

# **Räumliche, zeitliche und quellenbedingte Variation Feinstaub induzierter Hydroxylradikalgenerierung**

Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
Dr. rer. nat.

der Fakultät für Biologie  
an der

Universität Duisburg-Essen

Gutachter:       1. Prof. Dr. W. Kuttler  
                      2. Prof. Dr. U. Radtke  
                      3. Prof. Dr. B. Hoffmann

Tag der mündlichen Prüfung: 03.08.2012

Vorgelegt von

**Bryan Gerrit Hellack**

aus Düsseldorf

April 2012

Die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegenden Experimente wurden am Institut für Energie und Umwelttechnik (IUTA e.V.) und dem Leibniz Institut für Umweltmedizin (IUF) durchgeführt.

*„Why is a raven like a writing desk?“*

(Lewis Carroll, *Alice's Adventures in Wonderland*, Chapter 7)

...”because there is a b in both.”

(Martin Gardner, Journalist)

## **Meinen Eltern und Schwestern**

**INHALTSVERZEICHNIS**

<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>V</b>
<b>TABELLENVERZEICHNIS</b> .....	<b>X</b>
<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>XVI</b>
<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>XIX</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>XXV</b>
<b>1. EINLEITUNG - ATMOSPHERISCHE AEROSOLE ALS INTERDISZIPLINÄRES FORSCHUNGSMEDIUM</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 ZIEL DER ARBEIT</b> .....	<b>3</b>
<b>2. ÜBERSICHT ZUM FORSCHUNGSSTAND - UMWELTPARTIKEL UND GESUNDHEITLICHE FOLGEN</b> .....	<b>5</b>
<b>2.1. DEFINITIONEN</b> .....	<b>5</b>
<b>2.1.1 QUELLEN, ZUSAMMENSETZUNG UND IDENTIFIZIERUNG</b> .....	<b>6</b>
<b>2.2 LEGISLATIVE PM-REGLEMENTIERUNG UND ÜBERWACHUNG</b> .....	<b>10</b>
<b>2.3. GESUNDHEITLICHE EFFEKTE VON (FEIN-)STAUB</b> .....	<b>11</b>
<b>2.3.1 EPIDEMIOLOGISCHE STUDIEN</b> .....	<b>12</b>
<b>2.3.2 TOXIKOLOGISCHE STUDIEN</b> .....	<b>14</b>
<b>2.3.3 A MISSING LINK – REAKTIVE SAUERSTOFFSPEZIES (ROS) ALS FOLGE INHALATIVER PARTIKEL-EXPOSITION</b> .....	<b>15</b>
<b>2.3.4 PARTIKELINDUZIERTER ROS-BILDUNG – VORARBEITEN ZUR ANGEWANDTEN METHODIK</b> .....	<b>20</b>
<b>2.4 ROS ALS RELEVANTER PARTIKELPARAMETER ZUM SCHUTZ DER GESUNDHEIT</b> .....	<b>22</b>
<b>2.5 REAKTIVE SAUERSTOFFSPEZIES (ROS)</b> .....	<b>22</b>
<b>2.6 NACHWEISMETHODIKEN FÜR REAKTIVE SAUERSTOFFSPEZIES</b> .....	<b>25</b>
<b>2.7 RADIKALERFASSUNG VON AUF FILTERN GESAMMELTEN UMWELT-PROBEN</b> .....	<b>30</b>
<b>3. MATERIAL UND METHODIK</b> .....	<b>31</b>
<b>3.1 VERWENDETE MATERIALIEN</b> .....	<b>31</b>
<b>3.2 ELEKTRONENSPINRESONANZ (ESR) SPEKTROSKOPIE</b> .....	<b>31</b>

3.2.1	<b>FUNKTIONSPRINZIP .....</b>	<b>31</b>
3.2.2	<b>SPIN TRAPPING.....</b>	<b>33</b>
3.3	<b>ETABLIERTE METHODE - ROS-ERFASSUNG VON AUF TEFFLONFILTERN GESAMMLETEN PM.....</b>	<b>34</b>
3.4	<b>STATISTISCHE AUFBEREITUNG.....</b>	<b>37</b>
4.	<b>ERGEBNISSE.....</b>	<b>38</b>
4.1.	<b>TEIL 1 - ROS-ANALYSE VON AUF QUARZFASERFILTERN GESAMMELTEN PM (ABGEWANDELTE METHODIK) UND PRINZIPIELLE ANWENDBARKEIT ...</b>	<b>38</b>
4.1.1	<b>ABGEWANDELTE METHODE.....</b>	<b>40</b>
4.1.2	<b>NOTWENDIGKEIT DER PROBENFILTERUNG, VORVERSUCHE MIT FLUGASCHE .....</b>	<b>43</b>
4.1.3	<b>STANDARDISIERUNG .....</b>	<b>44</b>
4.1.4	<b>TEMPOL.....</b>	<b>45</b>
4.1.5	<b>METALLLÖSUNGEN .....</b>	<b>47</b>
4.1.6	<b>BCR 723 ROAD DUST .....</b>	<b>50</b>
4.1.7	<b>DISKUSSION ZU DEN MÖGLICHEN REFERENZMATERIALIEN.....</b>	<b>50</b>
4.1.8	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>52</b>
4.2	<b>TEIL 2 – INTRINSISCH PM<sub>10</sub> UND PM<sub>1</sub> INDUZIERTES OH<sup>-</sup>-BILDUNGS- POTENTIAL EINES LÄNDLICHEN UND STÄDTISCHEN STANDORTS.....</b>	<b>53</b>
4.2.1	<b>STUDIENDESIGN, MATERIAL UND METHODEN .....</b>	<b>53</b>
4.2.2	<b>ERGEBNISSE .....</b>	<b>55</b>
4.2.2.	<b>PM<sub>10</sub> INDUZIERTES OH<sup>-</sup>-BILDUNGSPOTENTIAL IN ABHÄNGIGKEIT VON DER LUFTMASSENHERKUNFT .....</b>	<b>63</b>
4.2.2.1	<b>MATERIAL UND METHODIK.....</b>	<b>64</b>
4.2.2.2	<b>PM<sub>10</sub> QUELLENZUORDNUNG.....</b>	<b>67</b>
4.2.3.	<b>ERGEBNISSE FÜR DIE STATION EIFEL .....</b>	<b>67</b>
4.2.3.1	<b>MASSE, CHEMISCHE VERBINDUNGEN UND OH<sup>-</sup>-BILDUNGSPOTENTIAL IN ABHÄNGIGKEIT VON DER LUFTMASSENHERKUNFT NACH DEM TRAJEKT- ORIENMODELL .....</b>	<b>67</b>
4.2.3.2	<b>MASSE, CHEMISCHE VERBINDUNGEN UND OH<sup>-</sup>-BILDUNGSPOTENTIAL IN ABHÄNGIGKEIT VON DER LUFTMASSENHERKUNFT NACH DER GROß- WETTERLAGE .....</b>	<b>70</b>
4.2.3.3	<b>QUELLENIDENTIFIKATION UND QUELLBEITRAG DER UNTERSUCHUNGS- PARAMETER .....</b>	<b>73</b>

4.2.3.4	DISKUSSION UND FAZIT .....	78
<b>4.2.4.</b>	<b>ERGEBNISSE FÜR DIE STATION STYRUM .....</b>	<b>81</b>
4.2.4.1	MASSE, CHEMISCHE VERBINDUNGEN UND OH <sup>-</sup> -BILDUNGSPOTENTIAL IN ABHÄNGIGKEIT VON DER LUFTMASSENHERKUNFT NACH DEM TRAJEKT- ORIENMODELL .....	81
4.2.4.2	MASSE, CHEMISCHE VERBINDUNGEN UND OH <sup>-</sup> -BILDUNGSPOTENTIAL IN ABHÄNGIGKEIT VON DER LUFTMASSENHERKUNFT NACH DER GROß- WETTERLAGE .....	84
4.2.4.3	QUELLENIDENTIFIKATION UND QUELLBEITRAG DER UNTERSUCHUNGS- PARAMETER .....	85
4.2.4.4	DISKUSSION UND FAZIT .....	90
<b>4.3.</b>	<b>TEIL 3 - KRAFTFAHRZEUGVERKEHR INDUZIERTER ROS GENERIERUNG AM BEISPIEL VON PM10 .....</b>	<b>92</b>
4.3.1	STUDIENDESIGN, MATERIAL UND METHODEN .....	93
4.3.2	ERGEBNISSE .....	95
4.3.3	DISKUSSION UND FAZIT .....	101
<b>4.4</b>	<b>TEIL 4 - PM2.5 INDUZIERTER ROS-BILDUNG IM RAUM DUISBURG-WESEL UND DEREN ANWENDUNG AUF DIE SALIA KOHORTE.....</b>	<b>102</b>
4.4.1.	STUDIENDESIGN, MATERIAL UND METHODEN.....	103
4.4.2.	Ergebnisse.....	105
4.4.2.2	JAHRESMITTELWERTE DER STATIONEN .....	110
4.4.2	FLÄCHENNUTZUNGS-REGRESSIONS-MODELL .....	113
4.4.2.1	STATISTISCHE DURCHFÜHRUNG UND METHODEN FÜR DAS LUR-MODELL	113
4.4.3	SALIA KOHORTE .....	118
4.4.3.1	STUDIENDESIGN .....	119
4.4.3.2	STATISTISCHE ANALYSE.....	119
4.4.3.3	ASSOZIATION VON DIABETES TYP II UND INTRINSISCHEM OH <sup>-</sup> - BILDUNGSPOTENTIAL .....	120
4.4.4	DISKUSSION UND FAZIT .....	122
<b>4.5.</b>	<b>TEIL 5 – ERMITTLUNG INDIVIDUELLER PM2.5 INDUZIRTER OH<sup>-</sup>- EXPOSITION ANHAND VON PROBENSAMMLUNG IM INNENRAUM- UND AUßENBEREICH SOWIE EINES PERSONENGETRAGENEN SAMMLERS .....</b>	<b>124</b>
4.5.1	STUDIENDESIGN, MATERIAL UND METHODEN .....	125
4.6.2	ERGEBNISSE DER AUSWERTUNG .....	128

4.6.3	DISKUSSION UND FAZIT .....	132
5	ZUSAMMENFASSEND E DISKUSSION .....	133
6	FAZIT UND AUSBLICK.....	140
	LITERATURVERZEICHNIS.....	142
	ANHANG .....	XXXI
	DANKSAGUNG.....	LII

**ABBILDUNGSVERZEICHNIS**

Abbildung 1	Übersicht über die Eindringtiefe von Feinstaub in den Atemtrakt (STMUG 2012, leicht verändert).....	6
Abbildung 2	Schematische Übersicht zur Bedeutung der ROS-Generierung und systemischer Entzündung für partikelinduzierte Folgeeffekte (zusammengestellt nach Donaldson et al. 2003, Brook et al. 2004, Schulz et al. 2005); Pfeilstärken weisen auf die Bedeutung des Wirkungspfad es hin.....	19
Abbildung 3	Schematische Darstellung der möglichen Energieniveaus eines Elektrons in einem externen Magnetfeld.....	32
Abbildung 4	Schematische Darstellung der Bildung eines DMPO-OH-Addukts.....	33
Abbildung 5	Schematische Darstellung des typischen DMPO-OH-Spektrums entstehend durch Spektrumkopplung des N-Triplets. ....	34
Abbildung 6	Schematische Darstellung des ESR-Messprinzips der etablierten Methodik, in Klammern beispielhaft eine Volumenangabe zur Verdeutlichung der Mischungsverhältnisse.....	35
Abbildung 7	Charakteristisches Spektrum eines mittels ESR aufgenommenen DMPO-OH-Addukts am Beispiel von CuSO <sub>4</sub> (2,5 µM) und verschieden konzentrierten Suspensionen mit Kohlenstoffnanoröhren (CNT, engl. carbon nanotubes) + CuSO <sub>4</sub> (2,5 µM).....	36
Abbildung 8	Vergleich der OH <sup>-</sup> -Bildungsintensität zwischen zwei Stanzstücken desselben städtischen PM-Großfilters unter Verwendung der beiden unterschiedlichen Methoden (PM10 - oben, PM1 - unten); n = 10.....	41
Abbildung 9	Vergleich der OH <sup>-</sup> -Bildungsintensität zwischen zwei Stanzstücken desselben ländlichen PM-Großfilters unter Verwendung der beiden unterschiedlichen Methoden (PM10 - oben, PM1 - unten); n = 10.....	42
Abbildung 10	Vergleich von durch gefilterter und ungefilterter Flugaschensuspension induzierter OH <sup>-</sup> -Generierung; Fehlerbalken = σ, n (Flugasche) = 15 und n (dH <sub>2</sub> O) = 6.....	44
Abbildung 11	Konzentrationsabhängige ESR-Signalintensität (= ungepaarte Elektronen) für Tempol. NWG = 1005 AU, n = 5 hergestellt aus	

	einer Stammlösung (10 mM); oben 0,15 - 1000 mM, unten 0,15 - 1 mM, $\sigma$ ist z. T. vom Symbol überdeckt.....	46
Abbildung 12	Konzentrationsabhängige (2,5 – 500 $\mu$ M) Fe(II)SO <sub>4</sub> induzierte OH <sup>-</sup> -Bildung; NWG = 3069 AU; n = 5, angefertigt aus einer Stammlösung (2 mM); Fehlerbalken = $\sigma$ .....	47
Abbildung 13	Konzentrationsabhängige (0,25 – 500 $\mu$ M) Fe(III)SO <sub>4</sub> induzierte OH <sup>-</sup> -Bildung; NWG = 1341 AU; n = 5, angefertigt aus einer Stammlösung (2 mM); Fehlerbalken = $\sigma$ .....	48
Abbildung 14	Konzentrationsabhängige (1,25 – 500 $\mu$ M) Ni(II)SO <sub>4</sub> induzierte OH <sup>-</sup> -Bildung; NWG = 2239 AU; n = 5, angefertigt aus einer Stammlösung (2 mM); Fehlerbalken = $\sigma$ .....	48
Abbildung 15	Konzentrationsabhängige (0,25 – 500 $\mu$ M) Cu(II)SO <sub>4</sub> induzierte OH <sup>-</sup> -Bildung; BG = 2554 AU; n = 5 angefertigt aus eine Stammlösung (2 mM); Fehlerbalken = $\sigma$ (z. T. vom Symbol überdeckt). ...	49
Abbildung 16	BCR 723 Road Dust induzierte OH <sup>-</sup> -Bildung; NWG = 1775 AU, n = 10, Fehlerbalken = $\sigma$ .....	50
Abbildung 17	Darstellung der abschnittsweisen Linearität der Cu(II)SO <sub>4</sub> -Lösung induzierten OH <sup>-</sup> -Generierung. NWG = 2259 AU von dH <sub>2</sub> O n = 10; Fehlerbalken = $\sigma$ (z. T. vom Symbol überdeckt). .....	51
Abbildung 18	Boxplotdarstellung über die standortbedingten (ländlich = Eifel und städtisch = Styrum) Variation der Massen (links) und OH <sup>-</sup> (rechts) Konzentrationen für die analysierten Probenahmetage im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009; o = Ausreißer (1,5 - 3,0 mittlerer Quartilabstand, MQA). .....	58
Abbildung 19	Beitrag der PM <sub>1</sub> -Fraktion zur PM <sub>10</sub> -Fraktion in % (PM <sub>10</sub> = 100%) für die analysierten Probenahmetage im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009, ländlich (obere Graphik) und städtisch (untere Graphik); Masse und OH <sup>-</sup> sind farbig hervorgehoben. ....	59
Abbildung 20	Mittlere saisonale Unterschiede für OH <sup>-</sup> in AU/m <sup>3</sup> (obere Abbildung) und Masse in $\mu$ g/m <sup>3</sup> (untere Abbildung), basierend auf den analysierten Probenahmetagen im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009; Fehlerbalken = $\sigma$ ; Signifikanzniveau *p < 0,05, **p < 0,01, ***p < 0,001 mittels Bonferroni oder Tamhane getestet. ....	60

Abbildung 21	Übersichtskarte von Europa und der durchgeführten Sektor- aufteilung bezogen auf die beiden Stationen Eifel = schwarz und Styrum = rot; Kreuzungspunkt orientierende Lage der Probe- nahmestellen. ....	65
Abbildung 22	Mittlere saisonale (links) und sektorale (rechts) Variation der OH <sup>-</sup> (AU/m <sup>3</sup> ) und PM10 (µg/m <sup>3</sup> ) Konzentration für die Probe- nahmetage des Standorts Eifel im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009; o - Ausreißer (1,5 - 3,0 mittlerer Quartilabstand, MQA); * -Extremwert (> 3,0 MQA). ....	70
Abbildung 23	Variation der OH <sup>-</sup> (AU/m <sup>3</sup> ) und PM10 (µg/m <sup>3</sup> ) Konzentration in Abhängigkeit von der Zirkulationsform (links) und der Konti- nentalität (rechts) für die Probenahmetage des Standorts Eifel im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009; o - Ausreißer (1,5 -3,0 mittlerer Quartilabstand, MQA). ....	71
Abbildung 24	Faktoren mit signifikanten Unterschieden in der Konzentration (= Mischvariable in AU) in Abhängigkeit von der Luftmassen- klassifizierung nach Kontinentalität (links oben), Trajektorien (mittig unten) und Zirkulation (rechts oben) für die Probe- nahmetage des Standorts Eifel im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009; o - Ausreißer (1,5 - 3,0 mittlerer Quartilabstand, MQA); * - Extremwert (> 3 MQA). ....	77
Abbildung 25	Faktoren mit signifikanten jahreszeitlichen Unterschieden in der Konzentration (= Mischvariable in AU) für die Probenahmetage des Standorts Eifel im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009; o - Ausreißer (1,5 - 3,0 mittlerer Quartilabstand, MQA); * - Extremwert (> 3 MQA). ....	78
Abbildung 26	Mittlere saisonale (links) und sektorale (rechts) Variation der OH <sup>-</sup> (AU/m <sup>3</sup> ) und PM10 (µg/m <sup>3</sup> ) Konzentration für die Probe- nahmetage des Standorts Styrum im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009; o - Ausreißer (1,5 - 3,0 mittlerer Quartilabstand, MQA); * - Extremwert (> 3,0 MQA). ....	83
Abbildung 27	Variation der OH <sup>-</sup> (AU/m <sup>3</sup> ) und PM10 (µg/m <sup>3</sup> ) Konzentration in Abhängigkeit von der Zirkulationsform (links) und der Konti- nentalität (rechts) für die Probenahmetage des Standorts Styrum	

	im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009; o - Ausreißer (1,5 - 3,0 mittlerer Quartilabstand, MQA). ....	84
Abbildung 28	Unterschiede der Faktorenkonzentrationen (= Mischvariable in AU) in Abhängigkeit von der Luftmassenklassifizierung nach Trajektorien für die Probenahmetage des Standorts Styrum im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009; o - Ausreißer (1,5 - 3,0 mittlerer Quartilabstand, MQA); * - Extremwert (> 3 MQA). ....	88
Abbildung 29	Unterschiede der Faktorenkonzentrationen (= Mischvariable in AU) in Abhängigkeit von der Luftmassenklassifizierung nach Kontinentalität (oben) und Zirkulationsform (unten) für die Probenahmetage des Standorts Styrum im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009; o - Ausreißer (1,5 - 3,0 mittlerer Quartilabstand, MQA); * - Extremwert (> 3 MQA). ....	89
Abbildung 30	Unterschiede der Faktorenkonzentrationen (= Mischvariable in AU) für den Probenahmezeitraum des Standorts Styrum 05.04.2008 - 21.03.2009; o - Ausreißer (1,5 - 3,0 mittlerer Quartilabstand, MQA); * - Extremwert (> 3 MQA). ....	90
Abbildung 31	Karte zur Verdeutlichung der Lage der Messstationen (schwarze Punkte) an der Autobahn 61 (Autobahnkilometer 177,5; 50° 58' n.B, 7° 06' ö.L.) (OpenStreetMap, 2011). ....	93
Abbildung 32	Übersicht über die chemische Zusammensetzung der erfassten PM10- Proben der beiden Messstationen entlang der A 61 im Zeitraum vom 09.2005-09.2006 basierend auf einem ganz leicht unterschiedlichen Datensatz; links: Luv-Proben, mittig: Lee-Proben, rechts: Zusatzbeitrag durch den Verkehr (Kuhlbusch et al. 2009). ....	95
Abbildung 33	Orientierende Übersicht über die Lage und Einteilung der Probenahmestandorte (Hochadel et al. 2006, leicht verändert). ....	105
Abbildung 34	Zeitverlauf über die ermittelten OH-Konzentrationen für die verschiedenen Standorttypen im Raum Wesel im Vergleich zur Referenzstation; oben - mit Ausreißer, unten - ohne Ausreißer. ....	107
Abbildung 35	Zeitverlauf über die ermittelten OH-Konzentrationen für die verschiedenen Standorttypen im Raum Duisburg im Vergleich zur Referenzstation. ....	108

Abbildung 36	Mittleres Verhältnis der OH-Konzentrationen zwischen den verschiedenen Standorttypen (n = s. Graphik) und der Referenzstation (n = 14) im Zeitraum vom 15.03.2002 bis 11.03.2003, Fehlerbalken = $\sigma$ .....	109
Abbildung 37	Übersicht über die ermittelten OH-Standortjahresmittelwerte, Stationsnamen nach Kuhlbusch et al. (2003); Verbindung zwischen den Punkten dient der Blickführung. ....	112

**IM ANHANG**

Abbildung A 1	Vergleich der Adjustierungsmethoden für die ermittelten OH-Werte; Stationsnamen nach Kuhlbusch et al. (2003); Verbindung zwischen den Punkten dient der Blickführung. ....	XLIX
Abbildung A 2	LUR-Modell für OH mit allen Messstationen: Modelle Population im Vergleich zu Stadt/Land. ....	L
Abbildung A 3	LUR-Modell für OH ohne Ausreißerstation: Modelle Population im Vergleich zu Stadt/Land. ....	L
Abbildung A 4	LUR-Modell für OH Stadt/Land: Modell mit und ohne Ausreißerstation 15. ....	LI
Abbildung A 5	LUR-Modell für OH Population: Modell mit und ohne Ausreißerstation 15. ....	LI

---

**TABELLENVERZEICHNIS**

Tabelle 1	Übersicht über typische durch Richtlinien und Empfehlungen standardisierte Größenklassenunterscheidungen für Feinstaub.....	5
Tabelle 2	Auswahl an möglichen Feinstaubquellen sowie deren Klassifizierung, Entstehungsprozess und typische Partikelgrößen (Kuhlbusch et al. 2010, leicht verändert).....	8
Tabelle 3	Übersicht über ausgewählte gesetzliche Luftqualitätsverordnungen bzgl. (Fein-)staub.....	10
Tabelle 4	Übersicht über mögliche intrinsisch und zellulär entstehende Sauerstoff Radikalspezies (zusammengestellt nach Pryor 1986, Halliwell & Gutteridge 1999, Empfehlung des Robert-Koch-Instituts 2008). .....	23
Tabelle 5	Übersicht über nicht zellbasierte ROS-Detektionsverfahren.....	25
Tabelle 6	Ergebnisse der PM induzierten OH <sup>•</sup> -Generierung von n Filterstanzstücken (Ø 30 mm) entnommen aus einem Quarzgroßfilter (Ø 150 mm); SH = Städtischer Hintergrund, AB = Autobahn.....	43
Tabelle 7	Übersichtstabelle der höchsten OH <sup>•</sup> -Werte in AU für die getesteten Metalllösungen im Konzentrationsbereich von 0,25 µM - 500 µM; MW von n = 5. ....	49
Tabelle 8	Übersicht und Beschreibung der Probenahme(-standorte) für die beiden Stationen Styrum und Eifel.....	54
Tabelle 9	Übersicht über die mittleren Analyseergebnisse <sup>1</sup> in ng/m <sup>3</sup> unterschieden nach Standort und Partikelfraktion für die PM-Proben der analysierten Probenahmetage im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009; OH <sup>•</sup> = AU/m <sup>3</sup> . ....	56
Tabelle 10	Verhältnis der mittleren Konzentrationen <sup>1</sup> zwischen den beiden Standorten Eifel (ländlich) und Styrum (städtisch) für die analysierten Probenahmetage im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009, kein Wert (-) angegeben bei n < 10.....	57
Tabelle 11	Ergebnisse der Pearson und Spearman-Rho (Sp.-Rho) Korrelation der verschiedenen Parameter zu OH <sup>•</sup> ; lediglich signifikante Korrelationen sind dargestellt; Anzahl (n) in Klammern steht vor dem Korrelationskoeffizienten; Signifikanzniveau *p < 0,05, **p < 0,01.....	62

Tabelle 12	Übersicht über die vorherrschenden Hauptzirkulationsformen an den analysierten Probenahmetagen im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009 (Werner & Gerstengarbe 2010).....	66
Tabelle 13	Übersicht über die vorherrschenden Großwettertypen an den Probenahmetagen im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009 nach Hess & Brezowsky (1952) sowie der Luftmassenherkunft nach Scherhag (1948) (Werner & Gerstengarbe 2010). ....	66
Tabelle 14	Übersicht über die PM10- und OH <sup>-</sup> -Konzentrationen (arithmetischer Mittelwert = MW) in Abhängigkeit von der Luftmassenherkunft nach dem Trajektorienmodell für die Probenahmetage des Standorts Eifel im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009. ....	68
Tabelle 15	Mittels Trajektorien erfasste, sektorenabhängige mittlere Konzentrationen der erfassten Analyseparameter für die Probenahmetage des Standorts Eifel im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009 über den Nachweisgrenzen in ng/m <sup>3</sup> , AU/m <sup>3</sup> für OH <sup>-</sup> . ....	69
Tabelle 16	In Abhängigkeit der Zirkulationsform ermittelte Konzentrationen (MW) der Analyseparameter über den Nachweisgrenzen in ng/m <sup>3</sup> ; AU/m <sup>3</sup> für OH <sup>-</sup> für die Probenahmetage des Standorts Eifel im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009; signifikante Unterschiede sind mit Hochzahlen gekennzeichnet.....	72
Tabelle 17	Übersicht der PMF ermittelten 7-Faktorenlösung sowie deren errechneter Beitrag an der Gesamtpartikelmasse für die Probenahmetage des Standorts Eifel im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009.....	73
Tabelle 18	Zusammensetzung der mittels PMF erstellten Faktorprofile für die Probenahmetage des Standorts Eifel im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009 Standort Eifel. ....	76
Tabelle 19	Übersicht über die mittleren PM10 und OH <sup>-</sup> -Konzentrationen in Abhängigkeit von der über Trajektorien berechneten Luftmassenherkunft für die Probenahmetage des Standorts Styrum im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009. ....	81
Tabelle 20	Mittlere Konzentration der erfassten Parameter (ng/m <sup>3</sup> ; OH <sup>-</sup> in AU/m <sup>3</sup> ) in Abhängigkeit von der sektoriellen über Trajektorien	

	errechneten Luftmassenherkunft für die Probenahmetage des Standorts Styrum im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009.....	82
Tabelle 21	Übersicht der Parameter mit signifikant unterschiedlichen Konzentrationen (MW) in Abhängigkeit von der Kontinentalität für die Probenahmetage des Standorts Styrum im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009.....	85
Tabelle 22	Von der Hauptzirkulationsform abhängige Konzentrationen (ng/m <sup>3</sup> ) für Parameter mit signifikanten Unterschieden (Mann Whitney-U test) für die Probenahmetage des Standorts Styrum im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009. ....	85
Tabelle 23	Übersicht über die Faktoren sowie deren Beitrag an der Gesamtpartikelmasse für die Probenahmetage des Standorts Styrum im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009.....	86
Tabelle 24	Zusammensetzung der mittels PMF erstellten Faktorprofile für die Probenahmetage des Standorts Styrum im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009.....	87
Tabelle 25	Übersicht über die erfassten mittleren Konzentrationen (ng/m <sup>3</sup> ; AU/m <sup>3</sup> für OH <sup>·</sup> ) der analysierten Komponenten an den beiden Messstationen entlang der A 61 für den Zeitraum vom 09.2005-09.2006; Signifikanzniveau *p < 0,01 mittels beidseitigen t-Test, n = 58.....	96
Tabelle 26	Signifikante Pearson und Spearman-Rho (Sp.-Rho) Korrelation der analysierten Komponenten zu OH <sup>·</sup> für den Zeitraum vom 09.2005-09.2006; Signifikanzniveau *p < 0,05, **p < 0,01, - = nicht signifikant, n = 58 .....	98
Tabelle 27	Partielle Korrelation für den Lee-Datensatz lediglich beinhaltend die signifikant unterschiedlichen Komponenten zwischen Luv - Lee und OH <sup>·</sup> unter Kontrolle von EC und OM für den Zeitraum vom 09.2005-09.2006; n = 58, Freiheitsgrade = 43; zum Vergleich rechts die Pearson Korrelation.....	99
Tabelle 28	Pearson und Spearman-Rho (Sp.-Rho) Korrelation zwischen der Verkehrsintensitäts- und OH <sup>·</sup> -Konzentrationen für den Zeitraum vom 09.2005-09.2006.; Signifikanzniveau *p < 0,05, **p < 0,01...	100
Tabelle 29	Übersicht über die erfassten mittleren Messergebnisse ± σ des gesamten Datensatzes im Zeitraum vom 15.03.2002 bis	

	11.03.2003 sowie großräumig unterschieden zwischen Stadt und Land und nach Standorttypen.....	106
Tabelle 30	Übersicht über die ermittelten Jahresmittelwerte $\pm \sigma$ der erfassten Parameter für den Zeitraum vom 15.03.2002 bis 11.03.2003 sowie großräumig unterschieden zwischen Stadt und Land und nach Standorttypen.....	111
Tabelle 31	Übersicht über die Ergebnisse der angewendeten zwei LUR-Modell-Variationen für die Modellierung von OH <sup>-</sup> . ....	116
Tabelle 32	Übersicht über die Ergebnisse der angewendeten zwei LUR-Modell-Variationen für die Modellierung von OH <sup>-</sup> bei Ausschluss der Ausreißerstation.....	117
Tabelle 33	Mittels der zwei unterschiedlichen LUR-Modelltypen errechnete mittlere OH <sup>-</sup> Exposition in AU/m <sup>3</sup> für die Frauen der SALIA Kohorte Gesamt sowie unterschieden nach Frauen mit und ohne Diabetes Typ II*. ....	121
Tabelle 34	Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Diabetes Typ II (1990 - 2006) und OH <sup>-</sup> -Exposition für die untersuchten Frauen der SALIA Kohorte auf der Basis von LUR-Modell-Werten <sup>+</sup> . ....	121
Tabelle 35	Vergleich des Zusammenhangs zwischen dem Auftreten von Diabetes Typ II (1990 - 2006) und verschiedenen Parametern für die untersuchten Frauen der SALIA Kohorte auf der Basis von LUR-Modell A -Werten.....	123
Tabelle 36	Übersicht über die im Rahmen dieser Studie für die Auswertung verwendeten Parameter.....	127
Tabelle 37	Übersicht über die festen und personengetragenen (= personengetr.) PM2.5 induzierte ESR-Aktivität als Summe alle vier Signalpeaks (in AU); unterschieden in Sommer-, Winter- und Gesamtdatensatz.....	129
Tabelle 38	Pearson Korrelationskoeffizienten zwischen den einzelnen Analyseparametern* mittels Spearman-Rho; n = 35 für die Masse, n = 36 für Reflektion, n = 38 für Cu, Pb, ESR-A, n = 39 für alle anderen.....	131

**IM ANHANG**

Tabelle A 1	Übersicht über die analysierten Inhaltsstoffe und die verwendete Analysenverfahren (nach Quass et al. 2009, Beuck et al. 2010).XXXI
Tabelle A 2	Verwendete Umrechnungsfaktoren zwischen analysierten Inhaltsstoffen und angenommenen Aerosolkomponenten (nach Quass et al. 2009, Beuck et al. 2010)...... XXXII
Tabelle A 3	Übersicht der OH <sup>-</sup> -Qualitätskontrollmessungen für die Studie Teil 2 - Intrinsisch PM <sub>10</sub> und PM <sub>1</sub> induziertes OH <sup>-</sup> -Bildungspotential eines ländlichen und städtischen Standorts (Zeitraum: 05.04.2008 - 21.03.2009)..... XXXII
Tabelle A 4	Übersicht der exakten Probenahmetage für die Station Eifel (Zeitraum: 05.04.2008 - 21.03.2009) für den gesamten Datensatz..... XXXIII
Tabelle A 5	Übersicht der exakten analysierten (analys.) Probenahmetage für die Station Styrum (Zeitraum: 05.04.2008 - 21.03.2009) für den gesamten Datensatz. .... XXXIII
Tabelle A 6	Pearson Korrelationsergebnisse der erfassten bzw. vorliegenden Parameter für die analysierten Probenahmetage der Station Eifel (Zeitraum: 05.04.2008 - 21.03.2009). .... XXXIV
Tabelle A 7	Pearson Korrelationsergebnisse der erfassten bzw. vorliegenden Parameter für die analysierten Probenahmetage der Station Styrum (Zeitraum: 05.04.2008 - 21.03.2009). .... XXXVI
Tabelle A 8	Übersicht der exakten Probenahmetage für die Station Eifel (Zeitraum: 05.04.2008 - 21.03.2009) mit eindeutig definierten Trajektorien..... XXXVIII
Tabelle A 9	Übersicht der exakten analysierten (analys.) Probenahmetage für die Station Styrum (Zeitraum: 05.04.2008 - 21.03.2009) mit eindeutig definierten Trajektorien..... XXXVIII
Tabelle A 10	In Abhängigkeit des Großwettertyps ermittelte mittlere Konzentration (in ng/m <sup>3</sup> ; OH <sup>-</sup> = AU/m <sup>3</sup> ) signifikant unterschiedlicher Parameter nach Mann-Whitney-U-Test für den Standort Eifel (Zeitraum: 05.04.2008 - 21.03.2009). .... XXXIX

---

Tabelle A 11	Übersicht über Indikatorelemente für Partikelquellen (zusammengestellt nach Koistinen 2002, Schwela et al. 2002, Bruinen de Bruin et al. 2006, Viana et al. 2008). .....	XL
Tabelle A 12	In Abhängigkeit des Großwettertyps ermittelte mittlere Konzentration (in ng/m <sup>3</sup> ; OH <sup>•</sup> = AU/m <sup>3</sup> ) signifikant unterschiedlicher Parameter nach Mann-Whitney-U-Test für den Standort Stryum (Zeitraum: 05.04.2008 - 21.03.2009). .....	XLI
Tabelle A 13	Übersicht der exakten Probenahmetage der Studie Teil 3 - Kraftfahrzeugverkehr induzierte ROS Generierung am Beispiel von PM10 (Zeitraum: 09.2005 - 09.2006). .....	XLII
Tabelle A 14	Übersicht der OH <sup>•</sup> -Qualitätskontrollmessungen für die Studie Teil 3 - Kraftfahrzeugverkehr induzierte ROS Generierung am Beispiel von PM10 (Zeitraum: 09.2005 - 09.2006).....	XLIII
Tabelle A 15	Spearman-Rho und Pearson Korrelationsanalyse (Korrel.) für die erfassten bzw. vorliegenden Analysenparameter der Studie Teil 3 - Kraftfahrzeugverkehr induzierte ROS Generierung am Beispiel von PM10 (Zeitraum: 09.2005 - 09.2006); gesamter Datensatz. .	XLIII
Tabelle A 16	Spearman-Rho und Pearson Korrelationsanalyse (Korrel.) für die erfassten bzw. vorliegenden Analysenparameter der Studie Teil 3 - Kraftfahrzeugverkehr induzierte ROS Generierung am Beispiel von PM10 (Zeitraum: 09.2005 - 09.2006); Luv-Datensatz. ....	XLV
Tabelle A 17	Spearman-Rho und Pearson Korrelationsanalyse (Korrel.) für die erfassten bzw. vorliegenden Analysenparameter der Studie Teil 3 - Kraftfahrzeugverkehr induzierte ROS Generierung am Beispiel von PM10 (Zeitraum: 09.2005 - 09.2006); Lee-Datensatz. ....	XLVII
Tabelle A 18	Übersicht der OH <sup>•</sup> -Qualitätskontrollmessungen für die Studie Teil 4 – PM2.5 induzierte ROS-Bildung im Raum Duisburg-Wesel und deren Anwendung auf die SALIA Kohorte. ....	XLIX

**ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS**

A 61	Autobahn 61
AU	englisch - arbitrary unit; deutsch - relative Einheit
BAL	bronchoalveolare Lavageflüssigkeit
BMI	Body Mass Index
CNT	englisch - Carbon Nanotubes; deutsch - Kohlenstoffnanoröhren
COPD	englisch - chronic obstructive pulmonary disease; deutsch - chronisch obstruktiven Lungenerkrankungen
CORINE	Coordinated Information on the European Environment
d <sub>ae</sub>	aerodynamischer Durchmesser
dH <sub>2</sub> O	deionisiertes Wasser
DMPO	5,5-Dimethyl-1-Pyrrolin-N-Oxid
EC	englisch - elemental carbon; deutsch - anorganischer Kohlenstoff
ECHRS II	European Prospective Study on Environment, Allergy and the Lung
ENPRA	Risk Assesment of engeneered nanoparticles
EPR	englisch - Electron Paramagnetic Resonance; entspricht in deutsch - Elektronenspinresonanz (Die Abkürzungen ESR und EPR werden synonym verwendet)
ESR	Elektronenspinresonanz Spektroskopie
GINIplus	German Infant Nutritional Intervention Programme plus environmental and genetic influences on allergy development
GSH	Glutathion
HPLC	englisch - High Performance Liquid Chromatographie; deutsch – Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HR	englisch - hazard ratio; deutsch - Ereignisrisiko
HRP	englisch - horseradish peroxidase; deutsch - Merrettichperoxidase
ICP-OES	englisch - inductively coupled plasma - optical emission spectrometry; deutsch - induktiv gekoppeltes Plasma mit optischer Emissionsspektrometrie gekoppelt
ICP-MS	englisch - inductively coupled plasma - mass spectrometry; deutsch - induktiv gekoppeltes Plasma mit Massenspektrometrie gekoppelt
IL	Interleukin
IL-1 $\beta$	Interleukin-1 $\beta$
IL-6	Interleukin-6
IL-8	Interleukin-8

IQR	englisch – interquartile range; deutsch - Interquartilsabstand
IUF	Leibniz Institut für Umweltmedizinische Forschung, Düsseldorf
IUTA	Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V., Duisburg
JRC	Joint Research Center, Brüssel
LISAplus	Influences of Lifestyle Related Factors on the Immune System and Development of Allergies in Children plus the influence of air pollution and genetics
INfz	leichte Nutzfahrzeuge (alle Fahrzeuge < 3,5 t)
LUQS	Luftqualitätsüberwachungssystem
LUR	englisch - Land Use Regression Model; deutsch – Nutzungsflächen- Regressionsmodell
MQA	mittlerer Quartilabstand
MW	Mittelwert, arithmetisch
NanoGEM	Nanostrukturierte Materialien - Gesundheit, Exposition und Material- eigenschaften
NFκB	nuclear factor 'kappa-light-chain-enhancer' of activated B-cells
NP	Nanopartikel
NWG	Nachweisgrenze
OC	englisch - organic carbon; deutsch - organischer Kohlenstoff
OM	organisches Material
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PM	englisch - Particulate Matter; deutsch - Feinstaub
PMF	englisch - Positive Matrix Factorization; deutsch - Positive Matrix Faktori- sierung
PM2.5	feine Partikel (aerodynamischer Durchmesser < 2,5 µm)
PM10	Feinstaub (aerodynamischer Durchmesser < 10 µm)
RMSE	englisch - Root-Mean-Square-Error; deutsch - Wurzel aus dem mittleren Quadrat des Vorhersagefehlers
ROS	englisch - reactive oxygen species; deutsch - reaktive Sauerstoffspezies
RTLf	englisch - respiratory tract lining fluid; deutsch - Atemtrakt Lungen- flüssigkeit
SALIA	Study on the Influence of Air pollution on Lung, Inflammation and Aging cohort
SAS	Statistical Software package
sNfz	schwere Nutzfahrzeuge (alle Fahrzeuge > 3,5 t)

SOA	englisch - secondary organic aerosols; deutsch - sekundäre organische Aerosole
SOD	Superoxiddismutase
SPSS	Statistical Package for the Social Sciences
TNF- $\alpha$	Tumor Nekrose Faktor-alpha
TRAPCA	Traffic-related air pollution on the development of inhalant allergy, asthma and other respiratory conditions in children
TSP	englisch - Total suspended particles (aerodynamischer Durchmesser < 35 $\mu\text{m}$ ); deutsch - Schwebstaub (aerodynamischer Durchmesser < 35 $\mu\text{m}$ )
UFP	ultrafeine Partikel (aerodynamischer Durchmesser < 0,1 $\mu\text{m}$ )
VarK	Variationskoeffizient
VOC	englisch - volatile organic compounds; deutsch - flüchtige organische Verbindungen
$\emptyset$	Durchmesser
8-OHdG	8-Hydroxydeoxyguanosin
$\sigma$	Sigma (Standardabweichung)
$\Delta$	Delta (Differenz)

Die Abkürzungen von chemischen Elementen und Verbindungen erfolgten nach der IUPAC-Nomenklatur.

## ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der Diskussion um Feinstaubkonzentrationen und deren mögliche gesundheitsschädigende Effekte sind neben der Partikelmasse in den letzten Jahren zunehmend weitere Partikelcharakteristika als Beurteilungsmetriken in den Fokus des Interesses gerückt. Der Hintergrund dafür sind durch toxikologische Studien belegte stärkere Zusammenhänge zwischen diesen zusätzlichen Messgrößen und möglichen gesundheitsschädigenden Effekten. Diese Erkenntnisse werden durch epidemiologische Befunde bekräftigt und eine präzise Erfassung anhand verfeinerter oder neuer messtechnischer Detektionsverfahren aus dem Bereich der Aerosoltechnik ermöglicht. Die Fähigkeit von Partikeln Reaktive Sauerstoffspezies (ROS) zu bilden - als Metrik „ROS“ bezeichnet - gilt als eine dieser möglichen neuen Metriken. Sowohl intrinsisch als auch bedingt durch eine zelluläre Antwort können Partikel zur Radikalbildung führen mit oxidativem Stress als Folge und bspw. damit einhergehenden Entzündungsreaktionen. Eine Erfassung dieser partikelbedingten Radikalbildung oder genauer des Wasserstoffperoxid abhängigen OH $\cdot$ -Bildungspotentials ist mittels spin trap (5,5-dimethyl-1-pyrrolin-N-oxid, kurz DMPO) basierter Elektronenspinresonanz Spektroskopie (ESR) möglich, erfolgt jedoch zurzeit nicht über Einzelstudien hinaus.

Im Vergleich zu einer in toxikologischen Studien häufig angewandten teflonfilterbasierten Methodik, wird eine für Quarzfaserfilter angepasste Methodik von PM-Proben und deren prinzipielle Anwendbarkeit vorgestellt. Die Übertragung dieser Methodik für Quarzfaserfilter, welche im Umweltmonitoring vornehmlich verwendet werden, ergibt das Potential einer deutschlandweiten flächenhaften Erfassung der Metrik „ROS“. Zudem werden Überlegungen über eine mögliche Standardisierung der spin trap basierten ESR-Methodik aufgezeigt und aus diesen Kupfersulfat (CuSO $_4$ ) als ein möglicher Standard vorgeschlagen. Des Weiteren werden - basierend auf der abgewandelten und der etablierten Methodik - Ergebnisse des intrinsischen PM induzierten OH $\cdot$ -Bildungspotentials aus verschiedenen früheren durchgeführten Studien und somit unterschiedlichen Standorten stammendem Filterprobenmaterial vorgestellt. Das OH $\cdot$ -Bildungspotential wird dabei u. a. hinsichtlich möglichen Standortabhängigkeiten, Quellen und chemischen Inhaltsstoffen untersucht.

Im Rahmen der ersten hier vorgestellten Studie wurde das OH $\cdot$ -Bildungspotential von auf Quarzfaserfiltern gesammelten PM $_{10}$ - und PM $_1$ -Proben untersucht. Diese Filter

entstammen aus einer Studie vom 05.04.2008 - 21.03.2009 in der insgesamt 284 PM10- und PM1-Quarzfaserfilterproben parallel an zwei Standorten in Nordrhein-Westfalen (Eifel und Styrum) gesammelt und bereits hinsichtlich der Masse und chemischer Inhaltsstoffe analysiert wurden (Quass et al. 2009). Diese Daten und Filter wurden für die vorliegende Arbeit zwecks Verknüpfung zu einem möglichen PM induziertem OH<sup>-</sup>-Bildungspotential zur Verfügung gestellt. Der Standort Eifel ist als ländliche und der Standort Styrum als städtische Hintergrundstation zu beschreiben, so dass der Unterschied zwischen einem urbanen und einem ländlichen Standort in deren OH<sup>-</sup>-Bildungspotential erfasst wurde. Die Proben der ländlichen Station zeigen signifikant niedrigere OH<sup>-</sup>- und PM-Konzentrationen (~50%) sowie entsprechend niedrigere, variierende Konzentrationen an chemischen Inhaltsstoffen (8 - 80%) pro m<sup>3</sup> Luft im Vergleich zu denen der städtischen Hintergrundstation. Eine Korrelationsanalyse zu den Inhaltsstoffen verdeutlicht insbesondere eine Einflussnahme metallischer Komponenten wie Fe oder Cu auf das OH<sup>-</sup>-Bildungspotential. Neben dem standortabhängigen Unterschied wurde zudem eine saisonale Differenz mit höheren OH<sup>-</sup>-Konzentrationen im Winter für die städtische Hintergrundstation festgestellt. Als ein wichtiger Faktor, welcher die PM-Konzentrationen und deren Zusammensetzung beeinflusst, ist die Herkunft der Partikel zu nennen. Entsprechend wurden für die PM10-Proben dieser Studie die Luftmassenherkünfte mittels 48 h Rückwärtstrajektorien sowie Unterklassifikationen der Großwetterlage bestimmt und anhand einer Positiven Matrix Faktorisierung eine Quellenzuordnung vorgenommen. Für die Trajektorienberechnung wurde das Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model verwendet und die Haupthimmelsrichtungen - aufgeteilt in vier Sektoren - als Trajektorienherkunftsgebiet festgelegt. An den Probenahmetagen des ländlichen Standort Eifel (n = 76) stammen 30% der Luftmassen aus dem Westen, 34% aus dem Osten, 12% und 8% aus dem Norden respektive Süden. An 16% der Tage konnten keine eindeutig definierbaren Trajektorienherkünfte ermittelt werden. Die Untersuchung zwischen den ermittelten Luftmassenherkünften und Zusammenhänge mit den Analyseparametern ergab signifikant höhere OH<sup>-</sup>- und PM10-Konzentrationen für Trajektorienherkünfte aus dem Osten. Neben dem Trajektorienmodell-basierten Ansatz erfolgte eine Unterscheidung der Luftmassenherkünfte mittels drei Unterklassifikationen der Großwetterlage: der Zirkulationsform (zonal, gemischt und meridional), einer Unterscheidung zwischen maritim und kontinental geprägten Luftmassen und dem Großwettertyp. Erhöhte PM10-Konzentrationen wurden für kontinentale Luftmassen und bei gemischter

Zirkulationsform festgestellt. Für die OH-Konzentrationen wurden keine signifikanten, aber andeutungsweise höhere Konzentrationen für kontinental geprägte aus dem Osten oder Süden stammende Luftmassen erfasst. Im Anschluss an die Luftmassenherkunftsermittlung wurde eine Positive Matrix Faktorisierung zwecks Quellenidentifizierung durchgeführt und sieben plausible anhand von Leit-elementen ausgewählte Faktoren - Industrie/Verhüttung, Mineralstaub, Maritimes Aerosol, Sekundär Aerosol, Verkehr/Straßenresuspension, Verbrennung fossiler Brennstoffe und Sekundärer Nitratfaktor - herausgearbeitet. Als mögliche Quelle für das OH-Bildungspotential wurde hauptsächlich der Faktor Fossile Brennstoffe (36%) und zu gleichen Teilen die Faktoren Verkehr/Straßenresuspension und Mineralstaub (je 17%) identifiziert. Eine eindeutige Assoziation zwischen den Faktoren und dem OH-Bildungspotential konnte lediglich für den Maritimen Aerosolfaktor aufgezeigt werden, der niedrigere OH-Konzentrationen aufweist. Die Auswertung der PM10-Filterproben des Standorts Styrum erfolgte analog zu den Proben des Standorts Eifel. Bezüglich der Luftmassenherkünfte ergaben sich leichte Unterschiede (Westen 32%, Osten 33%, Norden 16%, Süden 5% und undefiniert 13%). Für die Station Styrum wurden ebenfalls, basierend auf den Trajektorienmodellansatz, vergleichbar höhere OH-Konzentrationen für aus dem Osten und Süden stammende Luftmassen erfasst. Ebenso konnte eine leichte Saisonalität mit geringeren Werten für den Sommer festgestellt werden. Mit den Unterklassifikationen der Großwetterlage wurden für den Standort Styrum diese Ergebnisse nicht bestätigt. Es wurden keine signifikanten Unterschiede für das OH-Bildungspotential und PM10-Konzentrationen festgestellt. Die Quellenzuordnung mittels Faktorenanalyse (ebenfalls 7-Faktoren-lösung) ergab für den Standort Styrum höchste OH-Beiträge durch den Faktor Verbrennung fossiler Brennstoffe (45%) und den Faktor Industrie (21%). Zudem wurde konsistent mit allen Klassifikationen der Maritime Aerosolfaktor herausgestellt, welcher das geringste OH-Bildungspotential aufweist. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass sich die Verwendung des Trajektorienmodells und die Verwendung einer Quellenzuordnung mittels PMF die für diese Standorte am besten geeignete Herangehensweise erweist. Als bedeutende Quelle für eine OH-Bildung wurde die Verbrennung fossiler Brennstoffe identifiziert.

Nachdem die Bedeutung der Verbrennung von fossilen Brennstoffen in einem Stadt-Land-Vergleich herausgearbeitet wurde, ist in einer weiteren Studie der Beitrag des Verkehrs hinsichtlich einer PM induzierten OH-Bildung untersucht worden. Hierzu wurden aus einer bestehenden Studie gesammelte und bereits bzgl. ihrer

chemischen Inhaltsstoffe und Partikelmasse analysierte PM10-Quarzfilterproben an zwei gegenüberliegenden Stationen einer Autobahn im Zeitraum vom 09.2005 - 09.2006 verwendet (Quass et al. 2008). Insgesamt wurden 120 PM10-Proben, 60 pro Fahrbahnseite, während eindeutiger Luv-Lee-Windsituationen ausgewertet. Anhand der Differenz dieser Proben (Lee - Luv) wurde ein Zusatzbeitrag der OH-Bildungsintensität durch den Verkehr ebenfalls mittels spin trap basierter Elektronenspinresonanz Spektroskopie ermittelt. Die Ergebnisse der Lee-Proben für das OH-Bildungspotential ergaben eine Zusatzbelastung durch den Verkehr um den Faktor 1,4. Signifikante Korrelationen zu den Elementen Fe ( $r > 0,72$ ) und Cu ( $r > 0,5$ ) wurden für die Luv-Proben und den Gesamtprobensatz (Luv + Lee,  $r > 0,46$ ) festgestellt. Der Lee-Datensatz jedoch weist diese Korrelationen nicht auf. Als Grund sind Zusatzbeiträge - insbesondere von kohlenstoffhaltigen Komponenten - durch den Verkehr für die Lee-Proben anzunehmen, welche die OH-Bildung beeinflussen. Auch die nicht deutlich ausgeprägten Korrelationen zum gesamten Verkehrsaufkommen bzw. zu leichten und schweren Nutzfahrzeugen ( $n = 54$ ), bekräftigt diese Annahme. Zusammengefasst führt der Verkehr zu einer zusätzlichen OH-Konzentration, welche jedoch geringer ist als für typische Verkehrsleitmissionen. Der Zusatzbeitrag an kohlenstoffhaltigen Komponenten führt offensichtlich zu einer Störung der Radikalbildung. Hierbei ist nicht eindeutig geklärt, in welcher Form eine Störung und Veränderung stattfindet. Sowohl eine relative Verringerung der Radikalbildung - wie in dieser Studie - aber auch eine erhöhte Reaktivität - wie in der Literatur belegt - kann die Folge sein. Dies erklärt möglicherweise auch die in epidemiologischen Studien beobachteten unterschiedlichen nicht stets eindeutigen Befunde und untermauert die Notwendigkeit solche Luv-Lee-Studien bspw. auch mit biologischen/toxikologischen Untersuchungen zu erweitern und zu verstärken.

Weitere mögliche standortbedingte Unterschiede bzgl. des partikelbedingten OH-Bildungspotentials wurden in Teil 4 der Arbeit untersucht. Hierzu wurden PM2.5 Filterproben, Studiendesign und dazugehörige Analysedaten einer früher durchgeführten Studie vom 15.03.2002 bis 11.03.2003 verwendet (Kuhlbusch et al. 2003). Von diesen PM-Filterproben wurde das OH-Bildungspotential ermittelt und zu den aus der früheren Studie erfassten Analysedaten in Verbindung gebracht. Die Analyse des OH-Bildungspotentials zeigte einen signifikanten Unterschied zwischen Stadt (Raum Duisburg) und Land (Raum Wesel) mit höheren Konzentrationen für die Stadt (33%). Eine weitere detaillierte Untersuchung standortbedingter Unterschiede (unterschieden in Standorttypen Ländlich, Wohngebiet ländlich, Suburban, Wohngebiet

städtisch, Verkehr, Industrienah und Städtischer Hintergrund) ergab leichte, jedoch nicht signifikante Unterschiede. Auf dieser Basis wurde zur weiteren Erklärung möglicher Standortabhängigkeiten ein Landflächennutzungsregressionsmodell (LUR) eingesetzt und eine befriedigende erklärende Varianz von ~69% für das OH-Bildungspotential festgestellt. Mit diesem Modell wurden anschließend OH-Belastungskonzentrationen für Mitglieder einer Kohorte älterer Frauen wohnhaft in dem Untersuchungsraum errechnet und mit dem Auftreten von Diabetes Typ II in Verbindung gebracht. Von 1783 Frauen wiesen seit dem Jahr 1990 186 Frauen Diabetes Typ II auf. Für diese Frauen wurden mittels LUR-Modell auch höhere OH-Konzentrationen (10%) modelliert. Eine anschließende Cox-Regressionsanalyse ergab ein Cox-Hazard ratio von 1,5 für das Auftreten von Diabetes Typ II. Somit erweist sich das Risiko, an Diabetes Typ II zu erkranken, durch erhöhte OH-Exposition (pro Interquartilsabstand) als ähnlich stark wie für die in einer früheren, vergleichbaren Studie ermittelte NO<sub>2</sub>-Exposition (Krämer et al. 2010). Die Ergebnisse sind aufgrund einiger bestehender Unsicherheiten als erste Hinweise zu werten. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die gezeigten Ergebnisse die Bedeutung des Parameters ROS zunächst allgemein in Bezug auf mögliche gesundheitliche Beeinträchtigungen bestätigen. Zudem deuten die Ergebnisse - erstmals unter Verwendung der Metrik ROS integriert in einer epidemiologischen Studie – möglicherweise auf eine Einflussnahme des PM induzierten ROS auf das Auftreten von Diabetes Typ II hin. Eine Solche Verknüpfung besteht zurzeit lediglich in Bezug auf eine PM-Exposition allgemein. Somit ergibt sich erneut auch die Notwendigkeit weiterführender Studien um die Rolle von PM induziertem ROS in Zusammenhang mit Diabetes Typ II zu erörtern. Des Weiteren ist diese Verknüpfung von PM induziertem ROS und Epidemiologie ein interessanter Ansatz um ebenso Verbindungen mit pulmonalen, kardiovaskulären oder auch neurologischen Effekten und einer PM-Exposition zu erörtern.

Im letzten Teil der Arbeit wurde erstmals für 30 Probanden (personenspezifisch) ebenfalls mittels der spin trap basierten ESR-Methode ein Vergleich intrinsischer, partikelinduzierter OH-Bildungsintensität von PM<sub>2.5</sub>-Proben aus einem Innenraum, einem Außenbereich und von personengetragenen Sammlern durchgeführt. Hierzu wurden die Daten aus einer früheren Studie ausgewertet (Sørensen et al. 2003). In dieser Studie wurden PM<sub>2.5</sub> Proben (im Winter 1999 und im Sommer 2000) personenspezifisch an festen Stationen Innen (Schlafzimmer) und Außen (vor der Haustür) auf Teflonfilter sowie mittels personengetragener Sammler (48 h Sammel-

zeit pro Proband) erfasst und analysiert. Die Auswertung zeigt, dass sich an den festen Stationen im Außenbereich eine insgesamt höhere OH-Bildungsintensität (59% von gesamt) im Vergleich zu der festen Station im Innenraumbereich (41% von gesamt) ergibt. Allerdings zeigen die Auswertungen der personengetragenen Sammler andere OH-Expositionsbeiträge. Aufgrund der hohen Verweilzeit in Innenräumen ( $\geq 90\%$ ) ist die personenspezifische, individuelle OH-Exposition hauptsächlich durch die des Innenraumes bedingt. Anteilig ergeben sich für die personengetragenen Gesamt-OH-Expositionen 7% für den Außenbereich und 93% für den Innenraumbereich. Hierdurch wird als Fazit die Bedeutung personengetragener individueller Expositionserfassung – wie hier gezeigt auch generell möglich für den Parameter ROS - verdeutlicht. Zudem wurden erwartungsgemäß für die angewandte Methode signifikante Korrelationen zwischen der OH-Bildungsintensität und Elementen wie Cu und Fe festgestellt.

Die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen verdeutlichen das mögliche Anwendungspotential einer ESR basierten OH-Erfassung und deren Einsatz hinsichtlich verschiedener Fragestellungen in der Forschung. Zum einen bietet diese Detektionsmethode die Möglichkeit einer erweiterten Charakterisierung von Feinstaub (aber auch generell von Partikeln) u. a. indem sie zu etablierten Charakterisierungsparametern wie Masse oder chemische Inhaltsstoffe verknüpft werden kann. Zum anderen stellt die Metrik "ROS" einen viel versprechenden Parameter dar um das Verständnis über den Zusammenhang von Feinstaub-Exposition und gesundheitlichen Beeinträchtigungen zu erweitern. Allerdings weisen die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse auch auf Unsicherheiten und Schwierigkeiten im Zusammenhang mit der Messung und Interpretation der Metrik "ROS" hin. Dies wiederum sollte als Anreiz interpretiert werden, weitere notwendige Untersuchungen (z. B. Validierungsstudien) anzustoßen. Erst im Anschluss daran ist auch ein Einsatz im Routinebetrieb denkbar.

**SUMMARY**

In recent decades, there has been an increasing discussion about the health implications of exposure to particulate matter (PM). Traditionally particle mass has been used in health effect research (toxicological and epidemiological studies) as well as for regulatory purposes (e.g. monitoring of urban and industrial environments). However, there is an increasing consensus that beyond mass, specific other particle characteristics may be more strongly associated to adverse health effects, and as such may improve health risk analysis and protection of the public. In several toxicological studies, stronger correlations of such so-called new metrics have been documented and their relevance has been confirmed by epidemiological findings (Examples are e.g. soot content or metal composition). Nowadays precise sophisticated new detection methods because of new aerosols technology allow us the sensitive and specific detection of such new metrics. The ability of particles to induce reactive oxygen species (ROS), here referred to as the "ROS-metric", is regarded as one of the most promising new metrics. The free radical generation of particles can be due to intrinsic chemical properties or a response of the activation of immune cells after uptake of particles. The consequences of this radical generation may be an induction of so-called oxidative stress and activation of inflammatory responses in the cells of the human body. The detection of particle induced radical generation, or more precise the generation of PM induced hydroxyl radicals ( $\text{OH}\cdot$ ), can be achieved by Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy using the spin trap 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO). This technique is currently not widespread, but has been used so far in a limited number of individual toxicological studies.

This thesis describes a number of studies in which the method has been adapted, optimized and applied in various PM research approaches.

The first investigation presented concerns the comparison between an established teflon filter based method and a modified methodology with PM sampled on quartz fiber filters. The applicability of quartz fiber filters will allow for the potential detection of this metric "ROS" across Germany since such filters are typically available from routine environmental monitoring stations. In addition, ideas of a possible standardization, material for this EPR method is presented. Copper sulfate is proposed here as a feasible standard. Furthermore, based on the modified and the established methodology, results of the intrinsic PM induced  $\text{OH}\cdot$  generation collected on filters of various former studies and consequently different locations are presented. Among

others, the OH· generation has been examined in terms of possible site dependencies, sources and chemical compounds.

In the second part of the present study the OH· generation potential of PM<sub>10</sub> and PM<sub>1</sub> samples collected on quartz fibre filters was investigated. These filters were collected in a former study from 05.04.2008 - 21.03.2009 (Quass et al. 2009). In this study, 284 samples were collected over a one-year period at two contrasting locations, i.e. Eifel and Styrum, in North-Rhine Westphalia for the purpose to analyze their mass and chemical composition. Of these PM-loaded filters the potential intrinsic OH· generation was examined and correlated to the existing data base. The sampling sites are described as a rural (Eifel) and an urban (Styrum) background stations, and therefore the study focused on the spatial differences in OH· generation between these two contrasting sites. It could be demonstrated that the samples collected at the rural background location show significant lower levels of OH· generation and concentrations of PM (~50%) as well as chemical compounds (varying in the range 8% to 80% per ambient air masses) than the urban background location. Correlation analysis identified metals like Cu and Fe as the most important OH· generation influencing constituents of the PM. Apart from a spatial variation, also a seasonal trend for higher OH· generation potential in wintertime for the urban background was indicated. As one possible influencing factor for the PM concentrations, and thus for their associated properties, the origin of air masses was determined by 48 hour backwards trajectories with the Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model (HYSPPLIT) model. Additionally the origin of air masses was detected by sub classification of the main weather situation and a source apportionment was done by Positive Matrix Factorization. Robust trajectories were defined by dividing them into the four cardinal wind sectors west, east, north and south. For the selected sampling days (n = 76) 30% of the air masses originated from west, 34% from east, 12% from north and 8% originated from south, respectively, while 16% of the trajectories were not clear definable. The results show significant higher PM<sub>10</sub> and OH· levels for air masses derived from the east. As an additional approach, the data were correlated to the main weather situation. This was done by classification of air masses as being continental or maritime dominated the main circulation form and the "Großwettertyp". Higher PM<sub>10</sub> levels were detected for continental air masses and for mixed circulation form. The OH· concentrations did not show significant differences but higher concentrations for continental dominated eastern and southern air masses were revealed. Finally, a Positive Matrix

Factorization (PMF) pointed out seven factors for source apportionment, namely: Industry/Smelter, Mineral Dust, Marine Aerosol, Secondary Aerosol, Traffic/Road Dust Resuspension, Fossil Fuel Combustion and Secondary Nitrate. The oxidative capacity appeared to be mainly driven by the Fossil Fuel Combustion factor (36%) and in equal share of 17% by the Traffic/Road Dust Resuspension and the Mineral Dust factor, respectively. A clear, significant correlation for all three classifications of the OH $\cdot$  generation was only found for the marine aerosol factor, showing the lowest contribution to the OH $\cdot$  values. The data analysis of the PM<sub>10</sub> samples from Styrum was processed similar to the Eifel samples. Compared to the Eifel samples slight differences of the origin of air masses were identified for Styrum using the trajectory model (west 32%, east 33%, north 16%, south, 5% and undefined 13%). As a result, higher concentrations of OH $\cdot$  were detected for east and south derived air masses. Also a slight seasonal difference with lower values for summer was found. Using the air mass classifications, these results could not be confirmed. No significant differences for the OH $\cdot$  generation potential or the PM<sub>10</sub> concentration were detected. The source apportionment by factor analysis (for comparison also a 7-factor solution) resulted in the highest OH $\cdot$  contributions for the Fossil Fuel Combustion factor (45%) and the Industry factor (21%). Consistent for all classifications the Marine Aerosol factor revealed the lowest OH $\cdot$  generation potential. In summary, it was found in this study that the use of the trajectory model and of a source apportionment by PMF as representing for these sites is the most suitable approach. The burning of fossil fuels could be identified as a major source of OH $\cdot$  generation potential.

After demonstrating the importance of the burning of fossil fuels factor and an urban - rural comparison, the relevance of traffic as a potentially important source for OH $\cdot$  was investigated. Therefore, PM<sub>10</sub>-loaded filters that were sampled alongside a German motorway during 09.2005 – 09.2006 in a former study were analyzed (Quass et al. 2008). From this study, the available chemical compound analysis was used for correlation analysis with the OH $\cdot$  generation potential. In total 120 PM<sub>10</sub> samples, representing 60 samples from each side of the motorway, were collected during cross wind direction situations (upwind – rural background situation and downwind – traffic influenced). To quantify the traffic related OH $\cdot$  generation potency these samples were analyzed in respect to their hydrogen peroxide dependent oxidant generation capacity by EPR spectroscopy. The result of the downwind measurements revealed a traffic-related contribution of OH $\cdot$  generation with an

average factor of 1.4. Significant correlations to  $\text{OH}\cdot$  were detected for the traffic tracers, especially the transition metals Fe ( $r > 0.72$ ), Cu ( $r > 0.55$ ) for the upwind, and overall (upwind + downwind,  $r > 0.46$ ) data set. At the downwind side the correlations appeared to be vanished. This was explained to be due to interference with the ESR spectroscopy of the additional carbon particles at the downwind site. In addition, no correlation to traffic intensity (available for 54 analyzed days) overall or separated into Light or Heavy Duty vehicle could be detected. To summarize, the traffic PM was implicated in intrinsic  $\text{OH}\cdot$  generation via Fenton-like reaction, however, it was not as distinctive as the traffic tracers were. The additional traffic emitted carbonaceous compounds was found to lead to interference in the radical generation. Nevertheless, how such a disturbance is taking place is not conclusively known. A relative reduction of free radical generation - as in this study - as well an increased reactivity - as documented in the literature - can be the result. This may also be an explanation for inconsistent epidemiological findings. Consequently, it seems highly relevant to design such upwind-downwind studies to evaluate biological/toxicological effects by PM.

In a subsequent study (part 4 of this thesis), site-related differences of PM-induced ROS formation was investigated in further detail. Therefore PM<sub>2.5</sub> filters, the study design and corresponding chemical analysis data were adopted from a further study from 15.03.2002 - 11.03.2003 (Kuhlbusch et al. 2003, Hochadel et al. 2006). In the context of this study, the  $\text{OH}\cdot$  generation potential of these filters was analyzed by the spin based EPR method. As a result, initially a significant spatial difference between the urban (Duisburg) and rural area (Wesel) was identified, with higher concentrations for the urban area (33%). More detailed differences between several sampling sites (differentiated into rural, rural residential area, suburban, urban residential area, traffic, industry and urban background) were slightly indicated but not significantly different. For further explanation of possible site dependencies a land use regression model with a declared variance of ~69% for the  $\text{OH}\cdot$  generation potential was executed. Using this model  $\text{OH}\cdot$  exposure concentrations for the individuals of a cohort of older women ( $n = 1783$ ) living in the study area were calculated and associated to type II diabetes. Of the entire study group ( $n = 1783$ ) 186 subject with incident type II diabetes were identified since 1990. For these women with incident diabetes type II the LUR model predicted higher  $\text{OH}\cdot$  concentrations (10%). A subsequent Cox regression analysis revealed a Cox hazard ratio of 1.5 for the incidence of type II diabetes. Thus, the risk of developing type II

diabetes appeared to be associated with increased OH $\cdot$  exposure (per interquartile range). The effects are similar to that of NO $_2$  exposure determined in an earlier comparable study (Kr amer et al. 2010). The results of this study may be interpreted as a first indication that ROS generation by PM may play a role in the pathogenesis of type II diabetes. However, due to several uncertainties, this interpretation should be done with caution and further research is warranted.

In sum the importance of the parameter ROS in relation to adverse health effects has been confirmed in general. Moreover, these results - first time using intrinsic PM induced ROS detected by EPR in an epidemiological study – indicating an influence of the PM induced ROS and incident type II diabetes. Up to now, such a link is accepted to exposure of PM in general. Consequently further studies are needed to investigate the role of PM induced ROS in the context of type II diabetes. Finally, the results of present study also point toward application of the “ROS-metric” in epidemiological settings to address other diseases that are being linked to PM exposure including pulmonary and cardiovascular diseases.

Finally, a comparison between indoor, outdoor and personal intrinsic, particle-induced formation of OH $\cdot$  intensity was quantified for 30 individuals using the DMPO spin trap based EPR method. Therefore, the data set of PM $_2.5$ -loaded filters from a former study was evaluated (S orensen et al. 2003 & 2005). Person-specific PM $_2.5$  samples (winter 1999 and summer 2000) were taken at a fixed station indoor (bedroom), outdoor (front door) and with a personal sampler on Teflon filters (48 h collection time per person). At the fixed outdoor stations, a higher (59% of total) OH $\cdot$  intensity compared to the fixed indoor station (41% of total) could be detected. The analyses of the personal samplers showed a rather different result. Due to the high indoor residence, time ( $\geq 90\%$ ) of the person-specific, individual OH $\cdot$  exposure is mainly induced by the indoor exposure. From the sum of the personal OH $\cdot$  exposure 7% are attributed to the outdoor and 93% to the indoor exposure. By this result the importance and applicability of a personal exposure, assessment for OH $\cdot$  is clearly demonstrated. In addition significant correlations between the intensity of OH $\cdot$  formation and elements such as Cu and Fe are found.

The results of the studies performed in this thesis highlight the potential applicability of OH $\cdot$  generation measurements by ESR in and its usefulness in various research applications and settings. On the one hand, it provides a tool for further characterization of PM, by linking ESR measurements to mass and e.g. chemical composition. On the other hand, the metric “ROS” provides a promising tool for

further bridging PM exposure and adverse health effects. However, the studies presented in this thesis also revealed uncertainties and difficulties concerning measurements and interpretations of the metric “ROS” and highlight the need for further research (e.g. validation studies) before the presented method can be applied in routine investigations.

## 1. EINLEITUNG - ATMOSPHERISCHE AEROSOLE ALS INTERDISZIPLINÄRES FORSCHUNGSMEDIUM

Der Naturforscher und Geowissenschaftler Alexander von Humboldt (\*14. September 1769 in Berlin; †6. Mai 1859, Berlin) schrieb sinngemäß „[...] wir untersuchen die Gesteine aber nicht die Berge, wir kennen die Materialien, wissen aber nicht, wie Sie zusammengehören [...]“ (WDR 1982).

Damit verwies Alexander von Humboldt schon damals auf das Verständnis des disziplinübergreifenden Gedankens eines einheitlichen Ganzen als erstrebenswertes Untersuchungsziel. Atmosphärische Aerosole (von griechisch ἀτμός, atmós = Dampf, Dunst, Hauch und σφαῖρα, sphaira = Kugel sowie altgriechisch a-er = Luft und *lateinisch* sal = Salz), welche als feste oder flüssige Teilchen im luftgetragenen Zustand unserer Atmosphäre definiert werden, sind nach heutigem Wissensstand diesem ganzheitlichen, interdisziplinären Verständnisanspruch ebenfalls zuzuordnen. Das wachsende Interesse an der Entstehung, Verbreitung und Wirkung der unterschiedlichsten Partikel liegt vor allem in ihrem direkten Einfluss auf uns Menschen begründet. Partikel entstehen durch verschiedene Prozesse wie Abrieb, Erosion oder Verbrennung und werden in der Folge abhängig von vorherrschenden meteorologischen Parametern unterschiedlich stark verbreitet. Zugleich werden unter Wechselwirkung mit diesen meteorologischen Parametern weitere Partikel produziert, z. B. durch Nukleation oder Kondensation. Hierbei sind Partikel anthropogen oder natürlichen Ursprungs und werden zusammengefasst als Umweltpartikel bezeichnet. Diese Umweltpartikel stellen ein sehr komplexes, räumlich und zeitlich variierendes Gemisch in ihrer Zusammensetzung dar. Dieses erreicht schließlich zumeist über den luftgetragenen Zustand durch Inhalation den menschlichen Körper, wo es wiederum die Ursache für diverse gesundheitsschädigende Wirkungen sein kann (u. a. Speizer et al. 1989, Dockery et al. 1993, Pope et al. 2002 & 2004a, Peters et al. 1997, Laden et al. 2000, Samet et al. 2000, Delfino et al. 2005, Gehring et al. 2006). Die Korrelation zwischen spezifischen Eigenschaften von Partikeln und daraus resultierenden Gesundheitseffekten ist jedoch noch nicht im Detail verstanden und muss noch weitergehend erforscht werden (NRC 2004, USEPA 2004).

Zum Schutz der menschlichen Gesundheit wurden folglich in Europa für luftgetragene Partikel rechtskräftige Grenzwerte eingeführt. Diese beziehen sich auf die Partikelmasse als Beurteilungsmetrik, woraus sich ein anzunehmendes gleiches Gesundheitsgefährdungspotential für alle Partikel ergibt – ungeachtet der vor-

handenen Unterschiede bzgl. der physiko-chemischen Partikeleigenschaften und Partikelzusammensetzungen (Schwarze et al. 2006). Insbesondere toxikologische Studien weisen jedoch darauf hin, dass ein mögliches gesundheitsschädigendes Potential von Partikeln zusammenfassend eher durch eine Kombination der verschiedensten Parameter zu beschreiben ist. Insbesondere die Parameter Masse, Struktur, chemische Zusammensetzung und bspw. Oberfläche(-nbeschaffenheit) werden verstärkt diskutiert (Oberdörster et al. 2000, Li et al. 2003, Schaumann et al. 2004, Hetland et al. 2005, Schwarze et al. 2006, Montelleir et al. 2007, Karlsson et al. 2009, Lanone et al. 2009, Scherbart et al. 2011). Hieraus ergibt sich auch die Tatsache, dass das toxische Potential bzw. die durch Partikel hervorgerufenen Effekte eine Kombination intrinsischer Partikeleigenschaften und der Immunsystemantwort sind. Eine der gemeinsamen Folgen, die nach inhalativer Partikelaufnahme festzustellen sind, ist die Aktivierung des Immunsystems, welche mit vermehrten Entzündungserscheinungen einhergeht (Salvi et al. 1999, Ghio 2000, Pope et al. 2004b). Als möglicher Auslöser hierfür wird insbesondere eine Partikel induzierte Generierung von reaktiven Sauerstoffspezies (ROS, englisch - reactive oxygen species) diskutiert. Diese ROS-Bildung kann dabei sowohl der Partikel induzierten (extrinsischen) Immunsystemantwort als auch der spezifischen chemisch-physikalischen (intrinsischen) Partikeleigenschaften geschuldet sein. Die daraus resultierende Dysbalance zwischen Oxidantien und Antioxidantien wird Oxidativer Stress genannt (Sies 1991) und gilt gemeinhin anerkannt als Auslöser verschiedenster Mechanismen, welche u. a. zu gesundheitsschädlichen Effekten führen können. Das ROS-Bildungspotential stellt somit einen möglicherweise entscheidenden Verknüpfungspunkt zwischen den beobachteten Gesundheitseffekten und partikulären Belastungen dar (Donaldson et al. 1996). Studien belegen u. a. einen durch Partikel bedingten oxidativen Stress bzw. einen durch erhöhte ROS-Bildung ausgelösten Anstieg inflammatorischer Marker oder oxidative DNA-Schädigung (Donaldson et al. 1998 & 2004, Dellinger et al. 2001, Shi et al. 2006b, Baulig et al. 2009). Zudem zeigen sich in einigen Untersuchungen auch Korrelationen zwischen dem nicht auf zellulärer Ebene stattfindenden ROS-Bildungspotential und gesundheitsschädigender Auswirkung (Schaumann et al. 2004). Die Generierung von ROS kann somit als ein direktes und alternatives Maß zur Abschätzung der Gesundheitsgefährdung verwendet werden (Borm et al. 2007, Ayres et al. 2008). Gegenüber der aufwendigen Erfassung der zellulären PM induzierten ROS-Bildung eignet sich diese intrinsische Erfassung auch im Routinebetrieb der Umweltüber-

wachung. Untersuchungen zur Optimierung und Eignung einer ROS-Analyse als eine solche zusätzliche Beurteilungsmetrik (Beurteilungskriterium) im Rahmen der Umweltüberwachung ist ein Teil dieser Arbeit.

## **1.1 ZIEL DER ARBEIT**

Ziel dieser Arbeit ist es, zur Etablierung einer möglichen zusätzlichen, gesundheitsrelevanten Expositionsmetrik - dem „intrinsischen ROS-Bildungspotential“ (kurz: Metrik ROS) - beizutragen, welche zur Beschreibung und Charakterisierung möglicher Partikel induzierter Toxizität herangezogen werden kann. Hierzu wird deren Anwendung und Nutzen an Beispielen der räumlich-zeitlichen Variation in Abhängigkeit von chemischen Inhaltsstoffen und möglichen Quellen, auch z. T. unter Einbindung gesundheitsrelevanter Fragestellungen, erörtert. Hierfür wurde eine bereits etablierte Methodik mit Sammlung von PM auf Teflonfiltern und anschließender Untersuchung des intrinsischen ROS-Bildungspotentials mittels spin trap basierter Elektronenspinresonanz (ESR) Spektroskopie verwendet. Als weiterführender Teil wurde in dieser Arbeit zudem eine Modifizierung dieser Methode durch die Verwendung von Quarzfaserfiltern zum Zwecke der Verwendbarkeit im Rahmen der Umweltüberwachung verwendet und deren prinzipielle Anwendbarkeit getestet.

Im Folgenden werden nach einer weiterführenden Übersicht zur Thematik PM induziertes ROS-Bildungspotential sowie einer Erläuterung der angewandten Methodik und Detektionstechnik in Teil 1 eine abgewandelte Methodik auf Quarzfaserfiltern und deren prinzipielle Verwendbarkeit dargestellt. An dieser Stelle werden auch grundsätzliche Überlegungen für eine mögliche Standardisierung für die ESR-Methodik unabhängig von der Sammeltechnik miteinbezogen.

In Teil 2 wird die Anwendbarkeit dieser abgewandelten Methodik getestet, indem auf die regionalräumliche Varianz der Metrik ROS zwischen einem städtischen und einem ländlichen Standort eingegangen wird. Zudem erfolgt für den jeweiligen Standort die Ermittlung der Luftmassenherkunft anhand von Unterklassifikationen der Großwetterlagen sowie eines Rückwärtstrajektorienmodells, um mit diesem mögliche Quellenzuordnungen des Parameters ROS über die Anwendung einer Positiven Matrix Faktorisierung (PMF, englisch - Positive Matrix Factorization) zu erreichen.

In Teil 3 wird auf kleinräumlicher Ebene der Verkehr - über ROS-Messungen von PM10-Probenmaterial in Luv-Lee-Lage an einer Autobahn - als eine mögliche Quelle erfasst und erörtert.

Die sich anschließenden Teile der Arbeit befassen sich mit einer auf Personen projizierten bzw. direkt gemessenen personenbezogenen ROS-Exposition gegenüber der PM<sub>2.5</sub>-Fraktion. Hierbei wird in Teil 4 auch die gesundheitsrelevante, epidemiologische Fragestellung unter Anwendung eines Landflächennutzungsmodells (LUR, englisch - Land Use Regression Model) miteinbezogen und die Metrik ROS bzw. modellierte Konzentrationen erstmals beispielhaft auf das Auftreten von Diabetes Typ II innerhalb einer Kohorte projiziert.

Teil 5 schließlich befasst sich in einer kleinen Studie mit der Erfassung personenspezifischer ROS-Exposition. Hierzu wurden Proben aus dem Außenbereich, erstmals aus dem Innenraumbereich und von personengetragenen Sammlern ausgewertet. Letztere Studien basieren beide auf der etablierten Teflonfilter Analysemethodik.

## **2. ÜBERSICHT ZUM FORSCHUNGSSTAND - UMWELTPARTIKEL UND GESUNDHEITLICHE FOLGEN**

### **2.1. DEFINITIONEN**

Atmosphärische Aerosole sind feste oder flüssige Teilchen im luftgetragenen Zustand und beinhalten sämtliche zunächst in der Schwebelage gehaltenen Partikel (Hupfer & Kuttler 2006). Dieser auch als Gesamtschwebstaub bezeichnete Anteil der Aerosole bildet im Wesentlichen den gesundheitlich relevanten Teil, da er leichter in den menschlichen Atemtrakt gelangen kann. Der vom Gesamtschwebstaub nicht wesentlich durch die Flimmerhärchen der Nase und die Nasenschleimhäute zurückgehaltene Anteil wiederum wird dabei als inhalierbarer Anteil, Feinstaub oder englisch Particulate Matter (PM) bezeichnet. In Anlehnung an verschiedene Standards wird dieser Feinstaub anhand des aerodynamischen Durchmessers ( $d_{ae}$ ) definiert. Dabei werden diese Größenklassen in Abhängigkeit zu ihrem wahrscheinlichen Depositionsort im Atemtrakt in die zwei Hauptgrößenklassen grob ( $d_{ae} = 2,5 \mu\text{m}$  bis  $10 \mu\text{m}$ ) und fein ( $d_{ae} < 2,5 \mu\text{m}$ ) unterschieden, wobei die Klasse der Feinpartikel die Fraktion der ultrafeinen Partikel (UFP) ( $d_{ae} < 0,1 \mu\text{m}$ ) beinhaltet (USEPA 1987 & 1997, Richtlinie 1999/30/EG, WHO 2006). Ebenfalls diskutiert wird eine weitere Unterscheidung einer PM1-Fraktion (WHO 2006) (Tabelle 1).

**Tabelle 1** Übersicht über typische durch Richtlinien und Empfehlungen standardisierte Größenklassenunterscheidungen für Feinstaub.

---

#### **PM10 (grob)**

Teilchen, welche einen gröÙenselektierenden Lufteinlass passieren, der für einen aerodynamischen Durchmesser ( $d_{ae}$ )  $\leq 10 \mu\text{m}$  eine Abscheidewirksamkeit von 50% erreicht; inhalierbarer Anteil der Partikel (Feinstaub) (USEPA 1987, Richtlinie 1999/30/EG).

#### **PM2.5 (fein)**

Teilchen  $\leq 2,5 \mu\text{m}$  ( $d_{ae}$ ); lungengängiger Anteil der Partikel (Feinstaub) (USEPA 1997, Richtlinie 1999/30/EG).

#### **PM1**

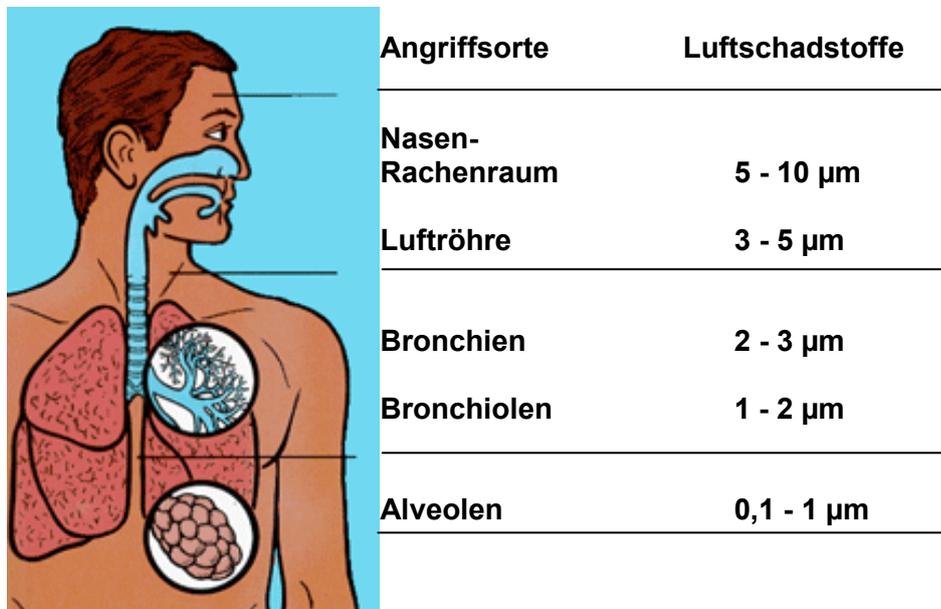
Teilchen  $\leq 1 \mu\text{m}$  ( $d_{ae}$ ) (WHO 2006).

#### **UFP (ultrafein)**

Teilchen  $\leq 0,1 \mu\text{m}$  ( $d_{ae}$ ) (WHO 2006).

---

Für die unterschiedlichen Größenklassen wird vornehmlich eine Nasen-Rachen-Raum und tracheale (PM10), bronchiolare (PM2.5) und alveolare (PM1) Eindringtiefe in den menschlichen Atemtrakt angenommen (Abbildung 1), welche wiederum jede für sich z. T. unterschiedliche Wirkungs- und Effektmechanismen auslösen können (Kreyling & Scheuch 2000).



**Abbildung 1** Übersicht über die Eindringtiefe von Feinstaub in den Atemtrakt (STMUG 2012, leicht verändert).

### 2.1.1 QUELLEN, ZUSAMMENSETZUNG UND IDENTIFIZIERUNG

Vor dem Hintergrund der gesetzlichen Reglementierung von Feinstaub (PM10) (siehe 2.2) gewinnt das Wissen um die Identifizierung und Quantifizierung möglicher Feinstaubquellen, insbesondere für den steigenden in Städten lebenden Bevölkerungsanteil während der letzten Jahre, zunehmend an Bedeutung. Im Allgemeinen sind Umweltpartikel ein sehr komplexes und zudem dynamisches Gemisch, welches in Abhängigkeit verschiedenster Quellen und Faktoren in Konzentration und Größe über die Zeit stark variiert. Hieraus resultieren auch z. T. erhebliche tages- und jahreszeitliche wie auch räumliche Unterschiede in den Konzentrationen, Partikelzusammensetzungen und Eigenschaften (Putaud et al. 2004 & 2010, Kim et al. 2005, Bruckmann et al. 2011).

