

INSTITUT FÜR WASSERCHEMIE UND CHEMISCHE BALNEOLOGIE
LEHRSTUHL FÜR HYDROGEOLOGIE, HYDROCHEMIE UND UMWELTANALYTIK
DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT MÜNCHEN

**Analytik partiell oxidierter
polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe
und
Abbau von Benzo[a]pyren auf Rußaerosolpartikeln
durch Ozon**

Thomas Letzel

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. P. Schieberle
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. R. Nießner
2. Univ.-Prof. Dr. M. Schuster
3. Univ.-Prof. Dr. H. Parlar

Die Dissertation wurde am 27.12.2000 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Chemie am 02.02.2001 angenommen.

Wirklich intensiv zu leben, die Gaben des Lebens wahrhaftig zu empfinden heißt, nicht nur die Höhen, sondern auch die Tiefen, nicht nur das Glücksempfinden auf dem Gipfel, sondern auch den Abstieg ins Tal gleichermaßen zu akzeptieren und zu genießen. Die Höhepunkte des Lebens spenden Kraft, doch auch im tiefsten Tal gibt es Fruchtbarkeit . . .

Jeder Versuch, dieses Naturgesetz zu ändern, wäre vergebens.

David Chow und Richard Spangler

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom Februar 1998 bis September 2000 am Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie der Technischen Universität München durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn o. Univ. Prof. Dr. Reinhard Nießner für die Themenstellung, die Bereitstellung der technischen und finanziellen Mittel, sein Interesse am Fortschritt dieser Arbeit und die weitgehenden Freiheiten zur selbstständigen Organisation und Durchführung dieser Arbeit.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Frau Susanna Mahler für die langjährige Zusammenarbeit, die nicht nur fachlich sehr aufschlußreich und hilfreich war.

Ein herzlicher Dank geht an Herrn Dr. Ulrich Pöschl, durch dessen besonderes fachliches Interesse an dieser Arbeit letztendlich nicht nur die Kinetikstudien, sondern die gesamte Arbeit einen qualitativen Fortschritt erfuhr.

Herrn Dr. Erwin Rosenberg sei gedankt für die Möglichkeit im Institut für Analytische Chemie der TU Wien die vielfachen Meßtage und –nächte am LC-MS verbracht haben zu können, sowie seine besondere Hilfe auf dem Gebiet der Chromatographie.

Herrn Rene Wissiack danke ich für die duldsam ertragene Verdrängung von seinem LC-MS, sowie die sehr produktive Zusammenarbeit.

Den zwei während dieser Arbeit betreuten Diplomanden Harald Beck und Christian Schauer sei für ihre Motivation und die zielstrebige Durchführung ihrer Arbeiten gedankt. Es freut mich, daß sich die Freundschaft zu Harry trotz ‚der Abhängigkeit eines Diplomanden‘ nicht verändert hat.

Herrn Dr. W. Schmidt vom PAH-Institut Greifenberg danke ich für die zahlreichen kostenlosen Referenzmaterialien und dem Interesse am Fortschritt dieser Arbeit.

Ebenfalls danken möchte ich Herrn Dr. A. Kuhn von der Fa. Thermoquest, Herrn Dr. S. Lamotte von der Fa. Bischoff Chromatography und Herrn Dr. A. Zett von der Fa. Macherey-Nagel für die kostenlose Überlassung der phenylmodifizierten Kieselgelsäulen, die sicherlich einen großen Beitrag zur Weiterentwicklung der Trennmethode von Oxy-PAH leisten werden.

Herrn Matthias Schedl und Herrn Harald Prestel gilt ebenfalls mein Dank, denn diese zwei Herrn unterstützten mich nicht nur mit Proben, sondern auch mit persönlichem Interesse an dieser Arbeit.

Herrn Robert Schneider ist es zu verdanken, daß aufgrund der fachlichen Diskussion und der schnellen Produktion das laminare Strömungsrohr heute mit einem variablen Probenahmeschlitten betrieben werden kann.

Herrn Dr. M. Linscheid vom Institut für Analytische Chemie der Humboldt-Universität in Berlin sei gedankt für die Möglichkeit LC-MS-MS-Messungen durchführen zu können und Herrn Robert Molzahn und Timo Hagemeister für ihre effektive Hilfe am Gerät.

Herrn Dr. L. Gutzwiller vom PSI, Frau Dr. E. Weißbrodt vom UFZ Leipzig, Herrn Dr. Hofmann vom Stadtwerk München, Herrn Rüdiger Düsing, Frau Christine Sternkopf und Herrn Tim Scharnweber sei für die zur Verfügung gestellten Realproben gedankt.

Herrn Dr. T. Wolff vom Institut für Toxikologie der GSF sei für die interessante Kooperation gedankt.

Es freut mich über Jahre ein recht gutes Klima am Institut vorgefunden zu haben, besonders der freundschaftliche Kontakt zu Herrn Lutz Krämer, Frau Claudia Speiser und Frau Marion Lackhoff, aber auch mit allen hier namentlich nicht Genannten.

Herrn Günter Mayer sei für die langjährige Freundschaft, aber auch für die fachlich kompetenten Meinungen eines Biochemikers ganz herzlich gedankt.

An dieser Stelle möchte ich meine enge Verbundenheit zu meinen Eltern und meiner Schwester zum Ausdruck bringen und ihnen für die allzeit erfahrene Unterstützung herzlichst danken.

Wesentliche Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht bzw. eingereicht:

Artikel in Fachzeitschriften mit Peer-Review:

T. Letzel, E. Rosenberg, R. Wissiack, M. Grasserbauer, and R. Niessner: Separation and identification of polar degradation products of benzo[a]pyrene with ozone by atmospheric pressure chemical ionization – mass spectrometry after optimized column chromatographic clean-up.

Journal of Chromatography A **1999**, 855, 501-514.

T. Letzel, U. Pöschl, E. Rosenberg, M. Grasserbauer, and R. Niessner: In-source fragmentation of partially oxidized mono- and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry coupled with liquid chromatography.

Rapid Communications in Mass Spectrometry **1999**, 13, 2456-2468.

T. Letzel, U. Pöschl, R. Wissiack, E. Rosenberg, M. Grasserbauer, and R. Niessner: Phenyl-modified reversed phase liquid chromatography coupled to atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry: A universal method for the separation and identification of partially oxidized aromatic hydrocarbons.

Analytical Chemistry **2001**, im Druck.

U. Pöschl, T. Letzel, C. Schauer, and R. Niessner: The interaction of benzo[a]pyrene-coated carbon aerosol particles with ozone and water vapor: O₃ and H₂O adsorption, benzo[a]pyrene degradation and atmospheric implications.

Journal of Physical Chemistry A **2001**, im Druck.

Beiträge in Tagungs-Bänden (Proceedings):

T. Letzel, E. Rosenberg, U. Pöschl, and R. Niessner: The reaction of benzo[a]pyrene-coated soot particles with ozone: Separation and identification of degradation products with LC-APCI-MS.

Journal of Aerosol Science **1999**, *30*, S605-S606.

U. Pöschl, T. Letzel, L. Krämer, and R. Niessner: The reaction of benzo[a]pyrene-coated soot particles with ozone: Products, reaction kinetics, and condensation properties.

Journal of Aerosol Science **1999**, *30*, S871-S872.

U. Pöschl, T. Letzel, L. Krämer, and R. Niessner: The reaction of benzo[a]pyrene-coated soot particles with ozone: Products and reaction kinetics.

Proceedings of the EC/EUROTRAC-2 Joint Workshop **1999**, Ford Forschungszentrum, Aachen, 244-247.

T. Letzel, U. Pöschl, and R. Niessner: Analysis of particle-bound semivolatile aromatic compounds in synthetic and real samples.

Journal of Aerosol Science **2000**, *31*, S350-S351.

U. Pöschl, T. Letzel, C. Schauer, and R. Niessner: Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot aerosol particles.

Journal of Aerosol Science **2000**, *31*, S1031-S1032.

U. Pöschl, T. Letzel, C. Schauer, and R. Niessner: Polycyclic aromatic aerosol components: Chemical analysis and reactivity.

Proceedings of the EUROTRAC Symposium **2000**, Garmisch-Partenkirchen, eingereicht.

U. Pöschl, T. Letzel, C. Schauer, and R. Niessner: The interaction of benzo[a]pyrene-coated carbon aerosol particles with ozone and water vapor: O₃ and H₂O adsorption, benzo[a]pyrene degradation and atmospheric implications.

Proceedings of the EC/EUROTRAC-2 Joint Workshop **2000**, EPFL, Lausanne, eingereicht.

1	EINLEITUNG	15
2	ALLGEMEINER TEIL	3
2.1	ENTSTEHUNG, VORKOMMEN UND NACHWEIS VON POLYZYKLISCHEN AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN (PAH)	3
2.2	ENTSTEHUNG VON PARTIELL OXIDIERTEN POLYZYKLISCHEN AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN (OXY-PAH)	7
2.3	VORKOMMEN PARTIELL OXIDIERTER AROMATISCHER VERBINDUNGEN	9
2.4	ANALYTIK PARTIELL OXIDIERTER AROMATISCHER VERBINDUNGEN	11
2.4.1	<i>Chromatographische Trennung</i>	11
2.4.1.1	Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC)	11
2.4.1.2	Gaschromatographie (GC).....	13
2.4.1.3	Chromatographische Kenngrößen	13
2.4.2	<i>Detektion</i>	16
2.4.2.1	Massenspektrometrie	16
2.4.2.2	Optische Spektroskopie	18
2.4.3	<i>LC-MS-Kopplung und deren Anwendung</i>	18
2.5	MUTAGENITÄT UND KANZEROGENITÄT VON PAH UND OXY-PAH.....	20
2.6	BENZO[A]PYREN	23
2.6.1	<i>Benzo[a]pyren auf Ruß</i>	24
2.6.2	<i>Kinetische Daten zum Abbau von B[a]P durch Ozon</i>	25
2.6.3	<i>Nachweis von partiell oxidierten B[a]P-Derivaten</i>	26
3	EXPERIMENTELLER TEIL	28
3.1	ANALYTISCHE METHODEN	28
3.1.1	<i>Vorfraktionierung</i>	28
3.1.2	<i>Instrumentelle Methoden</i>	28
3.1.2.1	LC-APCI-Q-MS.....	28
3.1.2.2	FI-ESI-Ion-Trap-MS	30
3.1.2.3	HPLC-Fluoreszenz/UV-VIS	30
3.2	PAH-OZONIERUNG	32
3.2.1	<i>B[a]P-Filterproben</i>	32
3.2.2	<i>A/B[a]A/B[a]P-Filterproben</i>	32
3.3	REALPROBEN	33
3.3.1	<i>Dieselabgaskondensate</i>	33

3.3.2	<i>Atmosphärische Aerosolproben</i>	33
3.3.2.1	Urbane Proben (Standort Luise-Kiesselbach-Platz)	33
3.3.2.2	Rurale Proben (Standort Wörthsee).....	34
3.3.3	<i>Pyrolyse-Seewasser (See Schwelvollert)</i>	34
3.3.4	<i>PAH-verunreinigtes Grundwasser (Gaswerk München)</i>	34
3.3.5	<i>Urinextrakte</i>	34
3.4	B[A]P-O₃-REAKTIONSKINETIK	35
3.4.1	<i>Herstellung der B[a]P-belegten Modellrußaerosole</i>	35
3.4.2	<i>Probenahme und -aufarbeitung</i>	39
3.4.3	<i>Ozonerzeugung und Gasbefeuchtung</i>	40
3.4.4	<i>Reaktionsgefäße</i>	42
3.4.4.1	Aerosolkammer	42
3.4.4.2	Strömungsrohr mit festen Probenahmestutzen.....	44
3.4.4.3	Strömungsrohr mit variablem Probenahmeschlitten.....	45
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	51
4.1	ANALYTISCHE METHODENENTWICKLUNG FÜR PARTIELL OXIDIERTE AROMATEN	51
4.1.1	<i>Chromatographische Trennung</i>	51
4.1.2	<i>Massenspektrometrische Detektion (APCI-Q-MS)</i>	64
4.1.2.1	Optimierung der Meßparameter	64
4.1.2.2	Säuren.....	69
4.1.2.3	Dicarbonsäure-Anhydride	72
4.1.2.4	Lactone	76
4.1.2.5	Hydroxide.....	78
4.1.2.6	Dihydroxide	79
4.1.2.7	Ketone	80
4.1.2.8	Diketone.....	81
4.1.2.9	Gemischte funktionelle Gruppen.....	83
4.2	ANALYTISCHE APPLIKATIONEN	86
4.2.1	<i>Ozonierte B[a]P-Filterproben</i>	86
4.2.1.1	DCM-Fraktion	87
4.2.1.2	MeOH-Fraktion.....	93
4.2.2	<i>Ozonierte B[a]P-Filterproben (FI-MS-MS)</i>	97
4.2.3	<i>Ozonierte A/B[a]A/B[a]P-Filterproben</i>	101
4.2.3.1	DCM-Fraktion	101
4.2.3.2	MeOH-Fraktion.....	103
4.2.4	<i>Dieselabgaskondensate</i>	104
4.2.5	<i>Atmosphärische Aerosolproben</i>	112

4.2.5.1	Verunreinigungen und Matrixeinflüsse (Filter, Ruß und Huminstoffe).....	112
4.2.5.2	Urbane Proben	117
4.2.5.3	Rurale Proben.....	120
4.2.6	<i>Pyrolyse-Seewasser</i>	134
4.2.7	<i>PAH-verunreinigtes Grundwasser</i>	143
4.2.8	<i>Urinextrakte</i>	145
4.3	ABBAUKINETIK VON B[A]P AUF RUßAEROSOLPARTIKELN DURCH OZON	150
4.3.1	<i>Vorversuche in der Aerosolkammer</i>	150
4.3.2	<i>Vorversuche im Strömungsreaktor</i>	154
4.3.2.1	Probenahme	154
4.3.2.2	B[a]P-Abnahme ohne Ozon.....	156
4.3.2.3	B[a]P-Abbau bei verschiedenen Ozon-Volumenmischungsverhältnissen.....	157
4.3.2.4	B[a]P-Abbau bei verschiedenen Gasflüssen.....	158
4.3.2.5	B[a]P-Abbau an verschiedenen Probenahmestutzen.....	161
4.3.3	<i>Abbaukinetik im Strömungsrohr</i>	163
4.3.4	<i>Mechanistische Interpretation</i>	170
5	ZUSAMMENFASSUNG	187
6	ANHANG	191
6.1	ANALYTIK	191
6.2	GERÄTE UND CHEMIKALIEN	202
7	LITERATUR	206

Abkürzungen

A	Anthracen
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization
B[a]A	Benzo[a]anthracen
B[a]P	Benzo[a]pyren
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CNC	Condensation Nucleus Counter (Kondensationskernzähler)
COSIMA	Computersimulationsprogramm zur Berechnung von Prozessen im Aerosolbereich
DBÄ	Doppelbindungsäquivalent
DC	Dünnschichtchromatographie
DMPS	Differential Mobility Particle Sizer
DNA	Desoxyribonucleic Acid (Desoxyribonucleinsäure)
EI	Elektron Impact (Elektronenstoßionisation)
EPA	Environmental Protection Agency
ESI	Electrospray Ionization
FI	Flow Injection
FM	Flow meter (Rotameter)
FV	Fragmentor voltage (Fragmentorspannung)
GC	Gaschromatographie
HPLC	High-Performance-Liquid-Chromatography (Hochleistungs-Flüssigchromatographie)
IS	Interner Standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k.S.	kein Spektrum
LC	Liquid chromatography (Flüssigchromatographie)
LOD	Limit of Detection (Nachweisgrenze)
MAK	Maximal zulässige Arbeitsplatzkonzentration
MS	Massenspektrometrie bzw. Massenspektrometer
n.d.	nicht detektierbar
PAC	polycyclic aromatic compounds (Polyzyklische aromatische Komponenten)
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbons (Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe)
ppb	parts per billion (10^{-9})
ppm	parts per million (10^{-6})
RH	Relative Humidity (Relative Feuchte)
RZ	Retentionszeit
SIM	Single-Ion-Mode
TIC	Total-Ionen-Chromatogramm
VMV	Volumenmischungsverhältnis

Symbole

a	Trennfaktor
c_m	Partikelmassenkonzentration
c_n	Partikelanzahlkonzentration
D_A	Gasphasendiffusionskoeffizient von A
\varnothing	Rohrdurchmesser
d_a	Partikeldurchmesser der mittleren Oberfläche
d_g	Mittlerer geometrischer Partikeldurchmesser
d_p	Mobilitätsäquivalent-Partikeldurchmesser
H	Bodenhöhe
g	(Scheinbare) Reaktionswahrscheinlichkeit
k -Faktor	Kapazitätsfaktor
K_1	Adsorptionsgleichgewichtskonstante
k_{ads}	Adsorptionsratenkoeffizienten
k_{des}	Desorptionsratenkoeffizienten
k_n	Ratenkoeffizient n -ter Ordnung
k_1	Ratenkoeffizient (pseudo-)erster Ordnung
$k_{1,S}$	Oberflächenreaktionsratenkoeffizient erster Ordnung (Adsorptionsmechanismus)
$k_{2,S}$	Oberflächenreaktionsratenkoeffizient zweiter Ordnung (Adsorptionsmechanismus)
$k_{1,c}$	Korrigierter Ratenkoeffizient pseudoerster Ordnung
$k_{1,w}$	Wandverlustratenkoeffizient
$k_{2,d}$	Diffusionslimitierter Ratenkoeffizient
$k_{2,e}$	Stoßreaktionsratenkoeffizient
$k_{2,eff}$	Effektiver Ratenkoeffizient (Elementare Stoßreaktion)
L	Säulenlänge
M_A	Molare Masse von A
m_p	Mittlere Masse eines Partikels
$[M]^+$	Molekül-Kation
$[M+H]^+$	protoniertes Molekül-Kation
$[M-H]^-$	deprotoniertes Molekül-Anion
N	durchschnittliche Bodenzahl
n	Zählvariable (Anzahl der Meßpunkte, Messungen etc.)
n_i	Stoffmenge der Spezies i
$[O_3]_s$	Oberflächenkonzentration von mit Ozon belegten Adsorptionsplätzen
q_{O_3}	Ozonoberflächenbedeckungsgrad
$q_{BaP,0}$	anfänglicher B[a]P-Oberflächenbedeckungsgrad
n_i	Stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i
w_A	Mittlere Molekülgeschwindigkeit von A
w_1	durchschnittliche Basisbreiten
P'	Polaritätsindex
R	Ideale Gaskonstante

R_S	Auflösung
r_p	Partikelradius
r_m	Massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit
r_s	Oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit
r_v	Volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit
r_{ads}	Adsorptionsrate
r_{des}	Desorptionsrate
$r_{s,a}$	Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit (Adsorptionsmechanismus)
$r_{s,d}$	Diffusionslimitierte Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit
$r_{s,e}$	Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit (Elementare Stoßreaktion)
s	Standardabweichung
S	Oberfläche
S_m	Spezifische Oberfläche
S_p	Mittlere Oberfläche eines Partikels
S_B	Molekülfläche bzw. Stoßquerschnitt von B
S_g	Geometrische Standardabweichung
T	Temperatur
t_0	Retentionszeit einer unretardierten Substanz
t_R	Retentionszeit der retardierten Substanz
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
t	Mittlere Lebensdauer Bedeckungsgrad
c_d	Protonendonatoreigenschaft
χ_e	Protonenakzeptoreigenschaft
χ_n	Dipoleigenschaft
V	Volumen
Z	Adsorptionsplatz
$[SS]_s$	Oberflächenkonzentration von mit S belegten Adsorptionsplätzen
$[Z]_{ges}$	Gesamtoberflächenkonzentration der Adsorptionsplätze

Eine universelle Methode zur Analyse partiell oxidiertes aromatischer Kohlenwasserstoffe wurde entwickelt und auf Realproben angewandt. Die Analytik basiert auf flüssigchromatographischer Trennung durch eine phenylmodifizierte Umkehrphase und massenspektrometrischer Detektion mit einem APCI-Quadrupol-Massenspektrometer. Damit wurde eine Datenbank erstellt (73 Referenzsubstanzen) und Realproben mit umwelttechnischer und medizinischer Relevanz untersucht.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit lag in der Charakterisierung der Produkte und der Kinetik der Reaktion von Ozon mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH), insbesondere mit Benzo[a]pyren (B[a]P). Dabei wurden mehrere bisher unbekannte Abbauprodukte und physikalisch-chemische Parameter bestimmt (Ratenkoeffizienten, Adsorptionsgleichgewichtskonstanten, etc.).

A universal method for the efficient separation and detection of partially oxidized polycyclic aromatic hydrocarbons has been developed and was applied to real samples. These method bases on a liquid chromatographic separation with a phenyl-modified silica reversed stationary phase and mass spectrometric detection with APCI-single-quadrupole-MS. The applicability was demonstrated with 73 reference substances and with real samples of environmental, medical, and technical relevance.

Another topic in this work was the characterization of products and the kinetic from the reaction of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons, especially with benzo[a]pyrene. Several up to now unknown degradation products and physico-chemical parameters could be determined (rate coefficients, adsorption equilibrium constants, etc).

1 Einleitung

Die Umweltanalytik entwickelte sich in den letzten Jahrzehnten sehr rasch, angetrieben einerseits durch Probleme wie Klimaänderung, Luft- und Gewässerverschmutzung sowie andererseits durch technische Verbesserungen analytischer Instrumente. Beispielhaft dafür ist die seit Jahren geführte Diskussion um Dioxine, welche sehr sensitiv nachgewiesen werden können und regelmäßig für Schlagzeilen sorgen, während ihre Gefährlichkeit für Mensch und Umwelt bis heute nicht eindeutig geklärt ist.

Umweltanalytik und Ökologische Chemie beschäftigen sich allgemein mit dem Vorkommen und den Auswirkungen natürlicher und anthropogener Chemikalien in den Kompartimenten Atmosphäre, Wasser und Boden. Ein Teilbereich der Atmosphäre, die Stratosphäre, wurde infolge der Entdeckung des sogenannten Ozonlochs über der Antarktis in den 80er Jahren sehr intensiv untersucht. Daraus resultierte neben dem Nobelpreis für Crutzen, Molina und Rowland im Jahre 1996 ein weltweites Verbot von FCKW.

Aber auch in der Troposphäre besteht eine Vielzahl gesundheits- und klimarelevanter Probleme, die auf Spurengase und Aerosolpartikel zurückzuführen sind (Photosmog etc.). Neben Ozon, Stickoxiden und flüchtigen Kohlenwasserstoffen treten immer mehr auch Aerosolpartikel aus natürlichen und anthropogenen Quellen in das Interesse der Forschung. Speziell Rußpartikel, die bei der unvollständigen Verbrennung fossiler Brennstoffe entstehen, weisen ein hohes kanzerogenes und mutagenes Potential auf. Hierbei ist nicht eindeutig geklärt, ob die Ursache der Toxizität primär in der chemischen Zusammensetzung oder in den physikalischen Eigenschaften der Partikel liegt (Größe, Lungengängigkeit). Ruß stellt keine einheitliche chemische Substanz dar, sondern enthält neben elementarem Kohlenstoff verschiedenste molekulare Spezies. Unter anderem sind polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH), die sich aus mehr als vier kondensierten Ringen zusammensetzen und einen geringen Dampfdruck aufweisen, auf Rußpartikeln adsorbiert. Einige dieser PAH, wie das Benzo[a]pyren, sind schon seit langem als kanzerogen und mutagen eingestuft. In der Atmosphäre können diese Substanzen an der Partikeloberfläche mit oxidativen Spurengasen, wie Ozon und Stickstoffoxiden, reagieren oder photolysiert werden, und es entstehen partiell

oxidierte PAH (Oxy-PAH). Diese Oxy-PAH sind bisher nur unzureichend erforscht. Zum einen ist hierbei die Analytik nicht sehr weit gereift, zum anderen ist die Toxizität dieser Stoffsysteme wegen der zum großen Teil unbekanntem molekularen Zusammensetzung noch nicht geklärt. Da aber oxidierte PAH als Primärmetaboliten in tierischen wie menschlichen Körpern bekannt sind, ist die Identifizierung und Quantifizierung unbekannter PAH-Abbauprodukte von Wichtigkeit.

Das Umweltkompartiment Troposphäre stellt hier nur ein Beispiel dar, da die Konzentrationen von PAH auch in Gewässern und Böden relativ hoch sein können, hier ebenfalls oxidative Reaktionen sowie die Photolyse eine Rolle spielen und die Produkte ebenfalls in den Körper gelangen können.

Aufgabe dieser Arbeit war es zunächst eine universelle Methode zur Trennung und Identifizierung partiell oxidierten aromatischer Kohlenwasserstoffe zu entwickeln und anschließend auf Realproben anzuwenden. Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit lag in der Untersuchung der Reaktionsprodukte verschiedener PAH mit Ozon und in der reaktionskinetischen Charakterisierung des Abbaus von Benzo[a]pyren auf Ruß durch Ozon.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Entstehung, Vorkommen und Nachweis von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH)

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sind eine ubiquitär vorkommende Substanzklasse. Die Hauptemissionsquellen von PAH sind anthropogenen Ursprungs wie die unvollständige Verbrennung oder Pyrolyse von Kohle, sowie die Verbrennung von Kraftfahrzeugtreibstoffen insbesondere in Diesel-Motoren^{1,2}. Die abgasbelastete Atmosphäre kann als Primärkompartiment dieser Substanzklasse angesehen werden. Höhermolekulare PAH (\geq vier kondensierte aromatische Ringe) befinden sich in der Atmosphäre größtenteils auf Ruß und anderen Verbrennungsaerosolpartikeln und nur in geringem Ausmaß in der Gasphase^{3,4}. Mit den Aerosolen finden polyzyklische Aromaten jedoch weite Verbreitung. Selbst in Grönland konnten elf hochmolekulare PAH nachgewiesen werden⁵. In Autoabgasen⁶ wurden 59 verschiedene PAH nachgewiesen, in Stadtluft⁷ waren es über 100 und im Zigaretten- sowie Marihuanarauch⁸ über 150. Um die Belastung der Atmosphäre mit PAH charakterisieren zu können, wird häufig das Vorkommen der sogenannten ‚EPA-PAH‘ untersucht. Dabei handelt es sich um sechzehn polyzyklische Aromaten, die von der amerikanischen Umweltbehörde EPA (Environmental Protection Agency) als wichtigste Vertreter dieser Stoffklasse in die ‚Priority Pollutant List‘ aufgenommen wurden⁹. Aktuelle Untersuchungen dieser PAH in neun europäischen Ländern¹⁰⁻¹⁸, einer australischen und vier asiatischen Städten¹⁹ im Jahre 1999 bestätigen die allgegenwärtige Präsenz dieser Substanzklasse.

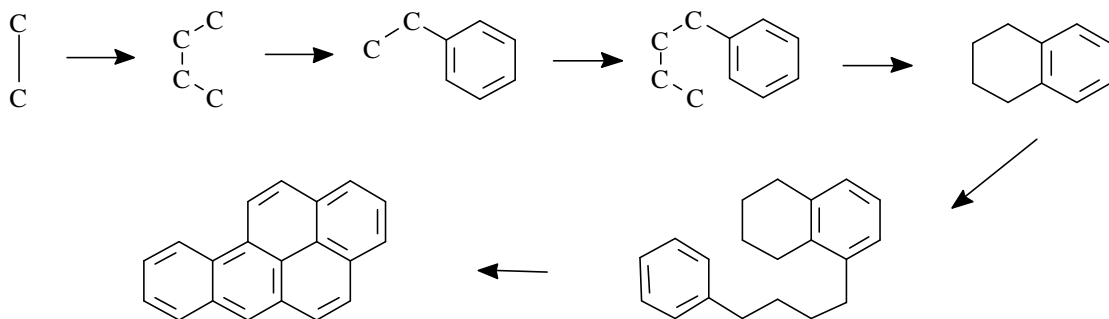


Abbildung 2-1: Entstehung von B[a]P bei der Pyrolyse nach Badger⁶.

Schon 1963 legte Badger die in Abbildung 2-1 dargestellten ersten Vorschläge zur Entstehung von B[a]P bei der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen vor. Auch in weiteren Untersuchungen der pyrolytischen Entstehungswege von PAH wurde immer wieder festgestellt, daß sich zuerst kleine aromatische Systeme bilden, aus denen in weiterer Folge PAH entstehen^{3,20}.

In geringem Ausmaß entstehen PAH auch durch natürliche Prozesse, z.B. bei natürlichen Waldbränden⁶ oder durch Biosynthese von Algen, Bakterien, Pflanzen^{21,22} oder Termiten²³. Auch in Erdöl werden methylierte PAH gefunden, die sich über eine Zeit von 500 - 600 Millionen Jahren aus Terpenen und Steroiden von maritimen Lebewesen gebildet haben⁶.

