 beschrieben. Die nichtkarbonatischen Einschlüsse deuten insbesondere aufgrund ihrer Häufigkeit darauf hin, daß diese bereits im geogenen Material vorhanden waren oder sich während eines Industrieprozesses mit dem Karbonat verbunden haben, bevor die Partikel in die Atmosphäre gelangten. Laskin et al. (2005b) zeigten, daß Karbonatpartikel bis zu einer Größe von etwa 1 µm sich bei 36 % rH und „verschmutzten“ Bedingungen innerhalb von 2 h vollständig zu Ca-Nitrat reagieren. Aufgrund der Windgeschwindigkeiten während der Probenahmen und der starken Intensivierung der Reaktion bei zunehmender relativer Luftfeuchte können die Ca-Nitrat/Karbonat-Mischpartikel damit auch aus der Umgebung von Mainz stammen.

### 5.2.5 Ca-Sulfat

In den untersuchten Proben wurden auf der feinen Impaktionsstufe Ca-Sulfatpartikel mit einer Größe zwischen 0,1 und 2 µm gefunden, die gemeinsam mit sekundären Partikeln auftreten und dünne Plättchen mit runden Kanten ausbilden (vgl. Abbildung 5-9 (C)). Diese Partikel weisen neben den Hauptelementen O, Ca und S zum Teil C auf. Auf der großen Impaktionsstufe hatten die Ca-Sulfatpartikel einen Durchmesser von 0,7-9 µm. Hauptsächlich traten diese an einem Probenahmetag (06.11.2003) mit Anströmung aus Osten auf und zeigten eine charakteristische stengelige Morphologie wie in Abbildung 5-9 (A) dargestellt. Bei den übrigen Sammlungen wurden insgesamt nur wenige Ca-Sulfatpartikel gefunden, die z.T. Nadeln oder unregelmäßige Aggregate bilden, wie in Abbildung 5-9 (C) gezeigt.

Bei den mittels TEM untersuchten Partikeln wurde als Ca-Sulfatphase immer Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) identifiziert, Anhydrit wurde nicht gefunden. Abbildung 5-9 (D) zeigt das Elektronenbeugungsbild eines analysierten Gipspartikels.



**Abbildung 5-9:** SE-Bilder und Elektronenbeugungsbild von Ca-Sulfatpartikeln  
 (A) typische Ca-Sulfatpartikel mit stengeliger Morphologie; (B) Agglomerate einzelner Ca-Sulfatkristalle; (C) dünne Ca-Sulfatplättchen auf Beryllium-Untergrund;  
 (D) Elektronenbeugungsbild von Gips

Die zusammen mit sekundären Partikeln auftretenden Ca-Sulfate (Abbildung 5-9 (C)) können aus Karbonatpartikeln, die mit Schwefeldioxid oder Schwefelsäure in der Gasphase bzw. bei der Wolkenprozessierung reagiert haben, entstanden sein (Xhoffer et al., 1991; Hoornaert et al., 1996).

Das Auftreten der stengeligen Ca-Sulfate am 06.11.2003 mit einem Anteil von 15 % der groben Partikel dürfte auf eine spezifische anthropogene Herkunft zurückzuführen sein. Längliche Ca-Sulfate entstehen bei der chemischen Verwitterung von Mörtel und Kalksteinen (Rodriguez-Navarro & Sebastian, 1996; Zappia et al., 1998; Schiavon et al., 2004). Arbeiten an Kalksteinfassaden könnten eine mögliche Quelle für die Ca-Sulfatpartikel in dieser Probe darstellen. Für diese Quelle würde auch der relativ hohe Anteil an Ca-Sulfat/Karbonat-Mischpartikeln sprechen.

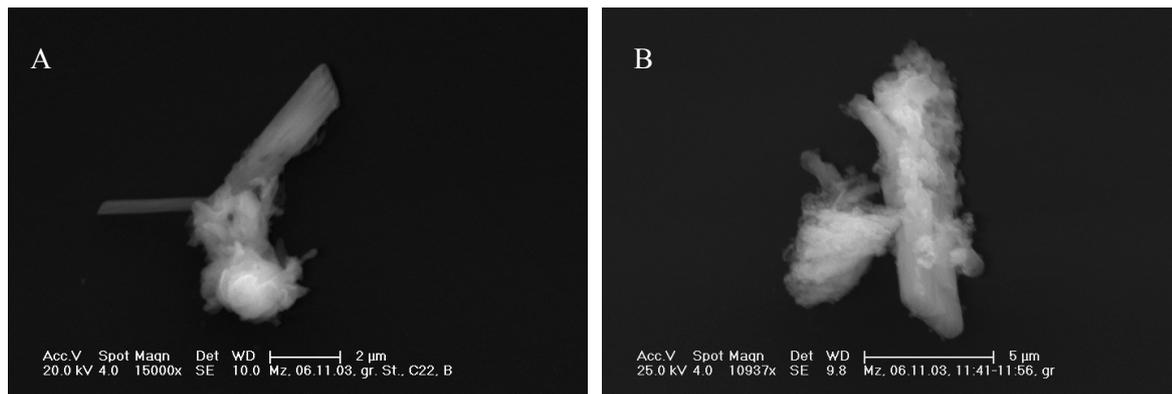
Eine andere Herkunftsmöglichkeit für Ca-Sulfate ist die Entstehung bei der Rauchgasentschwefelung in thermischen Anlagen (Kohlekraftwerke, Müllverbrennungsanlagen). Es gibt viele unterschiedliche Verfahren zur Rauchgasentschwefelung (vgl. z.B. Cheng et al., 2003; Pandey et al., 2005), in Europa werden zur Entfernung von Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) aus den Abgasen jedoch überwiegend Kalkprodukte (Kalkstein, Branntkalk oder Kalkhydrat) in einem nassen oder trockenen Verfahren eingesetzt. Diese bilden mit SO<sub>2</sub> Ca-Sulfat als Endprodukt. Dabei können z.B. im Rauchgaswäscher erzeugte Tropfen der Ca-Sulfatlösung mit der Abluft entweichen und nach Evaporation feste Partikel erzeugen (Hoornaert et al., 1996).

Weiterhin wird Gips z.B. in der Metallurgie sowie in der Zement- und Papierindustrie verwendet (Van Malderen et al., 1996). Bei Anströmung vom Meer können Ca-Sulfatpartikel nach Andreae et al. (1986) auch durch fraktionierte Kristallisation von Seesalzpartikeln und einem Abbrechen des Ca-Sulfates (oft Nadeln) beim atmosphärischen Transport oder bei der Impaktion entstehen.