Aerosole lassen sich grundlegend anhand der Charakteristika ihrer beinhaltenden Partikel, wie Größe bzw. Partikelgrößenverteilung, Quelle und Entstehungsprozess sowie der Hauptinhaltsstoffe unterscheiden (Lahl & Steven 2005). Für die Größenverteilung werden drei Hauptmodi für atmosphärische Partikel definiert. Die feinsten

Partikel entstehen im sogenannten Nukleationsmodus überwiegend aus der Gasphase direkt durch unvollständige Verbrennung und oder aus gasförmigen Vorläufersubstanzen. Solche Partikel werden auch als Sekundäraerosole bezeichnet. Diese Partikel wiederum können durch Adsorption aber auch Koagulation zu größeren Partikeln anwachsen (Akkumulationsmodus). Größere Partikel ( $> 1 \mu\text{m}$ ) wiederum entstehen zumeist durch mechanische Prozesse wie Aufwirbelung, Abrieb oder Erosion. Da diese Partikel aus der Ausgangssubstanz unmittelbar vor Ort durch Einwirkung auf dieselbige entstehen, werden sie auch als Primärpartikel bezeichnet. Aufgrund ihres überwiegend auf mechanischen Prozessen basierenden Ursprungs besteht dieser gröbere Anteil des Aerosols hauptsächlich aus Seesalz, Mineralstaub oder Vulkanasche. Hinzu kommen ein Großteil an Bioaerosolen wie Pollen oder Pilzsporen, aber auch anthropogene Partikel von Abrieb- und Verschleißprozessen aus der Industrie oder dem Kraftfahrzeugverkehr (Tabelle 2). Unabhängig ihres Entstehungsmechanismus sind Partikel zudem nach ihrem Ursprung grob als anthropogen und natürlich zu unterscheiden. Ebenso ist eine Unterscheidung des Feinstaubes prinzipiell anhand der Hauptinhaltsstoffe wie Kohlenstoff (organisches Material und Ruß), Nitrat, Sulfat, Ammonium, Mineralstaubbestandteile, Seesalzkomponenten und Metalloxide möglich. Innerhalb Europas zeigt sich bspw. eine starke Variation in der PM-Zusammensetzung, welche vor allem klimatisch und geographisch bedingt ist. Demnach ist der Beitrag von Seesalz in Nordwesteuropa am höchsten, während Mineralstaub in Südeuropa und Kohlenstoffverbindungen in Mitteleuropa den höchsten Anteil am Feinstaub bilden (Putaud et al. 2010).

**Tabelle 2** Auswahl an möglichen Feinstaubquellen sowie deren Klassifizierung, Entstehungsprozess und typische Partikelgrößen (Kuhlbusch et al. 2010, leicht verändert).

Quelle	Hauptgrößenbereich	Entstehungsprozess	Vorherrschende Inhaltsstoffe
<b>natürlich</b>			
<b>Vulkane</b>	> 1 µm	Eruption	mineralisches Material z. B. Si, Al, Fe
<b>Böden / Gewässern</b>		Verwitterung, Erosion, Aufwirbelung	Na, Cl, K, Mg, Mn, Spurenelemente
			mineralisches Material z. B. Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti und weitere Spurenstoffe
			biologisches Material z. B. Pilze, Bakterien, Viren, Sporen, Pollen
<b>Vegetation</b>	< 1 µm	Verbrennung, Aufwirbelung	Ruß, organischer Kohlenstoff
<b>Tiere / Mensch</b>		Metabolismus	NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , VOC*
			Methan
<b>anthropogen</b>			
<b>Industrie (Umschüttung, Haldenabwehungen, Maschinen etc.)</b>	> 1 µm	Abrieb, Korrosion, Aufwirbelung	mineralische Stäube, organische Kohlenstoffe, Metalle, Asche
<b>Verkehr (z. B. Reifen- Straßen, Kfz-Material)</b>			Metalle
<b>Landwirtschaft (z. B. Ernte, Stallentlüftung)</b>		Erosion, Verwitterung, Aufwirbelung	mineralische Stäube, (Methan, NH <sub>3</sub> )*
<b>Verbrennung (z. B. Holz/Kohlefeuerung, Grillen, Vegetation)</b>			Ruß, Asche, mineralische/oxidische Verbindung
<b>Verkehr (z. B. Auspuffemissionen)</b>	< 1 µm	Verbrennungsvorgänge	(NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , VOC)*
<b>Industrie (z. B. Schornstein)</b>			(VOC, NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> )*
<b>Kraftwerke (z. B. Schornstein)</b>			(NO <sub>x</sub> , VOC, SO <sub>2</sub> )*
<b>Landwirtschaft</b>			(NH <sub>3</sub> , VOC)*

\*gasförmige Vorläufersubstanzen

Wie aus den beschriebenen unterschiedlichsten Ursprüngen von Partikeln sowie deren Abhängigkeit in Bezug auf weitere Einflussgrößen wie der Meteorologie hervorgeht, lässt sich auch eine räumliche und zeitliche Variabilität der Konzentrationen ableiten. Diese erweist sich für die standardisierten Größenfraktionen (Tabelle 1) als unterschiedlich und charakteristisch. Für PM<sub>10</sub> und PM<sub>2.5</sub> ist eine diurnale, saisonale und räumliche (regional und teilweise auch überregional)

variable Konzentrationsverteilung charakteristisch. Konzentrationsgradienten bspw. zwischen ruralen und urbanen oder industriellen Gebieten, in Abhängigkeit von möglichen Quellen und Belastungsintensität oder aber aufgrund von Witterungsverhältnissen sind teilweise stark ausgeprägt (Querol et al. 2008, GDCh-/KRdL-/ProcessNet-Gemeinschaftsausschuss 2010). Eine noch höhere Variabilität in ihren Konzentrationen weisen die PM<sub>1</sub>-Fraktion und insbesondere die ultrafeine Partikelfraktion auf (Birmili et al. 2006, Cyrus et al. 2008). Im Vergleich zu PM<sub>10</sub> und PM<sub>2.5</sub> haben UFP zwar einen geringen Massenanteil (Hughes et al. 1998, GDCh-/KRdL-/ProcessNet-Gemeinschaftsausschuss 2010), jedoch eine sehr hohe Anzahlkonzentration. Diese Anzahl kann situationsbedingt insbesondere an viel befahrenen Straßen zur Hauptverkehrszeit sehr stark innerhalb kurzer Zeiträume von wenigen Minuten variieren (Shi et al. 2001, Zhu et al. 2002). Neben ihrer sehr geringen Größe und variablen Anzahlkonzentration zeichnen sich UFP zudem durch ein hohes Oberflächen- zu Volumenverhältnis aus, wodurch sich der Anteil der an der Oberfläche befindlichen und für Interaktionen zugänglichen Moleküle exponentiell erhöht (Oberdörster et al. 2005). Quellen für UFP sind überwiegend Verbrennungsprozesse, bei denen Primärpartikel im Nanometermaßstab entstehen. Ultrafeine Partikel jedoch wachsen nach ihrer Entstehung zu größeren Agglomeraten, u. a. durch Kondensation und Koagulation, zu einem größeren Partikelverbund an. Dies ist sowohl für Umweltpartikel als auch für die heutzutage vermehrt industriell hergestellten und in diversen Alltagsprodukten eingesetzten Nanopartikel (NP = Partikel < 100 nm in allen drei äußeren Dimensionen, DIN SPEC 1123), wie Carbon Black oder Titandioxid, der Fall (Bansal et al. 1993, Woodrow 2009). Aus medizinisch-toxikologischer Sicht erweisen sich die spezifischen Eigenschaften der UFP und NP als von zusätzlicher oder andersartiger Relevanz. So können sie bspw. bis in die tiefsten Regionen der Lunge vordringen und dort möglicherweise über die Luft-Blut-Barriere direkt in das Blutkreislaufsystem gelangen (Nemmar et al. 2002).

Zusammenfassend weisen die unterschiedlichen PM-Größenfraktionen entstehungs- und quellenbedingt z. T. spezifische Eigenschaften auf, aus welchen sich Unterschiede hinsichtlich der räumlich-zeitlichen Variabilität und ihres möglichen toxischen Potentials ergeben.

## 2.2 LEGISLATIVE PM-REGLEMENTIERUNG UND ÜBERWACHUNG

Für regulatorisch-legislative Zwecke wurden im Jahr 1999 in Europa gemäß der Luftqualitätsrichtlinie (Richtlinie 1999/30/EG) zunächst ein massenbasierter PM10 Grenzwert von  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  als Mittelwert pro Kalenderjahr und ein erlaubter Tagesmittelwert von  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  aufgestellt, welcher nicht häufiger als 35-mal im Jahr überschritten werden darf. Deutschland hat diese Werte 2002 in die „Verordnung über Immissionswerte für Schadstoffe in der Luft“ (22. Verordnung zum Bundes-Immissionsschutzgesetz, 22. BImSchV) übernommen. Mit der ersten Revision der EU-Richtlinien zur Luftqualität (Richtlinie 2008/50/EG) erfolgte zudem die Einführung verpflichtender Expositionskonzentrationen und somit nationale Reduktionsziele sowie eine Verschärfung der Richtlinie mit der Festlegung eines ersten unverbindlichen Zielwertes für PM2.5 von  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  im Jahresmittel seit Beginn 2010 (Tabelle 3).

**Tabelle 3** Übersicht über ausgewählte gesetzliche Luftqualitätsverordnungen bzgl. (Fein-)staub.

15.07.1980	Richtlinie 80/779/EWG über Grenzwerte und Leitwerte der Luftqualität für Schwefeldioxid und Schwebstaub
27.09.1996	Richtlinie 96/62/EG über die Beurteilung und die Kontrolle der Luftqualität (Luftqualitätsrahmenrichtlinie)
22.04.1999	Richtlinie 1999/30/EG über Grenzwerte für Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und -oxide, Partikel und Blei in der Luft
11.09.2002	Umsetzung in deutsches Recht durch die Verordnung über Immissionswerte für Schadstoffe in der Luft – 22. Bundes-Immissionsschutzverordnung
21.05.2008	Revision der EU-Richtlinien zur Luftqualität - Richtlinie 2008/50/EG
-----	
ab 01.01.2005	Partikel PM10 – $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Mittelungszeitraum Kalenderjahr)
ab 01.01.2005	Partikel PM10 – $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Mittelungszeitraum 24 h) erlaubte Überschreitungen: an 35 Tagen im Jahr
ab 01.01.2010	Partikel PM10 – $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Mittelungszeitraum Kalenderjahr); nach erfolgter Revision vom 21.05.2008 erlaubter Mittelwertwert pro Kalenderjahr weiterhin $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$
ab 01.01.2010	Partikel PM10 – $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Mittelungszeitraum 24 h) erlaubte Überschreitungen: an 7 Tagen im Jahr; nach erfolgter Revision vom 21.05.2008 erlaubte Überschreitungen weiterhin an 35 Tagen im Jahr
ab 01.01.2010	Partikel PM2.5 Zielwert – $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Mittelungszeitraum Kalenderjahr) ist ab 01.01.2015 als Grenzwert vorgesehen

Zur Beurteilung und Überwachung der Luftqualität wird die Erfassung möglicher Quellen bzw. Quellbeiträge im Wesentlichen mit Emissionskataster und Ausbreitungsmodellen, Rezeptormodellen oder durch statistische Interpretation von Messdaten durchgeführt (Lenschow et al. 2001, Schauer et al. 2006, Viana et al. 2008). In Deutschland sind die jeweiligen Landesregierungen der Bundesländer für die Überwachung der Luftqualität zuständig (22.BimSchV 2002).

### **2.3. GESUNDHEITLICHE EFFEKTE VON (FEIN-)STAUB**

Bereits im Jahre 1530 verfasste der Schweizer Paracelsus seine drei Werke „Von der Bergsucht oder Bergkranckheiten“ (veröffentlicht 1567), in welchen er in seiner Tätigkeit als Arzt von gesundheitsschädlichen Auswirkungen im Zusammenhang mit berufsbedingter erhöhter Partikelexposition von Bergleuten berichtete. Dieses Krankheitsbild verfestigte sich unter Beschreibungen akuter inflammatorischer Effekte in der Lunge mit fortschreitender Industrialisierung in den 30er-Jahren des 20. Jahrhunderts (Collis & Gillchrist 1928, Reichmann 1931) und bildete die Grundlage für das heute anerkannte und nach wie vor unheilbare Krankheitsbild der Silikose.

Neben solchen berufsbedingten durch Partikel ausgelösten Erkrankungen wurden zu dieser Zeit während episodisch auftretender, extremer Luftverschmutzung (bekannt auch als Smog = Kunstwort aus dem englischen smoke + fog) neben respiratorischer erstmals auch erhöhte kardiovaskuläre Morbidität und Mortalität insbesondere an prädisponierten Personen beschrieben. Beispiele bekannter Smog- Ereignisse, bei denen aufgrund einer austauscharmen Inversionswetterlage und fortlaufenden anthropogenen PM-Emissionen erhöhte Konzentrationen über mehrere Tage hinweg auftraten, sind die Ereignisse im belgischen Maastal 1930, in London 1952 oder im Ruhrgebiet 1962 und 1985 (Steiger & Brockhaus 1971, Kuttler 1979, Davis et al. 2002, Ashby 1987, Nemery et al. 2001, Wichmann 2004). Die Folgen derartiger Ereignisse waren bspw. für die 5-tägige Episode einer PM- Belastung von  $600 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (TSP, englisch - total suspended particles,  $d_{ae} < 35 \mu\text{m}$ ) im Ruhrgebiet 1985 eine um 8% gestiegene Mortalität an diesen Tagen oder aber eine Zunahme der Krankenhausaufnahmen aufgrund respiratorischer und kardiovaskulärer Beschwerden um 15% (Wichmann 2004). Heutzutage sind im mitteleuropäischen Raum derartige Ereignisse mit sehr hohen Partikelkonzentrationen (z. B. Konzentration während Londonsmog Ereignis,  $\text{TSP} > 1 \text{mg}/\text{m}^3$ ) in der Außenluft unter normalen Bedingungen aufgrund technischer Verbesserungen bzw. dem fokussierten Emissions- und Immissionsschutz weitestgehend auszuschließen. Als grobe Richt-

werte für Deutschland sind für PM<sub>10</sub>-Konzentrationen 10 - 35 µg/m<sup>3</sup> (Jahresmittel) anzunehmen. Dennoch können z. B. für Deutschland bei sogenannten Sahara Dust Events aufgrund von PM-Ferntransport durchaus auch kurzzeitig höhere Konzentrationen bis zu 700 µg/m<sup>3</sup> im Stundenmittel auftreten (Bruckmann et al. 2008). Akute Kurzzeit-Gesundheitsgefährdungen sind in diesem Fall nicht auszuschließen (Perez et al. 2008). Unabhängig von solchen zumeist über kürzere Zeiträume auftretenden hohen Feinstaubbelastungen treten jedoch auch bei relativ niedrigen Feinstaubbelastungen chronische Gesundheitseffekte auf (siehe 2.3.1 f.).

Zusammenfassend sind gesundheitsschädigende Auswirkungen sowohl von kurz- aber auch längerfristigen Partikelexpositionen bei vergleichsweise niedrigen Partikelkonzentrationen (für Europa) durch zahlreiche Studien belegt. Zudem erweist sich global betrachtet die Feinstaubbelastung, insbesondere in Städten mit z. T. deutlich erhöhten PM-Konzentrationen nach WHO (2000 & 2006) weiterhin als ein Risikofaktor erhöhter Morbidität und Mortalität. Übersichten zum Wissensstand über gesundheitliche Auswirkungen von Feinstaub bieten u. a. WHO (2000, 2003 & 2006), RIVM (2002), SRU (2002), Chen et al. (2009), Pelucchi et al. (2009), HEI (2010), Cassee et al. (2011).

### **2.3.1 EPIDEMIOLOGISCHE STUDIEN**

Da die Inhalation den wesentlichen Aufnahmepfad luftgetragener Partikel darstellt, sind auch signifikante Assoziationen zwischen PM-Belastung und gesundheitsschädlichen Befunden, wie Atemwegssymptome und Einschränkungen der Lungenfunktion durch zahlreiche Studien belegt worden. Sowohl vermindertes Lungenwachstum, eingeschränkte Lungenfunktion (Jedrychowski et al. 1999, Gaudermann et al. 2004) oder aber die Entstehung bzw. Verstärkung pulmonaler Entzündungsprozesse oder obstruktiver Atemwegserkrankungen, vor allem an Probanden mit respiratorischer Vorschädigung, sind inzwischen hinreichend dokumentiert worden (Peters et al. 1997, Schikowski et al. 2005 & 2010). Obgleich zurzeit noch kontrovers diskutiert zeigen einige Studien zudem einen Zusammenhang zwischen PM-Exposition und Lungenkrebs (Pope et al. 2002, Laden et al. 2006). In den letzten Jahren hat sich der wissenschaftliche Fokus neben der Lunge vor allem auf das Herzkreislaufsystem als sekundäres Ziel erweitert. Studien zeigen Befunde wie Herzrhythmusstörungen oder Herzinfarkte als Todesursache im Zusammenhang mit Feinstaubbelastungen. Insbesondere prädisponierte Probanden z. B. mit Herzrhythmusstörungen sind hievon betroffen (Peters et al. 2000). Zudem wurden

zahlreiche weitere Endpunkte infolge von Partikelexpositionen festgestellt. Einige solcher Endpunkte sind bspw. Arteriosklerose (Bauer et al. 2010), Herzfrequenzanstieg (Peters et al. 1999), arterielle Vasokonstriktion (Brook et al. 2002) mit Anstieg des arteriellen Blutdruckes (Ibald-Mulli et al. 2004, Fuks et al. 2011) oder erhöhte Konzentrationen von Gerinnungsfaktoren und Entzündungsmarkern, welche auf eine systemische Entzündungsreaktion (Danesh et al. 2000, Rückerl et al. 2007a, Hoffmann et al. 2009b) hinweisen.

Eine der wegweisenden epidemiologischen Studien, die eine erhöhte Mortalität (sowohl pulmonal als auch kardiovaskulär) in der Bevölkerung in Zusammenhang mit erhöhter PM<sub>2.5</sub>-Exposition darlegte, war die Harvard Six City Study von Dockery et al. (1993). Hieraus ging hervor, dass mit einer um 30 µg/m<sup>3</sup> bzw. 20 µg/m<sup>3</sup> erhöhten PM<sub>10</sub>- bzw. PM<sub>2.5</sub>-Belastung die Mortalitätsrate der Bevölkerung um 26% zunahm. In Folgestudien wurde dieser Zusammenhang ebenfalls bestätigt (Laden et al. 2000, Samet et al. 2000, Pope et al. 2004, Laden et al. 2006), wobei sich zusammenfassend aus diesen Studien ein um 14% erhöhtes Mortalitätsrisiko, bei Erhöhung der jährlichen PM<sub>2.5</sub> Konzentration um 10 µg/m<sup>3</sup>, ergibt.

Seitdem gilt - unabhängig davon ob chronisch oder akut - Feinstaub als eine Ursache erhöhter Mortalität bzw. Morbidität in Form von angestiegenen Lungen- oder von Herzkreislauferkrankungen (u. a. Dockery et al. 1994, HEI 1999 & 2010, Wichmann et al. 2000, Hoek et al. 2002, Pope et al. 2002, SRU 2002, Brook et al. 2004 & 2010, Filleul et al. 2005, Schwartz et al. 2005, Gehring et al. 2006, Beelen et al. 2008a & 2008b, Katsuyanni & Samet 2009, Bauer et al. 2010). Die Untersuchungen zeigen hierbei ausgehend von den verschiedenen Zusammensetzungen des Feinstaubes saisonal und geographisch-lokal bedingte Ergebnisunterschiede (Burnett et al. 2001, Samoli et al. 2001 & 2005, Dominci et al. 2003, Peng et al. 2005, Lanki et al. 2006, Bell et al. 2007). Die räumliche Nähe zu lokalen Emissionsquellen verursacht bspw. eine Verstärkung des Konzentrations-Wirkungsverhältnisses, so gezeigt an unterschiedlichen Emissionsquellen wie Holzverbrennung (Naeher et al. 2007), Kohleverbrennung (Clancy et al. 2002) oder erhöhter Exposition gegenüber Verkehrsemissionen (Hoek et al. 2002, Künzli et al. 2005, Brunekreef et al. 2009, Bauer et al. 2010).

Zusammenfassend ergibt sich aus den vorliegenden epidemiologischen Studien ein komplexes Geflecht aus möglichen pulmonalen, kardiovaskulären und neuerdings auch neurologischen und metabolischen Befunden (Hathout et al 2006, Peters et al. 2006, Krämer et al. 2010, Puett et al. 2010), welche mit Feinstaubbelastungen

assoziiert werden können. Während jedoch für die Lunge die auslösenden molekularen Mechanismen z. T. gut verstanden sind, lassen sich diese für kardio-vaskuläre, neurologische und metabolische Krankheitsbilder noch wenig präzise beschreiben.

### **2.3.2 TOXIKOLOGISCHE STUDIEN**

Auch wenn die untersuchten Endpunkte nicht zwangsläufig dieselben sind, werden die Befunde der epidemiologischen Studien, die mögliche gesundheitsschädigende Wirkungen von Feinstaub zeigen, weitestgehend von experimentellen toxikologischen Studien untermauert. Diese belegen ebenfalls konsistent, dass Partikel bzw. Feinstaub auf zellulärer Ebene Entzündungsreaktionen, Zelltoxizität oder oxidative DNA-Schädigungen induzieren können (Donaldson et al. 1998, Oberdörster et al. 2000, Brown et al. 2001, Shi et al. 2003 & 2006a, Duffin et al. 2007, Monteiller et al. 2007). Es zeigt sich dabei jedoch auch, dass die Determinanten für eine mögliche Toxizität der Partikel noch nicht eindeutig identifiziert sind und sich hohe Variationen in den Effektintensitäten ergeben. Assoziationen partikelinduzierter Effekte wurden bspw. in Abhängigkeit von der Jahreszeit (Becker et al. 2005) oder aber insbesondere ihrer physiko-chemischen und toxiko-kinetischen Eigenschaften festgestellt. Übergangsmetalle (Ghio & Devlin 2001, Seagrave et al. 2006, Shi et al. 2006b), Endotoxine (= Membranbestandteile gramnegativer Bakterien bestehend aus Lipopolysacchariden, welche zur Aktivierung des Immunsystems führen) (Monn & Becker 1999, Beutler & Rietschel 2003, Heinrich et al. 2003, Schins et al. 2004) oder kohlenstoffhaltige Komponenten aus Verbrennungsprozessen wie vor allem Rußpartikel (Salvi et al. 1999, Brown et al. 2000, Seagrave et al. 2006, Van Berlo et al. 2010b) wurden als potentiell toxische Komponenten identifiziert. Dies wurde z. T. auch für industriell hergestellte (Nano-)Partikel (Singh et al. 2007, Lanone et al. 2009, Scherbart et al. 2011) bestätigt, welche sowohl selbst inflammatorische Effekte hervorrufen als auch diese verstärken können. Neben In-vitro-Studien bestätigen dabei auch In-vivo-Studien vor allem die Induktion pro-inflammatorischer Prozesse in der Lunge (Salvi et al. 1999, Clarke et al. 2000, Ghio & Huang 2004, Schins et al. 2004, Frampton et al. 2006). Für die feinsten Partikel PM1 und UFP wiederum ist eine partikelgrößenbedingte Effektinduzierung gezeigt worden (Dick et al. 2003, Li et al. 2003, Schins et al. 2004), wobei die Oberfläche als der am besten geeignete Parameter zur Toxizitätsabschätzung angesehen wird (Donaldson et al. 1998, Oberdörster et al. 2005, Duffin 2007). Diese Hypothese basiert zum einen auf der

partikelgrößenabhängigen erhöhten Mobilität nach der Aufnahme und zum anderen auf höheren Korrelationen zwischen Partikeloberfläche und Entzündungseffekten bzw. DNA-Schädigung, welche in vitro beobachtet wurden (Donaldson et al. 2007, Montellier et al. 2007, Singh et al. 2007). Die zusätzlich hervorgerufene Aktivierung verschiedener zellulärer Signalwege durch UFP ist hierbei von großer Bedeutung (Unfried et al. 2007). Aus toxikologischer Sicht ergibt sich somit ebenfalls eine Beziehung zwischen Partikelexposition und dem Auftreten von gesundheitlichen Effekten, jedoch erweisen sich diese Beziehungen als äußerst heterogen bezüglich des Gesundheitsgefährdungspotentials. Die Partikelgröße, die -form und die chemische Zusammensetzung werden als die toxisch relevantesten Partikeleigenschaften angesehen (Delfino et al. 2005, WHO 2006). Dennoch ist es zurzeit nicht möglich, eine explizite Partikel-Wirkungs- bzw. Dosischwelle anzugeben (Brunekreef & Holgate 2002), was insbesondere der nicht eindeutigen Identifizierung der pathologischen Determinanten von Umweltpartikeln, aber auch unterschiedlicher individueller Sensitivitäten gegenüber Partikelexposition geschuldet ist. Hinzu kommt, dass biologische Testsysteme, z. B. unterschiedliche Zelllinien oder Tiermodelle, ebenfalls stark variierende Reaktionen gegenüber Partikelexpositionen zeigen und daher die Identifizierung eindeutiger Effektparameter erschweren. Das gesundheitsschädigende Potential von Partikeln kann somit zusammenfassend als eine Kombination von Masse, Struktur, chemischer Zusammensetzung und Oberfläche beschrieben werden. Neuere Studien deuten zudem auf partikelbedingte Effekte, sowohl auf das Nerven- und Immun- als auch auf das Stoffwechselsystem hin (Mohankumar et al. 2008, Tiengo et al. 2008, Gomez-Mejiba et al. 2009, Sun et al. 2009).

Die Erörterung der Hypothese, dass „jeder“, der einer erhöhten Partikelkonzentration exponiert ist ein erhöhtes Risiko besitzt, pulmonale, kardiovaskuläre oder aber auch immunologische oder metabolische Beeinträchtigungen zu erleiden, ist Gegenstand der aktuellen Forschung.

### **2.3.3 A MISSING LINK – REAKTIVE SAUERSTOFFSPEZIES (ROS) ALS FOLGE INHALATIVER PARTIKELEXPOSITION**

Umweltpartikel haben eine hohe Komplexität und Variabilität. Entsprechend schwer erweist sich die Identifizierung der spezifischen, pathogenen PM-Komponenten bzw. der Charakteristika, welche als Auslöser zu den zu beobachtenden Entzündungsprozessen sowie daraus resultierenden weiteren gesundheitlichen Folgeschäden bei-

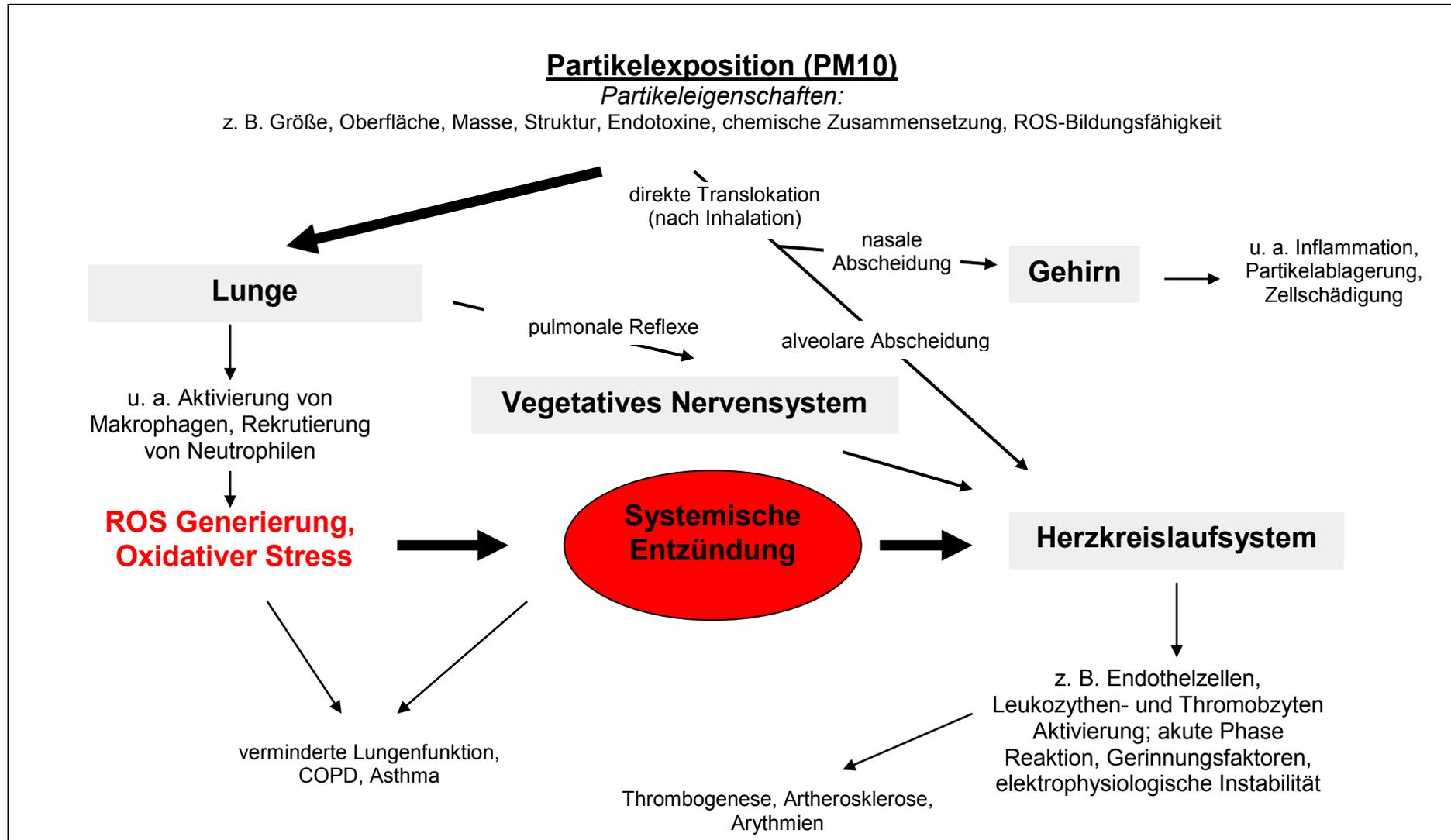
tragen (Mossman et al. 2007). Neben der Größe, der Form und der chemischen Zusammensetzung als bedeutende Charakteristika gilt die Fähigkeit von Partikeln, reaktive Sauerstoffspezies (ROS) zu bilden, als eine für zahlreiche Partikel(-mixturen) geltende, gemeinsame festgestellte Folge der Exposition. Diese wiederum ist einer der bedeutsamen Auslöser für Entzündungsprozesse, welche auch als Ursache kardiovaskulärer, neurodegenerativer oder metabolischer Effekte herangezogen werden kann (Donaldson et al. 2001).

Die primäre Aufnahme von Umweltpartikeln in den Organismus erfolgt durch Inhalation. Hierbei erfahren die Partikel eine größenfraktionierte Deposition von der Nase über Rachen, Luftröhre und Bronchien bis hin zu den Alveolen (Bair 1995). Prinzipiell sind die Mund- und Nasenatmung zu unterscheiden, wobei vereinfacht festgehalten werden kann, dass durch die Nasenschleimhäute eine effektivere Filterung insbesondere der größeren Partikel  $> 2,5 \mu\text{m}$  und kleineren Partikel  $< 0,1 \mu\text{m}$  erfolgt. Hierdurch kommt es zu einer geringeren Belastung in den tieferen Lungenregionen. Bei der Mundatmung hingegen werden erst PM  $> 5 \mu\text{m}$  effektiv im Mund-Rachen-Raum sowie in den großen Bronchien abgeschieden (ICRP 1994). Hier allerdings erfahren die Partikel  $> 2,5 \mu\text{m}$  und  $< 0,1 \mu\text{m}$  unabhängig von ihrem Eindringpfad eine überwiegende Deposition auf den Schleimhäuten und werden in Abhängigkeit von ihrer Persistenz bspw. absorbiert, metabolisiert, weiter transportiert und oder entsorgt (z. B. über mukoziliare Clearance zum Magen-Darm-Trakt). Die Verweildauer der nicht löslichen Partikelinhaltsstoffe im Nasen-Rachen-Raum bzw. Mund-Bronchial-Raum liegt bei 1 - 3 Tagen, in denen eine Interaktion der Partikel mit ihrer Umgebung stattfindet. Partikelgrößen innerhalb des Größenbereichs von  $\sim 10 \text{ nm} - 2,5 \mu\text{m}$  gelangen jedoch tief in den Atemtrakt bis in die Lungenperipherie (kleine Bronchien, Bronchiolen, Alveolen) und treten dort in direkten Kontakt mit dem Lungenepithel. Auch in diesem Bereich besitzen insbesondere PM im Bereich von  $0,1 \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$  eine vergleichsweise zu den größeren und kleineren Partikeln geringere Depositionswahrscheinlichkeit. Aufgrund ihrer Größe diffundieren bzw. sinken diese zu langsam ab und treten somit kaum in Kontakt mit den Epithelzellen, sondern werden bis zu 80% mit der Atemluft wieder ausgeatmet. Mit Ausnahme dieser, die trotz allem natürlich auch eine gewisse Deposition erfahren, weisen die Partikel (in der Größenfraktion  $0,01 \mu\text{m} - 2,5 \mu\text{m}$ ) erheblich längere Verweilzeiten bis zu mehreren Wochen oder z. T. Jahren auf (Kreyling & Scheuch 2000).

Durch das Fehlen von Wimpernzellen in den feinen Verästelungen der Lunge findet dort kein mukoziliarer Abtransport statt. Vielmehr erfolgt eine Reinigung durch

Phagozytose über alveolare Makrophagen. Als Teil des menschlichen Immunsystems werden Partikel insbesondere im Größenbereich 300 nm - 5 µm durch diese aufgenommen, inaktiviert und zersetzt, wobei die entstehenden Stoffwechselprodukte in das Lungengewebe oder in das Blut abgegeben werden (Kreyling & Scheuch 2000). Hierbei werden neben reaktiven Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen zur Vernichtung von Fremdkörpern u. a. der Transkriptionsfaktor NFκB (englisch - nuclear factor kappa-light-chain-enhancer of activated B-cells) aktiviert und in dessen Folge Chemokine und Cytokine freigesetzt. Ebenso reagieren Epithelzellen auf eine Interaktion mit Partikeln (Auflagerung, Aufnahme) mit entsprechender Sezernierung von reaktiven Sauerstoffspezies sowie Chemo- und Zytokinen, was letzten Endes zu einer Entzündung in der Lunge führen kann (Kelly 2003, Brown et al. 2007). Hierbei sind insbesondere UFP die Hauptverursacher, welche durch Phagozytose jedoch nicht so stark entfernt werden. Zudem können UFP durch eine mögliche Translokation in das Lungen-Interstitium, das lymphatische System und über das Blutkreislaufsystem in weitere Organe (Sekundärziele) wie Leber oder Niere gelangen (Kreyling et al. 2002, Oberdörster et al. 2005). Ebenso wird eine mögliche Translozierung über den Riechnerv in das Gehirn angenommen (MohanKumar et al. 2008). Die Reaktion bzw. Partikelaufnahme sowie induzierte molekulare Effekte hängen hierbei stark von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Partikel selbst, aber auch von der Zielzelle und dem sie umgebenden Milieu ab (Unfried et al. 2007). Weitestgehend unabhängig von (k)einer möglichen Translozierung werden als Partikel-Zellinteraktion dabei stets auch reaktive Sauerstoffspezies gebildet. Hier ist sowohl die Bildung von Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) direkt durch Makrophagen, aber auch über Superoxiddismutase (SOD) infolge der Entschärfung der durch Epithelzellen forcierten Produktion von Superoxid ( $O_2\cdot^-$ ) bedeutend. Das entstehende  $H_2O_2$  als relativ stabiles und zellpermeables Molekül kann in den Alveolarraum gelangen, wo es bspw. in Gegenwart von Übergangsmetallen zu dem hoch reaktiven Hydroxylradikal ( $OH\cdot$ ) umgewandelt wird. Es kommt somit zu einer gesteigerten partikelinduzierten Generierung von reaktiven Sauerstoffspezies sowohl als Immunantwort, aber auch durch die Partikeleigenschaften selbst (Donaldson et al. 2005, Nel et al. 2006). Dabei erweist sich diese ROS-Bildungsfähigkeit möglicherweise auch als eines der Bindeglieder hinsichtlich des Multi-Organeffekts durch Partikel. So konnte gezeigt werden, dass inhalierte Partikel oxidativen Stress in der Lunge auslösen (Sørensen et al. 2003 & 2005, Vinzents et al. 2005, Bräuner et al. 2007). Die Folge ist eine lokale subklinische Entzündung im

Respirationstrakt, durch die es zu einer systemischen Entzündungsreaktion sowie Aktivierung der Gerinnungskaskade kommen kann (Seaton et al. 1995, Ghio & Delvin 2001, Schwartz et al. 2001, Nemmar et al. 2003, Elder et al. 2004, Künzli et al. 2005, Rückerl et al. 2006 & 2007b). Somit sind partikelinduzierte Effekte nicht nur direkt in der Lunge, sondern auch auf das Herzkreislaufsystem oder das autonome Nervensystem wahrscheinlich. Eine Übersicht möglicher Interaktionen ist in Abbildung 2 dargestellt. Dabei ist festzuhalten, dass keiner dieser Pfade für sich alleine ohne Überschneidung mit einem anderen existiert und sich stets eine Kombination aus den Wirkungspfaden ergibt.



**Abbildung 2** Schematische Übersicht zur Bedeutung der ROS-Generierung und systemischer Entzündung für partikelinduzierte Folgeeffekte (zusammengestellt nach Donaldson et al. 2003, Brook et al. 2004, Schulz et al. 2005); Pfeilstärken weisen auf die Bedeutung des Wirkungspfadades hin.

Abbildung 2 zeigt schematisch die Bedeutung des indirekten partikelinduzierten Wegs möglicher Folgeerkrankungen über die Entstehung von ROS respektive oxidativem Stress mit der Folge einer systemischen Entzündung ausgehend von der Lunge. Zudem lassen sich UFP induzierte systemische Entzündungserscheinungen durch einen Anstieg inflammatorischer Mediatoren im Gehirn belegen (Calderon-Garciduenas et al. 2002 & 2004, Van Berlo et al. 2010b). Eine Translozierung der Partikel in das Gehirn kann dabei direkt über das Riechepithel stattfinden (Oberdörster et al. 2004), welche für industriell hergestellte Partikel gezeigt wurde. Zudem scheint für UFP eine direkte Wirkung auf das Blutkreislaufsystem möglich, da diese in das Lungen-Interstitium und von dort direkt in das Blut übergehen können (Kreyling et al. 2002, Nemmar et al. 2004). Von hier aus ist, neben einer anzunehmenden Thrombogenese, auch der Transport zu weiteren sekundären Organen über die Blutzirkulation und entsprechende Folgeeffekte denkbar. Hierzu zählt auch eine Aktivierung pulmonaler Rezeptoren, welche direkt mit dem vegetativen Nervensystem in Verbindung stehen. Die genauen Mechanismen sind zurzeit im Detail noch ungeklärt und Gegenstand aktueller Forschung. Mögliche Folgeeffekte wie Herzrhythmusstörungen, erhöhte Blutviskosität oder Diabetes sind jedoch in epidemiologischen Studien bereits gezeigt worden (siehe Abschnitt 2.3.1).

#### **2.3.4           PARTIKELINDUZIERTER ROS-BILDUNG – VORARBEITEN ZUR ANGEWANDTEN METHODIK**

Der Nachweis von PM induziertem ROS ist mit verschiedenen Methoden möglich und wird unter Abschnitt 2.6 näher erläutert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine spin trap basierte Analysentechnik mittels Elektronenspinresonanz (ESR) Spektrometer verwendet.

Diese Methode der ESR-Analyse wurde im Wesentlichen am Leibniz Institut für Umweltmedizin (IUF) in Düsseldorf in der Arbeitsgruppe Partikeltoxikologie basierend auf deren Forschungsergebnissen erarbeitet, weiterentwickelt und angewendet (Shi et al. 2003). Eine partikelinduzierte ROS-Bildung wurde sowohl in Abhängigkeit von Masse als auch Oberfläche mit und ohne resultierende toxikologische Effekte sowohl an Umweltpartikeln als auch an industriell hergestellten Testpartikeln in verschiedenen In-vitro-Studien gezeigt (Donaldson 1998, Brown et al. 2001, Schins et al. 2002, Shi et al. 2003 & 2006, Duffin et al. 2007, Monteiller et al. 2007, Haberzettl et al. 2008, Li et al. 2008, Albrecht et al. 2009, van Berlo et al. 2010, Wessels et al. 2010, Scherbart et al. 2011). Nach Belastung mit Grob- und Feinstaubpartikeln

verschiedenster Sammellokalitäten konnte bspw. gezeigt werden, dass in humanen Lungenepithelzellen (A549) eine Partikelbelastung zu DNA-Strangbrüchen und der Induzierung der mutagenen oxidativen DNA-Läsion 8-Hydroxydeoxyguanosin (8-OHdG) führt (Schins et al. 2002b, Knaapen et al. 2004). Hierbei scheint die Generierung von ROS ein Hauptmechanismus dieser partikelinduzierten Genotoxizität in Epithelzellen zu sein. Neben der Assoziation zwischen ROS Generierung und Genotoxizität wurde insbesondere gezeigt, dass in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung und Partikelgröße eine Induzierung von oxidativem Stress und oxidativer DNA-Schädigungen erfolgt (Shi et al. 2003 & 2006). Chemische Inhaltsstoffanalysen des Probenmaterials - in Kombination mit Untersuchungen des intrinsischen ROS-Bildungspotentials - wiesen dabei auf die Bedeutung von Übergangsmetallen für partikelinduzierte ROS-Bildung und oxidative DNA-Schädigungen hin. Dies wurde mittels des später näher erläuterten ESR-Verfahrens unter Anwendung des Metallchelaten Desferroxamin (DFO) und dem Hydroxylradikalfänger 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO) sowie Dimethyl Sulfoxid (DMSO) gezeigt (Knaapen et al. 2002, Shi et al. 2003, Valavanidis et al. 2005). In einer weiterführenden Studie wurde mithilfe einer Bronchoskopie und segmentalen Instillation (Schaumann et al. 2004) eine 24 h Partikelexposition an 12 gesunden Probanden durchgeführt und die potentiellen inflammatorischen Effekte unter spezieller Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung der Partikel erfasst. Feine Partikel, gesammelt in Hettstedt (Sachsen-Anhalt, 51° 39' N, 11° 31' O), einer Stadt ehemals geprägt durch Metallverhüttung, zeigten hierbei stärkere entzündliche Reaktionen in der Lunge, z. B. eine Zunahme inflammatorischer Zellen (Monozytenanzahl) und erhöhte Zytokinkonzentrationen wie TNF- $\alpha$  (Tumornekrosefaktor- $\alpha$ ) und IL-6 (IL-Interleukin) als die feinen Partikel aus einer benachbarten, etwa 40 km nord-östlich gelegenen, wenig industrialisierten Stadt (Zerbst, Sachsen-Anhalt, 51° 58' N, 12° 5' O). Entscheidend jedoch war, dass übereinstimmend mit diesen Ergebnissen die Partikel aus Hettstedt einen höheren Anteil an Übergangsmetallen und somit ein höheres Potential zur intrinsischen ROS-Bildung besaßen.

## **2.4 ROS ALS RELEVANTER PARTIKELPARAMETER ZUM SCHUTZ DER GESUNDHEIT**

Zum Schutz der menschlichen Gesundheit werden auf staatlicher Ebene kontinuierliche und diskontinuierliche Spurenstoffmessungen in der Umwelt zum Zwecke des Nachweises oder des Ausschlusses einer Belastung mit Umweltnoxen durchgeführt. Gegebenenfalls ist daraufhin die Identifizierung und Minderung der Belastung erforderlich. Neben bekannten Schadstoffen mit akuten Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit - wie Schwermetalle, NO<sub>2</sub> oder polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) - besteht auch durch Umweltpartikel ein individuelles Belastungs- und Erkrankungsrisiko in Abhängigkeit von der Höhe der Partikelkonzentration, dem Aufnahmepfad, der Belastungsdauer und -häufigkeit. Toxikologische Studien ordnen zudem der Bildung von reaktiven Sauerstoffspezies eine besondere Bedeutung für partikelinduzierte Effekte zu. In der Umweltüberwachung wird ein solcher Parameter, der korrelierend einem Effekt zugeordnet werden kann und zur Abschätzung der Gesundheitsgefährdung z. B. durch die Umgebungsluft besteht, im Gegensatz zu anderen Schadstoffen zurzeit nicht erfasst. Selbst eine indirekte und standardisierte Methode wird in der Umweltüberwachung zurzeit nicht angewandt, erscheint aber in Anbetracht der festgestellten und teilweise gesundheitsschädlichen Auswirkungen von Partikeln aus medizinisch-toxikologischer Sicht als möglicherweise relevant und notwendig. Möglicherweise stellt der Nachweis von partikelinduzierten ROS einen solchen überwachungswürdigen Parameter dar. Dabei ist - basierend auf den bisherigen toxikologischen Studien - die grundlegende Möglichkeit der Erfassung umweltpartikelinduzierter Radikalgenerierung gesammelt auf Filtermaterial mittels der später unter Abschnitt 4.1. beschriebenen Methodik möglich.

## **2.5 REAKTIVE SAUERSTOFFSPEZIES (ROS)**

Reaktive Sauerstoffspezies sind als Gruppe nicht einheitlich definiert, können aber als chemisch reaktiven Sauerstoff enthaltene Verbindungen zusammengefasst werden. Dabei unterscheidet man durch Energie- oder Elektronentransfer aktivierte Moleküle wie den Singulett-Sauerstoff (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) und „freie Radikale“ wie das Superoxidradikal (O<sub>2</sub><sup>·</sup>) oder das Hydroxylradikal (OH<sup>·</sup>) zumeist von stabileren aber im biologischen System ebenfalls reaktiven molekularen Sauerstoffverbindungen wie bspw. Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Erstgenannte zeichnen sich aufgrund eines

ungepaarten, freien Valenzelektrons durch eine sehr hohe chemische Reaktivität aus und sind somit als quasi Übergangsprodukt äußerst kurzlebig ( $\leq$  Mikrosekunden). Stabilere oxidante Verbindungen hingegen sind durch Elektronentransfer zumeist das Edukt für weitere ROS-Bildung (Halliwell & Gutteridge 1999, Empfehlung des Robert-Koch-Instituts 2008). Prinzipiell gilt es zudem, zwischen intrinsisch und zellulär generierten ROS zu unterscheiden (Knaapen et al. 2004), wobei unabhängig von der Entstehungsart eine Einflussnahme auf das biologische System stattfindet. Infolge einer zellulären Signaltransduktion können ROS z. B. bereits bei geringen Konzentrationen zu inflammatorischen Prozessen, Proliferation und Zelltod führen (Unfried et al. 2007). Oberhalb der antioxidativen Kapazität kann es sogar zur direkten Schädigung von Biomolekülen kommen. Eine Übersicht möglicher intrinsisch und zellulär entstehender Radikalspezies gibt Tabelle 4 wieder.

**Tabelle 4** Übersicht über mögliche intrinsisch und zellulär entstehende Sauerstoff Radikalspezies (zusammengestellt nach Pryor 1986, Halliwell & Gutteridge 1999, Empfehlung des Robert-Koch- Instituts 2008).

Bezeichnung	Art / Halbwertszeit in Sekunden	Entstehung
Superoxidradikal $O_2\cdot$	freies Radikal / $10^{-6}$	Oxidativer Burst, Partikeleigenschaften
Hydroxylradikal $OH\cdot$	freies Radikal / $10^{-9}$	Oxidativer Burst, Partikeleigenschaften, Folgereaktion durch ROS
Alkoxyradikal $RO\cdot$	freies Radikal / $10^{-6}$	Lipidperoxidation/Folgereaktion durch ROS
Peroxyradikal $ROO\cdot$	freies Radikal / 2-10	Lipidperoxidation/ Folgereaktion durch ROS
Singulett-Sauerstoff $^1O_2$	angeregtes Molekül / $10^{-5}$	Bestrahlung
Wasserstoffperoxid $H_2O_2$	stabiles Molekül - Edukt für freie Radikalbildung	Oxidativer Burst

Singulett-Sauerstoff entsteht dabei ausschließlich über (photo-)chemische Prozesse aus anderen Sauerstoffverbindungen. Durch Übertragung eines Elektrons auf ein Sauerstoffmolekül wird das reaktive Superoxidradikal ( $O_2\cdot$ ) - u. a. durch enzymatische Katalyse (NADPH-Oxidasen), Fehlreaktion des Elektronentransports während der mitochondrialen Atmungskette oder auch bei Redoxreaktionen basierend auf intrinsischen Partikeleigenschaften - gebildet (Turrens 1997, Xia & Zweier 1997, Nel et al. 2006). Partikel generell, aber vor allem Kohlenstoffverbindungen, wie u. a. die in PAKs vorkommenden Chinone, können solche Redox-eigenschaften aufweisen (Squadrito et al. 2001, Valavanidis et al. 2005, Nel et al.

2006). Das aggressivste Sauerstoffradikal in wässrigen Lösungen mit einem Redoxpotential von 183 mV ist das Hydroxylradikal ( $\text{OH}\cdot$ ) (Czapsk 1984). Dieses ist sowohl in der Lage, Wasserstoffatome aus kovalenten C-H Bindungen zu entziehen als auch sich an Doppelbindungen oder an Aromaten zu binden. Dieser hohen Reaktivität ist auch die Bezeichnung „Waschmittel der Atmosphäre“ in der Atmosphärenchemie geschuldet. Während es in der Atmosphäre durch kurzwellige Strahlung über Photolyse im Ozonbildungsprozess zu etwa 3% entsteht, ist im biologischen System eine Übergangsmetall-vermittelte, Fenton-ähnliche Reaktion (= durch diverse Metalle katalysierte Oxidation mittels  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; Fenton-Reaktion =  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$ ) die Hauptquelle von  $\text{OH}\cdot$ .

Hydroxylradikale gelten als allgemein zellschädigend und als Auslöser von Lipidperoxidation und möglicher Genotoxizität (Shi et al. 2003 & 2006, Knaapen et al. 2004). Das bedeutendste, aufgrund seiner stabilen Elektronenkonfiguration zwar nicht selbst radikalische Edukt für eine mögliche ROS-Bildung ist Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), welches u. a. im Zellmetabolismus (enzymatisch) kontinuierlich gebildet wird. Zudem entsteht es spontan über SOD katalysierte Dismutation von  $\text{O}_2$  ( $2 \text{O}_2\cdot + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ ), aber auch aufgrund intrinsischer Partikel(oberflächen-)eigenschaften (Wilson et al. 2002). Beispielsweise wird  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch einen Ein-Elektronentransfer in das stark oxidierende  $\text{OH}\cdot$  überführt (Elstner 1990, Forth et al. 1998). Zusammengefasst liegt das ungeladene und dadurch auch zellpermeable Wasserstoffperoxid als Ausgangsstoff intrazellulär letztlich im mikromolaren Bereich vor, wo es wiederum als Vorstufe zur Bildung von  $\text{OH}\cdot$  durch die  $\text{O}_2\cdot$  vermittelte Fenton-ähnliche Reaktion kommen kann.

*Antioxidativer Schutz* – Das biologische System verfügt über eine Vielzahl von Antioxidantien, welche intrinsisch oder aber enzymatisch dem oxidativen Potential von Radikalen entgegenwirken. Auf die wichtigsten Vertreter Glutathion (GSH), Vitamin C und Vitamin E sowie SOD und Katalase sei hier lediglich hingewiesen (Donaldson & Borm 2007).

## 2.6 NACHWEISMETHODIKEN FÜR REAKTIVE SAUERSTOFFSPEZIES

Der Nachweis von ROS ist aufgrund ihrer Kurzlebigkeit (Tabelle 4) von zumeist wenigen Mikro- bzw. Nanosekunden ( $O_2\cdot^-$ ,  $OH\cdot$ ) schwierig, aber dennoch prinzipiell mit verschiedenen direkten und indirekten Messverfahren möglich. Diese Messverfahren sind in zellbasierte und nicht zellbasierte ROS-Detektion zu unterscheiden. Indirekte Methoden beruhen zumeist auf der Erfassung des Gesamt(anti)oxidantien-niveaus, der Antioxidantenkapazität oder des Prooxidanten-Niveaus in Form von Biomarkern, welche als Folgereaktion von ROS entstanden sind. Damit sind sie ausschließlich für In-vitro- und In-vivo-Ansätze vorgesehen (Empfehlung des Robert-Koch-Instituts 2008). Selbst bei entsprechenden Methodenanpassungen eignen sich diese Methoden aufgrund ihrer Komplexität im Rahmen des Umweltmonitoring nur bedingt. Demgegenüber sind direkte ROS-Messverfahren zu bevorzugen, bei denen der Nachweis von ROS nicht über ein biosynthetisches Zwischenprodukt, sondern über ein entsprechendes chemisches Reaktionsmedium erfolgt. Eine Übersicht der zurzeit gängigen, nicht zellbasierten Messmethoden ist in Tabelle 5 dargestellt.

**Tabelle 5** Übersicht über nicht zellbasierte ROS-Detektionsverfahren.

Methodik	Hauptanwendung	Ausgewählte Publikationen
<b>Ascorbin- / Harnsäure / GSH Kombination</b>	Erfassung des Redoxpotentials	Zielinski et al. 1999, Mudway et al. 2004
<b>Dichlorfluorescein (DCFH)</b>	Erfassung der partikelgebundenen ROS	Venkatachari 2005, Wang et al. 2011
<b>Dithiothreitol (DTT)</b>	Erfassung des Redoxpotentials	Cho et al. 2005, Ntziachristos et al. 2007
<b>Salizylsäure mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)</b>	Quantitative Bestimmung der Hydroxylradikalbildung über Salizylsäure	DiStefano et al. 2009, Shen & Anastasio 2011
<b>DMPO mittels Elektronenspinresonanz (ESR)</b>	semi-selektive Bestimmung von ROS über Auswahl der spin traps und Radikalerzeugungssystem	Shi et al. 2003, Briedé et al. 2005

Wie aus Tabelle 5 zu entnehmen ist, existieren verschiedene, nicht zellbasierte Methoden zur Untersuchung partikelinduzierter Radikalentstehung mit naturgemäß methodenbedingten Stärken und Schwächen, so dass die Methodiken als zumeist komplementär und nicht konträr einzusetzen und zu betrachten sind. Sämtliche

Methoden bedienen sich dabei mehr oder minder ROS-unspezifischer Chemikalien, welche infolge von ROS-Präsenz entweder verbraucht (z. B. Ascorbinsäure, Dithiothreitol) oder umgewandelt (Dichlorfluorescein, Salizylsäure oder DMPO) werden. Diese werden neben den genannten Arbeiten in Tabelle 5 auch bereits in weiteren Arbeiten im Zusammenhang mit Test- und Umweltpartikeln im Rahmen von umwelttoxikologischen Fragestellungen genutzt (Dellinger et al. 2001, Valavanidis et al. 2005, Wessels et al. 2010). Die bestehenden Methoden sind allerdings noch nicht so systematisch aufgearbeitet und angepasst, dass eine Verwendung zum Zwecke des Umweltmonitorings direkt möglich ist. Dennoch lassen sich diese Methoden bereits gut verwenden, um umweltpartikelinduzierte ROS zu erfassen bzw. auch industriell hergestellte Partikel hinsichtlich ihres ROS-Bildungspotentials zu charakterisieren.

*Ascorbin- / Harnsäure / Glutathion Kombination* - Unter Verwendung eines zellfreien Systems lässt sich das Redoxpotential von PM in Gegenwart eines Ascorbin-, Harnsäure- und Glutathion-Gemisches anhand deren Konzentrationsänderung erfassen. Aufgrund ihres starken Redoxpotentials ist Ascorbinsäure über die Bildung von Dehydroascorbinsäure in der Lage, freie Radikale unter Bildung von Wasserstoffperoxid abzufangen, aber auch das Redoxsystem der Übergangsmetalle anzuregen. Harnsäure und Glutathion (GSH) sind ebenfalls zwei Antioxidanten, welche in Gegenwart von ROS reduziert werden. Für die Durchführung werden PM-Proben in ein nach Zielinski et al. (1999) und Mudway et al. (2004) beschriebenes Lungenmodell (RTLFL) (englisch - respiratory tract lining fluid) über einen Zeitraum von 4 h inkubiert und anschließend die Konzentrationen der kombiniert verwendeten Antioxidanten Ascorbin-, Harnsäure und GSH ermittelt. Anhand dieser Methodik wird die intrinsisch bedingte Redoxfähigkeit von Partikeln, allerdings unter Simulation lungenähnlicher Bedingungen, erfasst. Unter Verwendung dieser Methode zeigten Godri et al. 2010 an PM-Proben aus London für Wochentage die höchsten und für Sonntage die niedrigsten Partikelreaktivitäten pro Masse. Korrelationen wurden auch insbesondere zu metallischen Inhaltsstoffen aufgezeigt, wobei unter Verwendung eines Chelators die Bedeutung der metallischen Komponenten gegenüber organischen Komponenten als mögliche redoxaktive Komponente herausgestellt wurde.

*Dichlorfluorescein (DCFH)* – Eine Erfassung partikelinduzierter Reaktiver Sauerstoff-Spezies ist mittels Fluoreszenzspektrometer unter Verwendung von Dichlorfluor-

escein (DCFH) möglich. Als nicht fluoreszierende Chemikalie wird DCFH unter Reaktion mit ROS in das fluoreszierende DCF umgewandelt und somit detektierbar. Dabei entspricht die Fluoreszenzintensität dem Maß der gebildeten ROS, wobei als Einheit zu Vergleichszwecken ein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Reduktionsäquivalent unter Verwendung von Meerrettichperoxidase (HRP, englisch – horseradish peroxidase) als Katalysator dient. Erfasst werden mit dieser Methode die an die Partikeloberflächen gebundenen oxidativen Komponenten, vor allem organische Peroxide wie RO<sub>2</sub>H (Hydroperoxid). Diese entstehen in der Atmosphäre als sekundäre organische Aerosole (SOA, englisch - secondary organic aerosols) durch Reaktion von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC, englisch - volatile organic compounds) mit Ozon. Insbesondere biogene VOC, wie Alkene, reagieren mit Ozon zu organischen Peroxiden (Venkatachari & Hopke 2008), welche wiederum in Gegenwart von HRP reduziert und gleichzeitig verschiedenste Substanzen unter Bildung von Radikalen oxidiert werden. Für die Durchführung werden PM mit DCFH und Meerrettichperoxidase als Katalysator vermischt, über 15 min im Dunkeln inkubiert und anschließend vermessen. Venkatachari et al. (2005) zeigten mit dieser Methode an größenfraktionierten PM aus Rubidoux (Kalifornien, USA) einen moderaten Einfluss photochemischer Prozesse - speziell von Ozon auf das ROS-Bildungspotential. Zudem stellten sie ein erhöhtes ROS-Bildungspotential für feine Partikel besonders im Bereich von 10 - 56 nm fest. Wang et al. (2011) belegten diese Ergebnisse in ihrer Studie unter Verwendung der DCFH-Methodik erstmals als „Online-ROS Messverfahren“. Direkt über einen Particle Into Liquid Sampler in Flüssigkeit gesammelte PM-Proben an acht Tagen (09.08.2009 - 17.08.2009) eines Standortes in New York (43°08'46'' N, 77°32'52'' W) wiesen ebenfalls einen signifikanten Anstieg ( $p < 0,05$ ) der ROS Intensität bei höheren Ozonkonzentrationen am Tag auf (Wang 2012, persönliche Mitteilung). Zudem wurde im Rahmen dieser Studie gezeigt, dass die Luftfeuchtigkeit bei dieser Messmethodik ebenfalls von Bedeutung ist. An Tagen mit hoher Luftfeuchtigkeit, in diesem Fall einem Nebeltag, zeigten sich die höchsten ROS-Bildungsintensitäten. Als mögliche Ursache werden hierfür verstärkt gelöste Stoffe in der wässrigen Phase angenommen.

*Dithiothreitol (DTT)* – Diese Methode erfasst über die Abreicherung von DTT das Redoxpotential von PM. Dabei beruht dies auf der Fähigkeit von PM, einen Elektronentransfer zwischen Sauerstoff und DTT zu katalysieren (Cho et al. 2005). Für die Durchführung werden gesammelte PM in Gegenwart des DTT bei 37° C für

unterschiedliche Zeiträume inkubiert und der Verbrauch der Chemikalie pro Zeiteinheit ermittelt. Ntziachristos et al. (2007) zeigten unter Verwendung dieser Methode anhand größenfraktionierter PM (z. B.  $< 0,15$ ;  $< 2,5$  und  $2,5 - 10 \mu\text{m}$  im  $\emptyset$ ) verschiedener Sammellokalitäten (Los Angeles, USA) die Redoxfähigkeit und somit „Reaktivität“ von PM. Ein höheres Redoxpotential pro PM-Masse wurde für die Fraktion  $< 0,15 \mu\text{m}$  festgestellt. Zudem korrelierte die Reaktivität insgesamt stark mit dem Gehalt an organischem Kohlenstoff sowie PAKs und einigen Metallen wie Fe, Cu, Mn oder Zn.

*Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)* – Die Erfassung der Übergangsmetall-bedingten Redoxaktivität ist mittels Detektion von 2-Hydroxybenzencarbonsäure über HPLC möglich. Hierbei wird die Entstehung eines Isomers der 2-Hydroxybenzencarbonsäure (Salizylsäure) bei Gegenwart von  $\text{OH}\cdot$  ausgenutzt. Für die Durchführung werden zunächst PM-Proben mit Ascorbinsäure als möglicher Elektronendonator vermischt, um eine Reduktion der Metallionen und des Sauerstoffs zu erreichen. Es bildet sich  $\text{O}_2\cdot$ , welches wiederum durch Übergangsmetalle zu  $\text{OH}\cdot$  reduziert wird und eine Isomerstruktur der 2-Hydroxybenzencarbonsäure zur Folge hat. Insbesondere Cu und Fe sowie Dieselruß wurden durch diese Methode als redoxaktive Komponenten von PM bestimmt (DiStefano et al. 2009). Shen & Anastasio (2011) zeigten in Anlehnung an diese Methode unter Verwendung einer lungenähnlichen Flüssigkeit im nicht-zellulären System nach Inkubationszeiten von 1 h bis 24 h eine zeitliche und standortabhängige  $\text{OH}\cdot$ -Generierung. Proben eines urbanen Standortes wiesen in der Summe ein höheres  $\text{OH}\cdot$ -Bildungspotential im Vergleich zu einem ländlichen Standort auf. Bezogen auf das Luftvolumen, stellten sich die feineren Partikel, bezogen auf die Masse jedoch die größeren Partikel ( $> 2,5 \mu\text{m}$ ), als reaktiver heraus. Die höchsten Korrelationen wurden für beide Standorte (Raum Los Angeles, USA) zu den Metallgehalten gezeigt, wobei für Fe und insbesondere für Cu der Fraktion  $< 2,5 \mu\text{m}$  eine besondere Bedeutung für die Radikalbildung aufgezeigt wurde. Dabei war das Vorhandensein von Ascorbinsäure als Redoxkomponente von entscheidender Bedeutung.

*Elektronenspinresonanz Spektroskopie (ESR)* – Die Technik der ESR lässt sich mit Hilfe von sogenannten spin traps ebenfalls zur Detektion der intrinsischen partikel-induzierten  $\text{OH}\cdot$ -Bildung verwenden. Hierfür werden Partikel zusammen mit dem spin trap für 15 Minuten inkubiert und anschließend analysiert. Im Falle von ROS-Bildung kommt es dabei zu einer Umwandlung des spin traps und zu einem typischen ESR-

Spektrum, welches in seiner Intensität als Maß der Radikalbildung gilt. Für eine vertiefende Erläuterung der Methodik und Darstellung eines solchen Spektrums sei an dieser Stelle auf den Abschnitt 3.3.2. verwiesen, da die ESR-Technik die Wahl der ROS-Detektion dieser Arbeit darstellt.

Neben maßgeblichen Entwicklungsarbeiten zu dieser Methode zeigten, wie bereits erwähnt, Shi et al. (2003) an größenfraktionierten PM-Proben (PM<sub>10</sub> und PM<sub>2.5</sub>) ein erhöhtes ROS-Bildungspotential für die Proben aus dem industriegeprägten Hettstedt (Sachsen-Anhalt, 51° 39' N, 11° 31' O) gegenüber dem ländlichen Zerbst (Sachsen-Anhalt, 51° 58' N, 12° 5' O). Zudem wurde eine zeitliche Variation auf Wochenbasis sowie Korrelationen mit Übergangsmetallen, insbesondere Cu, festgestellt. Eine Verknüpfung dieser Daten zu toxikologischen Endpunkten erfolgte zudem in der Studie von Schaumann et al. (2004). Des Weiteren wurden durch Shi et al. (2003) Proben aus Duisburg (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> und PM<sub>1</sub>) auf ihr ROS-Bildungspotential hin untersucht, bei der sich für die Größenfraktion PM<sub>1</sub> ein signifikant höheres ROS-Bildungspotential zeigte. In Shi et al. (2006) wurde diese ESR-Methodik erneut an wöchentlichen PM<sub>10</sub> und PM<sub>2.5</sub> Proben von vier Standorten in Nordrhein-Westfalen, Deutschland (1x Borken / Hintergrundstation, 2x Duisburg, 1x Dortmund / alle drei Stadt- bzw. Industriestationen) durchgeführt und mit partikelinduzierten DNA-Strangbrüchen (Lungenepithelzellen - A549) sowie der oxidativen DNA-Läsion 8-Hydroxydeoxyguanosin (8-OHdG) (Rinderthymus DNA) verknüpft. Beide Partikelfractionen führten zu einer ROS-Bildung und oxidativen DNA-Läsion 8-OHdG, wobei PM<sub>10</sub> der städtischen Proben das höchste ROS-Bildungspotential aufwies. Die PM<sub>2.5</sub>-Fraktion zeigte zudem für alle Standorte eine DNA-Strangbruchinduzierung und - wenn auch standortabhängig variierend stark im Ausmaß - Korrelationen zum ROS-Bildungspotential. Wessels et al. (2010) bestätigten in ihrer Studie die Ergebnisse einer räumlich- und quellenbedingten Variation des ROS-Bildungspotentials von Partikeln. Größenfraktionierte PM-Proben von drei städtischen Standorten zeigten ein signifikant höheres ROS-Bildungspotential gegenüber PM-Proben einer ländlichen Hintergrundstation (alle in Großbritannien). Entscheidend für die Variation war jedoch nicht die Partikelgröße, sondern der Standort. Das höchste ROS-Bildungspotential wiesen insgesamt die zwei Verkehrsstandorte auf. Zudem konnte das ROS-Bildungspotential mit toxikologischen Endpunkten an Lungenepithelzellen (A549) verknüpft werden.

Briedé et al. (2005) zeigten ebenfalls unter Verwendung der ESR-Methodik eine ROS-Generierung, mit und ohne Ascorbinsäurezusatz, an PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> (Maastricht,

Niederlande) sowie an Diesel- und Benzinmotorabgasen. Dabei stellten sie heraus, dass das ROS-Bildungspotential für Diesel- und Benzinmotorabgase signifikant höher ist als das der Umweltpartikelproben. Zudem korrelierten die ROS-Bildungen der städtischen Partikelproben mit PAKs und verschiedenen Übergangsmetallen wie Fe und Cu. Ähnliche zu den Metallgehalten positive Korrelationsergebnisse der ROS-Bildungsfähigkeit zeigten Künzli et al. (2006) und Nawrot et al. (2009) an PM<sub>2.5</sub> Proben aus insgesamt 20 Städten. So wurde bei Nawrot et al. (2009) in 15 von 20 Fällen eine positive Korrelation zu den Metallgehalten (z. B. für Fe  $r = 0,69$ ) festgestellt. Beide Studien belegen zudem eine große räumliche Variation des ROS-Bildungspotentials.

Mit Ausnahme der DCFH Methode welche vornehmlich die Peroxid induzierte ROS-Bildung erfasst, ist in sämtlichen Untersuchungen - unabhängig von der Analysenmethodik - zusammenfassend die Bedeutung von Metallkomponenten als potentieller Radikalbildner bzw. reaktive Komponente aufgezeigt worden. Zudem wurde deutlich, dass es eine räumliche und zeitliche Variation des ROS-Bildungspotentials in Abhängigkeit von der Quelle und der Partikelgröße zu geben scheint. Die Verknüpfung zwischen intrinsischer ROS-Bildung oder Partikelreaktivität zu diversen toxikologischen Endpunkten deutet zudem auf die mögliche Bedeutsamkeit der ROS-Analyse hin.

## **2.7 RADIKALERFASSUNG VON AUF FILTERN GESAMMELTEN UMWELT-PROBEN**

Im Zuge der Umweltüberwachung werden zumeist Umweltpartikel kostengünstig auf Filtermaterialien gesammelt und anschließend die erwünschten Analyseparameter erfasst. Online-Erfassungssysteme sind für den flächendeckenden Betrieb zu kostenintensiv. Für die Analyse des ROS-Bildungspotentials besteht zudem noch kein erprobtes System bzw. ein erstes befindet sich in der Evaluierungsphase (Wang et al. 2011). Dieses erfasst jedoch wie erwähnt, die partikelgebundene organische Peroxid-induzierte Radikalbildung und lässt die metallischen Komponenten weitgehend unbeachtet. Somit bleibt als kostengünstige und verfügbare Ressource die Ermittlung des ROS-Potentials von auf Filtermaterial gesammelten Umweltproben. Bei diesen Filtermaterialien handelt es sich in Deutschland zumeist um Quarzfaser- oder seltener Teflonmaterial, auf denen mittels Partikelsammlern die partikulären

Bestandteile der Luft unterhalb eines durch den Einlasskopf definierten Grenzdurchmessers abgeschieden werden. Von diesen Filtern wird im Anschluss mittels Wägung die Masse bestimmt und gegebenenfalls auch eine chemische Inhaltsstoffanalytik durchgeführt. Prinzipiell ist eine Verwendung dieser Filter ebenfalls mittels ESR nach entsprechender Probenaufbereitung möglich und wird im Folgenden näher erläutert.

### **3. MATERIAL UND METHODIK**

#### **3.1 VERWENDETE MATERIALIEN**

Die Auswahl der Chemikalien bzw. Materialien erfolgte in Anlehnung an Shi et al. 2003. Neben dem eigentlichen spin trap DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrrolin-N-oxid) wurde Tempol (4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy) als Standardmaterial verwendet. Zudem wurde zwecks einer möglichen Standardisierung Cu(II)SO<sub>4</sub>, Ni(II)SO<sub>4</sub>, Fe(II)SO<sub>4</sub>, Fe(III)SO<sub>4</sub> und BCR 723 Road Dust eingesetzt. Sowohl das DMPO als auch die verwendete H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung wurde in chlorid- und kalziumfreiem Phosphatpuffer angesetzt. Alle verwendeten Reagenzien wurden von Sigma-Aldrich (Deutschland) bezogen.

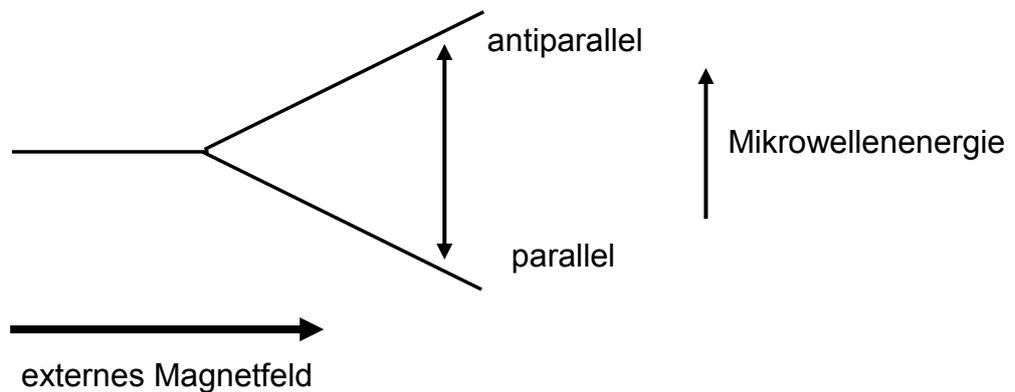
#### **3.2. ELEKTRONENSPINRESONANZ (ESR) SPEKTROSKOPIE**

Die ESR Spektroskopie ist eine nachweisstarke Methode für Radikale bzw. paramagnetische Substanzen, bei der die Spineigenschaft (paramagnetisches Moment) der Elektronen oder auch von Substanzen und somit deren Fähigkeit, elektromagnetische Strahlung in einem äußeren Magnetfeld zu absorbieren, zur Detektion ausgenutzt wird. Anwendung findet diese Analysenmethode in diversen Bereichen, z. B. in der Halbleitertechnik um Kristallfehlstellungen zu erfassen (Krambock et al. 1992), der in vivo Oxymetrie zur Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs des Herzens (Zweier et al. 1988) oder auch zur Altersdatierung von quartären geologischen Formationen (Radtke et al. 1995, Schellman et al. 2008).

##### **3.2.1 FUNKTIONSPRINZIP**

Aufgrund eines Eigendrehimpulses (Spin) besitzen freie Elektronen ein magnetisches Moment. In einem angelegten äußeren Magnetfeld resultiert dies entsprechend dem Zeeman-Effekt entweder in einer als parallel zum magnetischen

Feld (niedrigeres Energieniveau) oder aber einer als antiparallel bezeichneten Ausrichtung (höheres Energieniveau) der Elektronen (Abbildung 3).



**Abbildung 3** Schematische Darstellung der möglichen Energieniveaus eines Elektrons in einem externen Magnetfeld.

Die Differenz ( $\Delta$ ) zwischen den beiden Energieniveaus ( $\Delta E$ ) ist dabei linear von der äußeren Magnetfeldstärke abhängig, so dass die Absorption elektromagnetischer Strahlung durch ein Elektron im Magnetfeld wie folgt beschrieben wird (Baltes & Kroh 2005):

**Formel (1)**  $\Delta E = h \cdot u = g \cdot \mu_B \cdot H_0 \cdot m_l$

$h$  = Plancksches Wirkungsquantum =  $6,6260755 \cdot 10^{-34}$  J s

$u$  = Frequenz der Mikrowellenstrahlung  $s^{-1}$

$g$  = Landé-Faktor (g-Wert)

$H_0$  = Feldstärke des äußeren Magnetfeldes (T)

$\mu_B$  = Bohr'sches Magneton =  $0,92740154 \cdot 10^{-23}$  J T $^{-1}$

$m_l$  = magnetische Quantenzahl ( $+1/2, -1/2$ )

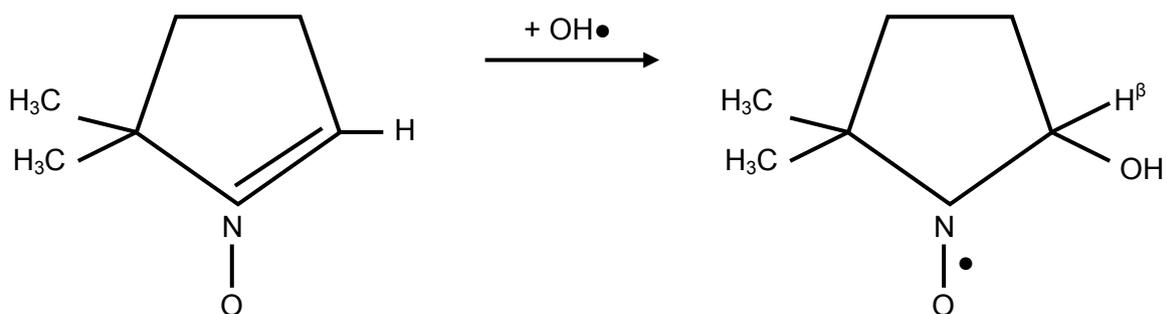
Mit Ausnahme der Frequenz der Mikrowellenstrahlung und der Magnetfeldstärke sind die Parameter somit konstant. Lediglich der Landé-Faktor ist aufgrund von Wechselwirkungen mit seiner Umgebung variierend und beträgt für ein freies Elektron  $g = 2,0023$  und für organische Radikale zumeist ebenfalls  $\sim 2,0$  (Weil et al. 1994). Durch Hinzufügen zusätzlicher Mikrowellenenergie im Resonanzbereich des Elektrons werden Letztere auf das höhere Energieniveau gehoben, so dass es zu einem Übergang der Energieniveaus kommt (Spinwechsel), resultierend in einer Energieabsorption. Dieser Energieverlust wird durch eine entsprechende Detektionseinheit (Verstärkerdiode der Mikrowellenbrücke) registriert und die Anzahl der Übergänge als Maß freier Elektronen über ein Spektrum ausgegeben. Dabei wird aus technischen Gründen zumeist eine konstante Mikrowellenfrequenz ( $\sim 10$  GHz, X-

Band) und eine variierende Magnetfeldstärke genutzt, um diesen Spinwechsel zu erzeugen. Durch eine zusätzliche technisch bedingte bzw. zwecks Signalverstärkung eingesetzte Modulation der Magnetfeldstärke mit 100 kHz wird das Signal als erste Ableitung der Absorptionsintensität aufgezeichnet (Baltes & Kroh 2005).

Zusammengefasst werden die zu untersuchenden Proben bei einer konstanten Mikrowellenfrequenz und variierenden magnetischen Feldstärke zum Elektronenpositionsübergang angeregt, wobei bei Resonanz ein Energieabsorptionssignal entsteht, welches erfasst wird.

### 3.2.2 SPIN TRAPPING

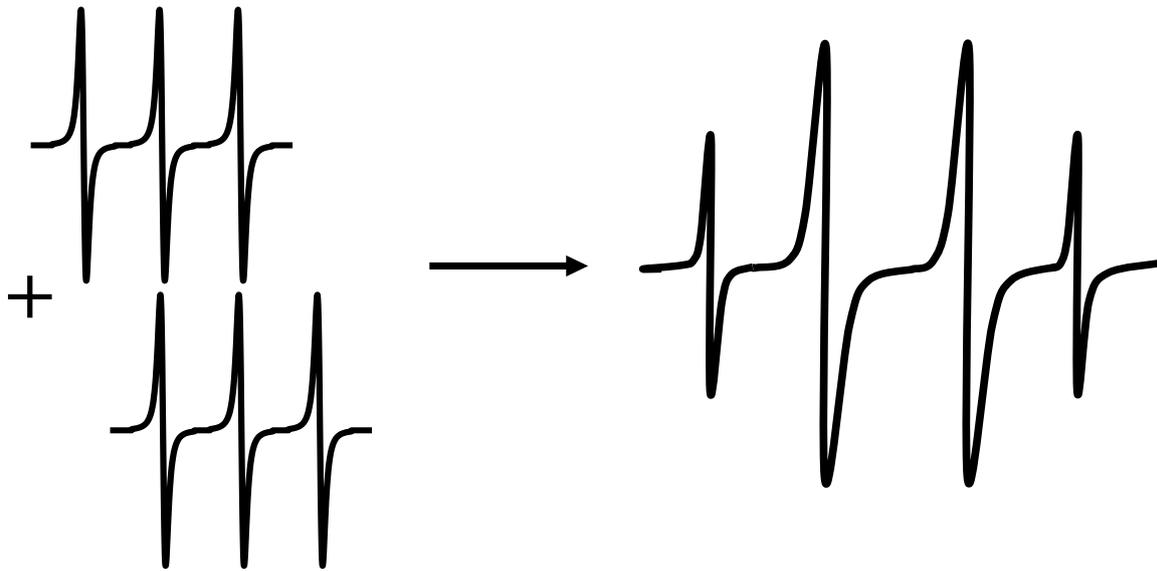
Um kurzlebige Radikale erfassen zu können, wird das sogenannte spin trapping eingesetzt (Janzen 1971). Hierbei wird eine chemische Substanz durch das Einfangen eines Radikals in ein langlebiges Radikal umgewandelt. Das entstehende spin Addukt ist dann mittels ESR detektierbar. Die bekanntesten Vertreter der spin traps sind Kohlenstoff-Nitroso-Verbindungen und zyklische Nitrone wie auch das in dieser Arbeit verwendete DMPO. Bei dessen Reaktion mit Radikalen an der C-N-Doppelbindung der Nitrongruppe entsteht in der Folge ein stabileres Nitroxylradikal. Das  $\text{OH}\cdot$  wird dabei an der Doppelbindung gebunden, wobei das freie Elektron des Radikals an das DMPO-Molekül übergeben und zwischen dem Stickstoff und dem Sauerstoff delokalisiert wird (Abbildung 4) (Thornalley 1986).



**Abbildung 4** Schematische Darstellung der Bildung eines DMPO-OH-Addukts.

Aufgrund von Wechselwirkungen des ungepaarten Elektrons mit dem Kernspin kommt es bei der Messung zu einer Aufspaltung des Signals, der Hyperfeinstruktur. Diese wird in diesem Fall durch die Wechselwirkung des Stickstoffkerns mit dem  $\beta$ -H-Atom bestimmt und führt zu charakteristischen 4-Peak-Spektren. Dieses entsteht aufgrund einer Kopplung der erlaubten Spinzustände für N (erlaubte Kernspinzustände  $m_I = -1, 0, +1$ ) und für  $\beta$ -H-Atom (erlaubte Elektronenspinzustände  $m_I = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ ). Hierdurch entsteht zunächst ein Drei-Linien-Spektrum durch den Kernspin

des N, welches durch die Kopplung mit einem  $^1\text{H}$ -Kern jedoch dupliziert und überlagert wird (Abbildung 5).



**Abbildung 5** Schematische Darstellung des typischen DMPO-OH-Spektrums entstehend durch Spektrumkopplung des N-Triplets.

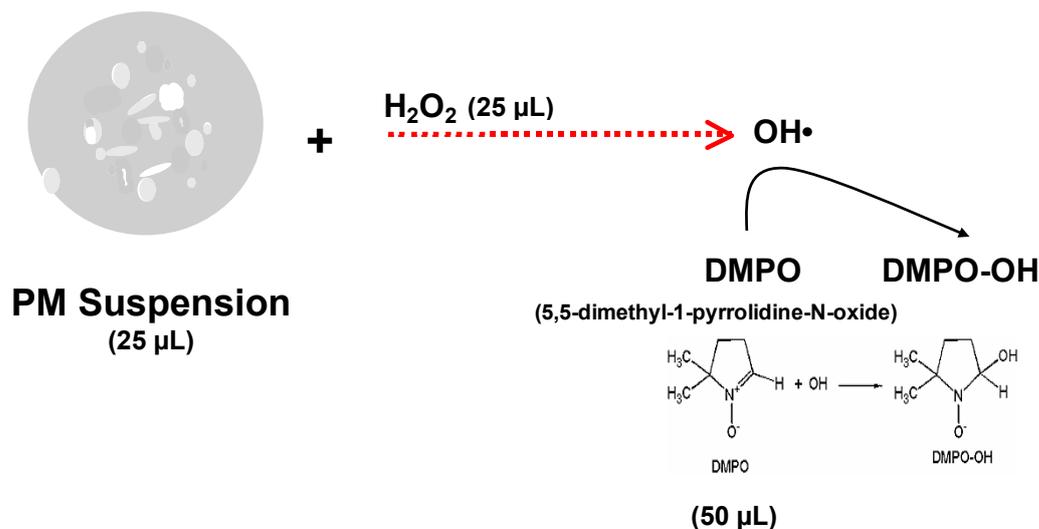
Somit sind die erhaltenen Hyperfeinkopplungskonstanten typisch für ein bestimmtes eingefangenes Primärradikal, so dass zumindest teilweise eine Selektion zwischen möglich entstanden bzw. abgefangenen Radikalen möglich ist.