Durch trockene bzw. nasse Deposition werden PAH aus der Atmosphäre in Böden eingetragen. Dort befinden sich hauptsächlich schwerflüchtige adsorbierte Spezies, d.h. Aromaten ab einer Molekülgröße von vier kondensierten Ringen²⁴. So sind z.B. Böden in der Nähe von Kokereien hoch mit B[a]P belastet²⁵. Kleinere Ringsysteme (vier kondensierte Ringe oder weniger) treten, wenn sie auf der Bodenoberfläche verweilen, durch ihren erheblich höheren Dampfdruck in hohem Maße wieder in die Gasphase über und werden in dieser verfrachtet.

Über die natürlichen Abbauraten der PAH in Böden liegen bisher sehr unterschiedliche Berichte vor. In Gewässersedimenten beträgt die Halbwertszeit z.B. 5 - 10 Jahre. Die mittleren Halbwertszeiten für die Metabolisierung in Böden liegen zwischen 2 und 700 Tagen, je nach Bodenorganismen²⁶ und Kohlenstoffgehalte der Böden²⁷. Bei einem ursprünglich unbelasteten Boden wurde selbst sieben Jahre nach Kontamination mit PAH aufgrund fehlender abbaufähiger Mikroorganismen noch keine merkliche Abnahme verzeichnet²⁶.

Durch Deposition auf landwirtschaftlich genutzte Böden und darauf wachsenden Nahrungsmitteln, nimmt der Mensch über die Nahrungskette PAH auf⁶. Nahrungsmittel können auch durch ihre Zubereitung mit PAH belastet werden, z.B. durch Pyrolyseprozesse beim Braten von Fleisch und in hohem Maße durch das Räuchern von Speisen²⁸. Fleischprodukte dürfen nach EU-Norm bis zu $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ B[a]P enthalten. Am höchsten belastet sind jedoch Obst und Gemüse, deren Oberflächen durch Auswaschung mit PAH-belasteten Aerosolen belegt sind.

Auch in die Hydrosphäre werden PAH durch trockene oder nasse Deposition eingetragen. Besonders große PAH-Einträge in das wäßrige Milieu erfolgen häufig durch Tankerunfälle mit auslaufendem Erdöl. So wurde beispielsweise der Abbau von PAH nach dem Unfall der Exxon Valdez 1989 über mehrere Jahre verfolgt und wissenschaftlich belegt^{29,30}. Sie bioakkumulieren

aufgrund ihrer lipophilen Eigenschaften bevorzugt im Fettgewebe der Wasserlebewesen, was z.B. in Hochseemussheln durch 236 - fach erhöhte B[a]P-Konzentration im Vergleich zum umgebenden Wasser nachgewiesen werden konnte⁶. Allerdings erfolgt die Akkumulation nicht in allen Wasserlebewesen gleichermaßen. So speichert der Moskitofisch in 76 Stunden keine nachweisbaren Menge an PAH, während der Zahnkärpfling in der gleichen Zeit PAH um das 2700 - fache aufkonzentriert. In tierischen (und menschlichen) Organismen können eingebrachte PAH metabolisiert und ausgeschieden oder im Fettgewebe angereichert werden³¹. Nicht durch Lebewesen aufgenommene PAH können sich im Sediment ruhiger Gewässer anreichern³².

Die höchstzulässige Konzentration von ausgewählten PAH in Trinkwasser liegt in der EU bei $0.2 \mu\text{g l}^{-1}$, für B[a]P allerdings bei $0.01 \mu\text{g l}^{-1}$, die World Health Organisation (WHO) empfiehlt eine Obergrenze von nur $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$ ²⁶.

Methoden zur Analyse von PAH wurden zunächst anhand von Kohle- sowie Steinkohlenteerproben entwickelt, da in diesen krebserregende Substanzen vermutet wurden³³. Aufgrund der großen Vielfalt und komplexen Zusammensetzung dieser Substanzgemische konnte die Identifizierung sämtlicher Einzelkomponenten bis heute nicht erschöpfend durchgeführt werden, wie z.B. eine Arbeit von J.R. Kershaw aus dem Jahr 1993 zeigt³⁴.

Die Problematik komplexer Probengemische stellt sich auch bei der Untersuchung atmosphärischer Aerosole. Dazu kommt noch die Problematik der Artefakte³⁵, die auf das Abblasen von flüchtigen Substanzen und die Reaktion von Filterprobenbestandteilen untereinander oder mit Spurengasen zurückzuführen sind³⁶⁻³⁸. Beide Effekte führen zu einer Unterbestimmung des PAH-Gehaltes der untersuchten Partikel. High-Volume-Sampler lassen große Sammelflüsse zu, sind jedoch aufgrund des hohen Durchflusses bei längerem Betrieb besonders artefaktgefährdet³⁹. Lichtausschluß und Probenahmezeiten mit nur kurzen Kontaktzeiten zu Spurengasen vermindern solche Probenahmeverluste⁴⁰⁻⁴³. Eine weitere Quelle möglicher Artefakte ist in der Aufarbeitung zu sehen, wie beispielsweise der Verlust von PAH in energiereichen Ultraschallbädern zeigt⁴⁴. Auch in jüngerer Vergangenheit sind solche Artefakte Gegenstand der Wissenschaft. So wurde z.B. im Jahre 1999 im ‚Workshop on Artefacts‘ in einem Vortrag über die Artefaktbildung und deren Verhinderung bei der Probenahme von Oxy-PAH berichtet⁴⁵.

Eine wichtige Aufgabe der PAH-Analytik ist die Trennung einer Vielzahl von Verbindungen ähnlicher Molekülmasse und Struktur. Mit der Einführung der ‚frontalen Papier-

Chromatographie' wurde Anfang dieses Jahrhunderts durch den russischen Botaniker M.S. Tswett der Grundstein für solche Trennungen gelegt. Aus ihr entwickelten sich weitere Methoden der Trennung von chemischen Analyten zwischen einer mobilen und stationären Phase und wurden mit dem Oberbegriff 'Chromatographie' belegt⁴⁶.

Zu Beginn der Chromatographie-Ära wurden viele Arbeiten zur Trennung von PAH veröffentlicht, wobei verschiedenste Separationsansätze verfolgt wurden (Papier-Chromatographie, Charge-Transfer-Komplexierung, etc.)²⁸. Die Dünnschicht-Chromatographie fand beispielsweise trotz geringer Trenneffizienz einen breiten Anwendungsbereich in der PAH-Analytik⁴⁷⁻⁴⁹. Damit konnten unter Einsatz verschiedenster mobiler bzw. stationärer Phasen 1964 bereits 20 PAH voneinander getrennt und mittels Fluoreszenz-Spektroskopie nachgewiesen werden⁴⁸.

Erst mit der Entwicklung der Gaschromatographie (GC) wurde es jedoch möglich auch isomere PAH voneinander zu trennen. 1971 wurde für die PAH-Analytik eine GC-Fluoreszenz-Kopplung realisiert^{50,51}. Seit den frühen 70er Jahren wurden viele Arbeiten veröffentlicht, die Luftproben auf organische Substanzen^{52,53} oder auch speziell auf PAH^{7,8,54} oder flüchtige Komponenten^{50,55} untersuchten. Die Identifizierung der Komponenten in allen zitierten Arbeiten konnte durch die Massenspektrometrie erreicht werden. Auch in jüngeren Arbeiten wird die PAH-Analytik häufig mit GC/MS durchgeführt^{30,56}.

Mit der Entwicklung der Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) in den 70er Jahren war eine weitere effiziente Trennungsmethode für PAH verfügbar⁵⁷⁻⁵⁹, die komplementär zur GC einsetzbar ist. So können in der HPLC auch Substanzen mit Molekülmassen > 500 Da separiert werden, die in der GC aufgrund der hohen Siedepunkte dieser Substanzen normalerweise nicht trennbar sind, da die meisten stationären Phasen nur bis 350°C temperaturstabil sind und bei diesen hohen Temperaturen die Pyrolyse von Analyten einsetzt. Zudem ist die GC-Trennmethode für polare Substanzen, wie PAH mit Hydroxy- bzw. Carboxy-Gruppen, allgemein schlecht geeignet, da diese mit der stationären Phase irreversible Kondensationsreaktionen eingehen können. Allerdings können funktionelle Gruppen teilweise durch Derivatisierung, wie Methylierung oder Acetylierung, maskiert und der GC-Trennung zugänglich gemacht werden⁶⁰.

Der Einsatz von Detektionsmethoden wie Fluoreszenz- bzw. UV/VIS-Spektroskopie^{57,61,62} ermöglicht auch nach der HPLC-Trennung einen empfindlichen PAH-Nachweis.

Heutzutage wird die PAH-Routine-Analytik sowohl an GC/MS-Systemen wie auch an HPLC-Fluoreszenz- bzw. -UV/VIS-Systemen durchgeführt. Es haben sich bis heute allerdings überwiegend Applikationen zur Trennung von PAH mit der HPLC durchgesetzt⁶³⁻⁶⁵. So wird auch im Hause die Analytik der sechzehn EPA-PAH mit einer standardisierten HPLC-Methode durchgeführt. Sämtliche Hersteller für HPLC-Säulenmaterial, wie z.B. Thermoquest⁶⁶, Merck⁶⁷, Macherey-Nagel⁶⁸, u.a. bieten mittlerweile speziell zur PAH-Analytik entwickelte Materialien an. Der Anwendermarkt ist groß und die Optimierung dieser Materialien geht zu kleineren Korngrößen (schärfere Trennungen, Zeit- und Kosteneinsparungen).

Seit einiger Zeit findet in der PAH-Analytik auch verstärkt die LC/MS-Technik Anwendung⁶⁹ (siehe auch 2.4.3), zudem werden auch Methoden wie laserinduzierte zeitaufgelöste Fluoreszenz⁷⁰, Tieftemperatur-Shpol'skii-Spektroskopie⁷¹, diffus reflektierende Fourier-transformierte Infrarot-Spektroskopie⁷², ELISA^{73,74} oder Kernresonanzspektroskopie^{8,54} eingesetzt.

2.2 Entstehung von partiell oxidierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (Oxy-PAH)

PAH können in der Atmosphäre mit oxidativen Spurengasen reagieren, durch Sonnenlicht photolysiert oder nach Deposition in Gewässern und Böden chemisch verändert werden.

Die Untersuchung des photochemischen Abbaus von PAH wurde von mehreren Gruppen in den 80er Jahren begonnen. In diesen Studien wurden verschiedene molekulare und partikelgebundene PAH mit UV-Strahlung oder Solarstrahlung behandelt. Das Augenmerk dieser anfänglichen Arbeiten war überwiegend auf die Abbauraten der PAH in Abhängigkeit von ihren Trägersubstanzen gerichtet^{39,75-79}, unter anderem auf Einflüsse von Partikelgröße⁸⁰ und pH-Wert des Trägermaterials^{81,82}. Neben den PAH wurden auch die Produkte untersucht (siehe Abschnitt 2.3). Weitere Arbeiten beschäftigten sich mit den Reaktionsmechanismen der Photolyse, der Reaktion mit Singulett-Sauerstoff⁸³ und mit OH-Radikalen, entstanden aus Ozon an Kohlenstoff und/oder in Anwesenheit von Wasser⁸⁴⁻⁹⁴. Zum Studium von Substitutionsreaktionen oder weiterer oxidativer Reaktionen mit Spurengasen wie salpetriger Säure, Salpetersäure, Peroxyacetylnitrat, Nitradikal, Stickstoffdioxid, Distickstoffpentoxid, Peroxysalpetersäure, Peroxyalkylnitrate, Formaldehyd, Ameisensäure und Sulfaten sei auf entsprechende Übersichtsartikel⁹⁵⁻¹⁰¹ und Bücher³ verwiesen.

Die Reaktion mit Ozon ist ein weiterer wichtiger Abbauweg für PAH und stellt einen Schwerpunkt dieser Arbeit dar.

Ozon ist ein diamagnetisches Molekül (Dipolmoment: 0.58 Debye)¹⁰² und besitzt eine gewinkelte, symmetrische Struktur. Der Winkel beträgt $116^{\circ}45' \pm 35'$ und der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand liegt bei 127.8 ± 0.3 pm. Aufgrund der vier in Abbildung 2-2 abgebildeten mesomeren Grenzstrukturen ist zu erwarten, daß Ozon bei Reaktionen als 1,3-Dipol, als Elektrophil oder als Nucleophil agieren kann. Weiterhin ist es möglich, daß Ozon bei der Umsetzung mit gesättigten Molekülen in Funktion eines Diradikals auftritt¹⁰³.

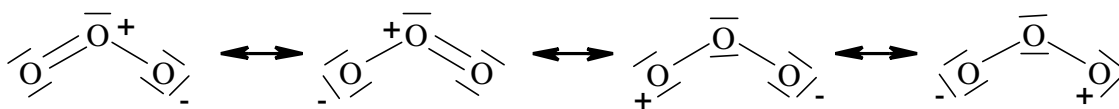


Abbildung 2-2: Resonanzstrukturen von Ozon¹⁰³.

Bei der Reaktion von Ozon mit B[a]P oder allgemein mit PAH sind generell zwei verschiedene Mechanismen denkbar. Eine Möglichkeit des Angriffs eines Ozonmoleküls an eine C-C-Doppelbindung erfolgt nach dem Criegee-Mechanismus¹⁰⁴. Diese Spaltung von C-C-Doppelbindungen durch Einwirkung von Ozon ist ebenfalls eine wichtige Methode in der präparativen Organischen Chemie¹⁰⁵. Hierbei ist der einleitende Schritt eine 1,3-dipolare Addition des Ozons an das Alken. Es handelt sich dabei um einen konzertierten Elementarprozeß, dem ein zyklisch aktivierter Komplex zugrunde liegt und aus dem ein fünfgliedriger Ring entsteht. Das gebildete 1,2,3-Trioxolan oder Primärozonid ist äußerst instabil und zerfällt durch eine Cycloreversion in Carbonyloxid und Carbonylverbindungen, die wiederum zum isomeren 1,2,4-Trioxolan oder Ozonid rekombinieren können¹⁰⁵. Die so gebildeten Ozonide sind reaktive Verbindungen, die sich beim Erhitzen explosionsartig zersetzen.

Da dieses Ozonid bei PAH, aufgrund des anhängenden aromatischen Systems nicht durch Cycloreversion entstehen kann, ergeben sich unter Ringöffnung entstehende Aldehyde und Carbonsäuren.

Eine weitere Möglichkeit der Ozonreaktion ist der zweistufige elektrophile Angriff eines Ozonmoleküls an den Kohlenstoff mit der geringsten Para-Stabilisierungsenergie. Im ersten Schritt entsteht ein σ -Komplex, dem als zweiter Schritt eine nucleophile 1,4-Addition des gleichen Ozons oder eines weiteren Moleküls folgt. Hierdurch entstehen Verbindungen wie die 1,6-, 3,6- und 6,12-B[a]P- Dione, Epoxide oder Phenole.

Untersuchungen von R.W. Murray *et al.* ergaben, daß durch Reaktion von PAH mit Dioxiranen, die durch Ozonierung von Olefinen entstehen, PAH-Epoxide gebildet werden¹⁰⁶⁻¹⁰⁸. Da Olefine in der Atmosphäre unter anderem in Form von Terpenen weit verbreitet sind¹⁰⁹, könnten derartige Reaktionsmechanismen auch in der Atmosphäre eine Rolle spielen¹¹⁰.

2.3 Vorkommen partiell oxidiertes aromatischer Verbindungen

Im Zuge der Analytikentwicklung auf partiell oxidierte Kohlenwasserstoffe im Bereich der Oxy-PAH wurde neben Metaboliten im Urin und Blut (siehe Abschnitt 2.5 und 2.6.3) überwiegend in der Troposphäre weitere Abbauprodukte gesucht und gefunden. Aber auch in anderen Bereichen konnten Oxy-PAH identifiziert bzw. andere oxidierte aromatische Verbindungen entdeckt werden.

a) Oxy-PAH in der Atmosphäre

1984 wurden erstmals zwei Überblicksartikel veröffentlicht, die eine Aufzählung verschiedener partiell oxidiertes PAH in Dieselabgas¹¹¹ und in der Atmosphäre¹¹² enthielten. Bereits in den vorhergehenden Jahren wurden Arbeiten zur Identifizierung organischer Komponenten atmosphärischer Partikel⁵², sowie polyzyklischer Ketone und Chinone in Dieselabgas¹¹³ oder Zigarettenkondensat¹¹⁴ mittels GC/MS publiziert. Neben Ketonen und Chinonen konnten noch einige Anhydride, Cumarine sowie Aldehyde identifiziert werden^{38,115,116}. Abbauprodukte mit polaren Gruppen wie Säuren und Hydroxiden wurden entweder mit GC/MS nach Derivatisierung der funktionellen Gruppen¹¹⁷⁻¹¹⁹ oder mittels der neueren Kopplungsmethode LC-MS¹²⁰⁻¹²³ getrennt und nachgewiesen. In jüngerer Zeit wurde die Identifizierung von oxidierten PAH verstärkt in Hinsicht auf ihre Mutagenität betrieben¹²⁴⁻¹²⁷ und auf ihr Vorkommen in der Gasphase bzw. auf Aerosolpartikeln¹²⁸⁻¹³⁰. Zur genaueren Studie seien die in diesem Abschnitt angegebenen Veröffentlichungen empfohlen, sowie ein neu erschienenes Werk³.

b) Oxy-PAH in weiteren Umweltkompartimenten

Über die Analyse von Oxy-PAH in Böden und Gewässern wurde unter anderem in Studien zu folgenden Themen berichtet:

- künstliche Ozonierung bei Sanierung von PAH-belasteten Böden¹³¹,
- Bioakkumulation durch Bodenlebewesen^{132,133},
- PAH-Abbau durch Mikroorganismen¹³⁴⁻¹³⁶,
- Entstehung gebundener Rückstände aus PAH¹³⁷,
- Mineralisierung von PAH¹³⁸,
- Abbau von ¹⁴C-markierten PAH in Böden^{131,139},
- Detektion von verschiedenen aromatischen Inhaltsstoffen kreosotbelasteter Böden¹⁴⁰,
- Anaerober Abbau von PAH in Lösung¹⁴¹,
- Bioabbau in belasteten Böden¹⁴² und Gewässern oder organische Komponenten in synthetischen Benzinen¹⁴³.

Die in Böden und Gewässern nachgewiesenen Oxy-PAH reichen analog zur Atmosphäre von Phenole und Chinonen bis zu aromatischen Säuren und wurden überwiegend mittels GC/MS, sowie LC-MS identifiziert.

c) Partiiell oxidierte aromatische Verbindungen in anderen Bereichen

Aromatische Verbindungen mit polaren funktionellen Gruppen spielen nicht nur in der Umweltforschung, sondern auch auf anderen Gebieten eine wichtige Rolle:

- Geruchs- und Geschmacksstoffe¹⁴⁴⁻¹⁴⁶ (wie z.B. Vanillin),
- Farben¹⁴⁷ und Pigmente¹⁴⁸ (wie z.B. Alizarin),
- Pflanzeninhaltsstoffe¹⁴⁹⁻¹⁵² (wie z.B. Naphthodianthron),
- Pharmazeutika¹⁵³⁻¹⁵⁵ (wie z.B. Maduransäure),
- Toxine^{156,157} (wie z.B. Zearalenone).

Diese Arbeiten beschäftigten sich häufig mit der Trennung einzelner Substanzen von einem Gemisch und haben wie in der Atmosphärenforschung unterschiedliche analytische Ansätze.

2.4 Analytik partiell oxidierter aromatischer Verbindungen

2.4.1 Chromatographische Trennung

Die Chromatographie ist eine physikalische Trennmethode, die auf der Verteilung der Analyten zwischen stationärer und mobiler Phase beruht¹⁵⁸.

In der Säulenchromatographie ist die stationäre Phase ein dünner Film bzw. eine Grenzschicht an den Porenwänden der Teilchen des Packungsmaterials. Von dieser Grenzfläche oder Film gehen Anziehungskräfte aus, durch die die Substanzen für kurze Zeit adsorbieren. Bilden sich verschieden starke Wechselwirkungen zwischen den zu trennenden Substanzen und der Säulenoberfläche aus, so eluieren die Substanzen zu unterschiedlichen Retentionszeiten von der Trennsäule. Solche Anziehungskräfte können durch Wasserstoffbrückenbindungen, Ionen- und Van-der-Waals-Wechselwirkungen zustande kommen¹⁵⁹. Nach diesen unterscheidet man die Verteilungs-, Adsorptions-, Ionenaustausch- und Affinitäts-Chromatographie. Zusätzlich beeinflusst die mobile Phase die Wechselwirkungen der Substanz an die stationäre Phase durch ein Konzentrationsgleichgewicht mit dieser und dient zugleich als Transportmittel für die zu eluierenden Substanzen. Je nach eingesetzter Materialien und Methode gibt es die Flüssig-fest-Chromatographie (Flüssigchromatographie mit festen Säulenoberflächen), Gasförmig-flüssig-Chromatographie (Gaschromatographie mit flüssigen Säulenoberflächen) und anderen.

2.4.1.1 Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC)

In dieser Arbeit fand überwiegend die Technik der HPLC Anwendung, die als Flüssig-Elutions-Chromatographie im analytischen Maßstab mit diskontinuierlicher Probenzuführung zur Fluidphase eingesetzt wird.

Neben den Eigenschaften der stationären Phase wird die Retention der Analyten auch durch die Polarität der mobilen Phase beeinflusst, die den Verteilungskoeffizienten der Substanz mitbestimmt. Verwendet man sogenannte Umkehrphasen-Materialien als stationäre Phase, so werden polare Substanzen sehr schnell eluiert, besonders wenn zusätzlich polare Eluenten benutzt werden. Die Wechselwirkungen mit der stationären Phase nehmen zu, wenn sich die Polarität der mobilen Phase erniedrigt, da die Löslichkeit der Substanz im Lösungsmittel

geringer wird. Wird das Material der stationären Phase mit stark hydrophoben Charakter durch ein Umkehrphasen-Material ersetzt, das partiell hydrophiler ist (z.B. durch nicht endcapped-Säulen), so verstärkt sich die Wechselwirkung mit polaren Substanzen.

Tabelle 2-1: Selektivitätsparameter für verschiedene Lösungsmittel⁴⁶.

Lösemittel	P'	χ_e	χ_d	χ_n	Substanzklasse
Methanol	5.1	0.48	0.22	0.31	Aliphatische Kohlenwasserstoffe
Acetonitril	5.8	0.31	0.27	0.42	Aliphatische Ketone und Ester, Dioxane
Wasser	10.2	0.37	0.37	0.25	Wasserlösliche Substanzen

Als Lösungsmittel steht ein großes Angebot zur Auswahl. Wichtige Selektivitätsparameter der drei in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel sind in Tabelle 2-1 aufgelistet. Die Einteilung findet nach Snyder statt und enthält neben Polaritätsindex P' die Protonenakzeptoreigenschaft χ_e , die Protonendonatoreigenschaft χ_d , die Dipoleigenschaft χ_n und die löslichen Substanzklassen.

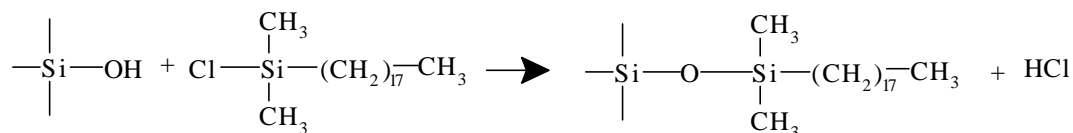


Abbildung 2-3: Darstellung von C₁₈-modifizierter Kieselsäure¹⁶².

In der Standard-PAH-Analytik, ebenso wie in der bisherigen Oxy-PAH-Analytik, wurde überwiegend die C₁₈-Säule benutzt. Durch den Einsatz verschiedenster Umkehrphasen konnte gezeigt werden, daß für oxidierte B[a]P-Derivate phenylmodifiziertes Kieselsäurematerial die beste Trennleistung erbringt^{160,161}. Dieses Säulenmaterial ist aus der Gruppe der Umkehrphasen-Kieselgele, d.h. chemisch modifizierte Kieselgele, die hydrophobe funktionelle Gruppen bzw. Liganden tragen. Die meisten kommerziell erhältlichen Umkehrphasen-Kieselgele werden, wie in Abbildung 2-3 dargestellt, durch Silanisierung hergestellt. Ist eine Säule 'endcapped', so wurde eine zweite Silanisierung z.B. mit Hexamethyldisilazan durchgeführt, um restliche oder neu entstandene Hydroxylgruppen zu maskieren.

2.4.1.2 *Gaschromatographie (GC)*

Die wichtigsten Komponenten gaschromatographischer Systeme sind die Trennsäule und der Detektor¹⁶³. Die Detektion wurde in dieser Arbeit mit der Massenspektrometrie betrieben und ist in Abschnitt 2.4.2.1 separat erläutert. Die Funktionsweise der Trennung in einer GC-Säule entspricht der einer HPLC-Säule, allerdings ist die Säule in der GC sehr viel dünner und sehr viel länger. In der GC ist die mobile Phase stets ein Gas und die Substanzen werden nicht durch Löslichkeit in einer Flüssigkeit im Trägergas gehalten, sondern durch ihren Dampfdruck über der stationären Phase. Eine Verbindung wird z.B. früh eluiert, wenn ihr Dampfdruck über der stationären Phase sehr hoch ist und/oder schwache intermolekulare Wechselwirkungen zum Säulenmaterial ausgebildet sind. Durch einen Temperaturgradienten beeinflusst man die Dampfdrücke der zu trennenden Stoffe. Nach Austreten der Substanz aus der Säule wird diese in einen Detektor geleitet.

2.4.1.3 *Chromatographische Kenngrößen*

Im folgenden sollen kurz einige Parameter behandelt werden, die die Güte einer chromatographischen Trennung beschreiben⁴⁶:

a) Retentionszeit

Wie in Absatz 2.4.1 erläutert, kann man Substanzen durch ihre Retentionszeiten identifizieren. Häufig wird anstelle der Retentionszeit der Kapazitätsfaktor (*k*-Faktor) verwendet, da dieser von Säulenlänge und Fluß der mobilen Phase unabhängig ist. Dieser *k*-Faktor läßt sich folgendermaßen berechnen:

$$k = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad (2-1)$$

t_R = Retentionszeit der retardierten Substanz

t_0 = Retentionszeit einer unretardierten Substanz

Es ist von Vorteil den *k*-Faktor im Bereich zwischen 1 und 10 zu halten, denn bei zu niedrigen *k*-Werten sind die Peaks häufig nicht ausreichend getrennt und bei zu hohen *k*-Werten verlängert sich die Analysezeit. Die Trennung zweier Peaks läßt sich durch den Trennfaktor **a**

ausdrücken. Dieser Faktor beschreibt das Verhältnis der beiden k -Werte der entsprechenden Verbindungen.

Nach Übereinkunft wird die Gleichung immer so geschrieben, daß $\mathbf{a} \geq 1$ ist:

$$\mathbf{a} = \frac{k_b}{k_a} = \frac{t_{Rb} - t_0}{t_{Ra} - t_0} \quad (2-2)$$

b) Auflösung

Die Auflösung (R_s) wird aus der Differenz der Retentionszeiten der zu trennenden Verbindungen, dividiert durch ihre durchschnittlichen Basisbreiten (w_1, w_2), berechnet:

$$R_s = \frac{t_{Rb} - t_{Ra}}{0.5(w_1 + w_2)} \quad (2-3)$$

Man bezeichnet zwei Peaks als basisliniengetrennt, wenn $R_s > 1.5$ ist.

Unter der Effizienz einer Säule versteht man die Auswirkung einer Säule auf die Bandenverbreiterung. Je effizienter eine Säule ist, um so kleiner werden die Halbwertsbreiten eines Peaks bei gegebener Retentionszeit. Als Maß der Effizienz benutzt man die Bodenzahl (N) oder Bodenhöhe (H), wobei N dimensionslos ist und H in Längeneinheiten angegeben wird. L ist die Säulenlänge.

Die Definitionen lauten:

$$N = 5.54 \left(\frac{t_R}{w_{0.5}} \right)^2 \quad \text{und} \quad (2-4)$$

$$H = \frac{L}{N} \quad (2-5)$$

Die sogenannte Schlüsselgleichung zur Optimierung der Auflösung in der Chromatographie lautet:

$$R_s = 0.25 \left(\frac{\mathbf{a} - 1}{\mathbf{a}} \right) \left(\frac{\bar{k}}{1 + \bar{k}} \right) \sqrt{N} \quad (2-6)$$

\bar{k} = Durchschnittlicher k -Wert der beiden zu trennenden Peaks,

N = Durchschnittliche Bodenzahl.