### **5.2.6 Ca-Sulfat/Karbonat-Mischpartikel**

Die Ca-Sulfat/Karbonat-Mischpartikel wurden nur in der Probe vom 06.11.2003 mit einer Größe zwischen 0,8 und 10 µm identifiziert. Als Hauptelemente weist diese Partikelgruppe C, O, Ca und S auf, gelegentlich ist zusätzlich Mg als Haupt- oder Nebenelement vorhanden. Ca-Sulfat und Karbonat kommen dabei in verschiedenen Bereichen der Partikel vor, die morphologisch im SEM unterschieden werden können. Dabei treten in den jeweiligen Bereichen die typischen Elemente in entsprechenden Verhältnissen nur für Karbonat bzw. Ca-Sulfat im EDX-Spektrum auf, so daß die unterschiedlichen Signale eine andere chemische Zusammensetzung anzeigen und nicht durch die Geometrie bedingte Artefakte darstellen. Der Ca-Sulfatanteil zeigt eine stengelige Gestalt, der Karbonatanteil ist unregelmäßig geformt und sitzt i.d.R. auf dem Ca-Sulfat auf (vgl. Abbildung 5-10). Die Anteile von Karbonat und Ca-Sulfat pro Partikel können sehr unterschiedlich sein, häufig macht jedoch der Karbonatanteil den deutlich geringeren Anteil aus.

Die Phasenbestimmungen von Karbonat (Calcit, Dolomit) und Ca-Sulfat (Gips) mit Elektronenbeugungsbildern finden sich in den Kapiteln 5.2.3 und 5.2.5.



**Abbildung 5-10: SE-Bilder von Ca-Sulfat/Karbonat-Mischpartikeln**  
**(A) Agglomerat aus Ca-Sulfat mit stengeliger Morphologie (oben und links im Bild)**  
**und Karbonat (unten); (B) stengeliges Ca-Sulfat, größtenteils bedeckt mit Karbonat**

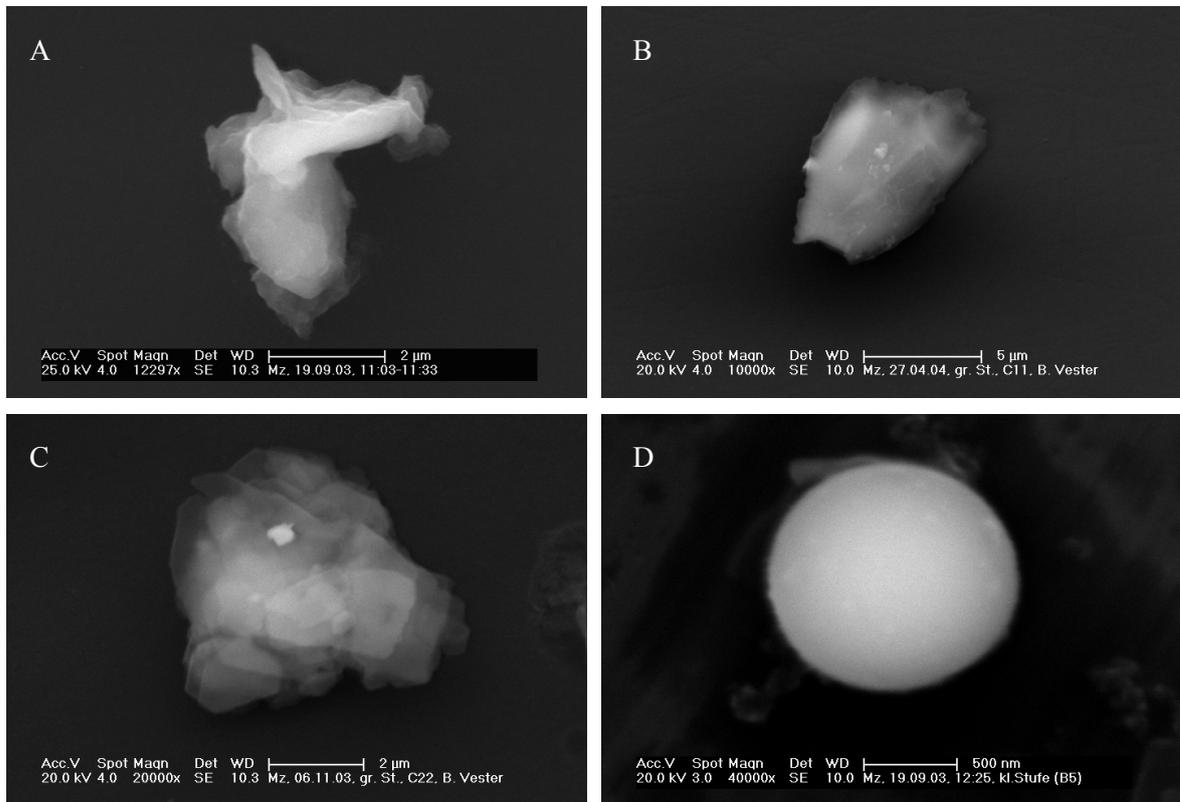
Das Auftreten der Ca-Sulfat/Karbonat-Mischpartikel in nur einer Probe läßt auf eine spezifische Quelle schließen. Da auch die stengeligen Ca-Sulfatpartikel nur am 06.11.2003 auftreten, ist es naheliegend, daß beide Partikelarten aus einer gemeinsamen Quelle stammen. Hierbei kommen wiederum insbesondere die anthropogenen Quellen der Verwitterung von Kalksteinoberflächen zu Gips und die verstärkte Freisetzung von Partikeln durch Fassadenarbeiten sowie die Zementherstellung und die Rauchgasentschwefelung in Frage (vgl. Kapitel 5.2.5). Bei der Entschwefelung von Verbrennungsabgasen können Ca-Sulfat/Karbonat-Mischpartikel entstehen, wenn bei Verwendung eines nassen Verfahrens mit Kalkprodukten diese nicht vollständig zu Ca-Sulfat reagiert haben. Nach Evaporation des Wassers können aus dem Tropfen Gips- und Karbonatkristalle nebeneinander entstehen. Bei Verwendung von Branntkalk oder Kalkhydrat zur Rauchgasentschwefelung kann nicht reagiertes Material in der Atmosphäre mit  $\text{CO}_2$  rekarbonatisieren (Bigham et al., 2005).

