

# Feuer und Mensch. Von der Altsteinzeit zum «Global Change»

Konstantin Siegmann, Greifensee

## Zusammenfassung

Der Gebrauch des Feuers hat unsere heutige technologische Gesellschaft erst ermöglicht. Von der intensiven Nutzung fossiler Brennstoffe zur Energieerzeugung gehen jedoch ernsthafte Gefahren aus. Einerseits sind gewisse Schadgase und feine Schadstäube, wie z. B. Russpartikel, für den Menschen gesundheitsgefährdend, andererseits ändern andere Verbrennungsprodukte, wie z. B. Kohlendioxid, den Klimahaushalt der Erde und führen zu einer globalen Erwärmung.

Eigene Forschungsergebnisse zur Entstehung von Russpartikeln bei der Verbrennung werden erläutert, und ein generelles Bild der Russbildung wird präsentiert.

## *Fire and man. From the stone age to the «Global Change»*

*Only the use of fire made today's technologic society possible. There are, however, several dangers associated with the use of fossil fuels for energy production. On the one hand certain combustion by-products are a threat to human health (e.g. soot particles), on the other hand other combustion products (e.g. carbon dioxide) alter the climate of the earth and lead to global warming.*

*Own research results for the formation of soot in combustion are presented and a general picture of soot formation is developed.*

Key words: Aerosol – Abgase – Albedo – Kohlenstoff – Luftreinhaltung – Lungenkrebs – Partikel – Russ – Treibhauseffekt – Verbrennung

## 1 ENTDECKUNG DES FEUERS

### 1.1 Feuer in der Umwelt

Die wohl wichtigste und älteste Entdeckung unserer Vorfahren war der Gebrauch des Feuers. Wann es aber nutzbar gemacht wurde, wissen wir bis heute nicht genau. Feuer gab es zwar schon immer, Waldbrände, durch Blitze entfacht, wühten und trieben die Tiere in die Flucht, lange bevor es Menschen gab. Vormenschliche Wesen waren aber die Ersten, die vor dem Feuer nicht davonrannten, sondern es sich dienstbar machten. Ein loderner Zweig von einem Waldbrand, durch trockenes Holz am Brennen gehalten, war wohl das erste Lagerfeuer unserer Ahnen. Verlosch das Feuer aber, waren unsere Vorfahren auf neue natürliche Waldbrände angewiesen. Es dauerte wohl viele tausend Jahre, bis die Menschen gelernt hatten, selbst Feuer zu machen. Auch hier weiss man nicht genau, wann und wie das vor sich ging.

### 1.2 Gebrauch des Feuers

Aber allein der Gebrauch des Feuers machte einen gewaltigen Unterschied, selbst wenn die Menschen es nicht aus eigener Kraft entzünden konnten. Durch Feuer hatten sie es in der Nacht hell und im Winter warm. Feuer verlängerte die tägliche Arbeitszeit und erlaubte es, den Siedlungsraum über die Tropen hinaus in kühlere Regionen auszudehnen. Und Feuer vertrieb die grossen Raubtiere; die Menschen konnten unbesorgt schlafen, wenn am Eingang ihrer Höhle ein Lagerfeuer brannte.

Über einem Feuer konnte man Fleisch grillen, das danach leichter zu kauen und zu verdauen war. Getreide konnte angebraten oder gekocht werden, wodurch eine bessere Ausbeute an Nährstoffen gewährleistet wurde. Feuer machte die Nahrungsmittel haltbar und tötete Parasiten und Krankheitserreger ab. Allerdings war der wohl wichtigste Aspekt des Feuergebrauches die soziale Dimension. Nur weil die Menschen in kleinen Gemeinschaften lebten, konnten sie das Feuer kontrollieren, denn ein Feuer musste rund um die Uhr

gehütet werden, und das setzt Kommunikation und Zusammenarbeit in Gruppen voraus. Es wäre nicht erstaunlich, wenn die menschlichste aller Eigenschaften, nämlich die Sprache, sich am Lagerfeuer einer Sippe von Jägern und Sammlern entwickelt hätte.

Schliesslich lernten die Menschen durch Brennen Ton zu härten und durch Erhitzen von Sand und Erz sogar Glas und Metall zu gewinnen. Kurz: ohne Feuer kein technischer Fortschritt. Aus diesem Grund können Delphine und andere Meeresbewohner, so intelligent sie auch sein mögen, keine Kultur hervorbringen: Feuer und Wasser vertragen sich einfach nicht.

Wann wurde Feuer zum ersten Mal gebraucht? Noch in den 80er Jahren galten Entdeckungen in Höhlen bei Zhoukoudian nahe der chinesischen Hauptstadt Peking als älteste Spuren; man war dort auf Reste eines etwa 500 000 Jahre alten Lagerfeuers gestossen. In diesen Höhlen lebten keine heutigen Menschen der Art *Homo sapiens*; der *Homo sapiens* war zu dieser Zeit noch lange nicht entstanden. Vielmehr war es ein einfacher Hominide mit Namen *Homo erectus*, der dort sein Dasein fristete. Er sah uns zwar ähnlicher als jedem Menschenaffen, sein Gehirn war aber nur gut halb so gross wie unseres. Trotzdem war er intelligent genug, um herauszufinden, wie man Feuer gebraucht und am Leben erhält.

Im Jahr 1988 berichteten zwei Forscher von Funden in mehreren südafrikanischen Höhlen 55 km westlich von Pretoria, die auf weit ältere Lagerfeuer schliessen lassen (BRAIN und SILLEN, 1988). Die beiden Archäologen stiessen dort auf Reste von Knochen, die anscheinend verbrannt wurden. Frische Knochen enthalten Mark und sind fettig. Wenn sie an einem Holzfeuer angezündet werden, verbrennen sie wie eine harzige Fackel. Genau das haben die Bewohner wohl genutzt: Sie verwendeten Knochen als Fackeln. Die verbrannten Knochen sind bis zu 1,5 Millionen Jahre alt, dreimal älter als die Lagerfeuer von Zhoukoudian. In den älteren Schichten dieser Höhlen gab es keinerlei Anzeichen von verkohlten Knochen, aber nach den ersten Spuren sind sie in jüngeren Schichten immer wieder aufgetaucht. Mit anderen Worten: Einmal entdeckt, blieb das Feuer in Gebrauch.