Diese Gleichung zeigt, daß für eine gewünschte Auflösung drei Bedingungen erfüllt sein müssen:

- Die Peaks müssen voneinander getrennt sein ($\alpha > 1$).
- Die Substanzen müssen auf der Säule retardiert werden ($k > 0$).
- Die Säule muß eine gewisse Bodenzahl besitzen.

Durch Optimierung der drei angegebenen Parameter wird eine höhere Trennungseffizienz zweier Substanzen erreicht.

c) Bandenverbreiterung

Weitere Probleme in der Trennung bereiten eben erwähnte Bandenverbreiterungseffekte, die in der Säule verursacht werden, oder Verbreiterungseffekte außerhalb der Säule (Extra Column-Effects).

Drei Faktoren sind für die Bandenverbreiterungen einer Probe beim Wandern durch die Säule verantwortlich:

- Eddy-Diffusion

Dieser Effekt liegt in den unterschiedlichen Weglängen begründet, die Substanzen in einer Säule zurücklegen. Durch hohe Raumerfüllung, d.h. kleines körniges Säulenmaterial dicht gepackt, kann dieser Effekt zurückgedrängt werden, da alle Substanzen die gleiche Weglängen zurücklegen müssen.

- Longitudinal-Diffusion

Der hauptsächlich in der GC zum Tragen kommende Effekt ist die Bandenverbreiterung durch Diffusion der Moleküle in axialer Richtung. Diese wirkt sich um so stärker aus, je langsamer der Fluß der mobilen Phase ist.

- Massentransport-Effekte

Dieser Effekt wird durch die langsamere Adsorptions-Desorption-Kinetik der Probemoleküle zwischen der mobilen und stationären Phase im Vergleich zur Geschwindigkeit der Moleküle in der mobilen Phase bewirkt.

Aus diesen Faktoren ist ersichtlich, daß es eine optimale Flußgeschwindigkeit gibt, die eine minimale Bandenverbreiterung ergibt. Zusammengefaßt sind diese Faktoren in der vereinfachten Van-Deemter-Gleichung:

$$D = A + \frac{B}{u} + C \cdot u, \quad (2-7)$$

D = Maß für die Bandenverbreiterung, u = Lineare Flußgeschwindigkeit,
 A = Eddy-Diffusions-Term (unabhängig von u), B = Longitudinal-Diffusions-Term,
 C = Massentransport-Term.

d) Extra-Column-Effects

Hiermit sind die Effekte bezeichnet, die eine Bandenverbreiterung der Peaks außerhalb der Säule bewirken. So verursachen die Totvolumina in Injektor, Detektor und den Leitungen eine nicht zu vernachlässigende Verbreiterung, d.h. je größer der Durchmesser der Kapillare oder je größer das Volumen der Detektorzelle, desto breiter werden die eluierenden Peaks. Unter Berücksichtigung oben erwähnter Bedingungen ist es meistens möglich Substanzen effektiv voneinander zu trennen. Mit der Einführung von Lösungsmittelgradienten kann noch zusätzlich die Trenndauer herabgesetzt werden, da durch die Veränderung der Lösungsmittelzusammensetzung die k -Werte verändert werden.

2.4.2 Detektion

2.4.2.1 Massenspektrometrie

Seit 1960 ist die Analysenmethode der Massenspektrometrie in der Organischen Chemie im Einsatz. Ihr Vorteil anderen Methoden gegenüber sind die geringen benötigten Substanzmengen, mit denen die Molekülmasse bestimmen werden kann und die referenzmaterialunabhängige Möglichkeit zur Identifizierung von Fragmentstrukturen. Mit Geräten, die hochaufgelöste Messungen durchführen, sind Elementarzusammensetzungen feststellbar¹²².

In dieser Arbeit wurde hauptsächlich mit der LC-MS-Kopplung gearbeitet, wobei überwiegend die ‚Atmospheric Pressure Chemical Ionization‘-Kopplung (APCI-Kopplung) zu einem ‚Quadrupol‘-Massenspektrometer (Q-MS) Einsatz fand, jedoch auch die ‚Electrospray-Ionization‘-Kopplung (ESI-Kopplung) und ‚Time-of-Flight‘-Massenspektrometer (TOF-MS), sowie ‚Ion-Trap‘-Massenspektrometer verwendet wurden.

Um ein Massenspektrum zu erhalten, müssen die gebildeten Ionen ihren Massen nach getrennt werden. Im Falle von positiver APCI-Ionisierung werden sie durch ein schwach positives Feld

aus der Ionisierungsregion der Quelle entfernt und über ein Potentialgefälle beschleunigt. Durch verschiedene elektrische Felder wird der Ionenstrahl fokussiert. Die Geschwindigkeit der Ionen hängt von der Ladung e und der Masse m der Ionen sowie der Beschleunigungsspannung ab.

$$\mathbf{u} = \sqrt{\frac{2 \cdot z \cdot U}{m}}, \quad (2-8)$$

\mathbf{n} = Ionengeschwindigkeit,

m = Ionenmasse,

z = Ionenladung,

U = Beschleunigungsspannung.

Das verwendete Quadrupol-Massenspektrometer besteht aus vier im Quadrat angeordneten parallelen Metallstäben, die über Kreuz paarweise miteinander verbunden sind. Wird an zwei gegenüberliegenden Stäben eine Wechselspannung angelegt, so bauen sich abwechselnd positive und negative Felder relativ zur Mittelachse auf. Positive Ionen werden während der positiven Phase zur Mittelachse, während der negativen Phase zu den Stäben hin beschleunigt. Ihre Amplitude hängt von der angelegten Spannung, der Wechselstromfrequenz und der Ionenmasse ab. Die Wechselspannung wird nun mit einer positiven Gleichspannung überlagert, die eine Ablenkung zur Mitte hin bewirkt. Bei schweren Ionen überwiegt der Einfluß der Gleichspannung, sie können das Stabsystem passieren, während leichte Ionen bis zu einer bestimmten Masse so stark schwingen, daß sie die Stäbe treffen und entladen werden. An den beiden anderen Stäben wird eine phasenverschobene Wechselspannung und eine negative Gleichspannung angelegt. Letztere bewirkt, daß Ionen über einer bestimmten Masse zu den Stäben hin abgelenkt werden, während bei niedrigen Massen das positive Feld der Wechselspannung ausreicht, sie zur Mitte des Stabsystems zu bringen. Ein Stabpaar filtert somit niedrige, das andere hohe Massen. Durch geeignete Abstimmung der Gleich- und Wechselspannungen kann erreicht werden, daß jeweils nur Ionen einer Masse den Quadrupol durchfliegen können. Quadrupolgeräte stellen niedrigauflösende, robuste und preisgünstige Massenspektrometer dar, die oft als sogenannte massenselektive Detektoren (MSD) benutzt werden.

Als Übergang von der chromatographischen Einheit in das Quadrupol-Massenspektrometer kam neben einem Elektrospray- überwiegend ein APCI-Interface zum Einsatz. Bei dem ESI-

Interface müssen die Analyten beim Eintreten in den Spray bereits als Ionen vorliegen um detektiert werden zu können. Bei der APCI-Methode werden die Reagens-Ionen für die Ionisierung der Analyten durch Koronaentladung erzeugt. Die versprühte analytenthaltende Lösung wird in einem Gasstrom teilweise desolvatisiert und mit dem Reagens-Gas, welches überwiegend aus Lösungsmittel-Ionen besteht, in Kontakt gebracht. Daraus bilden sich ionisierte Cluster und nach der bestenfalls vollständigem Entfernung von Lösungsmittel durch Schleiergas entstehen protonierte bzw. deprotonierte Analyt-Ionen. Diese Ionen können durch weitere Stöße in einer folgenden Kapillare eventuell fragmentieren und dementsprechend protonierte bzw. deprotonierte Fragment-Ionen bilden.

2.4.2.2 Optische Spektroskopie

Zur Detektion in der HPLC kommen verschiedene optische Meßmethoden zum Einsatz, wie die Fluoreszenz-Spektroskopie, die UV/VIS-Absorptionsspektroskopie oder die Messung des Brechungsindex. Diese Methoden nutzen den Vorteil, daß die nachzuweisenden Substanzen direkt in Lösung detektiert werden.

In der Fluoreszenz-Spektroskopie können Anregungs- und Emissionsspektren gemessen werden. Mit UV/VIS-Detektoren werden Absorptionsspektren registriert, die dem Lambert-Beer'schen Gesetz entsprechen, d.h. das Signal der Absorption bei einer Wellenlänge ist von der Konzentration der Substanz abhängig¹⁶².

In dieser Arbeit wurde mit einem Photodioden-Array-Detektor (DAD) gearbeitet, der kontinuierlich UV/VIS-Spektren aufzeichnet. Dabei wird die polychromatische Strahlung nach Durchdringen der Probe durch ein Gitter spektral zerlegt und fällt dann auf eine Reihe von Photodioden. Jede Photodiode mißt eine enge Bandbreite von Wellenlängen im Spektrum und durch parallele Datenaufzeichnung kann eine rasche Spektrenaufnahme ermöglicht werden.

2.4.3 LC-MS-Kopplung und deren Anwendung

Die LC-MS-Kopplung ist seit mehr als zwanzig Jahren bekannt^{164,165}, doch hat deren Entwicklung in den letzten Jahren durch die technische Verbesserung der Übergänge von der HPLC in das Massenspektrometer einen großen Fortschritt erfahren. Zur detaillierten Studie der Entwicklung der Interfaces von ursprünglichen Kopplungstechniken im Hochvakuum

(Moving-Belt¹⁶⁶), Direct Liquid Introduction¹⁶⁷, Thermospray¹⁶⁸⁻¹⁷⁰ und Particle-Beam^{171,172} zu den derzeit häufig genutzten API-Kopplungen (Atmospheric Pressure Ionization), wie Elektrospray, Ionenspray und APCI sei neben den oben erwähnten Literaturstellen auf eine Reihe von Übersichtsartikel¹⁷³⁻¹⁷⁹ und eine im Hause veröffentlichte Dissertationsschrift¹⁸⁰ hingewiesen.

Es wurden hierzu Studien mit verschiedenen Kopplungen veröffentlicht, eine Vielzahl der Identifizierung von unbekannt Substanzen ließen sich jedoch nur mit der Anwendung von LC-MS-MS bewerkstelligen¹⁸¹. Diese Studien wurden im Bereich der Metabolitenforschung für PAH^{182,183}, bei bioanalytische Themen, wie die Analyse von DNA-Addukten¹⁸⁴, Peptiden¹⁸⁵, anabolischer Steroide¹⁸⁶, Glykosiden¹⁸⁷, Atorvastatin-Produkten^{188,189}, das pharmakokinetische Screening^{190,191} und anderen bioanalytischen Grenzbereichen¹⁹², wie in dem Feld von pflanzlichen Wirkstoffen¹⁹³ durchgeführt. Aber auch im Bereich der Umweltanalytik ist die Identifizierung mit LC-MS-MS mittlerweile ein fester Bestandteil. So wurden neben schon erwähnten Substanzen in Böden und Gewässern weitere Verunreinigungen in Flußwasser¹⁹⁴ und anderen Gewässern identifiziert^{195,196}.

Identifizierungen wurden hauptsächlich mit der Tandem-MS-Methode durchgeführt. Bei bekannten Analyten wurde LC-MS zur Quantifizierung benutzt und manchmal auch zur Identifizierung herangezogen. Neben Oxy-PAH^{120-123,197} wurden auch chlorierte, nitrierte und methylierte Phenole in Gewässern¹⁹⁸ und Böden¹⁹⁹, Phenolderivate in Oliven¹⁵², Triacylglycerole in Pflanzenölen²⁰⁰, Steroide²⁰¹, Flavonoide^{153,202}, Tocopherole und Karotinoide²⁰³, Zearalenone¹⁵⁷ oder auch Organophosphorverbindungen²⁰⁴ untersucht. In einer der neuesten Ausgaben des Journals ‚Analytical Chemistry‘ waren neben einem Artikel über LC-MS-Analytik aromatischer Verbindungen²⁰⁵ vier weitere Artikel mit LC-MS-Anwendung zu finden²⁰⁶. Dies zeigt, daß LC-MS auch zum momentanen Zeitpunkt eine häufig verwendete Analysetechnik darstellt.

2.5 Mutagenität und Kanzerogenität von PAH und Oxy-PAH

Der erste Hinweis, daß PAH kanzerogene Wirkung zeigen, ergab sich schon sehr früh. Die Pionierphase der Untersuchungen von Steinkohlenteer führte nicht nur zur Entdeckung des Farbstoffs Mauvein durch M. Perkin, sondern zeigte auch die toxischen Eigenschaften des Teers auf. So stellte schon 1775 der Arzt P. Pott fest, daß Kaminkehrer im Vergleich zur normalen männlichen Bevölkerung häufiger an Hodenkrebs erkrankten. Er führte dies auf die Exposition durch Ruß zurück, was sich schließlich auch bestätigte. Als sich Inhaltsstoffe wie Dibenz[a,h]anthracen im Jahre 1930 und Benzo[a]pyren im Jahre 1933 in Tierversuchen als Kanzerogene erwiesen, war das Interesse an PAH geschärft. In den folgenden Jahrzehnten wurden nicht nur die Komponenten von Steinkohlenteer³³ intensiv auf ihr kanzerogenes Potential untersucht^{207,208}. Durch vielfache Messungen stellte sich heraus, daß man PAH in vier verschiedene Gruppen unterscheiden kann^{209,210}: nichtkanzerogene, schwach, mäßig und stark kanzerogene PAH. Im Zuge jüngerer Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß 75 - 100 % der Kanzerogenität von Abgasen aus Automotoren und Hausbrand auf die Fraktion der 4 - 7 - Ring-PAH entfallen, obwohl deren Gewichtsanteil lediglich 1 - 20 % beträgt. Das momentan als stärkstes Kanzerogen dieser Gruppe eingestufte Molekül ist das Dibenz[a,l]pyren⁶. Viele dieser stark kanzerogenen Substanzen weisen die Gemeinsamkeit einer 'Bay-Region' auf, was ein Charakteristikum für die Kanzerogenität zu sein scheint²¹¹. Auch das B[a]P gehört zu den stark kanzerogenen PAH und weist eine Bay-Region auf (siehe Abbildung 2-5).

Nachdem toxische, mutagene und auch kanzerogene Eigenschaften von monozyklischen aromatischen Systemen²¹² bekannt waren, wurden unter anderem für B[a]P und dessen Metaboliten *in vitro* sowie *in vivo* Versuche unternommen, um die Kanzerogenität zu entschlüsseln. 1973 wurde Leber syrischer Hamster nach dreimonatiger Inkubationszeit mit B[a]P auf Metaboliten und deren DNA-Bindungspotential untersucht²¹³. 1974 wurden Zellen von Hamsterembryonen inkubiert und ebenfalls auf Auswirkungen auf die DNA untersucht²¹⁴, sowie weitere kovalente Bindungen von B[a]P-Metaboliten analysiert²¹⁵. Im darauffolgenden Jahr veröffentlichte Ames *et al.* einen Mutagenitätstest mit Salmonellen-Mammalien-Mikrosomen, den Ames – Test²¹⁶. Dabei stellte sich der Histidin-Test mit dem *Salmonella*

Typhimurium TA 98 für B[a]P-Metaboliten als geeignet heraus²¹⁷. Dieser Test fand auch bei anderen PAH Anwendung, u.a. Anthrachinon und dessen Derivate²¹⁸, und wurde schließlich zur Standarduntersuchung in der Gruppe der PAH. Oben erwähnte Arbeiten zeigten, daß Moleküle wie das 7,8-Dihydro-7,8-dihydroxybenzo[a]pyren-9,10-oxid und das K-Region-Epoxid Benzo[a]pyren-4,5-oxid als Ausgangsmolekül für DNA-Bindungen fungieren sollten. 1980 wurde in einer Arbeit von J.N. Pitts²¹⁷ das B[a]P-4,5-oxid als Oxidationsprodukt von B[a]P identifiziert, welches starke Kanzerogenität aufweist. Entstanden ist es in einer Dunkelreaktion mit Ozon. Thermodynamischen Untersuchungen zufolge ist das B[a]P-4,5-oxid das stabilste Epoxid dieses Moleküls²¹¹.

Weitere Arbeiten in späteren Jahren beschäftigten sich mit der Kanzerogenität von B[a]P durch peroxidatische Oxidation, sowie der Prostaglandin – Biosynthese²¹⁹ oder die Modulation von Initiation und Promotion der Kanzerogenese durch die phenolischen Antioxidantien BHA und BHT in Single-Living-RTG2-Zellen²²⁰. Allerdings blieb die Untersuchung mit dem oben erwähnten Ames-Test mit den *Salmonella Typhimurium* TA 98 die Standardmethode zur Untersuchung der Kanzerogenität von PAH. Mit ihr wurden Luftproben²²¹, wie auch Partikel in Dieselmotorabgasen²²² untersucht. Durch die Arbeitsgruppe Ames wurde schließlich 1983 eine u.a. für B[a]P modifizierte Untersuchungsmethode veröffentlicht²²³. Auch jüngere Arbeiten verwenden diese Methode noch zu Vergleichszwecken²²⁴, jedoch änderten sich die Untersuchungen Mitte der 90er Jahre aufgrund des Fortschrittes in der Biochemie in Richtung Mutagenität der PAH (bzw. deren nitrierte und oxidierte Derivate) auf menschliche Zellen^{225,226} und der Ausbildung von DNA-Addukten²²⁷⁻²³². Diese Untersuchungsmethoden aus der Biochemie ermöglichen genauere Aussagen über Bindungsmechanismen zu körpereigenen Substanzen. In Abbildung 2-4 sind einige Mechanismen und daraus resultierende Bindungen im Körper dargestellt²³³.

Jüngere analytische Arbeiten untersuchten Metaboliten in Urin von Kohle- und Teearbeitern^{234,235}, entwickelten Schnelltests auf diese²³⁶ und stellten Risikoabschätzungen auf^{237,238}. An der GSF in München wurde z.B. eine gekoppelte HPLC-Methode erarbeitet, um PAH und deren Metaboliten in Wasser, Urin und Blut nachzuweisen²³⁹. Neben diesen analytischen Herausforderungen ist die Verfügbarkeit von PAH und deren kanzerogenes Potential zu untersuchen^{240,241}.

Um eine detaillierte Übersicht über Mutagenität, Kanzerogenität und biologischen Auswirkungen von PAH und deren Derivaten zu erhalten, ist die Lektüre von Finnlaysen-Pitts aus dem Jahre 2000 zu empfehlen³.

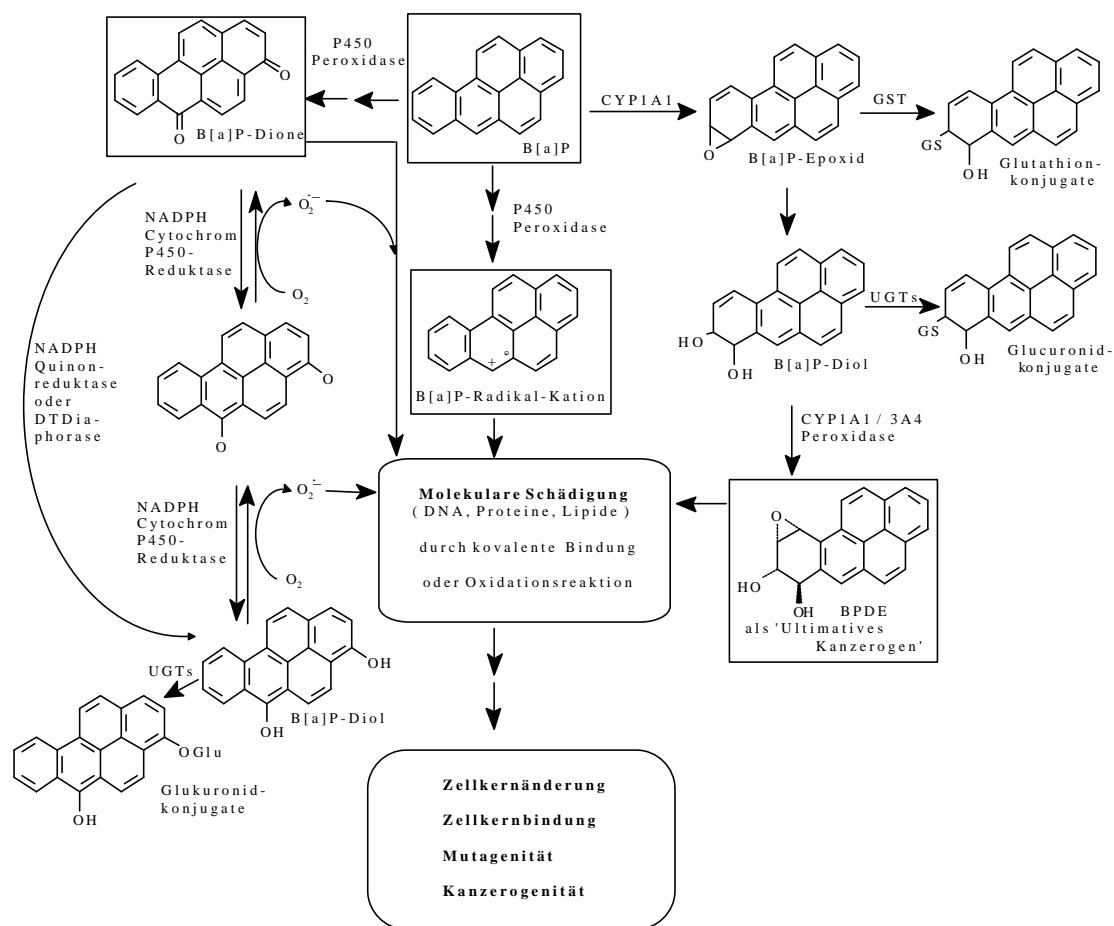


Abbildung 2-4: Metabolismus von B[a]P im Körper²³³.

2.6 Benzo[a]pyren

Das in Abbildung 2-5 abgebildete Benzo[a]pyren-Molekül wird nach der internationalen IUPAC-Regel als Benzo[d,e,f]chrysen bezeichnet, weitere Synonyme sind 6,7-Benzopyren, 3,4-Pyrene, 3,4-Benzpyren sowie 3,4-Benz[a]pyren.

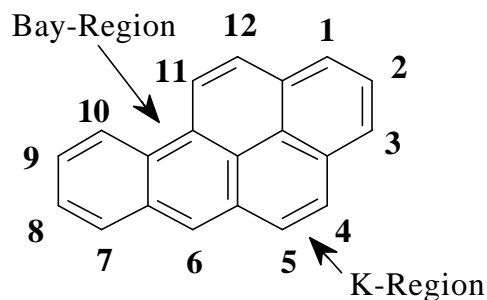


Abbildung 2-5 Chemische Struktur und Nomenklatur von Benzo[a]pyren.

In Tabelle 2-2 sind einige der wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften von B[a]P, einem der am meisten toxischen PAH der 16 EPA-PAH zusammengetragen⁹.

Tabelle 2-2: Chemische und physikalische Daten von B[a]P²⁴²⁻²⁴⁴.

Molekülformel	C ₂₀ H ₁₂
Molekülmasse	252.3 g mol ⁻¹
Schmelzpunkt	179,0 – 179,3 °C
Siedepunkt (13mbar)	310 – 312 °C
Dampfdruck (20°C)	6,6 x 10 ⁻⁶ Pa
Dichte (Plättchen bzw. Nadeln)	1,282 bzw. 1,351 g cm ⁻³
log K _{O/w}	6,04
Löslichkeit in Wasser	0.0038 ± 0.00031 mg/l (bei 25°C)
Löslichkeit	Benzol, Toluol, Xylol
Stabilität	Instabil gegen Licht, Hitze und Luft

2.6.1 Benzo[a]pyren auf Ruß

Zu Beginn atmosphärischer PAH-Untersuchungen wurde im wesentlichen nur die Gasphase untersucht. Jedoch konnten hierbei keine höhermolekularen PAH mittels Fluoreszenz-Spektroskopie nachgewiesen werden, da vorher jeweils die Aerosole abgeschieden worden waren. 1968 stellten Thomas *et al.* fest, daß sich bei der kontrollierten Verbrennung von Propan in der Gasphase nur Spuren von B[a]P befanden, wogegen auf abgeschiedenen Rußpartikeln eine erheblich höhere Menge nachzuweisen war⁸⁰. Weitere Untersuchungen ergaben, daß PAH ab einer Größe von vier kondensierten Ringen in der Atmosphäre überwiegend als Aerosole vorzufinden sind.

Als Aerosole bezeichnet man Partikel (fest oder flüssig), die in einem Trägergas suspendiert sind. Die Teilchengrößen atmosphärischer Aerosole überstreichen einen Bereich von ca. 0.01 µm - 10 µm, aber etwa 85 % der PAH befinden sich an Partikeln mit Durchmessern < ca. 1 µm⁶.

Neben der Relevanz von partikelgebundenen PAH als toxische Luftverunreinigungen, können PAH und deren Derivate (= PAC) auf der Oberfläche von Verbrennungsaerosolen die Wechselwirkung dieser Partikel mit reaktiven Spurengasen und Wasserdampf und damit ihre Aktivität als Nukleationskerne, ihre Aufenthaltszeit in der Atmosphäre sowie ihre direkten und indirekten klimatischen Einflüsse beeinflussen²⁴⁵⁻²⁴⁸. Da die grundlegende Struktur von Ruß prinzipiell als Agglomerat von Graphitschichten angesehen werden kann, stellen PAC definierte Modellsubstanzen für Ruß dar, d.h. Graphitschichten aus hochmolekularen PAC²⁰.

Die atmosphärische Relevanz von Ruß und anderen Typen von schwarzem Kohlenstoff wurde in vielen früheren Arbeiten diskutiert. Schwarzer Kohlenstoff bewirkt einen Großteil der Lichtabsorption atmosphärischer Aerosole. Neben dem direkten Strahlungseffekt können Rußaerosole lokal zu einer Erwärmung von Luftmassen und Verminderung der Wolkenbildung führen²⁴⁹⁻²⁵¹. Auf der anderen Seite können atmosphärisch gealterte Rußpartikel als Nukleationskerne zu Kühlungseffekten führen, auch wenn frisch emittierte Rußpartikel als hydrophob einzustufen sind^{252,253}.

Der tatsächliche Effekt von Ruß auf den Strahlungshaushalt und Chemie der Atmosphäre ist allerdings bisher ungenügend erforscht. Einige dieser Unsicherheiten kommen durch das Fehlen von physikochemischen Parametern des Ruß zustande. Eines der wesentlichsten Probleme in

diesem Zusammenhang ist die Tatsache, daß Ruß keine wohl definierte chemische Substanz darstellt. Technisch ist Ruß als schwarzes festes Produkt definiert, das bei unvollständiger Verbrennung oder thermischer Zersetzung von Kohlenwasserstoffen entsteht. Eigenschaften der Rußquelle (Verbrennungsbedingungen, Benzinzusammensetzung, u.s.w.) sowie Alterungsprozesse²⁵⁴ spielen hierbei auch eine wesentliche Rolle.

Die Zusammensetzung der feinen Kohlenstoffpartikel, welche in einem Funkenruß-Generator produziert werden und in dieser Arbeit als Trägerruß für das B[a]P verwendet wurde, entspricht kaum der eines typischen Dieselrußpartikels in der Atmosphäre. Trotzdem kann die chemische Struktur und die Eigenschaften des Funkengeneratorruß (aromatische Kohlenstoffringe in graphit- oder PAH-ähnlichen Schichten), welche in ausgezeichneter Reproduzierbarkeit generiert werden kann, als Modellsubstanz für die refraktären Kern realer Rußpartikel angesehen werden²⁵⁵.

Die Wechselwirkung von Ozon mit verschiedenen Modellrußen wurde in mehreren früheren Arbeiten untersucht. In einigen dieser Studien wurde ebenfalls Funkengeneratorruß benutzt und vergleichbare Eigenschaften mit anderen Modellrußen, wie Aktivkohle, Channel Black, n-Hexan-Ruß, u.s.w. festgestellt^{255,256}.

2.6.2 Kinetische Daten zum Abbau von B[a]P durch Ozon

Rußaerosole wurden mehrfach als Senke für atmosphärisches Ozon diskutiert. Jüngere Studien zeigten jedoch, daß der Effekt von Ruß auf atmosphärische Ozonkonzentrationen nicht signifikant sein dürfte^{255,257}.

Chemische Prozesse wie Ozonierung und Reaktionen mit anderen Photooxidantien können jedoch die Oberflächenbeschaffenheit und Wechselwirkung von Ruß und anderen Verbrennungsaerosolen mit Wasser beeinflussen^{252,253}. Das wiederum kann Änderungen der mittleren Aufenthaltsdauer dieser Partikel in der Atmosphäre bewirken, die allgemein in der Größenordnung einer Woche liegt²⁵⁸. In anderen Studien wurde die Bildung von HONO durch heterogene Reaktion an Ruß diskutiert^{259,260} und dabei partiell oxidierte PAH, im speziellen Phenole, auf der Oberfläche von Ruß als eventuelle Promotoren postuliert²⁶¹.