### 5.2.7 Silikate

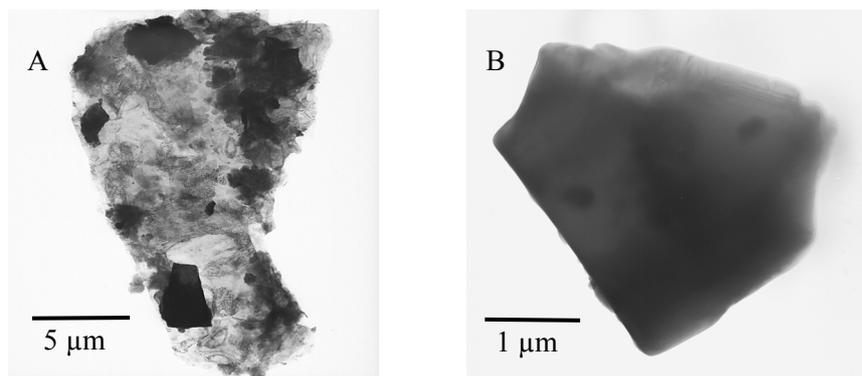
Silikatpartikel waren in den untersuchten Proben über den gesamten Größenbereich von 0,1-10  $\mu\text{m}$ , mit einem Maximum bei 1,0-2,0  $\mu\text{m}$  vorhanden. Hauptelemente sind bei den Silikaten immer O und Si. Gemäß der vielen verschiedenen Silikatmineralien wurden zudem teilweise als Haupt- oder Nebenbestandteile die Elemente Na, Mg, Al, K, Ca und Fe bestimmt. Bei exemplarischen TEM-Analysen wurden Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), Plagioklas und Alkalifeldspäte identifiziert. Der Anteil an Quarzpartikeln unter den Silikaten liegt in den Proben bei 10 %.

Morphologisch können zwei Partikelarten unterschieden werden: unregelmäßig geformte Partikel und Flugaschen (vgl. Abbildung 5-11 und Abbildung 5-12). Die unregelmäßig geformten Silikatpartikel weisen vielfältige Formen mit sowohl scharfen Bruchkanten (Abbildung 5-11 (B)) als auch abgerundeten Kanten (Abbildung 5-11 (A) und (C)) auf. Die Rundungen entstehen durch Verwitterung und verschiedenartige Beanspruchung z.B. auf dem Erdboden vor Aufnahme in die Luft. Typische

Flugaschen sind durch eine kugelige Gestalt mit glatten Oberflächen charakterisiert, wie in Abbildung 5-11 (D) zu sehen ist.



**Abbildung 5-11: SE-Bilder von Silikaten**  
(A) bis (C) unregelmäßig geformte Silikatpartikel; (D) Flugaschekugel



**Abbildung 5-12: TEM-Hellfeldaufnahmen von Silikaten**  
(A) Hellfeldaufnahme eines Silikatpartikel mit Quarzeinschlüssen (dunkle Stellen); (B) Hellfeldaufnahme eines Alkalifeldspates

Hauptquellen für atmosphärische Silikatpartikel sind, aufgrund des meist sehr hohen silikatischen Anteils in Böden (Mamane & Dzabay, 1988; Flogeac et al., 2005), Bodestäube sowie Flugaschen (Van Malderen et al., 1996; Ro et al., 2002; Xie et al., 2005). Bodestäube werden natürlich wie auch

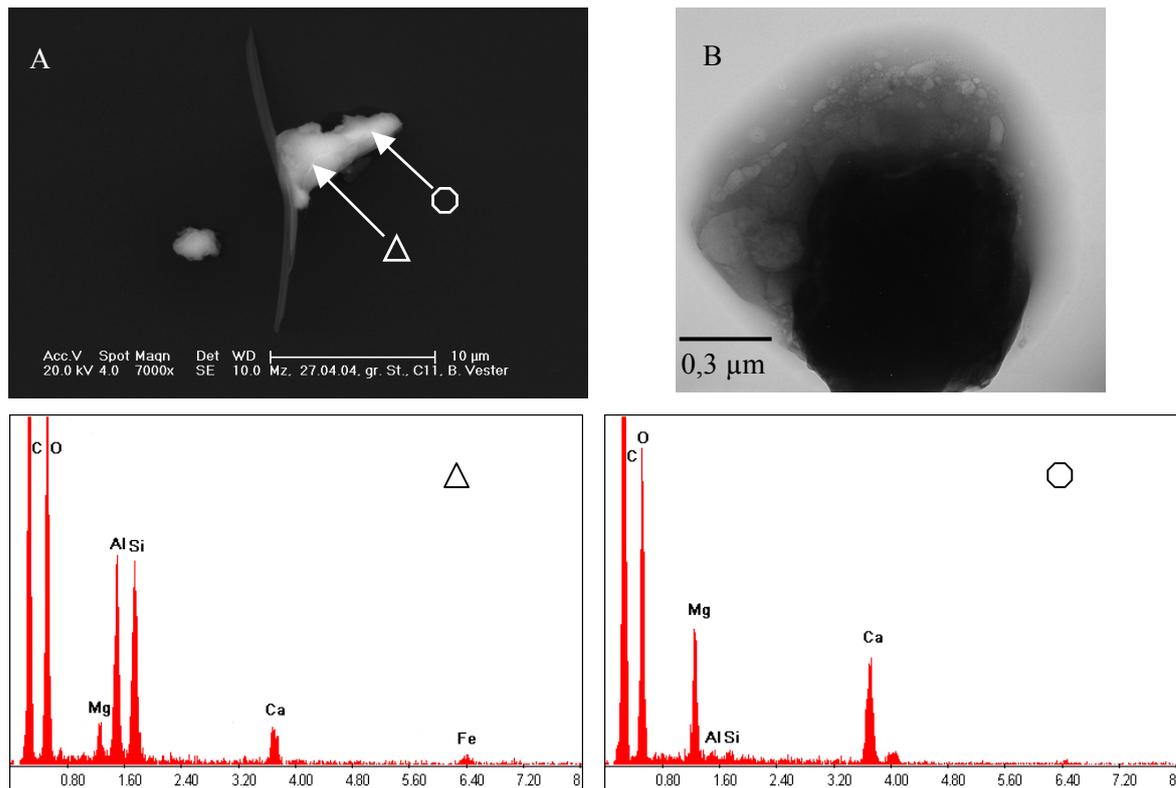
anthropogen, z.B. durch die landwirtschaftliche Bodenbearbeitung, durch den Wind von der Bodenoberfläche in die Luft überführt. Eine Resuspension von Bodestäuben erfolgt vor allem durch Fahrzeuge von der Fahrbahn. Auch beim Schüttgutumschlag werden silikatische Partikel freigesetzt. Flugaschen werden durch Verbrennungsprozesse bei hohen Temperaturen z.B. in Kohlekraftwerken oder Müllverbrennungsanlagen erzeugt. Bei Untersuchungen von Partikeln aus Verbrennungsprozessen wurden jedoch auch unregelmäßige Flugaschen gefunden (Mamane et al., 1986; Chen et al., 2004; Jang & Etsell, 2005), was in einer geringeren Temperatur begründet ist (Jang & Etsell, 2005). Ob und in welchem Ausmaß nichtsphärische Flugaschen in den Proben vorliegen ist aufgrund ihrer sehr ähnlichen chemischen Zusammensetzung hier nicht bestimmbar. Insgesamt wurden nur sehr wenige Flugaschekugeln mit einem Durchmesser von 0,1-3 µm gefunden.