### 3.3 ETABLIERTE METHODE - ROS-ERFASSUNG VON AUF TEFFLONFILTERN GESAMMLETEN PM

Eine etablierte ESR-Methode zur partikelinduzierten ROS-Erfassung (Shi et al. 2003) beruht auf der Sammlung von Partikeln auf Teflonfiltermaterial und der anschließenden Herstellung einer Partikelsuspension durch 10-minütiges Schütteln und einer fünf- bis zehnminütigen Ultraschallbadbehandlung des Filters in zweifach deionisiertem Wasser ( $\text{dH}_2\text{O}$ ). Diese Partikelsuspension kann in der Folge sowohl als Belastungsmedium in toxikologischen In-vitro- und In-vivo-Untersuchungen eingesetzt als auch im zellfreien System in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und dem spin trap DMPO auf die Entstehung von  $\text{OH}\cdot$  analysiert werden (Shi et al. 2003 & 2006, Schaumann et al. 2004). Das Hinzufügen von  $\text{H}_2\text{O}_2$  im azellulären System simuliert hierbei in Ansätzen eine mögliche Zellreaktion bei Partikelaufnahme und löst insbesondere in Gegenwart von metallischen Verbindungen Fenton-ähnliche Reaktionen

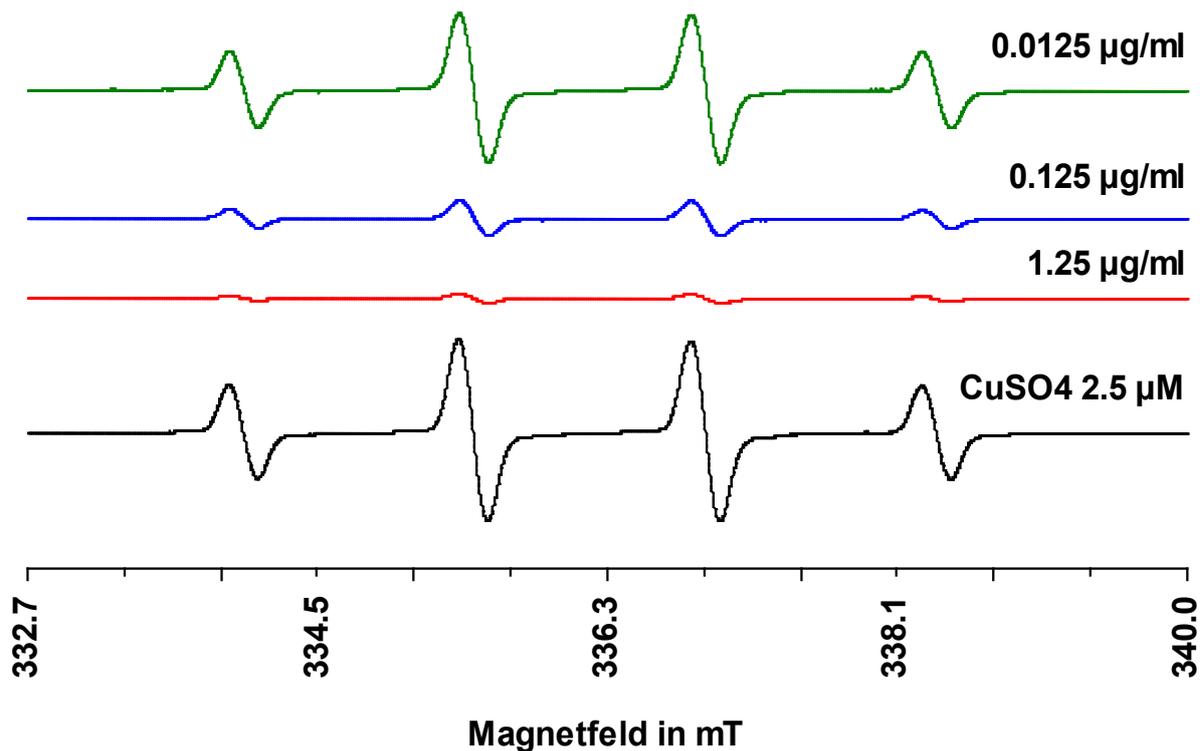
aus, welche auch durch das Immunsystem in biologischen Systemen induziert werden würde.

*Proben- und Messvorbereitung* - Bei dieser „Teflonmethode“ werden die PM beladenen Teflonfilter (Ø 47 mm) zunächst in dH<sub>2</sub>O (10 ml) 10 Minuten geschüttelt und anschließend für 5 Minuten im Wasserbad mit Ultraschall behandelt (Bandelin Sonorex RK-52, 60/120 KW, 35 KHz), um eine möglichst hohe Effizienz der Partikelresuspendierung von dem Filtermaterial zu erreichen. Diese liegt nach Shi et al. (2006) bei > 85%. Anschließend wird die hergestellte Suspension für eine 15-minütige Inkubation in einem Schüttelwasserbad bei 37° C vorbereitet. Hierfür werden im Volumen-Verhältnis 1:2:1 die Suspension, ein spin trap und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vermischt und anschließend inkubiert (Abbildung 6). Nach der Inkubationszeit werden die Proben über einen Filter mit 0,1 mm Membrangröße (25 mm Acrodisc Spritzenfilter, Pall Gelman Laboratory, Ann Arbor, USA) filtriert und im ESR vermessen.



**Abbildung 6** Schematische Darstellung des ESR-Messprinzips der etablierten Methodik, in Klammern beispielhaft eine Volumenangabe zur Verdeutlichung der Mischungsverhältnisse.

Vornehmlich in Gegenwart von Übergangsmetallen in der Partikelsuspension wird über das zugefügte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Endkonzentration 0,125 M) eine mögliche OH•-Bildung ausgelöst, welche wiederum durch den eingesetzten spin trap (DMPO - Endkonzentration 0,0125 M) abgefangen wird. Es entsteht ein spin trap-OH-Addukt an der Stickstoffdoppelbindung, wie unter Abschnitt 3.2. beschrieben.



**Abbildung 7** Charakteristisches Spektrum eines mittels ESR aufgenommenen DMPO-OH-Addukts am Beispiel von CuSO<sub>4</sub> (2,5 µM) und verschieden konzentrierten Suspensionen mit Kohlenstoffnanoröhren (CNT, engl. carbon nanotubes) + CuSO<sub>4</sub> (2,5 µM).

Zur Quantifizierung werden die Amplitudenhöhen der vier Peaks (Abbildung 7) vom DMPO-OH-Quartett mittels der Instrumentensoftware ermittelt und der Mittelwert gebildet. Das Ergebnis, als relative Einheiten in AU (englisch - arbitrary units) ausgedrückt, dient als Parameter zur Bestimmung der relativen Radikalbildung, wobei die Höhe der Signalpeaks der vermehrten Anzahl der Radikalbildung entspricht. Die Messungen erfolgten mit einem MS-100-ESR Spektrometer, respektive MS-300 Spektrometer der Firma Magnettech, Berlin, Deutschland, bei folgenden für sämtliche Versuche geltenden Parametereinstellungen: Magnetfeldzentrum: 3365 G, Durchlaufweite: 100 G, Scan-Zeit: 30 s, Anzahl der Scans: 3, Modulationsamplitude: 2 G, Signalverstärkung: 1000. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Auf Grundlage dieser Methodik wurden u. a. die erwähnten Korrelationen der ROS-Generierung zu unterschiedlichen Konzentrationen an Übergangsmetallen, gestiegenen Lungenentzündungsmarker (Neutrophilenanzahl, IL-1 $\beta$ , IL-8, GM-CSF - Granulocyte-Macrophage colony-stimulating factor, TNF- $\alpha$ ) (Baulig et al. 2004 & 2009, Schaumann et al. 2004, Wessels et al. 2010) gezeigt, so dass diese Methodik

als Grundlage für die Überlegungen einer zusätzlichen gesundheitsbezogenen Metrik „ROS“ in der Umweltüberwachung dient. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass für Untersuchungen im Rahmen der Toxikologie die Verwendung von inertem Teflonmaterial als Sammelmedium unentbehrlich ist. Schließlich muss eine vom Filtermaterial ausgehende mögliche Toxizität ausgeschlossen werden. Für Quarz jedoch wurde bspw. in Arbeiten von Schins et al. (2002b & 2004) eine potentielle Zelltoxizität bzw. DNA-Schädigung nachgewiesen. Somit könnten bei Untersuchungen von auf Quarzfaserfiltern gesammelten Partikeln Folgeeffekte aufgrund des Quarzfiltermaterials nicht ausgeschlossen werden. Wie bereits erwähnt, werden im Rahmen der Luftqualitätsüberwachung häufig Quarzfilter eingesetzt, von denen prinzipiell auch eine Bestimmung der partikelinduzierten Radikalbildung im azellulären System möglich erscheint, solange eine mögliche Toxizität in Folgeversuchen nicht zu berücksichtigen ist. Zudem ist eine Herstellung einer Partikelsuspension nicht notwendig, da diese nicht für folgende Analyse benötigt wird. Des Weiteren erweist sich diese Vorgehensweise der Probenvorbereitung (Resuspensionsherstellung) als relativ zeitintensiv und somit für eine Routineanalyse nur bedingt geeignet. Es würde letztendlich für den Zweck der Erfassung des rein intrinsischen ROS-Bildungspotentials von PM<sub>x</sub> ausreichen, den gesamten belegten Filter zu untersuchen.

Als Teilaspekt dieser Arbeit wurden dahingehend Überlegungen und Versuche im Rahmen von aus verschiedenen Projekten verfügbarem Probenmaterial unternommen, mit denen eine prinzipielle Verwendbarkeit und Ergebnisplausibilität orientierend getestet wurde.

### **3.4 STATISTISCHE AUFBEREITUNG**

Die statistische Auswertung in dieser Arbeit erfolgte neben Excel mittels dem Programm SPSS (Statistical Package for the Social Sciences, Version 11 und 19). Die Datensätze wurden auf Normalverteilung getestet, Ausreißer bereinigt und gegebenenfalls für weiterführende parametrische Tests logarithmisch transformiert respektive mit nicht-parametrischen Tests weiter untersucht (Bühl & Zöfel 2005, Janssen & Laatz 2007). Die durchgeführten Transformationen werden im jeweiligen Abschnitt benannt. Das verwendete LUR-Modell sowie die spätere Projizierung und Auswertung dieses Modells auf eine Kohorte erfolgte mittels SAS (Statistical Software package).

## **4. ERGEBNISSE**

*Anmerkung* - Im Folgenden werden die Ergebnisse in fünf Abschnitte unterteilt dargestellt. Im Abschnitt 4.1. (Teil 1) erfolgt die Darstellung erster Ergebnisse und Abwandlungen der bestehenden ESR-Methodik sowie die prinzipielle Anwendbarkeit der abgewandelten Methode. In den sich anschließenden Abschnitten 4.2 - 4.5 (Teil 2 - Teil 5) wird jeweils basierend auf einer der beiden erläuterten Methoden das ROS-Bildungspotential verschiedener PM-Proben beschrieben. Hierbei ist es Ziel, eine räumliche und quellenbedingte Variation standortspezifisch zu erfassen und näher zu erläutern, wobei dies für die abgewandelte Methode zugleich eine Art Plausibilitätsprüfung darstellt. Die Sammlung der Proben erfolgte im Rahmen verschiedener bestehender Projekte und wurde für die Untersuchung auf das ROS-Bildungspotential zur Verfügung gestellt. Neben dem eigentlichen Filtermaterial bzw. PM wurden zudem stets die vorhandene chemische Inhaltsstoffanalytik sowie das Studiendesign übernommen.

### **4.1. TEIL 1 - ROS-ANALYSE VON AUF QUARZFASERFILTERN GESAMMELTEN PM (ABGEWANDELTE METHODIK) UND PRINZIPIELLE ANWENDBARKEIT**

Wie zuvor erwähnt, erfolgt eine Ermittlung der PM induzierten ROS-Bildung mittels ESR üblicherweise von auf Teflonfiltern gesammelten Proben, u. a. um eine Weiterverwendung der hergestellten Partikelresuspension für toxikologische Fragestellungen zu ermöglichen. Dabei erweist sich die Probenvorbereitung als zeitaufwendig und der Gebrauch von Teflonfiltern zudem als kostenintensiv. Entsprechend werden im Rahmen behördlicher PM-Überwachungen Teflonfilter lediglich selten eingesetzt bzw. stehen für Folgeuntersuchungen zur Verfügung. Ein Ziel war es, eine weniger zeitintensive, direkte Analyse von PM-belegten Quarzfaserfiltern zu erörtern.

Als Grundlage hierfür diente zunächst die einzig bekannte Untersuchung von Link et al. (2004), bei der das PM induzierte, mittels ESR erfasste ROS-Bildungspotential sowohl von auf Teflon als auch von auf Quarz- und auf Glasfaserfiltern gesammelten Proben erfasst wurde. Hierbei erfolgten die ROS-Analysen exakt in Anlehnung an die beschriebene Probenvorbereitung und Analyse von Shi et al. (2003). Zusammenfassend zeigte sich im Vergleich der drei unterschiedlichen Filtermaterialien ein Trend mit höheren OH<sup>-</sup>-Werten für Filterproben aus dem stärker mit PM<sub>2.5</sub> belasteten städtischen Mannheim gegenüber zwei weiteren Standorten im

Umland (Link et al. 2004). Die direkte Vergleichbarkeit der erfassten OH $\cdot$ -Bildung zwischen den verschiedenen Filtermaterialien ist jedoch aufgrund messtechnischer Anordnung im Rahmen dieser Studie, zumal ein Vergleich der Filtermaterialien nicht Ziel der Studie war, nur bedingt möglich. So lassen sich einige Quarz- und Glasfaserfilter direkt auf einer Tag zu Tagbasis vergleichen. Hierbei stellte sich heraus, dass die von Glasfaserfiltern hergestellten Suspensionen ein im Mittel etwa 2-fach höheres ROS-Bildungspotential zeigten. Dabei waren im Einzelvergleich deutliche Variationen zwischen einzelnen Vergleichswerten festzustellen. Ähnliches gilt auch für einen Vergleich zu den auf Teflonfiltern gesammelten Proben. Hier jedoch ist eine direkte Vergleichbarkeit aufgrund unterschiedlicher Sammelzeiten und Mittelungszeiträumen nur sehr bedingt möglich. Insgesamt aber wurde die Vergleichbarkeit der gemittelten Werte als befriedigend ohne weitere Detailangaben beschrieben (Link et al. 2004).

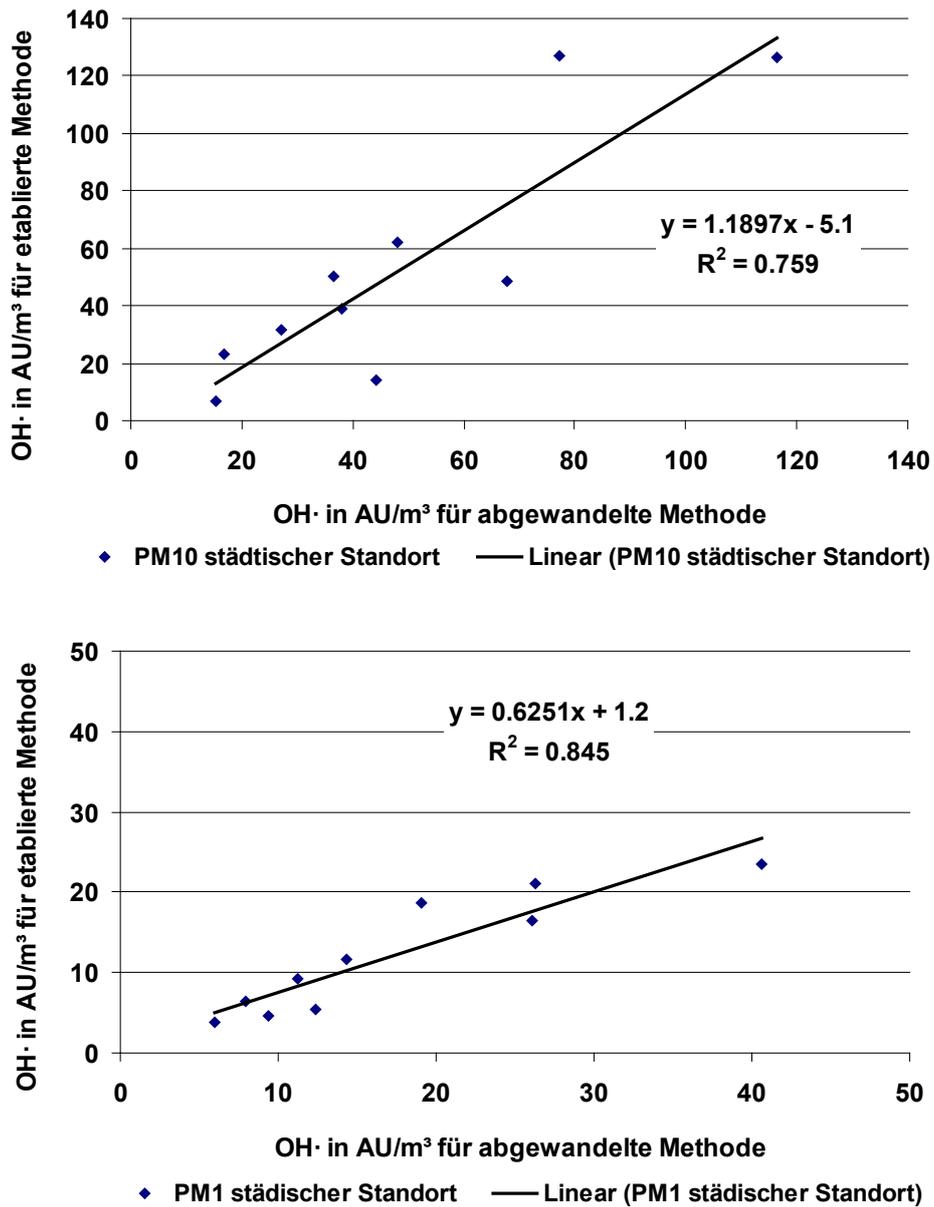
Auf dieser Basis, dass also eine ROS-Analyse auch von Quarzfaserfiltern möglich zu sein scheint, wurden für diese Arbeit zunächst jeweils 16 PM10 und 15 PM1 Stanzstücke (30 mm  $\varnothing$ ) von Quarzfaserfiltern (Filter stammen aus einer bestehenden Studie, Quass et al. 2009) zweier verschiedener Standorte (Eifel und Styrum, näheres s. Abschnitt 4.2) entsprechend der Probenvorbereitung für Teflonfilter behandelt. Diese erfolgte mittels 10-minütigem Schütteln und anschließender 5-minütiger Ultraschallbadbehandlung in 2 ml deionisiertem Wasser (dH $_2$ O). Das verwendete Suspensionsvolumen richtete sich hierbei, abweichend von den ursprünglich verwendeten Volumen von 10 ml (Shi et al. 2003, Link et al. 2004), nach erfahrungsgemäßer Einschätzung und Austestung noch zu detektierender Partikelkonzentration mittels ESR-Methode sowie ausreichender Menge an Flüssigkeit zwecks Resuspension.

Nach Beendigung der Ultraschallbehandlung wurde teilweise (bei  $\sim 1/3$  der Proben) visuell eine Beschädigung der Stanzstücke festgestellt. Der Energieeintrag durch den Ultraschall scheint das Filtermaterial insbesondere an den offenen Rändern zu beschädigen, so dass einzelne bzw. Bündel von Quarzfasern in der Suspension vorliegen, welche den folgenden Filterungsschritt über einen 0,1 mm Filter (25 mm Acrodisc Spritzenfilter, Pall Gelman Laboratory, Ann Arbor, USA) erheblich erschweren. Das Auslassen der Filterung ist in diesem Fall ebenfalls nicht sinnvoll, da die Probeneinführung in die Messkapillare durch die Quarzfasern erheblich behindert ist. Zudem ist eine Einflussnahme durch insbesondere zerstörte Quarzfasern auf die OH $\cdot$ -Generierung oder aber eine Interaktion mit dem spin trap

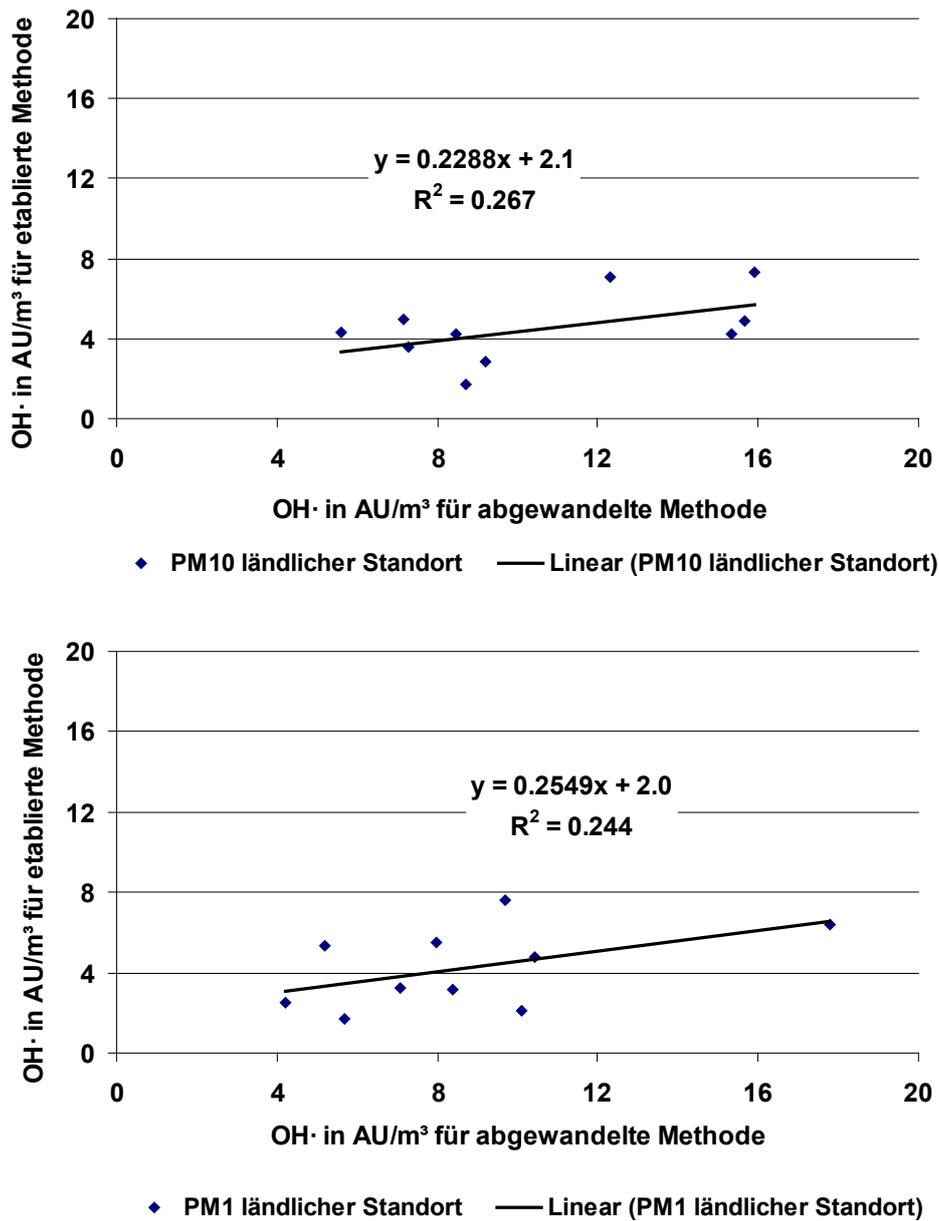
während der Inkubation nicht auszuschließen. Des Weiteren ist generell zu überlegen, ob eine Ultraschallbehandlung von auf Filtern gesammelten und impaktierten Partikeln nicht deren physiko-chemischen Eigenschaften verändern würde. Eine genaue Untersuchung dahingehend ist Gegenstand geplanter Forschungsvorhaben und betrifft auch die Sammlungsmethode auf Teflonfiltermaterial.

#### **4.1.1 ABGEWANDELTE METHODE**

Um eine Zerstörung des Filtermaterials zu vermeiden, wurde folglich eine abgewandelte Methode entwickelt bei der die Filterstanzstücke direkt in ein 2 ml Eppendorfschälchen gegeben und dieses mit den für die Inkubation benötigten Chemikalien ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , spin trap und  $\text{dH}_2\text{O}$ ; Verhältnis beibehaltend 1:2:1) mit 750  $\mu\text{l}$  aufgefüllt werden. Darauf erfolgt ein 1-minütiges Vortexen (= intensives vermischen), bevor das Reaktionsgemisch in einem Schüttelwasserbad bei 37 °C für 15 Minuten inkubiert wird. Nach der Inkubationszeit wird die Suspension erneut für 30 Sekunden gevortext, anschließend direkt in eine Glaskapillare überführt und via ESR Spektrometer vermessen. Eine störende Herauslösung von Quarzfasern wurde hierbei nur minimal festgestellt. Unter Anwendung dieser Methode wurde ein Vergleich (analoges Filterstanzstück) zu den zuvor erzeugten OH $\cdot$ -Bildungsintensitäten mittels Ultraschallbad hergestellten Partikelresuspensionen durchgeführt. Hierbei wurden ausschließlich die Daten ohne visuelle Filterzerstörung verwendet. Es lagen somit insgesamt zehn PM10- und zehn PM1-Proben von zwei verschiedenen Standorten vor. Für den Vergleich der Methoden zeigte sich eine tendenziell höhere Signalintensität für die abgewandelte Methode sowie eine gute Korrelation der Probenaufbereitungsmethoden für die Proben des städtischen Standorts (Abbildung 8).



**Abbildung 8** Vergleich der OH·-Bildungsintensität zwischen zwei Stanzstücken desselben städtischen PM-Großfilters unter Verwendung der beiden unterschiedlichen Methoden (PM10 - oben, PM1 - unten); n = 10.



**Abbildung 9** Vergleich der OH·-Bildungsintensität zwischen zwei Stanzstücken desselben ländlichen PM-Großfilters unter Verwendung der beiden unterschiedlichen Methoden (PM10 - oben, PM1 - unten); n = 10.

Für den ländlichen Standort jedoch ergab dieser Methodenvergleich lediglich schwache Korrelationen (Abbildung 9). Ein Grund hierfür dürften die geringen OH·-Bildungswerte - insbesondere bei der Probenvorbereitung mittels Ultraschallbad - nahe der Nachweisgrenze (NWG) sein.

Die abgewandelte Methode wurde für die folgenden Analysen weiter verwendet, da diese Methode weniger invasiv und praktikabler im Vergleich zu einer Suspensionsherstellung mittels Ultraschallbehandlung ist. Zudem wurde eine zumindest teilweise gute Korrelation zwischen den Probenaufbereitungsmethoden (für städtische

Proben) festgestellt. Folglich wurden an weiteren fünf (2x PM1 und 3x PM10) aus zwei verschiedenen Projekten (Quass et al. 2008 & 2009) stammenden Quarzgroßfiltern (Ø 150 mm, beprobt über jeweils 24 h mittels High Volume Sammler der Firma Digital an den Standorten Styrum als städtische Hintergrund Station sowie an einer Verkehrsstation an der Autobahn am Kreuz Meckenheim) das ROS-Bildungspotential ermittelt. Hierfür wurden wie zuvor 30 mm Stanzstücke verwendet, wobei um die Reproduzierbarkeit der Messung zu überprüfen jeweils 6 bzw. 8 Stanzstücke von einem Großfilter untersucht wurden. In Abhängigkeit von ihren Standorten und der Filterbeladungen ergaben sich erwartungsgemäß unterschiedliche ROS-Bildungsintensitäten von Werten nahe der NWG um 4000 AU bis zu sehr hohen Werten > 500000 AU (Tabelle 6). Die Wiederholungsmessungen zeigten aber auch eine innerhalb der Filterstanzstücke hohe Reproduzierbarkeit der Messungen mit einem VarK < 10% und bestätigen die Funktionalität dieser Probenvorbereitungsmethode.

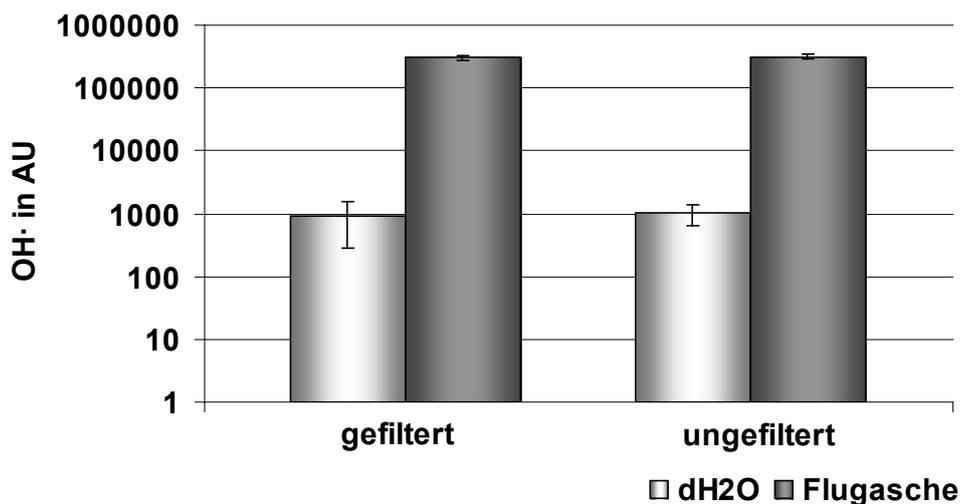
**Tabelle 6** Ergebnisse der PM induzierten OH<sup>-</sup>-Generierung von n Filterstanzstücken (Ø 30 mm) entnommen aus einem Quarzgroßfilter (Ø 150 mm); SH = Städtischer Hintergrund, AB = Autobahn.

	n	Filterbeladung in µg	OH <sup>-</sup> MW in AU	σ	VarK in %
<b>PM1 (AB)</b>	6	507	4229	242	6
<b>PM1 (AB)</b>	8	539	6334	465	7
<b>PM10 (SH)</b>	6	1010	515632	33371	6
<b>PM10 (SH)</b>	8	735	312511	17024	5
<b>PM10 (SH)</b>	8	964	21749	952	4

#### 4.1.2 NOTWENDIGKEIT DER PROBENFILTERUNG, VORVERSUCHE MIT FLUGASCHE

In der etablierten Methode ist eine Probenfilterung (0,1 mm Membranweite) nach der Inkubation und vor der eigentlichen Messung vorgesehen, um mögliche Störungen bei der Messung durch Partikelsedimentation oder Ausrichtungen der Partikel im Magnetfeld zu vermeiden. Insbesondere paramagnetische Materialien selbst könnten Messungen beeinflussen. Prinzipiell jedoch erscheint eine Filterung nicht zwingend notwendig, da zum einen die verwendeten Partikelkonzentrationen gering sind und zum anderen eine Sedimentation der ohnehin kleinen PM10 über den üblicherweise 90 Sekunden dauernden Messvorgang ebenfalls rein visuell nicht beobachtet werden kann. Des Weiteren ist entscheidend, dass mit dieser Methode speziell das DMPO-OH-Addukt in einem bestimmten Magnetfeld- und Resonanzfrequenzbereich

detektiert wird und Störungen anhand des aufgezeichneten Spektrums sichtbar werden würden. Um diese Annahme einer nicht benötigten Filterung zu überprüfen, wurden Versuche mit und ohne Filterung an einem als Positivkontrolle (van Maanen et al. 1999) bekannten PM10-ähnlichen Material - einer Flugasche - durchgeführt. Hierzu wurden 1,6 mg/ml Flugasche (Endkonzentration 400 µg/ml) mittels vortexen in Suspension gebracht und anschließend entsprechend unter Zugabe der Chemikalien inkubiert und analysiert (Abbildung 10).



**Abbildung 10** Vergleich von durch gefilterter und ungefilterter Flugaschensuspension induzierter OH·-Generierung; Fehlerbalken =  $\sigma$ , n (Flugasche) = 15 und n (dH<sub>2</sub>O) = 6.

Erwartungsgemäß zeigte sich eine starke OH·-Generierung durch die Flugasche. Im Vergleich von gefilterten und ungefilterten Proben wurden für OH·-Werte weder für den Blindwert, hier dH<sub>2</sub>O, noch für die Flugasche signifikante Unterschiede auf dem Signifikanzniveau von  $p < 0,05$  mittels t-Test festgestellt. Somit ist ein Filterungsschritt der Proben als nicht zwingend anzusehen und wurde in den Untersuchungen entsprechend nicht durchgeführt. Der niedrige Variationskoeffizient (VarK) von  $< 10\%$  (n = 15) zeigt die Eignung dieser Flugasche und rechtfertigt die Verwendung als Kontrollprobe in früheren Studien. Allerdings handelt es sich hierbei nicht um ein zertifiziertes Referenzmaterial, so dass die Homogenität, Verfügbarkeit und Kontrolle nicht hinreichend gewährleistet ist, um es über Testzwecke hinaus als Standardreferenzmaterial zu verwenden.

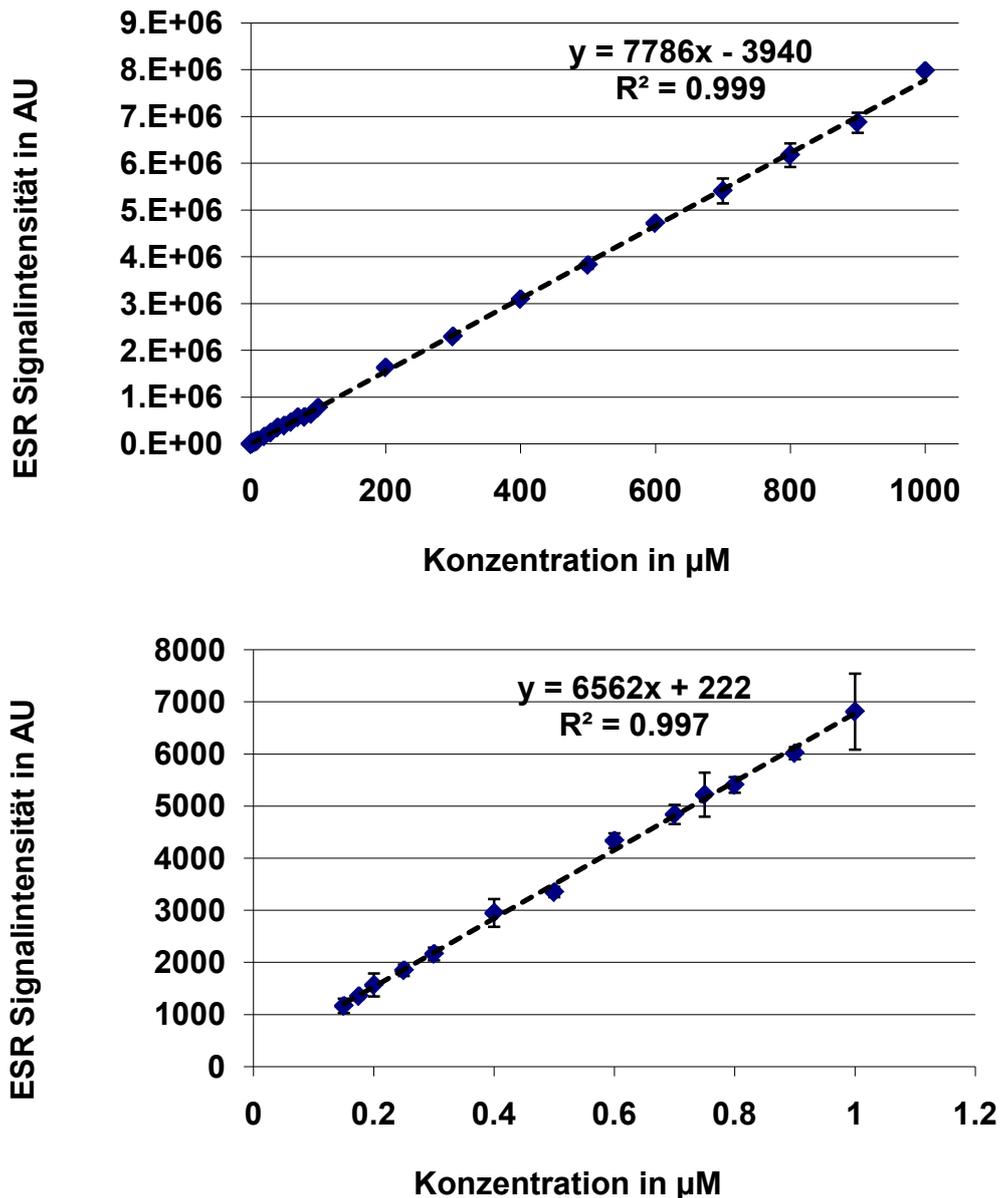
#### 4.1.3 STANDARDISIERUNG

Um eine Zuverlässigkeit und Vertrauenswürdigkeit in der Analytik zu gewährleisten, wird klassischerweise eine Qualitätskontrolle durchgeführt, um mögliche zufällige,

stark variierende oder nicht reproduzierbare Messwerte sowie systematische, konstant höhere oder niedrigere Messergebnisse zu erkennen. Hierfür wird und wurden, soweit es möglich war, in dieser Arbeit sowohl die Nachweisgrenze, und die Präzision erfasst als auch die Richtigkeit durch die Verwendung eines internen Standards. Da jedoch im Gegensatz zu etablierten Analysemethoden eine solche Qualitätskontrolle für diese ROS-Methode noch nicht existiert bzw. Referenzmaterialien fehlen, wurden Überlegungen und Versuche zwecks möglicher Standardisierung für diese Methode durchgeführt. Hintergrund einer solchen Standardisierung ist nicht nur die Fehlererkennung, sondern auch die Möglichkeit eines inter- und intralaboratorien Vergleichen. Dabei wurden die Nachweisgrenzen stets über Blindwerte, die Präzision durch Wiederholungsmessungen ( $n = 3$ ) und die Richtigkeit durch den Einsatz eines internen Standards überprüft. Die Nachweisgrenze wurde definiert als kleinste noch messbare und aussagekräftige Konzentration zuzüglich der dreifachen Standardabweichung des Blindwertes unter Berücksichtigung der angewandten Methodik bzw. eingesetzten Chemikalien und unter Verwendung von Feldblindwerten (nicht beprobter, jedoch am Probestandort im Sammelgerät gelagerter Filter). Als mögliche interne Standards kommen verschiedene Materialien infrage: neben Tempol, einem stabilen Nitroxylradikal, wurden unter Berücksichtigung der angewandten Methodik, der über  $H_2O_2$  auslösenden Fenton-ähnliche OH $\cdot$ -Generierung, insbesondere Übergangsmetalllösungen getestet. Zusätzlich wurde das PM10-ähnliche zertifizierte Referenzmaterial BCR 723 - Road Dust getestet. Letzteres ist ein üblicherweise in der anorganischen chemischen Analytik eingesetztes Referenzmaterial für den Nachweis von Spurenelementen in Straßenaustaub. Die genauen Angaben hierzu finden sich unter Joint Research Center (JRC), Brüssel - <http://www.lgcstandards.com/media/514763337.pdf>.

#### **4.1.4            TEMPOL**

Tempol (4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy) ist ein in Wasser gut lösliches stabiles Nitroxylradikal, welches häufig als spin trap bei ESR-Analysen verwendet wird. Die N,N-disubstituierte NO-Gruppe führt zu einem ungepaartem Elektron, welches über die Nitron-Sauerstoff Verbindung delokalisiert wird, so dass Tempol selber paramagnetisch ist. Die Folge ist eine konzentrationsabhängige Verfügbarkeit von ungepaarten Elektronen, welche via ESR detektiert werden kann (Montanari et al. 2005). Eine solche Abhängigkeit konnte durch Messungen bestätigt werden (Abbildung 11).



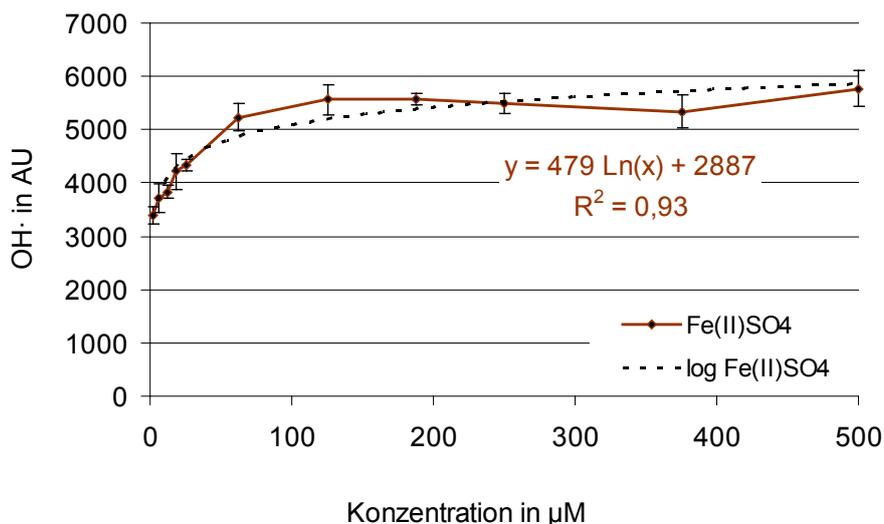
**Abbildung 11** Konzentrationsabhängige ESR-Signalintensität (= ungepaarte Elektronen) für Tempol. NWG = 1005 AU, n = 5 hergestellt aus einer Stammlösung (10 mM); oben 0,15 - 1000 mM, unten 0,15 - 1 mM,  $\sigma$  ist z. T. vom Symbol überdeckt.

Für sämtliche Wiederholungsmessungen mit Tempol wurde ein VarK < 10% (45 Konzentrationen x 5 Wiederholungsmessungen) gefunden. Dabei zeigten sich eine sehr starke lineare Korrelation  $R^2 > 0,99$  sowie eine hohe Reproduzierbarkeit der Messwerte. Somit erweist sich Tempol als ein möglicher geeigneter interner Standard, welcher sich vor allem für einen gerätespezifischen Sensitivitätscheck eignet. Allerdings beinhaltet die Messung von Tempol nicht den Chemismus der hier angewandten Methodik mit  $H_2O_2$  und dem spin trap DMPO, was ihn als echten internen Standard weniger adäquat erscheinen lässt.

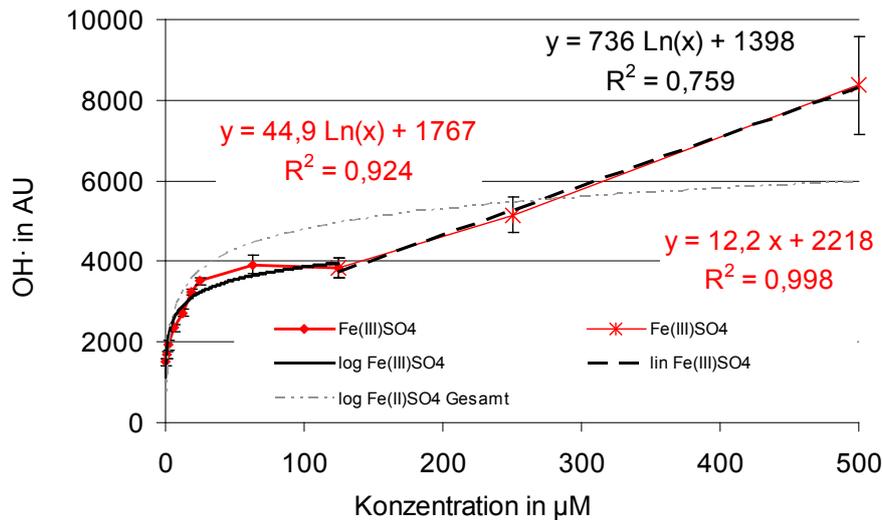
#### 4.1.5 METALLLÖSUNGEN

Insbesondere Übergangsmetalle sind in der Lage, in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}_2$  über Fenton-ähnliche Reaktionen  $\text{OH}\cdot$  zu generieren. Entsprechend wurden als mögliche interne Standards verschiedene Konzentrationen von  $\text{Cu(II)SO}_4$ -,  $\text{Ni(II)SO}_4$ -,  $\text{Fe(II)SO}_4$ - und  $\text{Fe(III)SO}_4$ -Lösungen im Bereich von  $0,25 \mu\text{M}$  –  $500 \mu\text{M}$  in  $\text{dH}_2\text{O}$  auf ihr  $\text{OH}\cdot$ -Bildungspotential getestet. Lediglich Werte oberhalb der NWG sind dargestellt.

Die beiden Fe-Lösungen (Abbildung 12 & Abbildung 13) zeigen eine weitestgehend logarithmisch zunehmende, konzentrationsabhängige  $\text{OH}\cdot$ -Generierung. Für  $\text{Fe(III)SO}_4$  ändert sich dieser Verlauf bei Konzentrationen  $\geq 125 \mu\text{M}$  in einen linearen Verlauf. Dies ist über eine verzögerte Reaktion des in der Lösung ebenfalls vorliegenden  $\text{Fe(II)}$  zu erklären, welches zunächst zu  $\text{Fe(III)}$  oxidiert werden muss, ehe die eigentliche  $\text{Fe(III)}$  Reduktion auftritt. Hierfür spricht der sehr ähnliche Verlauf zwischen  $\text{Fe(II)}$  und  $\text{Fe(III)}$  bis Konzentrationen von  $125 \mu\text{M}$ .

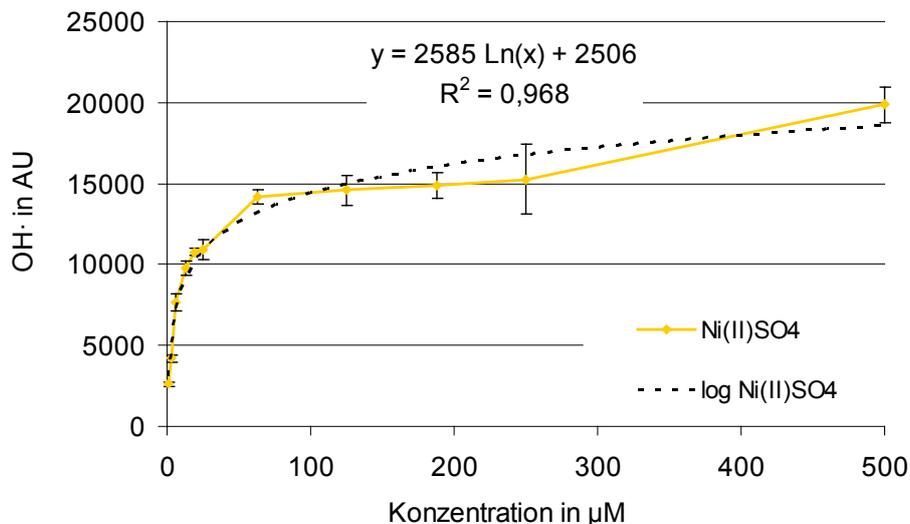


**Abbildung 12** Konzentrationsabhängige ( $2,5 - 500 \mu\text{M}$ )  $\text{Fe(II)SO}_4$  induzierte  $\text{OH}\cdot$ -Bildung; NWG =  $3069 \text{ AU}$ ;  $n = 5$ , angefertigt aus einer Stammlösung ( $2 \text{ mM}$ ); Fehlerbalken =  $\sigma$ .



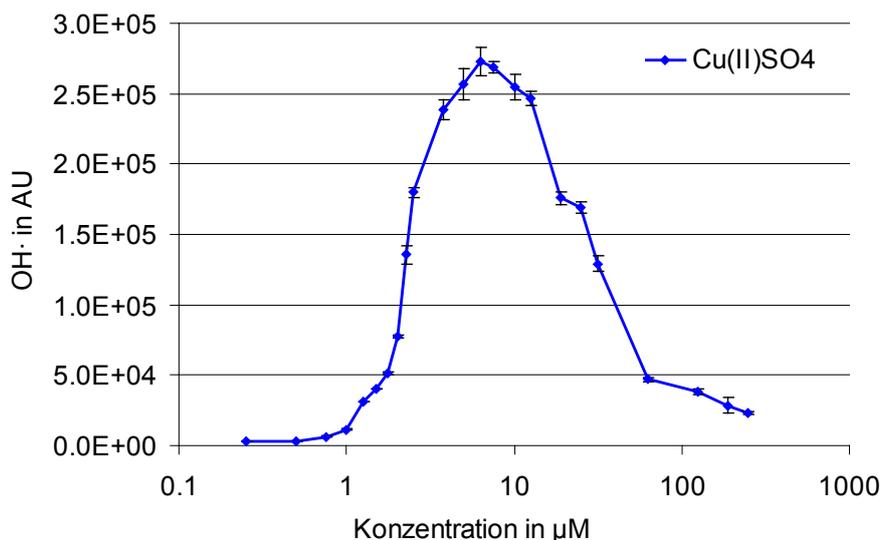
**Abbildung 13** Konzentrationsabhängige (0,25 – 500 µM) Fe(III)SO<sub>4</sub> induzierte OH<sup>·</sup>-Bildung; NWG = 1341 AU; n = 5, angefertigt aus einer Stammlösung (2 mM); Fehlerbalken = σ.

Wie in Abbildung 14 zu erkennen, wurde für Ni(II)SO<sub>4</sub> ebenfalls eine logarithmische Konzentrationsabhängigkeit der OH<sup>·</sup>-Generierung festgestellt.



**Abbildung 14** Konzentrationsabhängige (1,25 – 500 µM) Ni(II)SO<sub>4</sub> induzierte OH<sup>·</sup>-Bildung; NWG = 2239 AU; n = 5, angefertigt aus einer Stammlösung (2 mM); Fehlerbalken = σ.

Im Gegensatz dazu zeigte Cu(II)SO<sub>4</sub> eine Normalverteilung in Abhängigkeit von der Konzentration (Abbildung 15). Es ist anzunehmen, dass es bei sehr hohen Konzentrationen von Cu zu einer entsprechend hohen Radikaldichte in der Suspension kommt. Diese führt zu Interaktionen von nahe beieinander liegenden Radikalen und nicht mehr überwiegend mit dem vorliegenden spin trap.



**Abbildung 15** Konzentrationsabhängige (0,25 – 500 µM) Cu(II)SO<sub>4</sub> induzierte OH<sup>·</sup>-Bildung; BG = 2554 AU; n = 5 angefertigt aus eine Stammlösung (2 mM); Fehlerbalken = σ (z. T. vom Symbol überdeckt).

Zusammengefasst zeigen alle verwendeten Lösungen eine gute Reproduzierbarkeit mit einem VarK < 8% bei Konzentrationen < 125 µM. Insbesondere die Unsicherheiten für Fe(III)SO<sub>4</sub> steigen bei Konzentrationen ≥ 125 µM auf über 14% an. Anzunehmen ist hier eine bereits erwähnte Interaktion zwischen Fe(II) und Fe(III). Ebenso steigt für Ni(II)SO<sub>4</sub> bei Konzentrationen von 187,5 µM die Unsicherheit auf 14% an (VarK). Das maximale OH<sup>·</sup>-Bildungspotential wurde für Cu(II)SO<sub>4</sub> bei einer Konzentration von 6,25 µM (Tabelle 7) erfasst.

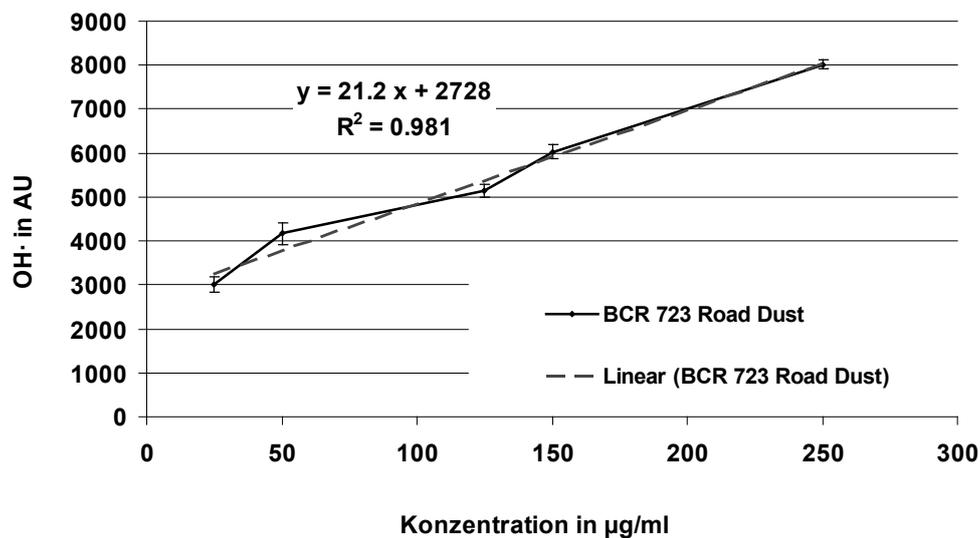
**Tabelle 7** Übersichtstabelle der höchsten OH<sup>·</sup>-Werte in AU für die getesteten Metalllösungen im Konzentrationsbereich von 0,25 µM - 500 µM; MW von n = 5.

	Fe(II)SO <sub>4</sub>	Fe(III)SO <sub>4</sub>	Ni(II)SO <sub>4</sub>	Cu(II)SO <sub>4</sub>
<b>Konzentration in µM</b>	500	500	500	6,25
<b>Maximale OH<sup>·</sup> Bildung</b>	5771	8365	19872	272798
<b>VarK in %</b>	6	14	6	4

Für Fe and Ni waren die Höchstwerte erheblich niedriger und liegen unterhalb erfahrungsgemäßen, zumindest teilweise auftretenden ROS-Bildungspotentialen von Umweltstäuben (s. Tabelle 6). Die deutlichen Unterschiede zwischen den Metallen in ihrer Reaktionsintensität und -kinetik sind dabei auf ihre Redoxpotentiale zurückzuführen. So agiert Kupfer als das edelste Metall unter den hier verwendeten Metallen am stärksten als Katalysator und führt zur umgehenden Bildung von OH<sup>·</sup> mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 4.1.6 BCR 723 ROAD DUST

Analog zu den Versuchen der Metalllösungen wurde eine Partikelsuspension mit BCR 723 Road Dust in den Konzentrationen 250, 150, 125, 50 und 25 µg/ml auf ihr OH<sup>-</sup>-Bildungspotential getestet (Abbildung 16). Für die Suspensionsherstellung wurde nach erfolgter Einwaage eine Stammsuspension von 1 mg/ml hergestellt, diese dann 1 Minute gevortext und anschließend verdünnt.



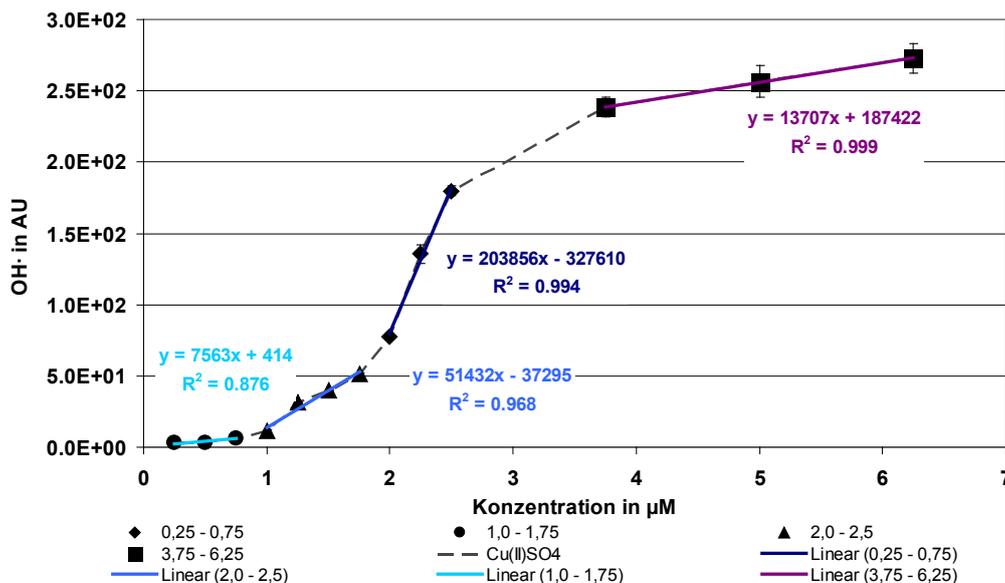
**Abbildung 16** BCR 723 Road Dust induzierte OH<sup>-</sup>-Bildung; NWG = 1775 AU, n = 10, Fehlerbalken =  $\sigma$ .

Die Ergebnisse zeigen eine lineare Konzentrationsabhängigkeit der BCR 723 induzierten OH<sup>-</sup>-Generierung mit einer guten Reproduzierbarkeit der Messdaten von  $\text{VarK} \leq 5\%$  für sämtliche angesetzte Konzentrationen.

#### 4.1.7 DISKUSSION ZU DEN MÖGLICHEN REFERENZMATERIALIEN

Aus den Ergebnissen für den BCR 723 lässt sich eine Eignung dieses Materials als ein Referenzmaterial bzw. zumindest als einen internen Standard zeigen. Vorteile sind hier zum einen eine vorliegende, kontrollierte Inhaltsstoffanalyse des JRC und das Vorliegen eines festen, PM-ähnlichen Materials, welches Umweltstäuben ähnelt. Dies kann wiederum auch als möglicher Nachteil bzw. erhöhte Unsicherheit ausgelegt werden, da eine Suspensionsherstellung und anschließende Pipettierung einer Suspension stets Fehler verursachen kann. Entsprechend wäre hierfür ebenfalls ein Standardisierungsprotokoll notwendig. Hinzu kommt, dass die Verfügbarkeit solcher zertifizierten Materialien zeitlich begrenzt ist und die Materialien relativ kostenintensiv sind. Ebenso mehr oder minder geeignet erscheinen die hier getesteten Metalllösungen, welche alle einen logarithmischen Verlauf der OH<sup>-</sup>-

Generierung, mit Ausnahme von Fe(III) oberhalb von 125  $\mu\text{M}$  sowie  $\text{Cu(II)SO}_4$ , zeigten. Bei Letzterem stieg jedoch im linearen Bereich auch die Unsicherheit der Messungen an, und die verzögerte Fe(II) Interaktion birgt eine zusätzliche Unsicherheit. Das bedeutet: Ein rein lineares System liegt für die gelösten Substanzen nicht vor. Lediglich Tempol zeigte einen linearen, konzentrationsabhängigen Verlauf. Da allerdings in diesem Verfahren der  $\text{H}_2\text{O}_2$  ausgelöste Fenton ähnliche Chemismus, abgefangen über den spin trap DMPO, nicht genutzt wird, eignet sich Tempol eher zur Kalibrierung und Sensitivitätsüberprüfung des Gerätes. Unter Berücksichtigung der erfahrungsgemäß sehr variablen, potentiellen  $\text{OH}\cdot$ -Generierung von Umweltstäuben wurden in dieser Arbeit  $\text{Cu(II)SO}_4$  bei 2,5  $\mu\text{M}$  und BCR 723 Road Dust (125  $\mu\text{g/ml}$ ) als mögliche Referenzstandards zwecks Fehlerkontrolle verwendet bzw. werden als solche für weitere Arbeiten vorgeschlagen.  $\text{Cu(II)SO}_4$  zeigte dabei das weiteste  $\text{OH}\cdot$  Bildungsspektrum, welches auch für PM-induzierte ROS-Bildung zu erwarten ist und dessen Bedeutung hinsichtlich dieser in der überwiegenden Anzahl der Studien unabhängig der Analysetechnik gezeigt wurde (Abschnitt 2.6). Eine konzentrationsabhängige Linearität wurde, wie erwähnt, für keine der löslichen Materialien detektiert. Dennoch ist für Teilabschnitte eine Linearität für  $\text{Cu(II)SO}_4$  vorhanden ( $R^2 > 0,85$ ). Für den hier erfassten Konzentrationsbereich von 0,25 - 6,25  $\mu\text{M}$  lässt sich die konzentrationsabhängige  $\text{OH}\cdot$ -Generierung in vier lineare Abschnitte einteilen (Abbildung 17). Somit könnte für Untersuchungen jeweils der entsprechende Abschnitt als Referenzbereich gelten.



**Abbildung 17** Darstellung der abschnittswisen Linearität der  $\text{Cu(II)SO}_4$ -Lösung induzierten  $\text{OH}\cdot$ -Generierung. NWG = 2259 AU von  $\text{dH}_2\text{O}$   $n = 10$ ; Fehlerbalken =  $\sigma$  (z. T. vom Symbol überdeckt).

**4.1.8 ZUSAMMENFASSUNG**

Die Ergebnisse belegen eine prinzipielle Anwendbarkeit der ROS-Analyse mittels ESR von auf Quarzfaserfiltern gesammelten PM-Proben. Dabei ist sowohl die Standardisierung als auch die Verwendbarkeit der zumeist genutzten Quarzfaserfilter im Rahmen der Umweltüberwachung ein erster wichtiger Schritt. Die abgewandelte Methode ist im Vergleich zu der etablierten Methode weniger zeitintensiv und zeichnet sich durch eine mildere, die Partikel vermutlich weniger beeinflussende Probenaufbereitung aus. Erste orientierende Messungen an realen Filtern zeigten dabei eine zu erwartende plausible standortabhängige Variation des ROS-Bildungspotentials. Diese Plausibilität wird durch die Untersuchungen und Verwendung dieser Methode in Teil 2 und Teil 3 bestätigt. Zudem konnte ein Vergleich von Stanzstücken eines Großfilters die ausreichende Präzision der Messung bestätigen ( $\text{VarK} < 10\%$ ). Eine analoge Behandlung mittels Partikelresuspensionsherstellung durch Ultraschall zeigte sich dagegen als wenig praktikabel für Quarzfaserfilter, da eine teilweise Zerstörung des Filtermaterials beobachtet wurde. Dennoch erwies sich für städtische Proben eine zufrieden stellende Korrelation zwischen den Methoden, welche jedoch nicht für ländliche Proben bestätigt wurde. Ein direkter Vergleich zu der etablierten Methode auf Teflonfiltern und Assoziationen zwischen der ROS-Bildung, gemessen auf Quarzfiltern, zu toxischen oder gesundheitsschädlichen Effekten bzw. ein direkter Vergleich zwischen Teflonfiltern und Quarzfaserfiltern, beprobt an ein und demselben Standort, stehen noch aus und sind zwingender Gegenstand zukünftiger Forschungsprojekte.

## **4.2 TEIL 2 – INTRINSISCH PM10 UND PM1 INDUZIERTES OH-BILDUNGSPOTENTIAL EINES LÄNDLICHEN UND STÄDTISCHEN STANDORTS**

### **4.2.1 STUDIENDESIGN, MATERIAL UND METHODEN**

Für die hier dargestellte Untersuchung zum ROS-Bildungspotential wurden die Filter, das Studiendesign und die chemische Inhaltsstoffanalyse stets aus der Studie von Quass et al. 2009 zur weiteren Bearbeitung genutzt. In dieser Studie wurden über einen Zeitraum von einem Jahr PM10 und PM1 auf Quarzfaserfiltern an einer städtischen Hintergrundstation in Styrum (Station Styrum), Ruhrgebiet (51°27'11" N und 6°51'56" E) und einer ländlichen Hintergrund Station in der Eifel (Station Eifel) (50°39'16" N und 6°16'54" E) Proben gesammelt (Tabelle 8). Im Anschluss wurden diese Proben auf ihre Masse, chemische Verbindungen - wie Metalle, Ionen und Kohlenstoffgehalte - hin untersucht (Quass et al. 2009). Von diesen Proben dienten insgesamt 71 Messtage (Filterproben) als Datenbasis für die hier dargestellte Untersuchung zum ROS-Bildungspotential, um eine räumliche und größenfraktionierte Variation der auf Quarzfaserfiltern gesammelten Proben zu erfassen. Für einige Elemente konnten aufgrund der Unterschreitung der NWG keine Analysewerte ermittelt werden. Der Fokus der Auswertung liegt auf dem Unterschied zwischen der Partikelmasse und OH-Bildung und wurde zur Verdeutlichung in den tabellarischen Übersichten grau unterlegt.

*Messstandort, Probenahme und Analyse* - Eine Übersicht zur Probenahme und den Standorten ist in Tabelle 8 wiedergegeben. Zusammenfassend lässt sich der Standort Styrum als eine städtische Hintergrundstation beschreiben (Bezeichnung = städtisch), bei der zumindest ein direkter Einfluss durch Verkehr- oder Industrieemissionen weitgehend ausgeschlossen werden kann. Der Standort Eifel dagegen ist eine ländliche Hintergrundstation (Bezeichnung = ländlich), bei der ein anthropogener Einfluss durch Verkehrs- oder Industrieemissionen weitgehend auszuschließen ist.

**Tabelle 8** Übersicht und Beschreibung der Probenahme(-standorte) für die beiden Stationen Styrum und Eifel.

Standort	Styrum	Eifel
<b>Standorttyp</b>	Städtischer Hintergrund	Ländlicher Hintergrund
<b>Bezeichnung</b>	Styrum oder städtisch	Eifel oder ländlich
<b>Probenahmezeitraum</b>	05.04.2008 - 21.03.2009	05.04.2008 - 21.03.2009
<b>Filteranzahl (n)</b>	PM10 = 71 & PM1 = 71; Summe = 142	PM10 = 71 & PM1 = 71; Summe = 142
<b>Charakteristika der Probenahmestandorte</b>	Mühlheim-Styrum, Ruhrgebiet (37 m ü. NN); Messcontainer des Instituts für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA);  Städtisches Wohngebiet mittlerer Bebauungshöhe; Entfernung zur Straße 250 m (Autobahn 40);  städtische Hintergrundstation mit hohem anthropogenen Einfluss	Nähe Lammersdorf, Eifel (572 m ü. NN); Messcontainer des Luftqualitätsüberwachungssystems (LUQS) des Landes Nordrhein-Westfalen;  Forstwirtschaftlich- und Landwirtschaftlich geprägte Region; Entfernung zur Straße 200 m (Bundesstraße 399);  ländliche Hintergrundstation mit minimiertem anthropogenen Einfluss

Die Probenahmen erfolgten mittels High Volume Filtersammlern (Digitel DHA80, 700 l/min) auf 150 mm Quarzfaserfiltern (Munktell MK 360). Für die chemische Inhaltstoffanalyse wurden u. a. Methoden des Induktiv gekoppelten Plasmas mit Optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES), Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), Ionenchromatographie und EC/OC Analysator verwendet. Eine Übersicht hierzu findet sich in Tabelle A 1. Die Elemente sind in ihre üblicherweise stabilen, im Aerosol vorkommenden chemisch gebundenen Formen, also z. B. Oxide, Sulfide oder Karbonate, umgerechnet bzw. als diese wiedergegeben (Tabelle A 2). Der organische Kohlenstoff ist als organisches Material (OM = OC\*Faktor 1,4, Putaud et al. 2004) angegeben. Die PM-Masse wurde durch mindestens zweimaliges Wiegen mit einer Mikro-Waage und der elementare Kohlenstoff (englisch - elemental carbon, EC) bzw. der organische Kohlenstoff (englisch - organic carbon, OC) mittels EC/OC-Analysator bestimmt (Quass et al. 2009).

Für die ESR-Analyse wurden 30 mm Stanzstücke der Filter verwendet und nach der in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen Methodik vorbereitet und analysiert. Dabei wurden folgende Einstellungsparameter verwendet: Magnetfeld: 3365 G, sweep width: 100 G, Scan-Zeit: 30 s, Anzahl der Scans: 3, Modulationsamplitude: 1.975 G, Verstärkung: 1000-fach. Alle Messungen fanden bei Raumtemperatur unter Verwendung der DMPO spin trapping Methode statt. Eine Qualitätskontrolle wurde

Bezug nehmend auf Abschnitt 4.1.3 durch wiederholte Messungen von ( $n = 3$ ) sowie Messungen von Feldblindproben und die Detektion der internen Standards  $\text{Cu(II)SO}_4$  ( $2,5 \mu\text{M}$ ) und BCR 723 Suspension in  $\text{dH}_2\text{O}$  ( $125 \text{ mg/ml}$ ) erfasst. Für die beiden verwendeten Standards und die Feldblindwerte ergaben sich  $\text{VarK} < 17\%$  (Tabelle A 3). Für die statistische Analyse wurde auf Normalverteilung (Kolmogorov-Smirnov), Varianz- (Levene Test) und Anzahlhomogenität (deskriptive Statistik) getestet und in Abhängigkeit davon der zu verwendende Test nach Bühl & Zöfel (2005) bzw. Janssen & Laatz (2007) ausgewählt. Bei den Tests wurde zur Ausreißerüberwachung das 95%-Konfidenzintervall verwendet und ausschließlich Werte oberhalb der Nachweisgrenze (vgl. Abschnitt 4.1.3) verwendet. Um einen Vergleich zu den Metallgehalten zu erhalten, wurden die ESR-Signalintensitäten auf die Durchflussmenge der Probenahme bezogen, so dass als Einheit die OH $\cdot$ -Generation pro  $\text{m}^3$  Luft ( $\text{AU/m}^3$ ) vorliegt.

#### **4.2.2 ERGEBNISSE**

Die Ergebnisse der Massen, chemischen Inhaltstoffanalytik (beide übernommen aus Quass et al. 2009) und des OH $\cdot$ -Bildungspotentials sind in Tabelle 9 dargestellt. Für sämtliche Parameter zeigen sich plausible zu erwartende Konzentrationen mit niedrigeren Werten für die ländliche (Eifel) und deutlich höheren Werten für die städtische (Styrum) Station. Zudem erweisen sich die niedrigeren PM1-Werte im Vergleich zu denen von PM10 als plausibel, da PM1 eine Teilmenge von PM 10 ist.

**Tabelle 9** Übersicht über die mittleren Analyseergebnisse<sup>1</sup> in ng/m<sup>3</sup> unterschieden nach Standort und Partikelfraktion für die PM-Proben der analysierten Probenahmetage im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009; OH<sup>-</sup> = AU/m<sup>3</sup>.

	Eifel (ländlich)						Styrum (städtisch)					
	n	PM10	σ	n	PM1	σ	n	PM10	σ	n	PM1	σ
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66	238	172	52	78	48	67	557	357	59	113	57
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	0,93	0,61	42	0,69	0,39	67	2,4	1,3	66	1,4	0,69
Ca <sup>2+</sup>	67	136	91	67	15	7,5	67	375	154	67	21	10
CdO	55	0,40	0,17	21	0,31	0,11	66	0,74	0,33	47	0,51	0,19
Cl <sup>-</sup>	20	111	199	9	41	13	52	193	329	15	48	19
Cr <sub>2</sub> O	67	5,1	4,1	47	2,0	1,4	67	18	11	62	5,8	4,4
CuO	68	3,9	2,2	67	1,2	0,80	67	32	18	67	7,3	5,2
EC	67	1681	515	67	1441	370	67	3500	1684	67	2456	1040
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67	234	145	62	35	22	67	1587	687	67	191	99
K <sup>+</sup>	67	91	40	65	54	33	67	186	106	67	100	70
Mg <sup>2+</sup>	62	44	35	-	-	-	67	91	56	-	-	-
MnO <sub>2</sub>	67	8,1	5,1	50	1,7	1,6	67	45	24	67	10	7,8
MoS <sub>2</sub>	58	5,0	3,5	47	4,7	3,4	67	15	8,9	62	11	6,5
Na <sup>+</sup>	67	250	268	64	30	13	67	475	420	67	54	19
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	67	1578	844	67	997	393	67	2286	1464	67	1375	560
NiO	67	3,4	2,2	66	1,9	1,3	67	8,7	3,7	67	4,9	2,7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	67	2124	1494	67	808	755	67	4553	3093	67	1501	1376
OM	67	3449	1192	67	2513	974	67	7277	2455	67	4248	1643
PbO	67	11	7,0	67	5,7	2,9	67	21	10	68	12	6,8
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	7	3,4	0,70	-	-	-	65	7,8	4,2	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	67	555	430	-	-	-	67	1350	815	-	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	67	2993	1256	67	1922	810	67	4316	2177	67	2558	920
TiO <sub>2</sub>	10	41	8,4	-	-	-	49	59	22	-	-	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	23	4,7	0,74	-	-	-	36	6,5	2,7	7	7,2	1,6
ZnO	67	36	22	61	15	7,8	67	115	61	67	41	25
PM	67	17015	5108	67	8676	3417	67	31430	10978	67	15678	6065
OH <sup>-</sup>	67	20	6,8	67	10	3,6	67	38	15	67	23	11

<sup>1</sup>Massen- und chemische Inhaltsstoffanalysen wurden im Rahmen von Quass et al. 2009 durchgeführt.

Vergleicht man die Partikelmasse (PM10, PM1) der Eifel mit der von Styrum, so ergeben sich im Mittel ein Verhältnis von 1,8 für PM10 (Mittelwert Eifel = 17,0 ± 5,1 µg/m<sup>3</sup>, Styrum = 31,4 ± 11,0 µg/m<sup>3</sup>). Ebenfalls um etwa 50% niedriger liegen die mittleren PM1 Werte der Eifel (8,7 ± 3,4 µg/m<sup>3</sup>) im Vergleich zu Styrum (15,7 ± 6,1 µg/m<sup>3</sup>) (Tabelle 9). Dieser Stadt-Land-Unterschied konnte auch für alle weiteren Parameter mittels Mann-Whitney-U-Test oder t-Test auf dem Signifikanzniveau von p < 0,01 gezeigt werden. Für keinen der erfassten Parameter liegt das Verhältnis unter 1,3 (Tabelle 10). Für die meisten Ionen, für EC und für OM wurden Unterschiede um

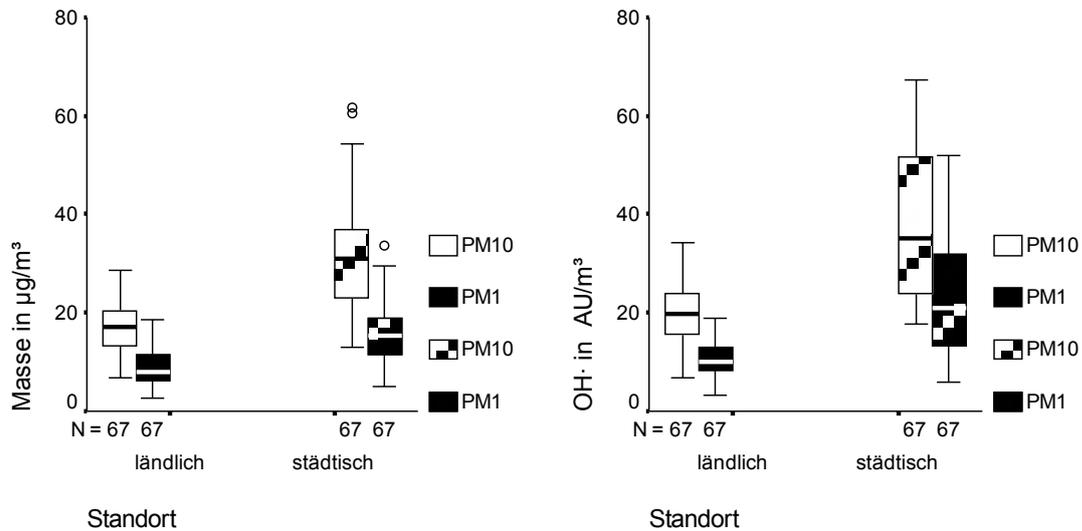
den Faktor 1,5 bis 3,0 detektiert, wohingegen für einige Verbindungen wie z. B. CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder MnO<sub>2</sub>, die Unterschiede deutlich um den Faktor 5 bis 9 höher liegen (Tabelle 10).

**Tabelle 10** Verhältnis der mittleren Konzentrationen<sup>1</sup> zwischen den beiden Standorten Eifel (ländlich) und Styrum (städtisch) für die analysierten Probenahmetage im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009, kein Wert (-) angegeben bei n < 10.

Inhaltsstoff	Verhältnis städtisch / ländlich		Inhaltsstoff	Verhältnis städtisch / ländlich	
	PM10	PM1		PM10	PM1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,34	1,46	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,45	1,38
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,53	2,09	NiO	2,52	2,58
Ca <sup>2+</sup>	2,75	1,46	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,14	1,86
CaCO <sub>3</sub>	2,70	1,00	OM	2,11	1,69
CdO	1,84	1,62	PbO	1,88	2,16
Cl <sup>-</sup>	1,74	-	PO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	-
Cr <sub>2</sub> O	3,53	2,95	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	-	-
CuO	8,19	5,98	SiO <sub>2</sub>	2,43	-
EC	2,08	1,70	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,44	1,33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,77	5,45	TiO <sub>2</sub>	-	-
K <sup>+</sup>	2,04	1,86	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,36	-
Mg <sup>2+</sup>	2,04	-	ZnO	3,21	2,75
MnO <sub>2</sub>	5,59	5,80	PM	1,85	1,81
MoS <sub>2</sub>	2,94	2,35	OH·	1,87	2,23
Na <sup>+</sup>	1,90	1,76			

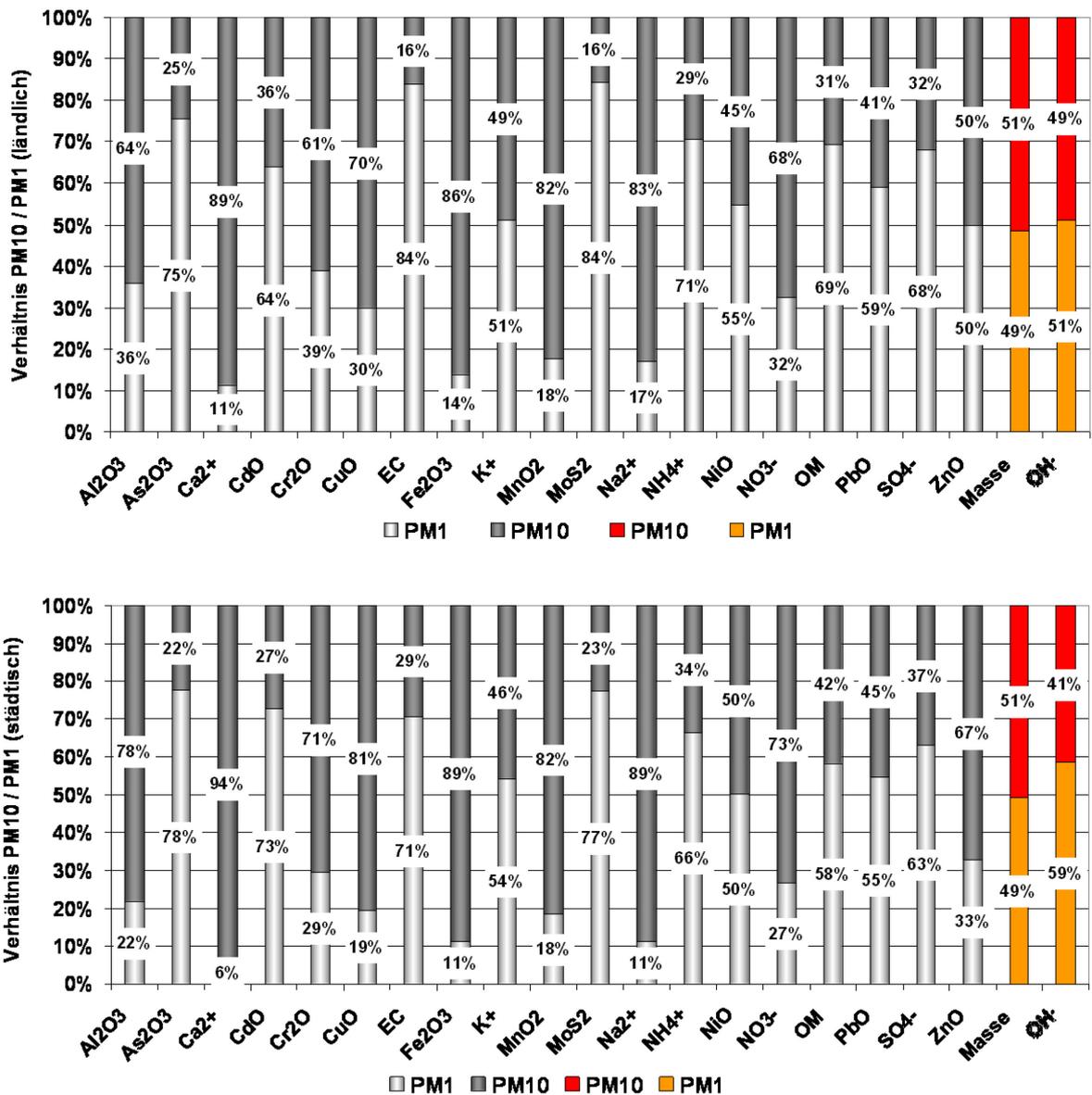
<sup>1</sup>Massen- und chemische Inhaltsstoffanalysen wurden im Rahmen von Quass et al. 2009 durchgeführt.

*Räumliche / Stationsabhängige Variation* – Für OH· liegt dieser Stationsunterschied zwischen Stadt-Land ebenfalls bei etwa 50% (PM10 - 20 AU/m<sup>3</sup> zu 38 AU/m<sup>3</sup>; PM1 - 10 AU/m<sup>3</sup> zu 23 AU/m<sup>3</sup>). Dies ist in Abbildung 18 graphisch dargestellt. Es wird deutlich, dass für die Masse und OH· in beiden Größenfraktionen ein signifikanter Unterschied (t-Test, Signifikanzniveau p < 0,01) zwischen dem ländlichen und städtischen Standort existiert.



**Abbildung 18** Boxplotdarstellung über die standortbedingten (ländlich = Eifel und städtisch = Styrum) Variation der Massen (links) und OH<sup>-</sup> (rechts) Konzentrationen für die analysierten Probenahmetage im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009; o = Ausreißer (1,5 - 3,0 mittlerer Quartilabstand, MQA).

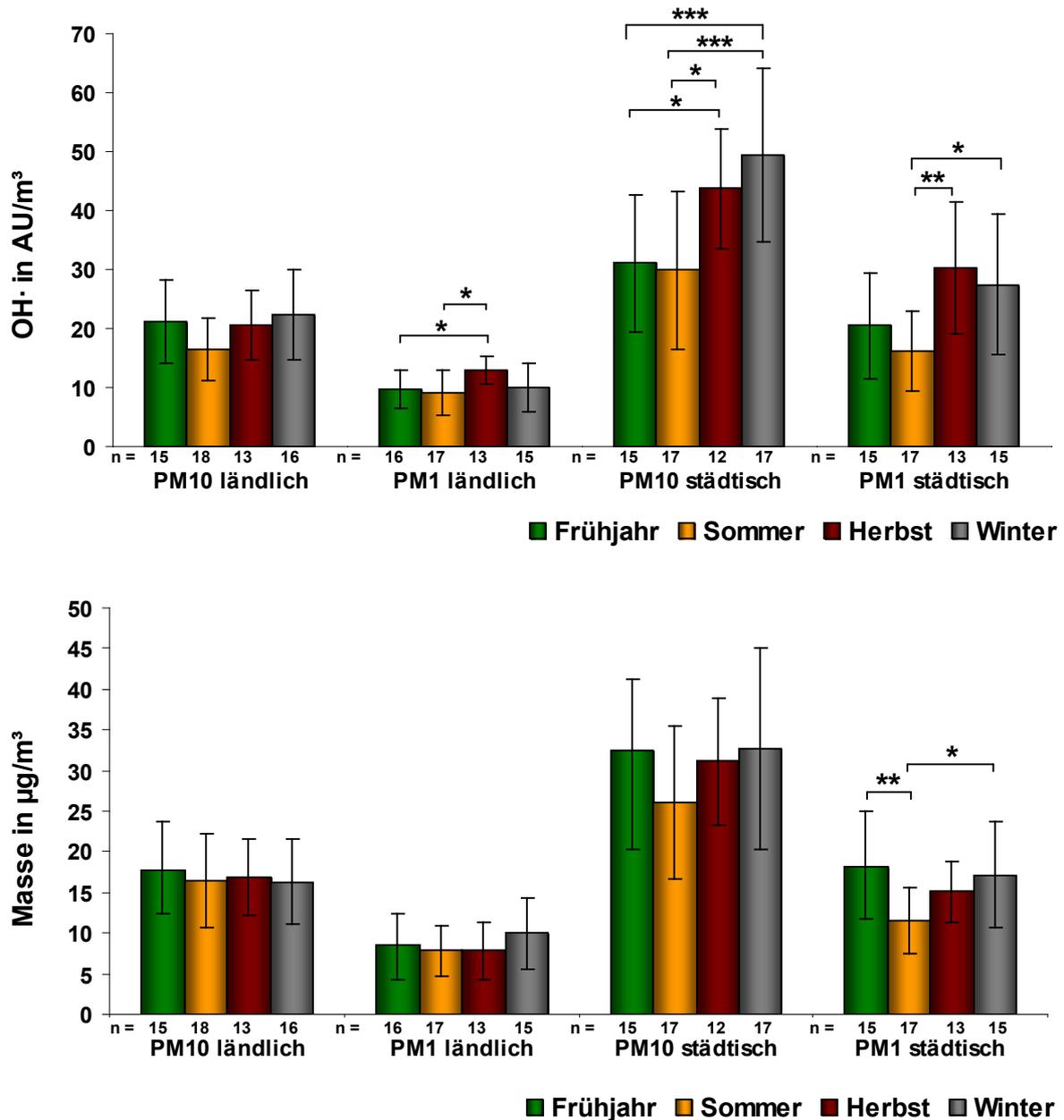
*Variation der Partikelfraktionsanteile* - In Abhängigkeit ihrer Größe bzw. Quelle ist es zu erwarten, dass es starke Variationen des PM1-Fraktionsanteils an PM10 für die verschiedenen Komponenten gibt. Beispielsweise wird EC als typisches Produkt von Verbrennungsszenarien überwiegend als feinste Partikel < 1 µm emittiert, so dass ein entsprechend hoher Beitrag der PM1-EC-Konzentration an der PM10-EC-Konzentration, wie in Abbildung 19 zu sehen, bei 70% bzw. 85% liegend, zu erwarten gewesen ist. Demgegenüber sind für Elemente, die überwiegend durch mechanische Prozesse wie bspw. Abrasion erzeugt werden, Partikelgrößen > 1 µm anzunehmen (z. B. Cu, Ni, Zn) und somit auch ein geringerer zu erwartender Anteil von PM1 an PM10.



**Abbildung 19** Beitrag der PM1-Fraktion zur PM10-Fraktion in % (PM10 = 100%) für die analysierten Probenahmetage im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009, ländlich (obere Graphik) und städtisch (untere Graphik); Masse und OH· sind farbig hervorgehoben.