Es wurden schon früh Versuche unternommen, die Kinetik des B[a]P-Abbaus durch Ozon bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen zu klären. Valerio *et al.* untersuchten Filter, die mit verschiedenen Mengen von Partikeln aus Stadtluft belegt waren. Nach Zugabe von B[a]P

wurden die Proben mit UV-Licht bestrahlt³⁹. Es stellte sich heraus, daß für den partikelgebundenen B[a]P-Abbau auf Aerosolen deutlich höhere Halbwertszeiten vorlagen als bei molekularem B[a]P. Etliche für diese Arbeit relevante Arbeiten beschäftigten sich mit der Kinetik des B[a]P-Abbaus unter Ozoneinfluß^{116,217,262-265}. Hierbei wurden stark unterschiedliche Halbwertszeiten der B[a]P-Konzentrationen beobachtet. Eine Zusammenfassung von Halbwertszeiten des B[a]P-Abbaus auf verschiedenen Filtermaterialien ist der Veröffentlichung von Valerio *et al.* zu entnehmen¹¹². Als Hauptabbauprodukte konnten bei allen Experimenten die 1,6-, 3,6- und 6,12-B[a]P-dione identifiziert werden. Da allerdings häufig keine stöchiometrischen Mengen gefunden werden konnten, wurde auch der Einfluß von B[a]P-Verlust durch Sublimation untersucht. Dieser ist allerdings bei einer Sublimationskonstante von $< 1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ²⁶⁶ nicht wesentlich. Deshalb ist anzunehmen, daß B[a]P teilweise weiter abgebaut wird, z.B. zu aromatischen Carboxylen oder anderen Produkten, die sublimieren oder nicht detektiert werden¹¹⁶.

Auf einige dieser Studien wird im Vergleich mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit in Abschnitt 4.3.4 noch näher eingegangen.

2.6.3 Nachweis von partiell oxidierten B[a]P-Derivaten

Erste Versuche zur Simulation des atmosphärischen Abbaus von B[a]P fanden auf modifizierten Dünnschichtplatten⁴⁷ statt, die mit B[a]P belegt und anschließend mit Ozon (oder NO_x) begast²⁶² bzw. durch Bestrahlung photolysiert wurden^{79,267,268}. Durch anschließende Trennung konnten Abbauprodukte von dem ursprünglichen Edukt gereinigt werden. Als Hauptabbauprodukte wurden die 1,6-, 3,6- und 6,12-Dione identifiziert. Mittels GC-MS wurden ebenfalls Produkte getrennt und vermessen^{115,122}. Mit polaren funktionellen Gruppen wurden die Substanzen zuvor derivatisiert und mit Carbonylen ohne weitere Bearbeitung vermessen.

Als im Körpermetabolismus vorkommende Zwischenprodukte wurden mit der HPLC Substanzen, wie Hydroxy-B[a]P-Isomere²⁶⁹, Dirole²⁷⁰, Tetrole²²⁷ und auch Diolepoxide untersucht.

Ältere Arbeiten im Bereich der präparativen Organischen Chemie ermöglichten schon früh den Einsatz von verschiedenen Referenzsubstanzen, so waren schon 1961 die drei Chinone 1,6-, 3,6- und 6,12-B[a]P-Dione²⁷¹ synthetisiert, sowie 1975 das 4,5-B[a]P-Dion²⁷² und andere

Derivate^{242,273}. Die meisten Veröffentlichungen in jüngerer Zeit richteten sich jedoch auf das ‘ultimative Kanzerogen’ anti-7,8-Dihydrodiol-9,10-epoxidbenzo[a]pyren²⁷⁴⁻²⁷⁷. Es wurde versucht Isomere zu synthetisieren, um ebenfalls überprüfen zu können, wie stark die Kanzerogenität dieser isomeren Moleküle ist, da bekannt ist, daß nicht alle Isomere gleich wirksam an DNA binden²⁷⁵. Weitere B[a]P-Metaboliten bzw. -Abbauprodukte wurden aufgrund ihres Vorkommens in der Atmosphäre synthetisiert und auf ihre Mutagenität untersucht, wie das 4,5-B[a]P-epoxid²¹⁷, Lactone^{155,278,279} und das sog. 6-seco-B[a]P^{280,281}.

Ein weiterer Fortschritt konnte in der Oxy-PAH-Analytik durch die Weiterentwicklung von massenspektrometrischen Methoden erreicht werden. So ist die Kopplung der Flüssigchromatographie mit der Massenspektrometrie sehr hilfreich bei Identifizierungen von Substanzen, die durch andere Spektroskopiemethoden schlecht oder nicht detektiert bzw. zugeordnet werden können^{69,282}. Gleichfalls konnte die Nachweisstärke bei Quantifizierungen durch diese Kopplung erhöht werden. Die Entwicklung neuer Kopplungstechniken zwischen HPLC und Massenspektrometrie ließ vergleichende Untersuchungen zu. So stellte sich heraus, daß die APCI-Technik (siehe Abschnitt 2.4.3) für Oxy-PAH empfindlicher ist als die ESI-Technik¹²⁰ und die Thermospray-Technik¹²³. Die zuvor genannten B[a]P-dione wurden z.B. mittels LC-APCI-MS in Konzentrationen weniger als 0.1 ng Substanz pro m³ Luft nachgewiesen¹⁹⁷.

Für die Analytik weiterer oxidierten PAH wurde derselbe Weg beschritten wie für B[a]P-Derivate: Verschiedene chromatographische Trennmethoden, spektroskopischen Detektionsmethoden und die Synthese wichtiger Referenzsubstanzen^{3,95,97,117,118,272,283-295}.

3 Experimenteller Teil

3.1 Analytische Methoden

3.1.1 Vorfraktionierung

Der Rückstand der jeweilig extrahierten Probe (siehe unten) wurde nach dem Trocknen im Stickstoffstrom mit 1 ml Toluol aufgenommen, wobei durch Löslichkeitstests sichergestellt wurde, daß alle enthaltenen Substanzen gelöst werden konnten, und auf eine Glassäule aufgebracht. Die Glassäule war jeweils eine mit 0.8 g Kieselgel trocken gepackte Pasteur-Pipette (Länge 120 mm, Innendurchmesser 5 mm). Um den Verlust von Kieselgel am unteren Ende zu vermeiden, wurde zuvor etwas Glaswolle in die Säule gepreßt und um das Austrocknen der Säule am oberen Ende zu verhindern, wurde etwas Seesand auf das Kieselgel gegeben. Nach dem Konditionieren der Säule mit Toluol wurde das Extrakt aufgebracht und der Reihe nach mit 5 ml Toluol, 15 ml DCM und 5 ml MeOH eluiert. Die zuerst eluierte PAH-enhaltende Toluol-Fraktion wurde in dieser Arbeit meistens verworfen, die DCM-Fraktion und MeOH-Fraktionen zu Meßzwecken im Stickstoffstrom bis auf 0.5 ml eingedampft, in ein Spitzvial übertragen, bis zur Trockene eingedampft und zu den Messungen in 0.1 ml MeOH gelöst.

3.1.2 Instrumentelle Methoden

3.1.2.1 LC-APCI-Q-MS

Zur Entwicklung eines optimierten Trenngradienten mit Referenzsubstanzen und der Trennung und Identifizierung von mono- und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in synthetischen und realen Proben kam ein HP 1100 LC-MS System am Institut für Analytische Chemie der TU Wien zum Einsatz, dessen HPLC-Einheit mit einem Quadrupol-Massenspektrometer gekoppelt war.

a) Chromatographische Trennung

Die Trennungen wurden mit einer phenylmodifizierten Kieselgelsäule (Nucleosil 120-7C6H5) durchgeführt. Als mobile Phase wurden jeweils Methanol-Wasser-Gradienten bei einem Fluß von 1 ml min^{-1} verwendet. In dieser Arbeit wurden zwei Trenngradienten benutzt bzw. entwickelt:

- *50:50 - Gradient (Gradient 1)*

2 min MeOH/H₂O 50:50 (v:v), auf MeOH/H₂O 65:35 (v:v) in 10 min, auf MeOH/H₂O 80:20 (v:v) in 11 min und 12 min isokratisch MeOH/H₂O 80:20 (v:v).

Anschließend wurde das Laufmittel auf seine Ausgangszusammensetzung von MeOH/H₂O 50:50 (v:v) eingestellt und 5 min äquilibriert.

- *30:70 - Gradient (Gradient 2)*

10 min MeOH/H₂O 30:70 (v:v), auf MeOH/H₂O 50:50 (v:v) in 5 min, auf MeOH/H₂O 65:35 (v:v) in 10 min, auf MeOH/H₂O 80:20 (v:v) in 11 min und 4 min isokratisch MeOH/H₂O 80:20 (v:v).

Anschließend wurde das Laufmittel innerhalb 5 min mit linearer Änderung auf seine Ausgangszusammensetzung von MeOH/H₂O 30:70 (v:v) gebracht und für 5 min äquilibriert. Bei Messungen der ruralen Aerosolproben vom Herbst 1999 wurden die isokratischen Bedingungen MeOH/H₂O 80:20 (v:v) am Ende von 4 min auf 14 min erhöht.

b) APCI-Q-MS-Detektion

Die optimalen Einstellungen des Massenspektrometers zur Detektion von Oxy-PAH wurden analog einer Veröffentlichung von Rosenberg *et al.*¹⁵⁷ mit verschiedenen Oxy-PAH (B[a]P-1,6-dion, 1-OH-Pyren und 4-Oxa-benzo[d,e,f]chrysen-5-on) ermittelt.

Während sämtlicher anschließender Meßläufe wurden die ermittelten optimalen Einstellungen 450°C Verdampfungstemperatur, 350°C Trockengastemperatur, 5 l min^{-1} Trockengasfluß, 50 psig Trockengasdruck und 4000 V Kapillarspannung beibehalten. Für Messungen im positiven Detektionsmodus wurde ein Koronastrom von $6 \mu\text{A}$ eingestellt, Messungen im negativen Modus wurden bei einem Koronastrom von $10 \mu\text{A}$ durchgeführt und die Fragmentorspannung variierte in beiden Fällen von 30 V bis 190 V. Die Messungen wurden entweder bei einzelnen Massenspuren im SIM-Modus durchgeführt oder im Scan-Modus (TIC) mit einem Massenbereich von höchstens m/z 50 - 550, im Regelfall aber m/z 50 - 250 für

kleinere Moleküle, m/z 100 - 450 für größere Moleküle oder bei unbekanntem Proben und m/z 200 - 550 für die ruralen Aerosolproben vom Herbst 1999.

3.1.2.2 *FI-ESI-Ion-Trap-MS*

Um eventuell weiterreichende Aussagen über die Fragmentierung verschiedener Oxy-PAH erhalten zu können, wurde ein Finnigan LC-Q-Deca-System am Institut für Analytische Chemie der Humboldt-Universität in Berlin verwendet. Hierbei wurden die aus ozonierten B[a]P-Proben erhaltenen DCM- und MeOH-Fractionen mittels einer Spritzenpumpe im kontinuierlichen Fluß von 4 μ l unter Zumischung von Ammoniumacetat über ein Elektrospray-Interface in das Ion-Trap-Massenspektrometer injiziert. Durch Isolierung eines Ions in der Ionenfalle sollte dieses durch Anlegen einer Spannung in der Falle über einen bestimmten Zeitraum weiter fragmentiert werden können. Die Aktivierungsamplitude in der Ionenfalle wurde im Bereich 40 - 60 eV gehalten und die Aktivierungszeit betrug im Regelfall 50 ms, der detektierte Massenbereich m/z 100 - 400.

3.1.2.3 *HPLC-Fluoreszenz/UV-VIS*

Zur Ermittlung der B[a]P-Konzentrationen in der Kinetikstudie und der Detektion von EPA-Standards⁹ wurde ein Shimadzu HPLC-Fluoreszenz-System am hiesigen Institut verwendet.

Zur Trennung der in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Extrakte aus B[a]P und dem internen Standard Triphenylen wurde eine C₈-C₁₈-Mischphasensäule (Envirosep PP) benutzt und diese isokratisch mit Acetonitril/H₂O 85:15 (v:v) bei einem Fluß von 2 ml min⁻¹ durchgeführt. Die Säule war in einem Säulenofen auf 20°C temperiert und das durch einen Autosampler reproduzierbar aufgetragene Injektionsvolumen der je zweimal vermessenen Probe betrug 20 μ l. Die Anregungs- und Detektionswellenlängen des Fluoreszenzdetektors waren 258 nm und 354 nm für Triphenylen bzw. 297 nm und 403 nm für B[a]P, wobei die Umschaltung und ein Nullabgleich nach 5.5 min der Laufzeit des Chromatogramms erfolgte und die Abschaltung nach 15 min (RZ Triphenylen: ca. 3 min; RZ B[a]P: ca. 12 min).

Triphenylen diente als interner Standard (IS) zur Bestimmung der Wiederfindung bei der Filterprobenaufarbeitung bzw. zur Korrektur der B[a]P-Meßwerte auf 100 % Wiederfindung. Zur Bestimmung eines Referenzwerts wurden 10 μ l der Triphenylen-Spikelösung mit 190 μ l

Methanol vermischt und unter gleichen Bedingungen wie die Filterprobenextrakte vermessen. Die dabei erhaltene Triphenylen-Peakfläche von 106263 relativen Einheiten wurde als Referenzwert für 100 % Wiederfindung eingesetzt. Allgemein lag die Wiederfindung für Filterprobenextrakte bei etwa 70 %.

Um aus den HPLC-Fluoreszenzmeßdaten eines Filterprobenextrakts die Gesamtmenge des mit den Funkengeneratorrußaerosolpartikeln auf einem Filter abgeschiedenen Benzo[a]pyren zu bestimmen, wurde die B[a]P-Peakfläche zunächst durch Multiplikation mit dem Quotienten aus dem 100 %-Referenzwert und der gemessener Triphenylen-Peakfläche auf 100 % Wiederfindung korrigiert. Die korrigierte Peakfläche wurde anhand der B[a]P-Kalibrationsgeraden in Konzentrationseinheiten umgerechnet und durch Multiplikation mit dem Probenvolumen konnte schließlich die Gesamtmenge in Masseneinheiten ermittelt werden.

Die Trennungen eines PAH-EPA-Standards wurden mit einer phenylmodifizierten Kieselgelsäule (Nucleosil 120-7C6H5) und dem in Absatz 3.1.2.1.b) beschriebenen 30:70-Lösungsmittelgradienten durchgeführt. Zur Detektion der beinhaltenden PAH wurde der Fluoreszenzdetektor auf verschiedene Fluoreszenzpaare programmiert. In Tabelle 3-1 sind die programmierten Anregungs- und Detektionswellenlängen mit den Umschaltzeiten und den detektierten PAH aufgelistet.

Tabelle 3-1: Meßprogramm des Fluoreszenzdetektors zur Bestimmung von PAH auf einer phenylmodifizierten HPLC-Umkehrphase.

Umschaltzeit [min]	Anregungs- wellenlänge (Extinktion)	Detektions- wellenlänge (Emission)	PAH
0	275	322	Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren
29.5	258	364	Phenanthren, Anthracen
31.5	277	462	Fluoranthren
32.5	270	380	Pyren, Triphenylen (IS), B[a]A, Chrysen
37.5	292	430	Benzo[b]fluoranthren, Benzo[k]fluoranthren, B[a]P
39.5	300	419	Dibenzo[a,h]anthracen

3.2 PAH-Ozonierung

3.2.1 B[a]P-Filterproben

Als erste Anwendung der Methode des in der Diplomarbeit¹⁶⁰ zur Trennung oxidierter B[a]P-Abbauprodukte entwickelten 50:50-Gradienten wurden B[a]P-belegte Filter trocken oder feucht begast, aufgearbeitet und vermessen.

Hierfür wurde jeweils 1 ml B[a]P-Stammlösung (1 mg ml⁻¹ B[a]P in n-Hexan) mittels einer Pipette auf vier Stunden bei 500°C ausgeheizten Glasfaserfilter (Ø 3.7 cm) aufgetragen und das Hexan im Stickstoffstrom abgedampft. Anschließend wurden die Filter in einen Filterhalter gegeben und mit einem Sauerstoff-Ozon-Gemisch begast (Ozon-Volumenmischungsverhältnis (VMV) 2 ppm). Trockene Proben wurden zwei Stunden mit einem Fluß von 2 l min⁻¹ Gasgemisch durchströmt, feuchte Filter eine Stunde. Die feuchten Proben wurden zu Beginn der Begasung und nach einer halben Stunde Begasung mit Milli-Q-Wasser befeuchtet. Nach der Ozonierung wurden die Filter in ein 4 ml fassendes braunes Probenglas übergeführt und mit 3 ml DCM-MeOH-Toluol (1:1:1, v/v/v) 15 Minuten im Ultraschallbad extrahiert. Anschließend wurden die Filter entfernt und das Extrakt jeweils im Stickstoffstrom eingedampft.

3.2.2 A/B[a]A/B[a]P-Filterproben

Zur Optimierung des Trenngradienten wurden Glasfaserfilter mit dem Dreiringaromaten Anthracen (A), dem Vierringaromaten Benzo[a]anthracen (B[a]A) und dem Fünfringaromaten Benzo[a]pyren (B[a]P) belegt und mit Ozon begast.

Hierfür wurde je 1 ml Stammlösung (1 mg ml⁻¹ in Hexan) des jeweiligen PAH mittels einer Pipette auf einen vier Stunden bei 500°C ausgeheizten Glasfaserfilter (Ø 3.7 cm) gebracht und das Hexan im Stickstoffstrom abgedampft. Anschließend wurden die Filter in einen Filterhalter gegeben, anfangs und nach einer halben Stunde mit Milli-Q-Wasser befeuchtet und mit 2 l min⁻¹ Ozon-Sauerstoff-Gemisch begast (Ozon-VMV 2 ppm). Die Extraktion der Filter und Aufarbeitung der Extrakte verlief analog zu den Abschnitten 3.2.1 und 3.1.1.

3.3 Realproben

3.3.1 Dieselabgaskondensate

Zur Bestimmung von Reaktionsprodukten im Abgas eines Dieselmotors (4 kW Stromgenerator; betrieben bei 1 kW) wurden am Paul-Scherrer-Institut Partikel aus 5 l min^{-1} eines 150°C heißen Abgas des Motors auf einem 250°C heißen, mit Glaswolle gefüllten Partikelfilter abgeschieden (komplette Abscheidung der Partikel). Das Gas wurde im Anschluß über zwei Kühlkolonnen geleitet und deren Kondensat in einem Kolben gesammelt. Dieses Kondensat wird im folgenden als Kolben-Kondensat bezeichnet. Im Gas konnte ein NO_2 -Gehalt von ca. 46 ppm bestimmt werden. Es wurde für die Messungen mit LC-MS ein Kondensat verwendet, das nach Abscheidung verschlossen 4 Wochen bei Raumtemperatur gelagert und anschließend tiefgefroren wurde. Ein weiteres Kondensat wurde gewonnen, indem das Abgas, anstatt über Kühlkolonnen, durch zwei Waschflaschen geleitet wurde. Hierbei war die erste Waschflasche auf 70°C temperiert, die zweite auf 0°C . Zu Messungen mit LC-MS wurde nur das Kondensat aus der zweiten Waschflasche benutzt, welches sofort nach Erhalt tiefgefroren wurde. Dieses Kondensat wird im folgenden als Waschflaschen-Kondensat bezeichnet. Vor Injektion der Kondensate in das LC-MS wurden diese 1:1 mit Methanol verdünnt.

3.3.2 Atmosphärische Aerosolproben

3.3.2.1 Urbane Proben (*Standort Luise-Kiesselbach-Platz*)

Zur Abscheidung quellennaher Aerosole wurde im Frühjahr 1999 ein High-Volume-Sampler an dem stark belasteten Standort Luise-Kiesselbach-Platz in München in ca. 3 m Höhe neben einer stark frequentierten Kreuzung (mehr als 120000 Fahrzeuge pro Arbeitstag) auf einem Luftmeßcontainer des Landesamt für Umweltschutz positioniert. Mit diesem Sammler wurde für mehrere Stunden (in der Regel 12 h) $36 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ Luft über einen zuvor ausgeheizten Glasfaserfilter gezogen. Eine Hälfte dieser Filter wurde jeweils in ein 8 ml fassendes braunes Probenglas übergeführt und mit 6 ml DCM-MeOH-Toluol (1:1:1, v/v/v) 15 Minuten im Ultraschallbad extrahiert. Die weitere Aufarbeitung der Proben verlief analog zu der in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen.

3.3.2.2 *Rurale Proben (Standort Wörthsee)*

Zur Abscheidung ruraler Aerosole wurde im Herbst 1999 und den darauf folgenden Winter ein High-Volume-Sampler am Westufer des Wörthsees positioniert. Mit dem Sammler wurde für mehrere Stunden (in der Regel 12 h) $36 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ Luft über einen zuvor ausgeheizten Glasfaserfilter gezogen. Die ganzen Filter wurde jeweils in ein 10 ml fassendes braunes Probenglas übergeführt und mit 8 ml DCM-MeOH-Toluol (1:1:1, v/v/v) 15 Minuten im Ultraschallbad extrahiert. Die weitere Aufarbeitung der Proben verlief analog zu der in Absatz 3.1.1 beschriebenen.

3.3.3 **Pyrolyse-Seewasser (See Schwelvollert)**

100 ml braunfarbiges Wasser, aus einer Tiefe von 24 m des an dieser Stelle 27 m tiefen, mit Pyrolyseprodukten verunreinigten See Schwelvollert²⁹⁶⁻²⁹⁸, wurde mit 5 g NaCl in 390 ml Milli-Q-Wasser vermischt und mit 10 ml Toluol 30 min in einem Standkolben gerührt. Nach der Extraktion wurde ein Aliquot von 8 ml Toluol entnommen (laut DIN 38409 Teil 13 mit einem Steigrohraufsatz) und im Stickstoffstrom auf 1 ml eingengt. Das Extrakt wurde auf eine Kieselgelsäule aufgebracht und wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben aufgearbeitet.

3.3.4 **PAH-verunreinigtes Grundwasser (Gaswerk München)**

990 ml Wasser eines mit PAH belasteten Brunnen von dem Gelände eines ehemaligen Kohlekraftwerkes (Stadtwerke München) wurde mit 5 g NaCl versetzt und mit 10 ml Toluol 30 min in einem Standkolben gerührt. Die weitere Aufarbeitung ist Abschnitt 3.3.3 zu entnehmen.

3.3.5 **Urinextrakte**

Jeweils 100 ml Urin eines männlichen Rauchers und Nichtraucher wurden mit 0.1 M Natrium-Acetat pH 5.0 verdünnt und 16 Stunden mit 0.1 ml Glucuronidase/Arylsulfatase-Mischung bei 37°C enzymatisch hydrolysiert²³⁵. Nach der Hydrolyse wurde das Extrakt über Sol-Gel-Glas-Immunoabsorption aufgereinigt und die aromatischen Bestandteile des Extraktionsmittel auf einer Umkehrphasen-Kartusche (RP-C₁₈) angereichert²⁹⁹. Nach Anreicherung der Substanzen und Eindampfen im Stickstoffstrom wurden die Proben in 0.1 ml MeOH aufgenommen.

3.4 B[a]P-O₃-Reaktionskinetik

3.4.1 Herstellung der B[a]P-belegten Modellrußaerosole

Zur Herstellung künstlicher Kohlenstoffaerosole mit rußähnlicher Struktur im Sub- μm -Bereich diente ein kommerzieller Funkenruß-Generator, der auf der Arbeit von Niessner³⁰⁰ basiert. Zur Funkenbildung werden zwischen zwei hochreinen Kohlenstoffelektroden (> 99.99 %) Spannungsspitzen erzeugt. Die dabei entstehende Hitze im Funkenplasma führt zur Verdampfung des Elektrodenmaterials, aus dem sich anschließend durch Kondensation ultrafeine Partikel bilden. Dabei wurde Argon als partikelfreies und inertes Trägergas verwendet.

Tabelle 3-2: Parameter des Rußgenerators GfG 1000 (Fa. PALAS)³⁰¹.

Mobilitätsäquivalent- Partikeldurchmesser (d_p)	Primärpartikel	0.005 μm
	Agglomerate	0.020 μm - 0.5 μm
	Mittlere Durchmesser	0.05 μm - 0.2 μm
Anzahlkonzentration (c_n)		$\leq 2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$
Massenkonzentration (c_m)		$\leq 20 \text{ mg m}^{-3}$
Massenfluß		20 $\mu\text{g h}^{-1}$ - 7 mg h^{-1}
Spezifische Oberfläche (S_m)	BET-Methode ³⁰¹	395 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
	Mikrogravimetrisch nach Adsorption von Benzol ²⁵⁵	279 \pm 29 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$

Die Herstellerangaben zum Funkenruß-Generator sind in Tabelle 3-2 aufgelistet. Die Einhaltung einer bestimmten Funkenfrequenz, die einem konstanten Abstand der beiden Elektroden entspricht und durch automatische Nachregelung des Elektrodenabstands gewährleistet wird, garantiert einen kontinuierlichen Partikelaustritt mit gleichbleibender Zusammensetzung³⁰¹. Die in der Arbeit gewählte Frequenz war 100 Hz (1.5 Skalenteile am Einstell-Drehknopf) und ergab bei einem Argonfluß von 6.5 l min^{-1} durch den Generator einen Massenausstoß von 2.3 mg m^{-3} .

Anschließend wurden die ultrafeinen Partikel durch einen Dreihalskolben geleitet, der als Agglomerationsgefäß und Pufferreservoir dient (Abbildung 3-1).

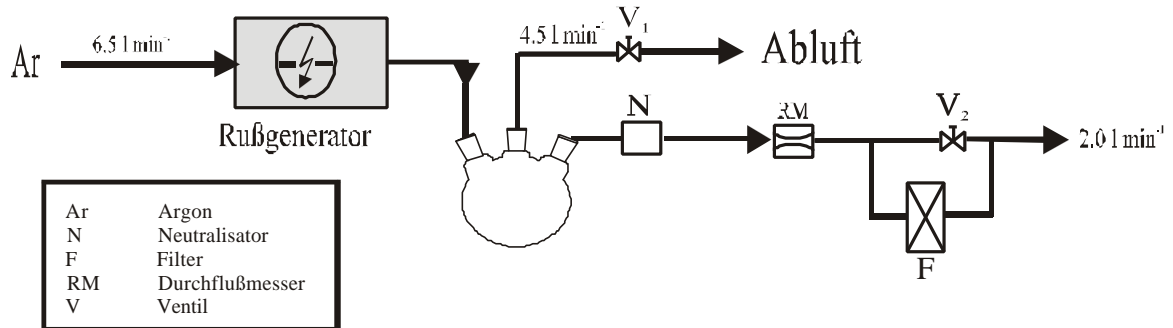


Abbildung 3-1: Rußproduktion mit Agglomerationsgefäß und Partikelregulierung.

Aus diesem wurden, durch die Schlauchklemme V_1 reguliert, 4.5 l min^{-1} des Aerosolflusses über einen Auslaß entfernt und 2.1 l min^{-1} weiterverwendet. Die elektrisch geladenen Rußpartikel des verwendeten Aerosolflusses wurden durch eine als Aerosol-Neutralisator fungierende ^{85}Kr -Quelle geleitet. In dieser werden durch Zerfall des β -Strahlers ^{85}Kr Elektronen emittiert, die im Gasraum des Neutralisators zur Entstehung von positiv und negativ geladenen Ionen führen (bipolare Ionenquelle). Bei ausreichender Verweildauer der Partikel im Neutralisator erhält man eine Ladungsverteilung nach dem Boltzmann-Gleichgewicht.

Zur Regelung der Partikelanzahlkonzentration wurde ein Teil des benutzten Aerosolflusses ($2.0 \text{ l min}^{-1} \pm 0.2 \text{ l min}^{-1}$) über einen Partikelfilter geleitet, wobei die Einstellung der Partikelanzahlkonzentration durch die Schlauchklemme V_2 als Ventil erfolgte (Abb. 3-1). Um Rußablagerungen im Rotameter und an den Klemmschrauben zu verhindern, mußte das Rotameter, in Abbildung 3-1 als RM bezeichnet, regelmäßig gereinigt und die Ablagerungen an den Klemmschraube V_1 und V_2 durch mechanische Stöße beseitigt werden. Mit diesen Maßnahmen und dem gelegentlichen Nachregeln der Partikelzahl war es möglich, die Anzahlkonzentration der Partikel bei allen Messungen in dem jeweiligen untersuchten Bereich (10^4 - 10^6 cm^{-3}) zu halten.