In diesen Höhlen wohnten ältere Vertreter des *Homo erectus*, und es scheint, als hätten diese Hominiden schon bald nach ihrem Auftreten über Feuer verfügt. Es gibt auch Anzeichen dafür, dass diese Höhlen zu einer anderen Zeit von einem noch älteren und primitiveren Hominiden bewohnt waren, dem *Australopithecus robustus*. Nicht lange, nachdem das Feuer in der Höhle genutzt wurde, starb diese Art schon aus; sie überliess die Herrschaft über die Erde dem *Homo erectus* und seinem Nachfahren, dem *Homo sapiens*.

Die kontrollierte Verbrennung wurde zur technischen Grundlage der Zivilisation, und daran hat sich bis heute nichts geändert: 90 % der Energie, mit der wir heute unser Alltagsleben bestreiten, stammt aus Verbrennungsprozessen.

Die negativen Folgen dieser Energiewirtschaft werden uns in naher Zukunft vor grosse Probleme stellen. Diese Auswirkungen des Gebrauchs des Feuers haben unsere Vorfahren jedoch nicht berührt: Sie waren einfach zu wenige, um das Klima zu beeinflussen, und sie lebten schlicht zu kurz, um an den durch Abgase verursachten gesundheitlichen Schäden zu sterben.

## 2 NEGATIVE AUSWIRKUNGEN DES GEBRAUCHS DES FEUERS AUF DIE MENSCHLICHE GESUNDHEIT

Bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe entstehen, neben den ungiftigen Hauptprodukten Kohlendioxid und Wasser, viele Luftschadstoffe (nämlich Schadgase und feine Schadstäube), die verschiedene negative Auswirkungen auf unsere Gesundheit haben können. Ich möchte die wichtigsten dieser Schadstoffe und ihre gesundheitlichen Auswirkungen im Folgenden diskutieren. (Siehe die Websites [www.buwal.ch](http://www.buwal.ch) und [www.stadt-zuerich.ch](http://www.stadt-zuerich.ch) für ausführliche und aktuelle Informationen. Für die genaue Adresse siehe Literaturverzeichnis. Vergl. auch FOLINSBEE, 1992)

### 2.1 Schadgase

Schwefeldioxid entsteht immer, wenn schwefelhaltige Brennstoffe verbrannt werden. Generell enthalten alle fossilen Brennstoffe gewisse Mengen Schwefel, da dieser ein Bestandteil der essentiellen Aminosäuren ist. Man kann heutzutage den Schwefel industriell aus Treibstoffen entfernen, so dass schwefelarmes Benzin, schwefelarmer Diesel und Heizöl verfügbar sind. Für Benzinmotoren ist eine Entfernung des Schwefels sogar notwendig, weil er die Katalysatoren sonst vergiften würde. Allerdings lohnt sich die Entfernung des Schwefels aus Kohle in den ärmeren Ländern wie China nicht.

Schwefeldioxid ist ein stark toxisches Gas, das auch in geringen Konzentrationen die Atmungsorgane schädigt und Bronchitis verursachen kann. In den reicheren Industrieländern, wie auch in der Schweiz, werden jedoch die Grenzwerte für Schwefeldioxid in der Luft durchaus eingehalten, so dass es für uns kein grosses gesundheitsschädigendes Potential mehr besitzt.

Kohlenmonoxid, ein Produkt der unvollständigen Verbrennung, ist ebenfalls stark toxisch und stammt grösstenteils aus dem Kraftfahrzeugverkehr. Allerdings ist Kohlenmonoxid zwar ein starkes, aber kein «böses» Gift: In geringen Dosen über längere Zeit eingeatmet, hat es wahrscheinlich keine gesundheitlichen Auswirkungen. Dank dem Katalysator für Motorfahrzeuge wurden in Zürich seit Mitte der 1980er-Jahre keine Überschreitungen des Grenzwertes für das Tagesmittel mehr registriert.

Ozon ist ein sekundärer Luftschadstoff, der durch das Zusammenwirken von Autoabgasen und Sonnenlicht gebildet wird. Darum sind die Ozonwerte im Sommer höher als im Winter. Die wichtigsten Ozonvorläufer sind die Stickoxide und die flüchtigen organischen Verbindungen, wie zum Beispiel Benzindämpfe aus Zapfsäulen. Deshalb kommt dem motorisierten Strassenverkehr die entscheidende Bedeutung bei der Ozonbildung zu. Ozon ist stark toxisch und ruft entzündliche Reaktionen der Atemorgane hervor, löst Allergien aus oder verschärft sie, provoziert Asthma und schädigt die Atemorgane nachhaltig. Obwohl anzunehmen ist, dass kleine Dosen von Ozon – über lange Zeit eingeatmet – gefährlich sind, konnte dies noch nicht bewiesen werden. Die ersten akuten Wirkungen treten etwa zwischen 100 bis 120 Mikrogramm pro Kubikmeter Luft auf, weshalb der maximale Stundenmittelwert für Ozon bei 120 Mikrogramm pro Kubikmeter festgelegt wurde. Dieser Grenzwert wird in der Schweiz oft überschritten, und darum ist Ozon ein aktueller Problemschadstoff. Zum Beispiel wurde im Jahr 2000 am Messort Stampfenbachstrasse (ZH) der 1-Stunden-Grenzwert 152-mal überschritten.

Die Stickoxide  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ , oft als  $\text{NO}_x$  zusammengefasst, entstehen aus der Reaktion des Sauerstoffs mit dem Stickstoff der Luft bei Verbrennungsvorgängen als unerwünschte Nebenprodukte. Je höher die Temperatur in der Verbrennung, desto mehr  $\text{NO}_x$  entsteht. Primär bildet sich Stickstoffmonoxid ( $\text{NO}$ ), das in der Atmosphäre durch Sauerstoff in das giftigere braune Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) umgewandelt wird. Für die negativen Auswirkungen auf den Menschen ist insbesondere das  $\text{NO}_2$  verantwortlich, denn es provoziert als Reizgas Atemwegkrankungen und greift die Schleimhäute der Atemwege an. Stickoxide zählen zu den wichtigsten Schadstoffen der Luft. In der schweizerischen Luftreinhalte-Verordnung sind nur für  $\text{NO}_2$  Immissionsgrenzwerte festgelegt, die jedoch vor allem in Gebieten mit hoher Verkehrsdichte oft überschritten werden. So lag am verkehrsexponierten Messort Schimmelstrasse (ZH, 32 000 Fahrzeuge pro Tag) der Messwert im Jahr 2000 fast doppelt so hoch wie der Grenzwert. Stickoxide sind auch für den be-

rüchtigten Photosmog in Los Angeles verantwortlich, und die braune Dunstglocke, die man über vielen Städten beobachten kann, hat ihre Farbe vom  $\text{NO}_2$ .