Im TEM werden häufig Bereiche unterschiedlicher Zusammensetzung eines Partikels aufgrund der Durchstrahlung der Probe sichtbar, die im SEM nicht zu unterscheiden sind. So kann selbst ein „einfaches“ Silikatpartikel heterogen aufgebaut sein. Das Silikatpartikel in Abbildung 5-12 (A) besteht aus einer silikatischen Matrix mit einzelnen Quarzeinschlüssen.

## 5.2.8 Silikat-Mischpartikel

Die Partikelgruppe der Silikat-Mischpartikel enthält zum einen Agglomerate aus Silikat und mindestens einer weiteren Komponente, zum anderen silikathaltige Partikel mit einem Coating. Diese Mischpartikel weisen in den analysierten Proben einen Durchmesser von mehr als 0,5 µm auf. Haupt- und Nebenelemente der Silikat-Mischpartikel sind die der Silikate sowie die der weiteren Bestandteile (vgl. Kapitel zu den anderen Partikelgruppen). Bei der Durchführung von Punktmessungen mit der Röntgen-Mikroanalyse an verschiedenen Stellen auf dem Partikel lassen sich bei Vorliegen von Agglomeraten die einzelnen Partikelkomponenten mit typischen EDX-Spektren identifizieren. Dabei sind nicht nur die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Elemente stark unterschiedlich, sondern es treten auch andere Elemente auf. Häufig vorkommende agglomeratische Silikat-Mischpartikel sind Silikate mit Karbonat, Ca-Sulfat, Karbonat/Ca-Sulfat, gealtertem Seesalz und Fe-Oxid/-Hydroxid. Im Falle der Silikat-Mischpartikel mit Coatings bestehen die Coatings aus Ca-Nitrat oder einer N-, Cl- und/oder S-Verbindung.

Die Formenvielfalt der Silikat-Mischpartikel ist auch aufgrund der verschiedenartigen Zusammensetzungen sehr groß (vgl. Abbildung 5-13 und Abbildung 5-14). Teils liegen die einzelnen Komponenten sichtbar getrennt voneinander vor (z.B. Abbildung 5-14 (A) und (B)), teils sind die Bestandteile morphologisch nicht zu unterscheiden. In Abbildung 5-13 (A) ist ein Silikat-Mischpartikel mit einem Karbonat- und einem  $C_{\text{rest}}$ -Bestandteil zu sehen, in dem der silikatische und karbonatische Anteil morphologisch nicht diskriminierbar ist. Die EDX-Spektren von Punktmessungen in Abbildung 5-13 zeigen jedoch deutlich, daß es sich um Bereiche unterschiedlicher Phasen handelt. Im TEM konnte dies aufgrund unterschiedlicher Kontrastbildung von karbonatischen und silikatischen Bereichen bei Silikat/Karbonat-Mischpartikeln bestätigt werden (Abbildung 5-13 (B)).



**Abbildung 5-13:** SE und TEM-Bilder von Silikat/Karbonat-Mischpartikeln mit EDX-Spektren  
 (A) SE-Bild eines Silikat/Karbonat-Mischpartikel mit zusätzlichem C<sub>rest</sub> (längliche Struktur) (Dreieck: silikatischer Bereich; Kreis: karbonatischer Bereich (Dolomit) mit zugehörigen EDX-Spektren (C-Peak z.T. aus Trägersubstrat));  
 (B) TEM-Hellfeldaufnahme eines Silikat/Karbonat-Mischpartikel (schwarz: karbonatischer Bereich; grau: silikatischer Bereich)

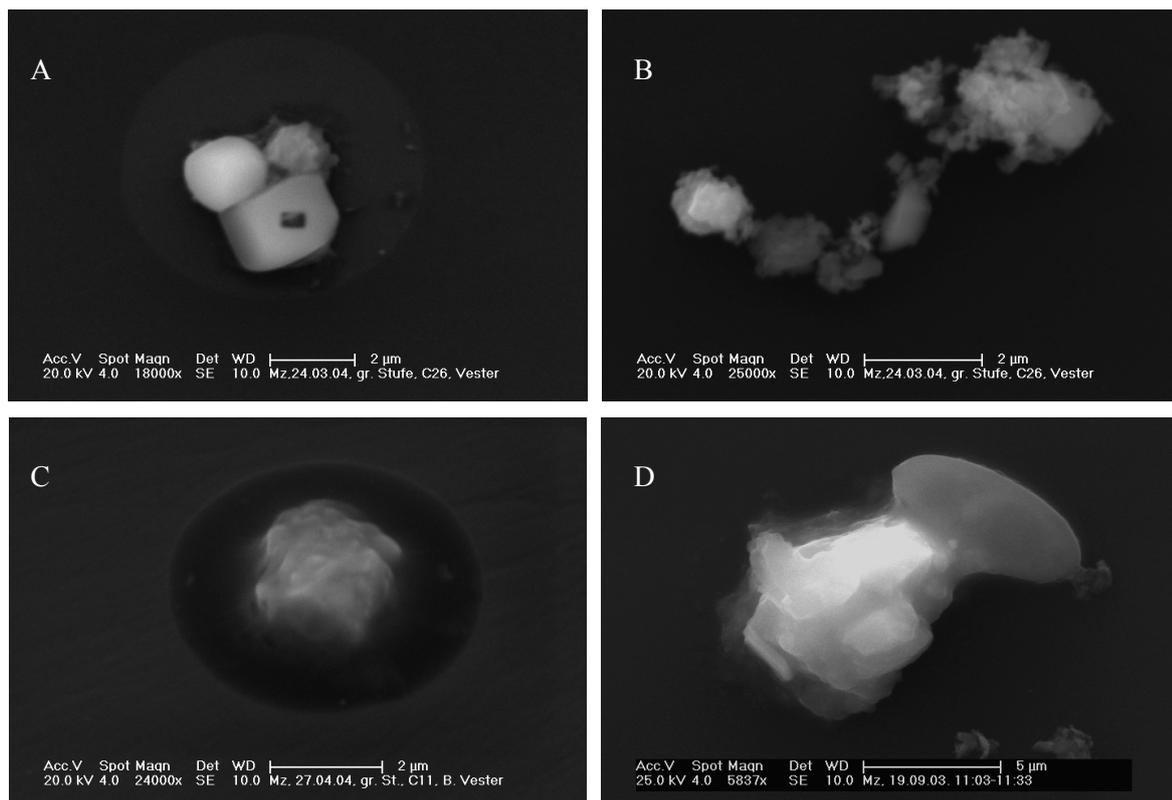
Silikat-Mischpartikel mit verschiedenen anderen Bestandteilen wie Karbonat, Fe-Oxid/-Hydroxid und Ca-Sulfat wurden anhand der Gesamtchemie auch von Ro (2002; 2005) im atmosphärischen Aerosol bestimmt, allerdings wurden hier die einzelnen Partikel keiner eingehenden chemischen Untersuchung in verschiedenen Bereichen der Partikel und keiner morphologischen Betrachtung unterzogen.