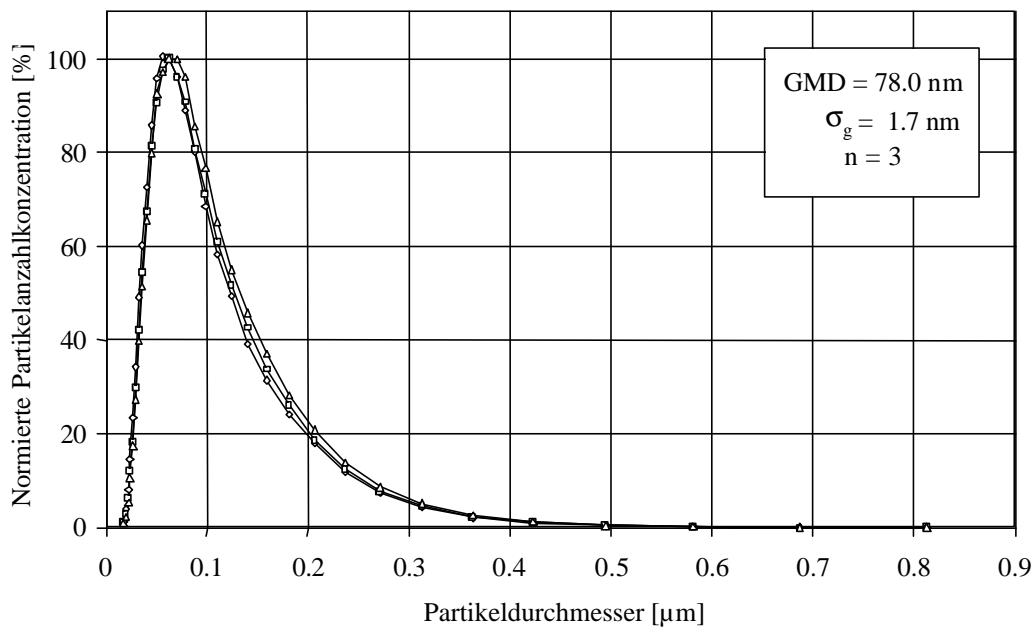


Abbildung 3-2: Größenverteilung des Funkengeneratorrußaerosols nach dem Agglomerationsgefäß ($n = 3$) für die Standardeinstellungen (1.5 Skalenteile bei einem Argonvordruck von 1.5 bar).

Die Größenverteilung der Rußpartikel wurde nach Verlassen des Agglomerationsgefäßes mit einem Differential Mobility Particle Sizer (DMPS) charakterisiert³⁰². Die Partikelgrößenverteilung an dieser Stelle kann der Abbildung 3-2 entnommen werden. Der mit log-normierter Normalverteilung berechnete geometrische mittlere Durchmesser betrug 78.0 nm und die geometrische Standardabweichung (σ_g) 1.7. Zum Meßprinzip, Durchführung und Auswertung von DMPS-Messungen sei auf weiterführende Literatur verwiesen³⁰³⁻³⁰⁶.

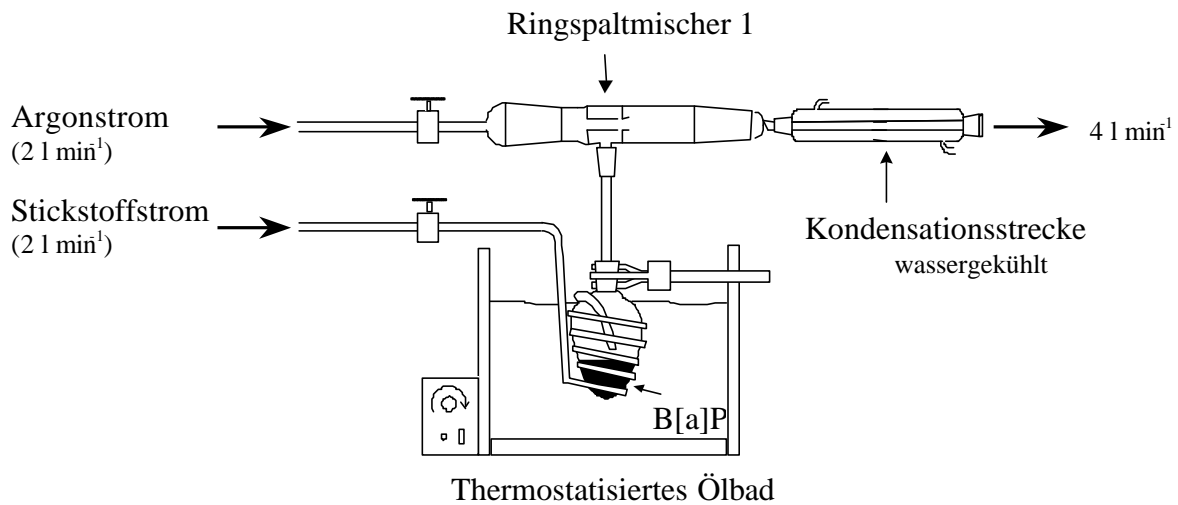


Abbildung 3-3: B[a]P-Belegungseinheit.

Der Aerosolfluß mit der gewünschten Partikelanzahlkonzentration wurde durch die Belegungseinheit geleitet, in der die Beschichtung der Rußpartikel mit Benzo[a]pyren durch die Kondensationstechnik nach Niessner³⁰⁷ erfolgte (Abbildung 3-3). Hierzu wird B[a]P in einem speziellen Spitzkolben im Ölbad erhitzt, wobei die Badtemperatur auf konstante Temperaturen zwischen 20°C und 100°C ($\pm 0.2^\circ\text{C}$) thermostatisiert war. Zusätzlich wird ein konstanter thermostatisierter Stickstoffstrom von 2.0 l min^{-1} ($\pm 0.2\text{ l min}^{-1}$) über die Oberfläche der Substanz geleitet. Der Stickstoff-B[a]P-Strom (2.0 l min^{-1}) wird in einem Ringspaltmischer mit dem unbelegten Aerosol des Argonstroms (2.0 l min^{-1}) vermischt. Durch den Ringspaltmischer wird eine schnelle und intensive Durchmischung der beiden Ströme ermöglicht, so daß eine gleichmäßige Oberflächenbelegung der Rußpartikel gewährleistet ist. In der nachfolgenden wassergekühlten Kondensationsstrecke ($6^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$) erfolgt die Kondensation von B[a]P auf den Partikeln (Abb. 3-3).

Durch Regulierung der Badtemperatur läßt sich die B[a]P-Schichtdicke zwischen einer Submonolage und mehreren Monolagen variieren. In Tabelle 3-3 sind die Ölbadtemperatur, die mittlere auf den Filtern abgeschiedene B[a]P-Menge (Dreifachbestimmung), die Oberflächenkonzentration $[\text{B[a]P}]_s$ (Moleküle pro Flächeneinheit) und Belegungsgrad (Monolagen) angegeben. Die Bestimmung der letzteren zwei Werte erfolgte in Anlehnung an der in der Diplomarbeit von C. Schauer durchgeführten Berechnung³⁰⁸. Allerdings wurden zur

Berechnung der Schichtdicke anstatt der dort verwendeten mittleren Oberfläche $S_p = 4.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^2$ in dieser Arbeit $S_p = 6.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2$ verwendet (siehe auch Abschnitt 4.3.3 und Ref. ³³⁸).

Zur Bestimmung der Abbaukinetik von B[a]P wurde allgemein eine Belegungstemperatur von 80°C gewählt (B[a]P-Oberflächenbelegungsgrad 0.2).

Tabelle 3-3: Abhängigkeit des B[a]P-Oberflächenbelegungsgrads von der Ölbadtemperatur.

Temperatur Ölbad [°C]	Mittlere B[a]P-Menge pro Rußpartikel [Moleküle]	[B[a]P] _s [10 ¹³ cm ⁻²]	Belegungsgrad [Monolagen]
53.4	627	0.01	0.01
60.1	1065	0.17	0.02
70.1	3139	0.50	0.05
80.1	8860	1.8	0.2
90.2	39445	6.3	0.6
100.3	127241	20	2

Nach der Belegungseinheit folgte ein weiteres Auslaßventil, um den Aerosolstrom (Ar-N₂-Gemisch; 1:1; v:v) in die Reaktionssysteme leiten zu können. Die Partikelanzahlkonzentration konnte durch einen eigens angebrachten Probenahmestutzen dort ebenfalls bestimmt werden. An dieser Stelle wurde in regelmäßigen Zeitabständen mit einem Kondensationskernzähler (CNC) die Konzentration überwacht. Dieser kommerziell erhältliche CNC (TSI 3020) benötigt einen Probenahmefluß von 0.30 l min^{-1} ($\pm 0.02 \text{ l min}^{-1}$) ^{309,310} und hat einen Meßbereich von bis zu $10^7 \text{ Partikel cm}^{-3}$, sowie Partikeldurchmesser von $0.01 \text{ }\mu\text{m}$ bis $0.9 \text{ }\mu\text{m}$ ³⁰⁶.

3.4.2 Probenahme und -aufarbeitung

Zur Bestimmung der Abbaukinetik von B[a]P auf Rußaerosolen durch Ozon wurden die Aerosole nach Reaktion und Entfernen des Restozons auf einem ausgeheizten Glasfaserfilter ($\varnothing 3.7 \text{ cm}$) abgeschieden. Die Filter befanden sich jeweils in einem Messingfilterhalter, durch den der Probenahmefluß mittels einer Membranpumpe gesaugt und einem Massenflußregler reguliert wurde.

In Vorversuchen zur Abbaukinetik wurden die Glasfaserfilter jeweils mit Partikel variierender Partikelanzahlkonzentration (10^4 - 10^6 cm^{-3}) und/oder unterschiedlicher Probenahmedauer (1 - 90 min) und/oder unterschiedlichem Probenahmefluß (1.7 - 3.4 l min^{-1}) aus dem Aerosolfluß abgeschieden. Zur endgültigen Bestimmung der Abbaukinetik betrug die Probenahme 5 min, mit einer Partikelanzahlkonzentration von 1.5×10^5 cm^{-3} und einem Probenahmefluß von 3.4 l min^{-1} . Die Proben wurden sofort nach der Probenahme bei 18°C mit 11.8 ng Triphenylen und 10 ng B[a]P-7,10-dion als interne Standards für B[a]P bzw. B[a]P-1,6-dion, B[a]P-3,6-dion und B[a]P-6,12-dion versetzt. Anschließend wurden die Filter in ein 4 ml fassendes braunes Probenglas übergeführt und mit 3 ml DCM-MeOH-Toluol ($1:1:1$, v/v/v) 15 Minuten im Ultraschallbad extrahiert. Nach dem Entfernen der Filter und dem Einengen auf 0.5 ml im Stickstoffstrom wurde das Extrakt über eine mit etwas Glaswolle gefüllte Pasteur-Pipette in ein Spitzvial übergeführt. Nach vollständigem Abdampfen des Lösungsmittels im Stickstoffstrom wurden die Proben in 0.2 ml MeOH aufgenommen.

3.4.3 Ozonerzeugung und Gasbefeuchtung

Das Spurengas Ozon wurde durch Photodissoziation von Sauerstoff mit Hilfe einer UV-Quecksilberdampfampe erzeugt³¹¹. Der Ozongenerator besteht aus einem 10 cm langen, polierten Aluminiumzylinder mit elliptischem Querschnitt. Zur optimalen Ozonausbeute wird eine Hg-Lampe L 937-02 mit dem Emissionsmaximum bei 185 nm in der einen Brennachse der elliptischen Bohrung plaziert, während O_2 durch ein UV-transparentes Glasrohr (Suprasil[®]-Rohr) in der anderen Brennachse geleitet wird. Die Bestrahlungsstärke und Ozonproduktion kann durch eine Blende mit zwei Spalten und durch die Änderung des O_2 -Flusses von 3 l min^{-1} bis 6 l min^{-1} (± 0.03 l min^{-1}) zwischen Werten von 4.1 ppm bis zu 0.1 ppm variiert werden. Zusätzliches Umwickeln der Blende mit Aluminiumfolie unter teilweiser Abdeckung der Spalte ermöglicht Konzentrationen < 100 ppb. Die Messung des Ozon-VMV (ppm bzw. ppb) bei den einzelnen Versuchen erfolgte mit einem kommerziellen O_3 -Analysator (41M, Fa. Ansyco; Reproduzierbarkeit: ± 1.5 ppb, Nachweisgrenze: 1 ppb) bei einem Probenahmefluß von 0.30 l min^{-1} (± 0.02 l min^{-1}).

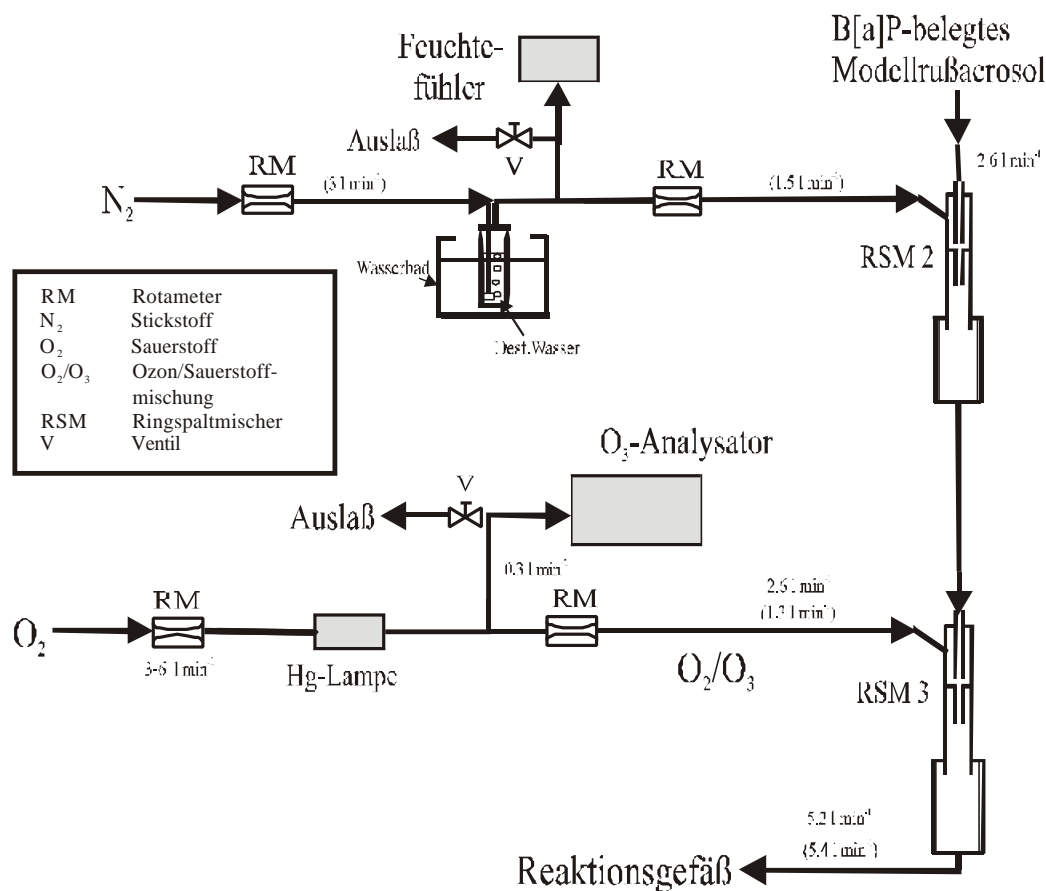


Abbildung 3-4: Experimenteller Aufbau der Ozonerzeugung und Luftbefeuchtung.

Um Reaktionen von Ozon mit B[a]P-beladenen Rußpartikeln in der Aerosolkammer (siehe Absatz 3.4.4.1) durchführen zu können, wurde nach Befüllung des Reaktors mit Partikeln Ozon zudosiert. Um Reaktionen im Strömungsreaktor (siehe Absatz 3.4.4.2) durchzuführen, wurde Ozon vor dem Eintreten in das Reaktionsgefäß in einem Ringspaltmischer mit den Rußpartikeln vermischt und anschließend in das System eingebracht (siehe Abbildung 3-4).

Atmosphärisch relevante Luftfeuchten wurden simuliert, indem vor Einleitung des Ozons Stickstoff mit einer relativen Feuchte (RH) von > 95 % über einen weiteren Ringspaltmischer mit dem Aerosolstrom vermischt wurde (siehe Abb. 3-4). Der Stickstoff wurde mit einem Fluß von 1.51 min^{-1} ($\pm 0.1 \text{ min}^{-1}$) durch eine Glasfritte in eine mit destilliertem Wasser gefüllte Waschflasche geleitet und die letztendlich im Strömungsrohr erhaltene Luftfeuchte betrug 25 %. Dieser Gasstrom war in einem Wasserbad auf eine Temperatur von 18°C ($\pm 0.2^\circ\text{C}$) thermostatisiert. Hierbei ist zu beachten, daß die Temperatur des Wasserbades unterhalb der

Raumtemperatur liegt, da sonst Wasserdampf im Schlauch kondensiert. Die Überprüfung der Luftfeuchte erfolgte mit einem kommerziellen kapazitiven Feuchtefühler.

Die in Abbildung 3-4 eingetragenen Gasflüsse sind die letztendlich benutzten Einstellungen zur Erstellung der Abbaukinetik von B[a]P auf Rußaerosolen im Strömungsrohr mit modifizierter Probenahme (siehe Absatz 3.4.4.3).

3.4.4 Reaktionsgefäße

3.4.4.1 Aerosolkammer

Zu Beginn der Kinetikstudie wurde eine Aerosolkammer eingesetzt, die speziell zur Durchführung von Koagulations- und Abbauxperimenten angefertigt wurde (Abbildung 3-5). Der Behälter aus chemisch inertem und oxidationsstabilem Borosilikat setzt sich aus einem zylindrischen Mittelteil und zwei aufgesetzten Halbschalen zusammen. Die innere Oberfläche S beträgt 5.23 m^2 , das Volumen V 0.910 m^3 und das daraus resultierende Verhältnis S/V 5.74 . Der Reaktor kann in einem Druckbereich von $-1.0 - +0.7 \text{ bar}$ und einer höchstzulässigen Temperatur von 150°C betrieben werden.

Mit Hilfe von Thermostaten wurde die obere Halbschale auf 15°C und die untere Halbschale auf 20°C temperiert. Dadurch war in dem Reaktor ein maximaler Temperaturgradient von 1.5°C zwischen oberer und unterer Halbschale erreichbar³¹². Die resultierende thermische Konvektion sorgt für eine rasche Durchmischung von Aerosolen und Spurengasen und verhindert stabile Schichtungen. Ein am Boden des Reaktors befindlicher Ventilator unterstützt die Durchmischung.

Zur Durchführung der Abbaustudie wurde der Reaktor so lange mit B[a]P-belegten Rußaerosolen (siehe Abschnitt 3.4.1) befüllt, bis eine Partikelanzahlkonzentration von $1 - 4 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ erreicht war. Anschließend wurde der Reaktor mit 4 l min^{-1} Ozon-Sauerstoff-Gemisch ($1 - 4 \text{ ppm}$), je nach benötigter Ozonkonzentration für etliche Minuten befüllt. Kontrolliert wurde die Durchmischung durch die Zeit, bis der Detektor das zugeführte Ozon detektieren konnte. Bei geringeren Ozonflüssen erfolgte die Durchmischung nur sehr langsam, was einen nicht reproduzierbaren Reaktionsverlauf zur Folge haben dürfte.

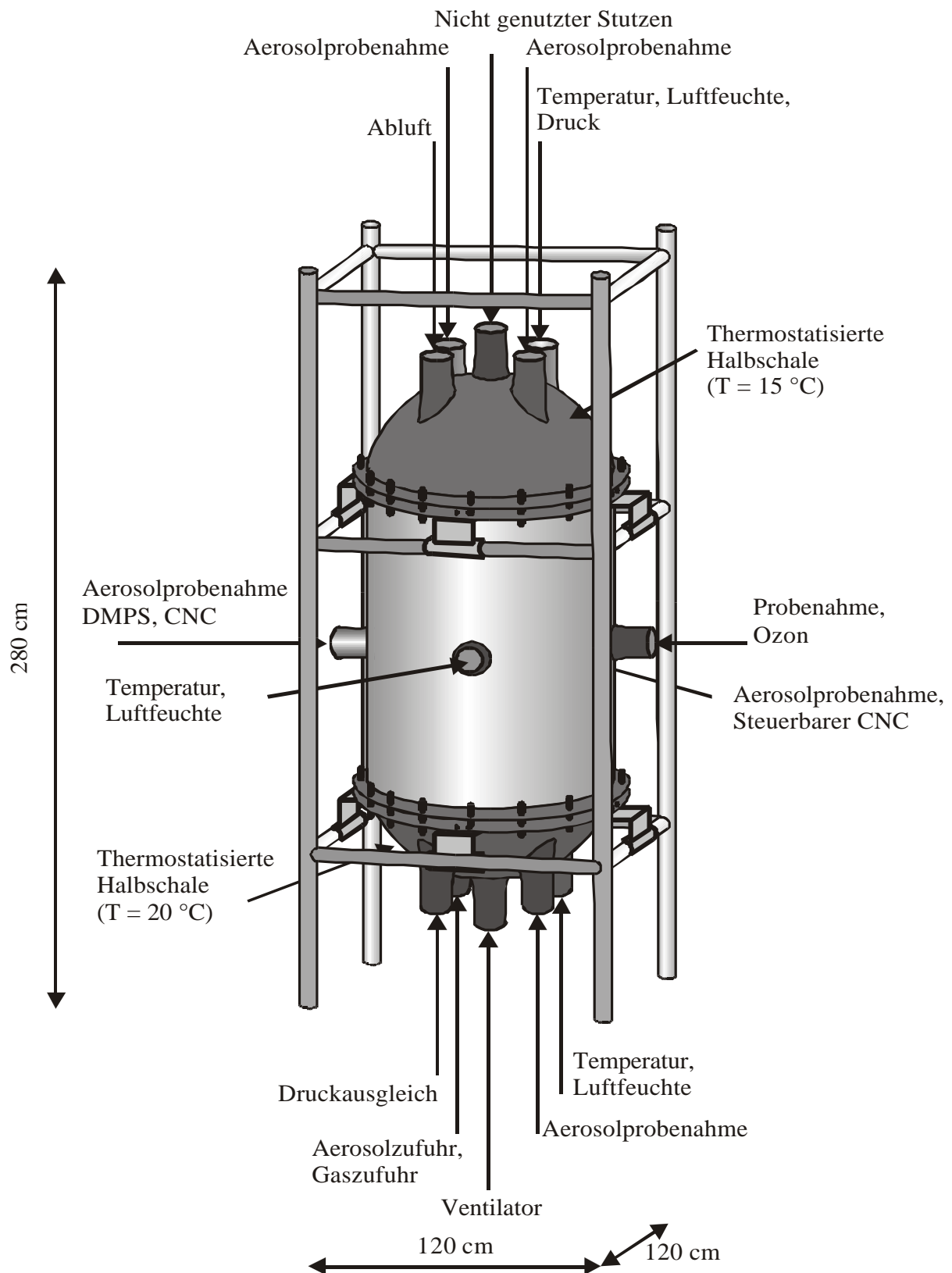


Abbildung 3-5: Schematischer Aufbau der Aerosolkammer.

So benötigte das Gas z.B. bei einem Befüllungsfluß von 21 min^{-1} mehrere Minuten bis es den Detektor erreichte. Die Befüllung mit Partikel erfolgte ausschließlich über Tygon[®]-Schläuche, die Ozonbegasung über Teflonverbindungen. Dasselbe gilt für die Verbindungsschläuche zu den jeweiligen Detektoren und der Probenahme. Die Probenahme, Ozonbestimmung und Partikelanzahlbestimmung erfolgte über Magnetventile in der mittleren Ebene des Reaktors (siehe Abb. 3-5). Die Steuerung der Magnetventile, der automatischen Ozon- und Partikelanzahlbestimmung, sowie die Datenerfassung erfolgte rechnergesteuert unter Verwendung des Programmes LABVIEW. Die Ozonkonzentration wurde mit einem kommerziellen O₃-Analysator bestimmt, die Partikelanzahl mit einem CNC gemessen und die Probenahme erfolgte durch Abpumpen des Gasgemisches und Abscheiden der Partikel auf Glasfaserfiltern nach vorherigem Entfernen des Restozons in einem Aktivkohle-Scrubber. Der Ausgleich des durch die Probenahme in der Reaktionskammer entstehenden Unterdrucks erfolgte durch Zuführung partikelfreier, trockener Umgebungsluft über einen gekoppelten Absolutfilter und Diffusionstrockner.

Zur Reinigung vor und nach Durchführung von Messungen wurde der Reaktionsraum mit Stickstoff gespült, wodurch nach Austausch des etwa dreifachen Gesamtvolumens die Partikelanzahlkonzentration auf ca. 20 cm^{-3} abgesenkt wurde.

3.4.4.2 *Strömungsrohr mit festen Probenahmestutzen*

Weiterführende Untersuchungen des Abbaus von B[a]P auf Rußaerosolen durch Ozon wurden in einem laminaren Strömungsrohr durchgeführt^{245,313}. Die Abbildung 3-6 zeigt den Aufbau des Strömungsrohres mit den technischen Daten. Der Strömungsreaktor besteht aus einem 125 cm langem zylindrischem Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 11.0 cm, auf dessen Enden zwei konkav zulaufende Glaskappen gesetzt sind. An dem Eingang des Rohres war der Ausgang des in Abbildung 3-4 gezeigten Ringspaltnischer 3 gekoppelt, aus dem die Gas-Aerosol-Mischung austritt. Zur Probenahme standen 3 Probenahmestutzen zur Verfügung, die am Ausgang über einen Tygon[®]-Schlauch mit einem mit Aktivkohle gefüllten Diffusionsabscheider verbunden waren. Zur Probenahme wurden die Partikel mit einer Membranpumpe aus dem Rohr durch den Diffusionsabscheider gesaugt und reguliert durch einen Massenflußregler auf ausgeheizten Glasfaserfilter in einem Messingfilterhalter

abgeschieden. Die Probenahmestutzen waren ein 90 cm, ein 60 cm und ein 25 cm langes Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 8 mm, die somit nach 100 cm, 130 cm, 175 cm Durchflußstrecke das Aerosol abzogen.

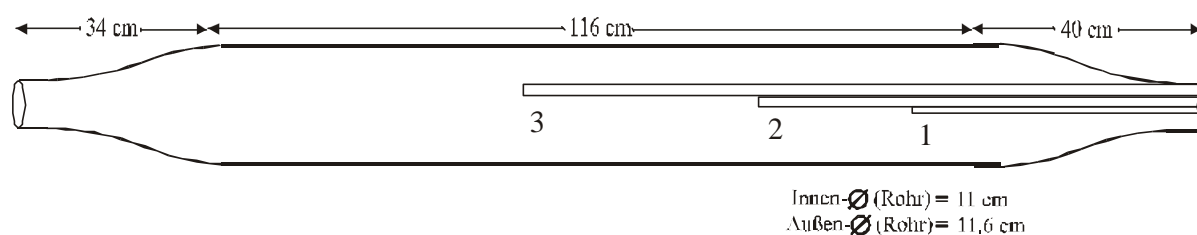


Abbildung 3-6: Schematischer Aufbau des Strömungsreaktors mit festen Probenahmestutzen.

Der Verbindungsschlauch aus Tygon[®] am Ende der Probenahmestutzen mußte als Kompromißlösung benutzt werden, da es keine Möglichkeit gibt Ozon und Aerosole gleichzeitig ohne Verluste zu sammeln. Da aber das Ozon im Anschluß im Aktivkohle-Scrubber zerstört wurde und die Partikelverluste gering gehalten werden sollten, wurde Tygon[®] verwendet. Zur Bestimmung der Ozonkonzentrationen nach dem Reaktionssystem wurden die Tygon[®]-Schläuche kurzzeitig entfernt und durch Teflon[®]-Schläuche ersetzt.

Um im Strömungsreaktor einen laminaren Fluß bei Atmosphärendruck gewährleisten zu können, war das Rohr am Ende offen. Damit sichergestellt war, daß keine Partikel durch Diffusion aus der Umgebungsluft eingetragen werden, wurde am offenen Ende des Strömungsrohres eine zusätzliche N₂-Spülung angebracht.

3.4.4.3 Strömungsrohr mit variablem Probenahmeschlitten

Zur Bestimmung variabler Reaktionszeiten eines konstant gehaltenen Aerosol-Ozon-Gemisches wurde die Probenahme des Strömungsrohres modifiziert. Die drei fixierten Probenahmestutzen wurden entfernt und durch einen verschiebbaren Probenahmeschlitten ersetzt. Dieser Probenahmeschlitten besteht aus drei Komponenten: dem Schlitten mit integriertem Magneten (Abbildung 3-7), einem Trichter und einem Außenmagneten.