Für den ländlichen Standort konnten für  $K^+$ , NiO, ZnO, PM und OH· Anteile von jeweils etwa  $50\% \pm 5\%$  der PM1 an der PM10-Konzentration detektiert werden. Dies konnte ebenfalls am städtischen Standort nachgewiesen werden. Auch dort konnte für die Parameter  $K^+$ , NiO, PM Masse sowie für PbO für das Verhältnis von PM1 an PM10 ein Anteil von etwa  $50\% \pm 5\%$  ausgemacht werden. Für OH· wurde für PM1 ein Anstieg des induzierten Anteils auf 59% nachgewiesen. Dies deutet auf eine erhöhte „Reaktivität“ der städtischen PM1-Partikel pro  $m^3$  hin und ist über die veränderte Zusammensetzung zu erklären. Insbesondere der erhöhte Anteil an Metallen in den städtischen PM-Mixturen dürfte die Ursache hierfür sein.

*Jahreszeitliche Variation* – Die Untersuchung auf mögliche saisonale Unterschiede wurde mit einer One-way ANOVA mit post hoc Test Tamhane bzw. Bonferroni durchgeführt. Die genauen Probenahmetage und saisonale Aufteilung ist im Anhang dargestellt (Tabelle A 4 & Tabelle A 5). Auf der Basis der Tests wurde für OH· (AU/m<sup>3</sup>) ein signifikanter saisonaler Unterschied angedeutet (Abbildung 20). Aufgrund der geringen Datenbasis sind die hier gezeigten Untersuchungen eher als deskriptiv zu werten.



**Abbildung 20** Mittlere saisonale Unterschiede für OH· in AU/m<sup>3</sup> (obere Abbildung) und Masse in µg/m<sup>3</sup> (untere Abbildung), basierend auf den analysierten Probenahmetagen im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009; Fehlerbalken =  $\sigma$ ; Signifikanzniveau \*p < 0,05, \*\*p < 0,01, \*\*\*p < 0,001 mittels Bonferroni oder Tamhane getestet.

Der Herbst und Winter zeigen signifikant höhere Werte - insbesondere für PM10 - im Vergleich zu den übrigen zwei Jahreszeiten. Für die ländliche Station sind andeutungsweise niedrigere Werte für den Sommer zu erkennen. Hinsichtlich saisonaler Unterschiede in der Masse zeigte sich für beide Stationen keine eindeutige Tendenz. Lediglich sommerliche und herbstliche niedrigere Werte sind angedeutet.

*Korrelationsanalyse* – Um weitere Informationen zu erhalten bzw. auch die Vergleichbarkeit der Ergebnisse der hier verwendeten Quarzfiltermethode erzeugten Ergebnisse zu früheren Studienergebnissen zu testen, wurde eine Korrelationsanalyse durchgeführt. Wie in Abschnitt 2.6 dargelegt, sind Korrelationen mit Metallen zu erwarten. Die Ergebnisse zeigen sowohl Inter-Komponenten als auch hinsichtlich der Assoziation zwischen OH $\cdot$  und Metallen plausible Ergebnisse für beide Standorte und Fraktionen. So bestehen Korrelationen für PM10 städtisch (Pearson Korrelation) zwischen Na $^+$  und Mg $^{2+}$  ( $r = 0,8$ ) oder CuO und Al $_2$ O $_3$  ( $r = 0,7$ ). Auf die weitere detaillierte Darstellung der Inter-Komponenten-Ergebnisse wird verzichtet, da der Fokus dieser Arbeit auf OH $\cdot$ -Assoziationen liegt. Eine tabellarische Übersicht der Inter-Komponenten-Korrelationen, beispielhaft nach Pearson für jede Fraktion und Standort, findet sich im Anhang (Tabelle A 6 & Tabelle A 7).

Die höchsten Korrelationen von OH $\cdot$  wurden zu Metallen wie CuO, As $_2$ O $_3$  oder ZnO detektiert. Zudem existieren Korrelationen zu EC, OM und der Masse (Tabelle 11). Dabei zeigen sich diese Korrelationen ausgeprägt für den städtischen Standort und nur schwach für den ländlichen. Der Einfluss der Metallkomponenten in der städtischen Region scheint im Vergleich deutlich zuzunehmen, so steigen die Korrelationskoeffizienten für CuO deutlich an.

**Tabelle 11** Ergebnisse der Pearson und Spearman-Rho (Sp.-Rho) Korrelation der verschiedenen Parameter zu OH<sup>-</sup>; lediglich signifikante Korrelationen sind dargestellt; Anzahl (n) in Klammern steht vor dem Korrelationskoeffizienten; Signifikanzniveau \*p < 0,05, \*\*p < 0,01.

	OH <sup>-</sup>							
	PM10 ländlich		PM1 ländlich		PM10 städtisch		PM1 städtisch	
	Pearson	Sp.-Rho	Pearson	Sp.-Rho	Pearson	Sp.-Rho	Pearson	Sp.-Rho
<b>EC</b>	(65) 0,448**	(65) 0,373**	(63) 0,324**	(63) 0,310*	(64) 0,608**	(64) 0,598**	(63) 0,470**	(63) 0,532**
<b>OM</b>	(64) 0,435**	(64) 0,411**	(63) 0,268*	(63) 0,323**	(64) 0,543**	(64) 0,539**	(63) 0,446**	(63) 0,567**
<b>NH<sup>4+</sup></b>	-	-	-	-	(63) 0,273*	(63) 0,268*	(63) 0,265*	(63) 0,250*
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	-	-	-	-	-	(63) -0,293*	-	-
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	(62) 0,386**	(62) 0,444**	-	-	-	-	-	-
<b>SiO<sub>2</sub></b>	(63) 0,280*	(63) 0,331**	-	-	-	-	-	-
<b>K<sup>+</sup></b>	(64) 0,317*	(64) 0,300*	(64) 0,421**	(64) 0,517**	(64) 0,490**	(64) 0,358**	(63) 0,464**	(63) 0,403**
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	(64) 0,283*	-	(59) 0,321*	-	-	(63) 0,257*	-
<b>MnO<sub>2</sub></b>	(63) 0,265*	-	-	-	-	-	-	-
<b>ZnO</b>	-	-	-	-	(65) 0,362**	(65) 0,299*	(63) 0,353**	(63) 0,340**
<b>Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b>	-	-	-	-	(62) 0,428**	(62) 0,329**	-	-
<b>MoS<sub>2</sub></b>	-	-	-	(44) -0,305*	-	(64) 0,251*	(58) 0,346**	(58) 0,321*
<b>CuO</b>	(64) 0,258*	(64) 0,345**	-	(63) 0,300*	(63) 0,437**	(63) 0,409**	(64) 0,537**	(64) 0,470**
<b>As<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	(58) 0,324*	(58) 0,373**	-	-	(64) 0,615**	(64) 0,582**	(62) 0,531**	(62) 0,441**
<b>CdO</b>	-	-	-	-	(64) 0,410**	(64) 0,397**	-	-
<b>Cr<sub>2</sub>O</b>	-	-	-	-	-	-	(60) 0,535**	(60) 0,519**
<b>NiO</b>	-	-	-	-	-	-	-	(63) 0,252*
<b>PbO</b>	-	-	(65) 0,346**	(65) 0,367**	(65) 0,288*	-	-	-
<b>PM</b>	-	-	(64) 0,352**	(64) 0,315*	(64) 0,333**	(64) 0,313*	(63) 0,254*	(63) 0,355**

Zusammenfassend entsprechen die hier erfassten mittleren Konzentrationen für PM<sub>10</sub> von 16 µg/m<sup>3</sup> (Land) bis 32 µg/m<sup>3</sup> (Stadt) bzw. für PM<sub>1</sub> 8,5 µg/m<sup>3</sup> (Land) und 16 µg/m<sup>3</sup> (Stadt) den Erwartungen und, soweit vorhanden, Ergebnissen aus der Literatur (Monn et al. 1995, Gomizcek et al. 2004, Putaud et al. 2010). Ebenfalls stimmen die Fraktionsanteile PM<sub>10</sub> zu PM<sub>1</sub> mit etwa 50% überein.

Für das OH<sup>-</sup>-Bildungspotential lassen sich ebenso plausible Unterschiede von ~ 50% zwischen städtisch und ländlich unter Verwendung der abgewandelten Methodik feststellen. Allerdings zeigen sich Masse und OH<sup>-</sup>-Bildungspotential als weitestgehend voneinander unabhängige Messgrößen (schwache Korrelationen), so dass beide Metriken als komplementär anzusehen sind. Die starke Assoziation von OH<sup>-</sup> zu Metallen, wie unter Abschnitt 2.6 in verschiedenen Studien gezeigt wurde, konnte hier ebenfalls bestätigt werden.

#### **4.2.2. PM<sub>10</sub> INDUZIERTES OH<sup>-</sup>-BILDUNGSPOTENTIAL IN ABHÄNGIGKEIT VON DER LUFTMASSENHERKUNFT**

Für Feinstaub ist eine Quellenanalyse z. B. unter Anwendung einer Positiven Matrix Faktorisierung (PMF) ein weit verbreitetes Vorgehen, um für Standorte Quellgruppen zu ermitteln und so Aussagen zu überregional bzw. lokal beeinflussten Immissionen zu erhalten. Prinzipiell sollte dies auch für das ROS-Bildungspotential - als eine Metrik basierend auf der komplexen Mischung von PM - gelten und wurde im Rahmen dieser Studie untersucht. Zur Identifizierung der Aerosolquellregion wurde die PMF in Verbindung mit einem Langrange'schen Aerosolausbreitungsmodell, in diesem Fall über Rückwärtstrajektorien, genutzt. Die Anwendung von Trajektorien zur Quellenidentifikation ist ebenfalls seit mehreren Jahren etabliert (Stohl 1998). Sie ermöglicht die Rückverfolgung der Luftbahnen bzw. der Luftmassen aus verschiedenen Quellregionen unter Berücksichtigung sowohl der direkten Quell- als auch Wegstreckenemissionen, der Transportzeit und -strecke sowie meteorologischer Parameter. Neben der Verwendung dieses modellbasierten Ansatzes wurde auch geprüft, ob nicht die allgemeine Großwetterlage bereits gewinnbringende Informationen über die Luftmassenherkunft und deren Assoziation zu einem möglichen ROS-Bildungspotential liefern kann. Die Großwetterlage beschreibt die großräumige atmosphärische Situation, die mindestens über drei Tage hinweg stabil ist (Werner & Gerstengarbe 2010). Während dieser Situation werden die Luftmassen entsprechend der Lage der Hochdruckgebiete transportiert und ermöglichen eine Einschätzung der Luftmassenherkunft. Ausgehend von der Großwetterlage, wurden drei

Unterklassifikationen angewandt: Die Zirkulationsform (zonal, gemischt und meridional), der Großwettertyp (GWT) nach Hess & Brezowsky (1952) sowie die Unterscheidung zwischen maritimen und kontinental geprägten Luftmassen nach Scherhag (1948). Durch diese drei Klassifikationen werden die Strömungsverhältnisse durch die Position der Hochdruckgebiete über Europa wiedergegeben und lassen - ähnlich wie die Rückwärtstrajektorien - Rückschlüsse auf die Luftmassenherkunft zu.

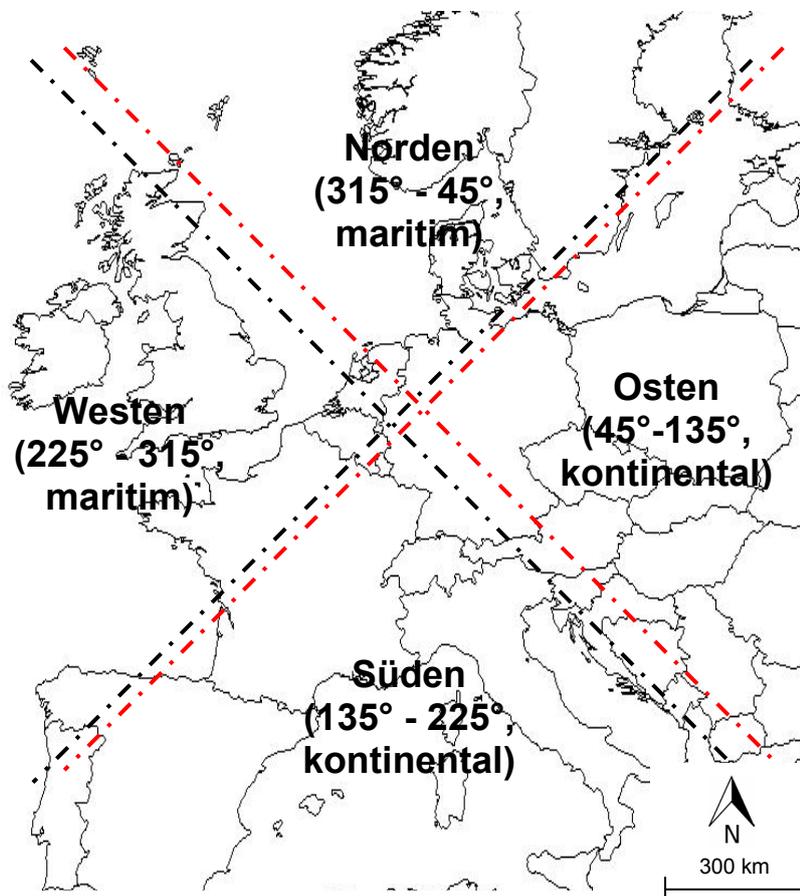
Durch die Kombination dieser grundlegenden (zwei) meteorologischen Ansätze zur Beschreibung von Luftmassendynamik sind Rückschlüsse auf die Quellen und Luftmassen erfasst worden. Die Anwendung erfolgte getrennt für die Stationen am PM10-Datensatz, wodurch sich im Vergleich zur vorher gezeigten Auswertung eine leicht veränderte,  $n = 76$  (Eifel) und  $n = 75$  (Styrum), Datenbasis ergibt (Tabelle A 8 & Tabelle A 9). Dies liegt in fehlenden PM1-Filtern begründet, von denen Zwecks Datensatzhomogenität in Abschnitt 4.2.2 die PM10-Pendants ausgeschlossen wurden. Um einen maximalen Datensatz zu erhalten, wurden für diese Untersuchungen die PM10 Daten wieder inkludiert. Vor der statistischen Analyse wurde stets auf Normalverteilung (Kolmogorov-Smirnov), Varianz- (Levene Test) und Anzahlhomogenität (deskriptive Statistik) getestet und in Abhängigkeit davon der zu verwendende Test (parametrisch / nicht parametrisch) nach Bühl & Zöfel (2005) bzw. Janssen & Laatz (2007) ausgewählt.

#### 4.2.2.1 MATERIAL UND METHODIK

Für beide Standorte wurden die Bahnen der Trajektorien nach den Haupthimmelsrichtungen in vier Sektoren - Westen (Luftmassen von  $225^\circ$  bis  $315^\circ$ , maritim), Osten (kontinentale Luftmassen von  $45^\circ$  bis  $135^\circ$ , kontinental), Norden ( $315^\circ$  bis  $45^\circ$  - Mischung, maritim geprägt) und Süden ( $225^\circ$  bis  $135^\circ$  - Mischung, kontinental geprägt) - aufgeteilt (Abbildung 21). Aufgrund der Herkunft und dem dabei überflogenen Untergrund (z. B. Land- oder Wassermasse) ergeben sich verschiedene Charakteristika der Luftmassen in Bezug auf die zu vermutenden Ergebnisse. Für die Berechnung der Trajektorien wurden das Model HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) und die meteorologischen Daten der NOAA-NCEP (National Weather Service der National Centres for Environmental Prediction National Oceanic and Atmospheric Administration) verwendet. Mittels dieser Daten und Software wurden 72 h Rückwärtstrajektorien für Ankunftszeiten am jeweiligen Probenahmetag um 0 h, 6 h, 12 h und 18 h berechnet

(Zeng und Hopke 1994). In Anlehnung an die vorliegende Literatur (Gao et al. 1993, Fan et al. 1994, Hafner und Hites 2003, Tsai et al. 2004, Begum et al. 2005, Heo et al. 2009) betrug die Starthöhe der Trajektorien 500 m über Grund. Für die Durchführung wurde den Hilfestellungen und Anwendungen des Anbieters (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>) sowie der zuvor erwähnten existierenden Literatur gefolgt.

Die Unterscheidung der Luftmassenherkünfte mittels Großwetterlage sowie die weiteren drei Unterklassifikationen, Zirkulationsform (zonal, gemischt und meridional) (Tabelle 12), Großwettertyp (GWT) nach Hess & Brezowsky (1952) sowie die Unterscheidung zwischen maritim und kontinental geprägter Luftmassen nach Scherhag (1948) (Tabelle 13) erfolgten anhand von Werner & Gerstengarbe (2010).



**Abbildung 21** Übersichtskarte von Europa und der durchgeführten Sektoraufteilung bezogen auf die beiden Stationen Eifel = schwarz und Styrum = rot; Kreuzungspunkt orientierende Lage der Probenahmestellen.

Aufgrund der relativ nah beieinander liegenden Positionen der beiden Stationen sind für die Luftmassenherkunft - unabhängig der verwendeten Methodik - nur marginale Unterschiede zu erwarten.

**Tabelle 12** Übersicht über die vorherrschenden Hauptzirkulationsformen an den analysierten Probenahmetagen im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009 (Werner & Gerstengarbe 2010).

	Klassifikationstyp	Herkunftsrichtung	Anzahl (n = 76), Eifel	Anzahl (n = 75), Styrum
<b>Hauptzirkulationsform</b>	meridional	Norden oder Süden	43	37
	gemischt	Wechselnd	21	27
	zonal	Westen oder Osten	12	11

**Tabelle 13** Übersicht über die vorherrschenden Großwettertypen an den Probenahmetagen im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009 nach Hess & Brezowsky (1952) sowie der Luftmassenherkunft nach Scherhag (1948) (Werner & Gerstengarbe 2010).

	Klassifikations- typ	Luftmassenherkunft nach Scherhag (1948)	Luftmassenherkunft nach Geographischer Lage	Route nach Europa	Anzahl (n), Eifel	Anzahl (n), Styrum
<b>Groß- wettertyp</b>	Nord	mP <sub>A</sub> ,mP	Arktis	Nordsee / Grönlandsee	10	10
	Südwest	mT,mT <sub>p</sub>	Azoren / Nordatlantik	Westeuropa / Britisch Inseln	3	4
	Osten	kP, kP <sub>T</sub>	Sowjetunion / Arktis	Südosteuropa	12	12
	Hoch über Mitteleuropa	Diverse / übergehend in kT <sub>p</sub>	Arktis	Südosteuropa	16	16
	Übergang	diverse	n. d.	n. d.	3	3
	Nordost	kP <sub>A</sub> ,kP	Norden-Sibirien / Sowjetunion	Osteuropa	6	6
	Südost	kT, kP <sub>T</sub>	Mittlerer Osten	Südosteuropa	5	4
	Westen	mT <sub>p</sub> , mP <sub>T</sub>	Norden-Atlantik / Arktis	Britische Inseln / Azoren	12	11
	Süden	mT,mT <sub>s</sub>	Azoren / Afrika	Westeuropa / Mittelmeer	5	5
	Nordwest	mP, mT <sub>p</sub>	Arktis / Norden-Atlantik	Grönlandsee / Britische Inseln	4	4

k - kontinental; m - maritim; P - polar; T - tropisch; A - Arktisch; S - Sahara; n. d. - nicht definiert

#### 4.2.2.2 PM10 QUELLENZUORDNUNG

Um die gemessenen Konzentrationen einer möglichen Quelle zuordnen zu können wurde eine Datenreduktion und Gruppierungen über indikative Elemente unter Verwendung der etablierten Positiven Matrix Faktorisierung (EPA PMF 3.0) durchgeführt (Paatero & Tapper 1994, Paatero 1999, Viana et al. 2008). Hierzu wurden sämtliche Daten Blindwert korrigiert und Proben unterhalb der Nachweisgrenze auf  $0,00001 \mu\text{g}/\text{m}^3$  herabgesetzt. Fehlende Werte wurden durch den Parameter-Mittelwert ersetzt. Eine PMF-spezifische Fehlerabschätzung sowie Durchführung wurde in Anlehnung an das EPA PMF 3.0 Benutzerhandbuch (Norris & Vedantham 2007) durchgeführt und eine analytische Unsicherheit je nach Element von bis zu 30%, für OH- 20% angenommen. Die Werte unterhalb der NWG wurden nach Polissar et al. (1998) mit einer Unsicherheit von  $5/6 \cdot \text{NWG}$  versehen. Des Weiteren wurden alle Daten mit einem Signal-Rausch-Verhältnis zwischen 0,2 und 2 zu schwachen Variablen deklariert, um deren Einfluss auf das Gesamtmodell zu verringern. Zusätzlich zu den chemischen Spezies wurde die gemessene PM -Masse als Gesamtvariable deklariert und in das Modell mit aufgenommen. Der Einfluss auf das Modell wurde dabei durch die Erhöhung der Unsicherheit auf den Faktor vier verringert. Diese Durchführung der PMF basiert auf den im Benutzerhandbuch gegebenen Hinweisen sowie vorhandener Literatur und ist im Detail bei Beuck et al. (2010) beschrieben.

#### **4.2.3. ERGEBNISSE FÜR DIE STATION EIFEL**

##### 4.2.3.1 MASSE, CHEMISCHE VERBINDUNGEN UND OH-BILDUNGSPOTENTIAL IN ABHÄNGIGKEIT VON DER LUFTMASSENHERKUNFT NACH DEM TRAJEKTORIENMODELL

Für die verwendeten Probenahmetage im Zeitraum 05.04.2008 - 21.03.2009 ergab sich nach Auswertung der Trajektorien eine Herkunft der Luftmassen von 30% aus dem Westen und 34% aus dem Osten. Die übrigen zwei Sektoren zeigten erwartungsgemäß signifikant geringere Anteile mit 12% aus dem Norden und 8% aus dem Süden. Insgesamt 16% der Trajektorien konnten nicht eindeutig zugeordnet werden und wurden deshalb nicht weiter berücksichtigt (Tabelle 14).

**Tabelle 14** Übersicht über die PM10- und OH-Konzentrationen (arithmetischer Mittelwert = MW) in Abhängigkeit von der Luftmassenherkunft nach dem Trajektorienmodell für die Probenahmetage des Standorts Eifel im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009.

	Trajektorien			PM ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		OH ( $\text{AU}/\text{m}^3$ )	
	n	Anzahl der Tage	(%)	MW	$\sigma$	MW	$\sigma$
<b>Norden</b>	36	9	12	16,7	5,3	19,7	7,3
<b>Osten</b>	92	23	30	<b>19,5</b>	5,4	<b>25,0</b>	6,7
<b>Süden</b>	24	6	8	16,1	1,6	19,3	5,7
<b>Westen</b>	104	26	34	14,4	7,7	16,9	7,2
<b>Undefiniert</b>	48	12	16	17,9	4,9	18,5	5,4
<b>Summe</b>	304	76	100	-	-	-	-

**Fett** = höchster Wert; *Kursiv* = zweithöchster Wert

Sowohl die PM10-Masse als auch die OH-Konzentrationen zeigen die höchsten Werte an den Tagen mit Luftmassenherkunft aus dem östlichen Sektor. Die niedrigsten Konzentrationen wurden bei Herkunft der Luftmasse aus dem Westen erfasst (Tabelle 14). Dabei erweist sich - mittels Kruskal & Wallis und Mann-Whitney-U-Test - der Osten zu den übrigen Sektoren als signifikant unterschiedlich auf dem Signifikanzniveau von  $p < 0,05$ . Für die elementare Zusammensetzung von PM10 sind ebenfalls sektorenbedingte Variationen zu erkennen (Tabelle 15). Signifikante Unterschiede wurden für EC, OM,  $\text{Cl}^-$ , Sulfat,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{As}_2\text{O}_3$  mittels Mann-Whitney-U-Test ( $p < 0,05$ ) festgestellt. Dabei weisen  $\text{Na}^+$  und  $\text{Mg}^{2+}$  den höchsten Beitrag aus den maritim geprägten Sektoren Westen und Norden auf, während OM und EC mit den kontinental beeinflussten Sektoren aus dem Süden und Osten assoziiert sind. Gleiches gilt für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{As}_2\text{O}_3$  (Tabelle 15).

**Tabelle 15** Mittels Trajektorien erfasste, sektorenabhängige mittlere Konzentrationen der erfassten Analyseparameter für die Probenahmetage des Standorts Eifel im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009 über den Nachweisgrenzen in ng/m<sup>3</sup>, AU/m<sup>3</sup> für OH<sup>·</sup>.

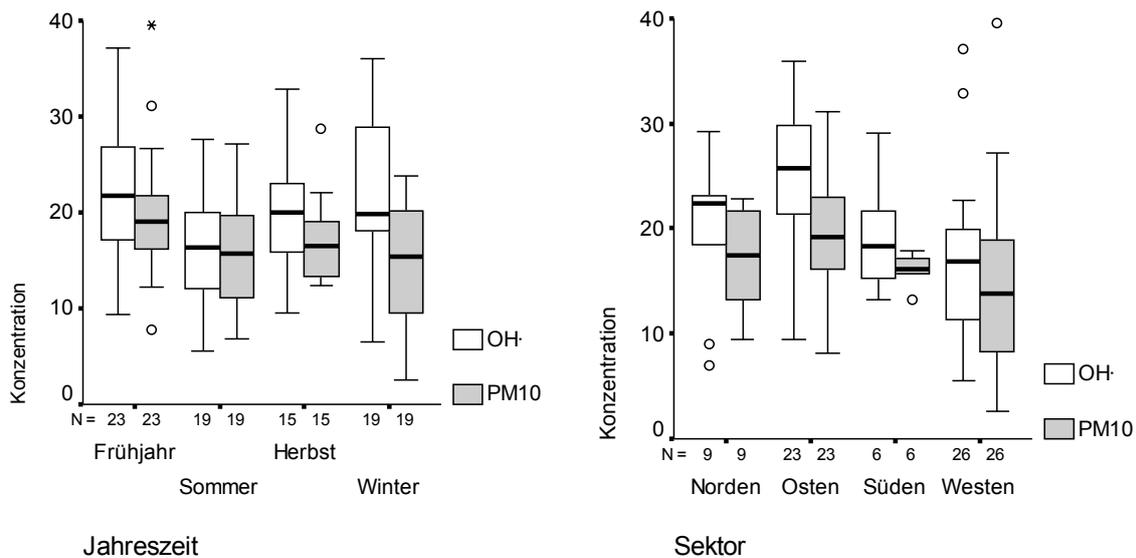
	Norden	$\sigma$	n	Osten	$\sigma$	n	Süden	$\sigma$	n	Westen	$\sigma$	n
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	307	241	7	<b>345</b>	232	22	258	103	6	152	104	25
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	0,90	7	<b>1,4</b>	1,0	23	0,81	0,41	4	0,6	0,2	21
CaCO <sub>3</sub>	149	123	9	<b>163</b>	136	23	114	77	6	126	102	26
Ca <sup>2+</sup>	87	61	4	<b>173</b>	118	16	125	62	6	98	88	19
CdO	0,40	0,22	6	<b>0,46</b>	0,25	22	0,39	0,08	5	<b>0,46</b>	0,21	16
Cl <sup>-</sup>	83	66	5	42	15	3	26	-	1	<b>330</b>	498	13
Cr <sub>2</sub> O	5,4	6,3	9	5,4	5,0	22	5,2	3,3	6	<b>6,3</b>	4,8	26
CuO	<b>5,1</b>	2,7	8	4,4	2,3	23	4,5	2,5	6	3,3	2,4	26
EC	1452	530	9	2096	617	23	<b>2185</b>	340	6	1222	443	26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>258</b>	246	9	244	124	23	229	83	6	219	183	26
K <sup>+</sup>	<b>121</b>	146	9	104	41	23	117	48	6	77	40	26
Mg <sup>2+</sup>	64	31	9	26	17	18	39	44	5	<b>68</b>	54	25
MnO <sub>2</sub>	<b>11</b>	12	9	8,6	5,4	23	8,6	4,8	6	8,0	6,6	24
MoS <sub>2</sub>	5,9	8,8	8	<b>6,2</b>	5,8	20	3,9	2,7	5	5,4	3,9	24
Na <sup>+</sup>	419	234	9	103	103	23	93	37	6	<b>466</b>	432	26
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1378	678	9	<b>1960</b>	860	23	1297	267	6	1405	1325	26
NiO	4,2	3,0	9	3,4	2,6	22	<b>4,9</b>	2,7	6	3,6	2,2	25
Nitrat	<b>2781</b>	1744	9	2300	2524	23	1093	812	6	2628	2861	26
OM	2827	1547	9	4175	1051	23	<b>4585</b>	853	6	2522	1086	26
PbO	9,0	6,5	9	11,8	8,4	23	10	2,3	6	<b>13</b>	11	26
PO <sub>4</sub>	29	-	1	-	-	-	-	-	-	78	31	2
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4,1	1,8	2	<b>4,2</b>	1,7	5	-	-	-	3,3	0,80	2
SiO <sub>2</sub>	587	476	9	<b>911</b>	812	22	565	422	6	370	309	26
SO <sub>4</sub>	2867	1310	9	<b>3658</b>	1434	23	2339	685	6	2566	1507	26
TiO <sub>2</sub>	42	0,29	2	<b>47</b>	11	6	32	-	1	36	5,5	2
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,2	1,0	5	4,8	0,64	6	-	-	-	<b>4,9</b>	0,8	12
ZnO	32	14	9	33	14	23	37	18	6	<b>47</b>	42	25
PM10	16714	5255	9	<b>19503</b>	5384	23	16083	1583	6	14373	7683	26
OH <sup>·</sup>	20	7,3	9	<b>25</b>	6,7	23	19	6	6	17	7,2	26

Fett = höchster Wert; Kursiv = zweithöchster Wert

Auf eine Korrelationsanalyse zwischen den einzelnen Komponenten wird an dieser Stelle verzichtet, da dies im Prinzip über die später erfolgenden PMF-Assoziationen untereinander durch eine gemeinsame Eingruppierung geschieht. Zudem wurden im vorherigen Abschnitt auf einer nahezu identischen Datenbasis die bestehenden Interkomponenten-Korrelationen dargestellt (Tabelle 11). Da der Fokus weiterhin auf den Parametern OH<sup>·</sup> und PM10 liegt, sei deren Korrelation untereinander erwähnt: Mittels beidseitigem t-Test zeigen diese beiden Parameter eine signifikante Korrelation auf dem Signifikanzniveau von  $p < 0,01$  jedoch mit einem schwachen

$r = 0,267$ . Somit sind die beiden Parameter als relativ unabhängig von einander zu werten.

Für PM10 konnten signifikante saisonale Unterschiede zwischen Frühjahr und Winter gezeigt werden. Für die OH-Konzentrationen lagen signifikant niedrigere Werte im Sommer verglichen mit Frühjahr und Winter vor (beidseitiger t-Test mit  $p < 0,01$ ) (Abbildung 22, links). Eine sektorale Unterscheidung zeigte für beide Parameter OH- und PM10 ( $p < 0,01$ ; t-Test) einen signifikanten Unterschied zwischen Ost und West mit höheren Werten für den Osten (Abbildung 22, rechts).

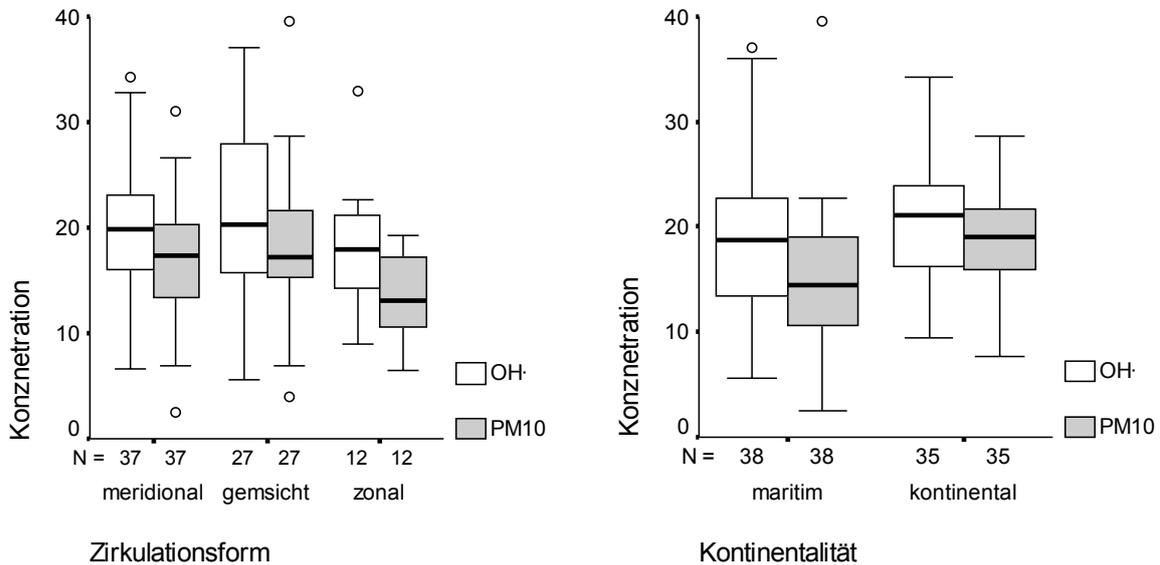


**Abbildung 22** Mittlere saisonale (links) und sektorale (rechts) Variation der OH- ( $\text{AU}/\text{m}^3$ ) und PM10 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) Konzentration für die Probenahmetage des Standorts Eifel im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009; o - Ausreißer (1,5 - 3,0 mittlerer Quartilabstand, MQA); \* - Extremwert ( $> 3,0$  MQA).

#### 4.2.3.2 MASSE, CHEMISCHE VERBINDUNGEN UND OH-BILDUNGSPOTENTIAL IN ABHÄNGIGKEIT VON DER LUFTMASSENHERKUNFT NACH DER GROSßWETTERLAGE

Für eine mögliche Einschätzung der Luftmassenherkunft wurde die Großwetterlage an den Probenahmetagen nach Werner & Gerstengarbe (2010) verwendet. Sowohl Kruskal & Wallis als auch Mann-Whitney-U-Tests ( $p < 0,05$ ) wurden angewandt, um eine mögliche Abhängigkeit der beiden Parameter zu den Großwetterlagen zu untersuchen. Beide zeigten dabei einen schwach signifikanten Unterschied für PM10 zwischen einer gemischten und zonalen Zirkulation (Abbildung 23, links). Aufgrund der relativ hohen Standardabweichung ist jedoch kein wirklicher Trend zu erkennen. Für die Unterscheidung nach der Kontinentalität hingegen lassen sich bei kontinental dominierten Luftmassen signifikante Unterschiede für PM10 und auch andeutungs-

weise aber nicht mehr signifikant für OH $\cdot$  zeigen. Für PM10 wurden geringere Konzentrationen für maritim geprägte Luftmassen erfasst (Abbildung 23, rechts), was mit einer erhöhten Durchmischung und somit Verdünnung vor allem bei Westwind zu erklären ist.



**Abbildung 23** Variation der OH $\cdot$  (AU/m<sup>3</sup>) und PM10 ( $\mu$ g/m<sup>3</sup>) Konzentration in Abhängigkeit von der Zirkulationsform (links) und der Kontinentalität (rechts) für die Probenahmetage des Standorts Eifel im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009; o - Ausreißer (1,5 -3,0 mittlerer Quartilabstand, MQA).

Bei Untersuchung der Inhaltsstoffe in Abhängigkeit von der Kontinentalität konnten keine signifikanten Unterschiede für NO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, K, TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>, CdO, Cr<sub>3</sub>O, NiO, PbO oder V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ermittelt werden (Kruskal & Wallis). In Bezug auf die Zirkulationsform zeigen lediglich SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> und PM10 signifikant unterschiedliche Konzentrationen innerhalb der Klassifizierung mit niedrigen Werten bei gemischter Zirkulationsform. Im Gegensatz dazu zeigen MnO und As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> signifikant niedrigere Konzentrationen während zonaler Zirkulation (Tabelle 16).

**Tabelle 16** In Abhängigkeit der Zirkulationsform ermittelte Konzentrationen (MW) der Analyseparameter über den Nachweisgrenzen in ng/m<sup>3</sup>; AU/m<sup>3</sup> für OH<sup>·</sup> für die Probenahmetage des Standorts Eifel im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009; signifikante Unterschiede sind mit Hochzahlen gekennzeichnet.

	meridional (1)	σ	n	gemischt (2)	σ	n	zonal (3)	σ	n
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	269	196	36	268	237	25	204	93	11
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	0,6	35	1,2	1,0	23	0,48 <sup>1,2</sup>	0,1	8
Ca <sup>2+</sup>	124	93	37	160	137	27	130	97	12
CaCO <sub>3</sub>	95	65	25	147	121	18	118	100	11
CdO	0,39	0,2	30	0,47	0,3	21	0,47	0,2	9
Cl <sup>-</sup>	90	119	11	214	494	9	656	533	3
Cr <sub>2</sub> O	5,3	5,2	36	5,3	4,7	27	5,3	2,8	12
CuO	4,1	2,5	37	3,9	2,3	26	3,9	2,0	12
EC	1666	529	37	1866	783	27	1421	447	12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	231	168	37	231	159	27	259	154	12
K <sup>+</sup>	92	79	37	97	50	27	92	29	12
Mg <sup>2+</sup>	38 <sup>3</sup>	33	33	47	42	24	71 <sup>1</sup>	54	12
MnO <sub>2</sub>	10	7,8	36	8,1	4,5	27	4,3 <sup>1,2</sup>	4,8	10
MoS <sub>2</sub>	6,3	6,1	34	5,7	3,7	21	3,2	3,0	9
Na <sup>+</sup>	181 <sup>3</sup>	223	37	272	340	27	518 <sup>1</sup>	419	12
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1601	827	37	1808	1245	27	1150	955	12
NiO	3,2	2,2	37	3,4	2,5	26	5,0	2,6	11
Nitrat	2719	2246	37	2203	2837	27	1509	859	12
OM	3228	1132	37	3857	1552	27	3082	1352	12
PbO	11	7,5	37	10	8,3	27	15	9,8	12
SiO <sub>2</sub>	539	436	36	725	760	27	454	331	12
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2932	1297	37	3371 <sup>3</sup>	1620	27	2155 <sup>2</sup>	990	12
TiO <sub>2</sub>	45	10	5	44	12	6	40	---	1
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,3	1,3	10	4,7	0,6	12	4,7	1,2	4
ZnO	29	12	36	37	29	27	62	41	12
PM10	16922	5740	37	183893	7280	27	135232	4231	12
OH <sup>·</sup>	20	6,7	37	21	8,6	27	18	6,3	12

<sup>1</sup> Mittelwert unterscheidet sich signifikant von Klasse 1, <sup>2</sup> Mittelwert unterscheidet sich signifikant von Klasse 2, <sup>3</sup> Mittelwert unterscheidet sich signifikant von Klasse 3 auf der Basis von Mann-Whitney-U, p < 0,05.

Eine Unterscheidung der Analysekomponenten in Abhängigkeit vom Großwettertypen wurde ebenfalls durchgeführt. Für die Parameter SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, PM10, EC und OH<sup>·</sup> wurden dabei signifikante Unterschiede festgestellt (Tabelle A 10). Allerdings ist aufgrund der hohen Gruppenanzahl von insgesamt 10 die geringe

statistische Basis zu berücksichtigen, welche eine Bewertung kaum ermöglichen. Entsprechend ist diese Klassifikation nicht weiter verwendet worden.

#### 4.2.3.3 QUELLENIDENTIFIKATION UND QUELLBEITRAG DER UNTERSUCHUNGS-PARAMETER

Eine Quellenzuordnung ist mittels einer Positiven Matrix Faktorisierung (PMF) möglich und wird vielfach in der Aerosolforschung angewandt (Paatero 1997; Polissar et al. 1998; Song et al. 2001; Putaud et al. 2004; Querol et al. 2004; Hopke et al. 2006; Kuhlbusch et al. 2009; Zhou et al. 2009). Dabei handelt es sich im Prinzip um eine multivariate Faktorenanalyse, durch die sich ähnlich verhaltende Parameter gruppiert werden. In dieser Arbeit wurde das von der US-amerikanischen Umweltschutzbehörde EPA (Environmental Protection Agency) für die Analyse von Feinstaub entwickelte Programm EPA PMF 3.0 angewendet. Unter Zugrundelegung des Datensatzes wurden mittels PMF sieben plausible Faktoren anhand von Indikatorleitelementen (Tabelle A 11) identifiziert. Eine Übersicht über die Faktoren und deren wahrscheinliche Quellen und oder Entstehungsprozesse entsprechen dem Faktornamen und sind in Tabelle 17 wiedergegeben. Die Faktoren sind jeweils als Mittelwert dargestellt und stellen eine Mischvariable aus Parametern mit den Einheiten  $\text{ng/m}^3$  und  $\text{AU/m}^3$  dar. Solche hier verwendeten Mischvariablen wurden als Konzentration bezeichnet und sind stetst relativ zueinander zu vergleichen (Einheit = AU).

**Tabelle 17** Übersicht der PMF ermittelten 7-Faktorenlösung sowie deren errechneter Beitrag an der Gesamtpartikelmasse für die Probenahmetage des Standorts Eifel im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009.

Faktorennummer	Faktorname	Konzentration*	Beitrag an der Gesamtmenge %
1	Industrie/Verhüttung	866	3
2	Mineralstaub	3417	11
3	Maritimes Aerosol	1512	5
4	Sekundär Aerosol	7737	26
5	Verkehr/Straßenresuspension	4725	16
6	Verbrennung fossiler Brennstoffe	6766	23
7	Sekundäres Nitrat	4687	16

\* Konzentration = Mischvariable in AU

Für diese 7-Faktorenlösung konnte die vorhergesagte PM10-Masse ausreichend mittels gemessener PM10-Masse reproduziert und die Variation der PM-Masse

erklärt werden (Steigung: 0,992; Offset: -169,  $R^2 = 0,918$ ). Eine Korrelation der modellierten Faktoren ist mit einem Regressionskoeffizienten untereinander von  $< 0,2$  ausgeschlossen. Somit ist davon auszugehen, dass die Faktoren weitestgehend unabhängig voneinander sind. Der Fpeak-Wert wurde bei der Durchführung auf Null gehalten. Dabei zeigten die Ergebnisse eine Übereinstimmung zwischen  $Q(\text{true})$  und  $Q(\text{robust})$  sowie eine Normalverteilung für die skalierten Residuen. Damit sind die Anforderungen der Modellierungsplausibilität nach Norris & Vedantham (2007) gegeben. Die Durchführung ergab, dass sämtliche Faktoren, mit Ausnahme von Faktor 1, mehr als eine Variable mit hohen Konzentrationen aufweisen und als allgemeine Faktoren bezeichnet werden können (Tabelle 18).

Für die Auswertung wurden die Faktoren in Bezug auf bestehende Studien zur Quellenzuordnung klassifiziert (Koistinen 2002, Schwela et al. 2002, Bruinen de Bruin et al. 2006, Viana et al. 2008). Dies geschieht anhand von klassischen Indikatorelementen, von denen eine Quellzuordnung bekannt ist, wie Kohlenstoffe, welche als Verbrennungsemissionen aus Industrie oder dem Verkehr definiert sind (Tabelle A 11). Anhand von PbO (höchster Betrag), CdO und ZnO (beide zweithöchsten Beträge) ergibt sich somit in dieser Studie der Faktor 1 als Industriefaktor. Der zweite Faktor ist durch Mineralstaub geprägt, mit eindeutigen Assoziationen von Erdkrustenelementen wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Als Maritimer Aerosolfaktor oder auch Seesalzfaktor ergab sich der Faktor 3 mit höchsten Konzentrationsbeiträgen für  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Na}^+$ . Demgegenüber werden die weiteren Salze  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  in Faktor 4, dem Sekundären Aerosolfaktor beigemessen. Diesem Faktor sind allerdings auch  $\text{MnO}_2$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  zugeordnet, wobei diese eigentlich der Ölverbrennung und Petrochemie zugeordnet werden und somit nicht in den sekundären Aerosolfaktor eingeordnet werden können (s. Tabelle A 11). Allerdings war es nicht möglich diesen Faktor weiter aufzutrennen ohne eine Plausibilitätsminderung der weiteren Faktoren herbeizuführen. Als klassische Elemente für den Verkehrsfaktor (Faktor 5) wurde der Verbund aus ZnO, CuO,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und NiO herangezogen, der zudem stark zu EC, OM,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{K}^+$  - Elementen aus der Verbrennung durch Verkehr oder aber Straßenstaubaufwirbelung - beeinflusst wird. Marker für fossile Brennstoffe / industriellen Verbrennungsprozessen (Faktor 6) wurden stark mit  $\text{K}^+$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , CdO, EC, OM und OH $\cdot$  korreliert. Schließlich wurde ein zweiter sekundär Faktor dominiert von Nitrat (Faktor 7) und  $\text{NH}_4^+$  identifiziert (Tabelle 18).

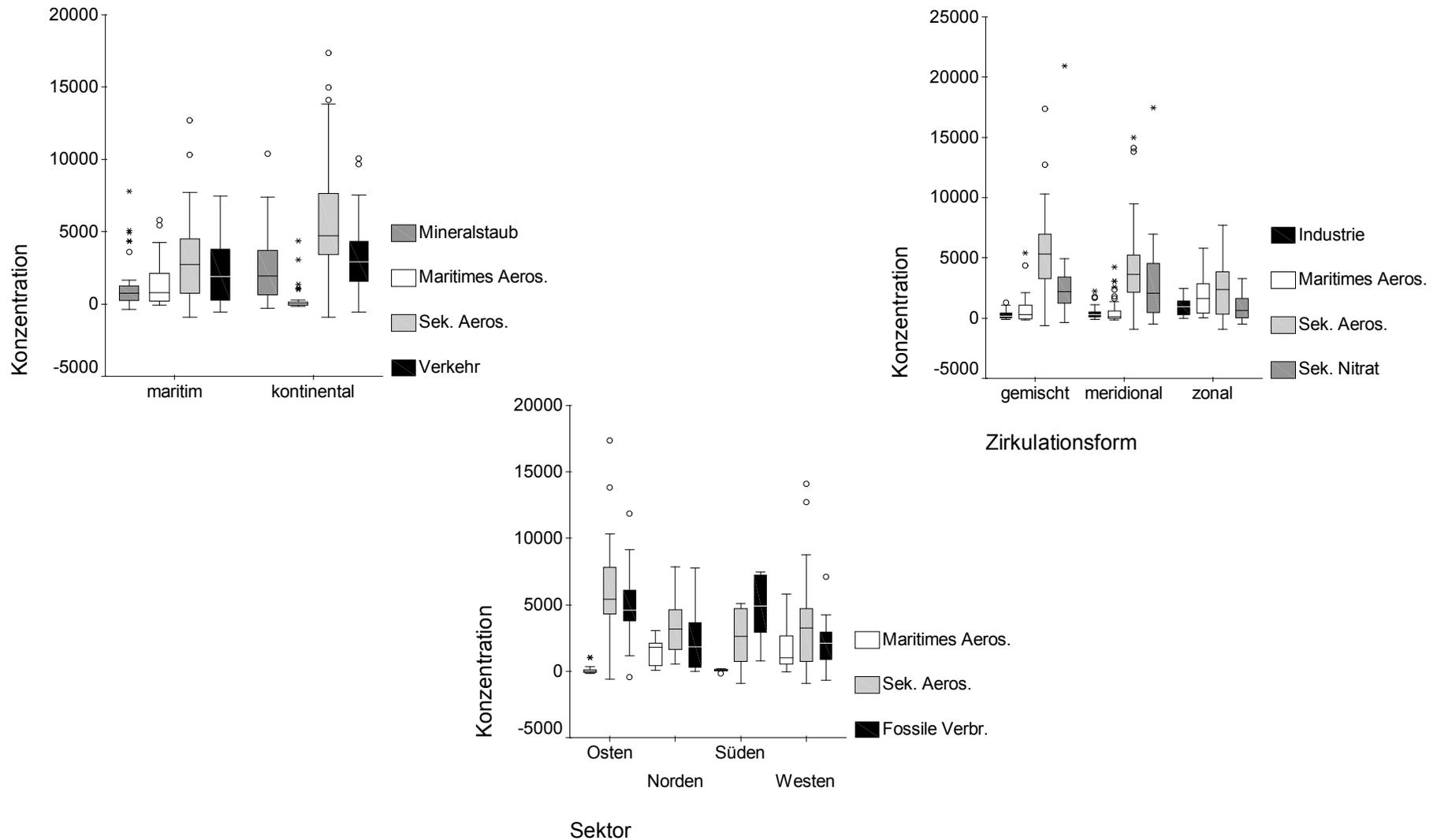
Die so erhaltenen Faktoren (ausgedrückt als Konzentration) wurden anschließend mittels Kruskal & Wallis-Test auf mögliche Unterschiede hinsichtlich der Luftmassenherkunft getestet. Dabei zeigten sich für den Maritimen Aerosolfaktor (Maritimes Aeros.), den Sekundären Aerosolfaktor (Sek. Aeros.) und den Faktor für Verbrennung fossiler Brennstoffe (Fossile Verbr.) signifikante Unterschiede bei der Anwendung des Trajektorienmodells mit höherem Beitrag aus dem Ostsektor für die beiden letztgenannten Faktoren. Ein signifikant geringerer Beitrag wurde für den Maritimen Aerosolfaktor (Maritimes Aeros.) für Luftmassen aus dem Osten detektiert (Abbildung 24). Korreliert man die Faktorbeiträge zu OH<sup>-</sup> (Spearman-Rho), findet sich eine signifikante Korrelation ( $p < 0,01$ ) zu dem Faktor fossile Verbrennung ( $r = 0,251$ ) wieder. Zudem zeigt sich eine negative Korrelation von  $r = -0,215$  zum Faktor Maritimes Aerosol.

Bei der Klassifizierung nach der Zirkulation wurden signifikante Unterschiede für den Industriefaktor (Industrie), den Maritimen Aerosolfaktor (Maritimes Aeros.) und die beiden Sekundären Aerosolfaktoren (Sek. Aeros.) deutlich (Abbildung 24). Bei einer Klassifizierung nach der Kontinentalität wiederum wurden signifikante Unterschiede für die Faktoren Mineralstaub, Maritimes Aerosol (Maritimes Aeros.), Sekundäres Aerosol (Sek. Aeros.) und den Verkehrsfaktor (Verkehr) festgestellt (Abbildung 24).

**Tabelle 18** Zusammensetzung der mittels PMF erstellten Faktorprofile für die Probenahmetage des Standorts Eifel im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009 Standort Eifel.

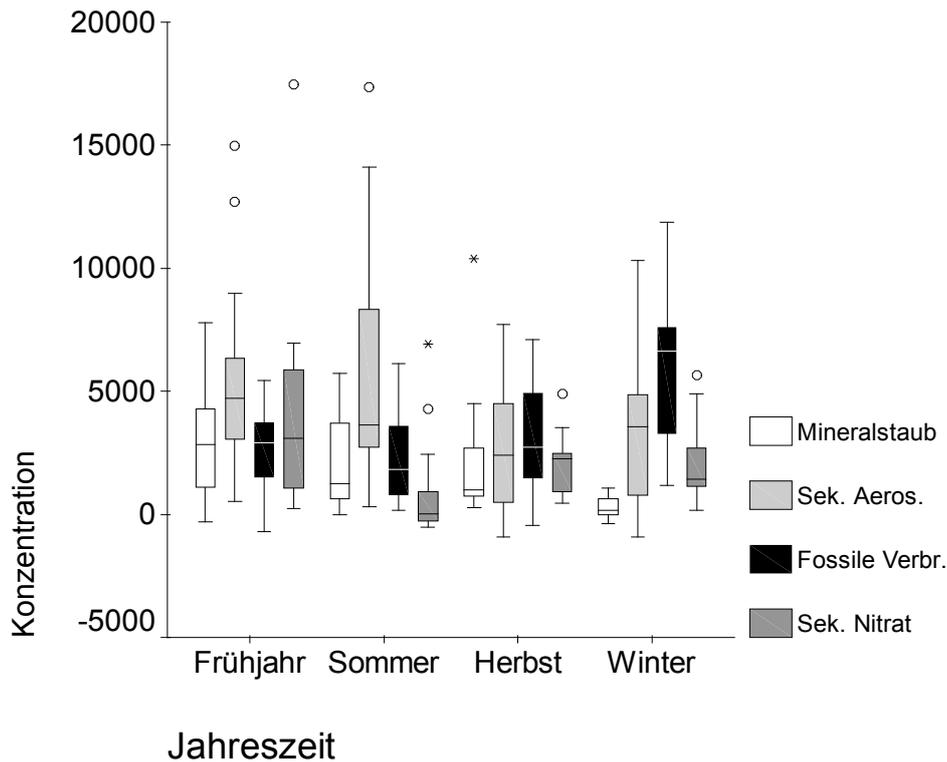
	Faktorbeitrag als Konzentrationen der Parameter in ng/m <sup>3</sup> ; OH <sup>-</sup> = AU/m <sup>3</sup>							Faktorbeitrag der Parameter in % vom Faktor						
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
PbO	<b>6,55</b>	0,026	0,091	2,35	-	2,29	0,038	<b>57,8</b>	0,23	0,80	20,7	-	20,2	0,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	<b>129</b>	-	6,37	28,6	<i>54,0</i>	-	-	<b>59,2</b>	-	2,92	13,1	24,8	-
Ca <sup>2+</sup>	6,08	<b>82,3</b>	13,5	19,4	-	-	6,04	4,78	<b>64,6</b>	10,6	15,2	-	-	4,75
SiO <sub>2</sub>	-	<b>440</b>	-	-	14,8	<i>82,0</i>	-	-	<b>82,0</b>	-	-	2,76	15,3	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,8	<b>91,3</b>	5,52	33,2	36,9	-	11,6	15,1	<b>43,4</b>	2,62	15,8	17,5	-	5,51
Cl <sup>-</sup>	-	-	<b>9,81</b>	-	-	1,72	0,891	-	-	<b>79,0</b>	-	-	13,8	7,17
Na <sup>+</sup>	6,32	7,96	<b>208</b>	2,22	12,7	31,0	1,66	2,34	2,95	<b>77,1</b>	0,82	4,69	11,5	0,62
Mg <sup>2+</sup>	1,34	8,21	<b>24,0</b>	4,14	1,16	-	-	3,45	21,2	<b>61,8</b>	10,7	2,99	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,04	119	111	<b>1676</b>	544	430	-	0,04	4,12	3,84	<b>58,2</b>	18,9	14,9	-
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-	-	-	<b>780</b>	256	140	<i>341</i>	-	-	-	<b>51,4</b>	16,9	9,24	22,5
MnO <sub>2</sub>	-	0,583	0,509	<b>2,57</b>	-	0,820	<i>0,991</i>	-	10,7	9,30	<b>47,0</b>	-	15,0	18,1
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	<i>0,260</i>	<b>1,07</b>	0,052	-	0,083	-	-	17,8	<b>72,9</b>	3,58	-	5,67
PM10	496	1877	828	<b>4556</b>	2692	3433	2554	3,02	11,4	5,04	<b>27,7</b>	16,4	20,9	15,5
CuO	0,520	<i>1,21</i>	0,028	-	<b>1,67</b>	0,032	0,419	13,4	31,1	0,71	-	<b>43,2</b>	0,81	10,8
CaCO <sub>3</sub>	6,20	19,0	-	0,333	<b>27,1</b>	19,7	-	8,57	26,2	-	0,46	<b>37,5</b>	27,3	-
ZnO	8,72	2,48	2,42	3,25	<b>9,43</b>	5,14	-	27,7	7,90	7,70	10,3	<b>30,0</b>	16,4	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,718	<i>0,908</i>	0,265	0,001	<b>1,16</b>		0,504	20,2	25,6	7,45	0,03	<b>32,5</b>	-	14,2
NiO	0,124	0,275	0,352	0,639	<b>1,07</b>	0,115	-	4,82	10,7	13,7	24,8	<b>41,6</b>	4,48	-
EC	48,88	131	0,621	311	391	<b>762</b>	-	2,97	7,98	0,04	18,9	23,8	<b>46,3</b>	-
OM	122	505	53,2	242	687	<b>1656</b>	-	3,73	15,5	1,63	7,42	21,1	<b>50,7</b>	-
K <sup>+</sup>	11,8	-	5,00	-	18,0	<b>45,0</b>	4,72	14,0	-	5,91	-	21,3	<b>53,2</b>	5,58
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,027	0,023	-	<i>0,130</i>	0,038	<b>0,292</b>	0,114	4,39	3,68	-	20,9	6,16	<b>46,7</b>	18,2
CdO	<i>0,126</i>	-	-	0,045	0,010	<b>0,128</b>	-	40,6	0,11	-	14,7	3,11	<b>41,5</b>	-
OH <sup>-</sup>	0,908	3,05	0,697	1,61	3,05	<b>6,31</b>	2,06	5,14	17,3	3,95	9,10	17,3	<b>35,7</b>	11,7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	116	-	248	94,6	-	101	<b>1765</b>	5,03	-	10,7	4,06	-	4,38	<b>75,8</b>
MoS <sub>2</sub>	0,437	0,709	0,382	<i>0,728</i>	0,410	0,538	<b>0,814</b>	10,9	17,7	9,52	18,1	10,2	13,4	<b>20,3</b>

Fett = höchster Wert; Kursiv = zweithöchster Wert bilden zusammen die Indikatoren für die Faktorzugehörigkeit



**Abbildung 24** Faktoren mit signifikanten Unterschieden in der Konzentration (= Mischvariable in AU) in Abhängigkeit von der Luftmassenklassifizierung nach Kontinentalität (links oben), Trajektorien (mittig unten) und Zirkulation (rechts oben) für die Probenahmetage des Standorts Eifel im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009; o - Ausreißer (1,5 - 3,0 mittlerer Quartilabstand, MQA); \* - Extremwert (> 3 MQA).

Des Weiteren wurde eine mögliche Saisonalität der Faktoren erfasst. Dabei zeigten sich deutliche saisonale Unterschiede ( $p < 0,05$ , Kruskal Wallis und Whitney-Mann-U-Test) für die Faktoren 2, 5, 6 und 7. Für den Faktor Mineralstaub wurden niedrigere Werte in den Wintermonaten - verglichen zum Frühjahr und Sommer – festgestellt. Der sekundäre Nitratfaktor wies die niedrigsten Werte für die Sommermonate auf, während für die Verbrennung fossiler Brennstoffe die höchsten Werte in der Winterzeit detektiert wurden (Abbildung 25).



**Abbildung 25** Faktoren mit signifikanten jahreszeitlichen Unterschieden in der Konzentration (= Mischvariable in AU) für die Probenahmetage des Standorts Eifel im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009; o - Ausreißer (1,5 - 3,0 mittlerer Quartilabstand, MQA); \* - Extremwert ( $> 3$  MQA).

#### 4.2.3.4 DISKUSSION UND FAZIT

Aufgrund der Tatsache möglicher gesundheitsschädigender Auswirkungen von Partikeln aber einer noch nicht eindeutigen Identifizierung der auslösenden Faktoren oder Inhaltsstoffe erhöht sich die Bedeutung des ROS-Bildungspotentials als eine mögliche zusätzliche Bewertungsmetrik. Daraus ergibt sich analog zu der Masse auch die Bedeutung der Quellenidentifikation für das ROS-Bildungspotential. Eine solche wurde in dieser Studie erstmals mit auf Quarzfaserfiltern gesammelten Proben durchgeführt. Dabei sind plausible Ergebnisse erfasst worden. Diese ergeben eine Variation sowohl der PM10, der Inhaltsstoffe als auch der OH $\cdot$  in Abhängigkeit der

chemischen Zusammensetzung, wie gezeigt an den Daten in Abschnitt 4.2.2 und der Luftmassenherkunft.

Für PM<sub>2.5</sub> induziertes OH $\cdot$  konnten Studien von Künzli et al. (2006), Nawrot et al. (2009) und Orru et al. (2010) eine solche Variation ebenfalls zeigen. Ein direkter Vergleich des OH-Bildungspotentials zu diesen Studien jedoch ist nur bedingt möglich, da eine unterschiedliche PM-Größenfraktion verwendet wurde. Zudem erfassten Nawrot et al. (2009) und Künzli et al. (2006) die räumliche Variation über eine Vielzahl von verschiedenen Sammellokalitäten, jedoch nicht über die Herkunft der Luftmassen. Lediglich Orru et al. (2010) verwendeten ebenfalls erstmals Rückwärtstrajektorien zur möglichen Quellidentifizierung des OH-Bildungspotentials in Tartu, Estland. Somit bietet diese Studie aktuell die beste Vergleichsmöglichkeit.

Wie in der vorliegenden Studie für PM<sub>10</sub> zeigte sich für PM<sub>2.5</sub> ein höheres ROS-Bildungspotential bei östlichen Luftmassen. Als bedeutendste Quelle ergab sich der fossile Verbrennungsfaktor, dominiert von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Übergangsmetallen. Wie Kok et al. (2005) und Ntziachristos et al. (2007) ermittelten, sind dabei neben den Übergangsmetallen auch die PAK eine mögliche Erklärung für die erhöhte ROS-Bildungsfähigkeit. Eine Assoziation zwischen erhöhten OH-Werten und einer Luftmassenherkunft aus dem Osten sowie dem Faktor Fossile Verbrennung wurde auch in dieser Studie bei Anwendung des Trajektorienmodells festgestellt. Die Faktorenanalyse ergab die höchsten OH-Beiträge durch den Faktor Industrie und Verbrennung fossiler Brennstoffe. In der vorliegenden Arbeit könnten die aus dem Osten kommenden Luftmassen auf Verbrennungsprozesse und Verkehrsemissionen aus dem Rhein-Ruhr-Gebiet, der größten und dichtesten deutschen Agglomeration mit hohem Industrieanteil und Verkehrsaufkommen, zumindest teilweise zurückzuführen sein. Ein zusätzlicher und deutlicher Beitrag ist durch die osteuropäischen Länder über Holz- und/oder Kohlefeuerung, wie bereits durch Orru et al. (2010) gezeigt, denkbar. Der angedeutete saisonale Trend hin zu höheren ROS-Werten im Winter bekräftigt diese Annahme.

Unter Anwendung der Luftmassenherkunft über die Großwetterlage jedoch wurde eine solche Assoziation zum Faktor der fossilen Verbrennung nicht bestätigt. Lediglich der Maritime Aerosolfaktor und der Sekundäre Aerosolfaktor wurden bei allen drei Klassifikationen (Zirkulation, Kontinentalität und Trajektorienmodell, Großwettertyp hier ausgenommen) als konsistent unterschiedlich herausgestellt. Hierbei lassen sich die hohen Beiträge des Maritimen Aerosolfaktors bei westlicher

Luftmassenherkunft über die relative räumliche Nähe zu der Küste, einhergehend mit vorherrschender Westwindströmung, erklären. Für die Masse ist dies bereits bekannt: So zeigen kontinentale Luftmassen höhere Anteile an mineralischen Stäuben sowie insgesamt höhere PM-Konzentrationen aufgrund einer weniger turbulenten atmosphärischen Situation. Im Gegensatz hierzu sind westliche Luftmassen stark turbulent, somit stärker verdünnt und zeigen vergleichsweise niedrigere PM-Werte. Somit könnten sich die hohen und niedrigeren PM-Werte gegenseitig aufheben. Für das ROS-Bildungspotential ist Ähnliches anzunehmen, da westliche Luftmassen auch weniger ROS induzierende Inhaltsstoffe im Vergleich zu denen aus dem Osten oder kontinental enthalten. Die Klassifizierung nach der Kontinentalität deutete diese anzunehmenden höheren OH<sup>-</sup>-Werte für kontinentale Luftmassen im Vergleich zu den maritimen ebenfalls an, allerdings waren die Unterschiede nicht signifikant. Bei Anwendung der Zirkulation als Klassifizierung wurde keine Identifizierung des Ostsektors als mögliche OH<sup>-</sup>-Bildungsquelle festgestellt. Der Grund könnte durch eine unzureichende Auflösung der Klassifikation verursacht worden sein. So sind für die Zirkulationsklassifizierung östliche und westliche Luftmassen zusammen als zonale Strömung gruppiert. Genau diese beiden Luftmassen jedoch sind für unseren Standort die vermutlich hinsichtlich ihrer potentiellen ROS-Bildungsfähigkeit aufgrund der geographischen Lage und des anthropogenen Einflusses die unterschiedlichsten. Die am stärksten detaillierte Klassifizierung nach dem Großwettertyp hingegen bestätigte im Prinzip die Ergebnisse des Trajektorienmodells mit hohem OH<sup>-</sup>-Beitrag bei östlichen Luftmassen. Aufgrund der eingeschränkten Probenanzahl jedoch sind diese Ergebnisse lediglich indikativ zu bewerten und eine Schlussfolgerung mittels dieser Klassifizierungen auf das ROS-Bildungspotential zumindest in dieser Studie erscheint nicht möglich. Ebenfalls konnten keine eindeutigen signifikanten saisonalen Unterschiede für PM oder OH<sup>-</sup> gezeigt werden, was erneut auf die geringe Probenanzahl zurückzuführen sein könnte. Allerdings wird eine Saisonalität von OH<sup>-</sup> mit niedrigeren Werten in den Sommermonaten angedeutet und entspricht den Ergebnissen von Orru et al. (2010) und Nawrot et al. (2009).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die elementare Zusammensetzung und das OH<sup>-</sup>-Bildungspotential an Proben aus dem ländlichen Hintergrund abhängig von der Herkunft der Luftmassen sind. Dabei werden höchste OH<sup>-</sup>-Konzentrationen bei östlichen, kontinentalen Luftmassen vorgefunden unter Berücksichtigung des Trajektorienmodells und der Kontinentalität als Quellenzuordnungsmodell. Ein klarer

Faktor, der bei allen drei Klassifizierungen zu erhöhten OH<sup>-</sup>-Werten führt, wurde nicht eindeutig identifiziert. Lediglich niedrigste Beiträge sind bei Luftmassen aus dem Westen, maritim dominiert festgestellt worden. Unter den getesteten Klassifikationen erscheint im Vergleich zu den Ergebnissen von Orru et al. 2010 das Trajektorienmodell für diesen Standort als am besten geeignet, um eine OH<sup>-</sup>-Quellenzuordnung durchzuführen.

#### 4.2.4. ERGEBNISSE FÜR DIE STATION STYRUM

##### 4.2.4.1 MASSE, CHEMISCHE VERBINDUNGEN UND OH<sup>-</sup>-BILDUNGSPOTENTIAL IN ABHÄNGIGKEIT VON DER LUFTMASSENHERKUNFT NACH DEM TRAJEKTORIENMODELL

Für den Standort Styrum ergaben sich nach Auswertung der Trajektorien erwartungsgemäß - aufgrund der räumlichen Nähe zur ländlichen Hintergrundstation - ähnliche Luftmassenherkünfte wie für die Station Eifel. An den insgesamt 75 ausgewählten Tagen entstammten 33% der Luftmassen dem östlichen und 32% dem westlichen Sektor. Für die beiden übrigen Sektoren wurden signifikant niedrigere Anteile der Luftmassenherkunft von 16% aus dem nördlichen und 5% aus dem südlichen Sektor festgestellt. Für 13% der ermittelten Luftbahnen konnte keine eindeutige Zuweisung zu einem der vier Sektoren erfolgen (Tabelle 19).

**Tabelle 19** Übersicht über die mittleren PM<sub>10</sub> und OH<sup>-</sup>-Konzentrationen in Abhängigkeit von der über Trajektorien berechneten Luftmassenherkunft für die Probenahmetage des Standorts Styrum im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009.

	Trajektorien			PM <sub>10</sub> (µg/m <sup>3</sup> )		OH <sup>-</sup> (AU/m <sup>3</sup> )	
	n	Anzahl der Tage	(%)	MW	σ	MW	σ
<b>Norden</b>	48	12	16	33,7	15,0	29,5	14,9
<b>Osten</b>	100	25	33	<b>36,0</b>	13,0	<b>44,3</b>	15,8
<b>Süden</b>	16	4	5	35,2	9,0	<b>48,7</b>	11,4
<b>Westen</b>	96	24	32	24,7	10,0	33,3	15,7
<b>Undefiniert</b>	40	10	13	34,2	12,8	39,4	13,0
<b>Gesamt</b>	300	75	100	31,8	13,8	38,0	16,2

**Fett** = höchster Wert; *Kursiv* = zweithöchster Wert

Bei Herkunft der Luftmassen aus westlicher Richtung wurden im Vergleich zu Luftmassenherkünften aus dem Süden oder dem Osten signifikant niedrigere PM<sub>10</sub>-Konzentrationen festgestellt. Ähnliches zeigt sich für die OH<sup>-</sup>-Konzentrationen mit signifikant höheren Werten bei Luftmassenherkunft aus den östlichen oder südlichen Sektoren im Vergleich zu Luftmassenherkunft aus dem Westen oder dem Norden (Kruskal & Wallis und Mann-Whitney-U-Test, p < 0,05) (Tabelle 19). Dieser

Unterschied spiegelt sich ebenfalls in deutlichen Unterschieden der chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit des Herkunftssektors, aber auch der Jahreszeit wieder. Signifikante Sektorunterschiede der elementaren Zusammensetzung wurden für die Parameter EC, OM,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ca,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoS}_2$ , CuO,  $\text{As}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}$  festgestellt (Mann-Whitney-U-Test,  $p < 0,05$ ). Die Parameter EC, OM,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ca,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoS}_2$ , CuO,  $\text{As}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}$  zeigen dabei hohe Werte bei östlicher und südlicher - somit kontinental beeinflusster - Luftmassen. Dahingegen zeigen die Parameter  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{Mg}^{2+}$  als Indikatoren für Maritimes Aerosol entsprechend den niedrigsten Beitrag bei östlicher oder südlicher und den höchsten bei westlicher Luftmassenherkunft (Tabelle 20).

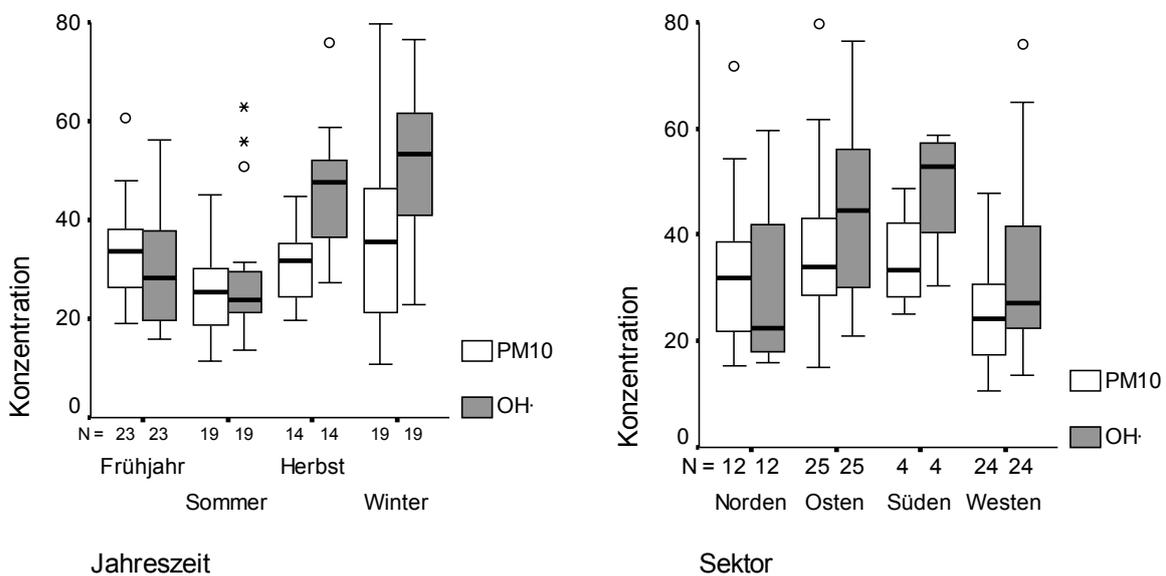
**Tabelle 20** Mittlere Konzentration der erfassten Parameter ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ;  $\text{OH}\cdot$  in  $\text{AU}/\text{m}^3$ ) in Abhängigkeit von der sektoriellen über Trajektorien errechneten Luftmassenherkunft für die Probenahmetage des Standorts Styrum im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009.

	<b>Norden</b>	<b>n</b>	<b>Osten</b>	<b>n</b>	<b>Süden</b>	<b>n</b>	<b>Westen</b>	<b>n</b>
<b>EC</b>	3346	12	4908	25	<b>5422</b>	4	2384	24
<b>OM</b>	7020	12	<b>9514</b>	25	9292	4	5495	24
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>5811</b>	12	4250	25	4967	4	3980	24
<b>SO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	4736	12	<b>4940</b>	25	4762	4	3481	24
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	2628	12	<b>2654</b>	25	2054	4	1638	24
<b>PO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	49	1	39	6	-	-	<b>51</b>	4
<b>Cl<sup>-</sup></b>	232	11	71	15	63	4	<b>606</b>	21
<b>Na<sup>+</sup></b>	697	12	202	25	311	4	<b>830</b>	24
<b>Mg<sup>+</sup></b>	133	12	53	25	45	4	<b>139</b>	24
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	458	12	<b>815</b>	25	503	4	462	24
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	273	10	<b>392</b>	21	324	4	265	22
<b>Ca</b>	348	12	<b>464</b>	25	272	4	323	24
<b>SiO<sub>2</sub></b>	1293	12	<b>1919</b>	25	926	4	1011	24
<b>K</b>	<b>276</b>	12	233	25	262	4	141	24
<b>TiO<sub>2</sub></b>	54	8	<b>70</b>	22	61	2	56	16
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1557	12	1676	25	<b>1793</b>	4	1477	24
<b>MnO<sub>2</sub></b>	50	12	50	25	<b>74</b>	4	35	24
<b>ZnO</b>	106	12	122	25	<b>145</b>	4	133	24
<b>Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b>	9,4	10	10	25	<b>11</b>	4	6,1	22
<b>MoS<sub>2</sub></b>	12	12	<b>22</b>	24	14	4	11	23
<b>CuO</b>	30	12	<b>42</b>	25	36	4	24	24
<b>As<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,3	12	<b>3,4</b>	25	2,4	4	1,6	24
<b>CdO</b>	0,8	11	0,9	25	<b>1,0</b>	4	0,6	22
<b>Cr<sub>2</sub>O</b>	17	12	23	25	<b>27</b>	4	13	24
<b>NiO</b>	7,6	12	9,2	25	<b>15</b>	4	8,5	24
<b>PbO</b>	<b>25</b>	12	23	25	18	4	20	24
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	6,6	8	5,7	13	4,1	1	<b>8,2</b>	13
<b>OH·</b>	29	12	44	25	<b>49</b>	4	33	24
<b>PM10</b>	3394	12	<b>36010</b>	25	35207	4	24717	24

**Fett** = höchster Wert; *Kursiv* = zweithöchster Wert

Analog zu der Vorgehensweise für den Standort Eifel wurde eine Korrelationsanalyse zwischen den einzelnen Komponenten durchgeführt. Auf eine detaillierte Beschreibung wird hier jedoch verzichtet. Es zeigen sich insgesamt die zu erwartenden Inter-Komponenten-Korrelationen. Für den hier verwendeten Datensatz wurden ähnliche Ergebnisse wie bereits in Tabelle 11, Tabelle A 6 & Tabelle A 7 dargestellt detektiert. Insgesamt wurden die zu erwartenden Inter-Komponenten-Korrelationen aufgrund ihrer ähnlichen Emissionsquellen entsprechend der in Tabelle 11 für einen leicht veränderten Datensatz dargestellten Ergebnisse festgestellt. Es sei aber für die hier fokussiert betrachteten Parameter PM und OH $\cdot$  ebenfalls darauf hingewiesen, dass zwischen diesen beiden Parametern signifikante Unterschiede ( $p < 0,01$ ) zwischen OH $\cdot$  und PM10 jedoch mit schwachen  $r = 0,212$  gefunden wurde.

Eine Analyse hinsichtlich möglicher saisonaler Unterschiede mittels Kruskal & Wallis und Mann-Whitney-U-Test ( $p < 0,05$ ) zeigten keine signifikanten Unterschiede. Lediglich angedeutet sind niedrigere PM10-Konzentrationen im Sommer und Frühjahr im Vergleich zum Winter. Für OH $\cdot$  wurden ähnliche, aber zudem signifikante Unterschiede zwischen niedrigeren Konzentrationen für das Frühjahr und Sommer im Vergleich zu höheren Werten im Herbst und Winter festgestellt (Abbildung 26).



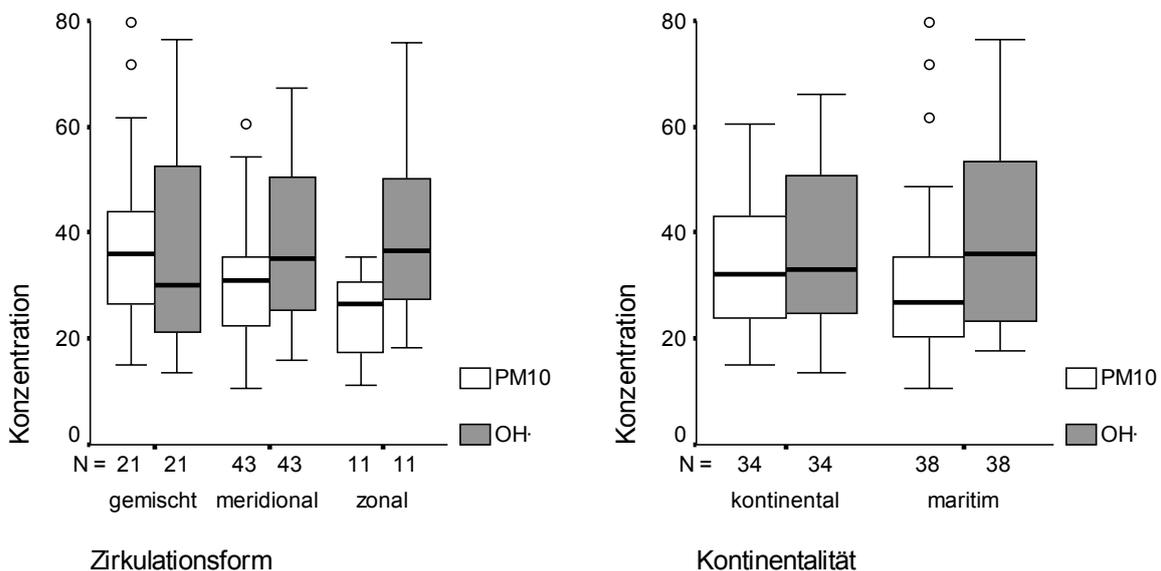
**Abbildung 26** Mittlere saisonale (links) und sektorale (rechts) Variation der OH $\cdot$  (AU/m $^3$ ) und PM10 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) Konzentration für die Probenahmetage des Standorts Styrum im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009; o - Ausreißer (1,5 - 3,0 mittlerer Quartilabstand, MQA); \* - Extremwert ( $> 3,0$  MQA).

Entsprechend dem saisonalen Trend zeigt sich bei Betrachtung sektorieller Unterschiede für OH $\cdot$  ein signifikanter Unterschied ( $p < 0,01$ ) zwischen höheren

Werten bei östlichen und südlichen Luftmassen im Vergleich zu niedrigeren Werten bei westlichen und nördlichen Luftmassen. Für PM hingegen lässt sich ein signifikanter Unterschied nur für Luftmassen aus dem Westen erkennen (Abbildung 26).

#### 4.2.4.2 MASSE, CHEMISCHE VERBINDUNGEN UND OH<sup>-</sup>-BILDUNGSPOTENTIAL IN ABHÄNGIGKEIT VON DER LUFTMASSENHERKUNFT NACH DER GROSßWETTERLAGE

Auch für den Standort Styrum wurde die Großwetterlage zur Bestimmung der Luftmassenherkünfte herangezogen. Dabei zeigten sich mittels Kruskal & Wallis und Mann-Whitney-U-Test ( $p < 0,05$ ) für die Klassifizierung nach der Kontinentalität oder der Zirkulationsform keine signifikanten Unterschiede für PM<sub>10</sub> oder OH<sup>-</sup> (Abbildung 27).



**Abbildung 27** Variation der OH<sup>-</sup> (AU/m<sup>3</sup>) und PM<sub>10</sub> (µg/m<sup>3</sup>) Konzentration in Abhängigkeit von der Zirkulationsform (links) und der Kontinentalität (rechts) für die Probenahmetage des Standorts Styrum im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009; o - Ausreißer (1,5 -3,0 mittlerer Quartilabstand, MQA).

Hinsichtlich der Elementzusammensetzung jedoch zeigen sich für die Klassifikation nach der Kontinentalität signifikante Unterschiede der Komponenten SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> (Kruskal & Wallis und Mann-Whitney-U-Test,  $p < 0,05$ ) (Tabelle 21). Verwendet man die Hauptzirkulationsform als Klassifikation, sind lediglich signifikante Unterschiede für NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> und As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erkennbar (Tabelle 22).

**Tabelle 21** Übersicht der Parameter mit signifikant unterschiedlichen Konzentrationen (MW) in Abhängigkeit von der Kontinentalität für die Probenahmetage des Standorts Styrum im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009.

	n	maritim	$\sigma$	n	kontinental	$\sigma$
<b>SO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	38	3927	2511	34	5057	2670
<b>PO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	3	74	25	9	42	14
<b>Cl<sup>-</sup></b>	34	432	832	21	96	153
<b>Na<sup>+</sup></b>	38	693	535	34	303	360
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	38	112	78	34	73	48
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	38	489	431	34	690	487
<b>SiO<sub>2</sub></b>	38	1147	867	34	1624	1104

**Tabelle 22** Von der Hauptzirkulationsform abhängige Konzentrationen (ng/m<sup>3</sup>) für Parameter mit signifikanten Unterschieden (Mann Whitney-U test) für die Probenahmetage des Standorts Styrum im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009.

	zonal (1)	n	meridional (2)	n	gemischt (3)	n
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	1108 <sup>2,3</sup>	12	2468 <sup>1</sup>	38	2543 <sup>1</sup>	27
<b>Na<sup>+</sup></b>	772 <sup>2</sup>	12	411 <sup>1</sup>	38	509	27
<b>As</b>	1,2 <sup>2,3</sup>	12	2,0 <sup>1</sup>	38	2,1 <sup>1</sup>	27

<sup>1</sup> Mittelwert unterscheidet sich signifikant von Klasse 1, <sup>2</sup> Mittelwert unterscheidet sich signifikant von Klasse 2, <sup>3</sup> Mittelwert unterscheidet sich signifikant von Klasse 3 auf der Basis von Mann-Whitney-U, p < 0,05.

Für die Unterscheidung nach dem "Großwettertyp" mit zehn Untergruppen sei auf Tabelle A 12 im Anhang verwiesen. Lediglich für die Parameter SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> und Mg<sup>2+</sup> zeigten sich signifikante Unterschiede.

#### 4.2.4.3 QUELLENIDENTIFIKATION UND QUELLBEITRAG DER UNTERSUCHUNGS-PARAMETER

Analog zu dem Standort Eifel wurde auch für den Standort Styrum eine Quellenzuordnung mittels einer PMF durchgeführt. Hier ergab sich ebenfalls eine 7-Faktorenlösung, wie in Tabelle 23 dargestellt als die plausibelste.

**Tabelle 23** Übersicht über die Faktoren sowie deren Beitrag an der Gesamtpartikelmasse für die Probenahmetage des Standorts Styrum im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009.