## 2.2 Feine Schadstäube

### 2.2.1 Entstehung

Ich möchte nun die Luftschadstoffe, die die grössten nachgewiesenen Gesundheitsschäden verursachen, beschreiben, nämlich die feinen Schadstäube. Die Mischung aus Luft und Partikeln wird auch Aerosol genannt. Im Gegensatz zu den molekularen Luftschadstoffen, wie Ozon oder Stickoxide, sind die Aerosole komplexe Systeme, die nicht mit einer einfachen chemischen Formel beschrieben werden können. Einerseits ist die chemische Zusammensetzung der Partikel unterschiedlich, andererseits variieren auch ihre physikalischen Eigenschaften wie Durchmesser, Form oder Masse in weiten Grenzen. Natürlich haben diese Eigenschaften auch einen Einfluss auf die Toxizität der Aerosole. So sind zum Beispiel Salzpartikel, die vom Meer durch Wind und Brandung in riesigen Mengen ( $1,3 \cdot 10^{12}$  kg pro Jahr) in die Atmosphäre abgegeben werden, völlig harmlos. Andererseits sind Russpartikel aus unvollständigen Verbrennungsprozessen nicht nur kanzerogen, sondern auch stark toxisch. Es ist daher wichtig, über eine Messmethode verfügen zu können, die selektiv die gefährlichen Partikel bestimmt. Solche Messmethoden, die auf verschiedenen *in-situ* Sonden beruhen, sind in unseren Labors entwickelt worden (SIEGMANN et al., 1999; SIEGMANN et al., 1998; SIEGMANN und SIEGMANN, 1998; SIEGMANN und SIEGMANN, 1997). Jede dieser Sonden basiert auf einem anderen physikalischen Prinzip, so dass chemische Eigenschaften und Konzentrationen der Partikel *on-line* bestimmt werden können. So haben wir z. B. in vielen Grossstädten die partikuläre Luftverschmutzung gemessen und die jeweiligen Hauptverursacher bestimmt (QIAN et al., 2000).

### 2.2.2 Biologische und gesundheitliche Auswirkungen der Aerosole

Vieles über die gesundheitlichen Auswirkungen der Aerosole ist noch nicht bekannt, die bekannten Tatsachen sind jedoch alarmierend. In diesem Zusammenhang ist z. B. die Ausscheidung von Schwermetallen zu erwähnen. Diese sind heimtückisch: Sie können sich im Körper über lange Zeit anhäufen und dann irreversible Schädigungen verursachen. Die Unsitte, dem Benzin zur Erhöhung seiner Klopfestigkeit organische Bleiverbindungen beizufügen, welches dann über

die Atmung in unseren Körper gelangt, wurde zum Glück durch die Einführung der Katalysatoren gestoppt.

Eine für die Gefährlichkeit der Partikel wichtige Grösse ist ihr Durchmesser, genauer gesagt ihr aerodynamischer Durchmesser. Dieser Durchmesser bestimmt das physikalische Verhalten der Partikel, wie die Mobilität oder die Deposition im menschlichen Atmungstrakt. Die gefährlichen Partikel sind viel zu klein, um mit dem Auge gesehen zu werden, und sie sind geruchlos, so dass sie vom Menschen nicht direkt wahrgenommen werden können. Mit speziellen Methoden, wie zum Beispiel der Messung der Beweglichkeit der aufgeladenen Partikel im elektrischen Feld oder der Photoemission (eine Methode zur *in situ* Charakterisierung der Oberfläche (QIAN et al., 2000)), lassen sich Aerosolpartikel jedoch physikalisch nach Grösse und chemisch nach Zusammensetzung charakterisieren. Ich möchte zuerst auf den Durchmesser der Partikel näher eingehen, weil dieser ihr gesundheitsschädigendes Potential bestimmt. Der Durchmesser der Aerosolpartikel reicht von wenigen Nanometern, nm ( $10^{-9}$  Meter), bis zu einigen Mikrometern,  $\mu\text{m}$  ( $10^{-6}$  Meter). Der menschliche Atmungstrakt ist ein effektiver Filter für Aerosolpartikel, und je nach Grösse werden sie an verschiedenen Stellen abgeschieden. Je kleiner die Partikel sind, desto weiter dringen sie durch die Atemwege in die Lunge ein. Partikel mit einem Durchmesser von 5–10  $\mu\text{m}$  werden schon in der Nase abgelagert. In der Luftröhre werden Partikel mit 3–5  $\mu\text{m}$  Durchmesser deponiert, und in die Bronchien und Bronchiolen gelangen 1–3  $\mu\text{m}$  grosse Partikel. Partikel kleiner als 1  $\mu\text{m}$ , die Nanopartikel, können die oberen Luftwege passieren und bis in die Lungenbläschen (Alveolen) vordringen, wo sie durch Diffusion an deren Oberfläche deponiert werden. Nun sind die Reinigungsmechanismen für die feinen Lungenbläschen und für die Bronchien verschieden. Während die oberen Luftwege mit einer Schleimhaut ausgestattet sind, die innert weniger Tage ausgeschieden und erneuert wird, sind die Alveolen ziemlich schutzlos. Ihr einziger Reinigungsmechanismus sind Makrophagen (weisse Blutkörperchen), die die Partikel «aufzufressen» versuchen. Oft scheitern die Makrophagen an dieser Aufgabe, so kann man z. B. im Mikroskop tote Makrophagen an Asbestfasern erkennen. Deshalb bleiben Nanopartikel während Monaten in den Alveolen liegen und haben viel länger Zeit, ihre giftige Wirkung zu entfalten. Neuere Experimente lassen vermuten, dass Nanopartikel sogar direkt von der Lunge in den Blutkreislauf gelangen können. Unglücklicherweise sind Russpartikel – wie sie z. B. von einem Dieselmotor produziert werden – sehr klein, sie haben einen mittleren Durchmesser von ca. 100 Nanometern. Das heisst, dass Dieselmotoren unsere

«Luftfilter», wie Nase und obere Luftwege, ungehindert passieren kann und tief in der Lunge abgelagert wird.