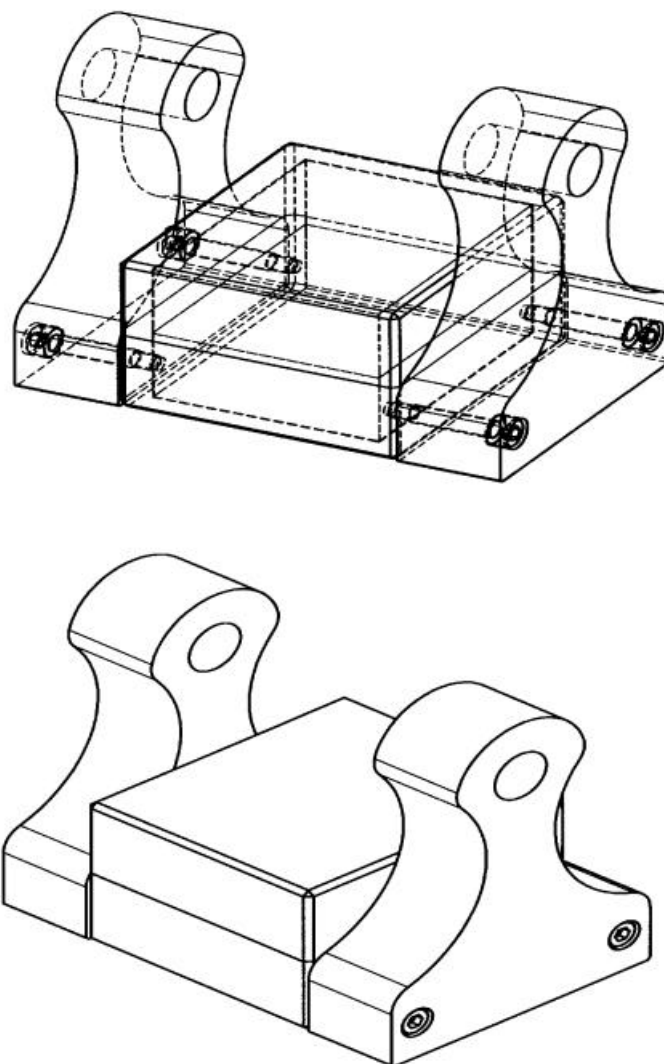


Abbildung 3-7: Gesamtansicht des Probenahmeschlittens.

Das Gerüst des Schlittens wurde komplett aus oxidationsstabilem Teflon[®] gefertigt und beinhaltet zwei in Teflon[®] eingebettete Eisenmagneten (Ausmaße 14 x 35 x 45 mm je Magnet). In die zwei Bohrungen am oberen Hals des Schlittens wurde ein 90 mm langes Auslaufrohr eines Glastrichters eingeführt, mit einem zwei Meter langen Tygon[®]-Schlauch verbunden und mit einer Schlauchklemme gesichert. Der Trichter hat einen Durchmesser von 105 mm, so daß der Abstand zwischen Trichterrand und Reaktorwand 2.5 mm beträgt (Abbildung 3-8 a). Somit wird die Laminarität bis zum Probenahmeschlitten aufrecht erhalten und zugleich das

Aerosol gleichmäßig abgezogen, als es mit den Probenahmestutzen des ursprünglichen Systems (Durchmesser 8 mm) möglich war. Bewegt wird der Schlitten entlang der zentralen Achse im Rohr durch einen Magneten, der an der Außenwand des Strömungsrohres entlang geführt wird. Mit einem am Strömungsrohr angebrachten Maßband (0 bis 100 cm) wurden definierte Stellungen des Probenahmestutzens festgelegt, die bestimmten Reaktionszeiten entsprechen (Abbildung 3-8 b)).

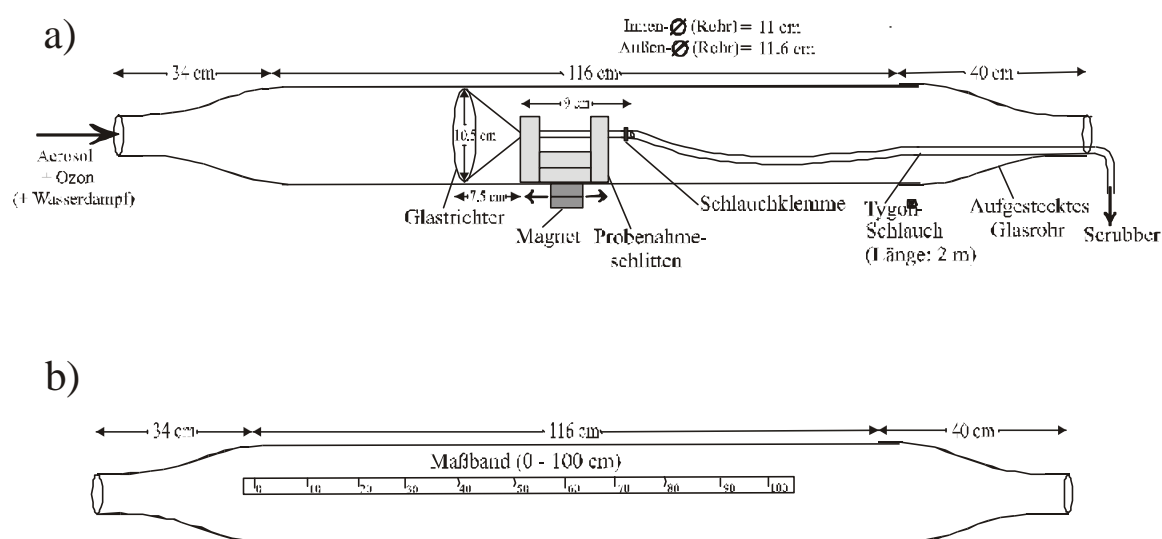


Abbildung 3-8: Aufbau und Abmessungen des Strömungsrohrs mit variablen Probenahmestutzen (a) und mit befestigtem Maßband (b).

Aufbauend auf dem Vorwissen durch die ursprüngliche Probenahme (siehe Absatz 3.4.4.2) wurden mit der modifizierten Version weiterführende Untersuchungen durchgeführt. Hierbei wurden vor allem die Gasströme und demzufolge die genauen Reaktionszeiten getestet. Abbaukinetiken mit verschiedensten Variationen wurden durchgeführt. Nach Abschluß der umfangreichen Vorarbeiten wurden im Rahmen einer Diplomarbeit verschiedene für das System spezifische Daten ermittelt und Abbauexperimente im Trockenen als auch im Feuchten durchgeführt³⁰⁸. Abbildung 3-9 zeigt den kompletten Aufbau des hierfür benutzten Reaktionssystems.

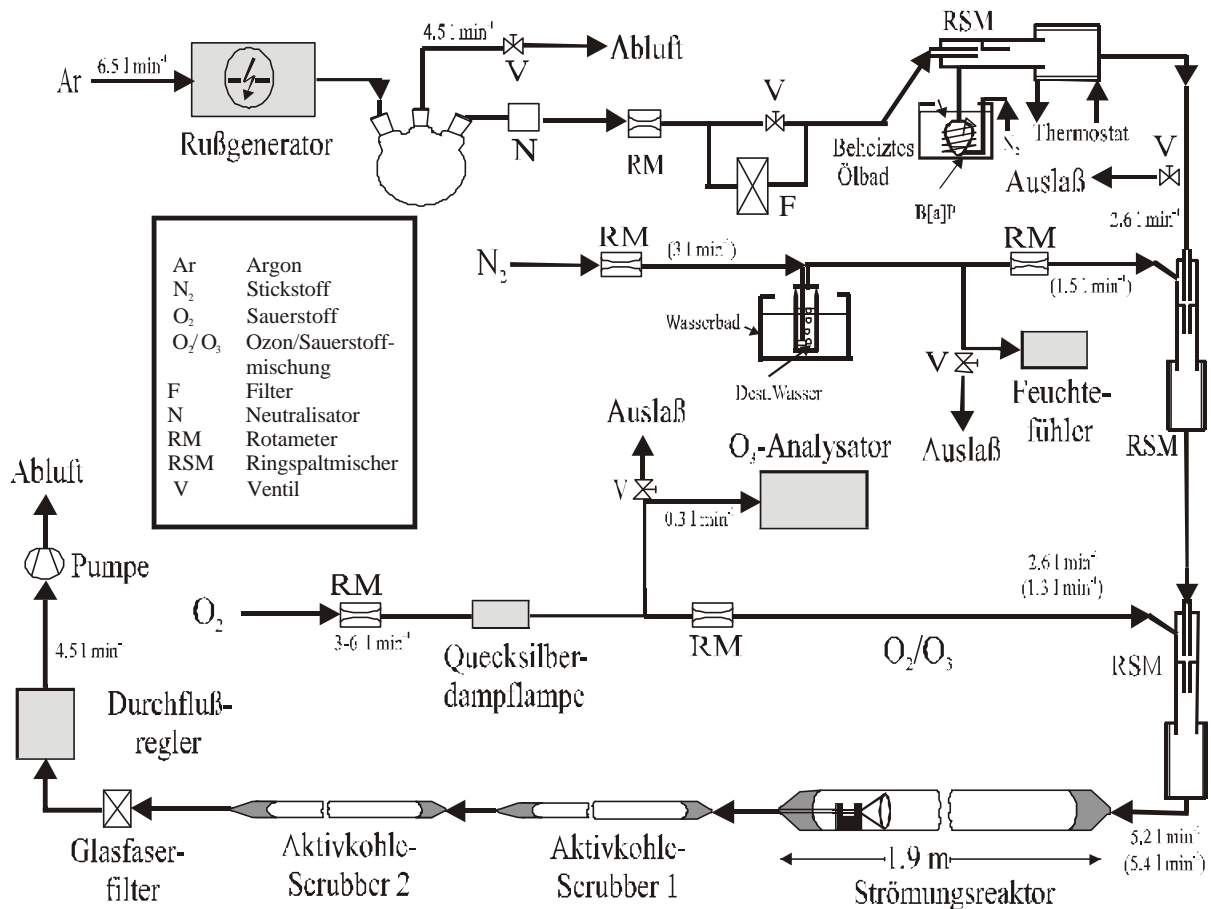


Abbildung 3-9: Gesamtaufbau des Reaktionssystems mit variablem Probenahmeschlitten.

In den Experimenten bei trockenen Bedingungen wurde das B[a]P-belegte Rußaerosol (Volumenfluß $2.6 \pm 0.3 \text{ l min}^{-1}$) vor dem Eintritt in das Strömungsrohr in einem Ringspaltmischer mit dem O₂/O₃-Fluß ($2.6 \pm 0.1 \text{ l min}^{-1}$) im Verhältnis 1:1 gemischt. Bei den Versuchen mit Befeuchtung wurde der Aerosolstrom vor der Einleitung von Ozon zusätzlich mit feuchtem Stickstoff vermischt (Volumenfluß $1.5 \text{ l min}^{-1} (\pm 0.2 \text{ l min}^{-1})$). Der O₂/O₃-Fluß wurde in diesem Fall auf $1.3 \text{ l min}^{-1} (\pm 0.1 \text{ l min}^{-1})$ eingestellt. Der Gesamtvolumenfluß des Reaktionsgemisches im Strömungsrohr betrug $5.2 \text{ l min}^{-1} (\pm 0.2 \text{ l min}^{-1})$ im trockenen System bzw. $5.4 \text{ l min}^{-1} (\pm 0.2 \text{ l min}^{-1})$ bei Befeuchtung.

Die Anzahlkonzentration der B[a]P-belegten Rußpartikel war in allen Meßreihen in einem Bereich von $2.3 - 3.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$, halbierte sich wie zu erwarten nach dem Ringspaltmischer 2 (trockenes System) bzw. Ringspaltmischer 3 (feuchtes System) aufgrund der Verdoppelung des

Gasflusses (siehe Abb. 3-9) und blieb im weiteren bis zum Ausgang des Strömungsreaktors konstant. In den anschließenden Diffusionsabscheidern war ein Verlust von 10 % (± 2 %) zu verzeichnen, womit eine Abscheidung von 45 % der ursprünglichen Anzahlkonzentration auf den Filtern erfolgte. Die Größenverteilung der Rußpartikel verhielt sich im trockenen und feuchten Reaktionssystem analog. So nahm der mittlere Durchmesser d_g vom Agglomerationsgefäß des Rußgenerators ($d_g = 78.0$ nm; $\sigma_g = 1.7$: siehe Abb. 3-2) bis zum Strömungsröhreinlaß um 13 nm ($\sigma_g = 1.7$) und bis zum Filterhalter um weitere 5 nm ($\sigma_g = 1.7$) zu. Die mittlere Gesamtkohlenstoffmasse pro Partikel betrug bei Vierfachbestimmung und einem Ozonmischungsverhältnis von 235 ppb im Durchschnittswert 1.6×10^{-16} g ($\pm 0.14 \times 10^{-16}$ g).

Zur Bestimmung der Abbaukinetik wurden Ozonmischungsverhältnisse im Bereich von 27 ppb bis 955 ppb eingesetzt. Im trockenen Reaktionssystem wurde das hinter dem Generator gemessene Ozonmischungsverhältnis nach Vermischung des Sauerstoffstroms (2.6 l min^{-1}) mit dem Aerosolstrom (2.6 l min^{-1}) annähernd halbiert. Im nachfolgenden Strömungsrohr herrschten zwischen Rohreingang und dem Probenahmestutzen die für die kinetischen Messungen wichtigen konstanten Verhältnisse. Bei der Reaktion unter erhöhter Luftfeuchtigkeit betrug das Ozonmischungsverhältnis nach dem Ringspaltmischer 3 (Abb. 3-9) knapp ein Viertel der am Ozongenerator eingestellten Konzentration, was wiederum durch die Verdünnung des Ozonstroms mit dem Aerosol- und Feuchtigkeitsstrom auf ein Viertel zu erwarten war. Im Strömungsrohr herrschten konstante Bedingungen analog zum trockenen System.

Zur Bestimmung der Abbaukinetik wurden Proben bei verschiedenen Positionen des Probenahmeschlittens genommen, wobei die Proben für eine Meßreihe, falls nicht anders erwähnt, der Reihe nach von 0 cm, 10 cm, 50 cm, 100 cm, 75 cm, 25 cm, 5 cm in Dreifachbestimmung je Position erfolgte (siehe Abb. 3-8). Vor und nach der Meßreihe wurden jeweils an Position 0 cm Proben genommen, bei der kein Ozon im System war (Hg-Lampe ausgeschaltet). Die Proben wurden 5 min bei einem Volumenfluß von 4.5 l min^{-1} (± 0.1 l min^{-1}) bei einer Partikelanzahlkonzentration von $2.3 - 3.4 \times 10^5$ cm^{-3} gezogen.

Die Reaktionszeiten der einzelnen Positionen können der Tabelle 3-4 entnommen werden.

In den Zeiten inkludiert sind die Korrekturen für die Verweildauer der Partikel in den Diffusionsabscheidern und der Schlauchverbindung zwischen den Meßstellen und dem eingesetzten CNC, sowie der effektiven Reaktionszeit in den Scrubbern und am Glasfaserfilter.

Tabelle 3-4: Reaktionszeiten für die Standardpositionen des Probenahmestutzens im Strömungsrohr.

Position des Probenahmestutzens [cm]	0	5	10	25	50	75	100
Reaktionszeit [s]	26	29	33	42	59	76	92

Der Ozonabbau, der schon im Tygon[®]-Schlauch nach dem Probenahmestutzen beginnt, beträgt dort etwa 26 - 43 % im trockenen, wie auch im feuchten System. Nach den zwei gekoppelten Aktivkohle-Scrubbern betrug der Ozonabbau im trockenen Reaktionssystem 80 - 100 %, sowie im feuchten Reaktionssystem lediglich 72 - 76 %.

Die absolute Feuchte im trockenen Reaktionssystem betrug durchwegs $< 0.1 \text{ g kg}^{-1}$ ($< 1 \text{ \% RH}$), die im feuchten Reaktionssystem nach Verdünnung auf ein Viertel $2.7 - 4.2 \text{ g kg}^{-1}$ ($17.4 - 27.7 \text{ \% RH}$) (Ringspaltmischer 3; Abb. 3-9), je nach Temperatur des Reaktionssystems. Im Strömungsrohr waren konstante Verhältnisse zu beobachten. Es folgte eine Abnahme der Feuchte durch Adsorption von Wasser um ca. 15 % in den beiden Scrubbern. Zu erwähnen ist die Zunahme der relativen Feuchte um 0.6 g kg^{-1} (4 \% RH) am Glasfaserfilter in beiden Reaktionssystemen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Analytische Methodenentwicklung für partiell oxidierte Aromaten

4.1.1 Chromatographische Trennung

Der zunächst entwickelte 50:50-Lösungsmittelgradient (Anfangszusammensetzung MeOH:H₂O 50:50; v:v) für die phenylmodifizierte Kieselgelsäule wurde ursprünglich zur Trennung von Abbauprodukten von B[a]P optimiert^{160,161}, insbesondere für partiell oxidierte Vier- und Fünfringaromaten. Dabei wurden die untersuchten B[a]P-Derivate in einem Zeitfenster von 9.6 min für B[a]P-tetrol bis zu 25.2 min für B[a]P-6,12-dione eluiert (siehe Tabelle 4-1). Die Reihenfolge der Hydroxy-B[a]P-Derivate erfolgte hierbei wie für eine Umkehrphasen-Chromatographie zu erwarten: Das B[a]P-Derivat mit vier OH-Gruppen wurde kaum retardiert und bei 9.6 min eluiert, das B[a]P-dihydroxy-epoxid mit drei Sauerstoffatomen bei 11.2 min, das B[a]P-dihydro-diol um die 14 min und das OH-B[a]P mit einem Sauerstoff bei ca. 19 min. Die fünf B[a]P-dione schließlich wurden in einem Zeitfenster von 22 und 25 min eluiert.

Diese Elutionsreihe demonstriert die abnehmende Retention mit zunehmender Anzahl und Polarität der funktionellen Gruppen, in der Reihenfolge:



Weiterführende Vorversuche mit kleineren Ringsystemen zeigten, daß diese ebenfalls der oben erwähnten Elutionsreihenfolge folgten und je nach Anzahl und Art der funktionellen Gruppen eluiert werden. Allerdings konnten Substanzen mit Säuregruppen und Phenolderivate durch den 50:50-Gradienten aufgrund zu geringer Polarität des Lösungsmittelgemisches kaum retardiert werden und wurden deshalb mit dem Frontpeak eluiert (siehe auch Tab. 4-4 in Abschnitt 4.1.2). Daher wurde das MeOH/H₂O-Laufmittelgemisch mit höherem Wasseranteil initialisiert und für 10 min bei 70 Vol-% Wasser gehalten. Der weitere Verlauf dieses modifizierten Trenngradienten, der in weiterer Folge als 30:70-Gradient bezeichnet wird, verlief ähnlich dem zuvor entwickelten.

Tabelle 4-1: Retentionszeiten des 50:50-Trenngradienten, Molekülmassen, chromatographische, massenspektrometrische (positiver Detektionsmodus; m/z 100 - 450) und UV-spektrometrische Daten (220 – 500 nm) für die verfügbaren Referenzsubstanzen zur Identifizierung von B[a]P-Abbauprodukten.

Substanz	Retentionszeit [min]	Molekülmasse [Da]	MS-Signale im positiven Detektionsmodus [m/z], (Intensität [%])	UV-Absorptions-Signale [nm], (Intensität [%])
B[a]P-tetrol	9.6	320	299 (10), 283 (50), 271 (20), 259 (100), 257 (60), 255 (45)	248 (90), 267(45), 280 (90), 338 (70), 348 (100)
Dihydro-dihydroxy-epoxid-B[a]P	11.2	302	303 (10), 299 (60), 285 (80), 259 (100), 257 (80), 255 (30), 243 (20)	249 (100), 270 (35), 280 (55), 330 (40), 345 (55)
cis-4,5-Dihydro-dihydroxy-B[a]P	13.7	286	285 (5), 283 (30), 269 (100), 255(10), 241 (10)	266 (90), 274 (100), 299 (15), 312 (15), 326 (15)
cis-7,8-Dihydro-dihydroxy-B[a]P	14.3	286	285 (5), 283 (15), 269 (100), 255(10)	258 (100), 285 (45), 295 (55), 351 (80), 367 (100)
Benanthron	18.7	230	231 (100)	255 (100), 262 (100)
8-Hydroxy-B[a]P	19.0	268	269 (100)	280 (100), 370 (40), 385 (40)
3-Hydroxy-B[a]P	19.2	268	269 (100)	232 (70), 261 (100), 296 (70), 308 (75), 380 (60)
4-Hydroxy-B[a]P	19.4	268	269 (100)	270 (100), 291 (50), 301 (50), 376 (30)
B[a]P-4,5-dion	22.1	282	283 (100), 255 (15)	274 (100), 336 (20)
B[def]C-lacton	23.5	270	271 (100), 228 (10), 227 (50), 226 (10)	226 (50), 268 (100), 353 (20), 393 (15)
B[a]P-7,10-dion	23.6	282	283 (100), 255 (20)	245 (100), 268 (65), 278 (65), 343 (75)
B[a]P-1,6-dion	23.7	282	283 (100), 255 (5)	222 (100), 253 (60), 442 (40), 446 (40)
B[a]P-3,6-dion	24.0	282	283 (100), 255 (5)	247 (100), 291 (35), 345 (35), 486 (45)
B[a]P-6,12-dion	25.2	282	283 (100), 255 (5)	228 (100), 291 (75), 301 (65), 357 (30), 370 (35)

Mit diesem 30:70-Gradienten wurde es möglich mono- und polyzyklische Kohlenwasserstoffe bis zu einer Größe von fünf aromatischen Ringe, sowie deren oxidierte Derivate mit verschiedenen funktionellen Gruppen (z.B. Carboxyl-, Carbonyl- und Hydroxylgruppen) in einem chromatographischen Lauf zu trennen.

Tabelle 4-2: Molekülmasse, Retentionszeit und Ringstruktur von Benzol, 14 EPA-PAH⁹ und 1-Methylpyren.

PAH	Retentionszeit [min]	Molekülmasse [Da]	Ring Analytik: Zahl der aromatischen Ringe / Typ
Benzol	7.3	78	1, monocyclic
Naphthalin	23.4	128	2, acene
Acenaphthylen	26.5	152	3, peri
Acenaphthen	28.4	154	3, peri
Fluoren	28.7	166	3, acene
Phenanthren	30.7	178	3, kinked cata
Anthracen	31.2	178	3, acene
Fluoranthen	31.7	202	4, peri
Pyren	33.4	202	4, strictly peri
1-Methylpyren	35.3	216	4, strictly peri
Benz[a]anthracen	35.9	228	4, kinked cata
Chrysen	36.1	228	4, kinked cata
Benzo[b]fluoranthen	37.9	252	5, cata, peri
Benzo[k]fluoranthen	38.2	252	5, cata, peri
Benzo[a]pyren	38.6	252	5, peri
Dibenz[a,h]anthracen	40.5	278	5, kinked cata

Zur Charakterisierung der Retentionszeiten und des Elutionsverhaltens verschiedenartiger Substanzen, und um eine Referenzdatenbank für Realproben zu erstellen, wurden insgesamt 16 aromatische Kohlenwasserstoffe sowie 73 Derivate mit verschiedenen funktionellen Gruppen (Hydroxyle, Carbonyle, Carboxyle, Lactone, Ester, etc.) verwendet. In Tabelle 4-2 sind Benzol, 14 PAH aus der EPA-Liste⁹ und 1-Methylpyren nach ihren Retentionszeiten aufgelistet.

Ebenso aufgeführt sind die Molekülmasse, die aromatische Ringzahl und die Anordnung der kondensierten Ringe. Die Retentionszeiten der aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden mittels Fluoreszenz und UV-Detektion ermittelt.

Die Retentionszeiten der untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffe nahm stetig mit der Molekülmasse von 7.3 min für Benzol bis 40.5 min für Dibenzo[a,h]anthracen zu. Damit verhielt sich die Retentionsreihenfolge der einzelnen PAH, wie bei den häufig verwendeten Trennmethode mit C₁₈-modifizierten Materialien kommerzieller PAH-Säulenhersteller und Acetonitril-Wasser-Gradienten⁶⁶, etc.. Mit dem hier angewandten Gradienten konnte ein Großteil der PAH basisliniengetrennt detektiert werden. Durch Optimierung des Gradienten sollte es möglich sein, alle PAH basisliniengetrennt zu detektieren. In dieser Arbeit stand jedoch die Trennung von Oxy-PAH im Vordergrund. Erwähnenswert ist jedenfalls der geringere Verbrauch und die geringeren Kosten der eingesetzten organischen Lösungsmittel im Vergleich zu der üblicherweise am Institut verwendeten Trennmethode (24 ml Methanol pro Lauf anstatt 33 ml Acetonitril; ca. 80 % Kostenersparnis).

Die Retentionszeiten, Massenspektren im negativen APCI-Detektionsmodus, Molekülmassen und Hersteller der 73 mono- und polyzyklischen Aromaten mit verschiedenen funktionellen Gruppen sind in Tabelle 4-3 angegeben. Wie zu erkennen, wurden die negativen Ionen der Fragmentorspannungen von 120 V und 160 V (kursiv) und die jeweils intensivsten Ionen fett aufgelistet. Der negative Detektionsmodus wurde angegeben, da dieser, wie in Abschnitt 4.1.2 diskutiert, die geeignete Meßbedingung für eine sensitive Bestimmung darstellt und Fragmentierungsmuster aller Substanzklassen ermöglicht. Ebenso sind die zur Detektion verwendbaren Massenspuren aufgelistet. Die mit einem Stern markierten Substanzen werden hierfür speziell in Abschnitt 4.1.2 behandelt und deren Fragmentierungen sowie Abbaumuster erläutert. Die mit zwei Sternen markierten Benzoesäure- und Phthalsäureester zeigten lediglich Ionen im positiven Detektionsmodus und wurden deshalb mit positiven Ionenmassen aufgelistet.

Tabelle 4-3: 73 untersuchte Oxy-PAH mit Retentionszeit des 30:70-Trenngradienten, Molekülmasse und MS-Signale im negativen Detektionsmodus (intensivste MS-Signale sind fett, MS-Signale bei $FV \approx 160 \text{ V}$ sind kursiv gedruckt). Die Hersteller sind der Fußnote zu entnehmen.