Bei den anhand der Gesamtchemie in der Literatur öfter als „Ca-reiche Silikate“ oder „Ca-Si-Partikel“ bezeichneten atmosphärischen Teilchen (z.B. Gysels et al., 2002; Paoletti et al., 2002), kann davon ausgegangen werden, daß es sich um Silikat/Karbonat-Mischpartikel handelt. Eine bedeutende Quelle für die Silikat/Karbonat-Mischpartikel sind die Böden, in denen sich Silikat/Karbonat-Mischpartikel aufgrund des natürlichen Kalkgehaltes (z.B. Löß) oder anthropogener Kalkungen bilden und durch Aufwirbelung in die Luft gelangen. Weitere Quellen sind die Zementherstellung, Abrieb von Straßenbelägen, Bautätigkeiten und die Gebäudeverwitterung (Leysen et al., 1987; Gysels et al., 2002).

Die Entstehung von Mischungen aus Silikat und Ca-Sulfat werden häufig mit der Verbrennung von Kohle verbunden (Van Malderen et al., 1992; Hoornaert et al., 1996; Xie et al., 2005). Die bei der Rauchgasentschwefelung aus Kalkprodukten erzeugten Ca-Sulfate (vgl. Kap. 5.2.5) können sich im Abgasstrom mit Silikat aus der Kohle durch Kollision und Koagulation vereinigen. Eine andere mögliche Quelle für die Silikat/Ca-Sulfat-Mischpartikel ist die Sulfatisierung von Mörtel und anderem

kalkhaltigen Baumaterial (Zappia et al., 1998). Andreae (1986) vermutet ferner, daß durch die Reaktion von sauren S-Verbindungen mit silikatischen Mineralien in Wolkenprozessen Ca aus dem Silikat herausgelöst werden kann und nach Evaporation ein Silikat/Ca-Sulfat-Mischpartikel entsteht. Dies ist jedoch nur für Silikat-Mischpartikel mit relativ geringen Mengen an Ca-Sulfat wahrscheinlich. Bei einer Wolkenprozessierung von bereits vorhandenen Silikat/Karbonat-Mischpartikeln dagegen könnte das Karbonat zu Ca-Sulfat reagieren und so entsprechend größere Anteile an Ca-Sulfat bilden. Auch im Boden können Silikate mit aggregiertem Ca-Sulfat durch Umwandlung von Karbonat entstehen.

Die Quellen der Silikat-Mischpartikel mit Karbonat und Ca-Sulfat sind die gleichen wie die der Silikat/Ca-Sulfat-Mischpartikel, wobei keine vollständige Umsetzung des Karbonats stattgefunden hat. Abbildung 5-14 (A) zeigt ein Silikat-Mischpartikel mit gealtertem Seesalz. Andreae (1986) erklärt die Entstehung dieser Mischpartikel mit Wolkenprozessen, in denen ein Seesalztröpfchen mit einem Silikatpartikel kollidiert oder eine Koaleszenz eines Seesalztröpfchens mit einem Wolkentöpfchen, das ein Silikatteilchen beinhaltet, stattfindet.



**Abbildung 5-14: SE-Bilder von verschiedenen Silikat-Mischpartikeln**  
**(A) Silikatteilchen (oben rechts) in einem fraktioniert auskristallisierten gealterten Seesalzpartikel (links oben chloridhaltiger Bereich, unten überwiegend nitrathaltiger Bereich mit Strahlenschaden); (B) Silikat mit Fe-Oxid/-Hydroxid und Karbonat, Fe-Oxid/-Hydroxidaggregate: helle Bereiche (oben und links unten), karbonathaltige Bereiche: oben rechts und mitte mit geringer Oberflächenrauigkeit, silikatisch: restliche Bereiche; (C) Silikatpartikel mit einem Ca-Nitrat-Coating in einer Halo; (D) Silikat und biologisches Partikel (ovale Form rechts oben) mit einem Ca-Nitrat-Coating**

Für Silikat-Mischpartikel mit  $C_{\text{rest}}$ - oder Fe-Oxid/Hydroxid-Komponenten ist als Quelle wiederum Bodenstaub zu nennen. Möglicherweise wurden die einzelnen Bestandteile der Mischpartikel erst nach einer ersten Ablagerung z.B. auf der Straße zusammengefügt. Abbildung 5-14 (B) zeigt ein Silikat-Mischpartikel mit Fe-Oxid/-Hydroxid- und Karbonatkomponenten, die z.T. morphologisch deutlich getrennt sind. Im Falle von Silikat-Mischpartikeln mit Fe-Oxid/Hydroxid, die morphologisch homogen sind, ist die Herkunft aus Verbrennungsprozessen und die Vereinigung im angeschmolzenen Zustand möglich. Bei sichtbar agglomerierten Silikat-Mischpartikel oder bei der Mischung mit einem auskristallisierten Bestandteil (z.B. K-Nitrat, Ammoniumsulfat) kann es zu einer Entstehung in der Atmosphäre durch Kollision und Koaleszenz von Partikeln insbesondere in Wolken kommen.

Die zweite Gruppe der Silikat-Mischpartikel besteht aus Partikeln mit silikatischen Anteilen und einem Coating. Dabei kann es sich um ein bloßes Silikatteilchen oder bereits um ein Silikat-Mischpartikel handeln, das mit einer löslichen Substanz überzogen ist (Coating). Diese Partikel machen in den analysierten Proben 4-70 % der Anzahl der Silikat-Mischpartikel aus. Der große Unterschied in den einzelnen Proben ist bedingt durch die hohe Varianz im Vorkommen von Ca-Nitrat-Coatings (0-60 % der Silikat-Mischpartikel).