Die biologischen Auswirkungen der Nanopartikel sind einerseits durch ihre Toxizität und andererseits durch ihre Kanzerogenität gegeben. Zuerst möchte ich auf die – schon länger bekannte – Kanzerogenität eingehen. Ein gut untersuchtes Verbrennungsaerosol ist der Zigarettenrauch, und dessen Kanzerogenität wurde ja in Versuchen mit einer riesigen Anzahl von «Freiwilligen» bewiesen und ausführlich quantifiziert.

Bei der unvollständigen Verbrennung entstehen, neben Russpartikeln, immer auch Polyzyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Die PAK leiten sich chemisch von ihrem kleinsten Vertreter, dem Benzol, ab (semantisch gesehen ist Benzol kein PAK, weil es nur ein Monozyklus ist). Benzol ist ein Molekül aus sechs Kohlenstoffatomen, an jedes Kohlenstoffatom ist ein Wasserstoffatom gebunden. Alle Atome liegen in einer Ebene, die Kohlenstoffatome bilden ein perfektes Sechseck mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen. Der Grund für das Entstehen des Benzols und seiner grösseren Verwandten, der PAK, bei der Verbrennung ist in der Quantenmechanik zu finden. Die Elektronen der Doppelbindungen im Benzolmolekül (und in den PAK) sind nicht zwischen zwei Kohlenstoffatomen lokalisiert, sondern über den ganzen Ring «verschmiert». Diese sog. Delokalisation der Elektronen verleiht dem Benzol eine beträchtliche zusätzliche Stabilität, die Resonanzenergie genannt wird. Dank der Resonanzenergie ist Benzol eines der stabilsten Moleküle in der organischen Chemie, und dank dieser Stabilität wird es bei Temperaturen von über 1000 Grad unter Sauerstoffmangel aus jedem Kohlenwasserstoff gebildet. Die PAK bestehen aus vielen (bis zu ca. 80) Kohlenstoffatomen, die ein ebenes reguläres Gitter aus Sechsecken bilden. Man kann sich die PAK als Ausschnitte aus einer Ebene des Graphits vorstellen, deren Ränder mit Wasserstoffatomen abgesättigt sind (Bsp. s. Abb. 1). Leider sind die PAK, trotz ihrer Stabilität, zum Teil stark kanzerogene Verbindungen. In dieser Hinsicht am Besten untersucht ist das Benzo[a]pyren ( $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ ), ein PAK aus 5 Kohlenstoffringen (s. Abb. 1; DENISENKO et al., 1996). Interessanterweise ist Benzo[a]pyren selber gar nicht kanzerogen, nur seine Abbauprodukte sind dies. Wenn Benzo[a]pyren in Kontakt mit lebendem Gewebe kommt, versuchen die Zellen diesen Fremdstoff loszuwerden. Das heisst, sie oxidieren das unlösliche Benzo[a]pyren, um es wasserlöslich zu machen und dann auszuschwemmen. Bei der Oxidation entsteht ein sog. Diol-Epoxid, das ultimative Karzinogen, das dann mit der DNA der Zelle reagieren und diese stellenweise unlesbar machen kann. Wenn dabei das