Funktionelle Gruppe, Substanzname , Hersteller	Retentions- zeit [min]	Molekül- masse [Da]	MS-Signale im negativen Detektionsmodus [m/z]
<i>Säuren</i>			
Benzoessäure [*] , b	3.1	122	121,93,77,65
3-Methyl-benzoessäure [*] , c	4.8	136	135,108,107,91
Phenyllessigsäure [*] , c	3.4	136	135,121,93,91,77,65
3-(p-Tolyl)-Propionsäure, d	7.8	164	163
1-Naphthoesäure, a	4.2	172	171,143,127,115
2-Naphthoesäure [*] , a	8.5	172	171,143,127,115
1-Pyrensäure, e	18.3	246	245,217,201
<i>Lactone</i>			
Coumarin [*] , a	13.1	146	145,119,117
4-Oxa-benzo[d,e,f]chrysen-5-on [*] , a	35.7	270	285,271,269,259,243
<i>Hydroxide</i>			
Phenol [*] , b	5.0	94	93,65
2-Methylphenol, d	6.4	108	107
3-Methylphenol, d	6.4	108	107
4-Methylphenol, d	6.5	108	107
2,4-Dimethylphenol, b	10.3	122	121
2,6-Dimethylphenol, b	10.2	122	121
2,3,5-Trimethylphenol, e	15.2	136	149, 135 ,121
2,3,6-Trimethylphenol, e	14.2	136	149, 135 ,121
2,4,6-Trimethylphenol, d	15.0	136	149, 135 ,121
1-Naphthol [*] , b	16.4	144	143,115
2-Naphthol, b	16.0	144	143,115

<i>Funktionelle Gruppe, Substanzname , Hersteller</i>	Retentions- zeit [min]	Molekül- masse [Da]	MS-Signale im negativen Detektionsmodus [m/z]
1-Hydroxyphenanthren, a	24.1	194	193,165
2-Hydroxyphenanthren, a	23.6	194	193,165
3-Hydroxyphenanthren, a	23.5	194	193,165
4-Hydroxyphenanthren [*] , a	24.2	194	193,165
9-Hydroxyphenanthren, a	23.9	194	193,165
1-Hydroxypyren [*] , a	26.7	218	217
3-Hydroxy-benzo[a]pyren, f	31.6	268	267
4-Hydroxy-benzo[a]pyren, f	34.7	268	267
8-Hydroxy-benzo[a]pyren [*] , f	33.2	268	267
<i>Dihydroxide</i>			
Hydrochinon [*] , d	2.9	110	108,95
1,5-Dihydroxy-naphthalin [*] , b	7.4	160	159,158,115
2,3-Dihydroxy-naphthalin, g	11.5	160	159,131,130
2,7-Dihydroxy-naphthalin, b	7.9	160	159,131,130
trans-9,10-Dihydro-dihydroxy- phenanthren [*] , a	14.2	212	211,209, 208,193,165
cis-4,5-Dihydro-dihydroxy- benzo[a]pyren [*] , f	26.2	286	285,283,282,267,254
cis-7,8-Dihydro-dihydroxy- benzo[a]pyren, f	26.5	286	285,283, 267,254
<i>Ketone</i>			
Tetralon [*] , a	17.9	146	145, 143,115
Benzanthron [*] , a	30.9	230	245,230,217
Benzo[a]fluorenon [*] , a	31.7	230	245,230,217
9,10-Dihydro-benzo[a]pyrene-7- one [*] , d	35.6	270	269,267

<i>Funktionelle Gruppe, Substanzname , Hersteller</i>	Retentions- zeit [min]	Molekül- masse [Da]	MS-Signale im negativen Detektionsmodus [m/z]
<i>Diketone</i>			
p-Chinon [*] , d	3.8	108	108
1,4-Naphthochinon [*] , a	16.1	158	173, 158 , 145 ,117,101
1,4-Anthrachinon [*] , a	25.6	208	223, 208
Anthrachinon, c	26.7	208	223, 208
Benzo[a]anthracen-7,12-dion [*] , a	34.3	258	273, 258
4-Methyl-benzo[a]anthracen-7,12-dion, a	36.2	272	272 ,271
Benzo[a]pyren-1,6-dion, f	34.9	282	283, 282
Benzo[a]pyren-3,6-dion, f	35.2	282	283, 282
Benzo[a]pyren-4,5-dion [*] , f	34.6	282	283, 282
Benzo[a]pyren-6,12-dion, f	36.3	282	283, 282
Benzo[a]pyren-7,10-dion, f	36.1	282	283, 282
<i>Gemischte funktionelle Gruppen</i>			
Salicylsäure [*] , e	2.4	138	137 ,93,65
Ferulasäure, e	2.1	194	193 ,178,134, 133
Benzaldehyd, d	7.5	106	n.d.
Vanillin, c	6.9	152	151, 136 ,108
2-Hydroxybenzaldehyd, d	9.1	122	121
3-Hydroxybenzaldehyd, d	6.1	122	121
4-Hydroxybenzaldehyd, d	5.3	122	121
3,4-Dimethoxy-benzaldehyd, c	15.2	166	151 ,136,108
Benzoessäuremethylester, e	15.7	136	n.d.
Benzoessäureethylester, e	19.4	150	n.d.
4-Hydroxy-benzoessäureethylester, e	15.2	166	165 ,137,93
Phthalsäure-diethylester, d	21.3	222	n.d./ pos.163, 149 ,135,121
Phthalsäure-di-i-butylester, d	30.7	278	n.d./ pos.163, 149 ,135,121

<i>Funktionelle Gruppe, Substanzname , Hersteller</i>	Retentions- zeit [min]	Molekül- masse [Da]	MS-Signale im negativen Detektionsmodus [m/z]
Phthalsäure-di-n-butylester, d	40.8	278	n.d./ pos.167, 149 ,135,121
5-Hydroxy-naphthochinon [*] , h	17.7	174	189, 174 ,173,161, 145,117
2-Anthrachinonsäure [*] , a	4.4	252	251 ,223,207, 179
1-Hydroxy-anthrachinon [*] , a	29.3	224	224 ,223, 195
2-Hydroxy-anthrachinon, a	23.8	224	223 ,195
1,2-Dihydroxy-anthrachinon, a	20.3	240	239 ,211,210
1,5-Dihydroxy-anthrachinon, c	32.2	240	240 ,239,211
1,8-Dihydroxy-anthrachinon, c	30.1	240	240 ,239,211
Dihydro-dihydroxy-epoxid- benzo[a]pyrene, f	20.9	302	301, 283,282 ,269

a: Institut für PAH-Forschung (Greifenberg), b: Merck (Darmstadt), c: Merck-Schuchardt (Hohenbrunn b. München), d: Sigma-Aldrich (Deisenhofen), e: Fluka (Buchs, Schweiz), f: Midwest Research Institute (Kansas City, USA), g: Bayer (Leverkusen), h: Roth (Karlsruhe).

In Abbildung 4-1 sind die Molekülmassen sämtlicher Referenzsubstanzen in Abhängigkeit von der Retentionszeit aufgetragen, mit Ausnahme der Verbindungen mit gemischten funktionellen Gruppen und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung. Der verwendete 30:70-Gradient ist zusätzlich als gestrichelte Linie in Abhängigkeit des MeOH-Gehaltes über die Zeit aufgetragen. Zur besseren Übersicht wurde eine polynomische Trendlinie zweiter Ordnung für die drei Substanzklassen Kohlenwasserstoffe, Hydroxide und Dihydroxide eingeführt.

Die Retentionszeiten der Hydroxide zeigten wie die oben behandelten Kohlenwasserstoffe (Tab. 4-2) einen stetigen Anstieg der Retentionszeit mit Zunahme der Molekülmasse von 5.0 min für Phenol bis zu 34.7 min für 4-Hydroxy-Benzo[a]pyren, wobei einige isomere Strukturen basisliniengetrennt werden konnten. Relativ zu den Hydroxiden hatten die Ketone mit gleichem Kohlenstoffgerüst und Molekülmasse zwischen ein und drei Minuten längere Retentionszeiten, während Diketone für Substanzen im niedrigen Massenbereich kürzere Retentionszeiten aufwiesen und gleiche bzw. etwas längere Retentionszeiten bei Substanzen im höheren Massenbereich.

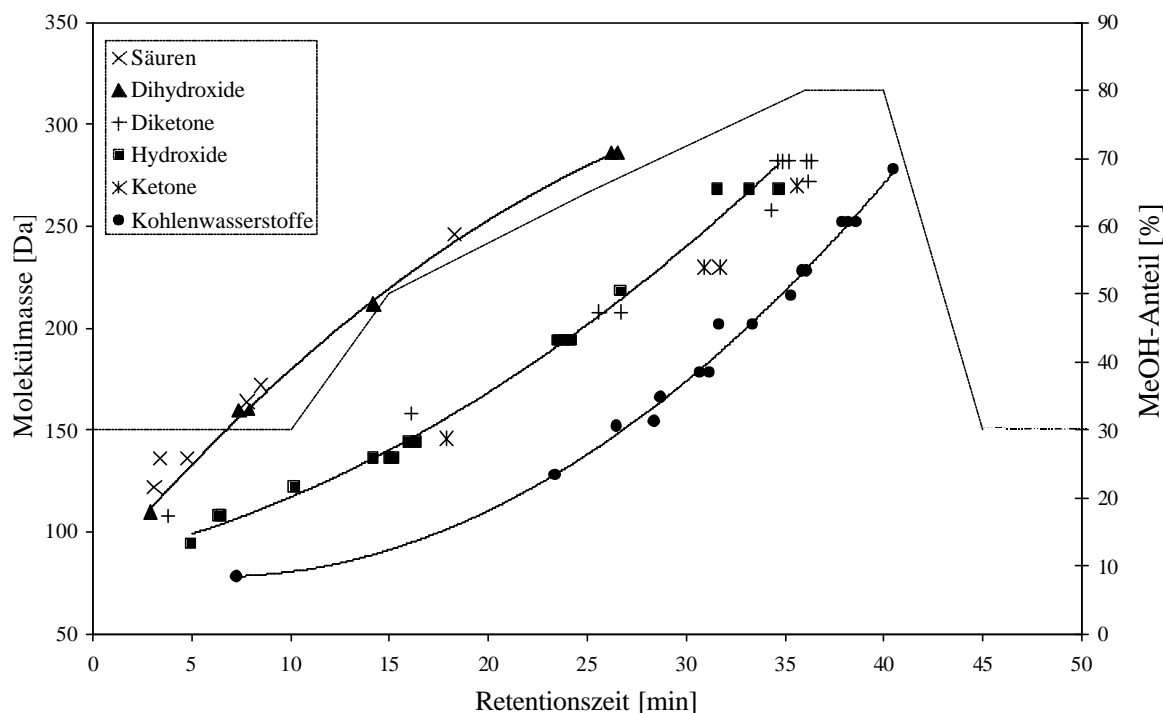


Abbildung 4-1: Abhängigkeit der RZ von Molekülmasse und Polarität der funktionellen Gruppen für alle untersuchten aromatischen Verbindungen, mit Ausnahme der Verbindungen mit gemischten funktionellen Gruppen und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung. Als Leitlinien wurde eine polynomische Trendlinie zweiter Ordnung für die Kohlenwasserstoffe, Hydroxide und Dihydroxide eingefügt. Der verwendete Lösungsmittel-Gradient ist als Linie in Abhängigkeit des MeOH-Gehaltes über die Zeit aufgetragen.

Im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen und den Hydroxiden hat die Zunahme der Retentionszeiten mit der Molekülmasse der Dihydroxide einen negativen Kurvenverlauf von 2.9 min für Hydrochinon zu 26.5 min für 7,8-Dihydro-Dihydroxy-Benzo[a]pyren.

Die Säuren folgten dem Trend der Dihydroxide. Wie eingangs erwähnt, war die Trennung der Säuren und vieler Phenolderivate mit dem anfänglich verwendeten 50:50-Gradienten nicht möglich.

Die Elutionsreihenfolge für PAH und deren oxidierten Derivaten kann für den 30:70-Gradienten also folgendermaßen zusammengefaßt werden (Reihenfolge mit zunehmender RZ):



Damit nimmt für ein gegebenes aromatisches Kohlenwasserstoffgerüst die Retentionszeit systematisch mit zunehmender Anzahl und Polarität der funktionellen Gruppen ab.

Ausnahmen dieses gleichbleibenden Musters wurden im Fall von Molekülen mit intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet. In Abbildung 4-2 ist die reguläre Abnahme der Retentionszeit von Naphthalin (RZ: 23.6 min) über das 1- und 2-Naphthol (RZ: 16.4 min und 16.0 min) zu 1,5- und 2,7-Dihydroxy-Naphthalin (RZ: 7.4 min und 7.9 min) durch die Gerade Nr. 1 verdeutlicht. Die Gerade Nr. 2 zeigte die gleiche Regelmäßigkeit für Phenanthren (RZ: 30.7 min), fünf isomere Hydroxyphenanthrene (RZ: 23.5-24.2 min), sowie 9,10-Dihydro-Dihydroxyphenanthren (RZ: 14.2 min).

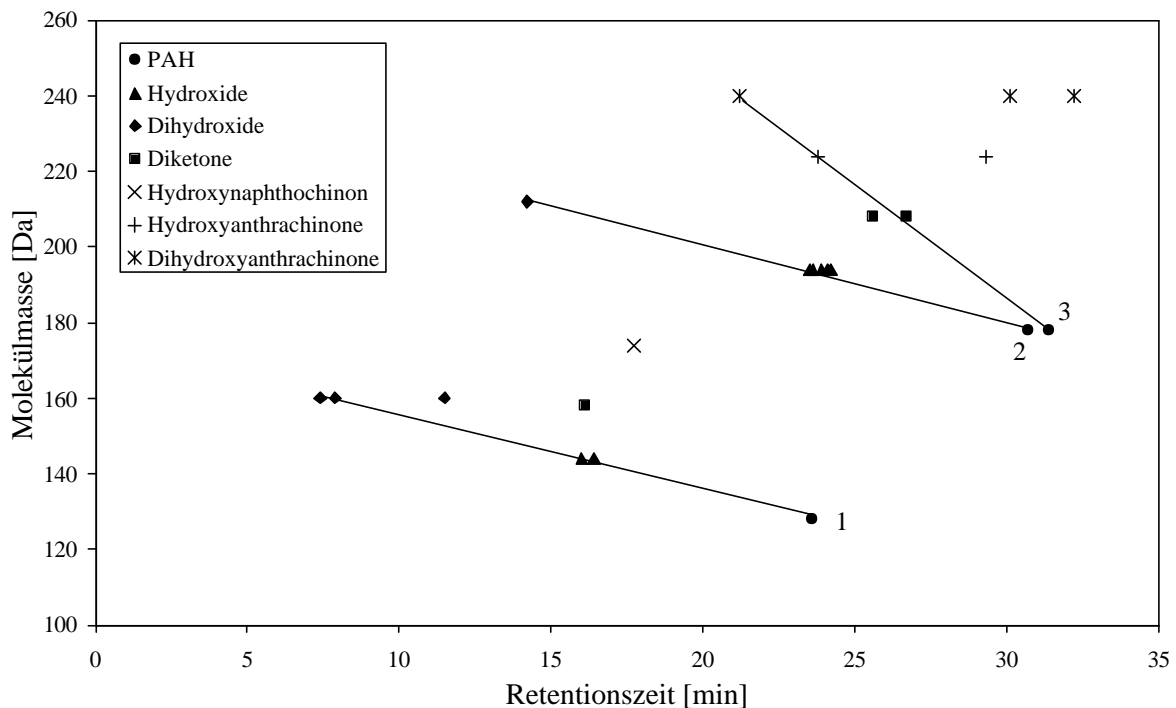


Abbildung 4-2: Einfluß der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen auf die Retentionszeit von Naphthalin- (1), Phenanthren- (2) und Anthracen- (3) Derivaten mit Hydroxy- und Carbonyl-Gruppen. Lineare Trendlinien verdeutlichen die reguläre Abnahme der Retentionszeit mit zunehmender Zahl und Polarität der funktionellen Gruppen.

Verglichen mit 1,5- und 2,7-Dihydroxy-Naphthalin, zeigte das isomere 2,3-Dihydroxy-Naphthalin eine ~ 50 % höhere Retentionszeit (RZ: 11.5 min), was einer Reduktion der effektiven Polarität des Analyten durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung der

benachbarten OH-Gruppen zugeschrieben werden kann. Die Tatsache, daß sich die C-O-Bindungen auf einer Ebene befinden, lässt die Bildung eines fünfgliedrigen Ringes durch Wasserstoffbrückenbindung zu.

Diese kann sich bei dem trans-9,10-Dihydro-dihydroxy-phenanthren nicht ausbilden, da die OH-Gruppen nicht phenolisch sind und in trans-Stellung zueinander stehen.

5-Hydroxy-1,4-naphthochinon zeigte im Vergleich zu 1,4-Naphthochinon ebenfalls keine Verkürzung der Retentionszeit durch die zusätzliche Hydroxid-Gruppe, sondern sogar eine signifikante Zunahme auf 17.7 min. Wiederum kann dies mit einer effektiven Polaritätsreduktion durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung und einem daraus resultierenden sechsgliedrigen Ring zwischen der OH-Gruppe und der in Nachbarposition befindlichen CO-Gruppe beschrieben werden.

Die Gerade Nr. 3 zeigt die erwartete Retentionszeitabnahme von Anthracen zu Anthrachinonderivaten mit zunehmender Anzahl polarer funktioneller Gruppen: Anthracen (RZ: 31.4 min), 1,4- und 9,10-Anthrachinon (RZ: 25.6 min und 26.7 min), 2-Hydroxy-9,10-Anthrachinon (RZ: 23.8 min) und 1,2-Dihydroxy-9,10-Anthrachinon (RZ: 20.3 min). Wie zu erwarten, führte eine zusätzliche isolierte OH-Gruppe zu einer Reduktion der Retentionszeit, wobei eine OH-Gruppe in Nachbarposition zu einer CO-Gruppe (1-Hydroxy-9,10-Anthrachinon, RZ: 29.3 min) eine Retentionszeitzunahme zur Folge hatte. Dies ist wiederum, wie vorher schon für 5-Hydroxy-naphthochinon erläutert, durch eine Wasserstoffbrückenbindung erklärbar. Des weiteren resultierte die Addition einer zweiten OH-Gruppe in benachbarter Position zu einer CO-Gruppe in einer weiter zunehmenden Retentionszeit dieses Moleküls. 1,5-Dihydroxy-Anthrachinon (RZ: 32.2 min) und 1,8-Dihydroxy-Anthrachinon (RZ: 30.1 min) wurden kurz vor bzw. kurz nach dem PAH Anthracen eluiert. Zu erwähnen ist hierbei die hohe Symmetrie des Retentionszeitverhalten pro an das 9,12-Anthrachinon addierter OH-Gruppen: Um - 3 min für jede isolierte OH-Gruppe, und + 3 min für jede OH-Gruppe in Nachbarposition zu einer CO-Gruppe. Im Fall der zwei OH-Gruppen in benachbarter Position zu der gleichen CO-Gruppe war die Zunahme pro OH-Gruppe etwa die Hälfte (+ 1.7 min pro OH-Gruppe).

Die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung ergab nicht nur den chromatographischen Effekt der Retentionszeitverlängerung, sondern auch massenspektrometrische Effekte in der Ionisierung der Hydroxy-Chinone (siehe Abschnitt 4.1.2.9). Die gezeigten Effekte können zur

Identifizierungen von verschiedenen Isomeren multifunktionaler phenolischer Substanzen eingesetzt werden.

Eine effiziente Trennung von verschiedenen Isomeren konnte auch für Phthalsäureester erreicht werden. Die Retentionszeit von Di-i-Butyl-Phthalat (RZ: 30.7 min) war um 10 min kürzer als die des Di-n-Butyl-Phthalats (RZ: 40.8 min). Diese Differenz bestätigt eindrucksvoll die Erklärung der unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen stationärer Phase und Analyten im Fall der unterschiedlichen räumlichen Ausdehnung der Butyl-Gruppen auf.

Testmessungen mit sehr hohen Substanzgehalten (bis zu hundert ng pro Injektion) verschiedener Substanzen zeigten keine signifikanten Änderungen der Retentionszeiten.

Zu Beginn der HPLC-Messungen mit phenylmodifizierten Umkehrphasen war 1998 die kleinste verfügbare Korngröße 7 μm . Demzufolge wurden die oben behandelten Trenngradienten mit einer 7- μm -Phenylsäule (Nucleosil) ausgearbeitet. Seit Entwicklung der Gradienten haben jedoch etliche Säulenhersteller phenylmodifiziertes Material mit Korngrößen von 5 μm und 3 μm auf den Markt gebracht. Im folgenden soll auszugsweise die Anwendung drei verschiedener zur Verfügung gestellter Säulenmaterialien behandelt werden. Bei dem ersten Material handelte es sich um eine Säule der Firma Thermoquest (Hypersil Phenyl 2, 250 mm x 4 mm, endcapped), die sich aufgrund ihrer vermutlich anderen Produktionsart im Trennverhalten unterscheiden sollte. Zum Vergleich dieses Säulenmaterials wurden synthetisch hergestellte Proben mit dem 30:70-Gradienten getrennt. Es handelte sich um ozonierte B[a]P-Proben (siehe auch Abschnitt 3.2.1). Es wurden mit dieser Säule trocken ozonierte B[a]P-Proben getrennt und die Substanzen anschließend mit APCI-MS detektiert.

In Tabelle 6-1 im Anhang sind die detektierten Substanzen der DCM-Fraktion mit Retentionszeiten auf der Thermoquest-Säule, die Massenspektren im Positivmodus und die Identifizierungen aufgelistet. In Abbildung 6-1 ist ein TIC im positiven Detektionsmodus (FV 160 V) mit den nummerierten Peaks abgebildet. Im Gegensatz zu den fünfzehn mit der Nucleosil 120-7C₆H₅ in der DCM-Fraktion detektierten Substanzen (Tab. 4-7) konnten hier lediglich vier Substanzen nachgewiesen werden. Dies resultiert allerdings nicht aus einer schlechteren Trennung, sondern vermutlich aus einer geringeren Ozonierung der verwendeten Substanzen durch die trockene Begasung, da hier nur intensivsten Peaks aus Abb. 6-1 verwendet wurden. Der Peak Nr. 1 zeigt eine höhere Retentionszeiten als der früher gemessene

analoge Peak Nr. 6 in Tab. 4-7. Das Hydroxy-B[a]P-dion und die beiden B[a]P-dione retardierten jedoch vier bzw. sechs Minuten früher. Dies war nicht zu erwarten, da kleinere Korngrößen zwar die Peak-Form schärfer erscheinen lassen, jedoch normalerweise keine Retentionszeitverschiebungen zeigen. Die erwartete Peakschärfe allerdings war nicht zu beobachten, jedoch eine kürzere Retentionszeit vieler Substanzen. Zu erwähnen ist an dieser Stelle, daß diese Verkürzungen trotz einem geringeren Fluß der mobilen Phase (0.9 ml min^{-1}) zustande kamen. Eine Erklärung für diesen Effekt dürfte in unterschiedlichen Produktionsweisen des Trennmaterials liegen und demzufolge an der unterschiedlichen Art der Partikel.

In Tabelle 6-2 im Anhang sind die erhaltenen Substanzen der MeOH-Fraktion mit Retentionszeiten, positiven Massenspektren und die vorgeschlagene Identifizierung aufgelistet. In Abbildung 6-2 ist ein TIC im positiven Modus (FV 160 V) mit den nummerierten Peaks abgebildet.

Mittlerweile wurde ein für diese Säule optimierter Trenngradient entwickelt, der mit der in dieser Arbeit gezeigten 30:70-Trennmethode vergleichbare Trennungen der Oxy-PAH zuläßt, jedoch kürzere Retentionszeiten und einem geringeren Lösungsmittelverbrauch aufweist³¹⁴.

Weitere phenylmodifizierte Trennsäulen verschiedener Hersteller wurden auf ihre Verwendbarkeit getestet. So wurden Materialien mit Partikel der Korngröße $5 \mu\text{m}$ von der Firma Macherey-Nagel und der Korngröße $3 \mu\text{m}$ von der Firma Bischoff Chromatography zur Verfügung gestellt. Es handelte sich hierbei um das Material Nucleosil 100-5C6H5 und Prontosil 120-3-Phenyl. Die Eigenschaften dieser Materialien waren vergleichbar mit der oben erwähnten der Hypersil-Säule. Auch hierfür konnten optimierte Gradienten zur Trennung von Abbauprodukten von B[a]P entwickelt und der Lösungsmittelverbrauch aufgrund geringerer Flüsse reduziert werden³¹⁴.

4.1.2 Massenspektrometrische Detektion (APCI-Q-MS)

4.1.2.1 *Optimierung der Meßparameter*

a) *Detektionsmodus*

Aus früheren Arbeiten war bekannt^{122,123}, daß die meisten detektierbaren Substanzen im negativen Detektionsmodus deprotonierte Molekül-Ionen aufweisen, was auch in dieser Arbeit bestätigt werden konnte. Durch höhere Fragmentorspannungen (siehe unten) konnte häufig zusätzliche Information über die Struktur erhalten werden. Da es unter anderem Ziel dieser Arbeit war, durch Fragmentierungen zusätzliche Aussagen über die Molekülstruktur zu erhalten und der positive Meßmodus häufig mehr Informationsgehalt beinhaltet, wurde eingangs überwiegend der positive Detektionsmodus verwendet. Zusätzliche Vorversuche mit verschiedenen B[a]P-Derivaten bestätigten, daß im positiven Modus mehr Informationen durch Fragmentierungen erhalten werden konnten.

Zur Detektion bekannter Substanzen wurde später allerdings überwiegend der negative Meßmodus verwendet, da somit zugleich auch Säuren und Phenolderivate detektierbar waren.

b) *Fragmentorspannung*

Der in dieser Arbeit als Fragmentorspannung bezeichnete Geräteparameter war die Spannung, die an der Kapillare angelegt wurde, durch die das Aerosol nach Kollision mit dem Stoßgas durchtrat. In dieser Kapillare wurde dadurch weitere Fragmentierungen induziert.

Bei der Einstellung von (für Oxy-PAH) niedrigen Fragmentorspannungen (z.B. 70 oder 90 V) im positiven Detektionsmodus erhielt man überwiegend (Quasi-) Molekül-Ionen oder Addukt-Ionen, entstanden mit Lösungsmittelmolekülen. Höhere Fragmentorspannungen (z.B. 120 V) ergaben eine Mischung aus Molekül-Ionen und Fragment-Ionen, und noch höhere Spannungen (z.B. 160 oder 190 V) resultierten in einer Reihe von Fragment-Ionen, wobei das Molekül-Ion meistens nicht mehr detektierbar war. In Tabelle 4-1 sind die verfügbaren B[a]P-Derivate, sowie zwei Vierring-Derivate mit den jeweiligen protonierten Molekül- und Fragment-Ionen aufgelistet, die bei einer Fragmentorspannung von 120 V erhalten wurden. Zur Identifizierung von unbekanntem Substanzen in den B[a]P-O₃-Produktstudien und den anderen Proben wurden,

um den höchstmöglichen Informationsgehalt nutzen zu können, alle verfügbaren Massenspektren der Fragmentorspannungen (70 V), 90 V, 120 V, 160 V und 190 V verwendet.

c) Verdampfungstemperatur, Trockengastemperatur, Trockengasfluß, Trockengasdruck, Kapillarspannung und Koronastrom

Diese Parameter wurden mittels Flußinjektion optimiert (siehe Absatz 3.1.2.1.2).

Um Abbauprodukte von B[a]P massenspektrometrisch (und UV-spektrometrisch) identifizieren zu können, wurden sämtliche verfügbaren B[a]P-Derivate mit dem 50:50-Gradienten getrennt und im UV-Bereich von 220 – 500 nm, sowie im positiven Detektionsmodus massenspektrometrisch im Bereich m/z 100 – 450 vermessen. In Tabelle 4-1 sind hierzu die kompletten Daten aufgelistet.

Der Einsatz der APCI-Kopplung zum Quadrupol-Massenspektrometer ließ, wie erläutert, Fragmentierungen der Referenzsubstanzen zu. Dadurch waren Aussagen über die Struktur bzw. die enthaltenen funktionellen Gruppen möglich, die hilfreiche Hinweise zur Identifizierungen unbekannter Substanzen in Realproben gaben. Da in dem Feld der oxidierten Aromaten bisher überwiegend EI-Datenbanken zur Verfügung stehen, es aber nur minimale Information in dem Gebiet von protonierten bzw. deprotonierten Molekül- und Fragment-Ionen dieser Substanzklasse gab, wurde eine Datenbank mono- und polyzyklischer Kohlenwasserstoffe bis zu einer Ringgröße von fünf kondensierten Ringen mit verschiedenen funktionellen Gruppen (Carboxyle, Säureanhydride, Lactone, Hydroxide und Carbonyle) erstellt. Es wurde notwendig die zu untersuchende Gruppen der Oxy-PAH von B[a]P-Derivaten um kleinere Oxy-PAH bzw. oxidierte monozyklische Aromaten zu erweitern, um so über eine Referenzdatenbank für verschiedenste Realproben zu verfügen. Diese Substanzen wurden durch Fragmentierungen bei unterschiedlichen Fragmentorspannungen (90V, 120V, 160V und 190V) in positiven bzw. negativen APCI-Detektionsmodus charakterisiert, die erhaltenen Ionen interpretiert und für jede funktionelle Gruppe Fragmentierungsmuster postuliert.

In Tabelle 4-4 sind für jeweils ein Isomer der untersuchten Substanzen, die chromatographischen Retentionszeiten für den ursprünglich verwendeten 50:50-Trenngradienten der phenylmodifizierten Umkehrphase, die Molekülmasse und die massenspektrometrischen Daten für den positiven sowie negativen Detektionsmodus

aufgelistet. Entsprechend ihrer funktionellen Gruppen wurden sie in acht Gruppen gegliedert: Säuren, Anhydride, Lactone, Hydroxide, Dihydroxide, Ketone, Diketone und Substanzen mit gemischten funktionellen Gruppen. Die Retentionszeiten des letztendlich eingesetzten 30:70-Trenngradienten für die hier behandelten Substanzen und weitere Derivate wurden ausführlich in Abschnitt 4.1.1 behandelt.

Tabelle 4-4: Ausgesuchte Oxy-PAH mit Retentionszeiten des 50:50-Trenngradienten, Molekülmasse und MS-Signale im positiven und negativen Detektionsmodus (intensivste MS-Signale sind fett, MS-Signale bei FV ³ 160 V sind kursiv gedruckt).