Faktorennummer	Faktorname	Konzentration*	Beitrag an der Gesamtmenge %
1	Mineralstaub	8004	19
2	Sekundäres Nitrat	9757	11
3	Industrie/Verhüttung	7046	11
4	Verkehr/Straßenresuspension	5389	19
5	Verbrennung fossiler Brennstoffe	9431	14
6	Maritimes Aerosol	3894	12
7	Sekundär Aerosol	14089	14

\*Konzentration = Mischvariable in AU

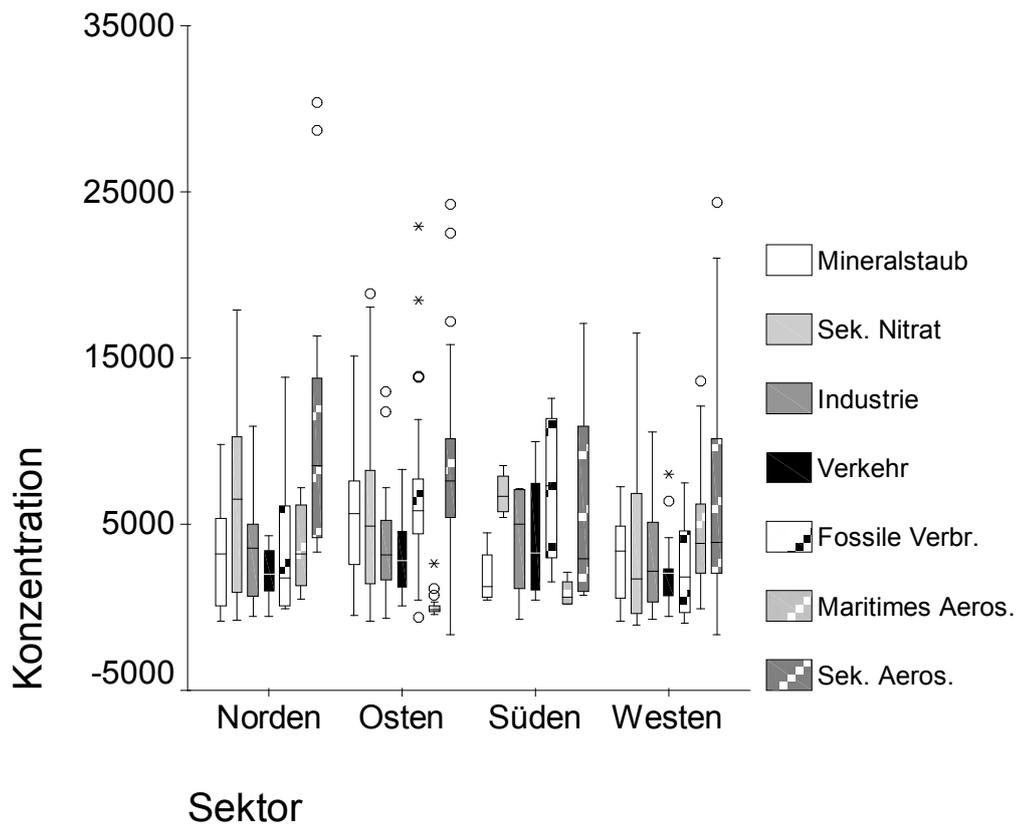
Alle ermittelten Faktoren, mit Ausnahme von Faktor 2, sind bei dieser 7-Faktorlösung sogenannte allgemeine, mehrere Indikatorelemente beinhaltende Faktoren (Tabelle 24). Der Faktor 1 wird hiernach als Mineralstaubfaktor, dominiert durch Indikatorelemente wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{TiO}_2$ , deklariert. Die Zuordnung von  $\text{V}_2\text{O}_5$  in diesen Faktor ist nicht plausibel, da  $\text{V}_2\text{O}_5$  als Indikatorelement für die Ölverbrennung bzw. Petrochemie gilt. Allerdings war eine weitere Auftrennung der Faktoren ohne weiteren Plausibilitätsverlust nicht möglich. Ähnlich wie für den Standort Eifel konnte  $\text{V}_2\text{O}_5$  also nicht klar eingeordnet werden. Die relativ geringe Anzahl der Werte, auch wenn diese in der PMF über erhöhte Unsicherheiten berücksichtigt wird ist als Grund anzunehmen. Der Faktor 2 ist ein einzelner Faktor, bestehend hauptsächlich aus Nitrat in Verbindung mit Ammonium und Chlorid, und wird als sekundärer Nitratfaktor bezeichnet. Der Faktor 3 ist der Industriefaktor mit den Komponenten ZnO und PbO sowie den zweithöchsten Werten an EC, OM,  $\text{K}^+$  und CdO. Faktor 4 wird hauptsächlich von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{CrO}_2$  und NiO dominiert und wird hier als Verkehrsfaktor bezeichnet. Eine klarere Auftrennung der Faktoren 3 und 4 war leider nicht möglich, so dass es bei diesen Faktoren zu einer leichten Vermischung zwischen Verkehr, Industrie und Verbrennungsprozessen kommt. Deutlicher hingegen ist der Faktor 5 dominiert durch  $\text{K}^+$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , CdO, PbO, EC, OC und  $\text{OH}\cdot$  als Faktor für Verbrennung fossiler Brennstoffe. Faktor 6 ist eindeutig als Seesalzfaktor mit den höchsten Beiträgen für  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Na}^+$  zu bezeichnen. Schließlich ist Faktor 7 als Sekundäraerosolfaktor zu benennen, dominiert von  $\text{NH}_4^+$ , Nitrat und Sulfat (Tabelle 24).

**Tabelle 24** Zusammensetzung der mittels PMF erstellten Faktorprofile für die Probenahmetage des Standorts Styrum im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009.

	Faktorbeitrag als Konzentrationen der Parameter in ng/m <sup>3</sup> ; OH <sup>-</sup> = AU/m <sup>3</sup>							Faktorbeitrag der Parameter in % vom Faktor						
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>282</b>	24	7,9	108	49	16	34	<b>54,1</b>	4,5	1,5	20,8	9,4	3,0	6,6
CaCO <sub>3</sub>	<b>93</b>	25	-	81	-	13	-	<b>43,8</b>	11,8	-	38,3	-	6,1	-
Ca <sup>2+</sup>	<b>190</b>	14	16	55	23	35	24	<b>53,2</b>	3,8	4,4	15,4	6,6	9,9	6,8
SiO <sub>2</sub>	<b>899</b>	-	-	89	150	46	84	<b>70,9</b>	-	-	7,0	11,9	3,6	6,6
TiO <sub>2</sub>	<b>23</b>	2,5	-	-	3,8	2,8	6,1	<b>59,8</b>	6,5	-	-	10,1	7,4	16,2
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<b>1,0</b>	0,14	0,7	-	-	0,06	0,84	<b>36,6</b>	5,0	25,6	-	-	2,4	30,4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	<b>3076</b>	-	-	-	528	820	-	<b>69,5</b>	-	-	-	11,9	18,5
ZnO	11	16	<b>38</b>	32	1,8	8,8	-	9,7	15	<b>35,5</b>	29,9	1,6	8,2	-
PbO	1,9	0,45	<b>11</b>	1,4	1,0	2,3	2,8	9,0	2,2	<b>52,1</b>	6,6	5	11,4	13,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	285	296	51	<b>724</b>	27	133	4,0	18,7	19,5	3,3	<b>47,7</b>	1,8	8,8	0,2
MnO <sub>2</sub>	-	4,3	1,2	<b>20</b>	-	3,1	11	-	10,9	3,2	<b>51</b>	-	7,9	27
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1	1,4	0,3	<b>2,2</b>	1,9	0,24	-	14,4	20	4,1	<b>31</b>	27,2	3,4	-
MoS <sub>2</sub>	2,2	1,1	-	<b>6</b>	3,1	0,35	1,2	15,6	8,0	-	<b>42,5</b>	22,5	2,5	8,8
CuO	7,3	5,6	0,14	<b>12</b>	3,1	-	-	25,5	19,6	0,5	<b>43,4</b>	11	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,79	-	0,67	<b>13</b>	-	-	2,4	4,6	-	3,9	<b>77,8</b>	-	-	13,7
NiO	1,0	0,46	0,67	<b>3,4</b>	0,46	0,85	0,99	12,9	5,8	8,5	<b>43,5</b>	5,8	10,7	12,8
K <sup>+</sup>	-	7	60	4,5	<b>61</b>	20	21	-	4,0	34,7	2,6	<b>35,2</b>	11,4	12,1
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,22	-	0,47	<b>1</b>	0,07	0,49	-	9,5	-	20,6	<b>45,4</b>	2,9	21,5
CdO	0,03	0,07	0,2	0,08	<b>0,21</b>	0,04	0,08	3,8	9,6	27,8	11,1	<b>29,9</b>	6,3	11,4
OH <sup>-</sup>	5,4	-	7,5	4	<b>16</b>	2,7	-	15,1	-	21,1	11,3	<b>44,8</b>	7,6	-
EC	352	142	840	575	<b>1187</b>	-	397	10,1	4,1	24	16,5	<b>34</b>	-	11,4
OM	1576	-	1698	940	<b>2001</b>	283	647	22,1	-	23,8	13,2	<b>28</b>	4,0	9,1
Cl <sup>-</sup>	-	10	-	3,0	6,6	<b>37</b>	-	-	18	-	5,3	11,6	<b>65,1</b>	-
Na <sup>+</sup>	10	-	-	-	70	<b>343</b>	55	2,2	-	-	-	14,6	<b>71,7</b>	11,5
Mg <sup>2+</sup>	19	1,1	6,6	-	-	<b>46</b>	15	21,8	1,3	7,5	-	-	<b>52,5</b>	17
PM10	4162	5482	3515	2676	4756	2239	<b>8307</b>	13,4	17,6	11,3	8,6	15,3	7,2	<b>26,7</b>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	88	-	721	41	852	129	<b>2400</b>	2,1	-	17	1,0	20,1	3,1	<b>56,7</b>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-	648	76	-	232	5,8	<b>1255</b>	-	29,2	3,4	-	10,5	0,3	<b>56,6</b>

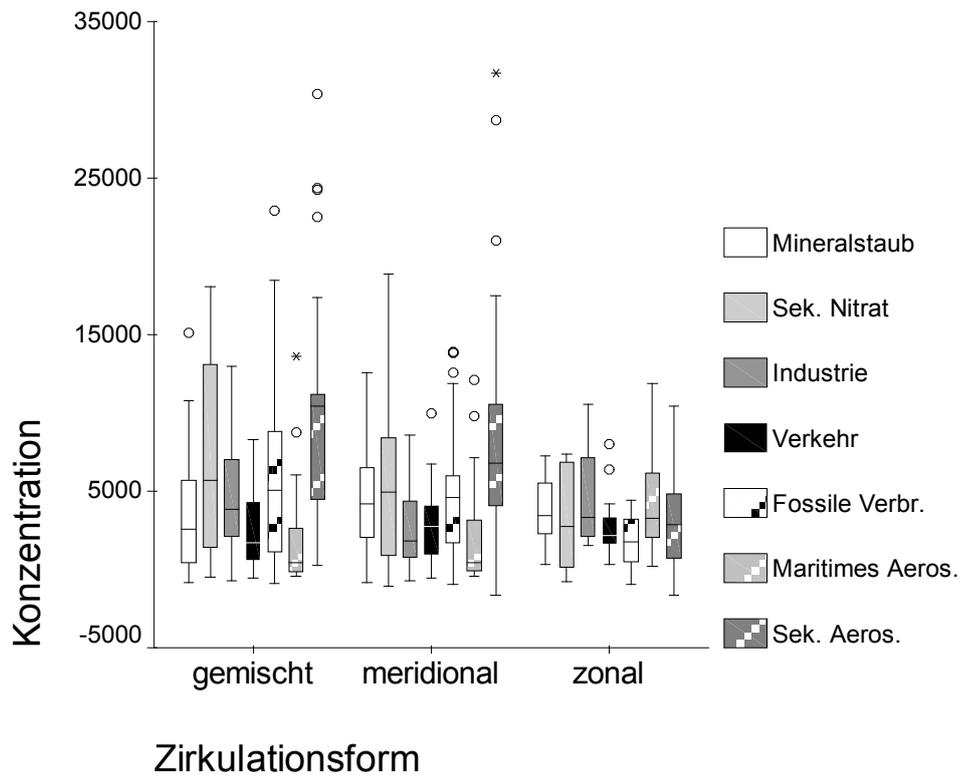
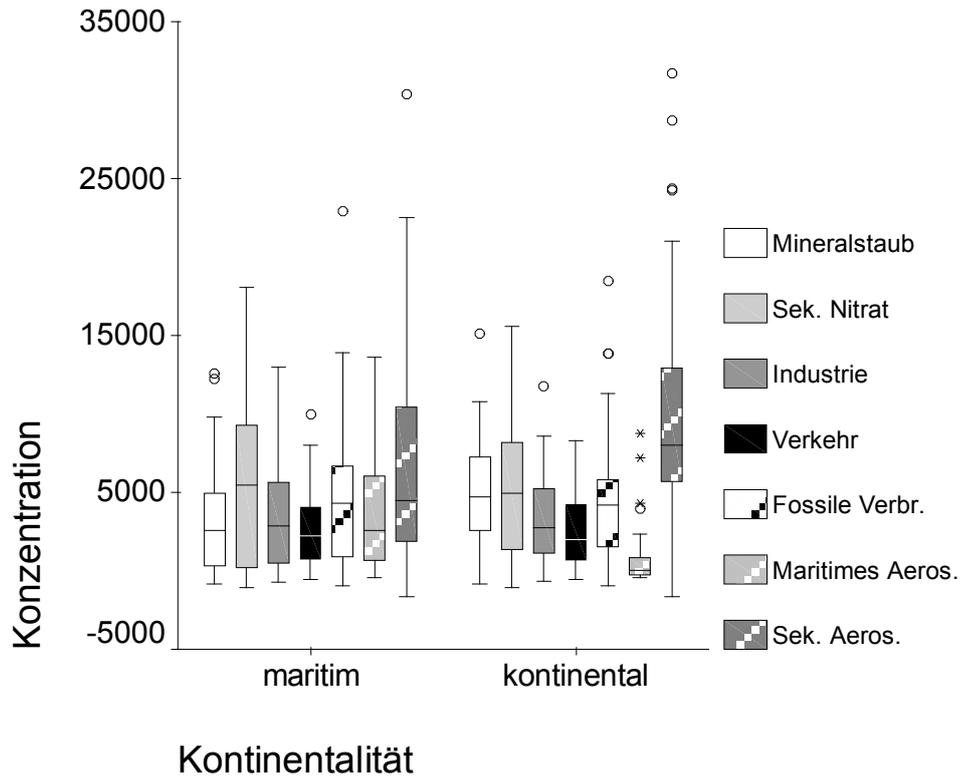
Fett = höchster Wert; Kursiv = zweithöchster Wert bilden zusammen die Indikatoren für die Faktorzugehörigkeit

Die so ermittelten Faktoren (ausgedrückt als Konzentration) wurden anschließend mittels Kruskal & Wallis-Test ( $p < 0,05$ ) auf mögliche Unterschiede hinsichtlich der Luftmassenherkunft getestet. Bei Betrachtung zunächst bzgl. der Luftmassenherkunft, basierend auf den Trajektorien zeigen sich für den Faktor Maritimes Aerosol (Maritimes Aeros.) signifikant höhere Beiträge aus dem westlichen und nördlichen Sektor. Dahingegen zeigen die Faktoren Verbrennung fossiler Brennstoffe (Fossile Verbr.) und Mineralstaub signifikant geringere Beiträge aus dem Westen im Vergleich zum Osten (Abbildung 28).



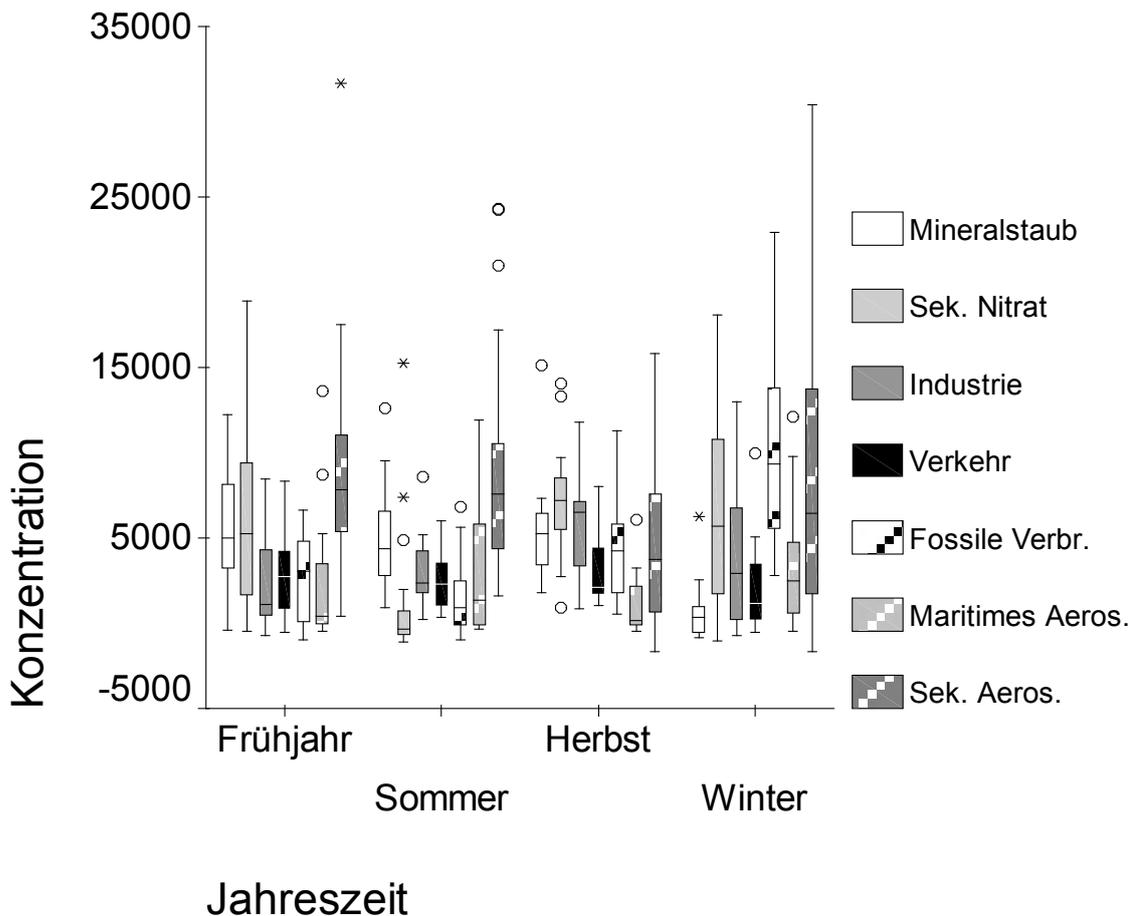
**Abbildung 28** Unterschiede der Faktorenkonzentrationen (= Mischvariable in AU) in Abhängigkeit von der Luftmassenklassifizierung nach Trajektorien für die Probenahmetage des Standorts Styrum im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009; o - Ausreißer (1,5 - 3,0 mittlerer Quartilabstand, MQA); \* - Extremwert ( $> 3$  MQA).

Für die Klassifizierung nach der Kontinentalität zeigen sich signifikant höhere Werte für die Faktoren Mineralstaub und Sekundäraerosol bei kontinentaler Luftmassenherkunft. In diesem Fall sind für den marinen Aerosolfaktor ebenfalls signifikant niedrigere Werte vorhanden. Ein Unterschied für den Faktor zur Verbrennung fossiler Brennstoffe wurde ersichtlich (Abbildung 29, oben). Die Klassifizierung nach der Zirkulationsform ergab signifikante Unterschiede für die Faktoren Verbrennung fossiler Brennstoffe, Maritimes und Sekundär Aerosol (Abbildung 29, unten).



**Abbildung 29** Unterschiede der Faktorenkonzentrationen (= Mischvariable in AU) in Abhängigkeit von der Luftmassenklassifizierung nach Kontinentalität (oben) und Zirkulationsform (unten) für die Probenahmetage des Standorts Styrum im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009; o - Ausreißer (1,5 - 3,0 mittlerer Quartilabstand, MQA); \* - Extremwert (> 3 MQA).

Zusätzlich wurde eine mögliche Saisonalität der Faktoren untersucht. Hierbei zeigten sich signifikante saisonale Unterschiede ( $p < 0,05$ , Kruskal Wallis und Whitney-Mann-U-Test) für den Mineralstaubfaktor mit niedrigsten Werten im Winter im Vergleich zum Frühjahr und Sommer ( $p < 0,05$ , Kruskal & Wallis und Mann-Whitney-U-Test). Des Weiteren zeigten sich signifikant erhöhte Werte des Faktors Verbrennung fossiler Brennstoffe für die Winterzeit (Abbildung 30).



**Abbildung 30** Unterschiede der Faktorenkonzentrationen (= Mischvariable in AU) für den Probenahmezeitraum des Standorts Styrum 05.04.2008 - 21.03.2009; o - Ausreißer (1,5 - 3,0 mittlerer Quartilabstand, MQA); \* - Extremwert (> 3 MQA).

#### 4.2.4.4 DISKUSSION UND FAZIT

Auch für den Standort Styrum konnte bestätigt werden, dass Partikel in Abhängigkeit von ihren Quellen, ihrer Zusammensetzung und ihrer Luftmassenherkunft in ihrem OH-Bildungspotential variieren. Wie für den Standort Eifel ist ein Vergleich mit anderen Ergebnissen mangels bestehenden Studien kaum möglich. Wie bereits erwähnt lassen lediglich die Studien von Künzli et al. (2006), Nawrot et al. (2009) und Orzu et al. (2010) einen Vergleich in Ansätzen zu. Ein Ergebnisvergleich ist am

ehesten mit der Studie von Orru et al. (2010) möglich ist. Ähnlich wie in der vorliegenden Arbeit für PM<sub>10</sub>, wurden für PM<sub>2.5</sub>-Variationen in der chemischen Zusammensetzung und dem OH-Bildungspotential in Abhängigkeit von den Luftmassen und der Saison unter Verwendung des Trajektorienansatzes erfasst. Dabei zeigte sich eine höhere oxidative Kapazität für Luftmassen, die aus dem Osten stammen. Dieses Ergebnis wurde ebenfalls am Standort Eifel deutlich. Zudem wurden geringere OH-Konzentrationen im Sommer festgestellt.

Mit beiden übrigen Klassifikationen wurden diese Ergebnisse für den Standort Styrum nicht bestätigt. Es konnten keine signifikanten Unterschiede für das OH-Bildungspotential und PM<sub>10</sub> festgestellt werden. Bei Anwendung der Kontinentalität als Klassifikation wurden entgegen der Erwartung erhöhte OH-Werte für maritime Luftmassen erfasst. Dies lässt darauf schließen, dass der lokale Einfluss den überregionalen Einfluss an diesem Standort im hoch industrialisierten Ruhrgebiet überlagert. Ähnliches gilt für eine Klassifizierung nach der Zirkulationsform. Zudem ist eine unzureichende Auflösung dieser Klassifikationen anzunehmen. Für die Klassifizierung nach der Zirkulationsform besteht, wie bereits für den Standort Eifel, eine anzunehmende Aufhebung der Effekte zwischen westlichen, gering belasteten und östlichen höher belasteten Luftmassen. Die Faktorenanalyse für den Standort Styrum ergab höchste OH-Beiträge durch den Faktor Industrie und Verbrennung fossiler Brennstoffe und entspricht damit den Ergebnissen der Station Eifel. Ebenso fanden Orru et al. (2010) die stärksten OH-Beiträge durch den Faktor Industrie und Verbrennung fossiler Brennstoffe. Konsistent mit allen Klassifikationen wurde der maritime Aerosolfaktor herausgestellt, welcher das geringste OH-Bildungspotential aufweist.

Zusammenfassend konnte für beide Standorte erstmals für PM<sub>10</sub> und im Einklang mit der zurzeit einzigen vergleichbaren Literatur (für PM<sub>2.5</sub>) ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Luftmassenherkunft und dem OH-Bildungspotential nachgewiesen werden. Hierbei stellte sich die Verwendung des Trajektorienmodells und die Verwendung einer Quellzuordnung mittels PMF als die für diese Standorte am besten geeignete Herangehensweise heraus. Als bedeutende Quelle für eine OH-Bildung wurde die Verbrennung fossiler Brennstoffe identifiziert. Demgegenüber wurde gezeigt, dass maritime Luftmassen das geringste OH-Bildungspotential besitzen. Letzteres wurde auch durch die „vereinfachte“ Luftmassenherkunftsidentifizierung mittels der Großwetterlage weitestgehend bestätigt. Die Bedeutung

des Faktors Verbrennung Fossiler Brennstoffe konnte jedoch mit dieser Klassifizierung nicht bestätigt werden.

#### **4.3. TEIL 3 - KRAFTFAHRZEUGVERKEHR INDUZIERTER ROS GENERIERUNG AM BEISPIEL VON PM10**

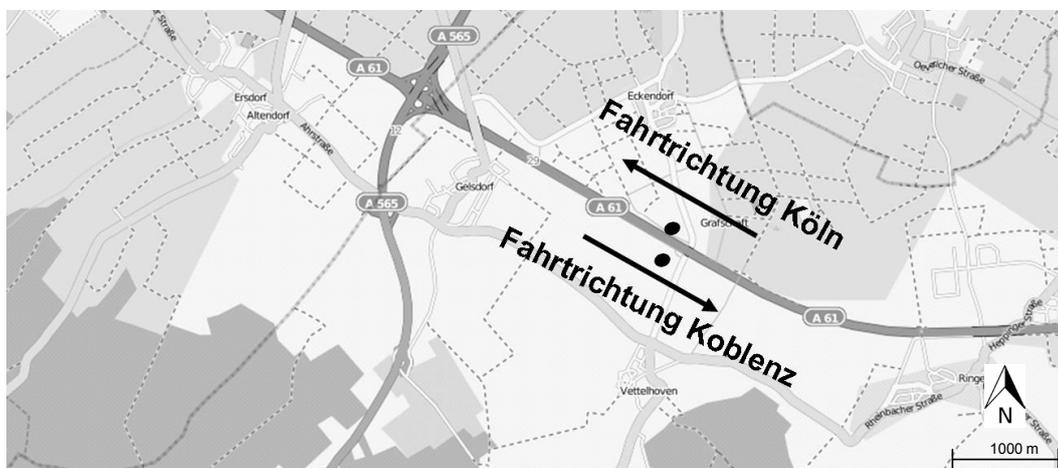
Nachdem in Teil 2 prinzipiell ein quellen- und regionalbedingter Unterschied des ROS-Bildungspotentials festgestellt wurde, wird in diesem Teil der Arbeit der Fokus auf partikuläre Kraftfahrzeugemissionen als mögliche ROS-Bildungsquelle gelegt.

Der Kraftfahrzeugverkehr ist neben industriellen Produktionsprozessen und nichtindustrieller Feuerung, wie z. B. Hausbrand einer der Hauptverursacher von Feinstaubemissionen (PM10 und PM2.5). Etwa 21% der PM10-Fraktion entfallen in Deutschland auf direkt emittierte Partikel, wobei etwa 60% den Auspuffemissionen und 40% dem Abrieb zugeordnet werden (Jörß et al. 2010). Die Hauptkomponenten der verkehrsbedingten Emissionen sind Ruß, Metalle und Komponenten der Fahrbahnresuspension (Furusjo et al. 2007, UVEK 2009). Nicht zuletzt aufgrund diverser epidemiologischer Befunde, wie einer Assoziation des Anstieges der verkehrsbedingten Feinstaubbelastung und erhöhten Morbidität und Mortalität in der Bevölkerung (Abschnitt 2.3.1) (u. a. Hoek et al. 2002, Beelen et al. 2008a, Hoffmann et al. 2009a, Krämer et al. 2010) erfahren vor allem die Kfz-Emissionen eine besondere Aufmerksamkeit in der Öffentlichkeit. Die Folge sind gesetzliche Reglementierungen wie die Einführung der Euro-5 und Euro-6 Abgasnorm (Verordnung EG 2008) oder auch die Einrichtung von Umweltzonen. Hinsichtlich der gesundheitsschädigenden auslösenden Komponenten von Kfz-Emissionen sind insbesondere Übergangsmetalle und Ruß als mögliche toxische Komponenten identifiziert worden (Abschnitt 2.3.2). Dabei ist neben einer kanzerogenen Wirkung auch die Entstehung von ROS in der Diskussion (USEPA 2002, Shi et al. 2003, Jung et al. 2006, DiStefano et al. 2009, Danielsen et al. 2011). Demgegenüber gibt es auch Studien, die ein Abfangen von Radikalen durch Ruß diskutieren und somit den ROS-Bildungseffekt - allerdings zunächst ausschließlich diesen - mildern (Park et al. 2006, Aam & Foonum 2007). Vor diesem Hintergrund war das Ziel in diesem Teil der vorliegenden Arbeit eine Identifizierung der potentiellen OH<sup>-</sup>-Generierung durch auf Quarzfasern gesammelter PM10-Kfz-Emissionen zu untersuchen.

#### 4.3.1 STUDIENDESIGN, MATERIAL UND METHODEN

Im Rahmen einer Studie von Quass et al. 2008 zur Ermittlung des Beitrages von Reifen-, Kupplungs-, Brems- und Fahrabrieb an den PM<sub>10</sub>-Emissionen von Straßen wurden vom 09.2005 bis 09.2006 beidseitig der Autobahn 61 (A 61), zwischen den Anschlussstellen Meckenheim und Bad Neuenahr, PM<sub>10</sub>-Filterproben gesammelt. Von ausgewählten Filtern wurden im Rahmen der oben genannten Studie die PM<sub>10</sub>-Masse, sowie weitere chemische Verbindungen erfasst. Zusätzlich wurden NO<sub>x</sub>-Konzentrationen an den Stationen untersucht. Diese Daten und das Studiendesign wurden zur weiteren Bearbeitung und Interpretation für die vorliegende Arbeit entnommen und durch die Bestimmung der potentiellen OH-Generierung von diesen Filtern erweitert. Es wurde gegenüber Quass et al. 2008 und Kuhlbusch et al. 2009 ein leicht unterschiedlicher Filterdatensatz verwendet. Um einen eindeutigen Quellenbeitrag durch die Autobahn zu ermitteln, wurden zunächst anhand meteorologischer Messparameter eindeutige Luv und Lee-Windtage abgeleitet (Quass et al. 2008). Die an diesen eindeutigen Luv-Lee-Tagen gesammelten PM<sub>10</sub> Filterproben wurden - analog der beschriebenen Methode (Abschnitt 4.1.1) - auf das intrinsische OH-Bildungspotential hin untersucht. Zusätzlich wurden die Kraftfahrzeugzahlen (Kfz) (Bundesanstalt für Straßenwesen im Zuge der Studie von Quass et al. 2008) der entsprechenden Tage in sNfz (schwere Nutzfahrzeuge) > 3,5 t und lNfz (leichte Nutzfahrzeuge) < 3,5 t gruppiert und auf dieser Basis ein möglicher Zusammenhang dieser mit dem OH-Bildungspotential ausgewertet.

*Messstandort* – Es wurden zwei Messstationen beidseitig A 61 (Km 177,5) installiert und entsprechend der Fahrtrichtung als Station Köln und Station Koblenz (Abbildung 31) bezeichnet.

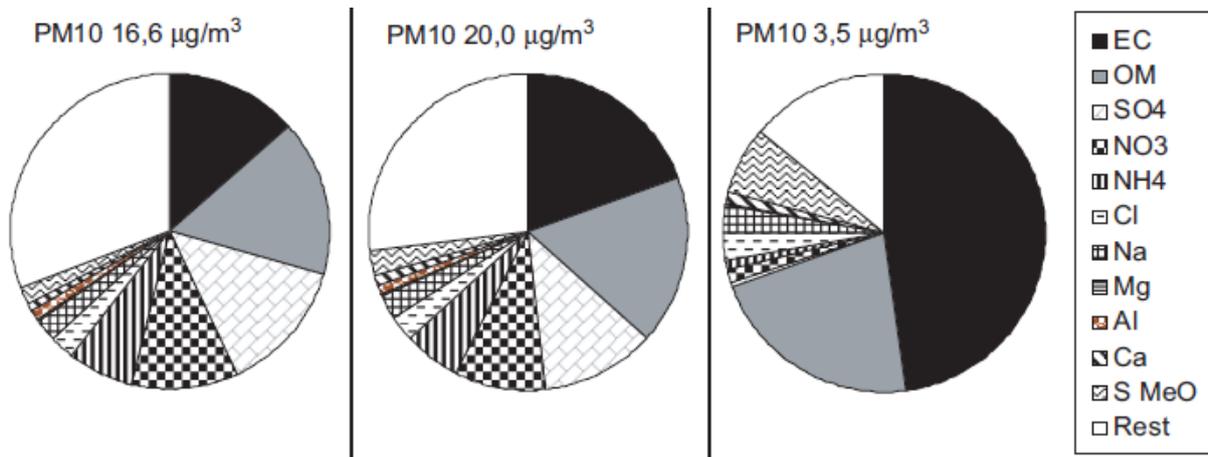


**Abbildung 31** Karte zur Verdeutlichung der Lage der Messstationen (schwarze Punkte) an der Autobahn 61 (Autobahnkilometer 177,5; 50° 58' n.B, 7° 06' ö.L.) (OpenStreetMap, 2011).

Für beide Messstationen lag eine ungehinderte Windanströmung vor. Der Abstand zwischen der Messstation Köln und der Autobahn betrug 13 m bzw. für die Station Koblenz 3 m. In der Analyse wurden, wie erwähnt, lediglich Tage berücksichtigt, an denen eine Windrichtung senkrecht zur Autobahn vorherrschte (Südwest oder Nordost), so dass Luv stets die Hintergrundbelastung und Lee die Kfz beeinflusste Lage darstellt. Für die Windrichtungen zwischen 130° und 270° war die Station Köln und für die Windrichtungen zwischen 310° bis 90° die Station Koblenz als belastet anzusehen. Die Differenz der beiden Messstationen wurde als Kfz-bedingter Zusatzbeitrag gewertet.

*Probenahme und Analyse* – Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Datensätze von insgesamt 60 Quarzfaserfiltern verwendet (Übersicht der Messtage siehe Tabelle A 13) und auf ihr ROS-Bildungspotential hin untersucht. Für die statistische Analyse wurden die Daten in Anlehnung an übliche Box-Whisker-Plots über das 2,5 Perzentil und das 97,5 Perzentil Ausreißer bereinigt und für die Durchführung von t-Tests und der partiellen Korrelation logarithmiert. Das detaillierte Messdesign, Probenahme, Analyseverfahren für chemische Verbindungen sowie deren Auswertung ist in Quass et al. (2008) und Kuhlbusch et al. (2009) näher beschrieben.

Kurz zusammengefasst erfolgte die Sammlung von PM<sub>10</sub> mittels High-Volume-Sammlern (Digital DHA 80), die mit entsprechenden größenselektiven Vorabscheidern ausgerüstet waren. Die Filter wurden in Anlehnung an die DIN EN12341 vor und nach den Probenahmen mindestens zweimal gewogen und die PM-Masse sowie die chemischen Inhaltsstoffe im Anschluss bestimmt. Wie aus Abbildung 32, entnommen aus Kuhlbusch et al. (2009), zu erkennen ist, wurde für PM<sub>10</sub> (n = 68) ein Zusatzbeitrag von 3,5 µg/m<sup>3</sup> durch den Verkehr ermittelt.



**Abbildung 32** Übersicht über die chemische Zusammensetzung der erfassten PM10-Proben der beiden Messstationen entlang der A 61 im Zeitraum vom 09.2005-09.2006 basierend auf einem ganz leicht unterschiedlichen Datensatz; links: Luv-Proben, mittig: Lee-Proben, rechts: Zusatzbeitrag durch den Verkehr (Kuhlbusch et al. 2009).

Für die ESR-Analyse wurden 30 mm Stanzstücke der Filter verwendet und nach der Methodik in Abschnitt 4.1.2 analysiert. Dabei wurden folgende Einstellungsparameter verwendet: Magnetfeld: 3365 G, sweep width: 100 G, Scan-Zeit: 30 s, Anzahl der Scans: 3, Modulationsamplitude: 1.975 G, Verstärkung: 1000-fach. Alle Messungen fanden bei Raumtemperatur unter Verwendung der DMPO spin trapping Methode statt. Die Präzision und Genauigkeit - wurde Bezug nehmend auf Abschnitt 4.1.4 - durch wiederholte Messungen von  $n = 3$  sowie Messungen von Blindproben und die Detektion der internen Standards  $\text{CuSO}_4$ -Lösung (2,5 µM) und BCR 723 Road Dust Suspension in  $\text{dH}_2\text{O}$  (125 mg/ml) erfasst. Für sämtliche Messungen ergab die Qualitätskontrolle ein akzeptables Ausmaß mit  $\text{VarK} < 15\%$  (Tabelle A 14).

#### 4.3.2 ERGEBNISSE

*Assoziation von OH· mit Inhaltsstoffen* - Die Ergebnisse der Probenanalytik sind in Tabelle 25 dargestellt. Unter Berücksichtigung der Standardabweichung sind für sämtliche Komponenten im Mittel plausible Ergebnisse mit erwartungsgemäß höheren Konzentrationswerten auf der Lee- gegenüber der Luv-Seite erfasst worden. Bei Betrachtung der paarweisen Fall-zu-Fall-Auswertung zeigen sich jedoch für einige Komponenten wie Na, Al, V, Cd oder Ni in mehr als 40% der Fälle höhere Luv-Werte. Dies ist leichten Stationsunterschieden (z. B. Entfernung zur Autobahn) oder der z. T. erhöhten Messunsicherheit (Standardabweichung) der Messergebnisse geschuldet, so dass es bei Konzentrationen im Messbereich der Nachweisgrenze zu einer Lee-Luv-Konzentrationsumkehrung kommen konnte.

Für die OH-Generierung ergaben sich in 28% der Fälle höhere Luv-Werte im Vergleich zu den Lee-Werten. Hieraus ergibt sich eine erhöhte Unsicherheit bzw. Wahrscheinlichkeit der Gruppenunterschiedlichkeit (Luv zu Lee) für die statistische Auswertung, so dass mit einem Signifikanzniveau von  $p < 0,01$  ein beidseitiger t-Test zur Ermittlung signifikanter Unterschiede zwischen Luv-Lee durchgeführt wurde (Tabelle 25).

**Tabelle 25** Übersicht über die erfassten mittleren Konzentrationen ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ;  $\text{AU}/\text{m}^3$  für OH-) der analysierten Komponenten an den beiden Messstationen entlang der A 61 für den Zeitraum vom 09.2005-09.2006; Signifikanzniveau \* $p < 0,01$  mittels beidseitigen t-Test,  $n = 58$ .

	Luv		Lee		Lee - Luv			Luv > Lee in %
	MW <sup>+</sup>	$\sigma$	MW <sup>+</sup>	$\sigma$	$\Delta^{**}$	$\sigma$	Verhältnis	Paarweise
OM	2546	836	3317	870	771	557	1,30*	7
EC	1977	1028	3649	1237	1672	777	1,85*	0
Cl <sup>-</sup>	293	432	386	488	93	351	1,32	30
SO <sub>4</sub>	1931	1116	1974	1102	43	227	1,02	37
NO <sub>3</sub>	1396	1373	1435	1380	39	828	1,03	37
NH <sub>4</sub>	933	658	973	669	40	336	1,04	22
Na	355	331	450	408	95	236	1,27	45
Mg	52	37	56	38	4,0	11	1,07	32
Al	131	127	137	121	6,0	81	1,04	55
Ca	135	95	174	91	39	73	1,29*	30
V	1,8	1,9	1,6	1,4	-0,20	1,3	0,89	43
Mn	4,7	3	6,8	2,9	2,1	1,3	1,45*	8
Fe	175	132	403	171	228	126	2,30*	2
Ni	1,5	1	1,6	0,94	0,10	1,1	1,07	40
Cu	6,1	5,2	17,3	7,1	11	8,3	2,84*	5
Zn	26,5	16,6	31	13,9	4,5	15,6	1,17	23
Mo	4,2	3	6,1	4,2	1,9	4,5	1,45*	27
Cd	0,12	0,07	0,13	0,08	0,01	0,04	1,08	47
Sb	0,91	0,92	3,1	1,7	2,2	2,2	3,41*	13
***Ba	4,6	2,8	7,8	3,2	3,2	2,6	1,70*	7
Pb	6,1	3,8	6,5	3,57	0,37	2,5	1,06	15
NO	7117	7390	45304	21447	38187	21282	6,37*	0
NOx	15203	12156	65265	26163	50062	25959	4,29*	0
NO <sub>2</sub>	7845	4860	20037	6590	12192	7669	2,55*	3
PM10	15514	5657	18905	5702	3391	4380	1,22*	38
OH <sup>-</sup>	16169	6360	22855	10416	6686	9639	1,41*	28

<sup>+</sup> MW = Mittelwert (arithmetisches Mittel); <sup>++</sup>  $\Delta$  = Lee – Luv; <sup>+++</sup>  $n = 56$ ; Anmerkung: chemische Inhaltstoffanalyse und PM Konzentrationen basierend auf Quass et al. (2008)

Die Komponenten NO, NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> zeigen jeweils ein sehr großes  $\Delta$  mit den höheren Werten auf der Lee-Seite. Als typische gasförmige Kfz-Emissionen und Leitkomponenten ist dies zu erwarten und bestätigt die korrekte Auswahl der Probenstage mit Luv-Lee-Windbedingungen. Weitere signifikante Unterschiede zeigen sich für die Komponenten OM, EC, Fe, Sb, Mn, Cu, Mo, Ba, Ca, PM<sub>10</sub> und OH<sup>-</sup> (Tabelle 25). Mit Ausnahme von PM<sub>10</sub>, OH<sup>-</sup> und Mn sowie Ca als aufgewirbeltes Krustenelement sind alle diese Komponenten typische Verkehrstracer z. B. erzeugt durch Abrieb von Bremsen (Sb, Ba, Cu, Fe, Mo) oder durch Verbrennung von Kraftstoff (EC, OM, Mo) (UVEK 2009). Die höchsten Unterschiede (Verhältnis > 2) wurden für die Komponenten Fe, Cu, Sb und die NO<sub>x</sub> Verbindungen gefunden. Die paarweise Analyse der Ergebnisse bestätigt zudem eine eindeutig erhöhte Anzahl an höheren Lee-Konzentrationen für die Verkehrstracer. Die Werte für Ca, PM<sub>10</sub>, Mo und OH<sup>-</sup> dagegen sind zwar ebenfalls deutlich erhöht, zeigen aber eine relativ hohe Anzahl von Werten mit höheren Luv-Werten (27% - 38%), was zu der Annahme führt, dass diese Komponenten weniger durch den Verkehr geprägt sind.

Um dies näher zu erörtern und einen möglichen Einfluss der PM-Komponenten untereinander - und vor allem auf die OH<sup>-</sup>-Generierung - zu überprüfen, wurde zunächst eine Korrelationsanalyse zwischen den Komponenten durchgeführt. Es zeigten sich erwartungsgemäß hohe inter-metallische Korrelationen von bspw. Fe und Cu mit einem  $r > 0,9$ . Auf die detaillierte Darstellung wird verzichtet, da eine weiterführende Diskussion nicht Gegenstand dieser Arbeit ist. Übersichtstabellen zu den Ergebnissen befinden sich im Anhang (Tabelle A 15 - Tabelle A 17). Von besonderer Bedeutung ist aufgrund der verwendeten analytischen ESR-Methodik auch hier der Einfluss von Metallkomponenten auf das OH<sup>-</sup>-Bildungspotential, so dass explizit die Korrelationen der Komponenten und dem OH<sup>-</sup>-Bildungspotential mittels Korrelationsuntersuchung überprüft wurden. Da von den 26 Parametern, unabhängig davon, ob für den Gesamt-, Luv-, Lee- oder Delta-Datensatz, mindestens vier Parameter nicht normalverteilt waren (Kolmogorov-Smirnov-Test) wurde neben der robusten Pearson Korrelation auch der Rangtest nach Spearman-Rho angewendet (Tabelle 26). Es zeigen sich insgesamt zwischen den Ergebnissen der beiden Testverfahren jedoch nur geringe Unterschiede. Die höchsten signifikanten Korrelationen wurden für OH<sup>-</sup> zu den Übergangsmetallen wie Cu ( $r > 0,48$ ), Fe ( $r > 0,46$ ) oder Mn ( $r > 0,40$ ), bezogen auf den gesamten Datensatz und auf den Luv-Datensatz, festgestellt. Für EC, OM, Ca oder Sb wurden ebenfalls

signifikante, aber im Vergleich zu Cu, Fe oder Mn nicht so starke Korrelationen mit dem OH<sup>-</sup>-Bildungspotential bestimmt (Tabelle 26).

**Tabelle 26** Signifikante Pearson und Spearman-Rho (Sp.-Rho) Korrelation der analysierten Komponenten zu OH<sup>-</sup> für den Zeitraum vom 09.2005-09.2006; Signifikanzniveau \*p < 0,05, \*\*p < 0,01, - = nicht signifikant, n = 58

	OH <sup>-</sup>							
	Gesamt		Luv		Lee		Δ Lee - Luv	
	Pearson	Sp.-Rho	Pearson	Sp.-Rho	Pearson	Sp.-Rho	Pearson	Sp.-Rho
OC	,233*	,244**	,373**	,394**	-	-	-	-
EC	,177	,226*	,328*	,374**	-	-,279*	-	-
Cl <sup>-</sup>	-	-	-	-,267*	-	-	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-	-	-	-	-,283*	-,301*	-	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-,336**	-,330**	-,301*	-	-,424**	-,437**	-	-
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-,285**	-,249**	-	-	-,462**	-,526**	-	-
Na	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg	,246**	,265**	-	,276*	,268*	,290*	-	-
Al	-	,261**	-	,505**	-	-	-	-
Ca	,200*	,271**	,500**	,599**	-	-	-	-
V	-	-	-	,371**	-	-	-	,323*
Mn	,405**	,487**	,729**	,733**	-	-	,278*	-
Fe	,466**	,552**	,725**	,728**	-	-	-	-
Ni	-	-	-	,390**	-	-	-	-
Cu	,487**	,506**	,565**	,554**	-	-	,330*	,328*
Zn	-	,189*	,520**	,510**	-	-	-	-
Cd	-	-	-	,270*	-,278*	-	-	-
Sb	,406**	,440**	,359**	,255	-	-	-	-
<sup>+</sup> Ba	,191*	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	,418**	,463**	-	-	-	-
NO	,288**	,317**	-	-	-	-	-	-
NO <sub>x</sub>	,277**	,297**	-	-	-	-	-	-
NO <sub>2</sub>	,192*	,193*	-	-	-	-	-	-
PM10	-	-	-	-	-,345**	-,347**	-	-

<sup>+</sup> n = 56

Betrachtet man jedoch die Korrelationen des OH<sup>-</sup>-Bildungspotentials zu den Metallverbindungen auf der Lee-Seite respektive zu dem Δ (Lee - Luv) Datensatz sind diese Korrelationen weitestgehend nicht mehr vorhanden. Niedrige bis keine Korrelationen zu Übergangsmetallen wurden auf der Lee-Seite erfasst. Für den Δ (Lee - Luv) Datensatz sind lediglich Korrelationen zu V, Mn und Cu weiterhin vorhanden, allerdings in abgeschwächter Form. Demgegenüber zeigen sich die Komponenten NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und PM10 welche auch zuvor schon negativ korreliert waren, in ihrer negativen Korrelation noch verstärkt (Tabelle 26).

Die auf der Lee-Seite respektive zu dem  $\Delta$  Datensatz ausbleibende Korrelation ist aufgrund der angewandten Analyseverfahren bei der die OH $\cdot$ -Bildung - insbesondere durch Übergangsmetalle in Gegenwart von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ausgelöst - nicht zu erwarten gewesen. Schließlich zeigten Quass et al. (2008), dass auch diese in Lee erhöht sind. Folglich wurde, um die offensichtlich vorhandenen Störungen durch die zusätzlichen Verkehrsemissionen auf der Lee-Seite näher zu erläutern, eine partielle Korrelationsanalyse mittels SPSS durchgeführt. Hierzu wurden die Komponenten EC und OM als die typischen Hauptkomponenten des Kfz Verkehrs kontrolliert und eine Korrelationsanalyse zu dem Lee-Datensatz, welcher lediglich die signifikant unterschiedlichen Komponenten zwischen Luv und Lee beinhaltet, durchgeführt. Hierbei wird im Prinzip durch die partielle Korrelation der Einfluss der beiden Variablen EC und OM auf Zusammenhänge zwischen den weiteren Variablen bereinigt. Dies geschieht rein technisch über multiple Regressionsanalysen von Regressionsresiduen (Bühl & Zöfel 2005).

**Tabelle 27** Partielle Korrelation für den Lee-Datensatz lediglich beinhaltend die signifikant unterschiedlichen Komponenten zwischen Luv - Lee und OH $\cdot$  unter Kontrolle von EC und OM für den Zeitraum vom 09.2005-09.2006; n = 58, Freiheitsgrade = 43; zum Vergleich rechts die Pearson Korrelation.

	Partielle Korrelation zu OH $\cdot$		Pearson Korrelation zu OH $\cdot$	
	r	Signifikanz	r	Signifikanz
<b>OM</b>	Kontrollierte Variablen		-,005	,971
<b>EC</b>			-,108	,428
<b>Fe</b>	,504	,001	,252	,061
<b>Cu</b>	,476	,001	,294	,028
<b>Mo</b>	-,414	,005	-,219	,104
<b>Sb</b>	,581	,001	,411	,002
<b>Ba<sup>+</sup></b>	,009	,952	-,046	,736
<b>Mn</b>	,380	,010	,142	,297
<b>Ca</b>	-,180	,236	-,130	,340
<b>NO</b>	,079	,604	,022	,874
<b>NOx</b>	,067	,663	-,010	,940
<b>NO<sub>2</sub></b>	-,073	,634	-,124	,361
<b>PM10</b>	-,204	,178	-,235	,081

<sup>+</sup> n = 56

Es zeigt sich, dass bei Kontrolle der Komponenten EC und OM die zu erwartenden Korrelationen zwischen OH $\cdot$ - und den Metallkomponenten auftreten (Tabelle 27). Insbesondere die Komponenten Fe und Cu zeigen für die Pearson Korrelation der Lee-Seite keine bis geringe Signifikanz (r = 0,252 bzw. r = 0,294). Nach Anwendung der partiellen Korrelation auf den Lee Datensatz treten für Fe (r = 0,504) und Cu

( $r = 0,476$ ) deutliche Zunahmen der Korrelationsverhältnisse auf. Ähnliches gilt für Sb, wobei sich hier die Korrelation von bereits „signifikant vorhanden“ noch verstärkt. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der Zusatzbeitrag durch den Verkehr an EC und OM das OH-Bildungspotential stark beeinflusst. Denkbar wäre ein scavenging-Effekt (Abfangen von Radikalen) durch die zusätzlichen Kohlenstoffkomponenten, wodurch zwar erhöhte Konzentrationen von Metallen auf der Lee-Seite weiterhin vorhanden sind, jedoch im Verhältnis geringere OH-Konzentrationen detektiert werden, da die Radikale teilweise abgefangen werden, und zwar mit steigenden Konzentrationen an Kohlenstoffen.

*Assoziation OH<sup>-</sup> zum Verkehrsaufkommen* - Für beide Fahrrichtungen der Autobahn ist die Verkehrsintensität mittels Induktionsschleifen ermittelt worden (Bundesanstalt für Straßenwesen im Zuge der Studie von Quass et al. 2008) und liegt für 54 Tage sowohl als Gesamtdatensatz als auch differenziert zwischen schweren Nutzfahrzeugen (sNfz) (alle Fahrzeuge > 3,5 t) und leichten Nutzfahrzeugen (lNfz) (alle Fahrzeuge < 3,5 t) vor. Die mittlere Fahrzeuganzahl betrug für die ausgewählten Analysentage 73923 Fahrzeuge pro Tag. Dieses Gesamtaufkommen lässt sich unterteilen in 14989 (20%) sNfz 58934 (80%) lNfz. Zu diesen Daten wurde folglich eine Korrelationsanalyse der OH<sup>-</sup>-Werte durchgeführt, um mögliche Beziehungen zu ermitteln. Wie in Tabelle 28 zu sehen, wurden keine hoch signifikanten Korrelationen ( $r > 0,4$ ), aber durchaus bestehende Zusammenhänge bspw. für die gesamte Flotte (gesamt) und die lNfz bei Verwendung des Gesamtdatensatzes sowie den Lee-Datensatz ermittelt. Die Korrelationen auf der Luv-Seite sind erwartungsgemäß geringer als auf der Lee-Seite.

**Tabelle 28** Pearson und Spearman-Rho (Sp.-Rho) Korrelation zwischen der Verkehrsintensitäts- und OH<sup>-</sup>-Konzentrationen für den Zeitraum vom 09.2005-09.2006.; Signifikanzniveau \* $p < 0,05$ , \*\* $p < 0,01$ .

	OH <sup>-</sup>					
	Gesamt (n = 108)		Luv (n = 54)		Lee (n = 54)	
	Pearson	Sp.-Rho	Pearson	Sp.-Rho	Pearson	Sp.-Rho
<b>Gesamt</b>	,345**	,291**	,352**	,257	,392**	,349*
<b>lNfz</b>	,282**	,307**	,285*	,287*	,323*	,353**
<b>sNfz</b>	,160	,160	,169	,204	,179	,132

Für die sNfz hingegen wurden keine Signifikanzen gefunden, was wiederum daraufhin deutet, dass Kohlenstoffe, welche in Form von Ruß insbesondere durch sNfz emittiert werden, die OH<sup>-</sup>-Generierung nicht beeinflussen.

### 4.3.3 DISKUSSION UND FAZIT

Partikuläre Verkehrsemissionen sind, wie bereits dargestellt, eine breite Mischung aus diversen Verbindungen und werden als eine mögliche Quelle der ROS-Induzierung angesehen (Donaldson et al. 2004). Besonders Übergangsmetalle sind dabei im Zusammenhang mit Studien zur ROS Generierung als entscheidende PM-Komponenten identifiziert worden (Abschnitt 2.6). Zudem sind aber auch Ruß und Chinone in Studien von Squadrito et al. (2001) oder Cho et al. (2005) als redoxaktive Komponenten, welche zu einer ROS-Bildung führen können, ermittelt worden. Neben verkehrsbedingten Abriebs- und Verbrennungsprozessen sind Industrieemissionen Hauptquellen von Übergangsmetallen und Kohlenstoff. Entsprechend ist ein verkehrsbedingter Zusatzbeitrag, wie in dieser Studie dargelegt, an der Zunahme typischer Verkehrstracer - wie Fe, Cu oder Ba um den Faktor  $\geq 2$  - in Lee zu erwarten gewesen und bestätigt worden. Ähnlich erhöhte Faktoren (z. B. Faktor 2-3 für Cr, Cu, Fe) konnten in einer Studie von Boogaard et al. (2011) beim Vergleich einer städtischen Hintergrundkonzentration dieser Elemente mit denen einer belebten Straße festgestellt werden.

Für die OH<sup>-</sup>-Generierung wurde ebenfalls ein ähnliches Ergebnis gefunden. Es zeigten sich signifikant höhere Werte in Lee gegenüber dem Luv mit einer Konzentrationserhöhung, bedingt durch die Zusatzbelastung Verkehr, um den Faktor 1,4. Dieser ist somit im Vergleich zu den typischen Verkehrstracern etwas geringer (Fe, Cu, Sb > 2, Tabelle 25) und deutet darauf hin, dass Verkehrsemissionen erstens nicht die einzige und absolut entscheidende Quelle für eine OH<sup>-</sup>-Generierung darstellen und/oder zweitens Verbindungen enthalten, welche - hier für Lee gezeigt - zu Störungen in der Radikalbildung führen. Anhand der Korrelationsanalysen wurden insbesondere in Luv und teilweise bzw. nach partieller Korrelationsanalyse in Lee die höchsten Korrelationen von OH<sup>-</sup> mit Übergangsmetallen - insbesondere Cu, Mn und Fe ( $r > 0,5$ ) - gefunden. Damit wird erneut die Bedeutung von Übergangsmetallen als wichtige Komponenten im Zusammenhang mit intrinsischer, PM induzierter OH<sup>-</sup>-Bildung bestätigt.

Darüber hinaus wurde in dieser Studie für die Lee-Seite ein möglicherweise störender Effekt kohlenstoffhaltiger Verbindungen auf die OH<sup>-</sup>-Bildung angedeutet. Zumindest wird ein eigentlich zu erwartender Anstieg des Zusammenhangs zwischen Radikalbildung und Metallkonzentration mit Zunahme Letztgenannter durch verkehrsbedingte Zusatzkomponenten überdeckt. Wessels et al. (2010) evaluierten in ihrer Studie ähnliche Ergebnisse, bei der die kleinsten Partikelgrößen (PM < 0,5 µm) einer

Hintergrundstation unter Anwendung der ESR-Methode (allerdings gesammelt auf Teflonfiltern) ein höheres ROS-Bildungspotential im Vergleich zu PM < 0,5 µm von straßennahen Stationen zeigten. Auch hier ist anzunehmen, dass der erhöhte Anteil an Ruß in den Straßenproben die Ursache ist und die Kohlenstoffe gebildete Radikale abfangen. Für industrielle kohlenstoffhaltige Produkte wie Fullerene oder Kohlenstoffnanoröhren ist ein solches Radikal scavenging bereits in einigen Studien gezeigt worden. Dabei wird angenommen, dass aufgrund der mesomeren Eigenschaften der Kohlenstoffringe freie Elektronen und somit auch OH-Radikale delokalisiert werden (Fenoglio et al. 2006 & 2008, Park et al. 2006, Aam & Foonum 2007, Galano 2008 & 2010, Yin et al. 2009).

Dieser Radikalabfangmechanismus steht in gewisser Weise im Kontrast zu Studienergebnissen, gemäß denen für Kohlenstoffpartikel bzw. Ruß ein ROS-Bildungspotential nachgewiesen wurde (Squadrito et al. 2001, Li et al. 2003, Cho et al. 2005, Valavanidis et al. 2005, Ntziachristos et al. 2007). Allerdings handelt es sich bei den verwendeten Methoden nicht direkt um die Erfassung von Radikalen und eine Erzeugung dieser über einen ausgelösten Mechanismus (Fenton-ähnliche Reaktionen in Präsenz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), sondern eher um die Erfassung des Redoxpotentials oder (Oberflächen-)Reaktivität (vgl. Abschnitt 2.6). Dieses wiederum ist für Kohlenstoffe als stark anzunehmen, denn sowohl eine Abgabe als auch die Bindung von Elektronen ist möglich. Als Beispiel sei hier auf die Chinone hingewiesen, welche ein hohes oxidatives Potential zeigen und als bedeutende verkehrsbedingte PM-Inhaltstoffe gelten (Squadrito et al. 2001, Cho et al. 2005). Chinone können dabei sowohl in oxidiertem Form als auch in reduzierter Form vorliegen (Hydrochinone), so dass sie ein Redoxsystem darstellen, welches sowohl Radikale bilden als auch abfangen kann. Für die kohlenstoffhaltigen Verbindungen in dieser Studie zeigte sich dabei eher ein Radikal-scavenging-Effekt (häufig auch Quenching-Effekt genannt).

#### **4.4 TEIL 4 - PM2.5 INDUZIERTE ROS-BILDUNG IM RAUM DUISBURG-WESEL UND DEREN ANWENDUNG AUF DIE SALIA KOHORTE**

Wie bereits im Abschnitt 2.3. dargelegt, geht eine partikuläre Luftverschmutzung mit einem erhöhten Risiko pulmonaler, kardiovaskulärer, aber auch neurologischer und metabolischer Erkrankungen einher. Dabei ist der Wirkungsmechanismus bzw. -pfad für pulmonale und mittlerweile auch für kardiovaskuläre Erkrankungen besser

verstanden als für auftretende Stoffwechselerkrankungen. Hinweise auf einen solchen Zusammenhang bestehen jedoch. Neuere toxikologische und epidemiologische Studien zeigten zum Beispiel einen möglichen Zusammenhang zwischen partikulärer Belastung und Beeinträchtigungen des Stoffwechselsystems bis hin zu dem erhöhtem Risiko, an Diabetes zu erkranken (Brook et al. 2008, Sun et al. 2009, Krämer et al. 2010, Pearson et al. 2010, Puett et al. 2011). Ebenso gibt es Hinweise, dass Menschen mit Diabetes bspw. anfälliger für Herz-Kreislauf-Erkrankungen sind (O'Neill et al. 2005). Als mögliche Erklärung wird eine Multidimensionalität der verschiedensten Signalwege und Wirkungsmechanismen angenommen, wobei einer systemischen Entzündung eine Schlüsselrolle zukommt. Als effektauslösender Mechanismus ist vermutlich die Entstehung von ROS von Bedeutung, welche wiederum mit dem intrinsischen ROS-Bildungspotential als mögliche zu erfassende Metrik assoziiert ist (vgl. Abschnitt 2.3.). Neben bestehenden Parametern wie PM ist folglich die Metrik „ROS“ eine mögliche weitere erklärende Variable im Zusammenspiel von PM-Exposition und Gesundheitseffekten. Dabei bildet diese Variable vielleicht das Bindeglied zwischen direkt anzunehmenden pulmonalen Effekten hin zu kardiovaskulären und in Kombination dieser sogar zu Stoffwechselerkrankungen. Um eine solche mögliche Verbindung zwischen ROS und Stoffwechselerkrankungen zu untersuchen, wurde auf Basis einer bereits durchgeführten Studie (PM<sub>2.5</sub>-, PM<sub>10</sub>-, NO<sub>2</sub>- und Absorptionsmessungen an verschiedenen Standorten in NRW, Kuhlbusch et al. 2003) das standortabhängige induzierte ROS-Bildungspotential von auf Teflonfiltern gesammelten PM<sub>2.5</sub>-Proben im Raum Duisburg-Wesel (räumlicher Stadt-Land-Vergleich) untersucht. Daraufhin wurde die ermittelte räumliche Varianz des ROS-Bildungspotentials über ein Flächennutzungs-Regressions-Modell (LUR, englisch Land Use Regression Model) erklärt, modellierte ROS-Werte auf Kohortenmitglieder projiziert und erstmals als Variable für die Erklärung auftretender Gesundheitseffekte auf Probanden der SALIA (Study on the Influence of Air pollution on Lung, Inflammation and Aging cohort) Kohorte herangezogen.

#### **4.4.1. STUDIENDESIGN, MATERIAL UND METHODEN**

In Anlehnung an den deutschen Teil der TRAPCA (Traffic-related air pollution on the development of inhalant allergy, asthma and other respiratory conditions in children, u. a. Brauer et al. 2003) Studie wurden für eine Anwendung auf die Kohorten-Studien GINIplus (German Infant Nutritional Intervention Programme plus study on the influence of air pollution and genetics on allergy development, u. a. Zirngibl et al.

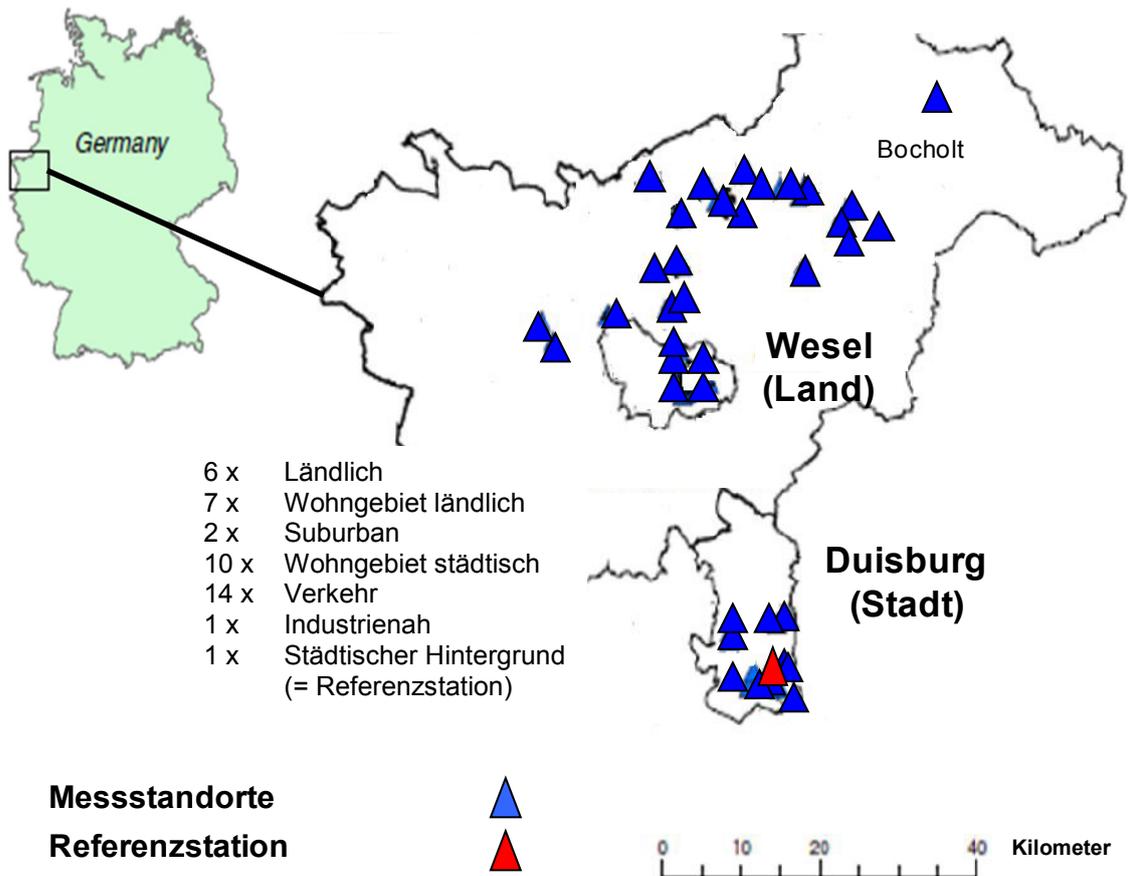
2002, Von Berg et al. 2003) und LISApplus (Influences of Lifestyle Related Factors on the Immune System and Development of Allergies in Children plus the influence of air pollution and genetics, u. a. Heinrich et al. 2002) an insgesamt 41 Standorten im Großraum Duisburg-Wesel während des Zeitraums vom 15.03.2002 bis 11.03.2003 PM<sub>2.5</sub>- und NO<sub>2</sub>- Massenkonzentrationsmessungen durchgeführt (Kuhlbusch et al. 2003). Hierbei erfolgte eine Sammlung von PM<sub>2.5</sub> auf Teflonfiltermaterial und zudem wurden Absorptionsmessungen von den Filtern als Marker für Ruß (Absorbance) durchgeführt. Diese Filter und bereits vorhandenen Analyseergebnisse wie auch das Studiendesign wurden in der vorliegenden Arbeit für die Ermittlung und weiteren Interpretation des ROS-Bildungspotentials übernommen.

In der ursprünglichen Studie wurden die erfassten Konzentrationen dabei zu jeder der vier Jahreszeiten über einen zweiwöchigen Zeitraum an den ausgewählten Standorten erfasst und als Expositionsgrundlage für eine Verwendung in einem LUR-Modell eingesetzt. Die Probenahmestandorte wurden auf die Wohnorte der an den oben genannten Studien beteiligten Probanden abgestimmt und exemplarisch - neben der Unterscheidung in Stadt und Land - in 7 Standorttypen mit regionalem Bezug aufgeteilt (Abbildung 33). Generell ist bei dieser Studie zu berücksichtigen, dass bspw. ein Standort Wohngebiet städtisch in Duisburg anders zu bewerten ist als ein ähnlicher Standort in einer ländlicheren Region.

Zu jeder Jahreszeit wurden aus logistischen Gründen Probenahmen parallel an zehn Standorten durchgeführt. Daraus ergeben sich für die 40 Standorte für jede Jahreszeit vier aufeinander folgende Messreihen. Die Probenahmen erfolgten als Sammelprobe, dabei wurden über zwei Wochen alle zwei Stunden für je 15 Minuten PM-Proben auf Teflonfiltern gesammelt. Zusätzlich zu den 40 Standorten wurden über den gesamten Messzeitraum hinweg Messungen an einer zentralen Referenzstation an der Universität Duisburg (16 Messungen) durchgeführt, welcher als städtischer Hintergrundtyp bezeichnet werden kann. Insgesamt ergeben sich so 176 Einzelmessungen, wobei aufgrund von Messausfällen je nach Standort und Parameter einige Werte fehlen (bis zu 3%). Diese wurden mit Ausnahme von drei Werten an der Referenzstation nicht ersetzt, sondern als fehlend betrachtet. Für einen detaillierten Einblick in die Probenahme, Standortbeschreibung, Qualitätssicherung der PM<sub>2.5</sub>- und NO<sub>2</sub>- Messungen sei hier auf Kuhlbusch et al. (2003) und Hochadel et al. (2006) verwiesen.

Teilstücke der Filtermaterialien wurden bei 4 °C im Dunklen gelagert und für die vorliegende Studie das ROS-Bildungspotential unter Berücksichtigung der Qualitäts-

kontrolle mit der unter Abschnitt 3.3 beschriebenen Methode erfasst (Tabelle A 18). Die dargestellten ROS-Ergebnisse sind Feldblindwert-korrigiert und wurden vor der Auswertung stets auf Normalverteilung und Varianzhomogenität getestet.



**Abbildung 33** Orientierende Übersicht über die Lage und Einteilung der Probenahme-standorte (Hochadel et al. 2006, leicht verändert).

#### 4.4.2. ERGEBNISSE

In Tabelle 29 sind die Messergebnisse aller Parameter zusammengefasst, wobei für die weitere Auswertung der Fokus weitestgehend auf den Parameter  $OH\cdot$  gelegt wird. Im Stadt-Land-Vergleich zeigt sich für sämtliche Parameter - mit Ausnahme von  $PM_{2.5}$  - ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Untersuchungsräumen ( $p < 0,001$ ; t-Test) mit niedrigeren Werten für den Raum Wesel.

**Tabelle 29** Übersicht über die erfassten mittleren Messergebnisse  $\pm \sigma$  des gesamten Datensatzes im Zeitraum vom 15.03.2002 bis 11.03.2003 sowie großräumig unterschieden zwischen Stadt und Land und nach Standorttypen.

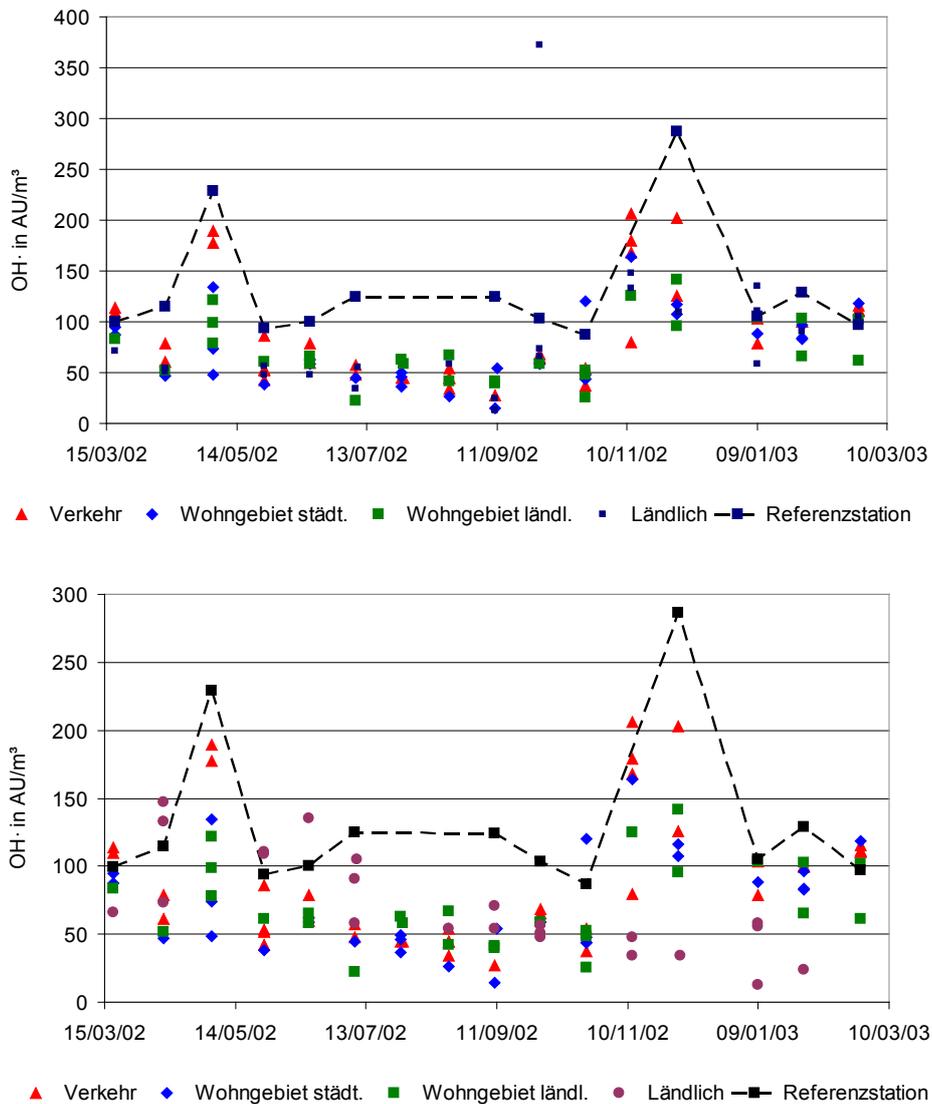
	n	PM2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	NO <sub>2</sub> $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Absorbance $10^{-5} \text{ m}^{-1}$	OH- AU/ $\text{m}^3$
<b>Gesamt</b>	169	21,9 $\pm$ 8,0	29,7 $\pm$ 9,9	1,8 $\pm$ 0,56	92,0 $\pm$ 50,3
<b>Stadt</b>	52	22,6 $\pm$ 7,6	39,2 $\pm$ 6,6	2,1 $\pm$ 0,45	119 $\pm$ 43,8
<b>Land</b>	117	21,6 $\pm$ 8,2	25,4 $\pm$ 8,0	1,7 $\pm$ 0,54	79,7 $\pm$ 48,5
<i>Stadt (Raum Duisburg)</i>					
<b>Industrienah</b>	3	16,9 $\pm$ 11,9	40,3 $\pm$ 7,3	2,0 $\pm$ 0,44	138 $\pm$ 64,0
<b>Verkehr</b>	19	23,7 $\pm$ 7,2	42,0 $\pm$ 6,2	2,3 $\pm$ 0,39	122 $\pm$ 43,5
<b>Wohngeb. städt.<sup>1</sup></b>	8	24,4 $\pm$ 8,5	36,8 $\pm$ 5,9	2,2 $\pm$ 0,50	142 $\pm$ 62,5
<b>Suburban</b>	8	20,3 $\pm$ 6,5	31,9 $\pm$ 4,5	1,9 $\pm$ 0,43	92,6 $\pm$ 14,7
<b>Ref. Station<sup>2</sup></b>	14	22,6 $\pm$ 7,4	40,8 $\pm$ 5,5	2,0 $\pm$ 0,44	115 $\pm$ 34,8
<i>Land (Raum Wesel)</i>					
<b>Verkehr</b>	46	22,2 $\pm$ 7,7	28,4 $\pm$ 8,5	1,8 $\pm$ 0,53	85,6 $\pm$ 47,5
<b>Wohngeb. ländl.<sup>3</sup></b>	27	20,9 $\pm$ 9,5	23,0 $\pm$ 6,1	1,5 $\pm$ 0,56	71,2 $\pm$ 30,1
<b>Ländlich</b>	24	21,0 $\pm$ 7,8	22,6 $\pm$ 7,9	1,5 $\pm$ 0,47	83,9 $\pm$ 71,4
<b>Wohngeb. städt.</b>	20	21,5 $\pm$ 8,4	25,4 $\pm$ 7,3	1,7 $\pm$ 0,56	75,0 $\pm$ 39,4

Anmerkung: Messergebnisse mit Ausnahme von OH- basierend auf Kuhlbusch et al. (2003),<sup>1,2,3</sup> Abkürzungen wie folgt: Wohngebiet städtisch, Referenzstation, Wohngebiet ländlich

Die standortbedingten Unterschiede des Parameters OH- wurden zunächst zwischen Stadt und Land getrennt voneinander durchgeführt. Für die Auswertung signifikanter Unterschiede wurde in Abhängigkeit einer vorliegenden Varianzhomogenität ein ANOVA Post-Hoc Bonferroni bzw. Tamhane Mehrfachvergleich auf dem Signifikanzniveau von  $p < 0,05$  durchgeführt.

Für den *Raum Wesel (ländlich)* lassen sich keine signifikanten Standortunterschiede zeigen. Allerdings sind für den Standort Verkehr erhöhte Werte angedeutet (Tabelle 29). Auffällig ist ein hoher OH-Wert für den Standort Ländlich, welcher sich auch im zeitlichen Verlauf erkennen lässt (Abbildung 34, oben). Dieser führt jedoch selbst bei Nichtbeachtung zu keiner signifikanten Änderung. Der Mittelwert läge mit  $77 \pm 40$  AU/ $\text{m}^3$  zwar niedriger, aber dennoch oberhalb der übrigen Standorte - mit Ausnahme vom Standort Verkehr (Abbildung 34, unten).

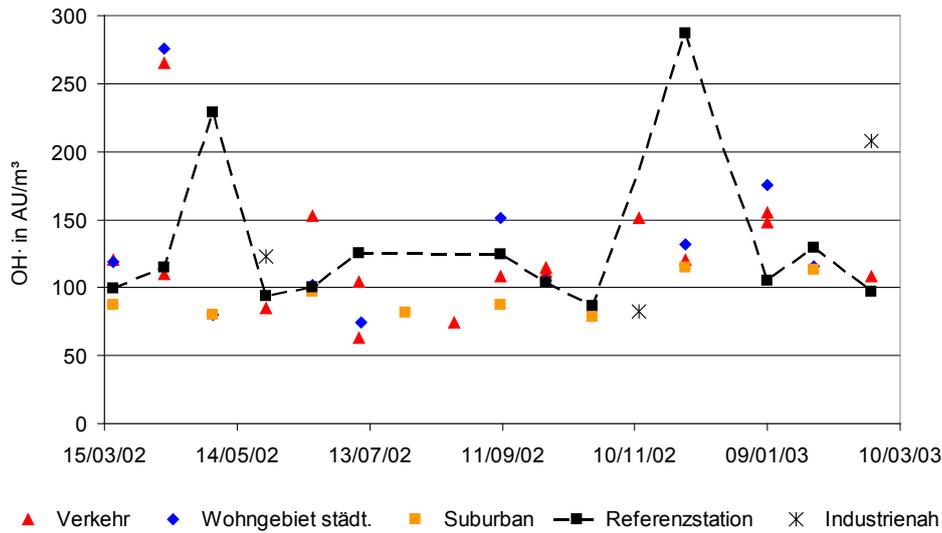
Anmerkung: Zwecks Übersichtlichkeit wird in den Abbildungen auf die Darstellung der  $\sigma$  verzichtet, eine Abschätzung dieser erlaubt Tabelle 29.



**Abbildung 34** Zeitverlauf über die ermittelten OH-Konzentrationen für die verschiedenen Standorttypen im Raum Wesel im Vergleich zur Referenzstation; oben - mit Ausreißer, unten - ohne Ausreißer.

Für den saisonalen Verlauf (Abbildung 34) jedoch lässt sich eine Tendenz mit signifikant niedrigeren Werten im Sommer gegenüber dem Frühjahr und Winter erkennen ( $p < 0,05$ , t-Test). Signifikante standortbedingte Unterschiede lassen sich nicht nachweisen, aber für den Standort Verkehr sind erhöhte Werte gegenüber den übrigen Standorttypen angedeutet.

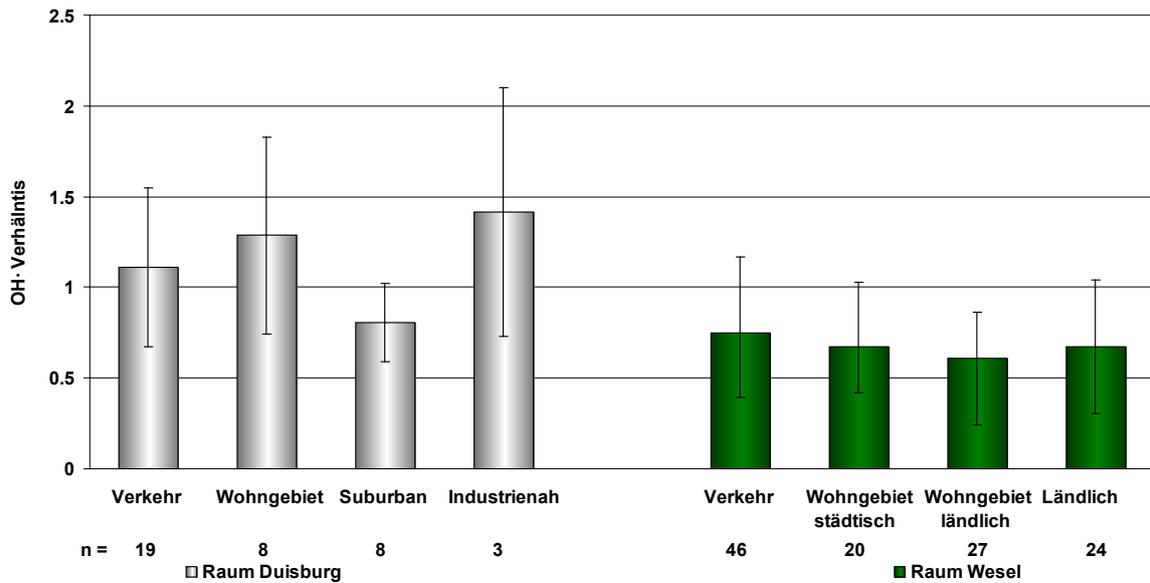
Für den *Raum Duisburg (städtisch)* wurden ebenfalls keine signifikanten ( $p < 0,05$ ) Standortunterschiede ermittelt. Ähnlich dem *Raum Wesel* lassen sich lediglich leicht erhöhte Werte für den Standort Verkehr und städtischer Hintergrund andeuten (Tabelle 29, Abbildung 35). Für den saisonalen Verlauf lässt sich ebenfalls keine Tendenz erkennen.



**Abbildung 35** Zeitverlauf über die ermittelten OH-Konzentrationen für die verschiedenen Standorttypen im Raum Duisburg im Vergleich zur Referenzstation.

Bei Betrachtung der mittleren OH-Konzentration ist zusammenfassend keine hohe Variation der verschiedenen Standorttypen festzustellen. Diese ist aufgrund der Probenanzahl auch nicht zwingend zu erwarten, zudem könnten meteorologische Einflüsse von Bedeutung sein. Aufgrund der länger anhaltenden Probenahme von insgesamt 8 Wochen pro Jahreszeit sind saisonale Unterschiede nicht auszuschließen. Bei einem Standortvergleich innerhalb einer Jahreszeit könnten so (Nicht-)Unterschiede rein meteorologisch bedingt sein. Um jedoch eine Vergleichbarkeit zu erreichen, wurden die Daten gegenüber der Referenzstation normiert bzw. im Verhältnis zu diesem „Standard“ betrachtet. Die Referenzstation wurde kontinuierlich während der Probenahmezeiträume betrieben und liefert somit eine entsprechende Normierungsmöglichkeit (Kuhlbusch et al. 2003). Aufgrund zweier Messausfälle im Sommer an der Station Duisburg wurden diese durch den Mittelwert der übrigen zwei OH-Messwerte in der Sommerperiode ersetzt. Gleiches gilt für einen fehlenden Messwert in der Herbstperiode.

Die Abbildung 36 zeigt die OH-Messwerte der einzelnen Standorttypen im Verhältnis zur entsprechenden Konzentration an der Referenzstation.



**Abbildung 36** Mittleres Verhältnis der OH-Konzentrationen zwischen den verschiedenen Standorttypen (n = s. Graphik) und der Referenzstation (n = 14) im Zeitraum vom 15.03.2002 bis 11.03.2003, Fehlerbalken =  $\sigma$ .

Auch unter Verwendung der Verhältnisdaten sind keine signifikanten Standort- oder Saisonunterschiede für den Raum Duisburg zu erkennen. Für den Raum Wesel hingegen bestätigten sich die signifikant geringeren OH-Werte im Sommer gegenüber dem Winter und dem Frühjahr. Signifikante Unterschiede zwischen den Standortkonzentrationen wurden erneut nicht festgestellt ( $p < 0,01$ , beidseitiger t-Test).

Unter Verwendung der Daten beider Standorte (Gesamt = Raum Duisburg + Raum Wesel) ist ein signifikanter Unterschied mit geringeren Werten für die Standorttypen Ländlich und Wohngebiet ländlich gegenüber der Referenzstation festzustellen. Zudem bestätigen sich die signifikant geringeren Werte im Sommer.

Vergleicht man die für beide Räume erfassten Standorttypen Verkehr und Wohngebiet städtisch miteinander, so bestätigt sich für beide die Annahme der zuvor getroffenen Unterschiedlichkeit mit signifikant geringeren Werten für die Standorttypen im Raum Wesel ( $p < 0,01$ , t-Test).

Zusammenfassend lässt sich für den ländlichen und den städtischen Raum kein bis ein schwacher standortbedingter Unterschied der OH-Konzentration zeigen, was u. a. in der geringen Fallzahl begründet liegen könnte. Tendenzen zumindest für den ländlichen Raum (Wesel) mit niedrigeren Werten für die zu erwartenden Standorttypen Ländlich und Wohngebiet ländlich sind jedoch gegeben. Ähnliches gilt für den saisonalen Verlauf mit geringeren Werten im Sommer. Der städtische Standort

hingegen zeigt keine Tendenzen auf, so dass anzunehmen ist, dass der lokale, städtische Einfluss hier die Nuancen der Standortunterschiede überdeckt. Die Messwerte der Referenzstation (städtischer Hintergrund) bestätigen dies. Unabhängig davon jedoch lassen sich generell signifikante Unterschiede zwischen Stadt und Land zeigen, so dass eine Einbindung in ein LUR-Modell erfolgte.

#### 4.4.2.2 JAHRESMITTELWERTE DER STATIONEN

Für die weitere Ergebnisauswertung und Verwendung in einem LUR-Modell wurden über die Referenzstation adjustierte Werte der einzelnen Stationen mittels einer Differenz- und einer Verhältnismethode berechnet (Brauer et al. 2003, Kuhlbusch et al. 2003, Hochadel et al. 2006). Hierdurch werden Einflüsse der Meteorologie auf die Messwerte zwischen den einzelnen vier Messperioden normiert und sind somit vergleichbar. Für die Berechnung wurden zunächst für die kontinuierliche Messstation (Referenzstation an der Universität Duisburg) die Jahresmittelwerte der verschiedenen Messgrößen berechnet ( $M$ ) und für diese im Anschluss das Verhältnis und die Differenz der Messperiode zum jeweiligen Jahresmittelwert bestimmt ( $v_i$  bzw.  $d_i$ , Formel 1).

**Formel (1)**

$$\frac{\text{Ref.Station}_{\text{Periode}(i)}}{\text{Ref.Station}_{\text{Jahresmittel}}} = v_i$$

$$\text{Ref.Station}_{\text{Periode}(i)} - \text{Ref.Station}_{\text{Jahresmittel}} = d_i$$

Daraufhin wurden die Messwerte der einzelnen Stationen mit dem Verhältnis bzw. der Differenz zum Jahresmittelwert gewichtet (Formel 2).