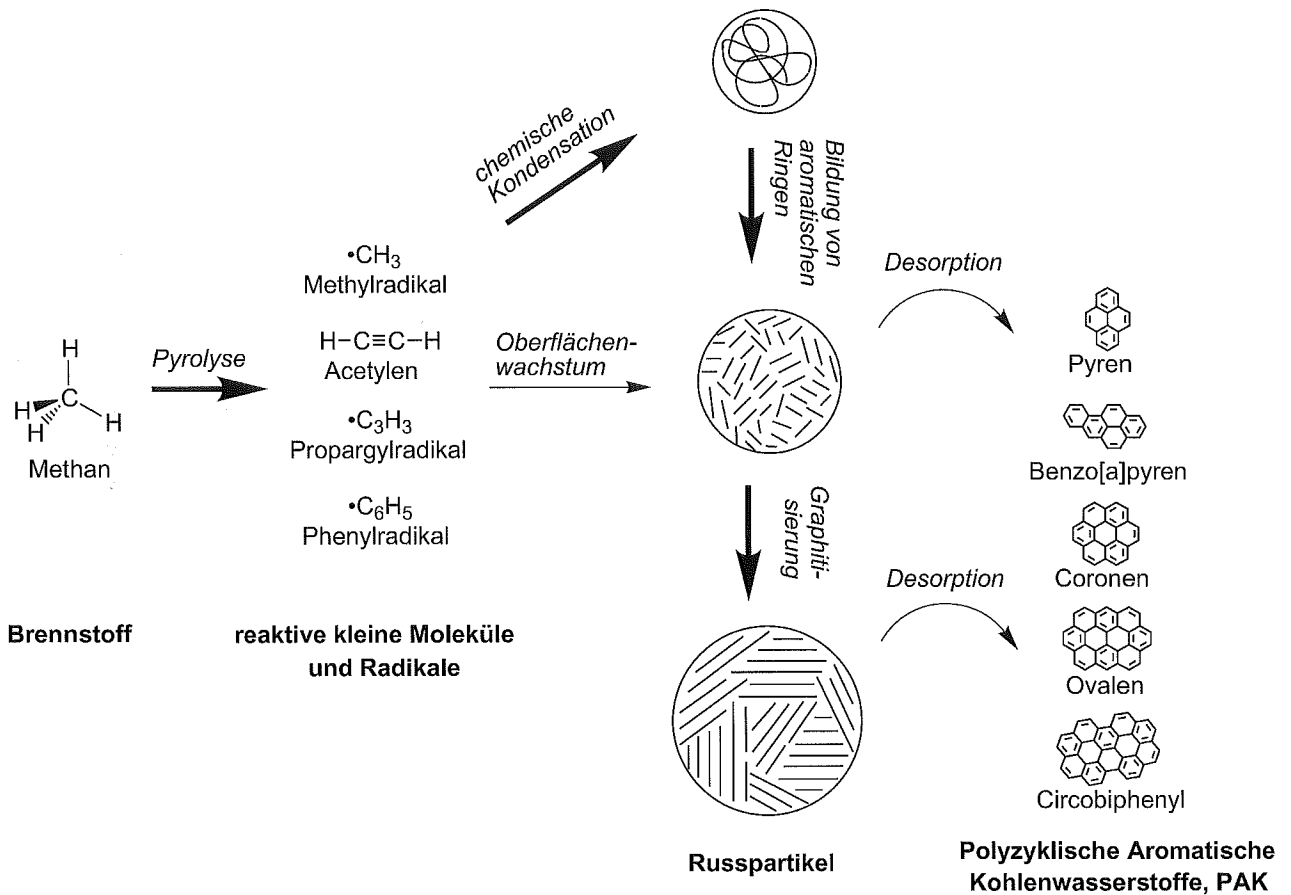


Abb. 1. Der Mechanismus für die Russbildung in einer Flamme. Die geraden Striche innerhalb der Russteilchen symbolisieren die Seitenansicht von polyaromatischen Verbindungen.

Fig. 1. Proposed soot formation mechanism in a flame. The straight lines drawn in the particles symbolize polyaromatic moieties (side-view).

«Selbstmordgen» der Zelle betroffen ist, kann die Zelle zur Krebszelle mutieren. Dieses – P53 genannte – Selbstmordgen sollte nämlich aktiv werden und die Zelle abtöten, wenn zu viele Schäden am Erbgut auftreten. (Das ist eine stark vereinfachte Darstellung; zur Krebsentstehung muss vieles falsch laufen. Vergl. Lehrbücher der Toxikologie.)

Wenn die heissen Abgase aus der unvollständigen Verbrennung abgekühlt und ausgestossen werden – wie z. B. bei Dieselmotoren –, kondensieren die schwerflüchtigen PAK auf den kleinen Russpartikeln und können somit tief in die Lunge gelangen. Die Russpartikel als Träger stellen somit eine Art «Trojanisches Pferd» dar, das die kanzerogenen PAK in die Alveolen transportiert. Von den Russteilchen der Dieselmotorabgase geht in der Stadt Zürich wahrscheinlich das grösste luftschadstoffbedingte Krebsrisiko aus (s. 2.2.4).

### 2.2.3 Toxische Wirkung von Aerosolen auf den Menschen

Die toxische Wirkung von Aerosolen auf den Menschen wurde erst in den 1990er Jahren erkannt. Die bahnbrechende Arbeit von Dockery et al., die sog. «Six City Study» aus Harvard (USA), wurde in vielen Ländern – unter anderem auch in der Schweiz – reproduziert und bestätigt (DOCKERY et al., 1993). Zuerst möchte ich eine wichtige Aerosol-Messgrösse einführen, die sog. PM10 und die PM2.5. PM10 ist die Abkürzung für «Particulate Matter below 10  $\mu\text{m}$ ». Dies ist also ein Mass für die totale Masse aller Aerosolpartikel pro Kubikmeter Luft, die kleiner als 10  $\mu\text{m}$  im Durchmesser sind. Analog ist PM2.5 das Mass für die totale partikuläre Masse, kleiner als 2,5  $\mu\text{m}$  pro Kubikmeter Luft. Eine ältere (obsolete) Messgrösse ist TSP, d. h. «Total Suspended Particles», also die Masse aller Partikel pro Kubikmeter Luft. Üblicher-

weise werden diese Konzentrationen in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  angegeben. Dockery fand nun, dass die Mortalität einer Gruppe von Menschen (in der «Six City Study» entspricht diese Gruppe einer von sechs amerikanischen Grossstädten) mit der Aerosolkonzentration korreliert. Die Sterblichkeit ist also eine Funktion der Partikelkonzentration in der jeweiligen Stadt. Diese Korrelation ist schlecht für die grossen Teilchen (TSP minus PM10), etwas besser für die mittelgrossen Partikel (PM10 minus PM2.5) und am Besten für die kleinste Fraktion (PM2.5). Diese Grössenabhängigkeit erstaunt nicht, werden ja die kleinen Partikel tiefer im Atmungstrakt abgeschieden. Lungenentzündungen, chronische Bronchitis und Herz-Kreislauf-Erkrankungen sind die Ursachen der Todesfälle. Der Effekt ist bei Personen über 65 Jahren ausgeprägter als bei jüngeren Mitgliedern der Bevölkerung. Die «Harvard Six City Study» zeigt, dass die Sterblichkeit in der am stärksten belasteten Stadt (Feinstaubbelastung  $46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) um 26 % höher war als in der am wenigsten belasteten Stadt (Feinstaubbelastung  $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Es erstaunt wiederum nicht, dass dabei die Raucher eine höhere Sterblichkeit aufwiesen als Nichtraucher, wobei auch bei ihnen eine Abhängigkeit von der Feinstaubbelastung nachgewiesen werden konnte. Mehrere Studien zeigen ausserdem – neben den beobachteten Todesfällen – eine Zunahme der Spitaleintritte, hauptsächlich wegen Asthma, Lungenentzündung oder anderen Lungenerkrankungen. Der beim Menschen beobachtete Effekt der Aerosole konnte kürzlich im Tierversuch bestätigt werden. Ratten wurden an drei aufeinanderfolgenden Tagen während sechs Stunden pro Tag 30fach konzentrierter Stadtluft ( $272 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ausgesetzt. Hatten die Ratten vor dem Versuch eine chronische Bronchitis, starben 37 % der exponierten Tiere. Bei 80 % der verendeten Tiere wurde eine massive Verengung der Bronchien beobachtet und eine verstärkte Entzündung festgestellt. Bei den Kontrolltieren ohne chronische Bronchitis, die aber der gleichen Luft ausgesetzt waren, konnten keine Todesfälle und keine Gewebeveränderungen festgestellt werden (GODLESKI et al., 1996). Die gesundheitsschädigende Wirkung des Feinstaubes ist beim Menschen mit gewissen bestehenden Krankheiten, wie chronische Bronchitis, Asthma oder Lungenemphysem, nicht mehr umstritten. Hat der Feinstaub auch eine Wirkung beim gesunden Menschen? Einige Studien deuten darauf hin, dass die lungengängigen Schwebeteilchen auch in diesem Fall zu Beschwerden führen können. Personen in belasteten Regionen erkranken häufiger an Husten, Auswurf, Lungenentzündung, Asthmaanfällen oder chronischer Bronchitis als Personen in weniger belasteten Regionen. Auch Kinder leiden an Atemwegkrankungen. Beim Anstieg der Feinstaub-Jah-

resmittelwerte um  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  nehmen die Atembeschwerden (Atemnot) um 41 % und Husten und Auswurf um 31 % zu.