Silikat-Mischpartikel mit einem Ca-Nitrat-Coating befinden sich oft in einem Halo und die Oberflächenstrukturen der überzogenen Teilchen sind aufgrund des Coatings häufig nur unscharf zu sehen (vgl. Abbildung 5-14 (C) und (D)). Chemisch ist das Ca-Nitrat-Coating dadurch zu erkennen, daß Ca immer als Nebenelement, teilweise auch als Hauptelement neben den Elementen des eigentlichen Partikels auftritt. N kann trotz seiner schlechten Nachweisbarkeit meist ebenfalls als Nebenelement auf dem Partikel bestimmt werden. Zudem ist Ca oft im Halo nachweisbar.

Entstanden ist das Ca-Nitrat-Coating in der Atmosphäre durch Reaktion mit gasförmiger  $\text{HNO}_3$ . Dabei bildete sich zumindest bei einem Teil der Partikel das Ca-Nitrat aus ehemals im Mischpartikel vorhandenen Karbonatanteilen, wie bereits in Kap. 5.2.4 beschrieben. Insbesondere bei den Ca-Nitrat-Coatings mit geringeren Ca-Signalen im EDX-Spektrum ist aber auch möglich, daß hier Salpetersäure mit auf dem Partikel vorhandenem löslichen Ca (z.B. aus Bodenstaub) reagiert hat, oder daß die Salpetersäure Ca zu einem Anteil aus dem Silikatpartikel zunächst herausgelöst hat und mit diesem dann zu Ca-Nitrat reagiert hat.

Neben einem Coating aus Ca-Nitrat treten in den Proben Coatings aus nicht näher bestimmbar N-, S- und/oder Cl-Verbindungen auf. Ein solches Coating wurde identifiziert, wenn die Silikate bzw. Silikat-Mischpartikel eindeutige N-, S- und/oder Cl-Peaks im EDX-Spektrum aufwiesen, die nicht dem eigentlichen Partikel zugeordnet werden konnten. Teilweise befanden sich diese Silikat-Mischpartikel in einem Halo, eine morphologische Veränderung der Partikel war nicht zu erkennen. Bei Herkunft der Luftmassen von der See ist davon auszugehen, daß die Coatings zum Teil aus gealtertem Seesalz bestehen. Das Seesalz-Coating dürfte auf die gleiche Weise wie die Silikat/Seesalz-Mischpartikel durch Kollision und Koaleszenz mit Seesalztröpfchen in Wolkenprozessen gebildet

worden sein (Andreae et al., 1986), nur daß die Tröpfchen in diesem Fall weniger Material enthielten. Andererseits können gasförmige N-, S-, und Cl-Spezies (z.B.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ) an der Oberfläche von Mineralstaubpartikeln adsorbiert und gegebenenfalls oxidiert werden, und so ein lösliches Nitrat-, Sulfat- oder Chlorid-Coating bilden (Dentener et al., 1996; Wurzler et al., 2000; Goodman et al., 2001; Zhang & Iwasaka, 2001; Ooki & Uematsu, 2005). Wolkenprozesse sind insbesondere für die Entstehung von Sulfat-Coatings in der Literatur beschrieben (z.B. Dentener et al., 1996; Wurzler et al., 2000), ebenso sind diese jedoch auch für die Erzeugung von Chlorid und Nitrat-Coatings durch Bildung von chlorid- und nitrathaltigen Wolkentröpfchen denkbar.

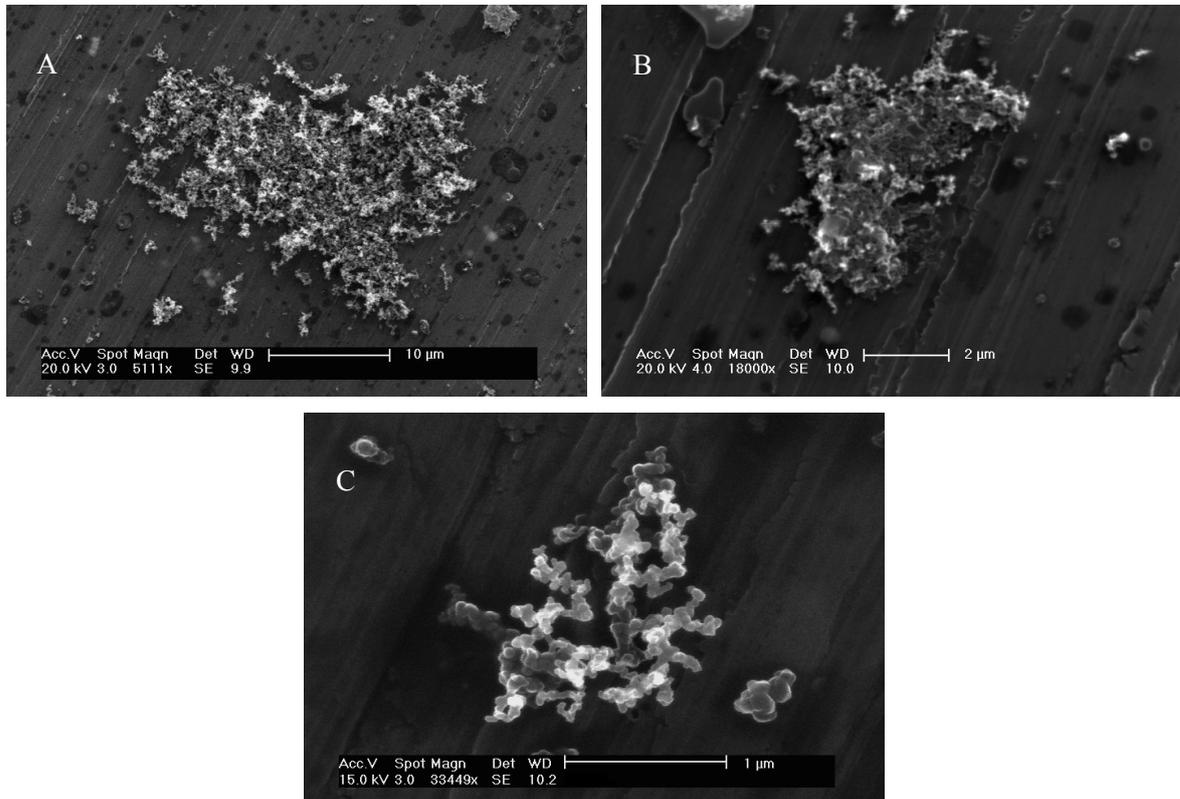
### 5.2.9 Ruß

Rußpartikel weisen eine Größe von 0,1-2  $\mu\text{m}$  auf, sehr vereinzelt wurden auf dem Probenträger jedoch auch größere Rußagglomerate mit einem Durchmesser von mehr als 10  $\mu\text{m}$  gefunden (vgl. Abbildung 5-15 (A) und (B)).