**Formel (2)**

$$\text{Station}_j_{\text{Periode}(i)} / v_i = \text{Station}_{ijv}$$

$$\text{Station}_j_{\text{Periode}(i)} - d_i = \text{Station}_{ijd}$$

Der Mittelwert der vier  $\text{Stations}_{ijv}$ -Werte bzw. der  $\text{Stations}_{ijd}$ -Werte bildet schließlich den Jahresmittelwert der jeweiligen Messstation. Ein Vergleich zwischen den Adjustierungsmethoden zeigte weder visuell (Abbildung A 1) noch mittels beidseitigem t-Test einen signifikanten Unterschied ( $p < 0,01$ ), so dass ausschließlich die per Differenzmethode adjustierten Ergebnisse im Folgenden verwendet werden. Bei Betrachtung der standortbedingten Jahresmittelwerte (Tabelle 30) zeigten sich mittels beidseitigem t-Test ( $p < 0,01$ ) signifikant niedrigere Werte für die Standorte im Raum Wesel für die Parameter  $\text{NO}_2$ , Absorbance und  $\text{OH}^\cdot$ , jedoch nicht für  $\text{PM}_{2.5}$ .

**Tabelle 30** Übersicht über die ermittelten Jahresmittelwerte  $\pm \sigma$  der erfassten Parameter für den Zeitraum vom 15.03.2002 bis 11.03.2003 sowie großräumig unterschieden zwischen Stadt und Land und nach Standorttypen.

	n	PM2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	NO <sub>2</sub> $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Absorbance $10^{-5} \text{ m}^{-1}$	OH- AU/ $\text{m}^3$
<b>Gesamt</b>	40	21,5 $\pm$ 2,8	28,5 $\pm$ 6,9	1,8 $\pm$ 0,34	90,0 $\pm$ 26,2
<b>Stadt</b>	10	22,1 $\pm$ 3,3	38,1 $\pm$ 5,6	2,1 $\pm$ 0,28	120 $\pm$ 22,5
<b>Land</b>	30	21,3 $\pm$ 2,6	25,4 $\pm$ 3,6	1,6 $\pm$ 0,26	79,9 $\pm$ 18,8
<b>Industrienah</b>	1	15,1	37,9	1,8	133
<b>Verkehr</b>	14	22,0 $\pm$ 3,1	32,6 $\pm$ 7,7	2,0 $\pm$ 0,35	100 $\pm$ 21,7
<b>Wohngeb. städt.<sup>1</sup></b>	10	22,1 $\pm$ 1,7	28,9 $\pm$ 5,5	1,8 $\pm$ 0,27	87,6 $\pm$ 34,3
<b>Suburban</b>	2	20,3 $\pm$ 0,86	31,9 $\pm$ 3,7	1,9 $\pm$ 0,08	92,5 $\pm$ 5,7
<b>Wohngeb. ländl.<sup>2</sup></b>	7	21,5 $\pm$ 2,8	23,6 $\pm$ 1,5	1,5 $\pm$ 0,25	73,8 $\pm$ 12,0
<b>Ländlich</b>	6	20,4 $\pm$ 2,7	22,6 $\pm$ 3,1	1,5 $\pm$ 0,14	81,8 $\pm$ 28,1
<b>Ref. Station<sup>3</sup></b>	1	21,4	36,8	2,0	127

Anmerkung: mit Ausnahme von OH: Jahresmittelwerte basierend auf Kuhlbusch et al. (2003),  
<sup>1,2,3</sup>Abkürzungen wie folgt: Wohngebiet städtisch, Wohngebiet ländlich, Referenzstation

Ein Vergleich zwischen den Standorttypen mittels ANOVA Post-Hoc Tamhane Mehrfachvergleich (Ausnahme Industrienah und Ref. Station, da nur n = 1) ergab bei  $p < 0,05$  lediglich Unterschiede für NO<sub>2</sub> und Absorbance zwischen den Standorten Verkehr und Ländlich respektive Wohngebiet ländlich. Jedoch lassen sich für OH- andeutungsweise Unterschiede mit höheren Werten im Mittel für die Standorte Verkehr, Wohngebiet städtisch und städtischer Hintergrund zeigen (Abbildung 37).

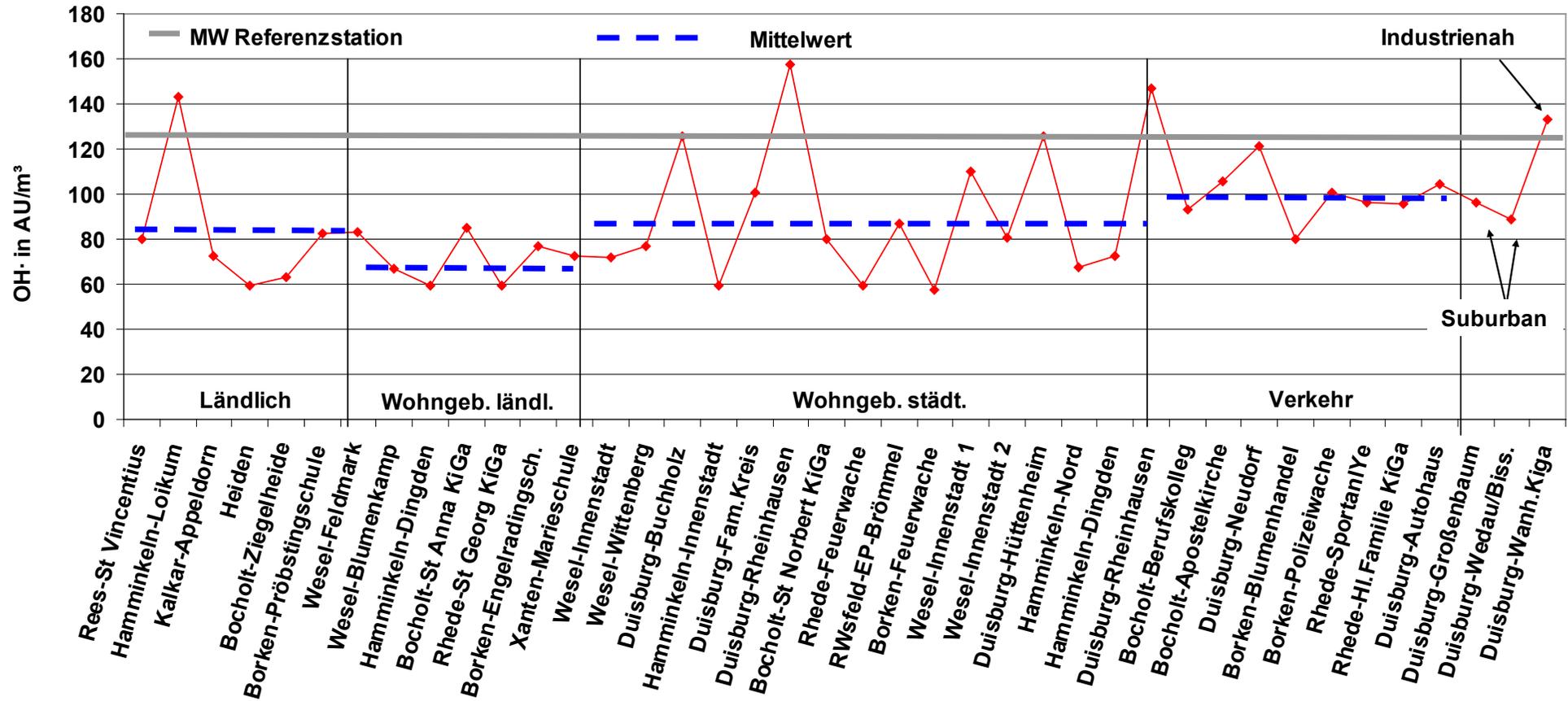


Abbildung 37 Übersicht über die ermittelten OH·-Standortjahresmittelwerte, Stationsnamen nach Kuhlbusch et al. (2003); Verbindung zwischen den Punkten dient der Blickführung.

Für den Standorttyp Ländlich fällt erneut der in Hamminkeln-Loikum ungewöhnlich hohe Wert auf der als Ausreißer gewertet werden kann. Ohne Berücksichtigung dieses Wertes liegt der Mittelwert Ländlich mit  $71,6 \pm 9,0 \text{ AU/m}^3$  leicht unterhalb dem des Standorttypen Wohngebiet ländlich. Hierdurch wird auch der Unterschied zwischen hohen Werten für den Standort Verkehr zu niedrigeren Werten Standort Ländlich signifikant ( $p < 0,05$ ).

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass auf Basis dieser hier gebildeten Jahresmittelwerte ein Unterschied zwischen Stadt und Land deutlich wird, allerdings ein standortabhängiger Unterschied für  $\text{OH}^-$  aufgrund relativ hoher  $\sigma$  nicht eindeutig festzustellen ist (vgl. vorheriger Abschnitt). Bei Berücksichtigung eines Ausreißers wiederum zeigt sich für  $\text{OH}^-$  ein ähnliches Ergebnis wie für die Parameter  $\text{NO}_2$  und Absorbance.

#### **4.4.2 FLÄCHENNUTZUNGS-REGRESSIONS-MODELL**

Um Fragestellungen möglicher gesundheitlicher Auswirkungen partikulärer Belastung auf die Bevölkerung zu erörtern, ist eine Standort- und folglich Expositionscharakterisierung für die jeweiligen Bevölkerungsgruppen bzw. Probanden notwendig. Hierzu werden auch Flächennutzungs-Regressions-Modelle verwendet. Mittels Regression mit verschiedensten Standort charakterisierenden Variablen in einem Umkreis (bezeichnet als Buffer mit definiertem Radius) um das Geokoordinatenpaar einer Messstation, werden die dort gemessenen Immissionsdaten geschätzt. Mittels dieser Regressionsgleichung können an jeder Geoposition, also auch an Probanden-adressen, bei denen die im Regressionsmodell als Prädiktoren verwendeten Standortcharakteristika bekannt sind, die Expositionen berechnet werden. Sowohl Flächennutzungsstrukturen und Verkehrsdaten als auch soziale Strukturinformationen dienen als mögliche erklärende Prädiktoren (= Variable), wobei die Flächennutzung, der Straßentyp, Verkehrszahlen und das Bebauungsprofil als vier der wichtigsten Determinanten zur Beschreibung urbaner Expositionscharakteristika angesehen werden (Ryan & LeMasters 2007).

##### 4.4.2.1 STATISTISCHE DURCHFÜHRUNG UND METHODEN FÜR DAS LUR-MODELL

Das im Folgenden kurz erläuterte LUR-Modell ist im Detail in Hochadel et al. (2006) beschrieben. Die Verteilung der Konzentration und der Prädiktoren sind mittels Perzentilen erfasst worden. Zusammenhänge kontinuierlicher Variablen wurden mittels Pearson Korrelation überwacht. Die Güte des Regressionsmodells wurde

anhand der erklärten Varianz ( $R^2$ ) verdeutlicht, und als Streumaß für die Schätzfunktion wird der Standardfehler angegeben. Für das Modell selbst wurde eine schrittweise Regression angewendet und das sequentielle  $R^2$  als Gütemaß der Modellverbesserung durch hinzugefügte Regressoren verwendet. Zur Überwachung der Modellgenauigkeit (Unterschied zwischen realen und modellierten Werten) wurde die Wurzel aus dem mittleren Quadrat des Vorhersagefehlers (RMSE, englisch - Root-Mean-Square Error) verwendet. Des Weiteren wurde ein Kreuzvalidierungsverfahren angewendet und das Ergebnis als Gesamtfehlerquote angegeben. Sämtliche statistischen Untersuchungen wurden mit SAS 9.1 (Statistical Software package, Firma SAS in Cary USA) und die geographische Datenverarbeitung mit ArcView 9.1 (Firma ESRI, Redlands USA) durchgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit ist eine Standortcharakterisierung auf der Basis der oben beschriebenen Probenahme erstmals für die PM<sub>2.5</sub> induzierte, intrinsische OH-Bildungsfähigkeit durchgeführt worden. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. U. Krämer (Epidemiologie des Umwelteinflusses bei Allergien, Leibniz Institut für Umweltmedizinische Forschung) wurde in Anlehnung an Hochadel et al. 2006 ein für diese Region bestehendes LUR-Modell angewendet. Hierfür wurden die wie oben beschriebenen erfassten Jahresmittelwerte von PM<sub>2.5</sub>, NO<sub>2</sub>, PM<sub>2.5</sub> Absorbance und OH $\cdot$  verwendet und Regressionsgleichungen anhand erklärender Parameter wie Standort (Stadt = Raum Duisburg oder Land = Raum Wesel), Flächennutzungsstruktur, Gebäudezahlen, Verkehrscharakteristik und zusätzlich mit und ohne Populationsdaten ermittelt. Jeweils Umkreise der Standorte im Raum Wesel oder Raum Duisburg von 50 m, 100 m, 250 m, 500 m und 1000 m Radius wurden dabei berücksichtigt. Die Flächennutzungsdaten wurden dem Projekt CORINE 2000 (Coordinated Information on the European Environment) vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt entnommen. Anhand dieser Daten wurde für die Buffer der Standorte eine Landnutzungsflächenklassifizierung durchgeführt (u. a. Vegetation, Landwirtschafts-, Wasser-, Industrieflächen, Gewerbegebiet, Straßen). Die verwendeten Verkehrsdaten umfassen den Straßentyp, basierend auf Straßenkarten des Landes Nordrhein-Westfalens, sowie Informationen über das maximale Verkehrsaufkommen und den Verkehrsfluss aus dem Jahr 2000, erhalten vom Landesamt für Natur-, Umwelt- und Verbraucherschutz. Die Straßen wurden klassifiziert in Autobahn, Bundes-, Land-, Kreis- und Gemeindestraße. Der Verkehr wurde unterschieden in Personenkraftfahrzeuge, leichte Nutzfahrzeuge (INfz < 3,5 t) schwere Nfz (sNfz > 3,5 t), Busse und Motorräder. Deren Anzahl und Fluss

wurde jeweils für die Buffer berechnet. Des Weiteren wurden Populationsdaten (Anzahl der Personen) im Fünfkilometer-Radius um die Standorte als erklärende Variable für die Berechnung der Immissionen eingebunden.

Die Modellierung der OH- Immissionen erfolgte daraufhin in Abhängigkeit von den angebotenen Variablen mittels schrittweiser Regressionsanalyse. Dabei wurde der Prädiktor mit der höchsten erklärenden Varianz ( $R^2$ ) und der erwarteten Richtung des Einflusses in jedem Schritt als erster zu berücksichtigender Einfluss fest angeboten. Diese Variable wurde a priori mittels univariater Regressionsanalyse von allen angebotenen Prädiktoren ermittelt. Alle übrigen Variablen wurden ebenfalls dem Modell angeboten und schrittweise die jeweilige Variable aufgenommen, die die höchste zusätzlich erklärte Varianz lieferte und die erwartete Richtung des Einflusses aufwies. Bei geringerer, verbesserter erklärter Varianz von  $< 1\%$  adjustiertes  $R^2$  wurde diese weitere Variable nicht aufgenommen, ebenso nicht, wenn bereits aufgenommene Variablen die Richtung ihres Einflusses dadurch wechselten. Anhand der sich verbessernden erklärten Varianz wurden zwei Modellansätze als geeignet deklariert (Tabelle 31).

Das *Modell A* erklärt 61% (adjustiert 51%) der Varianz von OH-. Der RMSE der Regression beträgt 17,2 ohne und 19,6 mit Kreuzvalidierungsverfahren. Die Regressionsanalyse zeigte keine normalverteilten Residuen und keine Heteroskedastizität.

*Modell B* erklärt 60% (adjustiert 50%) der Varianz von OH-. Der RMSE der Regression beträgt 17,5 ohne bzw. 19,7 mit Kreuzvalidierungsverfahren. Die Regressionsanalyse zeigte keine normalverteilten Residuen und keine Heteroskedastizität.

Wie zuvor bereits beschrieben, wurde die Station Ländlich (15) als Ausreißer identifiziert. Hier wurden unerwartet hohe Werte gemessen, die auch nach Überprüfung der Daten nicht auf einen Messfehler hindeuten. Vielmehr ist eine kleinräumig bedingte Quelle zu vermuten, welche zu erhöhten Werten führt. So liegt diese Station in einem ~400 m Umfeld der Autobahn 3. Hiermit ist jedoch die Repräsentativität für den Standorttyp infrage zu stellen, so dass die Station auch als Ausreißer gewertet wurde. In der Folge wurde eine Modellierung ohne diese Station durchgeführt. Hierbei ergaben sich verbesserte Anpassungen der Regressionsgleichung mit erklärten Varianzen von 77% (69% adjustiert) bzw. 78% (67% adjustiert) (Tabelle 32). Für die Anpassungen der Regressionsgleichungen der beiden Modelle mit und ohne Ausreißer sei auf Abbildung A 2 - Abbildung A 5 hingewiesen.

**Tabelle 31** Übersicht über die Ergebnisse der angewendeten zwei LUR-Modell-Variationen für die Modellierung von OH.

OH· pro m <sup>3</sup>					Modellentwicklung	Kreuzvalidierungsverfahren
Variable	Regressionskoeffizienten	Standardfehler	p-Wert	Sequentielles R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
					adjustiertes R <sup>2</sup>	adjustiertes R <sup>2</sup>
					Root-Mean-Square-Error (RMSE)	Root-Mean-Square-Error (RMSE)

**Modell A: nach TRAPCA Vorgaben**

Prädiktoren: Straßennetz LANUV 2000, Corine 2000, Gebäudezahlen

keine räumliche Autokorrelation (Moran's I, p = 0,9035); Station 15 ist Ausreißer, Residuen sind nicht normalverteilt

Achsenabschnitt	74,6	3,63	< 0,0001	/	0,614	0,514
Stadt	40,2	6,93	< 0,0001	0,405	0,570	0,459
Industrie- und Gewerbeflächen (m <sup>2</sup> im 500 m Buffer)	0,00009	0,00004	0,0285	0,0979	17,2	19,6
schwere Nutzfahrzeuge, 100 m Buffer (1000 km/Tag)	46,6	27,1	0,0948	0,0397		
Wasserflächen (m <sup>2</sup> im 1000 m Buffer)	-0,00004	0,00002	0,128	0,0269		

**Modell B: Variation - Stadt als Variable wurde nicht angeboten jedoch die Populationsdichte im 5 km Buffer**

Prädiktoren: Straßennetz LANUV 2000, Corine 2000, Gebäudezahlen

keine räumliche Autokorrelation (Moran's I, p = 0,8556); Station 15 ist Ausreißer, Residuen sind nicht normalverteilt

Achsenabschnitt	65,7	4,46	< 0,0001	/	0,601	0,509
Population 5 km Buffer	0,00306	0,0005	< 0,0001	0,513	0,555	0,452
Industrie- und Gewerbeflächen (m <sup>2</sup> im 500 m Buffer)	0,00007	0,00004	0,1289	0,0482	17,5	19,7
schwere Nutzfahrzeuge, 100 m Buffer (1000 km/Tag)	35,2	27,7	0,213	0,0237		
Wasserflächen (m <sup>2</sup> im 1000 m Buffer)	-0,00003	0,00002	0,240	0,0163		

**Tabelle 32** Übersicht über die Ergebnisse der angewendeten zwei LUR-Modell-Variationen für die Modellierung von OH<sup>-</sup> bei Ausschluss der Ausreißerstation.

OH <sup>-</sup> pro m <sup>3</sup>					Modellentwicklung	Kreuzvalidierungsverfahren
Variable	Regressionskoeffizienten	Standardfehler	p-Wert	Sequentielles R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
					adjustiertes R <sup>2</sup>	adjustiertes R <sup>2</sup>
					Root-Mean-Square-Error (RMSE)	Root-Mean-Square-Error (RMSE)
<b>Modell A1: nach TRAPCA Vorgaben ohne Ausreißerstation</b>						
Prädiktoren: Straßennetz LANUV 2000, Corine 2000, Gebäudezahlen keine räumliche Autokorrelation (Moran's I, p = 0,9035), Residuen sind normalverteilt						
Achsenabschnitt	71,4	2,74	< 0,0001	/	0,771	0,686
Stadt	42,1	5,1	< 0,0001	0,555	0,745	0,649
Industrie- und Gewerbeflächen (m <sup>2</sup> im 500 m Buffer)	0,0001	0,00003	0,0019	0,128	12,7	15,1
schwere Nutzfahrzeuge, 100 m Buffer (1000 km/Tag)	56,1	20,1	0,0085	0,0618		
Wasserflächen (m <sup>2</sup> im 1000 m Buffer)	-0,00003	0,00002	0,0553	0,0265		
<b>Modell B1: Variation - Stadt als Variable wurde nicht angeboten jedoch die Populationsdichte im 5 km Buffer ohne Ausreißerstation</b>						
Prädiktoren: Straßennetz LANUV 2000, Corine 2000, Gebäudezahlen keine räumliche Autokorrelation (Moran's I, p = 0,8556), Residuen sind normalverteilt						
Achsenabschnitt	61,4	3,23	< 0,0001	/	0,783	0,670
Population 5 km Buffer	0,0033	0,00039	< 0,0001	0,665	0,757	0,631
Industrie- und Gewerbeflächen (m <sup>2</sup> im 500 m Buffer)	0,00007	0,00003	0,0246	0,0618	12,4	15,8
schwere Nutzfahrzeuge, 100 m Buffer (1000 km/Tag)	44,3	19,7	0,0307	0,0396		
Wasserflächen (m <sup>2</sup> im 1000 m Buffer)	-0,00003	0,00002	0,119	0,0164		

Zusammenfassend erweisen sich beide Modellvariationen in ihrer erklärenden Varianz und ihrer Variablenzusammensetzung als ähnlich. Der Hauptunterschied zwischen den Modellen liegt in den beiden Hauptprädiktoren Stadt oder Populationsdichte. Die übrigen Prädiktoren, welche im Vergleich ein geringes sequentielles  $R^2$  aufweisen, sind dieselben mit ähnlicher Erklärungsstärke. Industrie- und Gewerbeflächen ( $m^2$  im 500 m Buffer) sowie schwere Nutzfahrzeuge im 100 m Buffer (1000 km/Tag) sind als Prädiktoren für erhöhte OH<sup>-</sup>-Werte und Wasserflächen im Umkreis für geringere OH<sup>-</sup>-Werte (Tabelle 31, vgl. Regressionskoeffizienten) identifiziert worden. Dabei sind zwei der Prädiktoren eher großräumige erklärende Umkreisvariablen (500 m und 5 km), so dass die auch zuvor in diesem Kapitel dargelegte Standortabhängigkeit bzw. -varianz nicht den erwarteten Hauptunterschied darstellt.

Im näheren Vergleich der Hauptvariablen zeigte sich eine inhomogene Verteilung der OH<sup>-</sup>-Exposition bei Verwendung der Variable Stadt und eine homogenere Verteilung bei Verwendung der Variable Populationsdichte (Abbildung A 5). Folglich ist für die Modellierung von OH<sup>-</sup>-Werten die Variable Populationsdichte zu bevorzugen. Ebenso ist eine Entfernung der Ausreißerstation vorzunehmen, da unabhängig der angebotenen Variablen diese eine Erhöhung der Regressionsanpassung zeigte.

Insgesamt zeigen die hier für OH<sup>-</sup> erzeugten Modellierungen mit im besten Fall 78% (69% adjustiert) eine befriedigende erklärende Varianz, so dass in Anlehnung an Krämer et al. (2010) eine Anwendung auf die SALIA Kohorte (durch die Arbeitsgruppe um Frau Prof. Dr. Krämer) erfolgte.

#### **4.4.3 SALIA KOHORTE**

Bei der SALIA Kohorte handelt es sich um Frauen im mittleren Alter mit Wohnsitz im Ruhrgebiet sowie in zwei umliegenden ländlichen Regionen. Eine nähere Beschreibung sowie Ergebnisse aus dieser Kohorte in Bezug auf verkehrsbedingte Luftverschmutzung und Zusammenhänge mit einer erhöhten Anzahl an Atemwegserkrankung oder Mortalität finden sich in Schikowski et al. (2005) oder Gehring et al. (2006). Ebenso untersuchten Krämer et al. (2010) an dieser Kohorte den verkehrsbedingten Einfluss zwischen Luftverschmutzung und Diabetes Typ II unter Verwendung des auch hier vorgestellten LUR-Modells (*Modell A*). In Anlehnung an diese Studie wurde im Rahmen dieser Studie erstmals auch das intrinsische OH<sup>-</sup>-Bildungspotential auf eine Kohorte projiziert und eine Verbindung zu auftretender Diabetes Typ II in dieser Kohorte untersucht. Hierbei ist insbesondere ein direkter Vergleich zu

den bereits erfassten Parametern NO<sub>2</sub> und Absorbance (Krämer et al. 2010) möglich. Die Assoziation Diabetes und PM<sub>2.5</sub> wurde parallel zu dem Parameter OH<sup>•</sup> im Rahmen dieser Studie ermittelt.

#### 4.4.3.1 STUDIENDESIGN

Die Kohorte wird hier lediglich kurz beschrieben, für detaillierte Information wird Krämer et al. (2010) verwiesen. Es handelt sich bei der SALIA Kohorte um eine Querschnittsstudie aus den Jahren 1985 bis 1994. Während dieses Zeitraumes wurden sieben als „belastete“ Gebiete im Ruhrgebiet (u. a. Dortmund, Gelsenkirchen, Duisburg) sowie zwei „gering belastete“ Gebiete im ländlichen Umland (Borken und Dülmen) als Untersuchungsgebiete ausgewählt. Aus diesen Gebieten wurden insgesamt 4875 Frauen im Alter von 54 - 55 Jahren für epidemiologische Studien angeworben (Schikowski et al. 2005). Daraufhin wurden u. a. im Jahre 2003 eine Mortalitätsstudie (Gehing et al. 2006), 2006 eine fragebogenbasierte Folgestudie und 2008 - 2009 eine klinische Folgestudie durchgeführt.

Bei der Ausgangsuntersuchung wurde mittels Fragebogen neben üblichen körperlichen Parametern wie Größe und Gewicht u. a. auch Symptome für respiratorische Erkrankungen erfragt. Zudem wurden Informationen bzw. mögliche Confounder z. B. Beheizungsart (fossil - nicht fossil), sozialer Status, Raucher - Nichtraucher erfasst (im Detail s. Krämer et al. 2010). In der Folgestudie 2006 wurde die Befragung wiederholt und um Informationen zu diagnostizierten kardiovaskulären Beschwerden oder Stoffwechselerkrankungen erweitert. Neben Herz- und Schlaganfalldiagnosen wurden auch neue Fälle von Diabetes erfasst. Für den Fall einer auftretenden Diabeteserkrankung wurden hierbei Zusatzinformation über den Zeitpunkt des Auftretens sowie eine Medikation erfragt. Hierauf basierend, sind für diese Studie diagnostizierte Fälle von Diabetes Typ II erst nach dem Jahr 1990 herangezogen worden. In der klinischen Studie wurden diese Informationen erneut erfragt. Für die teilnehmenden Probanden wurde schließlich die Exposition der oben erläuterten Parameter mittels des LUR-Modells an die Adressen der SALIA Kohorten Mitglieder von 1990 modelliert und mit auftretender Diabeteserkrankung assoziiert.

#### 4.4.3.2 STATISTISCHE ANALYSE

Die Ergebnisse sind als Mittelwerte und als Ereigniswahrscheinlichkeit dargestellt. Mögliche Unterschiede zwischen den Gruppen wurden mittels Chi<sup>2</sup>-Test und F-Test überprüft. Eine mögliche Assoziation von Diabetes Typ II und den Analyseparametern wurde mittels Cox-Hazard-Regressionsanalyse untersucht. Hierbei

wurden Hazard Ratios mit dem zugehörigen 95%-Konfidenzintervall für Zusatzbelastungen von OH<sup>-</sup> für einen Interquartilsabstand (IQR, englisch – interquartile range berechnet aus dem Gesamtdatensatz) abgeschätzt. Es wurde ein Signifikanzniveau  $p < 0,05$  verwendet und Alter, Body Mass Index, sozioökonomischer Status, Rauchen, Passivrauchen, Temperatur- und Staubbelastung am früheren Arbeitsplatz und Beheizungsart als Kovariablen verwendet.

#### 4.4.3.3 ASSOZIATION VON DIABETES TYP II UND INTRINSISCHEM OH<sup>-</sup>-BILDUNGSPOTENTIAL

Insgesamt zeigten 1597 Frauen, die an beiden Anfangsuntersuchungen und den Folgeerhebungen teilnahmen, keinen Fall von Diabetes Typ II vor dem Jahre 1990. Nach 1990 wurden jedoch 186 (10,5%) Fälle von Diabetes diagnostiziert. Charakteristisch für die Frauen mit auftretender Diabetes Typ II waren hierbei ein leicht erhöhter Body Mass Index (BMI), Bluthochdruckprobleme sowie Herz- und Schlaganfallsymptome. Zudem waren sie geringer gebildet, heizten mehr mit fossilem Brennstoff, waren überwiegend Raucher und wiesen eine im Vergleich arbeitsplatzbedingt höhere PM-Exposition auf. Die Folgestudie mittels Fragebogen von 2006 bestätigte die 1990 ermittelten neu aufgetretenen Diabetesfälle mit einer Übereinstimmung von 99%, so dass die Richtigkeit der Angaben gewährleistet ist (Krämer et al. 2010). Diesen Frauen bzw. deren Wohnortadressen der SALIA Kohorte wurden im Anschluss mittels der LUR-Modelle OH<sup>-</sup>-Konzentrationswerte zugeordnet. Für Frauen mit Diabetes wurden hierbei höhere OH<sup>-</sup>-Konzentrationen modelliert (Tabelle 33).

**Tabelle 33** Mittels der zwei unterschiedlichen LUR-Modelltypen errechnete mittlere OH-Exposition in AU/m<sup>3</sup> für die Frauen der SALIA Kohorte Gesamt sowie unterschieden nach Frauen mit und ohne Diabetes Typ II\*.

		Kein Diabetes Typ II (n = 1597)	Diabetes Typ II (n = 186)	Gesamt (n = 1783)
<b>Modell A</b>	<b>MW</b>	101	110	102
	<b>σ</b>	23,6	27,2	24,2
	<b>Min</b>	73,9	74,6	73,9
	<b>Max</b>	179	219	219
<b>Modell B</b>	<b>MW</b>	105	115	106
	<b>σ</b>	31	34,3	31,5
	<b>Min</b>	67	67,6	67,0
	<b>Max</b>	212	200	212
<b>Modell A1</b>	<b>MW</b>	99,7	110	101
	<b>σ</b>	25,2	29,6	25,8
	<b>Min</b>	71,1	71,4	71,1
	<b>Max</b>	190	239	239
<b>Modell B1</b>	<b>MW</b>	104	115	105
	<b>σ</b>	33,6	37,5	34,2
	<b>Min</b>	62,8	63,4	62,8
	<b>Max</b>	227	212	227

\*Modellierung durch die Arbeitsgruppe um Frau Prof. U. Krämer, IUF

Daraufhin wurde eine Cox-Regression durchgeführt und das Cox-Hazard ratio (HR) für Diabetesinzidenz und OH-Exposition ermittelt. Der ermittelte HR lag hierbei über 1 und war statistisch signifikant. Das Risiko für ein Auftreten von Diabetes Typ II erhöht sich demnach - je nach angewendetem Modell - im Mittel um 56% (Modell A), 39% (Modell B) respektive 55% (Modell A1) oder 40% pro entsprechenden OH-IQR (Tabelle 34).

**Tabelle 34** Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Diabetes Typ II (1990 - 2006) und OH-Exposition für die untersuchten Frauen der SALIA Kohorte auf der Basis von LUR-Modell-Werten<sup>+</sup>.

	IQR in AU/m <sup>3</sup>	Hazard ratio (95% Konfidenzintervall) pro IQR, adjustiert*	Signifikanz (p)
<b>Modell A</b>	42,4	1,56 (1,19 - 2,05)	0,0015
<b>Modell B</b>	51,8	1,39 (1,09 - 1,78)	0,0082
<b>Modell A1</b>	44,6	1,55 (1,19 - 2,02)	0,0011
<b>Modell B1</b>	55,8	1,40 (1,10 - 1,78)	0,0069

<sup>+</sup>Modellierung durch die Arbeitsgruppe um Frau Prof. U. Krämer, IUF; \*adjustiert für Alter, BMI, Heizart (fossil - nicht fossil), PM-Exposition am Arbeitsplatz, extreme Temperaturen, Rauchen und Bildungsstand

#### 4.4.4 DISKUSSION UND FAZIT

Für das intrinsische ROS-Bildungspotential konnte ein signifikanter Unterschied zwischen der ländlichen und der städtischen Region festgestellt werden. Hierbei erweisen sich die Jahresmittelkonzentrationen in der ländlichen Region im Vergleich zu der städtischen Region als um 33% reduziert. Standortbedingte Unterschiede konnten lediglich für den Raum Wesel mit höheren Werten für den Standort Verkehr verdeutlicht werden. Für den städtischen Raum hingegen zeigte sich kein bis schwacher standortbedingter Unterschied der OH<sup>-</sup>-Konzentration. Ähnliches ist für saisonale Unterschiede festzuhalten: Lediglich für den Sommer lassen sich im Vergleich zu den übrigen Jahreszeiten erniedrigte Konzentrationen feststellen. Ein Vergleich zu Literaturdaten ist mangels vorhandener identischer Studien leider nicht möglich. Lediglich die Studie von Orru et al. 2009 zeigte für PM<sub>2.5</sub> unter Verwendung der etablierten Methodik, jedoch einer anderen massenbasierten Bezugsmetrik, ebenfalls für den Sommer leicht geringere Konzentrationen.

Im Bezug auf einen möglichen gesundheitlichen Effekt des intrinsischen OH<sup>-</sup>-Bildungspotentials wurde erstmals ein Zusammenhang zu Diabetes Typ II festgestellt. Hierbei ist festzuhalten, dass die Beziehung zwischen dem intrinsischen PM induziertem OH<sup>-</sup>-Bildungspotential und Diabetes Typ II noch nicht im Detail durch mechanistische experimentelle toxikologische Studien erforscht ist. Allerdings lassen sich auf einer zunächst allgemeinen Ebene erste Zusammenhänge zwischen partikulärer oder gasförmiger Exposition in der Umwelt und Diabetesinzidenz bzw. Insulinresistenz herstellen. Beispielsweise wurde ein Auftreten von Diabetes häufiger in Städten im Vergleich zu ländlichen Regionen festgestellt (Sobngwi et al. 2004). Zudem belegten Sun et al. (2009) in einer Mausstudie PM<sub>2.5</sub> ausgelöste Insulinresistenzen, Fettleibigkeit und erhöhte Konzentrationen von Entzündungsmarkern. Diese Effekte wiederum sind mögliche Ursachen einer Diabetes Typ II Erkrankung. Des Weiteren stellten Kelishadi et al. (2009) für Jugendliche im Alter von 10 - 18 Jahren aus der Stadt Isfahan im Iran einen Zusammenhang zwischen gestiegenen PM<sub>10</sub>- und CO-Konzentrationen sowie einen Anstieg inflammatorischer Marker und Insulinresistenz fest. Zudem zeigten Krämer et al. (2010) einen möglichen Zusammenhang zwischen NO<sub>2</sub>- PM<sub>2.5</sub>- Absorbance und dem erhöhten Risiko, an Diabetes Typ II zu erkranken. Da diese Studie weitestgehend auf derselben Datenbasis - Kohorte sowie demselben LUR-Modell (Modell A) - basiert ist ein Vergleich der Abschätzung einer Diabetesinzidenz zwischen den verschiedenen Parameter NO<sub>2</sub>, Absorbance und OH<sup>-</sup> möglich. Krämer et al. (2010) zeigten für NO<sub>2</sub>

und Absorbance 92% respektive 87% erklärte Varianzen. Hinsichtlich des Risikos einer möglichen Diabeteserkrankung ergaben sich für die Parametern NO<sub>2</sub> und Absorbance ähnliche, leicht schwächere Risiken (Tabelle 35).

**Tabelle 35** Vergleich des Zusammenhangs zwischen dem Auftreten von Diabetes Typ II (1990 - 2006) und verschiedenen Parametern für die untersuchten Frauen der SALIA Kohorte auf der Basis von LUR-Modell A -Werten.

	IQR	Hazard ratio (95% Konfidenzintervall) pro IQR, adjustiert*	Signifikanz (p)
<b>OH<sup>•</sup></b>	42,4 AU/m <sup>3</sup>	1,56 (1,19 - 2,05)	0,0015
<b>PM2.5<sup>1</sup></b>	1,45 µg/m <sup>3</sup>	1,22 (1,07 - 1,41)	0,0039
<b>Absorbance<sup>2</sup></b>	0,4 10 <sup>-5</sup> m <sup>-1</sup>	1,27 (1,09 - 1,48)	0,0014
<b>NO<sub>2</sub><sup>2</sup></b>	14,9 µg/m <sup>3</sup>	1,42 (1,16 - 1,73)	0,0006

\*adjustiert für Alter, BMI, Heizart (fossil – nicht fossil), PM-Exposition am Arbeitsplatz, extreme Temperaturen, Rauchen und Bildungsstand; <sup>1</sup> zu Vergleichszwecken im Rahmen dieser Studie ebenfalls errechnet, <sup>2</sup> Daten entnommen aus Krämer et al. 2010.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass für das intrinsische PM2.5 induzierte OH<sup>•</sup>-Bildungspotential keine eindeutigen standortabhängigen sowie saisonalen Unterschiede herausgearbeitet werden konnten. Dies ist vermutlich der Studienkonzeption und der zu geringen Probenanzahl geschuldet. Allerdings wurde ein Stadt-Land-Vergleich bzw. Unterschied auch für OH<sup>•</sup> herausgestellt. Es lassen sich signifikante Unterschiede zwischen einer städtischen und ländlichen Region verdeutlichen. Auf dieser Basis wurde auch ein erstes befriedigendes LUR-Modell zur Abschätzung der intrinsischen PM2.5 induzierten OH<sup>•</sup>-Exposition entwickelt. Dieses angewandt auf Mitglieder der SALIA Kohorte, belegte einen möglichen Zusammenhang zu dem Auftreten von Diabetes Typ II. Im Vergleich zu anderen Parametern wie NO<sub>2</sub> erweist sich dieser unter Berücksichtigung eines schwächern Abschätzungsmodells, aber stärkeren HRs als ähnlich bedeutsam. Basierend auf bisherigen Arbeiten aus der Literatur wird der systemischen Entzündung eine Schlüsselrolle im Zusammenhang von PM Exposition und Diabetes zugeordnet. Als ein direkter Verbindungsparameter zwischen Entzündungsreaktionen und PM-Exposition lässt sich somit auch die anzunehmende Bedeutsamkeit des intrinsischen OH<sup>•</sup>-Bildungspotentials erklären. Allerdings bedarf es, ausgehend von diesen ersten Hinweisen, weiterführende Studien, um das Verständnis über den Zusammenhang von PM-Exposition, intrinsischem OH<sup>•</sup>-Bildungspotential, systemischer Entzündung und möglichen Folgeerkrankungen wie Diabetes zu erweitern.

#### **4.5. TEIL 5 – ERMITTLUNG INDIVIDUELLER PM<sub>2.5</sub> INDUZIERTER OH-EXPOSITION ANHAND VON PROBENSAMMLUNG IM INNENRAUM- UND AUßENBEREICH SOWIE EINES PERSONENGETRAGENEN SAMMLERS**

Eine Überwachung von Umweltpartikelkonzentrationen erfolgt zurzeit - auch bedingt durch die legislative Reglementierung - vornehmlich im Außenbereich für PM<sub>10</sub> und kleiner. Begründet ist dies zudem durch nachgewiesene gesundheitsschädigende Wirkungen bzw. Befunde von Partikeln. In Innenräumen wird dagegen eine PM Überwachung oder Reglementierung noch nicht durchgeführt. Ausnahmen bilden Arbeitsplatz- oder Produktschutzmaßnahmen sowie die Analyse von zumeist allergenen „Hausstaub“-anteilen und Verbot bekanntermaßen kanzerogener Emissionen wie dem Rauchen. Dabei stellen die Innenräume eine extrem heterogene Feinstaubbelastungsumgebung dar, die in Anbetracht der Tatsache, dass sich in westlichen Ländern die Bevölkerung über 85% des Tages in Innenräumen aufhält, nicht zu vernachlässigen ist (Jenkins et al. 1992). Die Bevölkerung betreffend, resultiert daraus möglicherweise auch eine bis dato fehlerbehaftete Expositionserfassung und -interpretation gegenüber Umweltnoxen und deren gesundheitsschädigenden Folgen. Letztere wurden für partikuläre Innenraumbelastung im Vergleich zu denen im Außenbereich durch einige Studien als höher eingestuft (Jenkins et al. 1992, Long et al. 2001). Dabei sind verschiedene Szenarien denkbar, die zu einer erhöhten Partikelbelastung in Innenräumen führen können. Mögliche Quellen sind das Eindringen von Außenluft in Abhängigkeit verschiedener Belüftungs- und Nutzungssituationen sowie diverse Innenraumemissionen, wie z. B. Kochen, Elektromotorenemissionen oder Hausstaubaufwirbelung (Bayerische Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit 2007). Neben der Erfassung der PM-Innenraumbelastung wäre zudem eine individuelle Expositionserfassung der präziseste Überwachungsmechanismus, der allerdings aufgrund des hohen Aufwandes und noch vorhandener technischer Unwegsamkeiten nur bedingt anwendbar ist.

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln ausschließlich das partikelinduzierte ROS-Bildungspotential durch PM der Aussenluft betrachtet wurde, wird in Teil 5 die personenbezogene intrinsische PM<sub>2.5</sub> induzierte ROS-Exposition am Beispiel von einer kleinen - 30 Probanden umfassenden - Studie für Innenräume dargelegt. Die eigentliche Studie und Probenahme erfolgte durch die Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Steffen Loft, Departement of Public Health in Kopenhagen. Im Rahmen dieser Studie

wurde 1999 bzw. 2000 an Probanden die personenbezogene Belastung durch PM<sub>2.5</sub> auf toxikologischer Ebene über die Erfassung diverser Biomarker und DNA-Schädigung erfasst (Sørensen et al. 2003 & 2005). Es zeigte sich dabei eine erhöhte Expression von Biomarkern und oxidativer DNA-Schädigung im Vergleich zu den durch PM<sub>2.5</sub> an einer Hintergrundstation gesammelten Stäuben. Für die Durchführung wurden für jeden Probanden individuell die Innenraum-, die Außenluft sowie die personenspezifische PM<sub>2.5</sub>-Exposition mittels fest installierter bzw. personengetragener Sammelgeräte detektiert und auf Teflonfiltern abgeschieden. Nach erfolgter Resuspension mittels Ultraschallbehandlung (analog der Resuspendierung Abschnitt 3.3) wurden die Suspensionen auf ihre toxikologischen Endpunkte hin untersucht (Sørensen et al. 2005). Zudem wurden diese Suspensionen der Arbeitsgruppe Partikeltoxikologie um Dr. Roel Schins (IUF) zur Verfügung gestellt und auf das intrinsische ROS-Bildungspotential mittels ESR-Spektroskopie analysiert. Zusätzlich wurden die Suspensionen der personengetragenen Sammler auf ihre anorganischen Inhaltsstoffe mittels induktiv gekoppelten Plasmas mit anschließender massenspektrometrischer Analyse (ICP-MS, englisch – inductively coupled mass spectrometry) untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Auswertung dieser zuvor analysierten Daten mittels der Statistik Software SPSS 11.1.

Mit dieser Auswertung ist erstmals eine ROS-Innenraumexposition und die persönliche PM induzierte ROS Exposition mit der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Methode ermittelt worden. Zusätzlich wurden die vorliegenden Analysedaten aus der Studie mit dem OH<sup>-</sup>-Bildungspotential in Verbindung gebracht.

#### **4.5.1 STUDIENDESIGN, MATERIAL UND METHODEN**

Um die Innen-, Außen- und individuelle PM<sub>2.5</sub>-Exposition von 30 Probanden mit Wohnsitz im Zentrum von Kopenhagen, mittels Teflonfiltersammlung und anschließender Wägung der Filter zu erfassen, wurde jedem Probanden ein Filtersammler im Schlafzimmer (innen) und vor der Haustür (außen) installiert. Zusätzlich wurden die Probanden mit einem personengetragenen Filtersammler in einem stets mit sich zu tragenden Rucksack ausgestattet (persönlich), um die individuelle PM<sub>2.5</sub>-Exposition zu bestimmen (Sørensen et al. 2005). Von sämtlichen Filtern wurde jeweils eine Partikelsuspension hergestellt und diese neben den toxikologischen Endpunkten auch auf die OH<sup>-</sup>-Bildungsaktivität (Innen, Außen, persönlich) analog der beschriebenen Methodik hin untersucht. Zusätzlich wurden

die personengetragenen Filter auf folgende anorganische Bestandteile: Cr, Cu, Fe, Ni, Pb und V mittels ICP-MS untersucht und deren Reflektion als Maß für die Rußkonzentration mit einem Reflektometer (DiffusionSystems LTD, London, UK) erfasst (Sørensen et al. 2005). Diese Daten sowie das im Folgenden beschriebene weitere Studiendesign wurden für die weitere Auswertung übernommen. Sämtliche Teilnehmer der Studie waren Nichtraucher und zwischen 20 und 33 Jahren alt (Median 24 Jahre). Neben der chemischen Analyse der Proben wurde ein Fragebogen verwendet, mit dem zusätzliche Informationen über ihre Aufenthaltszeit Außen (AA), Aufenthaltszeit Innen (AI), Exposition gegenüber Tabakrauch (ET) und Exposition gegenüber Kerzenrauch (EK) erfasst wurde. Dabei waren während des Messzeitraumes lediglich 13 Probanden Kerzenrauch (für 3,9 h, arithmetisches Mittel) und 20 Tabakrauch (für 4,9 h, arithmetisches Mittel) ausgesetzt. Die Probenahme erfolgte pro Proband als eine Probenahme über 48 h hinweg, einmal während des Winters (November 1999) und einmal während des Sommers (August 2000). Aufgrund einer Anzahllimitierung der Sammler konnten jeweils nur drei Probanden gleichzeitig beprobt werden, so dass die Probenahme insgesamt über zwei Wochen hinweg stattfand. Für die statistische Auswertung wurden die Proben mittels SPSS nach Verwendung deskriptiver Statistik Ausreißer bereinigt, auf Normalverteilung getestet (Kolmogorov-Smirnov) und daraufhin zumindest für die Verwendung parametrischer Test logarithmisch transformiert.

Als direkt erfasste Messparameter ergeben sich somit für diesen Zeitraum für jeden Probanden ein erfasster ESR-Wert des fixierten Sammlers vor der Haustür Außen (ESR-A), ein ESR-Wert des fixierten Sammlers im Schlafzimmer Innen (ESR-I) und der ESR-Wert des personengetragenen Sammlers (ESR-p). Zu Letzterem sind zusätzlich noch die erwähnte Reflektion und die chemische anorganische Inhaltsstoffanalyse verfügbar. Des Weiteren wurde auf der Basis der direkten Daten ein ESR-Wert für die Summe der fest fixierten Stationen (ESR-S), die individuelle ESR-Exposition Innen (ESR-il) und individuelle ESR-Exposition Außen (ESR-iA) errechnet (Tabelle 36). Die Letzteren wurden in Kombination mit den Daten des Fragebogens durch Subtrahieren der persönlichen ESR-Werte und der Aufenthaltszeit Innen bzw. Außen errechnet.

**Tabelle 36** Übersicht über die im Rahmen dieser Studie für die Auswertung verwendeten Parameter.

Parameter	Abkürzung	Bedeutung
<b>Direkt gemessen</b>		
PM2.5	---	Metrik für Partikelexposition
Reflektion	Refl.	Parameter für Ruß
Metalle der personengetragenen Sammler (Cu, Cr, Fe, Ni, Pb, Pt, V)	---	OH <sup>-</sup> -Bildung via Fenton ähnlicher Reaktionen
ESR Außen	ESR-A	OH <sup>-</sup> -Bildung bedingt durch Außenluft
ESR Innen	ESR-I	OH <sup>-</sup> -Bildung bedingt durch Innenluft
ESR personengetragen	EPR-p	OH <sup>-</sup> -Bildung bedingt durch personengetragenen Sammler
<b>Berechnete Werte</b>		
ESR der festen Sammler gesamt	ESR-S	personenbezogenes OH <sup>-</sup> -Bildungspotential basierend auf den festen Sammlern.
ESR individuell Innen (feste Sammler)	ESR-il	Individuelles OH <sup>-</sup> -Bildungspotential bedingt durch Innenraumluft
ESR individuell Außen (feste Sammler)	ESR-ia	Individuelles OH <sup>-</sup> -Bildungspotential bedingt durch Außenluft
<b>Erfasst über Fragebogen</b>		
Aufenthaltsdauer Innen / Außen	AI / AA	Beeinflussende Faktoren für das OH <sup>-</sup> -Bildungspotential
Exposition gegenüber Tabakrauch	ET	
Exposition gegenüber Kerzenrauch	EK	

Ein vollständiger Datensatz stand für 22 Teilnehmer für den Wintermesszeitraum und für 17 Teilnehmer für den Sommermesszeitraum zur Verfügung. Lediglich diese Datensätze wurden für diese Studie der Innen-, Außen-, und individuellen OH<sup>-</sup>-Generationserfassung verwendet.

*Probenahme und Analyse* - Für die Sammlung der Partikel wurde ein System des International Gravity Bureau (Toulouse, Frankreich) (Kenny & Gussman 1997) verwendet, welches im Rahmen der Europäischen EXPOLIS Studie (Jartunen et al. 1998) entwickelt wurde. Das System arbeitet mit einem PM2.5 Zyklon, einer BGI400 Pumpe (BGI Inc. Waltham, MA, USA) (Volumenstrom 4 L/min), einer für 48 h reichenden Batterie und scheidet die Partikel in diesem Fall auf Teflonfiltermaterial (37 mm Ø, Biotech Line Company, Lyngø, Dänemark) ab. Zur Qualitätskontrolle wurden die Filter vor und nach den Probenahmen auf einer Micro-Skala-Waage (MT5 Mettler-Toledo) gewogen. Die ermittelte PM2.5 Nachweisgrenze lag bei

26 pg ± 5 - 20% (VarK). Die angewandten Methoden der ICP-MS und der Reflektionsmessung der Filter als Messparameter für die Rußanteile des PM sind in Sørensen et al. (2003 & 2005) und Schins et al. (2004) näher beschrieben und wurden bereits im Rahmen der toxikologischen Studie durchgeführt. Es handelt sich dabei jeweils um Routinemessverfahren. Die Erfassung des OH-Bildungspotentials erfolgte in Anlehnung an Shi et al. (2003) mittels ESR DMPO spin trapping Methode ebenfalls im Rahmen der toxikologischen Studie durch das Leibniz Institut für Umweltmedizinische Forschung (IUF), Düsseldorf.

#### **4.6.2 ERGEBNISSE DER AUSWERTUNG**

Eine Ergebnisübersicht der partikelinduzierten ESR-Aktivität ist in Tabelle 37 dargestellt. Ein Vergleich der ESR-Konzentrationen der festen Stationen ergibt einen prozentualen Anteil von der erfassten Gesamtkonzentration von 41% für den Innenraum und 59% für den Außenbereich. Dabei liegt dieses Verhältnis im Sommer bei 46% Innen gegenüber 54% Außen, während sich das Verhältnis im Winter auf 63% außen zu 37% innen erweitert (Tabelle 37). Somit zeigt sich die Innenraum ESR-Aktivität (feste Station) generell leicht geringer gegenüber der Außen ESR-Aktivität (feste Station). Eine saisonale Tendenz hin zu höherer ESR-Aktivität Außen im Winter deutet sich sowohl für den Innen- als auch für den Außenbereich an, ist auf dem Signifikanzniveau  $p < 0,05$  mittels beidseitigem t-Test allerdings nicht signifikant. Ursachen für eine erhöhte winterliche ESR-Aktivität könnten im Außenbereich vermehrter Hausbrand sein, während für den Innenraum eine Nutzung von Haushaltsgegenständen infolge einer erhöhten Aufenthaltszeit in der Wohnung anzunehmen ist. Demgegenüber zeigt die individuelle (= Proben der personengetragenen Sammler) ESR-Aktivität eine gänzlich andere Beitragsverteilung. Lediglich 7% der Gesamtaktivität werden hier durch den Außenbereich und 93% durch den Innenraumbereich verursacht (Tabelle 37). Diese Verteilung spiegelt die angenommene hohe Aufenthaltszeit in Innenräumen anschaulich wider und verdeutlicht die Bedeutung einer individuellen Expositionserfassung. Die Innenraumaufenthaltszeiten sind auch im saisonalen Vergleich erkennbar: So liegt der winterliche Innenraumbeitrag bei 95% wohingegen im Sommer bei zunehmender erhöhter Aufenthaltszeit im Freien der Innenraumbeitrag auf 90% zurückgeht.

**Tabelle 37** Übersicht über die festen und personengetragenen (= personengetr.) PM2.5 induzierte ESR-Aktivität als Summe alle vier Signalpeaks (in AU); unterschieden in Sommer-, Winter- und Gesamtdatensatz.

	Innen	$\sigma$	Außen	$\sigma$	Summe (Innen + Außen)	$\sigma$	Verhältnis Innen (fest / personengetr.)	Verhältnis Außen (fest / personengetr.)	Verhältnis Summe (fest / personengetr.)	Außen / Summe in %	Innen / Summe in %
<b>Sommer</b>											
<b>fest</b>	267084	9301	313890	12272	580974	16794	1,6	17,4	3,1	54	46
<b>personengetr.</b>	170179	6573	18079	1487	188258	7903				10	90
<b>Winter</b>											
<b>fest</b>	309333	7881	520263	15222	829596	18495	1,0	34,5	2,6	63	37
<b>personengetr.</b>	305355	10232	15094	595	320449	10730				5	95
<b>Gesamt (Sommer + Winter)</b>											
<b>fest</b>	576417	8489	834153	14023	1410570	17578	1,2	25,1	2,8	59	41
<b>personengetr.</b>	475534	8920	33173	1071	508707	9624				7	93

Insgesamt zeigt sich, dass die individuelle ESR-Aktivität gegenüber den festen Stationen etwas geringer ist. Hierbei sind die Verhältnisse bzw. Unterschiede zwischen Innen (fest / individuell) mit 1,2 (Gesamt) gering. Ein Vergleich der Außenaktivitäten (fest / individuell) jedoch ergibt Verhältnisse von 25 (Gesamt) bzw. 35 im Winter und 17 im Sommer. Dies spiegelt erneut die Bedeutung der personalisierten Probenahme für eine adäquate Expositionsabschätzung wider. Feste Außenstationen führen in diesem Fall zu einer erheblichen Überschätzung der Exposition, wohingegen eine Sammlung auch mit festen Stationen im Innenraum demnach relativ gut die persönliche Exposition veranschaulicht.

Zur weiteren Interpretation wurden die ESR-Daten mit den Metallgehalten und dem Reflexionsvermögen der personengetragenen PM<sub>2.5</sub>-Proben sowie untereinander in einen Zusammenhang gebracht (Tabelle 38). Es zeigen sich erwartungsgemäß intermetallische Korrelationen für Kupfer mit V, Ni, Pb und Fe, für Blei mit Cr und Fe, für Chrom mit V und Pb, für Vanadium mit Fe und schließlich für Eisen mit Cr und Pb. Signifikante Korrelationen der Reflektion bestehen mit Cu und Pb. Dabei bestehen die gezeigten Interkorrelationen aufgrund anzunehmender ähnlichen Emissionsquellen.

**Tabelle 38** Pearson Korrelationskoeffizienten zwischen den einzelnen Analyseparametern\* mittels Spearman-Rho; n = 35 für die Masse, n = 36 für Reflektion, n = 38 für Cu, Pb, ESR-A, n = 39 für alle anderen.

	V	Cr	Ni	Cu	Pb	Fe	ESR-p	ESR-I	ESR-A	ESR-S	ESR-il	ESR-iA	PM2.5	Refl.
V	1	<u>.562**</u>	-,094	<u>.360*</u>	,318	<u>.584**</u>	,283	,089	,217	,172	,261	<u>.338*</u>	,172	,292
Cr	<u>.562**</u>	1	,195	,282	<u>.334*</u>	<u>.379*</u>	,013	,077	,096	,054	,010	,047	<u>.365*</u>	,158
Ni	-,094	,195	1	<u>.388*</u>	,123	,117	,240	,020	,034	,006	,223	<u>.411*</u>	,204	,125
Cu	<u>.360*</u>	,282	<u>.388*</u>	1	<u>.467**</u>	<u>.647**</u>	<u>.679**</u>	,291	,222	,218	<u>.658**</u>	<u>.551**</u>	<u>.347*</u>	<u>.456**</u>
Pb	,318	<u>.334*</u>	,123	<u>.467**</u>	1	<u>.526**</u>	,142	-,095	-,140	-,184	,153	,076	<u>.695**</u>	<u>.481**</u>
Fe	<u>.584**</u>	<u>.379*</u>	,117	<u>.647**</u>	<u>.526**</u>	1	<u>.477**</u>	,172	,122	,092	<u>.455**</u>	<u>.400*</u>	,285	,283
ESR-p	,283	,013	,240	<u>.679**</u>	,142	<u>.477**</u>	1	<u>.397*</u>	,289	<u>.360*</u>	<u>.996**</u>	<u>.688**</u>	-,118	<u>.364*</u>
ESR-I	,089	,077	,020	,291	-,095	,172	<u>.397*</u>	1	,245	<u>.696**</u>	<u>.398*</u>	,146	<u>-.373*</u>	,169
ESR-A	,217	,096	,034	,222	-,140	,122	,289	,245	1	<u>.825**</u>	,280	,259	-,092	-,073
ESR-S	,172	,054	,006	,218	-,184	,092	<u>.360*</u>	<u>.696**</u>	<u>.825**</u>	1	<u>.351*</u>	,226	-,319	-,044
ESR-il	,261	,010	,223	<u>.658**</u>	,153	<u>.455**</u>	<u>.996**</u>	<u>.398*</u>	,280	<u>.351*</u>	1	<u>.632**</u>	-,121	<u>.384*</u>
ESR-iA	<u>.338*</u>	,047	<u>.411*</u>	<u>.551**</u>	,076	<u>.400*</u>	<u>.688**</u>	,146	,259	,226	<u>.632**</u>	1	,016	,137
PM2.5	,172	<u>.365*</u>	,204	<u>.347*</u>	<u>.695**</u>	,285	-,118	<u>-.373*</u>	-,092	-,319	-,121	,016	1	<u>.498**</u>
Refl.	,292	,158	,125	<u>.456**</u>	<u>.481**</u>	,283	<u>.364*</u>	,169	-,073	-,044	<u>.384*</u>	,137	<u>.498**</u>	1

\*Daten basierend auf Sørensen et al. 2003 & 2005; Unterstrichen: Signifikanzniveau  $\alpha = 0,05$  \*; Unterstrichen und fett gedruckt: Signifikanzniveau  $\alpha = 0,01$  \*\*

Betrachtet man die Korrelationsanalyse in Bezug auf die ESR-Aktivitäten und die Metallkomponenten so zeigt sich eine hohe signifikante Korrelation zwischen Fe ( $r = 0,477$ ) und Cu ( $r = 0,679$ ) und der personengetragenen, individuellen ESR Aktivität (ESR-p). Somit bestätigt sich erneut die Bedeutung metallischer Komponenten für das intrinsische ROS-Bildungspotential.

Die ESR-Parameter (ESR-I, ESR-A, ESR-S) der festen Stationen hingegen wiesen keine signifikanten Korrelationen zu den Metallen auf. Da die Metallanalyse ausschließlich von den personengetragenen Filtern durchgeführt wurde, entspricht dieses Ergebnis den Erwartungen. Betrachtet man allerdings die Korrelationen der individualisierten festen Stationen, d. h. berücksichtigt man die Aufenthaltszeiten der Probanden, so lassen sich ebenfalls signifikante Korrelationen zwischen ESR-iA und Cu ( $r = 0,551$ ) oder aber ESR-il und Cu ( $r = 0,658$ ) bzw. Fe ( $r = 0,455$ ) aufzeigen. Somit ergibt sich ein offensichtlich stärkerer Zusammenhang für das ROS-Bildungspotential und der PM-Innenraumexposition gegenüber der Außenluftexposition.

Vergleicht man die ESR-Aktivitäten untereinander, zeigen sich bspw. Zusammenhänge zwischen ESR-S und ESR-I sowie ESR-A und ESR-il.

Da sich die Probenahme jeweils über zwei Wochen erstreckte, wurde - wenn auch als indikativ anzusehen - ein möglicher saisonaler Unterschied durch den Vergleich der Sommer- mit Wintermesswerten sowohl mittels beidseitigem t-Test als auch One-Way ANOVA mit post hoc Scheffé Prozedur (Signifikanzniveau  $p < 0,05$ ) überprüft und keine Signifikanzen bzw. homogene Untergruppen festgestellt. Ebenso konnte keine Assoziation der ESR-Aktivität und typischer Innenraumemissionsquellen wie Tabak- und/oder Kerzenrauchen festgestellt werden. Beide Ergebnisse sind vermutlich auf die geringen Datenmengen zurückzuführen.

#### **4.6.3 DISKUSSION UND FAZIT**

Aufgrund der aus verschiedenen Gründen (z. B. Messausfälle, Änderung der Probandenzusammensetzung) relativ geringen Anzahl vollständiger Datensätze der Probanden sind die hier gewonnenen Daten unter Berücksichtigung einer entsprechend geringeren statistischen Validität zu betrachten. Dennoch ist festzuhalten, dass erstmals mittels dieser ESR-Methode ein Vergleich zwischen Innen, Außen und individueller, intrinsischer und partikelinduzierter ROS-Exposition durchgeführt wurde. Dabei bestätigen die Ergebnisse die Bedeutung der Aufenthaltszeit in Innenräumen in Bezug auf eine in diesem Fall mögliche ROS-Exposition und somit die

Notwendigkeit einer individuellen Expositionsermittlung. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die ESR-Aktivität Innen (mit diesem Studiendesign) insgesamt niedriger ist als die ESR-Aktivität Außen ist. Doch aufgrund der langen Verweilzeit in Innenräumen wird die individuelle ROS-Exposition hauptsächlich durch Innenraumpartikel verursacht. Typische Innenraumemissionen, wie Tabak- oder Kerzenrauch, konnten nicht als entscheidende Faktoren identifiziert werden. In Bezug auf die verwendete ESR Methode, welche vor allem eine über Fenton-ähnliche Reaktionen ausgelöste OH<sup>-</sup>-Generierung detektiert, bestätigte die Untersuchung signifikante Korrelationen zwischen der ESR-Aktivität und den Elementen Cu und Fe.

## **5 ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION**

Ausgehend von toxikologischen Studien erweist sich die Fähigkeit von Partikeln Reaktive Sauerstoffspezies (ROS) zu bilden, als ein bedeutendes Charakteristikum im Zusammenhang mit dem Auftreten gesundheitsschädigender Effekte. Diese Fähigkeit ist wiederum abhängig von der eigentlichen Beschaffenheit der Partikel bzw. für Umweltpartikel ist insbesondere auch die Herkunft des partikelbeinhaltenden Aerosols von Bedeutung. Zunächst sind diverse Folgeeffekte in toxikologischen Studien festgestellt und durch epidemiologische Befunde bestätigt worden. Ausgehend von diesen Erkenntnissen, stellt die Erfassung eines Parameters „ROS“, was in diesem Fall speziell Hydroxylradikale (OH<sup>·</sup>) betrifft, möglicherweise eine zusätzliche Überwachungsmetrik zum Schutze der menschlichen Gesundheit im Rahmen des Umweltmonitorings dar. Um jedoch ein Umweltmonitoring zu ermöglichen, ist neben den bis dato überwiegend punktuell in einzelnen Studien durchgeführten Untersuchungen eine flächenhafte Erfassung dieses Parameters wünschenswert. Als Vorbild hierfür könnte die Entwicklung der mittlerweile gesetzlich gültigen massenbasierte PM<sub>10</sub>- und PM<sub>2.5</sub>-Metrik dienen. Nachdem erste Studien warnende Hinweise über PM induzierte gesundheitsschädigende Effekte belegten und zahlreiche Folgestudien die Ergebnisse weitgehend bestätigten, wurden schließlich Grenzwerte und flächendeckende Überwachungsmaßnahmen zum Schutz der Gesundheit eingeführt.

Die derzeitigen Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Parameter „ROS“ möglicherweise besser mit Gesundheitseffekten korreliert als die Metrik Partikelmasse. Somit ist eine ähnliche Entwicklung denkbar und erste Ansätze durch ein vermehrtes Interesse an diesem Parameter erkennbar. Neben Projekten mit

direktem Gesundheitsbezug wie ECHRS II (European Prospective Study on Environment, Allergy and the Lung), gefördert durch das fünfte europäische Rahmenprogramm, wird insbesondere in Studien über Nanomaterialien und deren mögliches Gefährdungspotential gegenüber der Umwelt ROS als Partikelcharakterisierungsmerkmal erfasst. Dies geschieht bspw. bereits in Projekten wie NanoGEM (Nanostrukturierte Materialien – Gesundheit, Exposition und Materialeigenschaften) oder ENPRA (Risk Assessment of engineered nanoparticles). Auf diesen ersten Entwicklungen bzgl. des Parameters „ROS“ aufbauend, ist diese Arbeit angefertigt worden. Ziel ist es, einen Beitrag für die Anwendung und das weiterführende Verständnis dieses Parameters zu leisten.

Zunächst wurde gezeigt, dass prinzipiell eine Erfassung des intrinsischen Feinstaub induzierten OH<sup>-</sup>-Bildungspotentials ebenfalls von auf Quarzfiltern gesammelten PM-Proben möglich ist. Basierend auf einer etablierten Teflonfilter Methodik wurde diese an das Quarzfiltermaterial angepasst und deren Anwendbarkeit getestet. Die größte Anpassung gegenüber der etablierten Teflonmethode ist die Suspensionsvorbereitung. Für das Quarzfiltermaterial ist eine Partikelresuspensionsherstellung mittels Ultraschallbad zu vermeiden, da vermutlich der hohe Energieeintrag durch den Ultraschall zu einer vermehrten Beschädigung der Filter führt mit der Folge von erheblichen Erschwernissen bei der Analyse. Eine zwingende Notwendigkeit einer Resuspensionsherstellung ist jedoch nur für toxikologische Folgeuntersuchungen notwendig, so dass eine direkte Inkubation des Filters mit den für die ESR Analyse benötigten Ingredienzien (Wasserstoffperoxid und spin trap) durchzuführen ist. Ebenso erweist sich ein Filterungsschritt für die Entfernung gröberer Partikel aus der Suspension zumindest für Proben aus dem Umweltbereich nicht als notwendig. Ein Vergleich zwischen gefilterten und ungefilterten Suspensionsproben an einer feinstaubähnlichen Flugasche zeigten einen VarK < 10% (n = 15) und somit eine für diese angepasste Methode im Vergleich zu der Resuspensionsherstellung befriedigende Korrelation mit der Ultraschallbadmethode. Erste Analysen mit der abgewandelten Methode aus ein und demselben Probenpool (Stanzstücke desselben mit PM belegten Großfilters) belegen eine gute Reproduzierbarkeit (VarK < 8%; n = 6) und geben auch zu erwartende plausible, standortabhängige Unterschiede des OH<sup>-</sup>-Bildungspotentials wieder. Die abgewandelte Methode ist im Vergleich zu der etablierten Methode somit als praktikabler, weniger zeit- und kostenintensiv zu beschreiben. Allerdings sind die aus der Literatur bekannten Assoziationen zwischen intrinsischem OH<sup>-</sup>-Bildungspotential und toxikologischen

Effekten zumeist unter Verwendung der etablierten Methode festgestellt worden. Somit ist zwingend noch ein Vergleich zwischen der etablierten und der abgewandelten Methode von Filtern gesammelt am selben Standort durchzuführen. Der dargelegte Vergleich zwischen dem OH<sup>-</sup>-Bildungspotential mit und ohne Ultraschallbehandlung an Quarzfaserfiltern zeigte jedoch zumindest eine gute Korrelation (PM<sub>10</sub> R<sup>2</sup> = 0,76; PM<sub>1</sub> R<sup>2</sup> = 0,85; jeweils n = 10) für Filterproben von höher belasteten Standorten (städtisch). Grundsätzlich ist bzgl. der ursprünglichen Probenaufbereitung zu überlegen, ob durch die Ultraschallbehandlung eine Veränderung der Partikeleigenschaften hervorgerufen wird. Dahingehende Grundlagenuntersuchungen, ob und wie sich möglicherweise die Partikeleigenschaften - insbesondere das OH<sup>-</sup>-Bildungspotential nach Impaktion auf einem Filter und einer anschließenden Resuspendierung - verändern, ist Gegenstand aktuell geplanter Forschungsvorhaben. Unabhängig hiervon jedoch ist die abgewandelte Methode aufgrund der ersten befriedigenden Validierungsmessungen an weiteren Standorten im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden. Zuvor jedoch sind Überlegungen und Untersuchungen über die Verwendung von verschiedenen Metalllösungen sowie ein feinstaubähnliches, zertifiziertes Standardmaterial (BCR 723) als geeignet herausgearbeitet worden. Für die Metalllösungen wird auf der Grundlage der Ergebnisse CuSO<sub>4</sub> als möglicher Standard vorgeschlagen, da es eine wie für Umweltproben auch zu erwartende hohe ESR Signalintensitätsspanne (2716 - 272798 AU) aufweist. Zudem ist CuSO<sub>4</sub> leicht verfügbar, die Analyse gut reproduzierbar (VarK = 4%; n = 5) und könnte so in jeglichen Laboren, welche diese Methode verwenden, als Standard eingesetzt werden. Eine zu bevorzugende konzentrationsabhängige Linearität konnte für keine der Lösungen in ausreichendem Maße festgestellt werden. Für das Referenzmaterial Material BCR 723 hingegen wurde eine konzentrationsabhängige Linearität (R<sup>2</sup> = 0,98; n = 10) gezeigt, jedoch ist eine dauerhafte Verfügbarkeit des Materials nicht gegeben.

Ausgehend von diesen Vorarbeiten wurden Untersuchungen an PM-Filterproben in vier verschiedenen Studien durchgeführt. Bei zwei der Studien wurde die etablierte Methode und bei den anderen zwei die abgewandelte Methodik verwendet. Für die Letztgenannten stellt diese Untersuchung auch eine Art Plausibilitätsprüfung dar. Zunächst wurden Unterschiede in der OH<sup>-</sup> Bildungsintensität von PM<sub>10</sub>- und PM<sub>1</sub>-Quarzfaserfilterproben zwischen einem städtischen Standort (Standorttyp - urbaner Hintergrund) und einem ländlichen Standort (Standorttyp - ländlicher Hintergrund) dargestellt (jeweils n = 71, gesammelt im Zeitraum vom 05.04.2008 - 21.03.2009;

basierend auf Quass et al. 2009). Die Proben aus der städtischen Region weisen im Mittel ~50% höhere OH· Bildungsintensitäten auf. Zudem zeigt ein Vergleich mit der chemischen Inhaltsstoffanalyse die in der Literatur belegten stärksten signifikanten ( $p < 0,01$ ) Korrelationen mit metallischen Inhaltsstoffen (z. B. CuO, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ebenfalls mit der Literatur übereinstimmend sind diese Korrelationen im Bereich von  $r = 0,6$  nicht so deutlich ausgeprägt, wie es an Laborprobenmaterial gezeigt werden kann. Die komplexe Mischung von Umweltproben bspw. - in Abhängigkeit von der Herkunft verkompliziert - die Verknüpfung von OH·-Bildung und Inhaltsstoffen. Eine durchgeführte Bestimmung der Luftmassenherkunft anhand eines Trajektorienmodells und Klassifizierungen anhand der Großwetterlage mit anschließender Quellbeitrags-ermittlung durch eine Faktoranalyse (Positive Matrix Faktorisierung) für die PM<sub>10</sub>-Proben bestätigen dies. Übereinstimmend wurden für die beiden Standorte Eifel (OH· =  $17 \pm 7,2$ ;  $n = 26$  Tage) und Stryum (OH· =  $33 \pm 16$ ;  $n = 24$  Tage) die Luftmassen aus dem Westen als die mit signifikant geringerem OH·-Bildungspotential im Vergleich zu Luftmassen, die aus dem Osten stammen identifiziert. Zudem sind höhere Beiträge bei Luftmassen aus dem Osten sowohl für den Standort Eifel (OH· =  $25 \pm 6,7$ ;  $n = 23$ ) und den Standort Styrum (OH· =  $44 \pm 16$ ;  $n = 25$  Tage) zu verzeichnen. Jedoch sind die Ergebnisse der unterschiedlichen Luftmassenherkunftsanalyse und Quellenidentifizierung nicht einheitlich. Methodenbedingte Ungenauigkeiten, wie zu geringe Raum-, Herkunfts-, und Zeitauflösung, sind hier anzunehmende Gründe. Zusammenfassend erweist sich die Verwendung eines Trajektorienmodells, wie es analog für die PM-Quellenidentifizierung mit anschließender Faktorenanalyse bereits etabliert ist, als die präziseste Methodik für eine PM induzierte OH·-Quellenidentifizierung. Der Verbrennung von fossilen Brennstoffen sowie Emissionen aus der Industrie kommt hiernach eine große Bedeutung für das OH·-Bildungspotential insbesondere bei östlichen Luftmassenherkünften, zu (die Standorte Eifel und Styrum betreffend).

Über den Ferntransport hinaus jedoch sind auch lokale Emissionsquellen in Abhängigkeit von der Lage des Standorts von Bedeutung. Beispielsweise wird ein durch den Verkehr erzeugter Zusatzbeitrag erwartet. Um dies zu überprüfen, wurden PM-Proben gesammelt an zwei gegenüberliegenden Standorten entlang einer Autobahn bei eindeutigen Luv- und Lee-Lagen (basierend auf Quass et al. 2008) auf das OH·-Bildungspotential hin untersucht ( $n = 58$  im Zeitraum vom 09.2005-09.2006). Neben typischen Verkehrsleitemissionen sind auch OH·-Zusatzbeiträge durch den Verkehr ermittelt worden ( $\Delta$  Lee-Luv =  $1,41$  AU/m<sup>3</sup>;  $n = 58$ ). Jedoch erweist sich

dieses Verhältnis als nicht so eindeutig wie erwartet und für Verkehrsleitmissionen wie Sb ( $\Delta$  Lee-Luv = 3,41  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; n = 58) festgestellt. Durch den Verkehr emittierte Komponenten wie Ruß scheinen Einfluss auf das OH $\cdot$ -Bildungspotential zu nehmen. Korrelationsanalysen zwischen dem OH $\cdot$ -Bildungspotential und den chemischen Inhaltsstoffen lassen auf diese Annahme schließen. Während in Luv zu erwartende signifikante Korrelationen (Pearson  $p < 0,01$ ; n = 58) mit Metallen auftreten (z. B. Cu = 0,294), sind diese bei Betrachtung der Lee-Korrelationen nicht mehr vorhanden. Eine partielle Korrelation der Lee-Daten bei Kontrolle der Kohlenstoffkomponenten lässt die zu erwartenden signifikanten Korrelationen wieder hervorkommen (z. B. Cu = 0,476). Somit ist ein Effekt des Kohlenstoffs, welcher insbesondere durch den Verkehr emittiert wird, anzunehmen. Die Fähigkeit, auch Radikale abzufangen, so genanntes Quenching durch kohlenstoffhaltige Komponenten, wurde bereits in der Literatur beschrieben und ist auch hier anzunehmen. Bestätigt wird dies durch die nicht signifikanten ( $p > 0,05$ ; Pearson) Korrelationen mit den Emissionen schwerer Nutzfahrzeuge (sNfz) und dem OH $\cdot$ -Bildungspotential, jedoch signifikanten Korrelationen mit den Emissionen der leichten Nutzfahrzeuge ( $p < 0,05$ ; Pearson), da für die sNfz ein höherer Dieselfahrzeuganteil zu erwarten ist. Allerdings sind weiterführende Untersuchungen dahingehend notwendig. Aus der medizinisch-toxikologischen Sichtweise darf hieraus jedoch nicht geschlossen werden, dass Kohlenstoffe als Radikalfänger eine eher positive Wirkung in Bezug auf die Gesundheit zeigen. Vielmehr gelten insbesondere Kohlenstoffe oder Ruß als möglicherweise besonders gesundheitsgefährdend. Die Aktivierung anderer Signalwege und Wirkungspfade im Vergleich zu übrigen PM-Komponenten ist hier von Bedeutung. Zudem zeigen sich Kohlenstoffe als besonders oberflächenreaktiv und können so verstärkt Interaktionen mit ihrem umgebenden Medium eingehen. Eine solche Oberflächenreaktivität kann bspw. auch mit der ESR Spektroskopie unter Verwendung einer sogenannten spin probe nachvollzogen werden. Somit steht ein möglicher OH $\cdot$ -Quenchingeffekt nicht im Widerspruch zu einer erhöhten Reaktivität von Kohlenstoffen und seinen gesundheitsschädigenden Folgeeffekten. Das kohlenstoffbedingte OH $\cdot$ -Bildungs- bzw. Quenchingpotential ist vielmehr als komplementär zu betrachten und detaillierter zu untersuchen.

Im Zusammenhang mit standortbedingten Unterschieden bzw. möglicherweise auch Nicht-Unterscheiden aufgrund der komplexen PM-Zusammensetzung sind auch die Ergebnisse der Untersuchungen zur PM<sub>2.5</sub> induzierten ROS-Bildung im Raum Duisburg-Wesel und deren Anwendung auf die SALIA Kohorte zu werten (Daten

basierend auf Brauer et al. 2003, Kuhlbusch et al. 2003 & Hochadel et al. 2006). Keine eindeutige, aber dennoch eine leichte Standortabhängigkeit mit höheren Konzentrationen für die Standorte Verkehr und städtisches Wohngebiet wurden festgestellt. Als signifikant jedenfalls erweist sich der Unterschied zwischen Stadt und Land mit höheren Konzentrationen für die Stadt (33%). Auf der Basis dieses Unterschiedes und der vorliegenden Daten wurde ein Landflächennutzungsregressionsmodell (LUR) angewandt (nach Hochadel et al. 2006) und eine befriedigende erklärende Varianz von ~69% (adjustiert Modell A1) festgestellt. Die anschließende Projizierung der mittels LUR-Modell errechneten Werte für Probanden einer Kohorte älterer Frauen wohnhaft in dem Untersuchungsraum zeigte erstmals einen möglichen Zusammenhang zwischen Diabetes Typ II und dem intrinsischen OH<sup>-</sup>-Bildungspotential. Mit einem Cox-Hazard ratio von 1,5 erweist sich dieses im Vergleich zu anderen Umweltnoxen wie bspw. NO<sub>2</sub> zusammenfassend als ähnlich starker Risikoparameter in Bezug auf Diabetes Typ II (pro ermittelten Interquartilsabstand). Für die Bewertung der Modellgüte und des ermittelten Risikos ist zu bedenken, dass die Erfassung des Parameters OH<sup>-</sup> nicht in dem Maße etabliert ist, wie es bspw. für NO<sub>2</sub> der Fall ist (vgl. Krämer et al. 2010). Zudem spiegeln sich auch höhere Unsicherheiten und Variationen in den Ergebnissen dieser Arbeit wider. Eine Folge ist möglicherweise die durch das LUR-Modell (Modell A1) für den Parameter OH<sup>-</sup> schwächere erklärte Varianz (adjustierte R<sup>2</sup> = 0,69; im Vergleich adjustiertes R<sup>2</sup> für NO<sub>2</sub> = 0,92). Hinzu kommt, dass die Verknüpfung zwischen Stoffwechselerkrankungen und systemischer Entzündung bzw. OH<sup>-</sup>-Bildungspotential noch nicht tiefer gehend erforscht ist. Allerdings mehren sich aus verschiedenen Studien die Hinweise, dass es einen solchen Zusammenhang zu geben scheint. Somit sind die hier vorgestellten Ergebnisse als weiteres Indiz zu werten und Folgeuntersuchungen zur Verständniserweiterung notwendig. Hierbei sollte zunächst der „offensichtlichere“ Wirkungspfad und Zusammenhang zwischen pulmonalen Effekten oder Befunden und dem OH<sup>-</sup>-Bildungspotential unter Berücksichtigung systemischer Entzündung erfolgen.

Die Anwendung eines LUR-Modells ist eine etablierte Möglichkeit zur personenspezifischen Errechnung und Zuweisung von Expositionswerten. Den Idealfall jedoch stellt ein personengetragener gemessener Erfassungsmodus von Expositionsparametern dar. Allerdings ist eine solche Erfassung sehr zeitaufwändig und kostenintensiv, so dass – anders als beim LUR-Modell - dies in der Regel nicht für größere Teilnehmerzahlen verfügbar ist. Für eine kleine Teilnehmerzahl von 30 Probanden

konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals eine individualisierte ESR analysenbasierte PM induzierte OH<sup>-</sup>-Bildungsintensität ausgewertet werden (Daten basierend auf Sørensen et al. 2003 & 2005). Sowohl Werte fest installierter personen-zugeordneter Sammelstationen im Außenbereich (vor der Haustür) und Innenraumbereich (im Schlafzimmer) als auch personengetragene Sammler wurden erfasst. Hieraus ergibt sich zunächst grundlegend eine Unterscheidung zwischen OH<sup>-</sup>-Innen- und Außenbereichsexposition. Von der erfassten OH<sup>-</sup>-Gesamtkonzentration (feste Stationen Außen + Innen) entfallen auf die Innenraumkonzentration 41% und auf die Außenbereichkonzentration 59%. Damit weisen die erfassten Innenräume ein geringeres OH<sup>-</sup>-Bildungspotential auf. Allerdings verändert sich der Expositionsanteil erheblich, berücksichtigt man die Aufenthaltsdauer ( $\geq 90\%$ ) in Innenräumen. Die über personengetragene Sammler ermittelten Konzentrationen zeigen einen Anteil an der ermittelten OH<sup>-</sup>-Gesamtkonzentration von 7% für den Außenbereich und 93% für den Innenraumbereich. Hierdurch wird die Bedeutung einer individualisierten, personenspezifischen Expositionserfassung deutlich. Neben der Überwachung der Außenluftexposition erweist sich somit auch eine Überwachung des Innenraumes - im Idealfall sogar eine personenspezifische Expositionserfassung – als sinnvoll. Somit sind stärker angepasste Expositionsabschätzungen, insbesondere auch hinsichtlich der potentiellen gesundheitsschädigenden Folgen, möglich.

Zusammenfassend zeigt sich die PM assoziierte Metrik „ROS“ als eine mit möglichen Gesundheitseffekten korrelierende Größe, welche durch eine Kombination verschiedenster Faktoren - wie bspw. PM-Quelle, -Zusammensetzung, individueller Exposition und Suszeptibilität - bestimmt wird. Die weiterführende Erforschung dieser Metrik und der Beziehungen zum Zwecke des Umweltmonitorings und verbesserter Abschätzung möglicher PM induzierter gesundheitsschädlicher Folgen stellt eine interessante und viel versprechende zukünftige Aufgabe dar.

## 6 FAZIT UND AUSBLICK

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit über das intrinsische Feinstaub induzierte OH<sup>-</sup>-Bildungspotential lassen Schlussfolgerungen in Bezug auf dessen Erfassung, Quellen, Interaktion zu weiteren Aerosolkomponenten und mögliche gesundheits-schädigende Effekten zu. Für das OH<sup>-</sup>-Bildungspotential ist festzustellen:

- Eine Erfassung ist von auf Quarzfaserfiltern gesammelten PM prinzipiell unter Anwendung einer abgewandelten Methodik mittels ESR-Analyse möglich. Hieraus ergibt sich das Potential einer flächendeckenden Erfassung dieser Metrik im Rahmen des Umweltmonitorings.
- Zwecks inter- und intralaboratorialen Vergleichs ist eine Standardisierung anhand von Metalllösungen und oder zertifiziertem Referenzmaterial möglich. Als Diskussionsgrundlage wird eine CuSO<sub>4</sub>-Lösung vorgeschlagen.
- Unter Berücksichtigung der angewandten Methode zeigen sich Korrelationen mit den metallischen Inhaltsstoffen der PM-Proben.
- Zusatzbeiträge an Kohlenstoffen (Ruß) führen zu einer Interaktion und Störung der OH<sup>-</sup>-Bildung bis hin zu einem möglicherweise Abfangen von Radikalen (Quenching- oder Scavenging-Effekt).
- Grundsätzlich ist ein Unterschied mit höheren Werten für den urbanen Raum und niedrigeren Werten für den ländlichen Raum in deren OH<sup>-</sup>-Bildungsintensität festzustellen.
- Zu erwartende Standortabhängigkeiten sowie saisonale Unterschiede sind weitergehend zu untersuchen und wurden zunächst nur andeutungsweise festgestellt.
- Eine Quellenidentifizierung ist in Kombination über die Erfassung der Luftmassenherkunft und einer Positiven Matrix Faktorisierung möglich. Hieraus ergeben sich die größten zu erwartenden Quellbeiträge durch Industrieemissionen und durch die Nutzung fossiler Brennstoffe. Für die Ermittlung der Luftmassenherkunft erscheint dabei ein Trajektorienmodell als am besten geeignet.
- Die Ermittlung personenspezifischer Exposition ist mittels Landflächennutzungsregressionsmodell und - noch präziser - mit personengetragener Sammeltechnik möglich.