Lungenfunktion und Lebenserwartung korrelieren. Personen mit einer guten Lungenfunktion haben eine längere Lebenserwartung. Da das Lungenvolumen bei zunehmender Schadstoffbelastung abnimmt, verkürzt eine erhöhte Feinstaubbelastung die Lebenserwartung. Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass die PM10-Belastung der Atemluft ein wichtiges Problem der öffentlichen Gesundheit darstellt. In städtischen Gebieten ist PM10 das zurzeit am besten geeignete Mass zur Beurteilung von luftschadstoffbedingten Gesundheitsgefahren. Mit der Revision der Luftreinhalteverordnung per 1. März 1998 sind Grenzwerte für PM10 festgelegt worden: zum einen der Jahresmittelwert mit  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  und der Tagesmittelwert mit  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , welcher höchstens einmal pro Jahr überschritten werden darf. Die aktuelle Belastung an der Stampfenbachstr. (ZH) liegt mit  $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$  fast 50 % über dem Jahresmittelwert, und der Tagesmittelwert wurde 23-mal überschritten. Verursacht werden die PM10-Belastungen in der Stadt Zürich zu 45 bis 65 % vom Strassenverkehr.

#### **2.2.4 Besondere Stellung der Russbildung**

In unseren Forschungen haben wir den Russpartikeln ein spezielles Augenmerk gegeben, weil diese nach neueren Erkenntnissen die gefährlichste Fraktion der PM10 ausmachen. Insbesondere haben wir uns mit der Partikelbildung bei Verbrennungsvorgängen befasst, denn die Russbildung ist erstaunlicherweise bis heute schlecht verstanden. Das liegt daran, dass innerhalb von Millisekunden aus kleinen Molekülen Teilchen mit Tausenden von Kohlenstoffatomen entstehen, in sehr kurzer Zeit laufen viele komplexe chemische und physikalische Reaktionen ab. Wir waren einerseits unzufrieden mit existierenden Modellen der Russbildung, weil sie viele Fragen offen lassen. Andererseits ist Russ ein «brennendes» Problem in den Umweltnaturwissenschaften, so dass es uns lohnenswert erschien, dessen Entstehung zu erforschen.

In Modellsystemen, wie z. B. laminaren Diffusionsflammen, haben wir das Entstehen von Molekülen (wie PAK) und kleinen Teilchen verfolgt. Eine laminare Diffusionsflamme ist etwas simples, sie entspricht z. B. einer Kerzenflamme oder der Flamme eines Feuerzeugs. Als Brennstoff haben wir Methan gewählt, den einfachsten Kohlenwasserstoff. Wir haben nun in verschiedenen Höhen aus der Flamme Verbrennungsgase abgesaugt und diese sofort analysiert. Man kann so den Verbrennungsvorgang und die Russbildung gut verfolgen, weil die Höhe in der Flamme einer Zeitskala ent-

spricht. Ganz unten, in der Nähe des Brennerausgangs, ist die Verbrennung noch wenig fortgeschritten, während oben aller Brennstoff verbraucht wurde. Innen in der Flamme herrschen Bedingungen, die zur Russbildung ideal geeignet sind: hohe Temperaturen und wenig Sauerstoff. Es ist sogar so, dass das Leuchten von Kerzenflammen von glühenden Russteilchen ausgeht. Flammen, die wenig Russ erzeugen, leuchten nur sehr schwach und bläulich. Dies ist wohl jedem vom «Fondue» bekannt: Brennender Alkohol macht wenig Russ und erzeugt deshalb wenig Licht. Allerdings verbrennt der Russ einer Kerzenflamme ganz oben wieder vollständig, so dass ungestört brennende Kerzen keinen Russ in die Atmosphäre emittieren. Bringt man jedoch einen kalten Gegenstand, wie z. B. ein Messer in die Flamme, kann man an Hand der Schwarzfärbung das Vorhandensein von Russ demonstrieren.

Zur Analyse der Moleküle in der Flamme haben wir ein modernes Massenspektrometer mit Laserionisation benutzt. Zum Nachweis der Teilchen haben wir Methoden verwendet, die aus der Aerosolphysik stammen und auf der Beweglichkeitsanalyse der geladenen Teilchen im elektrischen Feld beruhen (SIEGMANN, 2001). Die genaue Beschreibung der Methoden würde an dieser Stelle zu weit führen.

In Abb. 1 ist unser Mechanismus zur Russbildung zusammengefasst (SIEGMANN, 2001). Durch die Hitze und den Sauerstoff entsteht aus dem Brennstoff Methan, zuerst das Methylradikal ( $\cdot\text{CH}_3$ ). Das Methylradikal kann unter brennstoffreichen und sauerstoffarmen Bedingungen mit anderen Kohlenstoffspezies reagieren und so kleine reaktive Moleküle wie Acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) oder Radikale, wie z. B. das Phenylradikal ( $\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ), bilden. Diese Spezies können durch Reaktion mit anderen Kohlenwasserstoffen wachsen und schliesslich die ersten Teilchen bilden. Wenn die Konzentration der reaktiven Moleküle und Radikale hoch genug ist, können diese chemisch kondensieren und so Partikel bilden. Die chemische Kondensation könnte auf der Rekombination der Kohlenstoff-Radikale beruhen, d. h. dass zwei ungesättigte radikalische Spezies zusammenfinden und eine neue Bindung eingehen (Radikale sind in Abb. 1 mit einem Punkt gekennzeichnet). Die primären Partikel bestehen demnach aus kettenförmigen ungeordneten Kohlenwasserstoffaggregaten, die in Abb. 1 als Knäuel symbolisiert sind. Die Primärpartikel könnten mehr oder weniger flüssig sein, und sie könnten kleine aromatische Bereiche beinhalten, die durch flexible Kohlenwasserstoffketten verknüpft sind. Während des Heizens in der Flamme verwandeln sich die kettenförmigen aliphatischen («gesättigten») Strukturen mehr und mehr in aromatische Ringe und aromatische Verbindungen, als Konse-