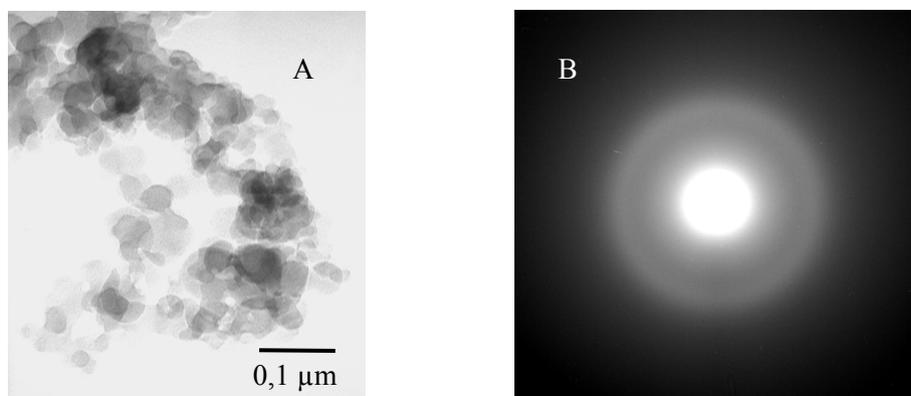
Ruß entsteht bei unvollständigen Verbrennungsprozessen sowohl von fossilen Brennstoffen als auch von toter oder lebender Biomasse. Natürliche Quellen spielen jedoch für die Mainzer Proben keine Rolle. Der Ruß stammt hauptsächlich aus dem Transportsektor, der in europäischen Städten bis zu 90 % der Rußemissionen verursachen kann (Cachier, 1998). Da Fahrzeuge mit Dieselmotoren ohne Nachbehandlung eine 10-100fache Partikelmasse bzw. eine bis zu  $10^5$  mal größere Partikelanzahl als neue benzinbetriebene Fahrzeuge ausstoßen (Harris & Maricq, 2001), stammt der Ruß in den Mainzer Proben vorwiegend von Dieselfahrzeugen. Rußpartikel im Akkumulations-Modus bestehen aus kleinen sphärischen Primärpartikeln, die verzweigte Ketten bzw. Netze bilden. Ruß besteht aus graphitischem Kohlenstoff, der mit organischem Material, gebildet hauptsächlich aus Schmierölen sowie kleinen Anteilen an unverbranntem Treibstoff, oxidierten organischen Verbrennungsprodukten und Schwefelsäure, bedeckt ist (Sakurai et al., 2003; Wehner et al., 2004). Nach der Emission der Partikel kommt es innerhalb kurzer Zeit zu einer weiteren Koagulation, so daß Partikel  $< 100$  nm deutlich abnehmen und die Rußagglomerate wachsen (z.B. Jacobson & Seinfeld, 2004). Abbildung 5-15 (C) zeigt eine verzweigte größere Rußkette im SEM, Abbildung 5-15 (A) ein großes netzartig aufgebautes Rußagglomerat. Bei weiterer Alterung werden die Rußpartikel kompaktiert und es kommt zu verstärkter Bildung von Coatings durch Kondensation und Adsorption auf der Oberfläche, was die typische Morphologie verändert (vgl. Abbildung 5-15 (B)). Rußpartikel haben eine hohe Oberflächenreaktivität, insbesondere aufgrund des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Masse der fraktalen Gebilde sowie durch das Vorhandensein von organischen Verbindungen, die die Anlagerung von Gasen begünstigen. (Cachier, 1998)

Bei noch stärkerer Alterung der Rußpartikel ist die Morphologie so stark verändert, daß keine eindeutige Zuordnung zur Partikelgruppe Ruß mehr möglich ist. Diese Partikel werden dann als  $\text{C}_{\text{rest}}$ -Partikel klassifiziert.

Die Identifizierung der Rußpartikel erfolgt über die Chemie, die im EDX-Spektrum von C stark dominiert wird sowie über die charakteristische Morphologie. Sauerstoff kann bei Ruß z.T. in geringen Anteilen identifiziert werden. Die typische Ringstruktur des Elektronenbeugungsbildes in Abbildung 5-16 (B) zeigt, daß es sich bei dem elementaren Kohlenstoff im Ruß um nanokristallinen Graphit handelt.



**Abbildung 5-15:** SE-Bilder von Rußpartikeln  
 (A) sehr großes netzartiges Rußagglomerat; (B) kompaktiertes Rußagglomerat;  
 (C) verzweigte Rußkette



**Abbildung 5-16:** TEM-Hellfeldaufnahme und Elektronenbeugungsbild von Ruß

Die sphärischen Primärpartikel, aus denen der Ruß aufgebaut ist, werden in anderen Untersuchungen des atmosphärischen Aerosols mit Durchmessern zwischen 10 und 100 nm angegeben (Katrinak et al., 1992; Buseck & Posfai, 1999; Ebert et al., 2002b; Posfai et al., 2003). Im Mainzer Aerosol weisen die Primärpartikel eine Größe von 10 bis 80 nm (meist 20 bis 50 nm) auf. In Abbildung 5-16 (A) sind die sich teilweise überlappenden Primärpartikel in einer TEM-Hellfeldaufnahme zu sehen.

### 5.2.10 Biologische Partikel

Unter biologischen Partikeln werden alle primären festen Aerosolbestandteile von lebenden oder toten Organismen verstanden. Diese sind überwiegend natürlichen Ursprungs, gelangen jedoch auch durch anthropogene Aktivitäten in die Atmosphäre. Natürlich werden biologische Partikel durch Wind, Regen oder mechanische Beeinträchtigungen in erster Linie von Pflanzen, Tieren und dem Boden, aber auch von Wasseroberflächen freigesetzt (Blanchard & Syzdek, 1972). Anthropogene Quellen sind z.B. Kläranlagen (Bovallius et al., 1980) oder Kompostierungsanlagen (Marchand et al., 1995). Im Größenbereich der feinen Partikel treten gewöhnlich Bakterien, Algen, Protozoen, Pilze und Viren auf, während Samen, Pollen, Sporen und Fragmente von Pflanzen und Tieren (z.B. Insekten) hauptsächlich bei den großen Partikeln vorkommen (Hobbs, 2000).