- Der Innenraum ist aufgrund der hohen Aufenthaltsdauer als Quelle gegenüber dem Außenbereich nicht zu vernachlässigen.
- In Bezug auf induzierte Gesundheitseffekte besteht möglicherweise ein Zusammenhang mit dem Auftreten von Diabetes Typ II.

Auf der Basis der hier vorgestellten Ergebnisse ist die Grundlage für eine Anwendung des Parameters „ROS“ über Einzelstudien hinaus belegt worden. Bevor jedoch eine flächendeckende Erfassung im Rahmen eines Umweltmonitorings erfolgen kann sind erweiternde Untersuchungen zu Methodik notwendig. Dazu zählt beispielsweise ein direkter Methodenvergleich der OH<sup>·</sup>-Bildungsintensität zwischen Quarzfaser- und Teflonfiltern. Zudem sollte eine Einigung auf eine Standardisierungssubstanz für die verwendeten spin trap basierte ESR-Analysemethode erfolgen. Diese Überlegungen sind bereits Bestandteil bzw. sollen Bestandteile von weiteren Studien werden. Des Weiteren sind mechanistische toxikologische Untersuchungen von Bedeutung, um auch die insbesondere noch unbefriedigend erklärten kardiovaskulären, metabolischen und neurodegenerativen epidemiologischen Befunde besser zu verstehen.

Da sich das OH<sup>·</sup>-Bildungspotential in Abhängigkeit von vielen Komponenten als sehr komplex erweist, wäre als Zukunftsszenario zur Abschätzung einer Gesundheitsgefährdung durch PM ein kombiniertes Konzept, bestehend aus der Erfassung des OH<sup>·</sup>-Bildungspotentials als zentrale Charakterisierungsmetrik und verschiedener weiterer Parameter wie Größe, Oberfläche, chemische Zusammensetzung etc., vorstellbar. Anhand dieser Parameterkombination könnte eine Art Bewertungsrangliste bzgl. der „Gefährlichkeit“ von PM erstellt werden. Als Beispiel wäre denkbar, Cu als bekanntermaßen stark OH<sup>·</sup> bildende Komponente einen fiktiven Wert (z. B. 1) zuzuweisen und Kohlenstoffkomponenten einen fiktiven negativen Wert. Ebenso erfahren die übrigen Parameter eine Bewertungsskalierung. Eine solche Rangliste oder Bewertungsskalierung wie sie bspw. auch für das Global Warming Potential, gemessen am CO<sub>2</sub> = 1 besteht, ist dabei zuvor mit toxikologischen Befunden zu erörtern. Auch hier wiederum müssten diverse Endpunkte, bspw. das Maß der DNA-Schädigung oder die Induzierung inflammatorischer Marker, als Bewertungsmaßstab definiert werden. Idealerweise würde eine solche Bewertungsskalierung von epidemiologischen Studien und Befunden unterstützt.

---

**LITERATURVERZEICHNIS**

Aam BB & Fonnum F (2007): ROS scavenging effects of organic extract of diesel exhaust particles on human neutrophil granulocytes and rat alveolar macrophages. *Toxicology*, 230(2-3):207-218.

Albrecht C; Scherbarth AM; van Berlo D; Braunbarth CM; Schins RPF & Scheel J (2009): Evaluation of cytotoxic effects and oxidative stress induced by hydroxyapatite dispersions with different physicochemical properties in rat macrophages. *Toxicology in Vitro*, 23:520-530.

Alfaro-Moreno E; Nawrot TS; Nemmar A & Nemery B (2007): Particulate matter in the environment: pulmonary and cardiovascular effects. *Current Opinion in Pulmonary Medicine*, 13:98-106.

Ashby E (1987): The Big Smoke - A History of Air-Pollution in London Since Medieval Times – Brimblecombe. *Nature*, 326:551-552.

Ayres GJ; Borm P; Cassee F; Castranova V; Donaldson K; Ghio A; Harrison RM; Hider R; Kelly F; Kooter I; Marano F; Maynard RL; Mudway I; Nel A; Sioutas C; Smith S; Baeza-Squiban A; Cho A; Duggan S & Froines J (2008): Evaluating the Toxicity of Airborne Particulate Matter and Nanoparticles by Measuring Oxidative Stress Potential – A Workshop Report and Consensus Statement. *Inhalation Toxicology*, 20(6):75-99.

Bair WJ (1995): The Icrp Human Respiratory-Tract Model for Radiological Protection. *Radiation Protection Dosimetry*, 60:307-310.

Baltes W & Kroh W [Hrsg.] (2005): Schnellmethoden zur Beurteilung von Lebensmitteln und ihren Rohstoffen. Behr's Verlag, Hamburg, 429 S.

Bansal RC; Wang MJ & Donnet JB (1993): Carbon black: Science and technology. 2nd. Ed., New York: Marcel Dekker Verlag, 482 S.

Bauer M; Fuchsluger M; Moebus S; Nonnemacher M; Möhlenkamp S; Dragano N; Kessler C; Jakobs H; Memmesheimer M; Erbel R; Jöckel KH & Hoffmann B (2010): On behalf of the Heinz Nixdorf Recall Study Investigative Group. 2010. Urban particulate matter air pollution is associated with subclinical atherosclerosis - results from the Heinz Nixdorf Recall Study. *Journal of the American College of Cardiology*, 56:1803-1808.

Baulig A; Poirault JJ; Ausset P; Schins RPF; Shi T; Baralle D; Dorlhene P; Meyer M; Lefevre R; Baeza-Squiban A & Marano F (2004): Physico-chemical characteristics and biological activities of seasonal atmospheric particulate matter sampling in two locations of Paris. *Environmental Science & Technology*, 38:5985-5992.

Baulig A; Singh S; Marchand A; Schins R; Barouki R; Garlatti M; Marano F & Baeza-Squiban A (2009): Role of Paris PM(2.5) components in the pro-inflammatory response induced in airway epithelial cells. *Toxicology* 261 (3):126-135.

Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit [Hrsg.] (2007): Verhalten, Vorkommen und gesundheitliche Aspekte von Feinstäuben in Innenräumen. Band 17, 229 S.

Becker B; Dailey LA; Soukup JM; Grambow SC; Devlin RB & Huang YCT (2005): Seasonal Variations in Air Pollution Particle-Induced Inflammatory Mediator Release and Oxidative Stress. *Environmental Health Perspectives*, 113(8):1032-1038.

- Beelen R; Hoek G; van den Brandt PA; Goldbohm RA; Fischer P; Schouten LJ; Jerrett M; Hughes E; Armstrong B & Brunekreef B (2008a): Long-term effects of traffic-related air pollution on mortality in a Dutch cohort (NLCS-AIR study). *Environmental Health Perspectives*, 116(2):196-202.
- Beelen R; Hoek G; van den Brandt PA; Goldbohm RA; Fischer P; Schouten LJ; Jerrett M; Armstrong B & Brunekreef B (2008b): Long-term exposure to traffic-related air pollution and lung cancer risk. *Epidemiology* 19:702-710.
- Begum BA; Kim E; Jeong CH; Lee DW & Hopke PK (2005): Evaluation of the potential source contribution function using the 2002 Quebec forest fire episode. *Atmospheric Environment*, 39(20):3719-3724.
- Bell ML; Dominici F; Ebisu K; Zeger SL & Samet JM (2007): Spatial and Temporal Variation in PM<sub>2.5</sub> Chemical Composition in the United States for Health Effects Studies. *Atmospheric Environment*, 39(20):3719-3724.
- Beuck H (2010): Quellenanalyse von Feinstaub im ländlichen und städtischen Hintergrund Nordrhein-Westfalens. Diplomarbeit Universität Münster, 115 S.
- Beutler B & Rietschel ET (2003): Innate immune sensing and its roots: the story of endotoxin. *Nature Reviews Immunology*, 3(2):169-76.
- Birmili W. (2006): Räumlich-zeitliche Verteilung, Eigenschaften und Verhalten ultrafeiner Aerosolpartikel (< 100 nm) in der Atmosphäre, sowie die Entwicklung von Empfehlungen zu ihrer systematischen Überwachung in Deutschland, Forschungsbericht 20343257/05, UBAFB 000942, 91 S.
- Boogaard H; Kos GPA; Weijers EP; Janssen NHA; Fischer PH; van der Zee SC; de Hartog JJ & Hoek G (2011): Contrast in air pollution components between major streets and background locations: Particulate matter mass, black carbon, elemental composition, nitrogen oxide and ultrafine particle number. *Atmospheric Environment*, 45(3):650-658.
- Borm PJA; Kelly F; Künzli N; Schins RPF & Donaldson K (2007): Oxidant generation by particulate matter: from biologically effective dose to a promising new metric. *Occupational and Environmental Medicine*, 64:73-74.
- Bräuner EV; Forchhammer L; Møller P; Simonsen J; Glasius M; Wåhlin P; Raaschou-Nielsen O & Loft S (2007): Exposure to ultrafine particles from ambient air and oxidative stress-induced DNA damage. *Environmental Health Perspectives*, 115:1177-1182.
- Brauer M; Hoek G; van Vliet P; Melfiets K; Fischer P; Gehring U; Heinrich J; Cyrys J; Bellander T; Lewne M & Brunekreef B (2003): Estimating long-term average particulate air pollution concentrations: application of traffic indicators and geographic information system. *Epidemiology*, 14:228-239.
- Briedé JJ; De Kok TM; Hogervorst JG; Moonen EJ; Op Den Camp CL & Kleinjanst, JC (2005): Development and application of an electron spin resonance spectrometry method for the determination of oxygen free radical formation by particulate matter. *Environmental Science & Technology*, 39(21):8420-8426.
- Brook RD; Brook JR; Urch B; Vincent R; Rajagopalan S & Silverman F (2002): Inhalation of fine particulate air pollution and ozone causes acute arterial vasoconstriction in healthy adults. *Circulation* 105:1534-1536.
- Brook RD; Franklin B; Cascio W; Hong Y; Howard G; Lipsett M; Luepker R; Mittleman M; Samet J; Smith SC Jr & Tager I (2004): Air pollution and cardiovascular disease: a statement for healthcare professionals from the Expert Panel on

- Population and Prevention Science of the American Heart Association. *Circulation*, 109:2655-2671.
- Brook RD; Jerrett M; Brook JR; Bard RL & Finkelstein MM (2008): The relationship between diabetes mellitus and traffic-related air pollution. *Journal of Occupational Environmental Medicine*, 50:32–38.
- Brook RD; Rajagopalan S; Pope CA III; Brook JR; Bhatnagar A; ez-Roux AV; Holguin F; Hong Y; Luepker RV; Mittleman MA; Peters A; Siscovick D; Smith SC Jr; Whitsel L & Kaufman JD (2010): Particulate matter air pollution and cardiovascular disease: An update to the scientific statement from the American Heart Association. *Circulation*, 121:2331-2378.
- Brown DM; Stone V; Findlay P; MacNee W & Donaldson K (2000): Increased inflammation and intracellular calcium caused by ultrafine carbon black is independent of transition metals or other soluble components. *Occupational and Environmental Medicine*, 57:685-691
- Brown DM; Wilson MR; MacNee W; Stone V & Donaldson K (2001): Size-dependent proinflammatory effects of ultrafine polystyrene particles: a role for surface area and oxidative stress in the enhanced activity of ultrafines. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 175:191-197.
- Brown DM; Hutchison L; Donaldson K & Stone V (2007): The Effects of PM10 Particles and Oxidative Stress on Macrophages and Lung Epithelial cells: Modulating Effects of Calcium Signalling Antagonists. *American Journal of Physiology - Lung Cellular and Molecular Physiology*, doi:10.1152/ajplung.00162.2006
- Bruckmann P; Birmili W; Straub W; Pitz M; Pfeffer U; Hebbinghaus H; Wurzler S & Olschewski A (2008): An outbreak of Saharan dust causing high PM10 levels north of the Alps. *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft*, 68:490-498.
- Bruckmann P; Kuhlbusch TAJ; John A; Quass U & Kasper M (2011): Staub ist überall - Auch in der Luft, Feinstaub - Klein, fein und gemein. In: Zellner R & GDCh [Hrsg.] (2011): *Chemie über den Wolken*. Wiley-VCH Verlag Germany, 105 - 119.
- Bruinen de Bruin Y; Koistinen K; Yli-Tuomi T; Kephelopoulos S & Jantunen M (2006): Source Apportionment Techniques and Marker Substances Available for Identification of Personal Exposure, Indoor and Outdoor Sources of Chemicals. EUR 22349 EN. ISBN 92-79-02981-9. Joint Research Center JRC. ISPRA.
- Brunekreef B & Holgate ST (2002): Air pollution and health. *Lancet*, 360:1233-1242.
- Brunekreef B; Beelen R; Hoek G; Schouten L; Bausch-Goldbohm S; Fischer P; Armstrong B; Hughes E; Jerrett M & van den Brandt P (2009): Effects of long-term exposure to traffic-related air pollution on respiratory and cardiovascular mortality in the Netherlands: the NLCS-AIR study. *Research Report Health Effect Institute*, 139:5-71; discussion 73-89.
- Bühl A & Zöfel P (2005): *SPSS 12 Einführung in die moderne Datenanalyse unter Windows, mit CD-ROM*. Pearson Studium, München, 744 S.
- Burnett R; Ma R; Jerrett M; Goldberg MS; Cakmak S; Pope CA 3<sup>rd</sup> & Krewski D (2001): The spatial association between community air pollution and mortality: a new method of analyzing correlated geographic cohort data. *Environmental Health Perspectives*, 109 (Supplement 3):375-380.
- Calderon-Garciduenas L; Azzarelli B; Acuna H; Garcia R; Gambling TM; Osnaya N; Monroy S; DEL Tizapantzi MR; Carson JL; Villarreal-Calderon A & Rewcastle B (2002): Air pollution and brain damage. *Toxicologic Pathology*, 30: 373-389.

- Calderón-Garcidueñas L; Reed W; Maronpot RR; Henríquez-Roldán C; Delgado-Chavez R; Calderón-Garcidueñas A; Dragustinovis I; Franco-Lira M; Aragón-Flores M; Solt AC; Altenburg M; Torres-Jardón R & Swenberg JA (2004): Brain inflammation and Alzheimer's-like pathology in individuals exposed to severe air pollution. *Toxicologic Pathology*, 32(6):650-658.
- Cassee FR; Mills NL & Newby DE [Hrsg. 2011]: *Cardiovascular Effects of Inhaled Ultrafine and Nano-Sized Particles*. Wiley Verlag, 585 S.
- Chen H; Goldberg MS & Villeneuve PJ (2008): A systematic review of the relation between long-term exposure to ambient air pollution and chronic diseases. *Reviews on Environmental Health*, 23:243-297.
- Cho AK; Sioutas C; Miguel AH; Kumagai Y; Schmitz DA; Singh M; Eiguren-Fernandez A & Froines JR (2005): Redox activity of airborne particulate matter at different sites in the Los Angeles Basin. *Environmental Research*, 99:40-47.
- Clancy L; Goodman P; Sinclair H; Dockery DW (2002): Effect of air-pollution control on death rates in Dublin, Ireland: an intervention study. *Lancet*, 19 (360):1210-1214.
- Clarke RW; Coull B; Reinisch U; Catalano P; Killingsworth CR; Koutrakis P et al. (2000): Inhaled concentrated ambient particles are associated with hematologic and bronchoalveolar lavage changes in canines. *Environmental Health Perspectives*, 108:1179-1187.
- Collis EL & Gillchrist JC (1928): Effects of dust upon coal trimmers. *Journal of Industrial Hygiene*, 4:101-110.
- Cyrus J; Pitz M; Heinrich J; Wichmann HE & Peters A (2008): Spatial and temporal variation of particle number concentration in Augsburg, Germany. *Science of the total Environment*, 104:168-175.
- Czapski G (1984): Reaction of •OH. *Methods in Enzymology*, 105:209-215.
- Danesh J; Whincup P; Walker M; Lennon L; Thomson A; Appleby P; Gallimore JR & Pepys MB (2000): Low grade inflammation and coronary heart disease: prospective study and updated meta-analyses. *British Medical Journal*, 21:199-204.
- Danielsen PH; Møller P; Jensen KA; Sharma AK; Wallin H; Bossi R; Autrup H; Mølhav L; Ravanat LL; Briedé JJ; de Kok TM & Loft S (2011): Oxidative Stress, DNA Damage, and Inflammation Induced by Ambient Air and Wood Smoke Particulate Matter in Human A549 and THP-1 Cell Lines. *Chemical Research in Toxicology*, 24(2):168-184.
- Davis DL; Bell ML & Fletcher T (2002): A look back at the London smog of 1952 and the half century since. *Environmental Health Perspectives*, 110:A734-A735.
- de Kok TM; Hogervorst JG; Briede JJ; Herwijnen MH; Maas LM; Moonen EJ; Driee HA; Kleinjans JC (2005): Genotoxicity and physicochemical characteristics of traffic-related ambient particulate matter. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 46:71-80.
- Delfino RJ; Sioutas C & Malik S (2005): Potential role of ultrafine particles in associations between airborne particle mass and cardiovascular health. *Environmental Health Perspectives*, 113:934-946.
- Dellinger B; Pryor WA; Cueto R; Squadrito GL; Hegde V & Deutsch WA (2001): Role of free radicals in the toxicity of airborne fine particulate matter. *Chemical Research in Toxicology*, 14(10):1371-1377.

Dick CA; Singh P; Daniels M; Evansky P; Becker S & Gilmour MI (2003): Murine pulmonary inflammatory responses following instillation of size-fractionated ambient particulate matter. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, A(66):2193-2207.

DIN EN 12341 (1999): Luftbeschaffenheit - Ermittlung der PM10-Fraktion von Schwebstaub - Referenzmethode und Feldprüfverfahren zum Nachweis der Gleichwertigkeit von Meßverfahren und Referenzmeßmethode. Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL, 16 S.

DIN SPEC 1121 (DIN ISO/TS 27687:2010-02) (2009): Nanotechnologien - Terminologie und Begriffe für Nanoobjekte - Nanopartikel, Nanofaser und Nanoplättchen (ISO/TS 27687:2008); Deutsche Fassung CEN ISO/TS 27687:2009

DiStefano E; Eiguren-Fernandez A; Delfino RJ; Sioutas C; Froines JR & Cho AK (2009): Determination of metal-based hydroxyl radical generating capacity of ambient and diesel exhaust particles. *Inhalation Toxicology*, 21:731-738.

Dockery DW; Pope CA; Xu X; Spengler JD; Ware JH; Fay ME; Ferris BG & Speizer FE (1993): An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *The New England Journal of Medicine*, 329:1753-1759.

Dockery DW & Pope CA (1994): Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annual Review of Public Health*, 15:107-132.

Dominici F; McDermott A; Zeger SL & Samet JM (2003): National maps of the effects of particulate matter on mortality: exploring geographical variation. *Environmental Health Perspectives*, 111:39-44.

Donaldson K; Beswick PH & Gilmour PD (1996): Free radical activity associated with the surface of particles: a unifying factor in determining biological activity? *Toxicology Letters*, 88:293-298.

Donaldson K; Li XY & MacNee W (1998): Ultrafine (nanometre) particle mediated lung injury. *Journal of Aerosol Science*, 29(5-6):553-560.

Donaldson K & MacNee W (2001): Potential mechanisms of adverse pulmonary and cardiovascular effects of particulate air pollution (PM10). *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 203:411-415.

Donaldson K; Stone V; Borm PJ; Jimenez LA; Gilmour PS; Schins RPF; Knaapen AM; Rahman I; Faux SP; Brown DM & MacNee W (2003): Oxidative stress and calcium signalling in the adverse effects of environmental particles (PM10). *Free Radical Biology and Medicine*, 34(11):1369-1382.

Donaldson K; Borm PJA; Stone V; Jimenez LA; Gilmour PS; Schins RPF; Shi T; Rahman I; Faux AP & MacNee W (2004): Respiratory health effects of ambient air pollution particles: the role of reactive species. In: Vallyathan V (Ed.). *Oxygen/Nitrogen radicals: Lung Injury and Disease Series Volume 187*, Marcel Dekker Verlag, Inc. New York, 2004, S. 257-288.

Donaldson K & Borm, P [Hrsg] (2007): *Particle Toxicology*. Informa Health Care, London, New York.

Duffin R; Tran L; Brown D; Stone V & Donaldson K (2007): Proinflammatory effects of low-toxicity and metal nanoparticles in vivo and in vitro: highlighting the role of particle surface area and surface reactivity. *Inhalation Toxicology*, 19(10):849-856.

Elder AC; Gelein R; Azadniv M; Frampton M; Finkelstein J & Oberdorster G (2004): Systemic effects of inhaled ultrafine particles in two compromised, aged rat strains. *Inhalation Toxicology*, 16:461-471.

Elstner EF (1990): *Der Sauerstoff: Biochemie, Biologie, Medizin*. 1. Auflage, 1990. Mannheim, Wien, Zürich: BI-Wissenschaftsverlag, 529 S.

Empfehlung des Robert-Koch Instituts (2008): Oxidativer Stress und Möglichkeiten seiner Messung aus umweltmedizinischer Sicht. Mitteilung der Kommission „Methoden und Qualitätssicherung in der Umweltmedizin. Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz, 51:1464-1482.

Fan A; Hopke PK; Raunemaa TM & Öblad M (1994): A study on the sources of air pollutants observed at Tjörn, Sweden. *Journal of Aerosol Science*, 25 (Supplement 1):31-32.

Fenoglio I; Tomatis M; Lison D; Muller J; Fonseca A; Nagy JB & Fubini B (2006): Reactivity of carbon nanotubes: Free radical generation or scavenging activity. *Free Radical Biology and Medicine*, 40:1227-1233.

Fenoglio I; Greco G; Tomatis M; Muller J; Raymundo-Pinero E; Beguin F; Fonseca A; Nagy JB; Lison D & Fubini B (2008): Structural Defects Play a Major Role in the Acute Lung Toxicity of Multiwall Carbon Nanotubes: Physicochemical Aspects. *Chemical Research in Toxicology*, 21(9):1690-1697.

Filleul L; Rondeau V; Vandentorren S; Le Moual N; Cantagrel A; Annesi-Maesano I; Charpin D; Declercq C; Neukirch F; Paris C; Vervloet D; Brochard P; Tessier JF; Kauffmann F & Baldi I (2005): Twenty five year mortality and air pollution: results from the French PAARC survey. *Occupational and Environmental Medicine*, 62:453-460.

Forth W; Henschler D; Rummel W & Starke K (1998): *Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie*. 7. Auflage, Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag.

Frampton MW; Stewart JC; Oberdörster G; Morrow PE; Chalupa D; Pietropaoli AP; Frasier LM; Speers DM; Cox C; Huang LS & Utell MJ (2004): Inhalation of Ultrafine Particles Alters Blood Leukocyte Expression of Adhesion Molecules in Humans. *Environmental Health Perspectives*, 114(1):51-58.

Fuks K; Viehmann A; Moebus S; Nonnemacher M; Möhlenkamp S; Dragano N; Jakobs H; Erbel R; Jöckel KH & Hoffmann B (2011): Long-Term Urban Particulate Air Pollution, Traffic Noise and Arterial Blood Pressure. *Environmental Health Perspectives*, in press.

Furusjo E; Sternbeck J & Cousins AP (2007): PM10 source characterization at urban and highway roadside locations. *Science of the Total Environment*, 387(1-3):206-219.

Galano A (2008): Carbon Nanotubes as Free-Radical Scavengers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(24): 8922-8927.

Galano A (2010): Carbon nanotubes: promising agents against free radicals. *Nanoscale*, 2:373-380.

Gao N; Cheng MG & Hopke PK (1993): Potential Source Contribution Function-Analysis and Source Apportionment of Sulfur Species Measured at Rubidoux, Ca during the Southern California Air-Quality Study, 1987. *Analytica Chimica Acta*, 277(2):369-380.

Gauderman WJ; Avol E; Gilliland F; Vora H; Thomas D; Berhane K.; McConnell R; Kuenzli N; Lurmann F; Rappaport E et al. (2004): The effect of air pollution on lung development from 10 to 18 years of age. *New England Journal of Medicine*, 351:1057-1067.

Ghio AJ; Kim C & Robert BC (2000): Concentrated Ambient Air Particles Induce Mild Pulmonary Inflammation in Healthy Human Volunteers. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 162(3):981-988.

Ghio AJ & Devlin RB (2001): Inflammatory lung injury after bronchial instillation of air pollution particles. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 164:704-708.

Ghio AJ & Huang YC (2004): Exposure to concentrated ambient particles (CAPs): a review. *Inhalation Toxicology*, 16:53-59.

GDCh-/KRdL-/ProcessNet-Gemeinschaftsausschuss [Hrsg.] (2010): Statuspapier Feinstaub, 176 S.

Gehring U; Heinrich J; Krämer U; Grote V; Hochadel M; Sugiri D; Kraft M; Rauchfuss K; Eberwein HG & Wichmann HE (2006): Long-term exposure to ambient air pollution and cardiopulmonary mortality in women. *Epidemiology*, 17(5):545-551.

Godri KJ; Duggan ST; Fuller GW; Baker T; Green D; Kelly FJ & Mudway I (2010): Particulate Matter Oxidative Potential from Waste Transfer Station Activity. *Environmental Health Perspectives*, 118:493-498.

Gomez-Mejiba SE; Zhai Z; Akram H; Pye QN; Hensley K; Kurien BT; Scofield RH & Ramirez DC (2009): Inhalation of environmental stressors & chronic inflammation: autoimmunity and neurodegeneration. *Mutation Research*, 31,674(1-2):62-72.

Gomiscek B, Hauck H; Stopper S & Preining O (2004): Results from the Austrian Project on Health Effects of Particulates (AUPHEP). *Atmospheric Environment* 38(24):3917-3934.

Haberzettl P; Schins RPF; Höhr D; Wilhelmi V; Borm PJA & Albrecht C (2008): Impact of the FcγR1-receptor on quartz uptake and inflammatory response by alveolar macrophages. *American Journal of Physiology. Lung Cellular and Molecular Physiology*, 294:1137-1148.

Halliwell B & Gutteridge JMC (1999): *Free radicals in biology and medicine*. Oxford University Press Third Edition, 976 S.

Hathout EH; Beeson WL; Ischander M; Rao R & Mace JW (2006): Air pollution and type 1 diabetes in children. *Pediatric Diabetes*, 7(2):81-87.

HEI - Health Effects Institute (1999): *Diesel Emissions and Lung Cancer: Epidemiology and quantitative risk assessment*. A special report of the Institute's Diesel Epidemiology Expert Panel, Cambridge, 82 S.

HEI - Health Effects Institute (2010): *Traffic-Related Air Pollution: A Critical Review of the Literature on Emissions, Exposure, and Health Effects*. HEI special Report 17, 386 S.

Heinrich J; Bolte G; Holscher B; Douwes J; Lehmann I; Fahlbusch B; Bischof W; Weiss M; Borte M & Wichmann HE (2002): Allergens and endotoxin on mothers' mattresses and total immunoglobulin E in cord blood of neonates. *European Respiratory Journal*, 20:617-623.

- Heinrich J; Pitz M; Bischof W; Krug N & Borm PJA (2003): Endotoxin in fine (PM<sub>2.5</sub>) and coarse (PM<sub>2.5-10</sub>) particle mass of ambient aerosols. A temporo-spatial analysis. *Atmospheric Environment*, 37(26):3659-3667.
- Heo JB; Hopke PK & Yi SM (2009): Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Seoul, Korea. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(14):4957-4971.
- Hertel S; Viehmann A; Moebus S; Mann K; Bröcker-Preuss M; Möhlenkamp S; Nonnemacher M; Erbel R; Jakobs H; Memmesheimer M; Jöckel KH & Hoffmann B (2010): Influence of short-term exposure to ultrafine and fine particles on systemic inflammation. *European Journal of Epidemiology*, 25(8):581-592.
- Hess P & Brezowsky H (1952): Katalog der Großwetterlagen Europas. Bad Kissingen (Berichte des Deutschen Wetterdienstes in der US-Zone, 33).
- Hetland RB; Cassee FR; Låg M; Refsnes M; Dybing E & Schwarze PE (2005): Cytokine release from alveolar macrophages exposed to ambient particulate matter: heterogeneity in relation to size, city and season. *Particle and Fibre Toxicology*, 17:2-4.
- Hochadel M; Heinrich J; Gerhring U; Morgenstern V; Kuhlbusch T; Link E; Wichmann HE & Krämer U (2006): Predicting long-term average concentrations of traffic-related air pollutants using GIS-based information. *Atmospheric Environment*, 40:542-553.
- Hoek G; Brunekreef B; Goldbohm S, Fischer P & van den Brandt PA (2002): Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: a cohort study. *Lancet*, 360(9341):1203-1209.
- Hoffmann B; Moebus S; Dragano N; Memmesheimer M; Erbel R & Jöckel KH (2009a): On behalf of the Heinz Nixdorf Recall Study Investigative Group. Residential traffic exposure and coronary heart disease – results from the Heinz Nixdorf Recall Study. *Biomarkers*, 14(1):74-78.
- Hoffmann B; Moebus S; Dragano N; Stang A; Möhlenkamp S; Schmermund A; Memmesheimer M; Mann K; Erbel R & Jöckel KH (2009b): Chronic residential exposure to particulate matter air pollution and inflammatory markers of atherosclerosis. *Environmental Health Perspectives*, 117:1302-1308.
- Hughes LS; Cass GR; Gone J; Ames M & Olmez I (1998): Physical and chemical characterization of atmospheric ultrafine particles in the Los Angeles area. *Environmental Science & Technology*, 32:1153-1161.
- Hupfer P & Kuttler W [Hrsg.] (2006): Witterung und Klima. Eine Einführung in die Meteorologie und Klimatologie, 12 Auflage. Teubner Verlag Wiesbaden, 554 S.
- ICRP (1994): Human respiratory tract model for radiological protection. A report of a Task Group of the International Commission on Radiological Protection. *Annals of the ICRP*, 24:1-482.
- Janssen J & Laatz W (2007): Statistische Datenanalyse mit SPSS für Windows. 6. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. 817 S.
- Jantunen MJ; Hänninen O; Katsouyanni K; Knoppel H; Kuenzli N; Lebret E; Maroni M; Saarela K; Sram R & Zmirou D (1998): Air pollution exposure in European cities: The "EXPOLIS" study. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 8(4):495-518.
- Janzen EG (1971): "Spin Trapping". *Account of Chemical Research*, 4:31-40.

Jedrychowski W; Flak E & Mroz E (1999): The adverse effect of low levels of ambient air pollutants on lung function growth in preadolescent children. *Environmental Health Perspectives*, 107:669-674.

Jenkins PL; Phillips TJ; Mulber EJ & Hui SP (1992): Activity patterns of Californians: use and proximity to indoor pollutant sources. *Atmospheric Environment*, 26(A):2141-2148.

Jörß W; Kugler U & Theloke J (2010): Emissionen im PAREST-Referenzszenario 2005-2010, PAREST-Hintergrundbericht, im Rahmen des UFOPLAN-Vorhabens FKZ 206 43 200/01 „Strategien zur Verminderung der Feinstabbelastung“ erarbeitet, Umweltbundestamt Dessau, 2010.

Joint Research Center (JRC) - Institute for Reference Materials and Measurements, <http://www.lgcstandards.com/media/514763337.pdf>.

Jung H; Guo B; Anastasio C & Kennedy IM (2006): Quantitative measurements of the generation of hydroxyl radicals by soot particles in a surrogate lung fluid. *Atmospheric Environment*, 40:1043-1052.

Karlsson H; Gustafsson J; Cronholm P & Möller L (2009): Size-dependent toxicity of metal oxide particles-A comparison between nano- and micrometer size. *Toxicology Letters*; 188:112-118.

Katsouyanni K & Samet JM (2009): Air Pollution and Health: A European and North American Approach (APHENA). *Health Effects Institute No. 142*, 132 S.

Kelishadi R; Mirghaffari N; Poursfa P & Giddin SS (2009): Lifestyle and environmental factors associated with inflammation, oxidative stress and insulin resistance in children. *Atherosclerosis*, 203:311-319.

Kelly FJ (2003): Oxidative stress: Its role in air pollution and adverse health effects. *Occupational and Environmental Medicine*, 60:612-616.

Kenny LC & Gussman RA (1997): Characterization and modeling of a family of cyclone aerosol pre-separators. *Journal of Aerosol Science*, 28:677-688.

Kim E; Hopke PK; Pinto JP & Wilson WE (2005): Spatial variability of fine particle mass, components, and source contributions during the regional air pollution study in St. Louis. *Environmental Science & Technology* 39:4172-4179.

Knaapen AM; Albrecht C; Becker A; Höhr D; Winzer A; Haenen GR; Borm PJ & Schins RP (2002): DNA damage in lung epithelial cells isolated from rats exposed to quartz: role of surface reactivity and neutrophilic inflammation. *Carcinogenesis*, 23(7):1111-1120.

Knaapen AM; Borm PJ; Albrecht C; Schins RP (2004): Inhaled particles and lung cancer. Part A: Mechanisms. *International Journal of Cancer*, 109(6):799-809.

Kouimtzis T & Samara C (1995): Airborne particulate matter. The handbook of environmental chemistry. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 339 S.

Koistinen K (2002): Exposure of an Urban Adult Population to PM<sub>2.5</sub>. Dissertation at the University of Kuopio.

Krämer U; Herder C; Sugiri D; Strassburger K; Schikowski T; Ranft U & Rathmann W (2010): Traffic-related Air Pollution and Incident Type 2 Diabetes: Results from the SALIA Cohort Study; *Environmental Health Perspectives*, doi:10.1289/ehp.0901689, online 27 Mai 2010.

Krambrock K; Spaeth JM; Delerue C; Allan G & Lannoo M (1992): Identification of the isolated arsenic antisite defect in electron irradiated gallium arsenide and its relation to EL2. *Physical Review Letters B*, 45:1481.

Kreyling WG & Scheuch G (2000): Clearance of particles deposited in the lung. In: Gehr P; Heyder J Ed. *Particle-Lung Interactions*. Marcel Dekker Inc., New York, Basel, S. 323-376.

Kreyling WG; Semmler M; Erbe F; Mayer P; Takenaka S; Schulz H; Oberdörster G & Ziesenis A. (2002): Translocation of ultrafine insoluble iridium particles from lung epithelium to extrapulmonary organs is size dependent but very low. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 65, (20):1513-1530.

Kuhlbusch TAJ; Wehde T; Öztürk E; Quass U; Jermann K; Chiarotti F & Meliefste K (2003): PM<sub>2.5</sub>-, PM<sub>10</sub>-, NO<sub>2</sub>- und Absorptionsmessungen an verschiedenen Standorten in NRW. Teil des BMU Projektes Interaktion von Pollen und Partikeln bei der Atopieentwicklung von Kindern. Abschlussbericht erstellt im Auftrag vom Institut für umweltmedizinische Forschung, S. 110.

Kuhlbusch TAJ; John A & Quass U (2009): Sources and source contributions to fine particles. *Biomarkers*, 14(s1):23-28.

Kuhlbusch TAJ; Quass U; Theloke R; Friedrich H; Hermann R; Jaenicke V & Despres V (2009): Quellen von Feinstäuben. In: GDCh-/KRdL-/ProcessNet-Gemeinschaftsausschuss [Hrsg.] (2010): *Statuspapier Feinstaub*. S. 171.

Künzli N; Jerrett M; Mack WJ; Beckerman B; LaBree L; Gilliland F; Thomas D; Peters J & Hodis HN (2005): Ambient air pollution and atherosclerosis in Los Angeles. *Environmental Health Perspectives*, 113:201-206.

Künzli N; Mudway IS; Götschi T; Shi T; Kelly FJ; Cook S; Burney P; Forsberg B; Gauderman JW; Hazenkamp ME; Heinrich J; Jarvis D; Norbäck D; Payo-Losa F; Poli A; Sunyer J & Borm PJ (2006): Comparison of oxidative properties, light absorbance, total and elemental mass concentration of ambient PM<sub>2.5</sub> collected at 20 European sites. *Environmental Health Perspectives*, 114:684-690.

Kuttler W (1979): London-Smog und Los Angeles-Smog (London-Smog and Los Angeles-Smog). *Erdkunde*, 33(3):236-240.

Laden F; Neas LM; Dockery DW & Schwartz J (2000): Association of Fine Particulate Mater from Different Sources with Daily Mortality in Six U.S. Cities. *Environmental Health Perspectives*, 108(19):941-947.

Laden F; Schwartz J; Speizer FE & Dockery DW (2006): Reduction in fine particulate air pollution and mortality: Extended follow-up of the Harvard Six Cities study. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 173:667-672.

Lahl U & Steven W (2005): Feinstaub - eine gesundheitspolitische Herausforderung. *Pneumologie*, 59:704-714.

Lanki T; de Hartog JJ; Heinrich J; Hoek G; Janssen NAH; Peters A; Stölzel M; Timonen KL; Vallius M; Vanninen E & Pekkanen J (2006): Can we identify sources of fine particles responsible for exercise-induced ischemia on days with elevated air pollution? The ULTRA study. *Environmental Health Perspectives*, 114:655-660.

Lanone S; Rogerieux F; Geys J; Dupont A; Maillot-Marechal E; Boczkowski J; Lacroix G & Hoet P (2009): Comparative toxicity of 24 manufactured nanoparticles in human alveolar epithelial and macrophage cell lines. *Particle and Fibre Toxicology*, 6,14.

- Lenschow P; Abraham HJ; Kutzner, K; Lutz M; Preuß JD & Reichenbächer W (2001): Some ideas about the sources of PM10. *Atmospheric Environment*, 35:23-33.
- Li N; Sioutas C; Cho A; Schmitz D; Misra C; Sempf J; Wang M; Oberley T; Froines J & Nel A (2003): Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage. *Environmental Health Perspectives*, 111(4):455-460.
- Link B; Gabrio T; Zöllner I; Schwenk M; Siegel D; Schultz E; Scharring S & Borm P (2004): Feinstaubbelastungen und deren gesundheitliche Wirkungen bei Kindern. Untersuchung 2001/02 - Berichtsband.
- Long CM; Suh HH; Kobzik L; Catalano PJ; Ning YY & Koutrakis PA (2001): A pilot investigation of the relative toxicity of indoor and outdoor fine particles: in vitro effects of endotoxin and other particulate properties. *Environmental Health Perspectives*, 109:1019-1026.
- MohanKumar SM; Campbell A; Block M & Veronesi B (2008): Particulate matter, oxidative stress and neurotoxicity. *Neurotoxicology* 29(3):479-88.
- Monn C; Braendli O; Schaeppi G; Schindler C; Ackermann-Liebrich U & Leuenberger P (1995): Particulate matter < 10 µm (PM10) and total suspended particulates (TSP) in urban, rural and alpine air in Switzerland. *Atmospheric Environment*, 29(19):2565-2573.
- Monn C & Becker S (1999): Cytotoxicity and induction of proinflammatory cytokines from human monocytes exposed to fine (PM2.5) and coarse particles (PM10–2.5) in outdoor and indoor air. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 155:245-52.
- Montanari F; Quici S; Henry-Riyad H & Tidwell TT (2005): "2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl" *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. John Wiley & Sons, 2005.
- Monteiller C; Tran L; Macnee W; Faux S; Jones A; Miller B & Donaldson K (2007): The pro-inflammatory effects of low-toxicity low-solubility particles, nanoparticles and fine particles, on epithelial cells in vitro: the role of surface area. *Occupational and environmental medicine*, 64(9):609-615.
- Mossman BT; Borm PJ; Castranova V; Costa DL; Donaldson K & Kleeberger SR (2007): Mechanisms of action of inhaled fibers, particles and nanoparticles in lung and cardiovascular diseases. *Particle and Fibre Toxicology*, 4:4. doi:10.1186/1743-8977-4.
- Mudway IS; Stenfors N; Duggan ST; Roxborough H; Zielinski H; Marklund SL; Blomberg A; Frew AJ; Sandström T & Kelly FJ (2004): An in vitro and in vivo investigation of the effects of diesel exhaust on human airway lining fluid antioxidants. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 423(1):200–212.
- Naeher LP; Brauer M; Lipsett M; Zelikoff JT; Simpson CD; Koenig JQ & Smith KR (2007): Woodsmoke Health Effects: A Review. *Inhalation Toxicology*, 19(1):67-106.
- Nawrot T; Kuenzli N; Sunyer J; Shi T; Moreno T; Viana M; Heinrich J; Forsberg B; Kelly F; Muhamed S; Nemery B & Borm; P (2009): Oxidative Properties Of Ambient PM2.5 And Elemental Composition: Heterogeneous Associations In 19 European Cities. *Atmospheric Environment*, 43(30):4595-4602.
- Nel A; Xia T; Madler L & Li N (2006): Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science*, 311:622-627.
- Nemery B; Hoet PHM & Nemmar A (2001): The Meuse Valley fog of 1930: an air pollution disaster. *Lancet*, 357:704-708.

- Nemmar A; Hoet PH; Vanquickenborne B; Dinsdale D; Thomeer M; Hoylaerts MF; Vanbilloen H; Mortelmans L; Nemery, B. (2002): Passage of inhaled particles into the blood circulation in humans. *Circulation*, 105:411-414.
- Nemmar A; Hoylaerts MF; Hoet PH; Vermeylen J & Nemery B (2003): Size effect of intratracheally instilled particles on pulmonary inflammation and vascular thrombosis. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 186(1):38-45.
- Norris GA & Vedantham R (2007): EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals & User Guide. U. S. Environmental Protection Agency, National Exposure Research Laboratory. Research Triangle Park, NC. Download: [www.epa.gov/.../pmf/EPA%20PMF%203.0%20User%20Guide%20v16\\_092208\\_final.pdf](http://www.epa.gov/.../pmf/EPA%20PMF%203.0%20User%20Guide%20v16_092208_final.pdf) at 15.06.2009.
- NRC (2004): Research priorities for airborne particulate matter. IV. Continuing research progress. National Academy Press, Washington DC.
- Ntziachristos L; Ning Z; Geller MD; Sheesley RJ; Schauer JJ & Sioutas C (2007): Fine, ultrafine and nanoparticle trace element compositions near a major freeway with a high heavy-duty diesel fraction. *Atmospheric Environment*, 41:5684-5696.
- Oberdörster G; Finkelstein JN; Johnston C; Gelei, R; Cox C; Baggs R & Elder AC (2000): Acute pulmonary effects of ultrafine particles in rats and mice. Research report Health Effects Institute, 96:75-86.
- Oberdörster G (2001): Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 74:1-8.
- Oberdörster G; Sharp Z; Atudorei V; Elder A; Gelein R; Kreyling W & Cox C (2004): Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain. *Inhalation Toxicology*, 16(6-7):437-445.
- Oberdörster G; Oberdörster E & Oberdörster J (2005): Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environmental Health Perspectives*, 113:823-839.
- O'Neill MS; Veves A; Zanobetti A; Sarnat JA; Gold DR; Economides PA; Horton ES & Schwartz J (2005): Diabetes enhances vulnerability to particulate air pollution-associated impairment in vascular reactivity and endothelial function. *Circulation*, 111:2913-2920.
- Orru H; Kimmel V; Kikas U; Soon A; Künzli N; Schins RPF; Borm P & Forsberg B (2010): Elemental composition and oxidative properties of PM(2.5) in Estonia in relation to origin of air masses - results from the ECRHS II in Tartu. *The Science of the Total Environment*, 408(7):1515-1522.
- Paatero P (1997): Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37(1):23-35.
- Paracelsus (1567): *Von der Bergsucht oder Bergkranckheiten drey Bücher, inn dreyzehn Tractat verfast unnd beschriben worden*. Sebaldum Mayer Verlag.
- Park S; Haeyun N; Namhyun C; Jung-Duck P & Young L (2006): The role of iron in reactive oxygen species generation from diesel exhausts particles. *Toxicology in Vitro*, 20(6):851-857.
- Pearson JF; Bachireddy C; Shyamprasad S; Goldfine AB & Brownstein JS (2010): Association between fine particulate matter and diabetes prevalence in the U.S. *Diabetes Care*, 33(10):2196-201.

Pelucchi C; Negri E; Gallus S; Boffetta P; Tramacere I & La Vecchia C (2009): Long-term particulate matter exposure and mortality: a review of European epidemiological studies. *BMC Public Health*, 9:453. doi:10.1186/1471-2458-9-453

Peng RD; Dominici F; Pastor-Barriuso R; Zeger SL & Samet JM (2005): Seasonal analyses of air pollution and mortality in 100 US cities. *American Journal of Epidemiology*, 161:585-594.

Perez L; Tobias A; Querol X; Künzli N; Pey J; Alastuey A; Viana M; Valero N; González-Cabré M & Sunyer J (2008): Coarse Particles From Saharan Dust and Daily Mortality. *Epidemiology*, 19(6): 800-807.

Peters A.; Wichmann HE; Tuch T; Heinrich J & Heyder J (1997): Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 155:1376-1383.

Peters A; Liu E; Verrier RL; Schwartz J; Gold DR; Mittleman M; Baliff J; Oh JA; Allen G; Monahan K & Dockery DW (2000): Air pollution and incidence of cardiac arrhythmia. *Epidemiology*, 11:11-17.

Peters A; Veronesi B; Calderón-Garcidueñas L; Gehr P; Chen LC; Geiser M; Reed W; Rothen-Rutishauser B; Schürch S & Schulz H (2006): Translocation and potential neurological effects of fine and ultrafine particles a critical update. *Particle and Fibre Toxicology*, 3:13. doi:10.1186/1743-8977-3-13.

Peters A; Breitner S; Cyrys J; Stölzel M; Pitz M; Wölke G; Heinrich J; Kreyling W; Küchenhoff H & Wichmann HE (2009): The influence of improved air quality on mortality risks in Erfurt, Germany, in: *Health Effects Institute (HEI) (Ed.), Research report*, Boston, Massachusetts, 112 S.

Polissar AV; Hopke PK & Paatero P (1998): Atmospheric aerosol over Alaska - 2. Elemental composition and sources. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 103(D15):19045-19057.

Pope CA 3<sup>rd</sup>; Thun MJ; Namboodiri MM; Dockery DW; Evans JS; Speizer FE & Heath CW Jr. (1995): Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 151:669-674.

Pope CA (2000): Epidemiology of fine particulate air pollution and human health: Biologic mechanisms and who's at risk? *Environmental Health Perspectives*, 108:713-723.

Pope CA 3<sup>rd</sup>; Burnett RT; Thun MJ; Calle EE; Krewski D; Ito K & Thurston GD (2002): Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *American Medical Association*, 287:1132-1141.

Pope CA 3<sup>rd</sup>; Burnett RT; Thurston GD; Thun MJ; Calle EE; Krewski D & Godleski JJ (2004a): Clinical Investigation and Reports: Cardiovascular Mortality and Long-Term Exposure to Particulate Air Pollution: Epidemiological Evidence of General Pathophysiological Pathways of Disease. *Circulation*, 109:71-77.

Pope CA 3<sup>rd</sup>; Hansen ML; Long RW; Nielsen KR; Eatough NL; Wilson WE & Eatough DJ (2004b): Ambient Particulate Air Pollution, Heart Rate Variability, and Blood Markers of Inflammation in a Panel of Elderly Subjects. *Environmental Health Perspectives*, 112(3):339-345.

Pryor WA (1986) Oxy-radicals and related species: their formation, lifetimes, and reactions. *Annual Review of Physiology*, 48:657-667.

Puett RC; Hart JE; Schwartz J; Hu FB; Liese AD et al. (2010): Are Particulate Matter Exposures Associated with Risk of Type 2 Diabetes? *Environmental Health Perspectives* 119(3). doi:10.1289/ehp.1002344.

Putaud JP; Raes F; Van Dingenen R; Brüggemann E; Facchini MC; Decesari S; Fuzzi S; Gehrig R; Hüglin C; Laj P; Lorbeer G; Maenhaut W; Mihalopoulos N; Müller K; Querol X; Rodriguez S; Schneider J; Spindler G; Brink H; Tørseth K & Wiedensohler A (2004): A European aerosol phenomenology - 2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38(16):2579-2595.

Putaud JP; Van Dingenen R; Alastuey A; Bauer B; Birmili W; Cyrus J; Flentje H; Fuzzi S; Gehrig R; Hansson HC; Harrison RM; Herrmann H; Hitzenberger R; Hüglin C; Jones AM; Kasper-Giebl A; Kiss G; Kousa A; Kuhlbusch TJA; Löschau G; Maenhaut W; Molnar A; Moreno T; Pekkanen J; Perrino C; Pitz M; Puxbaum H; Querol X; Rodriguez S; Salma I; Schwarz J; Smolik J; Schneider J; Spindler G; ten Brink H; Tursic J; Viana M; Wiedensohler A & Raes F (2010): A European aerosol phenomenology - 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment*. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.12.011.

Quass U; John A; Beyer M; Lindermann J; Hirner AV; Sulkowski M; Hippler J & Kuhlbusch TAJ (2008): Ermittlung des Beitrages von Reifen-, Kupplungs-, Brems- und Fahrbahnabrieb an den PM10-Emissionen von Straßen. Bundesanstalt für Straßenwesen, BAST-Bericht V165.

Quass U; Beuck H & Kuhlbusch TAJ (2009): Beitrag natürlicher Quellen zur Feinstaubbelastung in Nordrhein-Westfalen. Bericht-Nr. LP 55/2009. Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA), Duisburg.

Querol XA; Alastuey CR; Ruiz B; Artiñano HC; Hansson RM; Harrison E; Buringh H; Brink Mt; Lutz M; Bruckmann P; Straehl P & Schneider J (2004): Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities. *Atmospheric Environment*, 38(38):6547-6555.

Querol X; Alastuey A; Moreno T; Viana MM; Castillo S; Pey J; Rodríguez S; Artiñano B; Salvador P; Sánchez M; Garcia Dos Santos S; Herce Garraleta MD; Fernandez-Patier R; Moreno-Grau S; Negral L; Minguillón MC; Monfort E; Sanz MJ; Palomo-Marín R; Pinilla-Gil E; Cuevas E; de la Rosa J & Sánchez de la Campa A (2008): Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM10 and PM2.5) across Spain 1999–2005. *Atmospheric Environment*, 42(17):3964-3979.

Radtke U; Mangini A & Grün R (1985): ESR dating of marine fossil shells. *Nuclear Tracks*, 10(4-6):879-884.

Reichmann V (1931): Über die Diagnose und Begutachtung der Silicose.

Richtlinie 80/779/EWG des Rates vom 15. Juli 1980 über Grenzwerte und Leitwerte der Luftqualität für Schwefeldioxid und Schwebestaub. Amtsblatt Nr. L 229.

Richtlinie 96/62/EG des Rates vom 27. September 1996 über die Beurteilung und die Kontrolle der Luftqualität. Amtsblatt Nr. 296.

Richtlinie 1999/30/EG des Rates vom 22. April 1999 über Grenzwerte für Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und Stickstoffoxide, Partikel und Blei in der Luft. Amtsblatt Nr. L 163.

Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über Luftqualität und saubere Luft für Europa vom 21.05.2008. Amtsblatt der EG Nr. L 152/1.

- RIVM (2002): Discussion document on health risks of particulate matter in ambient air. RIVM Bilthoven, The Netherlands.
- Rückerl R; Ibaldo-Mulli A; Koenig W; Schneider A; Woelke G; Cyrys J; Heinrich J; Marder V; Frampton M; Wichmann HE & Peters A (2006): Air pollution and markers of inflammation and coagulation in patients with coronary heart disease. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 173:432-441.
- Rückerl R; Greven S; Ljungman P; Aalto P; Antoniadou C; Bellander T; Berglind N; Chrysohoou C; Forastiere F; Jacquemin B; von Klot S; Koenig W; Küchenhoff H; Lanki T; Pekkanen J; Perucci CA; Schneider A; Sunyer J & Peters A (2007a): Air Pollution and Inflammation (Interleukin-6, C-Reactive Protein, Fibrinogen) in Myocardial Infarction Survivors. *Environmental Health Perspectives*, 115(7):1072-1080.
- Rückerl R; Phipps RP; Schneider A; Frampton M; Cyrys J; Oberdorster G; Wichmann HE & Peters A (2007b): Ultrafine particles and platelet activation in patients with coronary heart disease - results from a prospective panel study. *Particle and Fibre Toxicology*, 4,1.
- Ryan PH & LeMasters GK (2007): A Review of Land-use Regression Models for Characterizing Intraurban Air Pollution Exposure. *Inhalation Toxicology*, 19(1): 127-133.
- Salvi S; Blomberg A; Rudell B; Kelly F; Sandström T; Holgate ST & Frew A (1999): Acute inflammatory responses in the airways and peripheral blood after short-term exposure to diesel exhaust in healthy human volunteers. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 59(3):702-709.
- Samet JM; Dominici F; Currier FC; Corsac I & Zeger SL (2000): Fine particulate air pollution and mortality in 20 U.S. cities. *New England Journal of Medicine*, 343:1742-1749.
- Samoli E; Schwartz J; Wojtyniak B; Touloumi G; Spix C; Balducci F et al. (2001): Investigating regional differences in short-term effects of air pollution on daily mortality in the APHEA project: a sensitivity analysis for controlling long-term trends and seasonality. *Environmental Health Perspectives*, 109:349-353.
- Samoli E; Analitis A; Touloumi G; Schwartz J; Anderson HR; Sunyer J et al. (2005): Estimating the exposure-response relationships between particulate matter and mortality within the APHEA multicity project. *Environ Health Perspect*, 13:88-95.
- Schauer JJ; Lough GC; Shafe MM; Christensen WF; Arndt MF; DeMinter JT & Park JS (2006): Characterization of Metals Emitted from Motor vehicles. *Health Effects Institute*, 133. 98 S.
- Schaumann F; Borm PJA; Herbrich A; Knoch J; Pitz M; Schins RPF; Luettich B; Hohlfeld JM; Heinrich J & Krug N (2004): Metal rich ambient particles (PM<sub>2.5</sub>) cause airway inflammation in healthy volunteers after segmental instillation. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 170:898-903.
- Schellmann G; Beerten K & Radtke U (2008): Electron spin resonance (ESR) dating of Quaternary materials. *Quaternary Science Journal (Eiszeitalter und Gegenwart)*, 57(1-2):150-178.
- Scherbart AM; Langer J; Bushmelev A; van Berlo D; Haberzettl P; van Schooten FJ; Schmidt AM; Rose CR; Schins RPF & Albrecht C (2011): Contrasting macrophage activation by fine and ultrafine titanium dioxide particles is associated with different uptake mechanisms. *Particle and Fibre Toxicology*, 8(1):31.

- Scherhag R (1948): Neue Methoden der Wetteranalyse und Wetterprognose. Berlin, Springer, 424 S.
- Schikowski T; Sugiri D; Ranft U; Gehring U; Heinrich J; Wichmann HE & Krämer U (2005): Long-term air pollution exposure and living close to busy roads are associated with COPD in women. *Respiratory Research*, 6:152.
- Schikowski T; Ranft U; Sugiri D; Vierkötter A; Brüning T; Harth V et al. (2010): Decline in air pollution and change in prevalence in respiratory symptoms and chronic obstructive pulmonary disease in elderly woman. *Respiratory Research*, 11: 113.
- Schins RPF; Knaapen AM; Weishaupt C; Winzer A & Borm PJA (2002a): Cytotoxic and inflammatory effects of coarse and fine particulate matter in macrophages and epithelial cells. *The Annals of Occupational Hygiene*, 46(1):203-206.
- Schins RP; Knaapen AM; Cakmak GD; Shi T; Weishaupt C & Borm PJ (2002b): Oxidant-induced DNA damage by quartz in alveolar epithelial cells. *Mutation Research*, 27, 517(1-2):77-86.
- Schins RPF; Lightbody J; Borm PJA; Donaldson K & Stone V (2004): Inflammatory effects of coarse and fine particulate matter in relation to chemical and biological constituents. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 195:1-11.
- Schulz H; Harder V; Ibald-Mulli A; Khandoga A; Koenig W; Krombach F; Radykewicz R; Stampfl A; Thorand B & Peters A (2005): Cardiovascular Effects of Fine and Ultrafine Particles. *Journal of Aerosol Medicine*, 18(1):1-22.
- Schwarze PE; Ovreivik J; Lag M; Refsnes M; Nafstad P; Hetland RB & Dybing E (2006): Particulate matter properties and health effects: consistency of epidemiological and toxicological studies. *Human and Experimental Toxicology*, 25:559-579.
- Schwartz J. (2001): Air pollution and blood markers of cardiovascular risk. *Environmental Health Perspectives*, 109 (Supplement 3):405-409.
- Schwartz J; Litonjua A; Suh H; Verrier M; Zanobetti A; Syring M; Nearing B; Verrier R; Stone P; MacCallum P; Speizer FE & Gold DR (2005): Traffic related pollution and heart rate variability in a panel of elderly subjects. *Thorax*, 60:455-461.
- Schwela D; Morawska L & Kotzias D (2002): Guidelines for concentration and exposure response measurement of fine and ultrafine particulate matter for use in epidemiological studies [Hrsg. WHO, Genf], 1-149.
- Seagrave JC; McDonald JD; Bedrick E; Edgerton ES; Gigliotti AP; Jansen JJ; Ke L; Naeher LP; Seilkop SK; Zheng M & Mauderly JL (2006): Lung Toxicity of Ambient Particulate Matter from Southeastern U.S. Sites with Different Contributing Sources: Relationships between Composition and Effects. *Environmental Health Perspectives*, 114(9):1387-1397.
- Seaton A; Soutar A; Crawford V; Elton R; McNerlan S; Cherrie J; Watt M; Agius R & Stout R (1995): Particulate air pollution and the blood. *Thorax*, 54(11):1027-1032.
- Shen H & Anastasio C (2011): Formation of hydroxyl radical from San Joaquin Valley particles extracted in a cell-free solution. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11:16861-16894.
- Shi JP; Evans DE; Khan AA & Harrison RM (2001): Sources and concentration of nanoparticles (< 10 nm diameter) in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment* 35:1193-1202.

Shi TM; Schins RPF; Knaapen AM; Kuhlbusch T; Pitz M; Heinrich J & Borm PJA (2003): Hydroxyl radical generation by electron paramagnetic resonance as a new method to monitor ambient particulate matter composition. *Journal of Environmental Monitoring*, 5:550-556.

Shi T; Duffin R; Borm PJA; Li H; Weishaupt C & Schins RPF (2006a): Involvement of hydroxyl radical generation in particulate matter induced DNA damage. *Environmental Research*, 101:18-24.

Shi TM; Duffin R; Borm PJA; Li H; Weishaupt C & Schins RPF (2006b): Hydroxyl-radical-dependent DNA damage by ambient particulate matter from contrasting sampling locations, *Environmental Research*, 101:18-24.

Shi T; Speit G; Knaapen AM; Borm PJA; Albrecht C & Schins RPF (2008): Curcumin protects against cytotoxic and inflammatory effects of quartz particles but causes oxidative DNA damage in a rat lung epithelial cell line. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 227:115-124.

Sies H (1991): *Oxidative Stress. Oxidants and Antioxidants*. Academic Press, London.

Singh S; Shi T; Duffin R; Albrecht C; van Berlo D; Höhr D; Fubini B; Fenoglio I; Martra G; Borm PJA & Schins RPF (2007): Endocytosis, oxidative stress and IL-8 expression in human lung epithelial cells upon treatment with fine and ultrafine TiO<sub>2</sub>: role of particle surface area and of surface methylation of the particles. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 222:141-151.

Sobngwi E; Mbanya JC, Unwin NC; Porcher R; Kengne AP; Fezeu L (2004): Exposure over the life course to an urban environment and its relation with obesity, diabetes, and hypertension in rural and urban Cameroon. *International Journal of Epidemiology*, 33:769-776.

Sørensen M; Daneshvar B; Hansen M; Dragsted LO; Hertel O; Knudsen L & Loft S (2003): Personal PM<sub>2.5</sub> exposure and markers of oxidative stress in blood. *Environmental Health Perspectives*, 111:161-165.

Sørensen M; Loft S; Andersen HV; Raaschou-Nielsen O; Skovgaard LT; Knudsen LE; Nielsen IV & Hertel O (2005): Personal exposure to PM<sub>2.5</sub>, black smoke and NO<sub>2</sub> in Copenhagen: relationship to bedroom and outdoor concentrations covering seasonal variation. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 15(5):413-22.

Song XH; Polissar AV & Hopke PK (2001): Sources of fine particle composition in the northeastern US. *Atmospheric Environment*, 35(31):5277-5286.

Speizer FE; Fay ME; Dockery DW & Ferris BG (1989): Chronic obstructive pulmonary disease mortality in six US cities. *The American Review of Respiratory Diseases*, 140:49-55.

Squadrito GL; Cueto R; Dellinger B & Pryor WA (2001): Quinoid redox cycling as a mechanism for sustained free radical generation by inhaled airborne particulate matter. *Free Radical Biology and Medicine*, 31:1132-1138.

SRU (Rat von Sachverständigen für Umweltfragen) (2002): *Umweltgutachten 2002 Kap. 3.2.2 Feinstäube*. Verlag Metzler-Poeschel Stuttgart.

Steiger H & Brockhaus A (1971): Investigations on mortality in North-Rhine Westfalia during the inversion-weather situation in December 1962. *Staub-Reinhaltung Luft*, 31:190-192.

- Stohl A (1998): Computation, accuracy and applications of trajectories – a review and bibliography. *Atmospheric Environment*, 32(6):947-966.
- STMUG (Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit – Bayern) (2012): Was versteht man unter Feinstaub? [www.stmug.bayern.de/umwelt/luftreinhaltung/feinstaub/index.html](http://www.stmug.bayern.de/umwelt/luftreinhaltung/feinstaub/index.html), Stand 02.2012.
- Sun Q; Yue P; Deiluiis JA; Lumeng CN; Kampfrath T; Mikolaj MB; Cai Y; Ostrowski MC; Lu B; Parthasarathy S; Brook RD; Moffatt-Bruce SD; Chen LC & Rajagopalan S (2009): Ambient air pollution exaggerates adipose inflammation and insulin resistance in a mouse model of diet-induced obesity. *Circulation*, 119(4):538-46.
- Thornalley PJ (1986): Theory and Biological Applications of the Electron Spin Resonance Technique of Spin Trapping. *Life Chemistry Reports* 1986, 4:57-112.
- Tiengo A; Fadini GP & Avogaro A (2008): The metabolic syndrome, diabetes and lung dysfunction. *Diabetes & Metabolism*, 34(5):447-54.
- Turrens JF (1997): Superoxide production by the mitochondrial respiratory chain. *Bioscience Report*, 17:3-8.
- Unfried K; Albrecht C; Klotz O; von Mikecz A; Grether-Beck S & Schins RPF (2007), Cellular responses to nanoparticles: Target structures and mechanisms. *Nanotoxicology*, 1:52-71.
- Unfried K; Sydlik U; Bierhals K; Weissenberg A & Abel J (2008): Carbon Nanoparticle- induced lung epithelial cell proliferation is mediated by receptor-dependent Akt activation. *American Journal of Physiology-Lung Cellular and Molecular Physiology*, 294:358-367.
- Tsai J; Owega S; Evans G; Jervis R; Fila M; Tan P & Malpica O (2004): Chemical composition and source apportionment of Toronto summertime urban fine aerosol (PM<sub>2.5</sub>). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 259(1):193-197.
- USEPA (US Environmental Protection Agency) (1987): Proposed revisions to the nation's ambient air quality standards for particulate matter.
- USEPA (US Environmental Protection Agency) (1997): National ambient air quality standards for particulate matter, Part KK.
- USEPA (US Environmental Protection Agency) (2002): Health Assessment Document For Diesel Engine Exhaust. EPA/600/8-90/057F.
- USEPA (US Environmental Protection Agency) (2004): Air quality criteria for particulate matter.
- UVEK Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (2009): PM<sub>10</sub>-Emissionsfaktoren von Abriebspartikeln des Strassenverkehrs (APART). Bericht des Bundesamtes für Strassen, S. 25.
- Valavanidis A; Fiotakis K; Bakeas E & Vlahogianni T (2005): Electron paramagnetic resonance study of the generation of reactive oxygen species catalysed by transition metals and quinoid redox cycling by inhalable ambient particulate matter. *Redox Report: Communication in Free Radical Research*, 10(1):37-51.
- Van Berlo D; Wessels A; Boots AW; Wilhelmi V; Scherbar AM; Gerloff K; van Schooten FJ; Albrecht C; & Schins RPF (2010a): Neutrophil-derived ROS contribute to oxidative DNA damage induction by quartz particles. *Free Radical Biology and Medicine*, 49(11):1685-1693.

Van Berlo D; Albrecht C; Knaapen AM; Cassee FR; Gerlofs-Nijland ME; Kooter IM; Palomero-Gallagher N; Bidmon HJ; van Schooten FJ; Krutmann J & Schins RPF (2010b): Comparative evaluation of the effects of short-term inhalation exposure to diesel engine exhaust on rat lung and brain. *Archives of Toxicology*, 84:553-562.

Van Maanen JM; Borm PJ; Knaapen A; van Herwijnen M; Schilderman PA; Smith KR; Aust AE; Tomatis M & Fubini B (1999): In vitro effects of coal fly ashes: hydroxyl radical generation, iron release, and DNA damage and toxicity in rat lung epithelial cells. *Inhalation Toxicology*, 11:1123-1141.

Venkatachari P; Hopke PK; Grover BD & Eatough DJ (2005): Measurement of particle-bound reactive oxygen species in Rubidoux aerosols. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 50: 49-58.

Ventakarachi P & Hopke PK (2008): Development and Laboratory Testing of an Automated Monitor for the Measurement of Atmospheric Particle-Bound Reactive Oxygen Species (ROS). *Aerosol Science and Technology*, 42(8):629-635.

Verordnung (EG) Nr. 692/2008 der Kommission vom 18. Juli 2008 zur Durchführung und Änderung der Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Typp Genehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 5 und Euro 6) und über den Zugang zu Reparatur- und Wartungsinformationen für Fahrzeuge.

Viana M; Kuhlbusch TAJ; Querol X; Alastuey A; Harrison RM; Hopke W; Winiwarer A; Vallius S; Szidat A; Prevot SH; Hueglin C; Bloemen H; Wahlin P; Vecchi R; Miranda AI; Kasper-Giebl A; Maenhaut W & Hitzenberger R (2008): Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science*, 39(10):827-849.

Vinzents PS; Møller P; Sørensen M; Knudsen LE; Hertel O; Jensen FP; Schibye B & Loft S (2005): Personal exposure to ultrafine particles and oxidative DNA damage. *Environmental Health Perspectives*, 113:1485-1490.

Von Berg A; Koletzko S; Grubl A; Filipiak-Pittroff B; Wichmann HE; Bauer CP; Reinhardt D & Berdel D (2003): The effect of hydrolyzed cow's milk formula for allergy prevention in the first year of life: the German Infant Nutritional Intervention Study, a randomized double-blind trial. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 111:533-540.

Wang Y; Hopke PK; Sun L; Chalupa DC & Utell MJ (2011): Laboratory and Field Testing of an Automated Atmospheric Particle-Bound Reactive Oxygen Species Sampling-Analysis System. *Journal of Toxicology*, Article ID 419476, 9 pages, 2011. doi:10.1155/2011/419476.

Wang Y (2012): Persönliche Mitteilung per eMail zur Veröffentlichung Wang et al. 2011, 12/2012.

Weil JA; Bolton JR & Wertz JE (1994): Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications. John Wiley & Sons Verlag, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1.Auflage, 664 S.

WDR-Radiobeitrag (1982). Ist die Erde Intelligent?

Werner PC & Gerstengarbe FW (2010): Katalog der Großwetterlagen Europas (1881-2009) nach Paul Hess und Helmut Brezowsky. *PIK Report*, 119:146.

Wessels A; Birmili W; Albrecht C; Hellack B; Jermann E; Wick G; Harrison R & Schins RPF (2010): Oxidant generation and toxicity in human lung epithelial cells by

- size-fractionated ambient particles. *Environmental Science and Technology*, 44:3539-3545.
- WHO (2003): Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide Report on a WHO Working Group. Bonn, Germany 13–15 January 2003, 94 S.
- WHO (2006): Air Quality Guidelines. Global Update 2005, World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen.
- Wichmann HE; Spix C; Tuch T; Wölke G; Peters A; Heinrich J; Kreyling WG & Heyderet J (2000): Daily Mortality and Fine and Ultrafine Particles in Erfurt, Germany Part I: Role of Particle Number and Particle Mass. HEI Research Report 98, Flagship Press, North Andover, MA, USA, 2000, Part I, 104 S.
- Wichman HE (2004): What can we learn today from the Central European smog episode of 1985 (and earlier episodes)? *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 207(6):505-520.
- Wilson MR; Lightbody JH; Donaldson K; Sales J & Stone V (2002): Interactions between ultrafine particles and transition metals in vivo and in vitro. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 184:172-179.
- Woodrow Wilson International Centre for scholars (2009) - Databank Analysis, Project on Emerging Nanotechnologies. [http://www.nanotechproject.org/inventories-consumer/analysis\\_draft](http://www.nanotechproject.org/inventories-consumer/analysis_draft).
- Xia Y & Zweier JL (1997): Superoxide and peroxynitrite generation from inducible nitric oxide synthase in macrophages. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, 94:6954-6958.
- Yin YJ; Lao F; Fu PP; Wamer WG; Zhao Y; Wang PC; Qiu Y; Sun B; Xing G; Dong J; Liang XJ; & Chen C (2009): The scavenging of reactive oxygen species and the potential for cell protection by functionalized fullerene materials. *Biomaterials*, 30: 611-621.
- Zeka A; Zanobetti A & Schwartz J (2005): Short Term Effects of Particulate Matter on Cause Specific Mortality: Effects of Lags and Modification by City Characteristics. *Occupational and Environmental Medicine*, 62(10):718-725.
- Zeng Y & Hopke PK (1994): Comparison of the source locations and seasonal patterns for acidic species in precipitation and ambient particles in Southern Ontario, Canada. *Science of the Total Environment* 143(2-3):245-260.
- Zhou L; Hopke PK & Zhao WX (2009): Source Apportionment of Airborne Particulate Matter for the Speciation Trends Network Site in Cleveland, OH. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 59(3):321-331.
- Zhu YF; Hinds WC; Kim S; Shen S & Sioutas C (2002): Study of ultrafine particles near a major highway with heavy-duty diesel traffic. *Atmospheric Environment* 36:4323-4335.
- Zielinski H; Mudway IS; Bérubé KA; Murphy S; Richards R & Kelly FJ (1999): Modeling the interactions of particulates with epithelial lining fluid antioxidants. *The American Journal of Physiology - Lung Cellular and Molecular Physiology*, 277(4):719-726.
- Zirngibl A; Franke K; Gehring U; von Berg A; Berdel D; Bauer CP; Reinhardt D; Wichmann HE; Heinrich J (2002): Exposure to pets and atopic dermatitis during the first two years of life. A cohort study. *Pediatric Allergy and Immunology*, 13:394-401.

Zweier JL & Kuppusamy P (1994): In vivo EPR spectroscopy of free radicals in the heart. Environmental Health Perspectives 102 (Supplement 10):45-51.

22.BimSchV - 22. Verordnung zum Bundes-Immissionsschutzgesetz. Zweiundzwanzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes- Immissionsschutzgesetzes, 2002.

**ANHANG**

**Tabelle A 1** Übersicht über die analysierten Inhaltsstoffe und die verwendete Analyseverfahren (nach Quass et al. 2009, Beuck et al. 2010).

Inhaltstoff	Aufschluss	Analysenmethode	Norm		
<b>EC/OM</b>	-	Thermografie	VDI 2465 Blatt 2		
<b>Sulfat</b>	wässriger Auszug	Ionenchromatografie	DIN EN ISO 10304-1		
<b>Nitrat</b>					
<b>Ammonium</b>		Photometrie	DIN 38406 E 5		
<b>Cl<sup>-</sup></b>		Ionenchromatografie	DIN EN ISO 10304-1		
<b>P</b>					
<b>Na<sup>+</sup></b>					
<b>Mg<sup>2+</sup></b>					
<b>Ca<sup>2+</sup></b>					
<b>K<sup>+</sup></b>					
<b>Si</b>	Alkalische Schmelze	ICP-OES	VDI 2267 Blatt 14		
<b>Al</b>	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				
<b>Fe</b>					
<b>Ca</b>					
<b>Ti</b>					
<b>Zn</b>					
<b>Mo</b>					
<b>Mn</b>				AAS	VDI 2267 Blatt 16
<b>Sb</b>					
<b>Cu</b>					
<b>As</b>					
<b>Cd</b>					
<b>Cr</b>					
<b>Ni</b>					
<b>Pb</b>					
<b>V</b>					

**Tabelle A 2** Verwendete Umrechnungsfaktoren zwischen analysierten Inhaltsstoffen und angenommenen Aerosolkomponenten (nach Quass et al. 2009, Beuck et al. 2010).

Inhaltsstoff	Umrechnungsfaktor	Verbindung	Inhaltsstoff	Umrechnungsfaktor	Verbindung
Al	1,89	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	EC	1	EC
As	1,32	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	OC	1,4	OC
Cd	1,14	CdO	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Cu	1,25	CuO	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Cr	1,46	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Fe	1,43	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	1	Cl <sup>-</sup>
Mn	1,58	MnO <sub>2</sub>	Na (l.)	1	Na (l.)
Mo	1,67	MoS <sub>2</sub>	Mg	1	Mg
Ni	1,27	NiO	Ca (ul.)	2,5	CaCO <sub>3</sub>
Pb	1,08	PbO	Ca (l.)	1	Ca <sup>2+</sup>
Sb	1,39	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	K (l.)	1	K <sup>+</sup>
Si	2,43	* SiO <sub>2</sub> / (Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ) <sup>4-</sup>			
Ti	1,67	TiO <sub>2</sub>			
V	1,79	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
Zn	1,24	ZnO <sub>2</sub>			

l. = wasserlöslich, ul. = wasserunlöslich, \* jeweils anteilig zu 50%

**Tabelle A 3** Übersicht der OH-Qualitätskontrollmessungen für die Studie Teil 2 - Intrinsisch PM10 und PM1 induziertes OH-Bildungspotential eines ländlichen und städtischen Standorts (Zeitraum: 05.04.2008 - 21.03.2009).

	Fraktion bzw. Konzentration	Anzahl (n)	Mittelwert in AU	σ	VarK in %
Filterblindprobe Eifel	PM1	12	1543	230	15
Filterblindprobe Styrum		12	1651	226	14
Filterblindprobe Eifel	PM10	12	1611	274	17
Filterblindprobe Styrum		12	2114	311	15
Road Dust BCR 723	125 µg/ml	10	3148	98	3
CuSO <sub>4</sub>	2,5 µM	10	168094	18361	11

**Tabelle A 4** Übersicht der exakten Probenahmetage für die Station Eifel (Zeitraum: 05.04.2008 - 21.03.2009) für den gesamten Datensatz.

Jahreszeit		Frühjahr 2009*			Frühjahr 2008			Sommer 2008			Herbst 2008			Winter 2008/09	
Monat		März	April	Mai	Juni	Juli	Aug. <sup>1</sup>	Sep. <sup>1</sup>	Okt. <sup>1</sup>	Nov. <sup>1</sup>	Dez. <sup>1</sup>	Jan. <sup>1</sup>	Feb. <sup>1</sup>		
Tag		3.3	5.4	7.5	2.6	2.7	9.8	16.9	10.10	3.11	5.12	2.1	3.2		
		5.3	9.4	9.5	4.6	8.7	17.8	18.9	12.10	5.11	19.12	4.1	13.2		
		15.3	11.4	13.5	6.6	22.7	27.8	20.9	14.10	7.11	21.12	8.1	19.2		
		19.3	15.4	15.5	8.6	26.7	29.8	26.9	18.10		27.12	10.1	23.2		
		21.3	17.4	19.5	10.6	28.7		28.9	20.10		29.12	12.1	27.2		
			19.4	23.5	24.6	30.7			22.10			16.1			
			21.4	25.5	26.6				30.10			20.1			
			23.4	27.5	28.6							28.1			
<b>Anzahl (n) der analysierten Tage</b>		5	9	9	9	6	4	5	7	3	5	9	5		
<b>Anzahl (n) pro Jahreszeit</b>		23			19			15			19				

<sup>1</sup> Abkürzungen: August (Aug.), September (Sep.), Oktober (Okt.), November (Nov.), Dezember (Dez.), Januar (Jan.), Februar (Febr.)

**Tabelle A 5** Übersicht der exakten analysierten (analys.) Probenahmetage für die Station Styrum (Zeitraum: 05.04.2008 - 21.03.2009) für den gesamten Datensatz.

Jahreszeit		Frühjahr 2009*			Sommer 2008			Herbst 2008			Winter 2008/09		
Monat		März	April	Mai	Juni	Juli	Aug. <sup>1</sup>	Sep. <sup>1</sup>	Okt. <sup>1</sup>	Nov. <sup>1</sup>	Dez. <sup>1</sup>	Jan. <sup>1</sup>	Feb. <sup>1</sup>
Tag		3.3	5.4	7.5	4.6	2.7	9.8	16.9	10.10	3.11	5.12	2.1	3.2
		5.3	9.4	9.5	6.6	8.7	13.8	18.9	12.10	5.11	19.12	4.1	13.2
		15.3	11.4	13.5	8.6	22.7	17.8	20.9	14.10	7.11	21.12	8.1	19.2
		19.3	15.4	15.5	10.6	26.7	27.8	26.9	18.10		27.12	10.1	23.2
		21.3	17.4	19.5	26.6	28.7	29.8	28.9	20.10		29.12	12.1	27.2
			19.4	23.5	28.6	30.7			22.10			16.1	
			21.4	25.5	30.6				30.10			20.1	
			23.4	27.5								28.1	
<b>Anzahl (n) der analys. Tage</b>		5	9	9	7	6	5	5	7	3	5	9	5
<b>Anzahl (n) pro Jahreszeit</b>		23			18			15			19		

<sup>1</sup> Abkürzungen: August (Aug.), September (Sep.), Oktober (Okt.), November (Nov.), Dezember (Dez.), Januar (Jan.), Februar (Feb.)

ANHANG

**Tabelle A 6** Pearson Korrelationsergebnisse der erfassten bzw. vorliegenden Parameter für die analysierten Probenahmetage der Station Eifel (Zeitraum: 05.04.2008 - 21.03.2009).

		PM1																											
Pearson		EC	OM	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>	SiO <sub>2</sub>	K <sup>+</sup>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	ZnO	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	MoS <sub>3</sub>	CuO	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CdO	Cr <sub>2</sub> O	NiO	PbO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	OH <sup>-</sup>	
EC	Korrel	1	.670 <sup>**</sup>	.169	.562 <sup>**</sup>	.528 <sup>**</sup>	-.322	.123	. <sup>a</sup>	.238	.159	.392 <sup>**</sup>	. <sup>a</sup>	.337 <sup>**</sup>	. <sup>a</sup>	.092	.094	.271 <sup>†</sup>	. <sup>a</sup>	-.162	.239	.411 <sup>**</sup>	-.088	-.141	-.258 <sup>*</sup>	.259 <sup>†</sup>	. <sup>a</sup>	.324 <sup>**</sup>	
	N		64	63	64	64	9	60	0	50	46	64	0	61	0	60	49	58	0	45	63	40	18	45	62	63	0	63	
OM	Korrel	1	.745 <sup>**</sup>	.082	.284 <sup>†</sup>	.253 <sup>†</sup>	-.424	.140	. <sup>a</sup>	.043	.072	.321 <sup>†</sup>	. <sup>a</sup>	.378 <sup>**</sup>	. <sup>a</sup>	-.117	.150	.341 <sup>**</sup>	. <sup>a</sup>	-.122	.156	.330 <sup>†</sup>	-.132	-.308 <sup>*</sup>	-.268 <sup>*</sup>	.075	. <sup>a</sup>	.268 <sup>**</sup>	
	N		65		63	63	9	60	0	50	46	63	0	61	0	59	49	58	0	44	63	39	19	44	62	63	0	63	
NO <sub>3</sub>	Korrel	1	-.034	-.162	.109	.373 <sup>**</sup>	.601	.217	. <sup>a</sup>	-.169	.065	.040	. <sup>a</sup>	.277 <sup>†</sup>	. <sup>a</sup>	.026	.204	.000	. <sup>a</sup>	.178	.021	.092	.021	.136	-.010	.049	. <sup>a</sup>	.247	
	N		63		63	63	65	8	60	0	48	45	64	0	61	0	58	46	57	0	45	63	39	19	44	62	63	0	63
SO <sub>4</sub>	Korrel	1	.426 <sup>**</sup>	.179	.219	.877 <sup>**</sup>	.210	.127	. <sup>a</sup>	.158	-.082	.444 <sup>**</sup>	. <sup>a</sup>	.144	. <sup>a</sup>	.094	.085	.045	. <sup>a</sup>	.099	.068	.269	-.039	-.112	-.076	.084	. <sup>a</sup>	.143	
	N		64		63	63	64	9	60	0	49	44	64	0	61	0	58	48	58	0	45	63	40	18	43	62	63	0	63
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Korrel	1	.376 <sup>**</sup>	.098	.456 <sup>**</sup>	.679 <sup>**</sup>	.332	.175	. <sup>a</sup>	-.012	-.227	.479 <sup>**</sup>	. <sup>a</sup>	.204	. <sup>a</sup>	.132	.216	.162	. <sup>a</sup>	.187	.153	.299	.104	-.077	-.225	.252 <sup>†</sup>	. <sup>a</sup>	.236	
	N		64		63	64	65	8	60	0	49	44	66	0	61	0	58	47	57	0	46	63	39	18	43	62	63	0	63
Cl <sup>-</sup>	Korrel	1	-.178	-.248	-.177	-.121	-.302	.368	. <sup>a</sup>	-.641	-.135	.249	. <sup>a</sup>	-.275	. <sup>a</sup>	.838 <sup>†</sup>	.840	-.069	. <sup>a</sup>	.675	.741 <sup>†</sup>	-.218	-.1000 <sup>**</sup>	-.262	.492	-.030	. <sup>a</sup>	.366	
	N		17		18	19	18	19	9	0	5	5	9	0	8	0	7	3	9	0	5	8	5	2	4	8	8	0	8
Na <sup>+</sup>	Korrel	1	-.537 <sup>**</sup>	-.412 <sup>**</sup>	.104	-.276 <sup>*</sup>	-.415 <sup>**</sup>	.487 <sup>†</sup>	. <sup>a</sup>	.013	.143	.195	. <sup>a</sup>	.266 <sup>†</sup>	. <sup>a</sup>	-.074	.002	.153	. <sup>a</sup>	.314 <sup>†</sup>	.100	.254	-.016	-.065	.066	.335 <sup>**</sup>	. <sup>a</sup>	.229	
	N		63		63	63	63	64	20	0	46	44	60	0	59	0	56	45	56	0	42	61	37	20	42	60	60	0	60
Mg <sup>2+</sup>	Korrel	1	-.312 <sup>*</sup>	-.266 <sup>**</sup>	.107	-.179	-.336 <sup>**</sup>	.444	.897 <sup>**</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	
	N		59		59	58	59	59	18	61	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Korrel	1	.300 <sup>†</sup>	.479 <sup>**</sup>	-.202	.157	-.014	-.079	-.252 <sup>*</sup>	-.090	.280	-.106	. <sup>a</sup>	.246	. <sup>a</sup>	.242	.306	-.040	. <sup>a</sup>	-.017	.130	.207	.275	.416 <sup>†</sup>	.046	.151	. <sup>a</sup>	.033	
	N		62		62	62	62	62	19	62	58	36	49	0	47	0	47	39	44	0	38	49	33	17	34	50	48	0	48
CaCO <sub>3</sub>	Korrel	1	.289 <sup>†</sup>	.286	-.157	.121	-.041	-.383	.033	-.021	.184	-.093	. <sup>a</sup>	.124	. <sup>a</sup>	.008	-.043	-.051	. <sup>a</sup>	-.041	-.156	.005	-.278	-.056	.086	-.116	. <sup>a</sup>	.253	
	N		47		46	46	45	45	8	45	43	47	44	0	47	0	46	38	43	0	28	45	30	17	35	46	47	0	48
Ca <sup>2+</sup>	Korrel	1	.012	.187	.018	.059	.102	.003	.096	.250	.608 <sup>**</sup>	.179	. <sup>a</sup>	-.044	. <sup>a</sup>	-.043	.178	.015	. <sup>a</sup>	-.187	.326 <sup>**</sup>	.042	.069	-.160	-.326 <sup>**</sup>	.175	. <sup>a</sup>	.015	
	N		63		63	64	63	64	20	64	59	63	46	0	61	0	58	47	57	0	46	63	40	19	44	62	63	0	63
SiO <sub>2</sub>	Korrel	1	.176	.284 <sup>†</sup>	-.146	.188	.044	.245	-.009	.089	.767 <sup>**</sup>	.146	.730 <sup>**</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	
	N		64		63	63	64	64	19	63	58	63	45	64	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
K <sup>+</sup>	Korrel	1	.466 <sup>**</sup>	.384 <sup>**</sup>	.289 <sup>†</sup>	.145	.268 <sup>†</sup>	-.104	.003	.176	-.035	.192	.073	.040	. <sup>a</sup>	.210	-.248	.210	. <sup>a</sup>	.086	.132	.602 <sup>**</sup>	.190	.113	.090	.198	. <sup>a</sup>	.421 <sup>**</sup>	
	N		64		64	63	63	63	16	63	58	62	46	63	63	0	60	48	57	0	41	62	40	20	45	60	63	0	64
TiO <sub>2</sub>	Korrel	1	.234	.378	.161	.001	.093	1.000 <sup>**</sup>	.164	.332	.950 <sup>**</sup>	-.281	.355	.817 <sup>**</sup>	.184	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	
	N		10		9	8	10	9	2	10	10	9	5	8	9	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Korrel	1	.247 <sup>†</sup>	.275 <sup>†</sup>	-.008	.159	.249 <sup>†</sup>	-.269	-.125	.024	.515 <sup>**</sup>	.295 <sup>*</sup>	.768 <sup>**</sup>	.507 <sup>**</sup>	.118	.163	.246	.250	. <sup>a</sup>	.124	.504 <sup>**</sup>	-.055	.256	.313 <sup>†</sup>	.100	.297 <sup>†</sup>	. <sup>a</sup>	.201	
	N		64		64	63	63	63	16	63	58	63	47	63	63	64	9	49	55	0	39	59	38	20	46	57	59	0	59
Mn <sub>2</sub> O	Korrel	1	.118	.128	-.288 <sup>*</sup>	.166	.262 <sup>†</sup>	-.316	-.121	.009	.347 <sup>**</sup>	.335 <sup>*</sup>	.474 <sup>**</sup>	.294 <sup>†</sup>	.003	-.561	.502 <sup>**</sup>	1	.116	. <sup>a</sup>	.101	.216	-.165	.039	.280	-.131	-.131	. <sup>a</sup>	-.032

# ANHANG

	N	63	63	63	63	63	17	63	58	62	46	64	63	63	9	64		44	0	30	48	33	16	38	46	48	0	48
ZnO	Korrel	.125	.081	.035	.069	.214	-.035	.032	.043	.024	.138	.148	.041	.329**	-.407	.382**	-.129	1	. <sup>a</sup>	-.029	.373**	.291	-.114	.238	-.161	.400**	. <sup>a</sup>	.147
	N	65	64	63	65	64	17	63	58	62	45	63	64	64	10	64	64		0	38	57	34	18	42	56	57	0	58
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Korrel	-.136	.192	-.364	.100	.167	.956 <sup>*</sup>	.251	.033	-.019	.998 <sup>*</sup>	-.154	-.232	.534	. <sup>a</sup>	-.122	.011	-.018	1	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>
	N	5	6	7	7	7	4	7	5	7	3	7	7	6	1	7	7	7		0	0	0	0	0	0	0	0	0
MoS <sub>2</sub>	Korrel	.010	.186	-.019	.043	.072	.321	-.212	-.086	.217	.085	.128	-.007	-.169	.149	.190	.350**	-.152	-.029	1	-.128	.248	-.225	.214	.241	.016	. <sup>a</sup>	-.263
	N	55	54	57	55	55	17	54	49	54	40	55	55	54	8	55	56	55	7		43	31	13	31	43	44	0	44
CuO	Korrel	.368**	.387**	.064	.151	.309 <sup>*</sup>	-.250	-.110	.031	.348**	.175	.557**	.482**	.224	-.105	.703**	.371**	.375**	-.460	-.022	1	.082	.377	.317 <sup>*</sup>	-.144	.343**	. <sup>a</sup>	.110
	N	64	64	64	64	64	18	64	59	63	47	64	64	64	9	65	65	64	7	56		40	20	44	62	64	0	63
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Korrel	.494**	.399**	.059	.435**	.262 <sup>*</sup>	-.129	-.170	.055	.149	.008	.014	.085	.364**	.226	-.066	.095	-.014	-.436	.139	.216	1	.217	.081	.107	.457**	. <sup>a</sup>	.281
	N	58	58	57	57	57	18	56	51	56	40	56	57	56	9	56	56	57	6	52	57		17	33	41	42	0	40
CdO	Korrel	.083	.037	.078	.203	.249	-.511	.001	-.032	-.264	.324	-.100	-.227	.358**	-.313	.026	.125	.172	.099	.028	.127	.375**	1	.313	.285	.582**	. <sup>a</sup>	.200
	N	53	53	52	54	52	13	53	48	51	37	52	52	52	9	53	52	54	7	45	52	49		15	20	19	0	20
Cr <sub>2</sub> O	Korrel	-.137	-.048	.165	-.048	.235	-.251	-.084	-.133	-.015	.187	.122	.053	.070	-.376	.247 <sup>*</sup>	.231	.216	-.367	.128	.243	-.062	.255	1	.232	.008	. <sup>a</sup>	-.241
	N	63	63	63	64	63	19	63	59	63	47	63	63	63	9	64	64	64	7	55	65	56	52		44	46	0	45
NiO	Korrel	.078	.035	.035	.009	.104	-.195	.001	.030	.037	.387**	.025	.079	.230	.164	.215	-.058	.319 <sup>*</sup>	-.333	-.014	.252 <sup>*</sup>	-.036	.239	.559**	1	.062	. <sup>a</sup>	.048
	N	63	63	63	63	63	18	63	59	63	46	63	63	63	9	64	65	64	7	55	65	56	51	65		62	0	62
PbO	Korrel	.103	.064	.216	.142	.254 <sup>*</sup>	-.371	.004	.021	-.094	.138	.075	-.188	.337**	-.021	.267 <sup>*</sup>	.053	.563**	-.286	-.021	.281 <sup>*</sup>	.177	.727**	.309 <sup>*</sup>	.393**	1	. <sup>a</sup>	.346**
	N	63	63	64	64	63	18	63	58	62	45	63	63	63	9	63	63	64	7	55	64	58	54	64	63		0	65
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Korrel	.300	.122	.580**	.464 <sup>*</sup>	.346	-.095	-.202	-.162	-.176	-.461	-.046	-.038	.413	-.847	.000	-.055	.017	1.000**	-.029	.072	.425	.014	-.274	-.303	.305	1	. <sup>a</sup>
	N	23	22	22	21	21	7	22	22	21	14	21	21	21	3	23	22	21	2	19	23	20	17	22	22	21		0
OH-	Korrel	.448**	.435**	.051	.141	.157	-.119	-.201	-.210	.386**	.336 <sup>*</sup>	.165	.280 <sup>*</sup>	.317 <sup>*</sup>	.086	.236	.265 <sup>*</sup>	.159	-.072	-.039	.258 <sup>*</sup>	.324 <sup>*</sup>	.023	.089	-.134	.027	-.048	1
	N	65	64	64	63	64	18	63	58	62	47	64	63	64	9	64	63	64	6	54	64	58	53	63	63	64	21	

\*\* = die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant, <sup>a</sup> Kann nicht berechnet werden, da mindestens eine der Variablen konstant ist, \* = Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

Anmerkung: Auf die Darstellung nach Spearman-Rho wird aufgrund geringer Unterschiede verzichtet

ANHANG

**Tabelle A 7** Pearson Korrelationsergebnisse der erfassten bzw. vorliegenden Parameter für die analysierten Probenahmetage der Station Styrum (Zeitraum: 05.04.2008 - 21.03.2009).