quenz der besonderen Stabilität der Polyaromaten. Danach könnten polyaromatische Verbindungen, die an der Oberfläche liegen, verdampfen und so in die Gasphase gelangen. Die PAK-Synthese findet demzufolge an der Oberfläche der Russteilchen statt, die Russteilchen sind die Reaktoren für die PAK. Während das Aufheizen der Russteilchen in der Flamme fortschreitet, wachsen die aromatischen Bereiche an, und die Teilchen werden dadurch immer graphitischer und dichter (SKILLAS et al., 1999). Als Konsequenz werden die PAKs, die von den Russteilchen abdampfen, immer grösser. Gleichzeitig wachsen die Teilchen durch die Anlagerung von kleinen Radikalen und Acetylen. Durch Koagulation (d. h. «Zusammenballen») entstehen die bekannten, bizarren Russagglomerate, die aus vielen kugeligen Primärpartikeln bestehen. (In Abb. 1 ist nur die Entwicklung eines Primärpartikels gezeigt.) Schliesslich verbrennen alle Kohlenstoffverbindungen ganz oben in der Flamme wieder, so dass nur  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  an die Umgebung abgegeben werden. Unter den Bedingungen der unvollständigen Verbrennung hingegen, wie sie z. B. im Dieselmotor vorherrschen, können Russteilchen und polyaromatische Verbindungen aus allen Stadien des Bildungsprozesses in die Atmosphäre gelangen. Beim Abkühlen kondensieren dann die gasförmigen PAKs wieder auf den Russteilchen und können dann über die Atmung in die Lunge gelangen, so wie es oben beschrieben wurde.

### 3 FEUER UND «CLIMATE CHANGE»

Die Temperatur der Erde ist gegeben durch das Gleichgewicht der Einstrahlung von Sonnenlicht einerseits und der Abstrahlung von Wärme andererseits. Dieses Gleichgewicht wird durch den Gebrauch des Feuers empfindlich gestört. Bei der Verbrennung von fossilen Energieträgern entstehen verschiedene klimaaktive Stoffe. (Für eine gute Diskussion aller Faktoren, die zur Klimaänderung beitragen, siehe [www.ipcc.ch](http://www.ipcc.ch), genaue Adresse im Literaturverzeichnis.) Das bekannteste ist wohl das Kohlendioxid, das zwar transparent für sichtbares Licht ist, jedoch Infrarotstrahlung stark absorbiert. Da die Energieabstrahlung der Sonne hauptsächlich im sichtbaren Bereich liegt, kann dieses Licht ungehindert durch das Kohlendioxid in der Atmosphäre auf die Erde gelangen. Dort wird es in Wärme umgewandelt, und diese Wärmestrahlung wird nun durch das Kohlendioxid absorbiert und heizt die Atmosphäre auf. Dieser Effekt wird treffend «Treibhauseffekt» genannt. Das Kohlendioxid ist sozusagen das Glashaus, aus dem die Wärme nicht austreten kann. Dank dem Treibhauseffekt hat die Erde ein für uns angenehmes Klima, ohne  $\text{CO}_2$  wäre es bitterkalt. Allerdings bringt der

Ausstoss von Abgasen das Gleichgewicht durcheinander, die Konzentration von CO<sub>2</sub> in der Atmosphäre ist heutzutage so hoch wie noch nie. Die mittlere Temperatur wird dadurch in den kommenden Jahren stark ansteigen, mit allen negativen Konsequenzen, wie z. B. dem Steigen des Meeresspiegels und der Ausbreitung der Wüsten.

Aerosole in der Erdatmosphäre haben nun ebenfalls einen Einfluss auf das Klima, dieser ist jedoch weniger gut quantifizierbar als der aufwärmende Effekt der Treibhausgase. Am Besten ist der so genannte «Weisshauseffekt» untersucht. Der Weisshauseffekt bringt eine Abkühlung der Atmosphäre, also das Gegenteil des Treibhauseffekts. Vor allem sind dafür die Sulfataerosole verantwortlich, die aus Schwefeldioxid gebildet werden. Das SO<sub>2</sub> stammt aus der Verbrennung von fossilen Energieträgern, wie z. B. Kohle. In der Atmosphäre wird das SO<sub>2</sub> in SO<sub>3</sub> umgewandelt, dieses reagiert mit Wasser zu Schwefelsäure, die dann mit Ammoniak Ammoniumsulfat bilden kann. Ammoniumsulfat ist sehr gut wasserlöslich und wirkt daher als Kondensationskeim für Wassertröpfchen in Wolken. Wenn nun grosse Mengen von Ammoniumsulfat in der Atmosphäre verfügbar sind, ändert sich die Zusammensetzung der Wolken. Obwohl die Wassermenge in den Wolken konstant bleibt, werden Anzahl und Grösse der Tröpfchen verändert. Mehr Kondensationskeime bedeutet, dass sich Wolken aus zahlreicheren, aber dafür kleineren Tröpfchen bilden. Diese veränderten Wolken haben nun neue optische Eigenschaften, sie werden für Licht weniger durchsichtig und reflektieren mehr Licht zurück ins All. Man sagt, dass sich die Albedo der Wolken verändert. Die Albedo ist eine einheitslose Zahl, die das Verhältnis von zurückgestrahltem Licht versus transmittiertem Licht charakterisiert. Weil weniger Licht die Erdoberfläche erreicht, führt eine erhöhte Albedo der Wolken zu einer Abnahme der Temperatur. Daher der Name «Weisshauseffekt»: Wolken mit erhöhter Albedo erscheinen «weisser».