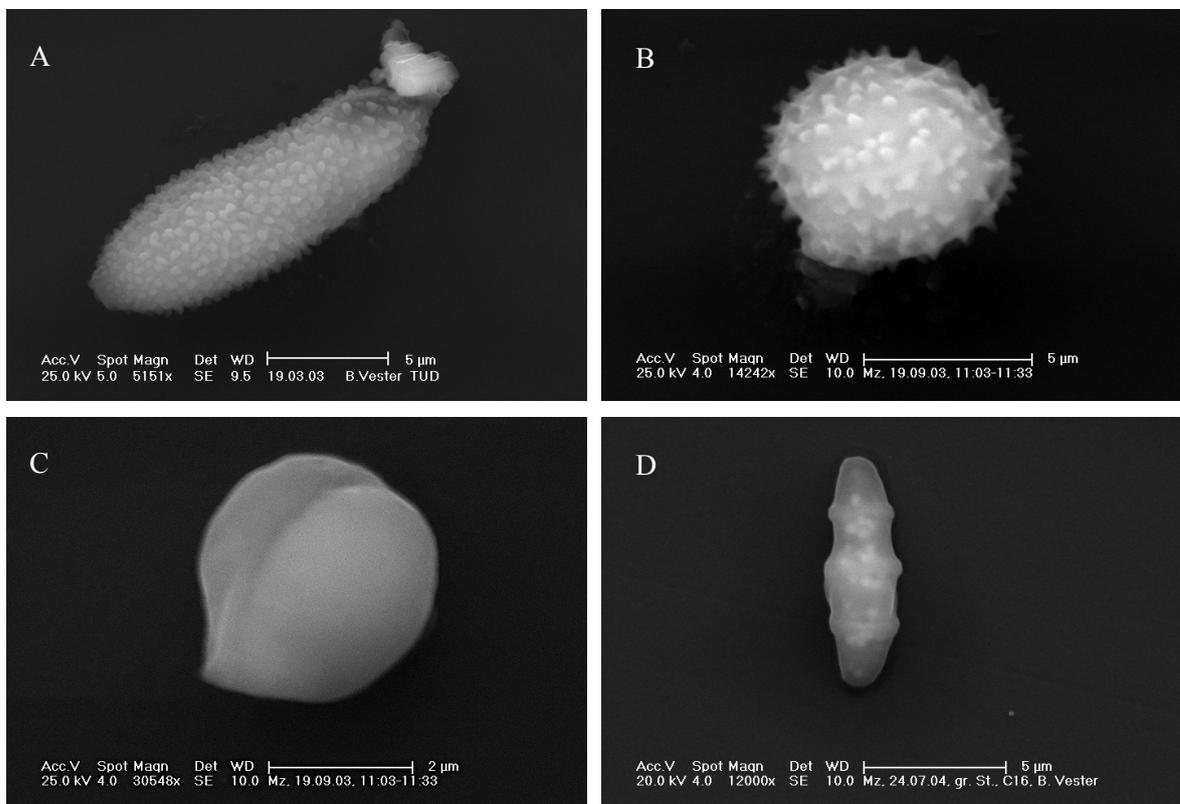
In den untersuchten Aerosolproben wurden nur biologische Partikel mit einem Durchmesser von  $> 1 \mu\text{m}$  gefunden. Die Bestimmung dieser Partikel erfolgt zum einen über ihre chemische Zusammensetzung, zum anderen über ihre Morphologie. Biologische Partikel weisen sehr häufig charakteristische Formen mit einer regelmäßig strukturierten Oberfläche auf, wie in Abbildung 5-17 (A) bis (D) zu sehen ist. Anhand ihrer charakteristischen Form und Oberflächenstruktur können viele Sporen und Pollen bis hin zur Gattung identifiziert werden. So zeigt z.B. Abbildung 5-17 (D) eine Spore der Gattung *Alternaria* (Schimmelpilz), eine der häufigsten Gattungen in der Außenluft in Mitteleuropa (Flückiger et al., 1998).

Die chemische Zusammensetzung von biologischen Partikeln wird dominiert von C und O, als Nebenelemente treten sehr häufig die typischen biogenen Leitelemente N, P, S, und K sowie seltener Na, Mg, Si, Cl und/oder Ca auf. Häufig sind biologische Partikel bei längerem Elektronenbeschuss strahlinstabil. Mit Elektronenbeugungsbildern können biologische Partikel nicht identifiziert werden, da sie nicht kristallin sind. Wenn die Partikel keine charakteristische Form mit typischer Oberflächenstruktur aufweisen und auch anhand der typischen Leitelemente nicht eindeutig als biologische Partikel identifiziert werden können, fallen diese in die Partikelgruppe  $C_{\text{rest}}$ . Dies könnte verstärkt für Partikel  $< 1 \mu\text{m}$  zutreffen.

Matthias-Maser (1992) fand am gleichen Standort im Jahr 1990/91 bei atmosphärischen Aerosolmessungen für die groben Partikel (2,5-10  $\mu\text{m}$  Durchmesser) i.d.R. etwas höhere biologische Anteile. Dies kann durch die Verwendung einer Proteinfärbung und Identifikation im Lichtmikroskop

für Partikel  $> 4 \mu\text{m}$  Durchmesser verursacht sein, bei der nicht-biologische Partikel (z.B. Seesalz), die von Mikroorganismen besetzt sind, als biologische Partikel eingeordnet werden (Gruber, 2000).

Für Partikel  $< 2,5 \mu\text{m}$  wurden meist wesentlich größere biologische Anteile von Matthias-Maser (1992) bei einer Auswertung mit SEM gefunden (im Größenintervall  $1,2\text{-}2,4 \mu\text{m}$  8-22 %, im Intervall  $0,4\text{-}1,2 \mu\text{m}$  7-55 %). Der Grund hierfür liegt in der unterschiedlichen Klassifizierung. Matthias-Maser stuft auch Partikel ohne eine auffällige Morphologie, die im EDX-Spektrum nur Bremsstrahlung und keine charakteristischen Signale für P, S und K zeigten, als biologisch ein. Sie gibt weiterhin an, daß diese Partikel unter Einwirkung des Elektronenstrahls instabil sind. Diese Beschreibung paßt sehr gut auf die komplex zusammengesetzten sekundären Aerosolpartikel (vgl. Kapitel 5.2.12), die bei den feinen Partikeln das Mainzer Aerosol dominieren.



**Abbildung 5-17: SE-Bilder von biologischen Partikeln (A) - (D) Pollen und Sporen mit charakteristischen Formen und unterschiedlich strukturierter Oberfläche**