		PM1																											
Pearson		EC	OM	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>	SiO <sub>2</sub>	K <sup>+</sup>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	ZnO	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	MoS <sub>3</sub>	CuO	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CdO	Cr <sub>2</sub> O	NiO	PbO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	OH <sup>-</sup>	
PM10	EC	Korrel	1	.670**	.169	.562**	.528**	-.322	.123	. <sup>a</sup>	.238	.159	.392**	. <sup>a</sup>	.337**	. <sup>a</sup>	.092	.094	.271 <sup>+</sup>	. <sup>a</sup>	-.162	.239	.411**	-.088	-.141	-.258 <sup>+</sup>	.259 <sup>+</sup>	. <sup>a</sup>	.324**
		N	64	63	64	64	9	60	0	50	46	64	0	61	0	60	49	58	0	45	63	40	18	45	62	63	0	63	
	OM	Korrel	.670**	1	.082	.284 <sup>+</sup>	.253 <sup>+</sup>	-.424	.140	. <sup>a</sup>	.043	.072	.321 <sup>+</sup>	. <sup>a</sup>	.378**	. <sup>a</sup>	-.117	.150	.341**	. <sup>a</sup>	-.122	.156	.330 <sup>+</sup>	-.132	-.308 <sup>+</sup>	-.268 <sup>+</sup>	.075	. <sup>a</sup>	.268 <sup>+</sup>
		N	64	63	63	63	9	60	0	50	46	63	0	61	0	59	49	58	0	44	63	39	19	44	62	63	0	63	
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Korrel	.169	.082	1	.109	.373**	.601	.217	. <sup>a</sup>	-.169	.065	.040	. <sup>a</sup>	.277 <sup>+</sup>	. <sup>a</sup>	.026	.204	.000	. <sup>a</sup>	.178	.021	.092	.021	.136	-.010	.049	. <sup>a</sup>	.247
		N	63	63	63	63	65	8	60	0	48	45	64	0	61	0	58	46	57	0	45	63	39	19	44	62	63	0	63
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Korrel	.562**	.284 <sup>+</sup>	.109	1	.877**	.210	.127	. <sup>a</sup>	.158	-.082	.444**	. <sup>a</sup>	.144	. <sup>a</sup>	.094	.085	.045	. <sup>a</sup>	.099	.068	.269	-.039	-.112	-.076	.084	. <sup>a</sup>	.143
		N	64	63	63	63	64	9	60	0	49	44	64	0	61	0	58	48	58	0	45	63	40	18	43	62	63	0	63
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Korrel	.528**	.253 <sup>+</sup>	.373**	.877**	1	.332	.175	. <sup>a</sup>	-.012	-.227	.479**	. <sup>a</sup>	.204	. <sup>a</sup>	.132	.216	.162	. <sup>a</sup>	.187	.153	.299	.104	-.077	-.225	.252 <sup>+</sup>	. <sup>a</sup>	.236
		N	64	63	65	64	8	60	0	49	44	66	0	61	0	58	47	57	0	46	63	39	18	43	62	63	0	63	
	Cl <sup>-</sup>	Korrel	-.322	-.424	.601	.210	.332	1	.368	. <sup>a</sup>	-.641	-.135	.249	. <sup>a</sup>	-.275	. <sup>a</sup>	.838 <sup>+</sup>	.840	-.069	. <sup>a</sup>	.675	.741 <sup>+</sup>	-.218	-.1000**	-.262	.492	-.030	. <sup>a</sup>	.366
		N	9	9	8	9	8	9	0	5	5	9	0	8	0	7	3	9	0	5	8	5	2	4	8	8	0	8	
	Na <sup>+</sup>	Korrel	.123	.140	.217	.127	.175	.368	1	. <sup>a</sup>	.013	.143	.195	. <sup>a</sup>	.266 <sup>+</sup>	. <sup>a</sup>	-.074	.002	.153	. <sup>a</sup>	.314 <sup>+</sup>	.100	.254	-.016	-.065	.066	.335**	. <sup>a</sup>	.229
		N	60	60	60	60	60	9	0	46	44	60	0	59	0	56	45	56	0	42	61	37	20	42	60	60	0	60	
	Mg <sup>2+</sup>	Korrel	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	1	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>
		N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Korrel	.238	.043	-.169	.158	-.012	-.641	.013	. <sup>a</sup>	1	.280	-.106	. <sup>a</sup>	.246	. <sup>a</sup>	.242	.306	-.040	. <sup>a</sup>	-.017	.130	.207	.275	.416 <sup>+</sup>	.046	.151	. <sup>a</sup>	.033
		N	50	50	48	49	49	5	46	0	36	49	0	47	0	47	39	44	0	38	49	33	17	34	50	48	0	48	
	CaCO <sub>3</sub>	Korrel	.159	.072	.065	-.082	-.227	-.135	.143	. <sup>a</sup>	.280	1	-.093	. <sup>a</sup>	.124	. <sup>a</sup>	.008	-.043	-.051	. <sup>a</sup>	-.041	-.156	.005	-.278	-.056	.086	-.116	. <sup>a</sup>	.253
		N	46	46	45	44	44	5	44	0	36	44	0	47	0	46	38	43	0	28	45	30	17	35	46	47	0	48	
	Ca <sup>2+</sup>	Korrel	.392**	.321 <sup>+</sup>	.040	.444**	.479**	.249	.195	. <sup>a</sup>	-.106	-.093	1	. <sup>a</sup>	-.044	. <sup>a</sup>	-.043	.178	.015	. <sup>a</sup>	-.187	.326**	.042	.069	-.160	-.326**	.175	. <sup>a</sup>	.015
		N	64	63	64	64	66	9	60	0	49	44	0	61	0	58	47	57	0	46	63	40	19	44	62	63	0	63	
	SiO <sub>2</sub>	Korrel	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	1	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>
		N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	K <sup>+</sup>	Korrel	.337**	.378**	.277 <sup>+</sup>	.144	.204	-.275	.266 <sup>+</sup>	. <sup>a</sup>	.246	.124	-.044	. <sup>a</sup>	1	. <sup>a</sup>	.210	-.248	.210	. <sup>a</sup>	.086	.132	.602**	.190	.113	.090	.198	. <sup>a</sup>	.421**
		N	61	61	61	61	61	8	59	0	47	47	61	0	0	60	48	57	0	41	62	40	20	45	60	63	0	64	
	TiO <sub>2</sub>	Korrel	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	1	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>	. <sup>a</sup>
N		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		

# ANHANG

<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Korrel	.092	-.117	.026	.094	.132	.838 <sup>†</sup>	-.074	<sup>a</sup>	.242	.008	-.043	<sup>a</sup>	.210	<sup>a</sup>	1	.246	.250	<sup>a</sup>	.124	.504 <sup>**</sup>	-.055	.256	.313 <sup>†</sup>	.100	.297 <sup>†</sup>	<sup>a</sup>	.201
	N	60	59	58	58	58	7	56	0	47	46	58	0	60	0	1	49	55	0	39	59	38	20	46	57	59	0	59
<b>Mn<sub>2</sub>O</b>	Korrel	.094	.150	.204	.085	.216	.840	.002	<sup>a</sup>	.306	-.043	.178	<sup>a</sup>	-.248	<sup>a</sup>	.246	1	.116	<sup>a</sup>	.101	.216	-.165	.039	.280	-.131	-.131	<sup>a</sup>	-.032
	N	49	49	46	48	47	3	45	0	39	38	47	0	48	0	49	1	44	0	30	48	33	16	38	46	48	0	48
<b>ZnO</b>	Korrel	.271 <sup>†</sup>	.341 <sup>**</sup>	.000	.045	.162	-.069	.153	<sup>a</sup>	-.040	-.051	.015	<sup>a</sup>	.210	<sup>a</sup>	.250	.116	1	<sup>a</sup>	-.029	.373 <sup>**</sup>	.291	-.114	.238	-.161	.400 <sup>**</sup>	<sup>a</sup>	.147
	N	58	58	57	58	57	9	56	0	44	43	57	0	57	0	55	44	1	0	38	57	34	18	42	56	57	0	58
<b>Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b>	Korrel	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	1	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
	N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>MoS<sub>2</sub></b>	Korrel	-.162	-.122	.178	.099	.187	.675	.314 <sup>†</sup>	<sup>a</sup>	-.017	-.041	-.187	<sup>a</sup>	.086	<sup>a</sup>	.124	.101	-.029	<sup>a</sup>	1	-.128	.248	-.225	.214	.241	.016	<sup>a</sup>	-.263
	N	45	44	45	45	46	5	42	0	38	28	46	0	41	0	39	30	38	0	1	43	31	13	31	43	44	0	44
<b>CuO</b>	Korrel	.239	.156	.021	.068	.153	.741 <sup>†</sup>	.100	<sup>a</sup>	.130	-.156	.326 <sup>**</sup>	<sup>a</sup>	.132	<sup>a</sup>	.504 <sup>**</sup>	.216	.373 <sup>**</sup>	<sup>a</sup>	-.128	1	.082	.377	.317 <sup>†</sup>	-.144	.343 <sup>**</sup>	<sup>a</sup>	.110
	N	63	63	63	63	63	8	61	0	49	45	63	0	62	0	59	48	57	0	43	1	40	20	44	62	64	0	63
<b>As<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Korrel	.411 <sup>**</sup>	.330 <sup>†</sup>	.092	.269	.299	-.218	.254	<sup>a</sup>	.207	.005	.042	<sup>a</sup>	.602 <sup>**</sup>	<sup>a</sup>	-.055	-.165	.291	<sup>a</sup>	.248	.082	1	.217	.081	.107	.457 <sup>**</sup>	<sup>a</sup>	.281
	N	40	39	39	40	39	5	37	0	33	30	40	0	40	0	38	33	34	0	31	40	1	17	33	41	42	0	40
<b>CdO</b>	Korrel	-.088	-.132	.021	-.039	.104	1.000 <sup>†</sup>	-.016	<sup>a</sup>	.275	-.278	.069	<sup>a</sup>	.190	<sup>a</sup>	.256	.039	-.114	<sup>a</sup>	-.225	.377	.217	1	.313	.285	.582 <sup>**</sup>	<sup>a</sup>	.200
	N	18	19	19	18	18	2	20	0	17	17	19	0	20	0	20	16	18	0	13	20	17	1	15	20	19	0	20
<b>Cr<sub>2</sub>O</b>	Korrel	-.141	-.308 <sup>†</sup>	.136	-.112	-.077	-.262	-.065	<sup>a</sup>	.416 <sup>†</sup>	-.056	-.160	<sup>a</sup>	.113	<sup>a</sup>	.313 <sup>†</sup>	.280	.238	<sup>a</sup>	.214	.317 <sup>†</sup>	.081	.313	1	.232	.008	<sup>a</sup>	-.241
	N	45	44	44	43	43	4	42	0	34	35	44	0	45	0	46	38	42	0	31	44	33	15	1	44	46	0	45
<b>NiO</b>	Korrel	-.258 <sup>†</sup>	-.268 <sup>†</sup>	-.010	-.076	-.225	.492	.066	<sup>a</sup>	.046	.086	-.326 <sup>**</sup>	<sup>a</sup>	.090	<sup>a</sup>	.100	-.131	-.161	<sup>a</sup>	.241	-.144	.107	.285	.232	1	.062	<sup>a</sup>	.048
	N	62	62	62	62	62	8	60	0	50	46	62	0	60	0	57	46	56	0	43	62	41	20	44	1	62	0	62
<b>PbO</b>	Korrel	.259 <sup>†</sup>	.075	.049	.084	.252 <sup>†</sup>	-.030	.335 <sup>**</sup>	<sup>a</sup>	.151	-.116	.175	<sup>a</sup>	.198	<sup>a</sup>	.297 <sup>†</sup>	-.131	.400 <sup>**</sup>	<sup>a</sup>	.016	.343 <sup>**</sup>	.457 <sup>**</sup>	.582 <sup>**</sup>	.008	.062	1	<sup>a</sup>	.346 <sup>**</sup>
	N	63	63	63	63	63	8	60	0	48	47	63	0	63	0	59	48	57	0	44	64	42	19	46	62	1	0	65
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Korrel	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
	N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>OH<sup>-</sup></b>	Korrel	.324 <sup>**</sup>	.268 <sup>†</sup>	.247	.143	.236	.366	.229	<sup>a</sup>	.033	.253	.015	<sup>a</sup>	.421 <sup>**</sup>	<sup>a</sup>	.201	-.032	.147	<sup>a</sup>	-.263	.110	.281	.200	-.241	.048	.346 <sup>**</sup>	<sup>a</sup>	1
	N	63	63	63	63	63	8	60	0	48	48	63	0	64	0	59	48	58	0	44	63	40	20	45	62	65	0	1

\*\* = die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant, <sup>a</sup> Kann nicht berechnet werden, da mindestens eine der Variablen konstant ist, \* = Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

Anmerkung: Auf die Darstellung nach Spearman-Rho wird aufgrund geringer Unterschiede verzichtet.

**Tabelle A 8** Übersicht der exakten Probenahmetage für die Station Eifel (Zeitraum: 05.04.2008 - 21.03.2009) mit eindeutig definierten Trajektorien.

Jahreszeit	Frühjahr 2009*	Frühjahr 2008			Sommer 2008			Herbst 2008			Winter 2008/09	
Monat	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug. <sup>1</sup>	Sep. <sup>1</sup>	Okt. <sup>1</sup>	Nov. <sup>1</sup>	Dez. <sup>1</sup>	Jan. <sup>1</sup>	Feb. <sup>1</sup>
Tag	3.3	5.4	7.5	4.6	8.7	9.8	16.9	10.10	5.11	5.12	2.1	3.2
	15.3	11.4	9.5	6.6	22.7	13.8	18.9	12.10	7.11	19.12	8.1	13.2
	19.3	15.4	13.5	8.6	26.7	27.8	20.9	14.10		21.12	10.1	19.2
	21.3	17.4	19.5	10.6	28.7	29.8	26.9	18.10		27.12	12.1	23.2
		19.4	23.5	26.6	30.7		28.9	20.10		29.12	20.1	27.2
		23.4	25.5	28.6				22.10			28.1	
		25.4		30.6							30.1	
<b>Anzahl (n) der analysierten Tage</b>	4	7	6	7	5	4	5	6	2	5	7	5
<b>Anzahl (n) pro Jahreszeit</b>	17			16			13			17		

<sup>1</sup> Abkürzungen: August (Aug.), September (Sep.), Oktober (Okt.), November (Nov.), Dezember (Dez.), Januar (Jan.), Februar (Feb.)

**Tabelle A 9** Übersicht der exakten analysierten (analys.) Probenahmetage für die Station Styrum (Zeitraum: 05.04.2008 - 21.03.2009) mit eindeutig definierten Trajektorien.

Jahreszeit	Frühjahr 2009*	Frühjahr 2008			Sommer 2008			Herbst 2008			Winter 2008/09	
Monat	März	April	Mai	Juni	Juli	August	Sep. <sup>1</sup>	Okt. <sup>1</sup>	Nov. <sup>1</sup>	Dez. <sup>1</sup>	Jan. <sup>1</sup>	Feb. <sup>1</sup>
Tag	3.3	5.4	7.5	4.6	8.7	9.8	16.9	10.10	3.11	5.12	2.1	3.2
	15.3	11.4	9.5	6.6	22.7	13.8	18.9	12.10	5.11	19.12	8.1	13.2
	19.3	15.4	13.5	8.6	26.7	27.8	20.9	14.10	7.11	21.12	10.1	19.2
	21.3	17.4	15.5	10.6	28.7	29.8	26.9	18.10		27.12	12.1	23.2
		19.4	19.5	26.6	30.7		28.9	20.10		29.12	20.1	27.2
		23.4	23.5	28.6				22.10			28.1	
		25.4	25.5	30.6							30.1	
<b>Anzahl (n) der analys. Tage</b>	4	7	7	7	5	4	5	6	3	5	7	5
<b>Anzahl (n) pro Jahreszeit</b>	18			16			14			17		

<sup>1</sup> Abkürzungen: August (Aug.), September (Sep.), Oktober (Okt.), November (Nov.), Dezember (Dez.), Januar (Jan.), Februar (Feb.)

**Tabelle A 10** In Abhängigkeit des Großwettertyps ermittelte mittlere Konzentration (in ng/m<sup>3</sup>; OH· = AU/m<sup>3</sup>) signifikant unterschiedlicher Parameter nach Mann-Whitney-U-Test für den Standort Eifel (Zeitraum: 05.04.2008 - 21.03.2009).

	<b>Nord (1)</b>	<b>Südwest (2)</b>	<b>Ost (3)</b>	<b>Hoch über Mitteleuropa (4)</b>	<b>Übergang (5)</b>	<b>Nordost (6)</b>	<b>Südost (7)</b>	<b>West (8)</b>	<b>Süd (9)</b>	<b>Nordwest (10)</b>
<b>SO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	2158 <sup>3,4</sup>	3291	3799 <sup>1,5,8,9</sup>	3793 <sup>1,8,9</sup>	2172 <sup>1</sup>	2712	2973	2155 <sup>3,1,4</sup>	2236 <sup>3,4</sup>	3238
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	1005 <sup>3,4</sup>	3293	1990 <sup>1,6,8</sup>	1896 <sup>1,8</sup>	2035	1162 <sup>3,8</sup>	1706	1150 <sup>3,1,4,6</sup>	1315	1430
<b>Na</b>	345 <sup>3,6,7</sup>	123	96,6 <sup>1,8,9,10</sup>	319	112	164 <sup>1</sup>	61,4 <sup>1,8,9,10</sup>	518 <sup>3,7</sup>	273 <sup>3,7</sup>	240 <sup>3,7</sup>
<b>PM10</b>	12445 <sup>3,4</sup>	26134	18826 <sup>1,8</sup>	19813 <sup>1,8</sup>	19079	16321	16875	13522 <sup>3,1,4</sup>	15392	15087
<b>OH·</b>	18,9	26,2	22,6 <sup>7,9</sup>	22,3 <sup>7</sup>	26,2 <sup>7,8,9,10</sup>	22,5 <sup>7,9</sup>	12,6 <sup>3,4,5,6</sup>	18,1 <sup>5</sup>	14,9 <sup>3,5,6</sup>	16,0 <sup>5</sup>
<b>EC</b>	1181 <sup>2,3,4,6</sup>	1964 <sup>1</sup>	1950 <sup>1,5,8</sup>	2033 <sup>1,8</sup>	1459 <sup>1</sup>	1704 <sup>1</sup>	1784	1421 <sup>3,4</sup>	1656	1645
<b>Anzahl (n)</b>	10	3	12	16	3	6	5	12	5	4

<sup>1-10</sup> Mittelwert ist signifikant unterschiedlich im Vergleich zur Klassifikation 1 - 10 (Mann-Whitney-U-Test, p < 0,05)

**Tabelle A 11** Übersicht über Indikatorelemente für Partikelquellen (zusammengestellt nach Koistinen 2002, Schwela et al. 2002, Bruinen de Bruin et al. 2006, Viana et al. 2008).

Quelle	Untergruppe	Indikatoren
<b>Erdkruste</b>		Al, Ca, Ce, Cs, Fe, Li, Mg, Rb, Sc, Sm, Sr, Th, Ti, Tr
	<b>Seesalz</b>	Cl, K, Mg, Na, S
	<b>Sekundäraerosole</b>	NH <sup>4+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<b>Verkehr</b>	Aufwirbelung / Straßenstaub	Al, Ca, Cd, Fe, K, Mg, Pb, S, Si, Sr, Ti
	Benzinabgase	Ag, C, Cr, Mo, Pb, Sr, V, Zn
	Bremsstaub	Ba, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Sb, Si, Zn
	Dieselabgase	C, Ca, Cd, Cr, Pb, Sr, V, Zn
	Reifenabrieb	Zn
	Streusalz	Cl
	Verschleiß	Ba, Cu, Mo, Pb, Zn, Pd, Pt
<b>Verbrennung</b>	Holz- und Biomasseverbrennung	Al, Br, C, Cl, Cu, Fe, K, Na, Zn
	Kohlekraftwerke	Ag, As, Cr, K, Mo, Pb, S, Sb, Se, Zn
	Müllverbrennung	Cu, Hg, Pb, Sb, Zn
	Ölkraftwerke & Petrochemie	Cr, Cu, La, Mg, Mn, Ni, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Sm, V
<b>Industrie</b>	Eisen- und Stahlindustrie	Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Sn, Zn
	Metallverarbeitung	Cd, Mn, Zn
	Verhüttung	As, Cd, Cu, Fe, Mn, P, Pb, Se, Zn

**Tabelle A 12** In Abhängigkeit des Großwettertyps ermittelte mittlere Konzentration (in ng/m<sup>3</sup>; OH<sup>-</sup> = AU/m<sup>3</sup>) signifikant unterschiedlicher Parameter nach Mann-Whitney-U-Test für den Standort Stryum (Zeitraum: 05.04.2008 - 21.03.2009).

	<b>Nord (1)</b>	<b>Südwest (2)</b>	<b>Ost (3)</b>	<b>Hoch über Mitteleuropa (4)</b>	<b>Übergang (5)</b>	<b>Nordost (6)</b>	<b>Südost (7)</b>	<b>West (8)</b>	<b>Süd (9)</b>	<b>Nordwest (10)</b>
<b>SO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	2999 <sup>3,4</sup>	3387	4642 <sup>1,8</sup>	6174 <sup>1,6,8</sup>	3044	3471 <sup>4</sup>	5690	3053 <sup>3,10</sup>	4055	6090 <sup>8</sup>
<b>Na<sup>+</sup></b>	749 <sup>3</sup>	448	182 <sup>1,4,8,10</sup>	539 <sup>3</sup>	291 <sup>10</sup>	273 <sup>10</sup>	255 <sup>10</sup>	772 <sup>3</sup>	465	795 <sup>3,5,6,7</sup>
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	142 <sup>3,6</sup>	72	55 <sup>1,8,9,10</sup>	94	122	61 <sup>10</sup>	71	120 <sup>3</sup>	86 <sup>3</sup>	121 <sup>3,6</sup>
<b>Anzahl (n)</b>	10	4	12	16	3	6	5	12	5	4

<sup>1-10</sup> Mittelwert ist signifikant unterschiedlich zur Klassifikation 1 - 10 (Mann-Whitney-U-Test, p < 0,05)

**Tabelle A 13** Übersicht der exakten Probenahmetage der Studie Teil 3 - Kraftfahrzeugverkehr induzierte ROS Generierung am Beispiel von PM10 (Zeitraum: 09.2005 - 09.2006).

Jahreszeit	Frühjahr 2006			Sommer 2006			Herbst 2006			Herbst 2005			Winter 2006/07			Winter 2005/2006			
Monat	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug. <sup>1</sup>	Sept. <sup>1</sup>	Okt. <sup>1</sup>	Nov. <sup>1</sup>	Sep. <sup>1</sup>	Okt. <sup>1</sup>	Nov. <sup>1</sup>	Dez. <sup>1</sup>	Jan. <sup>1</sup>	Feb. <sup>1</sup>	Dez. <sup>1</sup>	Jan. <sup>1</sup>	Feb. <sup>1</sup>	
Tag	25.3			20.6	27.7	1.8	1.9			7.9	1.10	1.11	30.12	1.1		20.12	17.1	18.2	
	26.3			22.6	28.7	2.8	2.9			26.9	20.10	3.11	31.12	2.1		24.12	18.1	20.2	
	27.3			26.6	30.7	3.8	3.9			27.9	26.10	11.11		3.1				23.2	
						10.8	4.9					15.11		4.1					25.2
						11.8	5.9					25.11		5.1					26.2
						12.8						27.11		6.1					27.2
						17.8						29.11							
						18.8													
						19.8													
						23.8													
						24.8													
						27.8													
						28.8													
					29.8														
					31.8														
<b>Anzahl (n) der analysierten Tage</b>	3	0	0	3	3	15	5	0	0	3	3	7	2	6	0	2	2	6	
<b>Probenanzahl pro Jahreszeit</b>	3			21			18			18									

<sup>1</sup> Abkürzungen: August (Aug.), September (Sep.), Oktober (Okt.), November (Nov.), Dezember (Dez.)

**Tabelle A 14** Übersicht der OH-Qualitätskontrollmessungen für die Studie Teil 3 - Kraftfahrzeugverkehr induzierte ROS Generierung am Beispiel von PM10 (Zeitraum: 09.2005 - 09.2006).

	CuSO <sub>4</sub> (2,5 µM)	BCR 723 Road Dust (125 µg/ml)	dH <sub>2</sub> O (Blind)	Filterblindprobe*
<b>n</b>	<b>11</b>			
<b>MW in AU</b>	263506	8128	2004	1521
<b>σ</b>	10727	1101	299	228
<b>VarK in %</b>	4,1	13,5	14,9	15,0

\* Anmerkung: Aufgrund nicht ausreichend zur Verfügung stehender Feldblindproben wurden Laborfilterblindproben verwendet. Diese zeigen keinen nennenswerten Einfluss auf das ROS-Bildungspotential, aber selbst für diesen Fall wäre diese für die Luv und Lee Lage dieselbe und somit nicht von tiefergehender Bedeutung für die Ergebnisse.

**Tabelle A 15** Spearman-Rho und Pearson Korrelationsanalyse (Korrel.) für die erfassten bzw. vorliegenden Analysenparamter der Studie Teil 3 - Kraftfahrzeugverkehr induzierte ROS Generierung am Beispiel von PM10 (Zeitraum: 09.2005 - 09.2006); gesamter Datensatz.

		Pearson																												
		OM	EC	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al	Ca	V	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Sb	Ba	Pb	PM10	OH <sup>-</sup>	NO	NOx	NO <sub>2</sub>			
Spearman-Rho	OM	Korrel.	.845**	-.217*	.479**	.143	.455**	-.245**	-.042	.443**	.520**	.385**	.717**	.746**	.486**	.662**	.604**	.351**	.513**	.566**	.594**	.572**	.507**	.233*	.594**	.636**	.682**			
		n	1	114	112	114	112	114	112	112	114	114	114	114	113	112	113	112	114	113	113	113	114	112	112	112	112	113		
		EC	Korrel.	.866**	1	-.161	.483**	.274**	.520**	-.256**	-.137	.347**	.403**	.307**	.691**	.785**	.462**	.757**	.560**	.315**	.495**	.712**	.609**	.567**	.575**	.177	.722**	.767**	.820**	
		n	114	1	112	114	112	114	112	112	114	116	114	116	116	114	113	114	112	112	113	113	112	114	112	112	112	112	114	
		Cl <sup>-</sup>	Korrel.	-.248**	-.181	1	.060	.308**	.026	.711**	.384**	-.056	.054	-.014	-.198*	-.245**	-.099	-.226**	-.021	.082	.117	-.265**	.008	-.011	.269**	-.129	-.001	-.006	.013	
		n	112	112	1	112	112	112	114	114	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112
		SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Korrel.	.555**	.520**	.017	1	.464**	.799**	-.130	.022	.210*	.252**	.642**	.291**	.245**	.552**	.161	.348**	.222*	.665**	.180	.319**	.508**	.705**	-.115	.126	.179	.299**	
		n	114	114	112	1	112	115	112	112	112	114	114	114	114	113	112	112	112	114	113	113	112	115	112	112	112	112	113	
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Korrel.	.059	.162	.478**	.453**	1	.623**	.051	-.127	-.074	-.043	.078	-.047	-.128	.047	-.092	.232*	.193*	.421**	-.050	.210*	.328**	.534**	-.336**	.160	.178	.237*	
		n	112	112	112	112	1	113	112	112	112	112	113	112	112	113	112	113	112	112	112	112	112	113	112	112	112	112	112	
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Korrel.	.462**	.508**	-.118	.749**	.410**	1	-.349**	-.349**	.051	-.011	.581**	.183	.194*	.386**	.089	.197*	.050	.575**	.200*	.216*	.460**	.733**	-.285**	.130	.190*	.368**	
		n	114	114	112	115	113	1	112	112	112	114	115	114	114	113	112	112	112	112	113	113	112	116	112	112	112	112	113	
		Na <sup>+</sup>	Korrel.	-.259**	-.275**	.671**	-.193*	.117	-.460**	1	.731**	-.053	.249**	-.139	-.124	-.148	-.110	-.108	-.009	.134	-.122	-.211*	.028	-.141	.065	.098	.083	.053	-.030	
		n	112	112	114	112	112	112	1	114	112	112	112	112	112	113	112	112	113	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	
		Mg <sup>2+</sup>	Korrel.	-.042	-.132	.320**	-.001	-.041	-.406**	.703**	1	.282**	.493**	.078	.202*	.152	.083	.152	.181	.111	.035	.016	.214*	.072	.109	.246**	.153	.141	.036	
		n	112	112	114	112	112	112	114	1	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	
		Al	Korrel.	.494**	.394**	-.141	.280**	-.106	-.007	-.041	.347**	1	.686**	.327**	.663**	.516**	.458**	.409**	.414**	.129	.431**	.230*	.408**	.383**	.220*	.056	.152	.209*	.292**	
		n	112	114	112	112	112	112	112	112	112	1	114	112	114	114	113	113	114	112	112	112	112	112	112	112	112	112	113	
		Ca	Korrel.	.532**	.465**	.071	.348**	.048	-.020	.256**	.488**	.697**	1	.208*	.678**	.570**	.328**	.411**	.551**	.448**	.299**	.190*	.529**	.401**	.235*	.200*	.356**	.366**	.327**	
		n	114	116	112	114	112	114	112	112	112	114	1	114	116	116	114	113	114	112	112	113	113	112	114	112	112	112	114	
		V	Korrel.	.416**	.377**	-.160	.685**	.189*	.618**	-.109	.097	.196*	.219*	1	.271**	.306**	.609**	.202*	.227*	-.004	.528**	.205*	.107	.476**	.504**	-.007	.098	.138	.198*	
		n	114	114	112	114	113	115	112	112	112	112	114	1	114	114	113	113	112	112	112	113	113	113	115	112	112	112	112	

# ANHANG

<b>Mn</b>	Korrel.	.723**	.735**	-.204*	.415**	.017	.231*	-.128	.225*	.688**	.704**	.306**	1	.841**	.444**	.672**	.736**	.256**	.497**	.537**	.551**	.647**	.352**	.405**	.458**	.493**	.525**
	n	114	116	112	114	112	114	112	112	114	116	114	116	116	114	113	114	112	112	113	113	112	114	112	112	112	114
<b>Fe</b>	Korrel.	.755**	.816**	-.253**	.328**	-.080	.218*	-.112	.181	.535**	.595**	.338**	.849**	1	.426**	.937**	.494**	.218*	.278**	.839**	.653**	.393**	.352**	.466**	.689**	.730**	.746**
	n	114	116	112	114	112	114	112	112	114	116	114	116	116	114	113	114	112	112	113	113	112	114	112	112	112	114
<b>Ni</b>	Korrel.	.544**	.522**	-.136	.635**	.146	.441**	-.067	.158	.425**	.491**	.613**	.533**	.494**	1	.351**	.426**	.258**	.552**	.224*	.307**	.457**	.348**	-.008	.218*	.264**	.335**
	n	113	114	112	113	113	113	113	112	113	114	113	114	114	114	113	114	113	112	112	112	112	113	112	112	112	113
<b>Cu</b>	Korrel.	.684**	.791**	-.227*	.241*	-.057	.151	-.095	.162	.454**	.471**	.277**	.720**	.947**	.423**	1	.390**	.267**	.214*	.900**	.655**	.319**	.264**	.487**	.757**	.793**	.781**
	n	112	113	112	112	112	112	112	112	113	113	113	113	113	113	113	113	112	112	114	112	114	112	112	112	112	113
<b>Zn</b>	Korrel.	.624**	.612**	.015	.448**	.285**	.229*	-.033	.152	.503**	.654**	.316**	.754**	.543**	.580**	.471**	1	.439**	.749**	.235*	.399**	.796**	.272**	.166	.323**	.340**	.337**
	n	113	114	112	112	113	112	112	112	114	114	112	114	114	114	113	114	112	113	112	112	113	112	112	112	112	113
<b>Mo</b>	Korrel.	.458**	.459**	.039	.290**	.182	.149	-.004	.091	.368**	.590**	.090	.445**	.428**	.462**	.442**	.575**	1	.321**	.020	.513**	.227*	.022	.098	.376**	.359**	.268**
	n	112	112	112	112	112	112	113	112	112	112	112	112	112	113	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112
<b>Cd</b>	Korrel.	.498**	.494**	.036	.628**	.421**	.515**	-.168	-.025	.378**	.368**	.458**	.515**	.309**	.566**	.245**	.762**	.392**	1	.139	.300**	.832**	.543**	-.063	.221*	.280**	.392**
	n	114	112	112	114	112	113	112	112	112	112	112	112	112	112	112	113	112	112	112	112	113	113	112	112	112	112
<b>Sb</b>	Korrel.	.560**	.701**	-.204*	.246**	-.021	.253**	-.163	.034	.175	.194*	.301**	.537**	.819**	.285**	.858**	.257**	.143	.173	1	.555**	.266**	.305**	.406**	.679**	.725**	.767**
	n	113	113	112	113	112	113	112	112	112	113	113	113	113	112	114	112	112	112	113	113	113	113	112	113	112	113
<b>Ba</b>	Korrel.	.574**	.598**	.076	.338**	.265**	.190*	-.032	.197*	.413**	.519**	.095	.575**	.655**	.370**	.652**	.488**	.663**	.320**	.520**	1	.286**	.291**	.191*	.582**	.628**	.672**
	n	113	113	112	113	112	113	112	112	113	113	113	113	113	112	112	112	112	112	113	113	112	112	113	114	112	113
<b>Pb</b>	Korrel.	.594**	.595**	-.103	.521**	.241*	.482**	-.163	.057	.382**	.406**	.538**	.666**	.461**	.580**	.401**	.789**	.338**	.797**	.334**	.290**	1	.497**	.054	.214*	.263**	.353**
	n	113	112	112	112	112	112	112	112	112	112	113	112	112	112	114	113	112	113	113	112	112	112	112	112	112	112
<b>PM10</b>	Korrel.	.497**	.549**	.170	.685**	.437**	.652**	-.040	.097	.212*	.264**	.519**	.382**	.368**	.332**	.317**	.274**	.048	.426**	.334**	.288**	.410**	1	-.045	.338**	.399**	.530**
	n	114	114	112	115	113	116	112	112	112	114	115	114	114	113	112	112	112	113	113	113	112	112	112	112	112	113
<b>OH</b>	Korrel.	.244**	.226*	-.135	-.046	-.330**	-.249**	.045	.265**	.261**	.271**	.100	.487**	.552**	.084	.506**	.189*	.073	-.007	.440**	.180	.139	.016	1	.288**	.277**	.192*
	n	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	114	112	112	112	112	112	112
<b>NO</b>	Korrel.	.655**	.785**	.012	.266**	.127	.211*	.051	.113	.212*	.384**	.219*	.514**	.774**	.344**	.825**	.364**	.389**	.255**	.751**	.579**	.289**	.403**	.317**	1	.989**	.843**
	n	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	113	112	112	112	112	112	112	114
<b>NOx</b>	Korrel.	.662**	.797**	.016	.295**	.173	.243**	.020	.110	.232*	.388**	.228*	.538**	.784**	.346**	.828**	.391**	.394**	.303**	.779**	.617**	.325**	.423**	.297**	.986**	1	.910**
	n	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	115	114	114
<b>NO<sub>2</sub></b>	Korrel.	.677**	.807**	.048	.371**	.229*	.346**	-.050	.039	.227*	.361**	.225*	.548**	.747**	.355**	.789**	.403**	.382**	.377**	.775**	.643**	.381**	.493**	.193*	.905**	.954**	1
	n	113	114	112	113	112	113	112	112	112	113	114	114	114	113	113	113	113	112	113	113	112	113	112	114	114	114

\*\* die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant, \* die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

ANHANG

**Tabelle A 16** Spearman-Rho und Pearson Korrelationsanalyse (Korrel.) für die erfassten bzw. vorliegenden Analysenparameter der Studie  
Teil 3 - Kraftfahrzeugverkehr induzierte ROS Generierung am Beispiel von PM10 (Zeitraum: 09.2005 - 09.2006); Luv-Datensatz.

		Pearson																												
		OM	EC	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al	Ca	V	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Sb	Ba	Pb	PM10	OH <sup>-</sup>	NO	NOx	NO <sub>2</sub>			
Spearman-Rho	OM	Korrel.	1	.808**	-.227	.603**	.137	.518**	-.326*	-.067	.544**	.524**	.542**	.619**	.651**	.511**	.524**	.559**	.259	.578**	.382**	.410**	.628**	.526**	.373**	.528**	.551**	.381**		
		n	1	57	56	57	56	57	56	56	56	57	57	57	57	56	56	56	56	57	57	57	56	57	56	56	56	56	57	
		EC	Korrel.	.844**	1	-.158	.612**	.424**	.681**	-.451**	-.305*	.433**	.371**	.476**	.612**	.655**	.484**	.604**	.595**	.268*	.626**	.519**	.384**	.696**	.595**	.328*	.568**	.586**	.570**	
		n	57	1	56	57	56	57	56	56	57	58	57	58	58	57	57	57	56	56	57	57	56	57	56	56	56	56	58	
		Cl <sup>-</sup>	Korrel.	-.342**	-.301*	1	.053	.295**	.099	.556**	.412**	.019	-.134	.022	-.188	-.256	-.122	-.252	-.199	.071	-.048	-.111	.014	.355**	-.181	-.110	-.099	.120		
		n	56	56	1	56	56	56	57	57	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	
		SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Korrel.	.637**	.638**	.021	1	.447**	.816**	-.142	.002	.179	.272**	.618**	.275**	.334*	.452**	.218	.250	.242	.621**	.382**	.362**	.436**	.744**	.104	.440**	.505**	.386**	
		n	57	57	56	1	56	58	56	56	56	57	57	57	57	56	56	56	56	57	57	57	56	58	56	56	56	56	57	
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Korrel.	-.017	.172	.493**	.467**	1	.615**	-.076	-.180	-.087	-.162	-.007	-.046	-.136	.055	-.060	.159	.182	.346**	.116	.201	.336**	.523**	-.301*	.312*	.160	.455**	
		n	56	56	56	56	1	56	56	56	56	56	56	56	56	57	56	57	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Korrel.	.505**	.653**	-.081	.766**	.410**	1	-.385**	-.340*	.100	-.016	.599**	.178	.244	.410**	.155	.140	.122	.576**	.405**	.227	.413**	.733**	-.109	.413**	.375**	.507**	
		n	57	57	56	58	56	1	56	56	56	57	57	57	57	56	56	56	56	57	57	57	56	58	56	56	56	56	57	
		Na <sup>+</sup>	Korrel.	-.316*	-.453**	.595**	-.178	.002	-.458**	1	.824**	-.030	.107	-.117	-.160	-.223	-.132	-.189	-.103	-.123	-.215	-.237	-.105	-.137	.030	-.007	-.174	-.180	-.174	
		n	56	56	57	56	56	56	1	57	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	
		Mg <sup>2+</sup>	Korrel.	-.057	-.254	.310*	.023	-.070	-.371**	.773**	1	.225	.444**	.004	.127	.090	.057	.074	.097	.087	-.032	-.134	.138	.025	.138	.217	-.063	.014	-.194	
		n	56	56	57	56	56	56	57	1	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	
		Al	Korrel.	.559**	.460**	-.181	.210	-.181	-.004	-.031	.300*	1	.720**	.291*	.672**	.681**	.531**	.653**	.411**	.157	.426**	.191	.407**	.406**	.301*	.234	.223	.444**	.216	
		n	56	57	56	56	56	56	56	56	1	57	56	57	57	57	57	57	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	
		Ca	Korrel.	.563**	.479**	-.113	.336**	-.090	-.029	.146	.475**	.755**	1	.224	.708**	.684**	.297*	.446**	.536**	.334*	.244	.090	.481**	.435**	.205	.500**	.076	.182	.038	
		n	57	58	56	57	56	57	56	56	57	1	57	58	58	57	57	57	56	56	57	57	56	57	56	56	56	56	58	
	V	Korrel.	.586**	.571**	-.110	.746**	.169	.617**	-.033	.124	.287*	.351**	1	.275**	.424**	.579**	.384**	.199	.060	.510**	.441**	.140	.448**	.533**	.243	.293*	.420**	.246		
	n	57	57	56	57	56	57	56	56	56	56	57	1	57	57	56	57	56	56	57	57	57	57	57	56	56	56	57		
	Mn	Korrel.	.671**	.692**	-.256	.431**	.029	.253	-.133	.196	.733**	.785**	.406**	1	.906**	.467**	.741**	.785**	.280*	.503**	.445**	.441**	.702**	.298*	.729**	.209	.359**	.274*		
	n	57	58	56	57	56	57	56	56	57	58	57	1	58	57	57	57	56	56	57	57	56	57	56	56	56	56	58		
	Fe	Korrel.	.754**	.781**	-.327*	.475**	-.076	.303*	-.175	.141	.735**	.763**	.498**	.917**	1	.561**	.867**	.620**	.164	.464**	.607**	.480**	.582**	.295*	.725**	.411**	.580**	.404**		
	n	57	58	56	57	56	57	56	56	57	58	57	58	1	57	57	57	56	56	57	57	56	57	56	56	56	56	58		
	Ni	Korrel.	.578**	.616**	-.140	.602**	.137	.449**	-.048	.152	.435**	.494**	.629**	.594**	.689**	1	.608**	.372**	.235	.544**	.337*	.367**	.408**	.358**	.208	.397**	.550**	.383**		
	n	56	57	56	56	57	56	56	56	57	57	56	57	57	1	57	58	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	57		
	Cu	Korrel.	.683**	.739**	-.308*	.406**	.007	.230	-.167	.115	.683**	.631**	.455**	.777**	.892**	.646**	1	.531**	.160	.488**	.674**	.430**	.535**	.192	.565**	.585**	.710**	.479**		

# ANHANG

	n	56	57	56	56	56	56	56	56	57	57	57	57	57	57		57	56	56	56	56	57	56	56	56	56	56	57
<b>Zn</b>	Korrel.	.607**	.647**	-.083	.425**	.219	.212	-.114	.107	.508**	.674**	.412**	.808**	.725**	.601**	.684**	1	.427**	.711**	.293*	.339*	.825**	.248	.520**	.129	.233	.199	
	n	56	57	56	56	57	56	56	56	57	57	56	57	57	58	57		56	56	56	56	56	56	56	56	56	57	
<b>Mo</b>	Korrel.	.439**	.458**	-.200	.284*	.138	.184	-.185	.023	.402**	.557**	.211	.533**	.511**	.509**	.500**	.640**	1	.256	-.158	.586**	.291*	-.017	.098	-.019	.019	.020	
	n	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56		56	56	56	56	56	56	56	56	56	
<b>Cd</b>	Korrel.	.537**	.630**	-.037	.560**	.329*	.471**	-.239	-.066	.361**	.345**	.450**	.536**	.542**	.577**	.536**	.743**	.409**	1	.548**	.347**	.787**	.551**	.235	.431**	.554**	.530**	
	n	57	56	56	57	56	57	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56		56	56	56	57	56	56	56	56	
<b>Sb</b>	Korrel.	.368**	.539**	-.042	.415**	.157	.454**	-.157	-.090	.077	.101	.422**	.324*	.507**	.370**	.515**	.244	.014	.427**	1	.288**	.515**	.381**	.359**	.698**	.777**	.699**	
	n	57	57	56	57	56	57	56	56	56	57	57	57	56	56	56	56	56	56		57	56	57	56	57	56	57	
<b>Ba</b>	Korrel.	.408**	.454**	.024	.401**	.310*	.198	-.140	.071	.362**	.422**	.133	.473**	.511**	.456**	.496**	.474**	.669**	.386**	.293*	1	.326*	.148	.173	.291*	.389**	.403**	
	n	57	57	56	57	56	57	56	56	56	57	57	57	56	56	56	56	56	56	57		56	57	57	56	56	57	
<b>Pb</b>	Korrel.	.621**	.708**	-.073	.490**	.271*	.453**	-.119	.055	.412**	.489**	.573**	.729**	.690**	.600**	.671**	.830**	.452**	.756**	.459**	.315*	1	.511**	.418**	.335*	.384**	.344**	
	n	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	57	56	56	56	57	56	56	56	56	56		56	56	56	56	56	
<b>PM10</b>	Korrel.	.466**	.491**	.170	.725**	.436**	.660**	-.043	.166	.284*	.249	.561**	.357**	.311*	.357**	.254	.238	-.001	.406**	.275*	.143	.421**	1	.098	.430**	.417**	.422**	
	n	57	57	56	58	56	58	56	56	56	57	57	57	56	56	56	56	56	57	57	57	56		56	56	56	57	
<b>OH-</b>	Korrel.	.394**	.374**	-.267*	.254	-.258	-.038	-.014	.276*	.505**	.599**	.371**	.733**	.728**	.390**	.554**	.510**	.202	.270*	.255	.170	.463**	.173	1	.164	.241	.039	
	n	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	57	56	56		56	56	
<b>NO</b>	Korrel.	.611**	.686**	-.176	.537**	.150	.408**	-.134	-.010	.267*	.261	.447**	.347**	.566**	.509**	.681**	.313*	.245	.455**	.623**	.361**	.396**	.354**	.164	1	.955**	.789**	
	n	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	57	56	56	56	56		57	56	
<b>NOx</b>	Korrel.	.520**	.648**	-.146	.508**	.235	.387**	-.156	.007	.296*	.246	.428**	.366**	.562**	.477**	.633**	.347**	.212	.514**	.713**	.416**	.405**	.289*	.188	.935**	1	.885**	
	n	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	57		56	
<b>NO<sub>2</sub></b>	Korrel.	.383**	.584**	.104	.431**	.391**	.422**	-.187	-.148	.150	.121	.211	.311*	.458**	.358**	.514**	.304*	.136	.513**	.738**	.462**	.371**	.273*	.041	.748**	.924**	1	
	n	57	58	56	57	56	57	56	56	57	58	57	58	58	57	57	57	56	56	57	57	56	57	56	56	56		

\*\* die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant, \* die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

ANHANG

**Tabelle A 17** Spearman-Rho und Pearson Korrelationsanalyse (Korrel.) für die erfassten bzw. vorliegenden Analysenparameter der Studie  
Teil 3 - Kraftfahrzeugverkehr induzierte ROS Generierung am Beispiel von PM10 (Zeitraum: 09.2005 - 09.2006); Lee-Datensatz.

		Pearson																												
		OM	EC	Cl	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al	Ca	V	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Sb	Ba	Pb	PM10	OH	NO	NOx	NO <sub>2</sub>			
Spearman-Rho	OM	Korrel.	1	.815 <sup>**</sup>	-.354 <sup>**</sup>	.438 <sup>**</sup>	.164	.466 <sup>**</sup>	-.348 <sup>**</sup>	-.074	.407 <sup>**</sup>	.450 <sup>**</sup>	.354 <sup>**</sup>	.715 <sup>**</sup>	.696 <sup>**</sup>	.496 <sup>**</sup>	.588 <sup>**</sup>	.611 <sup>**</sup>	.289 <sup>**</sup>	.507 <sup>**</sup>	.487 <sup>**</sup>	.573 <sup>**</sup>	.564 <sup>**</sup>	.366 <sup>**</sup>	-.070	.518 <sup>**</sup>	.604 <sup>**</sup>	.742 <sup>**</sup>		
		n	57	56	57	56	57	56	56	56	57	57	57	57	57	56	57	56	56	57	56	56	57	57	56	56	56	56	56	
		EC	Korrel.	.805 <sup>**</sup>	1	-.379 <sup>**</sup>	.592 <sup>**</sup>	.251	.603 <sup>**</sup>	-.405 <sup>**</sup>	-.131	.389 <sup>**</sup>	.347 <sup>**</sup>	.401 <sup>**</sup>	.697 <sup>**</sup>	.673 <sup>**</sup>	.574 <sup>**</sup>	.606 <sup>**</sup>	.617 <sup>**</sup>	.171	.563 <sup>**</sup>	.565 <sup>**</sup>	.519 <sup>**</sup>	.656 <sup>**</sup>	.462 <sup>**</sup>	-.255	.539 <sup>**</sup>	.634 <sup>**</sup>	.802 <sup>**</sup>	
		n	57	56	57	56	57	56	56	56	57	58	57	58	58	57	56	57	56	56	56	56	56	57	56	56	56	56	56	56
		Cl	Korrel.	-.362 <sup>**</sup>	-.388 <sup>**</sup>	1	.064	.320 <sup>*</sup>	-.045	.814 <sup>**</sup>	.357 <sup>**</sup>	-.131	.190	-.045	-.307 <sup>**</sup>	-.489 <sup>**</sup>	-.090	-.517 <sup>**</sup>	.044	.241	.146	-.633 <sup>**</sup>	-.005	-.046	.170	-.185	-.150	-.184	-.219	
		n	56	56	56	56	56	56	57	57	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56
		SO <sub>4</sub>	Korrel.	.544 <sup>**</sup>	.626 <sup>**</sup>	.017	1	.480 <sup>**</sup>	.781 <sup>**</sup>	-.125	.040	.242	.235	.684 <sup>**</sup>	.329 <sup>*</sup>	.262 <sup>*</sup>	.629 <sup>**</sup>	.181	.453 <sup>**</sup>	.232	.707 <sup>**</sup>	.142	.338 <sup>*</sup>	.583 <sup>**</sup>	.726 <sup>**</sup>	-.283 <sup>*</sup>	.132	.205	.420 <sup>**</sup>	
		n	57	57	56	56	56	57	56	56	56	57	57	57	57	56	56	56	56	57	56	56	56	57	56	56	56	56	56	56
		NO <sub>3</sub>	Korrel.	.092	.137	.454 <sup>**</sup>	.442 <sup>**</sup>	1	.629 <sup>**</sup>	.157	-.077	-.060	.070	.184	-.064	-.206	.038	-.196	.323 <sup>*</sup>	.218	.492 <sup>**</sup>	-.195	.253	.321 <sup>*</sup>	.576 <sup>**</sup>	-.424 <sup>**</sup>	.256	.279 <sup>*</sup>	.282 <sup>*</sup>	
		n	56	56	56	56	56	57	56	56	56	56	57	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	57	56	56	56	56	56	56
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Korrel.	.476 <sup>**</sup>	.554 <sup>**</sup>	-.170	.727 <sup>**</sup>	.420 <sup>**</sup>	1	-.331 <sup>*</sup>	-.362 <sup>**</sup>	-.001	-.021	.578 <sup>**</sup>	.187	.203	.360 <sup>**</sup>	.077	.253	-.005	.574 <sup>**</sup>	.182	.220	.508 <sup>**</sup>	.781 <sup>**</sup>	-.462 <sup>**</sup>	.128	.232	.531 <sup>**</sup>	
		n	57	57	56	57	57	56	56	56	56	57	58	57	57	56	56	56	56	56	56	56	56	58	56	56	56	56	56	56
		Na <sup>+</sup>	Korrel.	-.374 <sup>**</sup>	-.429 <sup>**</sup>	.742 <sup>**</sup>	-.199	.218	-.460 <sup>**</sup>	1	.669 <sup>**</sup>	-.077	.340 <sup>*</sup>	-.157	-.197	-.331 <sup>*</sup>	-.107	-.314 <sup>*</sup>	.048	.237	-.056	-.459 <sup>**</sup>	.013	-.158	.038	.081	.016	-.036	-.186	
		n	56	56	57	56	56	56	56	57	56	56	56	56	56	57	56	56	57	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56
		Mg <sup>2+</sup>	Korrel.	-.098	-.153	.304 <sup>*</sup>	-.029	-.028	-.444 <sup>**</sup>	.636 <sup>**</sup>	1	.340 <sup>*</sup>	.547 <sup>**</sup>	.184	.271 <sup>*</sup>	.205	.109	.221	.273 <sup>*</sup>	.137	.094	.029	.287 <sup>*</sup>	.117	.068	.268 <sup>*</sup>	.283 <sup>*</sup>	.261	.093	
		n	56	56	57	56	56	56	57	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56
		Al	Korrel.	.489 <sup>**</sup>	.451 <sup>**</sup>	-.124	.366 <sup>**</sup>	-.024	-.018	-.058	.395 <sup>**</sup>	1	.676 <sup>**</sup>	.393 <sup>**</sup>	.715 <sup>**</sup>	.603 <sup>**</sup>	.348 <sup>**</sup>	.449 <sup>**</sup>	.422 <sup>**</sup>	.108	.435 <sup>**</sup>	.265 <sup>**</sup>	.443 <sup>**</sup>	.355 <sup>**</sup>	.140	-.064	.214	.284 <sup>**</sup>	.430 <sup>**</sup>	
		n	56	57	56	56	56	56	56	56	56	56	57	56	56	56	56	57	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56
		Ca	Korrel.	.411 <sup>**</sup>	.346 <sup>**</sup>	.206	.396 <sup>**</sup>	.183	-.005	.333 <sup>*</sup>	.487 <sup>**</sup>	.654 <sup>**</sup>	1	.235	.608 <sup>**</sup>	.490 <sup>**</sup>	.349 <sup>**</sup>	.352 <sup>**</sup>	.543 <sup>**</sup>	.493 <sup>**</sup>	.344 <sup>**</sup>	.073	.530 <sup>**</sup>	.359 <sup>**</sup>	.161	-.097	.442 <sup>**</sup>	.470 <sup>**</sup>	.455 <sup>**</sup>	
		n	57	58	56	57	56	57	56	56	56	57	57	58	58	57	56	57	56	56	56	56	56	57	56	56	56	56	56	56
		V	Korrel.	.308 <sup>*</sup>	.348 <sup>**</sup>	-.201	.621 <sup>**</sup>	.215	.616 <sup>**</sup>	-.161	.067	.084	.096	1	.367 <sup>**</sup>	.484 <sup>**</sup>	.678 <sup>**</sup>	.358 <sup>**</sup>	.294 <sup>*</sup>	-.024	.571 <sup>**</sup>	.305 <sup>**</sup>	.173	.530 <sup>**</sup>	.572 <sup>**</sup>	-.153	.246	.308 <sup>*</sup>	.435 <sup>**</sup>	
		n	57	57	56	57	57	58	56	56	56	56	57	57	57	56	56	56	56	56	56	56	56	58	56	56	56	56	56	56
		Mn	Korrel.	.689 <sup>**</sup>	.735 <sup>**</sup>	-.293 <sup>*</sup>	.512 <sup>**</sup>	-.005	.228	-.230	.265 <sup>*</sup>	.760 <sup>**</sup>	.566 <sup>**</sup>	.294 <sup>*</sup>	1	.828 <sup>**</sup>	.428 <sup>**</sup>	.633 <sup>**</sup>	.670 <sup>**</sup>	.126	.519 <sup>**</sup>	.504 <sup>**</sup>	.514 <sup>**</sup>	.629 <sup>**</sup>	.264 <sup>*</sup>	.085	.425 <sup>**</sup>	.493 <sup>**</sup>	.596 <sup>**</sup>	
		n	57	58	56	57	56	57	56	56	57	58	57	57	58	57	56	57	56	56	56	56	56	57	56	56	56	56	56	56
		Fe	Korrel.	.599 <sup>**</sup>	.638 <sup>**</sup>	-.567 <sup>**</sup>	.333 <sup>*</sup>	-.227	.173	-.328 <sup>*</sup>	.212	.604 <sup>**</sup>	.408 <sup>**</sup>	.408 <sup>**</sup>	.799 <sup>**</sup>	1	.432 <sup>**</sup>	.932 <sup>**</sup>	.432 <sup>**</sup>	.034	.203	.814 <sup>**</sup>	.553 <sup>**</sup>	.369 <sup>**</sup>	.171	.145	.461 <sup>**</sup>	.539 <sup>**</sup>	.664 <sup>**</sup>	
		n	57	58	56	57	56	57	56	56	57	58	57	58	57	57	56	57	56	56	56	56	56	57	56	56	56	56	56	56
		Ni	Korrel.	.548 <sup>**</sup>	.596 <sup>**</sup>	-.158	.657 <sup>**</sup>	.132	.392 <sup>**</sup>	-.061	.179	.417 <sup>**</sup>	.563 <sup>**</sup>	.594 <sup>**</sup>	.566 <sup>**</sup>	.510 <sup>**</sup>	1	.318 <sup>*</sup>	.508 <sup>**</sup>	.278 <sup>*</sup>	.561 <sup>**</sup>	.188	.254	.508 <sup>**</sup>	.338 <sup>*</sup>	-.185	.273 <sup>*</sup>	.321 <sup>*</sup>	.402 <sup>**</sup>	
		n	57	57	56	57	56	57	57	56	56	56	57	57	57	57	56	56	57	56	56	56	56	57	56	56	56	56	56	56
	Cu	Korrel.	.528 <sup>**</sup>	.575 <sup>**</sup>	-.553 <sup>**</sup>	.261	-.218	.119	-.324 <sup>*</sup>	.210	.479 <sup>**</sup>	.268 <sup>*</sup>	.380 <sup>**</sup>	.638 <sup>**</sup>	.950 <sup>**</sup>	.422 <sup>**</sup>	1	.309 <sup>*</sup>	.097	.073	.875 <sup>**</sup>	.562 <sup>**</sup>	.277 <sup>*</sup>	.019	.236	.507 <sup>**</sup>	.568 <sup>**</sup>	.612 <sup>**</sup>		

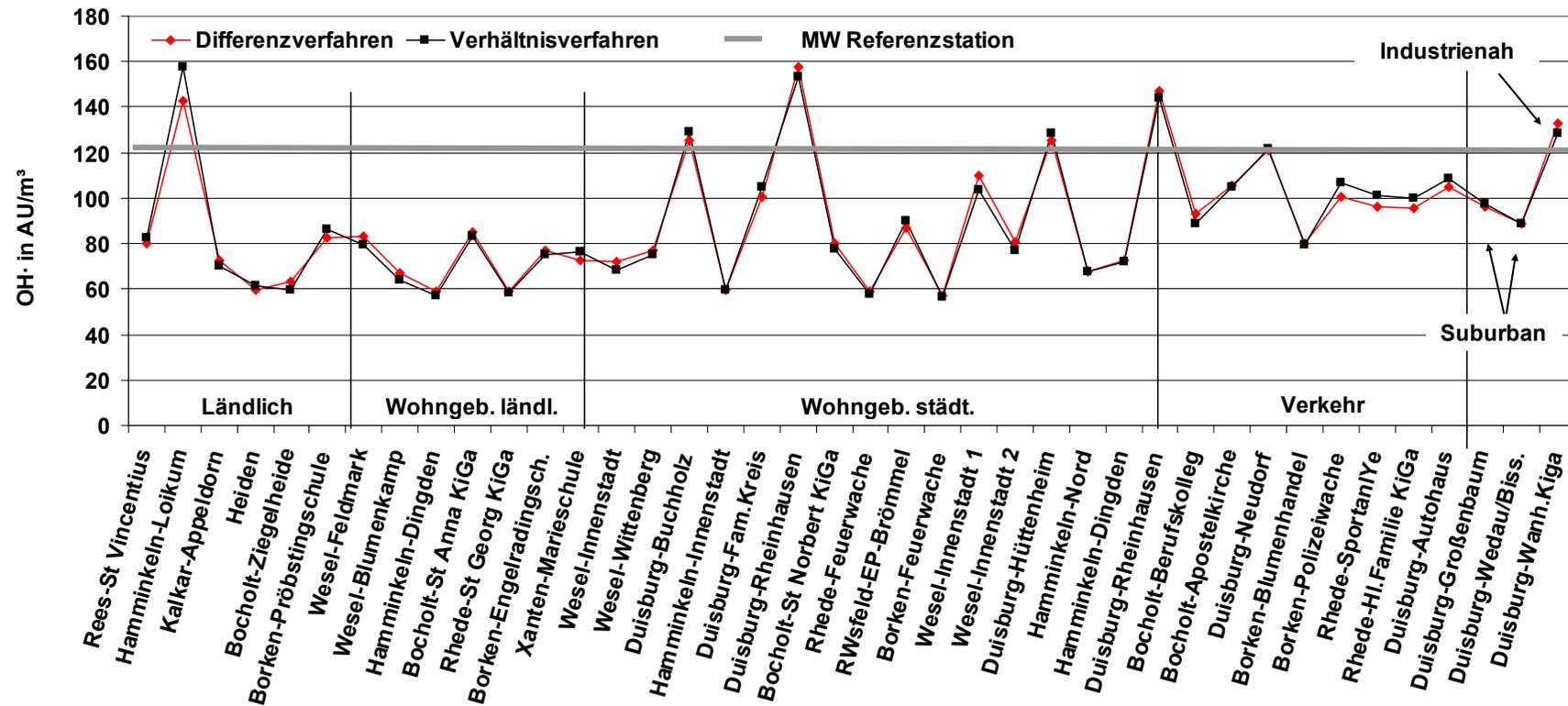
# ANHANG

	n	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	58	56	57	56	56	56	56	56	
<b>Zn</b>	Korrel.	.618**	.626**	.061	.505**	.373**	.264*	.001	.187	.500**	.571**	.241	.683**	.396**	.572**	.274*	1	.450**	.788**	.143	.431**	.766**	.231	-.158	.478**	.510**	.471**
	n	57	57	56	56	56	56	56	56	57	57	56	57	57	56	56	1	56	57	56	56	57	56	56	56	56	56
<b>Mo</b>	Korrel.	.351**	.289*	.222	.346**	.252	.126	.134	.172	.336*	.617**	.009	.252	.179	.445**	.219	.463**	1	.380**	-.204	.371**	.186	-.084	-.048	.364**	.330*	.144
	n	56	56	56	56	56	56	57	56	56	56	56	56	56	57	56	56	1	56	56	56	56	56	56	56	56	56
<b>Cd</b>	Korrel.	.517**	.565**	.105	.687**	.516**	.564**	-.109	-.001	.391**	.400**	.453**	.545**	.185	.541**	.072	.790**	.419**	1	-.065	.273*	.873**	.564**	-.278*	.257	.315*	.432**
	n	57	56	56	57	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	57	56	1	56	56	57	56	56	56	56	56
<b>Sb</b>	Korrel.	.431**	.521**	-.648**	.174	-.268*	.190	-.415**	.040	.245	-.005	.390**	.535**	.838**	.258	.872**	.127	-.085	-.033	1	.438**	.210	.074	.200	.348**	.418**	.534**
	n	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	58	56	56	56	1	56	57	56	56	56	56	56
<b>Ba</b>	Korrel.	.548**	.467**	-.019	.352**	.294*	.191	-.087	.253	.498**	.465**	.075	.511**	.521**	.294*	.525**	.429**	.529**	.280*	.405**	1	.265*	.205	-.046	.458**	.539**	.639**
	n	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	1	56	56	57	56	56	56
<b>Pb</b>	Korrel.	.595**	.653**	-.142	.546**	.206	.509**	-.231	.033	.351**	.297*	.492**	.661**	.394**	.548**	.300*	.758**	.238	.836**	.272*	.227	1	.492**	-.203	.285*	.356**	.497**
	n	57	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	57	57	56	57	57	56	1	56	56	56	56	56
<b>PM10</b>	Korrel.	.383**	.436**	.073	.705**	.452**	.696**	-.116	.002	.161	.169	.518**	.312*	.141	.269*	.069	.249	-.087	.481**	.113	.224	.376**	1	-.345**	.148	.246	.516**
	n	57	57	56	57	57	58	56	56	56	57	58	57	57	57	56	56	56	56	56	56	56	1	56	56	56	56
<b>OH-</b>	Korrel.	-.128	-.279*	-.062	-.301*	-.437**	-.526**	.104	.290*	.044	-.117	-.132	.091	.180	-.184	.222	-.202	-.162	-.261	.203	-.076	-.170	-.347**	1	-.047	-.088	-.203
	n	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	57	56	56	1	56	56	56
<b>NO</b>	Korrel.	.540**	.557**	-.154	.276*	.208	.175	-.027	.224	.263	.391**	.309*	.456**	.508**	.466**	.515**	.449**	.264*	.271*	.362**	.385**	.322*	.179	-.057	1	.981**	.639**
	n	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	1	58	58
<b>NOx</b>	Korrel.	.603**	.622**	-.178	.339*	.228	.235	-.096	.200	.308*	.405**	.320*	.501**	.554**	.458**	.559**	.462**	.283*	.305*	.414**	.477**	.367**	.262	-.092	.978**	1	.776**
	n	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	58	1	58
<b>NO<sub>2</sub></b>	Korrel.	.727**	.723**	-.257	.526**	.192	.453**	-.243	.079	.379**	.414**	.380**	.578**	.595**	.463**	.603**	.444**	.262	.390**	.502**	.568**	.459**	.495**	-.211	.712**	.820**	1
	n	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	58	58	1

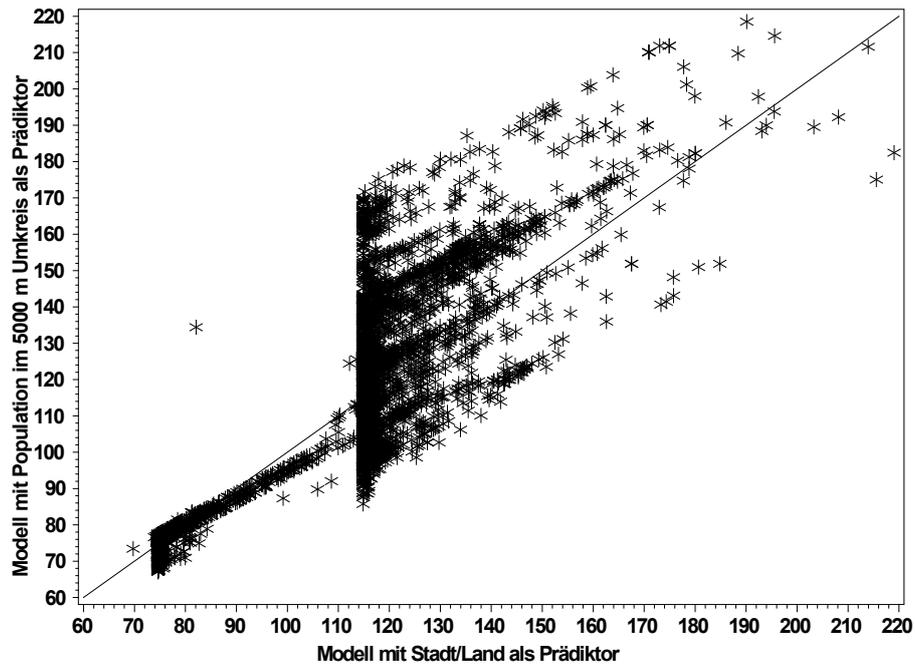
\*\* die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant, \* die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

**Tabelle A 18** Übersicht der OH-Qualitätskontrollmessungen für die Studie Teil 4 – PM2.5 induzierte ROS-Bildung im Raum Duisburg-Wesel und deren Anwendung auf die SALIA Kohorte.

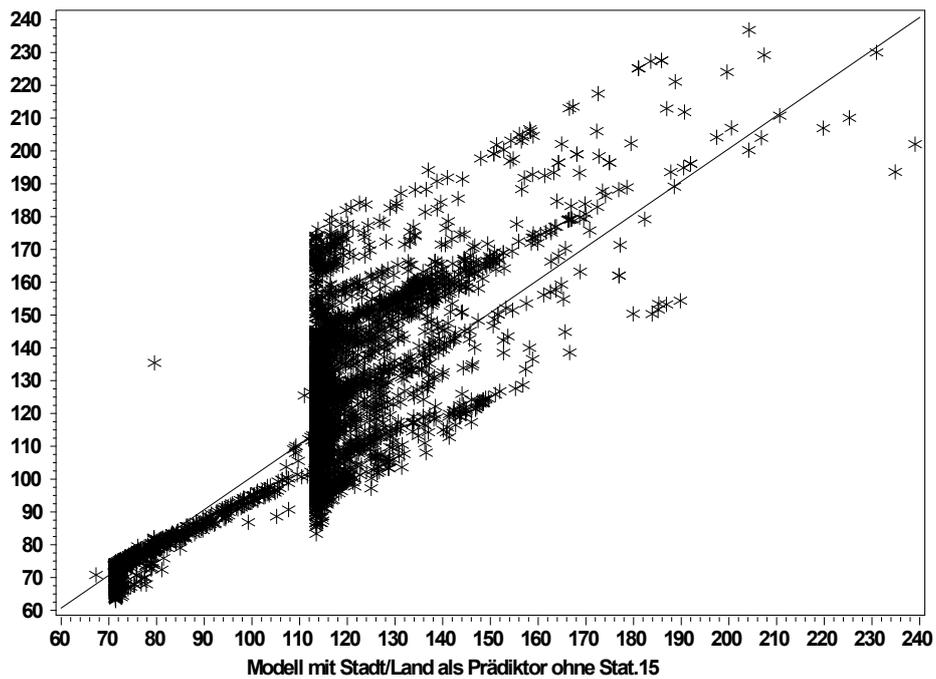
	Anzahl (n)	Mittelwert in AU	$\sigma$	VarK in %	NWG
Laborblindwerte	5	1608	54	3	1771
Feldblindwerte	5	2137	117	5	2487
Road Dust BCR 723	15	10040	251	3	-
CuSO <sub>4</sub>	15	246460	13418	5	-



**Abbildung A 1** Vergleich der Adjustierungsmethoden für die ermittelten OH· Werte; Stationsnamen nach Kuhlbusch et al. (2003); Verbindung zwischen den Punkten dient der Blickführung.



**Abbildung A 2** LUR-Modell für OH $\cdot$  mit allen Messstationen: Modelle Population im Vergleich zu Stadt/Land.



**Abbildung A 3** LUR-Modell für OH $\cdot$  ohne Ausreißerstation: Modelle Population im Vergleich zu Stadt/Land.

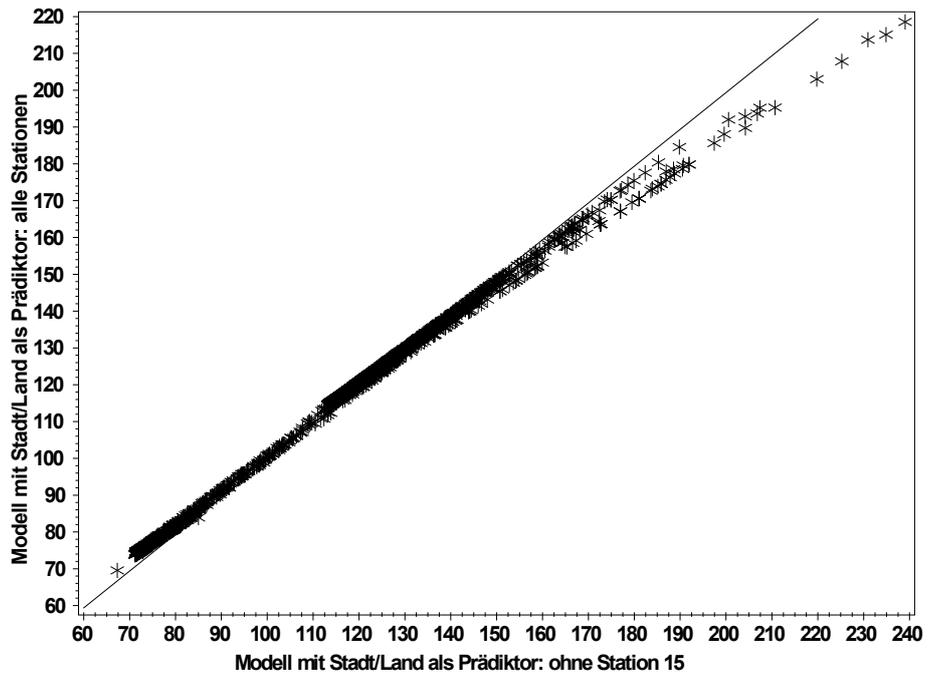


Abbildung A 4 LUR-Modell für OH: Stadt/Land: Modell mit und ohne Ausreißerstation 15.

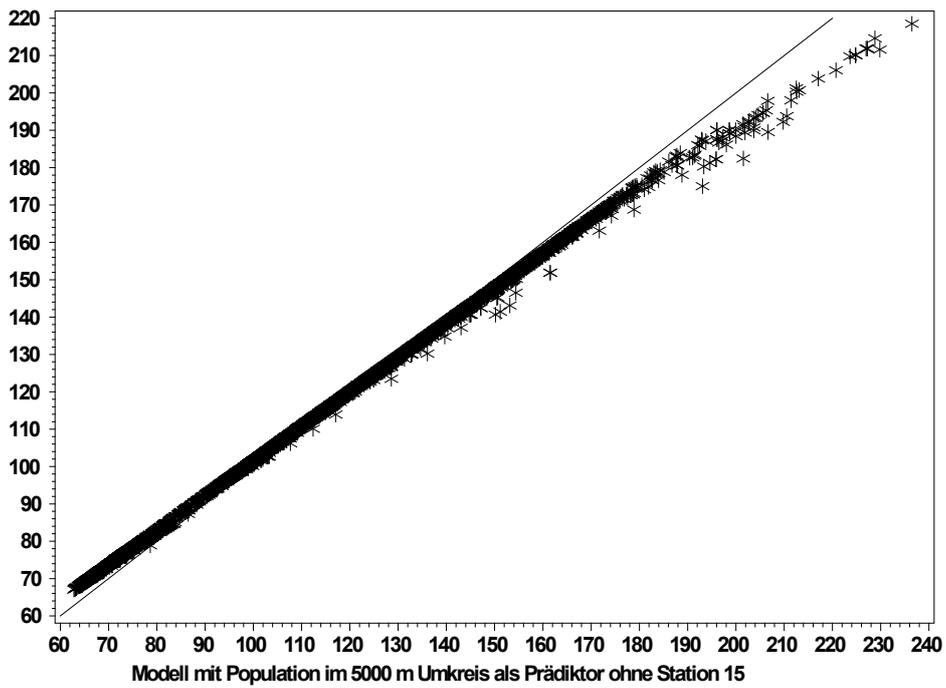


Abbildung A 5 LUR-Modell für OH: Population: Modell mit und ohne Ausreißerstation 15.

## **DANKSAGUNG**

An dieser Stelle möchte ich mich bei den zahlreichen Personen bedanken ohne dessen Unterstützung diese Arbeit nicht hätte realisiert werden können.

### **Mein Dank gilt...**

Prof. Dr. Wilhelm Kuttler für die Betreuung dieser Arbeit an der Fakultät für Biologie der Universität Duisburg-Essen und die herzliche Aufnahme in die von Ihm geleitete Arbeitsgruppe. Danke für alle hilfreichen Hinweise und Anregungen und den erweiterten Einblick in die Klimatologie.

Prof. Dr. Ulrich Radtke, Rektor der Universität Duisburg-Essen für die freundliche Unterstützung auf der Suche nach einem Betreuer für diese Arbeit an der Universität Duisburg-Essen.

### Meinen beiden Chefs

Dr. Thomas Kuhlbusch, Leiter der Arbeitsgruppe Luftreinhaltung und Nachhaltige Nanotechnologie am IUTA für die Überführung in die facettenreiche Welt der Aerosole und sein freundliches Engagement mir mit Rat und Tat zur Seite zu stehen.

und

Dr. Roel Schins, Leiter und kreativer Kopf der Arbeitsgruppe Partikeltoxikologie am IUF mit geradezu überwältigender Begeisterungsfähigkeit mich in die faszinierende Welt der Toxikologie und Epidemiologie zu entführen.

### Des Weiteren

Dr. Catrin Albrecht ebenfalls für die Einblicke in eine mir zuvor unbekannt Welt der Toxikologie und für ihre stets freundliche, nicht nur berufliche Unterstützung, Aufmunterungen und immer offene Tür.

Dr. Christof Asbach für die nette Einführung und Unterstützung in den Aerosolforschungsbereich, sowie die hilfreichen Korrekturen und Anregungen insbesondere für die Vortragsgestaltung.

*Danke für Ihr/Euer Vertrauen, das Wissen und die Erfahrungen die mir übermittelt wurden (werden) und diese persönliche, angenehme Atmosphäre, sowohl am Arbeitsplatz als auch darüber hinaus!*

Prof. Dr. Ursula Krämer und insbesondere Frau Dorothea Sugiri für die angenehme und umfangreiche Hilfestellung und Modellierung ohne die der Teil 4 schlichtweg

nicht möglich gewesen wäre. Zudem für die Einblicke in die mir zuvor fremde Welt der Epidemiologie.

Prof. Dr. Steffen Loft für die Überlassung der Filterproben und der Studiendaten aus dem Teil 5 der Arbeit.

Dr. Ulrich Quass für den angeregten Informationsaustausch und die stete Hilfsbereitschaft.

Hennig Beuck für die Hilfe bei der Trajektorienherstellung.

Gabriele Wick für die technische Assistenz, den unermüdlichen Einsatz und die stetige Betreuung von Susi.

Carmen Nickel, ich mach es kurz einfach Danke für Alles!

Meinen Partikelkollegen vom IUF Julia Kolling, Maja Hullmann, Verena Wilhelmi, Waluree Thongkam, Dr. Kirsten Gerloff, Dr. Agnes W. Boots, Dr. Agnes M. Scherbart, Dr. Damiën van Berlo, Dr. Anton Wessels.

Meinen Aerosolkollegen am IUTA Heike Glaser, Dr. Astrid John, Dr. Anna-Maria Todea, Dr. Lavanya Ravi, Heinz Kaminski, Nkwenti Azong-Wara, Dr. Burkhard Stahlmecke, Dr. Tom Kammermeier und den Studis.

Den Kollegen des Freitagmittag-Kolloquiums der Angewandten Klimatologie und Landschaftsökologie Dr. Ani Melkonian, Anja Goldbach, Helene Püllen, Nicole Müller Dr. Andreas-Bent Barlag, Dr. Dirk Dütemeier, Dr. Christian Büns und Patrick Wagner.

*Die Zusammenarbeit mit Euch war / ist ein Vergnügen. Ihr seid tolle Kollegen!*

Meinen Freund(in)en Cynthia, Oli, Walle, Sebi, Lars und Tobi fürs Zuhören wenn es mal nötig war und ist.

Agnes für all die schönen Momente.

Und zum Schluss Danke ich meiner Familie für ihre stetige Gutmütigkeit und Unterstützung.

## **Lebenslauf**

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

**Erklärung:**

Hiermit erkläre ich, gem. § 7 Abs. 2, c und e der Promotionsordnung der Math.-Nat. Fakultäten zur Erlangung des Dr. rer. nat., dass ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst und mich keiner anderen als der angegebenen Hilfsmittel bedient habe und alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche gekennzeichnet habe.

Essen, den \_\_\_\_\_

(Bryan Hellack)

**Erklärung:**

Hiermit erkläre ich, gem. § 7 Abs. 2, d und f der Promotionsordnung der Math.-Nat. Fakultäten zur Erlangung des Dr. rer. nat., dass ich keine anderen Promotionen bzw. Promotionsversuche in der Vergangenheit durchgeführt habe, dass diese Arbeit von keiner anderen Fakultät abgelehnt worden ist, und dass ich die Dissertation nur in diesem Verfahren einreiche.

Essen, den \_\_\_\_\_

(Bryan Hellack)

---