Man könnte nun annehmen, dass sich der Treibhauseffekt und der Weisshauseffekt gegenseitig kompensieren, und dass sich daher die Temperatur der Erde gar nicht so stark ändert wie befürchtet. Leider ist das Gegenteil der Fall, und das hängt mit der unterschiedlichen Aufenthaltsdauer von CO<sub>2</sub> und troposphärischen Aerosolen zusammen (TAYLOR und PENNER, 1994). Kohlendioxid in der Atmosphäre hat eine Halbwertszeit von vielen Jahrzehnten, das heisst dass sich das Kohlendioxid gleichmässig über die Erde verteilt und zu einer einheitlichen Erhöhung der absorbierten Energie führt. Wasserlösliches Aerosol hingegen hat eine Halbwertszeit von nur einigen Tagen, dann wird es durch Regen ausgewaschen und so aus der Atmosphäre entfernt. Diese kurze Auf-

enthaltendauer von wasserlöslichen Aerosolpartikeln führt dazu, dass sich der Weisshauseffekt nur in direkter Nähe der Quellen manifestiert. Das heisst, über den industrialisierten Gebieten der Erde, wo viel SO<sub>2</sub> produziert wird, ist die Abkühlung stark, während über den Meeren oder wenig industrialisierten Gegenden der Weisshauseffekt nicht beobachtet wird. Messungen haben gezeigt, dass vor allem in Westeuropa und den USA der abkühlende Effekt der wasserlöslichen Aerosole vorherrscht. Durch diese unausgewogenen abkühlenden und aufwärmenden Effekte der Verbrennungsabgase werden Temperaturgefälle in der Atmosphäre erzeugt, was zur Zunahme von Stürmen und Unwettern führt. Die Zunahme von Stürmen ist vor allem den grossen Versicherungsgesellschaften wohlbekannt, denn sie führt zu einer Zunahme der Schadensfälle, für die sie aufkommen müssen.

Es gibt noch andere Effekte von Aerosolen aus Verbrennungsabgasen. Diese sind jedoch noch schlechter verstanden. Russteilchen zum Beispiel könnten zu einer Zunahme der Temperatur führen, weil sie schwarz sind und deshalb Licht absorbieren (JACOBSON, 2001).

Das Klima der Erde ist ein kompliziertes Phänomen, das bis heute noch nicht vollständig verstanden wird. Zusammenfassend kann jedoch gesagt werden, dass die Temperatur der Erde in den kommenden Jahren bis Jahrzehnten zunehmen wird, wobei die Grösse des Temperaturanstiegs nicht genau vorhersagbar ist. Dieser hängt wesentlich damit zusammen, wie wir in Zukunft mit der Verbrennung von fossilen Energieträgern umgehen werden.

#### 4 VERDANKUNGEN

Ich möchte mich bei H.C. Siegmann, der mir die Wissenschaft beigebracht hat, bedanken. Bei T. Koller bedanke ich mich herzlich für die Übernahme des Referates für meine Habilitation. Allen Mitarbeitern des Labors für Verbrennungsaerosole und Schwebeteilchen sei für die gute Atmosphäre und für vielerlei Hilfe gedankt.

#### 5 LITERATUR

- BRAIN, C.K. & SILLEN, A. 1988. Evidence from the Swartkrans Cave for the earliest use of fire. – *Nature* 336, 446–466.
- DENISSENKO, M.F., PAO, A., TANG, M.S. & PFEIFFER, G.P. 1996. Preferential formation of benzo[a]pyrene adducts at lung cancer mutational hotspots in P53. – *Science* 274, 430–432.
- DOCKERY, D.W., POPE III, C.A., XU, X., SPENGLER, J.D., WARE, J.H., FAY, M.E., FERRIS, B.G. & SPEIZER, F.E. 1993. An association



- between air-pollution and mortality in 6 united-states cities. – *New England J. of Med.* 329, 1753–1759.
- FOLINSBEE, L.J. 1992. Human health effects of air pollution. – *Environm. Health Perspect.* 100, 45–56.
- GODLESKI, J.J., SIOUTAS, C., KATLER, M., CATALANO, P. & KOUTRAKIS, P. 1996. Death from inhalation of concentrated ambient air particles in animal models of pulmonary disease. – *Proc. of the second colloquium of particulate air pollution and human health.* Held May 1–3 in Park City, Utah (USA).
- JACOBSON, M.Z. 2001. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. – *Nature* 409, 695–697.
- QIAN, Z., SIEGMANN, K., KELLER, A., MATTER, U., SCHERRER, L. & SIEGMANN, H.C. 2000. Nanoparticle air pollution in major cities and its origin. – *Atmosph. Environm.* 34, 443–451.
- SIEGMANN, K. 2001. Carbon formation in combustion. In: «Physics of Low Dimensional Systems» J. L. MORÁN-LÓPEZ, 151–165. – Kluwer, Academic/Plenum Publishers, New York.
- SIEGMANN, K. & SIEGMANN, H.C. 1997. The formation of carbon in combustion and how to quantify the impact on human health. – *Europhys. News* 28(2), 50–57.
- SIEGMANN, K. & SIEGMANN, H.C. 1998. Molekulare Vorstadien des Russes und Gesundheitsrisiko für den Menschen. – *Physik. Blätter* 54, 149–152.
- SIEGMANN, K., BINZ, H. & SIEGMANN, H.C. 1998. Russ aus Verbrennungsprozessen. – *Bull. SEV/VSE* 21, 19–24.
- SIEGMANN, K., SCHERRER, L. & SIEGMANN, H.C. 1999. Physical and chemical properties of airborne nanoscale particles and how to measure the impact on human health. – *J. of Mol. Struct.* 458, 191–201.
- SKILLAS, G., BURTSCHER, H., SIEGMANN, K. & BALTENSPERGER, U. 1999. Density and fractal-like dimension of particles from a laminar diffusion flame. – *J. of Coll. and Interface Sci.* 217, 269–274.
- TAYLOR, K.E. & PENNER, J.E. 1994. Response of the climate system to atmospheric aerosols and greenhouse gases. – *Nature* 369, 734–737.
- [www.buwal.ch/luft/d/pdf/l\\_condition.pdf](http://www.buwal.ch/luft/d/pdf/l_condition.pdf)
- [www.ipcc.ch/pub/spm22-01.pdf](http://www.ipcc.ch/pub/spm22-01.pdf)
- [www.stadt-zuerich.ch/ugz/umwelt/luftqualitaet/default.htm](http://www.stadt-zuerich.ch/ugz/umwelt/luftqualitaet/default.htm)

Prof. Dr. Konstantin Siegmann, c/o Renate Siegmann, Burstwiesenstrasse 19, CH-8606 Greifensee