<i>Funktionelle Gruppe / Substanzname</i>	Retentionszeit [min]	Molekülmasse [Da]	MS-Signale im positiven Detektionsmodus [m/z]	MS-Signale im negativen Detektionsmodus [m/z]
<i>Säuren</i>				
Benzoessäure	3.2	122	167	176, 121 ,93,77,65
3-Methyl-benzoessäure	3.3	136	181 , 105 ,92,77,53,51	190, 135 ,108,107,91
Phenyllessigsäure	2.8	136	181, 105 ,91,77,65, 63,51	190, 135 ,121,93, 91 , 77,65
2-Naphthoesäure	3.3	172	115	226, 171 , 143 , 127 ,115
<i>Anhydride</i>				
Phthalsäureanhydrid	2.4	148	181, 163 ,149,135,133, ,121, 105 ,93, 92 ,77,65, ,53	179 ,135,121,107,93,7 7
Naphthoedicarbonsäureanhydrid	2.4	198	213 ,199,185,183,171, 155 ,142,127,115, 103	229 ,198,185,171, 157 , 143,127,115
Phenanthrendicarbonsäureanhydrid	3.0	248	263 ,249,235,221,205, ,192,179, 177 ,176, 165	279,249,248,235,221, 207 ,193,191, 177 , 165

<i>Funktionelle Gruppe /</i> Substanzname	Retentions- zeit [min]	Molekül- masse [Da]	MS-Signale im positiven Detektionsmodus [m/z]	MS-Signale im negativen Detektionsmodus [m/z]
<i>Lactone</i>				
Coumarin	5.4	146	147 ,103, 91 ,77,65,53	177, 145 ,125,119, 117
4-Oxa-benzo [d,e,f]chrysen-5-on	23.5	270	271 , 227 , 226 ,215	317,302,301, 285 ,271, 269,259,258, 243
<i>Hydroxide</i>				
Phenol	3.3	94	113	93 ,75,65
1-Naphthol	6.1	144	160-158, 144 ,116, 115,105,89,77,65,63, 51	158, 143 ,115
4-Hydroxyphenanthren	10.5	194	239-237,211- 209 , 195 , 194 ,183,166, 165 ,155-151,141,115	193 ,165
1-Hydroxypyren	14.3	218	233,220, 219 , 218 ,217 ,205,202,201,191- 189	217 ,189
8-Hydroxy- benzo[a]pyren	19.0	268	284-282,270, 269 , 268 ,255-251,242, 241 ,240, 239 ,227,226 ,215	267 ,239
<i>Dihydroxide</i>				
Hydrochinon	2.2	110	110	155,141,127,123, 112, 108 ,95,69
1,5-Dihydroxy- naphthalin	3.7	160	191 ,171, 161 ,160, 159 , 133 ,132, 131 , 115,105-103	174,173, 159 , 158 , 145,131-129,117- 115
9,10-Dihydro- dihydroxyphenanthren	5.5	212	225,223,211- 209 , 197,195,193, 181 , 167- 165 ,153, 152 , 151	211- 208 , 193 ,165

<i>Funktionelle Gruppe /</i> Substanzname	Retentions- zeit [min]	Molekül- masse [Da]	MS-Signale im positiven Detektionsmodus [m/z]	MS-Signale im negativen Detektionsmodus [m/z]
4,5-Dihydro- dihydroxy- benzo[a]pyren	13.7	286	285-283, 269 ,268, 255 ,251, 241 - 239,228-226	285 ,283, 282 ,268, 267 , 254
<i>Ketone</i>				
Tetralon	6.8	146	147 ,129, 128 ,115,103 ,102, 91 ,77,65,53,51	159,158,145- 143 , 115
Benzanthron	18.7	230	231 ,203,202	245 , 230 , 217
Benzo[a]fluorenon	19.6	230	231 , 203 ,202	245 , 230 ,217
9,10-Dihydro- benzo[a]pyren-7-on	23.1	270	271 ,253,243,229, 215 ,202,189	301,283,282, 269 - 267,251,239,227,217
<i>Diketone</i>				
p-Chinon	3.7	108	113, 110	155,141,127,123, 108 , 95,69
1,4-Naphthochinon	6.4	158	n.d.	173, 158 , 145 ,117,101, 77
1,4-Anthrachinon	14.1	208	n.d.	223, 208
Benzo[a]anthracen- 7,12-dion	22.0	258	259 ,243,231, 203 , 202	273 , 258 , 245
Benzo[a]pyren-4,5- dion	22.2	282	283 ,255,227,226	283, 282
<i>Gemischte funktionelle Gruppen</i>				
Salicylsäure	2.6	138	113	137 , 93 ,75,65
2-Anthrachinonsäure	2.0	252	n.d.	306, 251 ,223, 207 ,195, 179 ,151
5-Hydroxy- naphthochinon	7.4	174	n.d.	189, 174 ,173,161, 145 , 117 ,89
1-Hydroxy- anthrachinon	16.5	224	n.d.	224 ,223, 195

4.1.2.2 Säuren

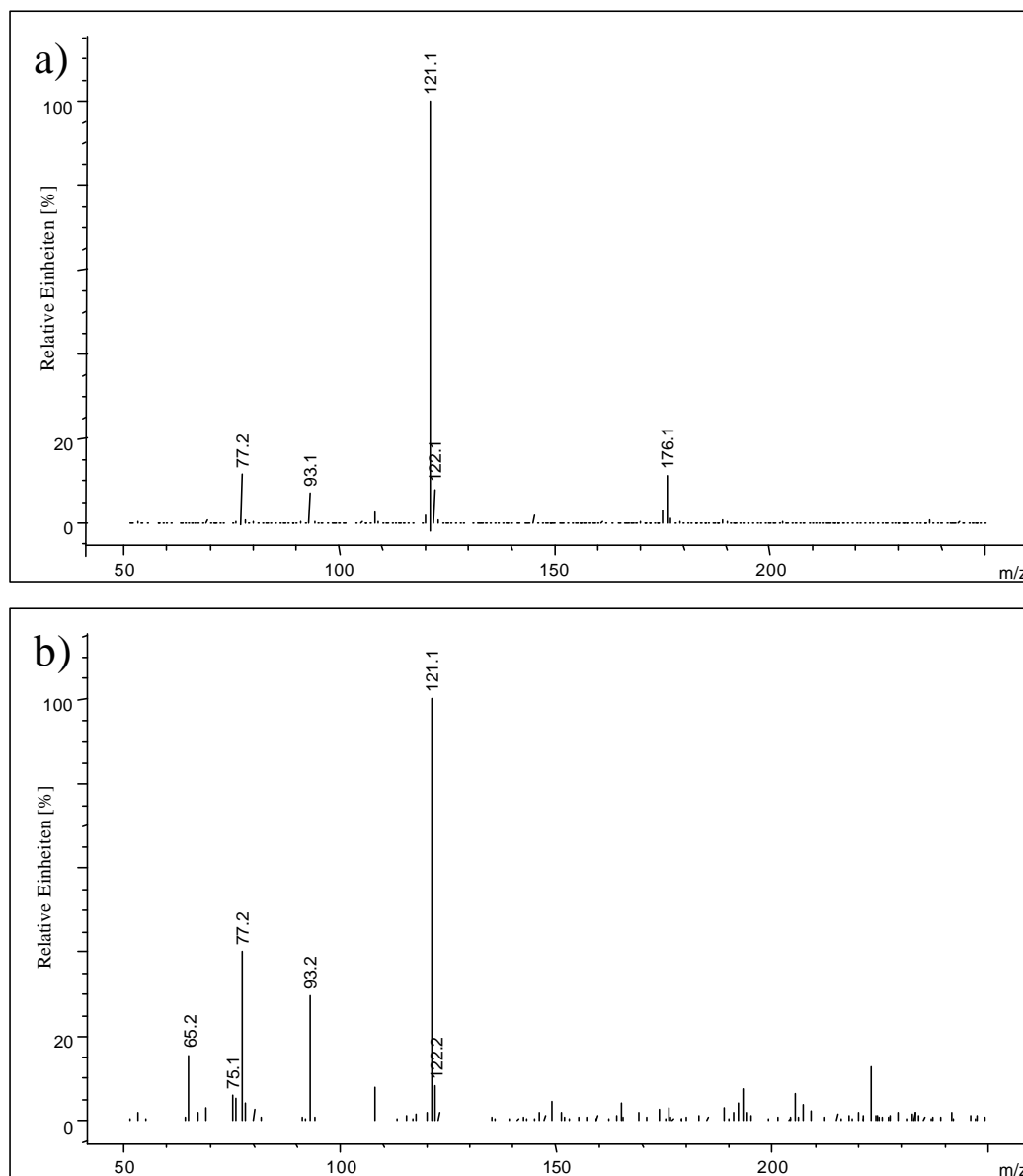


Abbildung 4-3: Benzoessäure-Massenspektrum im negativen APCI-Detektionsmodus. (a) FV = 90 V (100% = 10^5 Hz); (b) FV = 190 V (100% = 10^3 Hz).

Die sechs untersuchten aromatischen Säuren sind in der Tabelle 4-4 in den Abschnitten 'Säuren' und 'gemischte funktionelle Gruppen' zu finden. Abbildung 4-3 zeigt das Massenspektrum der Benzoessäure bei verschiedenen Fragmentorspannungen (FV) im negativen Detektionsmodus. Von 90 V (Abb. 4-3 a) bis 190 V (Abb. 4-3 b) nahm die absolute

Ionenanzahl um einen Faktor 100 ab (bei 90 V: 100 % = 10^5 Hz; bei 190 V: 100 % = 10^3 Hz). Mit zunehmender Fragmentorspannung erhöhten sich die relativen Intensitäten der kleineren Fragment-Ionen und einige zusätzliche Fragmente entstanden bei geringeren m/z , allerdings blieb das Fragmentierungsmuster größtenteils unverändert.

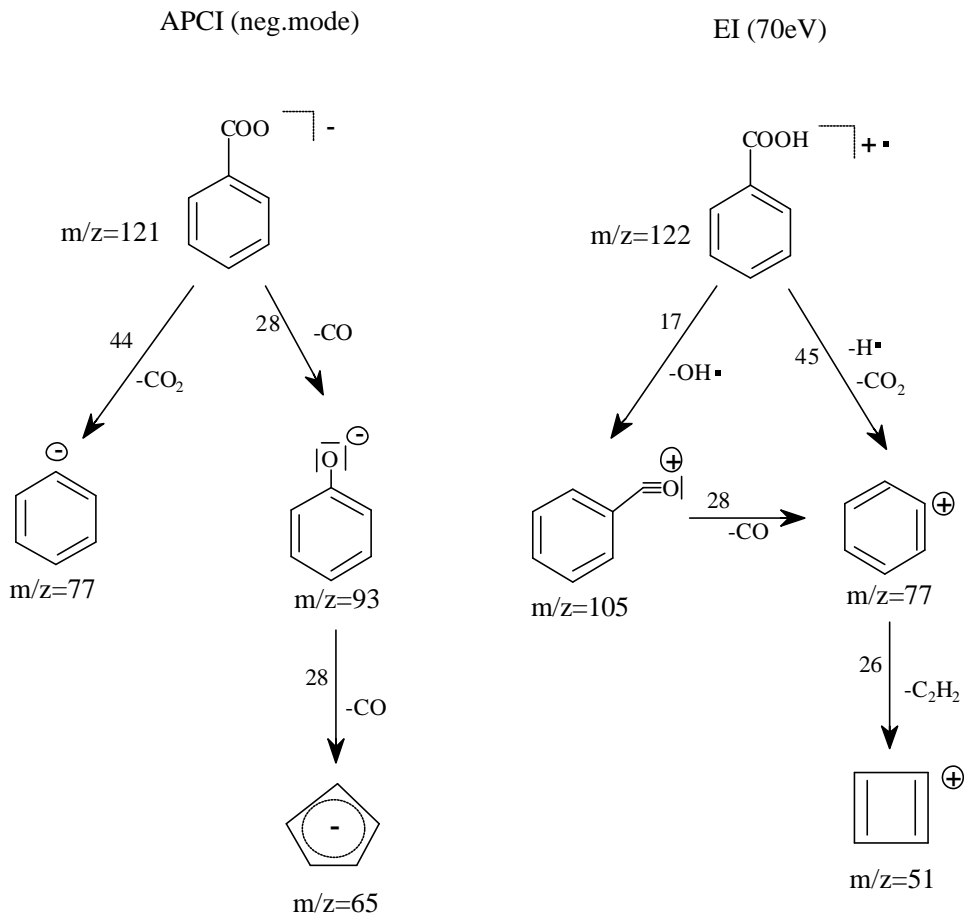


Abbildung 4-4: Vorgeschlagener Fragmentierungsweg für die Benzoesäure (APCI-MS im negativen Detektionsmodus und EI-MS im positiven Detektionsmodus).

In Abbildung 4-4 ist das Fragmentierungsmuster der in Abbildung 4-3 gezeigten Massen in einem Abbauweg zusammengefaßt und mit einem typischen Fragmentierungsschema verglichen, das durch Elektronenstoßionisation (EI) von Benzoesäure bei 70 eV erhalten wurde³¹⁵. Die im Negativmodus dominierende Masse ist die des deprotonierten Molekül-Anions mit m/z 121 $[M-H]^-$. Die Abspaltung von CO_2 , analog zum Abbau im EI, ergibt ein m/z 77 $[M-H-44]^-$ und

konkurriert mit einem Verlust von CO, welcher zu einem Phenolat-Anion m/z 93 [M-H-28]⁻ führt. Das Signal bei m/z 65 kann einem Cyclopentadienyl-Anion zugeschrieben werden, welches aus einem weiteren Verlust von CO entstehen sollte [M-H-28-28]⁻. Zu vermerken ist an dieser Stelle, daß die Differenz von 28 Masseneinheiten meistens einem CO-Verlust zugeschrieben wird, wobei auch eine alternative Abspaltung von C₂H₄ nicht ausgeschlossen werden kann, solange kein hochauflösendes Massenspektrum zur Verfügung steht. Allerdings wurden für diese Studie überwiegend aromatische Substanzen mit dem Heteroatom Sauerstoff in den funktionellen Gruppen verwendet, was eine C₂H₄-Abspaltung, ausgenommen bei Tetralon und dem B[a]P-on, sehr unwahrscheinlich erscheinen läßt.

Das Spektrum der 3-Methyl-Benzoesäure und der Naphthoesäure im negativen Detektionsmodus können mit dem Fragmentierungsmuster der Benzoesäure erklärt werden, jedoch verschieben sich die Massen der Fragmente um je +14 Da bzw. +50 Da. Für das deprotonierte Molekül-Anion der Salicylsäure, m/z 137 [M-H]⁻, scheint die Abspaltung eines CO₂ der vornehmliche Abbauweg zu sein. Dieser resultiert in dem Phenolat-Anion m/z 93 [M-H-44]⁻ und bei einer Fragmentorspannung ≥ 160 V in den Fragmenten m/z 75 [M-H-44-18]⁻ und m/z 65 [M-H-44-28]⁻, die aus einer Abspaltung von H₂O und CO hervorgehen. Ein Verlust von CO aus dem deprotonierten Molekül-Ion, der ein ortho-Diol-Anion m/z 109 [M-H-28]⁻ ergibt, war nicht zu beobachten. Für das deprotonierte Phenyllessigsäure-Anion, m/z 135 [M-H]⁻, führt der Verlust von CO₂ zu m/z 91 [M-H-44]⁻, sowie die Abspaltung von CH₂ alternativ zu m/z 121 [M-H-14]⁻, dem ein weiterer Verlust von CO zum Ion m/z 93 [M-H-14-28]⁻ folgt. Die Abspaltung von CH₂ scheint eine Umlagerung der Carboxylgruppe von der aliphatischen Seitenkette an den aromatischen Ring zu beinhalten. Ganz offensichtlich spielt die Abspaltung von CO und CO₂, sowie die Bildung eines Phenolat-Anions, eine ganz zentrale Rolle in der Fragmentierung von aromatischen Säuren im negativen Detektionsmodus. Des weiteren zeigen alle Säuren bei $FV \leq 120$ V im negativen Modus ein Addukt-Ion bei [M+54]⁻, wobei die Struktur dieser Addukte bisher nicht geklärt werden konnte.

Im positiven Ionisierungsmodus konnten bei den untersuchten Säuren lediglich einige Massen mit sehr geringen Intensitäten detektiert werden. Die Methyl-benzoesäure und Phenyllessigsäure zeigten ein Fragmentierungsmuster, das in vielen Massen den Ionen entspricht, die im EI für

alkylierte Benzolderivate erhalten werden³¹⁶. Ähnliche Fragmentierungsmuster zeigten auch weitere untersuchte PAH-Derivate bei $FV \geq 160$ V, die jedoch später diskutiert werden.

Tabelle 4-5: Nachweisgrenzen für sieben aromatische Säuren im negativen Detektionsmodus ($FV = 120$ V) mit APCI- bzw. ESI-MS.

	APCI-MS LOD (s/n=3/1) [ng]	R^2	n (Inj.)	ESI-MS LOD (s/n=3/1) [ng]	R^2	n (Inj.)
Benzoessäure	0.11	0.9987	7 (3)	0.18	0.9991	7 (4)
Methyl-benzoessäure	0.13	0.9936	6 (3)	0.30	0.9990	7 (4)
Phenyllessigsäure	0.42	0.9998	5 (3)	0.45	0.9974	7 (4)
Salicylsäure	1.23	0.9964	5 (3)	0.23	0.9995	7 (4)
Ferulasäure	1.22	0.9993	5 (3)	0.36	0.9987	7 (4)
1-Naphthoesäure	0.28	0.9853	5 (3)	0.27	0.9977	7 (4)
2-Naphthoesäure	0.25	0.9995	6 (3)	0.35	0.9983	5 (4)

Aromatische Säuren spielen in der Atmosphärenforschung eine wichtige Rolle³¹⁷⁻³¹⁹, weshalb in dieser Arbeit sieben Säuren beispielhaft quantifiziert wurden. Diese Säuren wurden im negativen Detektionsmodus bei $FV = 120$ V mit der Massenspur des jeweiligen deprotonierten Molekül-Ions detektiert. Die Säuren wurden mit der APCI-Kopplung und zum Vergleich der Empfindlichkeiten auch mit der ESI-Kopplung in das Massenspektrometer eingebracht und quantifiziert. Die Nachweisgrenzen des Gerätes lagen bis auf zwei Ausnahmen mit beiden Kopplungen, wie Tab. 4-5 zu entnehmen, im oberen pg-Bereich (absolut).

4.1.2.3 *Dicarbonsäure-Anhydride*

Die massenspektrometrischen Signale der Phthal-, Naphthoe- und Phenanthrensäureanhydride sind in dem zweiten Abschnitt der Tabelle 4-4 aufgelistet. Alle im negativen Detektionsmodus detektierten Ionenmassen des Phthalsäureanhydrids sind in der Abbildung 4-5 als Fragmentierungsmuster aufgetragen. Auf der rechten Seite der Abbildung 4-5 ist der vorgeschlagene Fragmentierungsweg abgebildet, den die Substanz typischerweise im positiven Detektionsmodus in der EI-Massenspektrometrie bei 70 eV zeigt³²⁰.

Im negativen APCI-Modus ist neben dem Methoxy-Phthalsäure-Anion kein deprotoniertes Molekül-Anion zu erkennen. Die Entstehung des detektierten Anions m/z 179 kann mit einer nucleophilen Ringöffnung des Phthalsäureanhydrid-Anions durch ein Methanolat-Anion des Eluenten erklärt werden. Wie bei den oben beschriebenen aromatischen Säuren zeigt auch hier die Erhöhung der Fragmentorspannung von 90 V auf 190 V eine geringe Zunahme der relativen Intensitäten von Ionen im niedrigeren Fragmentierungsbereich, ansonsten bleibt die Fragmentierung unverändert.

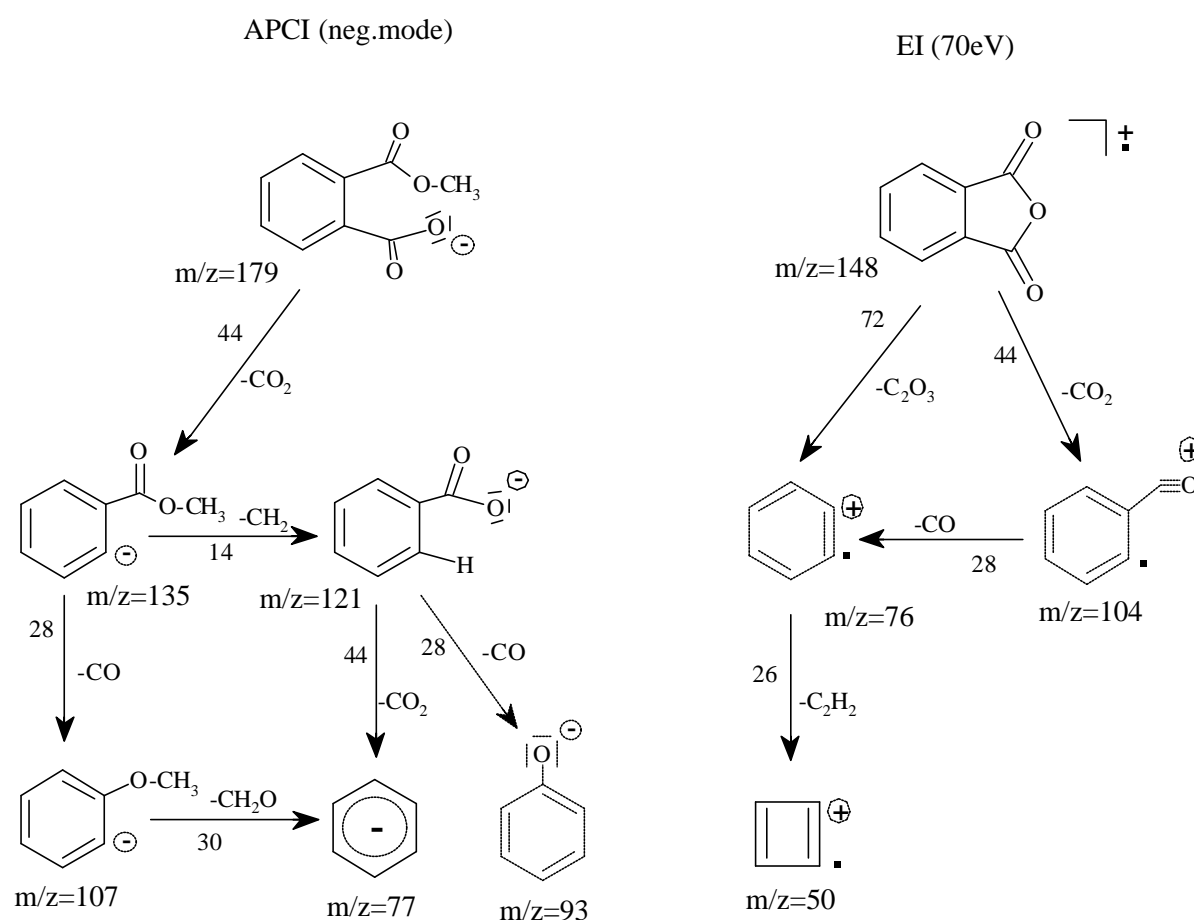


Abbildung 4-5: Vorgeschlagene Fragmentierungsmuster für das Phthalsäureanhydrid (APCI-MS im negativen Detektionsmodus und EI-MS im positiven Detektionsmodus).

Im Gegensatz zu den aromatischen Säuren zeigen Anhydride auch im positiven APCI-Modus gut interpretierbare Spektren mit hohen Intensitäten der detektierten Ionen. Abbildung 4-6 gibt die Massenspektren des Phthalsäureanhydrids im positiven Ionisationsmodus bei vier

unterschiedlichen Fragmentierungsspannungen wieder. Dies ist ein Beispiel dafür, wie hoch der Informationsgehalt von Spektren verschiedener Fragmentierungsspannungen sein kann. In Abbildung 4-7 links ist das vorgeschlagene Fragmentierungsmuster aufgetragen, das sehr viel komplexer ist, als das der EI-Massenspektrometrie im positiven Modus (Abb. 4-5, rechts).

Neben dem methylierten Phthalsäureanhydrid-Ion m/z 163 $[M+15]^+$ ist im Positivmodus das protonierte Molekül-Ion m/z 149 $[M+H]^+$ zu detektieren. Bei einer Fragmentorspannung von 90 V ist keine zusätzliche Fragmentierung erkennbar, allerdings ist ein hydratisiertes Addukt m/z 181 des methylierten Molekül-Ions zu beobachten ($[M+15+18]^+$, Abb. 4-6 a). Bei einer $FV = 120$ V setzt starke Fragmentierung der Anhydrid-Gruppe ein, wobei das aromatische System überwiegend intakt bleibt (Abb. 4-6 b). Bei einer $FV = 160$ V sind sowohl die Molekül- und Addukt-Ionen detektierbar, als auch aromatische Fragmente (Abb. 4-6 c). Bei einer $FV = 190$ V (Abb. 4-6 d) ist die erhaltene Fragmentierung des Phthalsäureanhydrids mit den Ionen des aromatischen Grundgerüsts vergleichbar, die bei hohen Fragmentierungsspannungen für Methyl-benzoesäure und Phenyl-Essigsäure im positiven APCI-Modus erhalten wurden.

An dieser Stelle ist zu vermerken, daß die Massen m/z 135, 121, 93, und 77 (siehe Abbildungen 4-5 und 4-7) sowohl im negativen, wie auch im positiven Detektionsmodus auftreten, aber Fragmente mit unterschiedlicher Ladung und Struktur darstellen.

Die Massenspektren der anderen untersuchten Anhydride (Tabelle 4-4) können mit dem gleichen Fragmentierungsmuster des Phthalsäureanhydrids beschrieben werden.

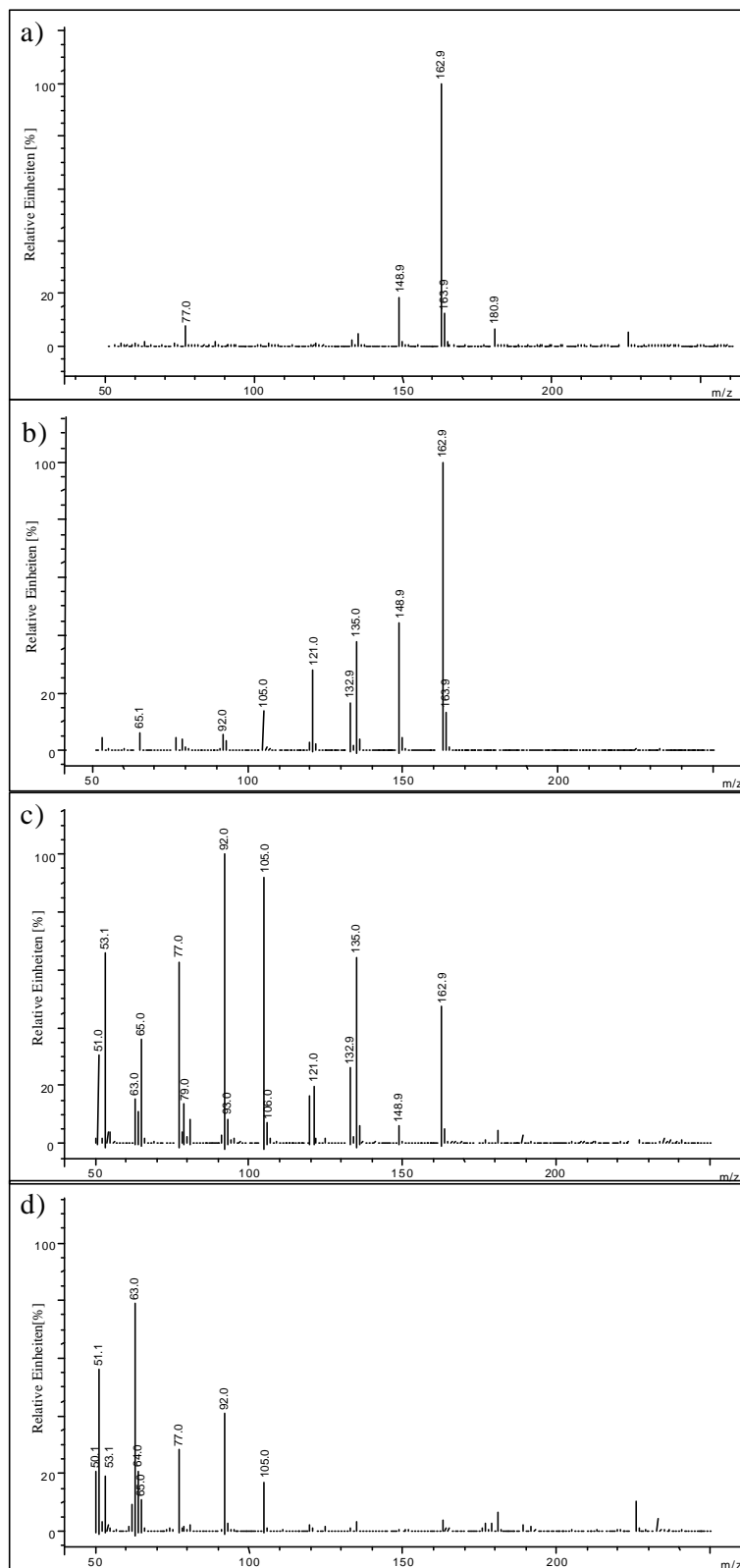


Abbildung 4-6: Phthalsäureanhydrid-Massenspektrum im positiven APCI-Detektionsmodus. (a) FV = 90 V; (b) FV = 120 V; (c) FV = 160 V; (d) FV = 190 V.

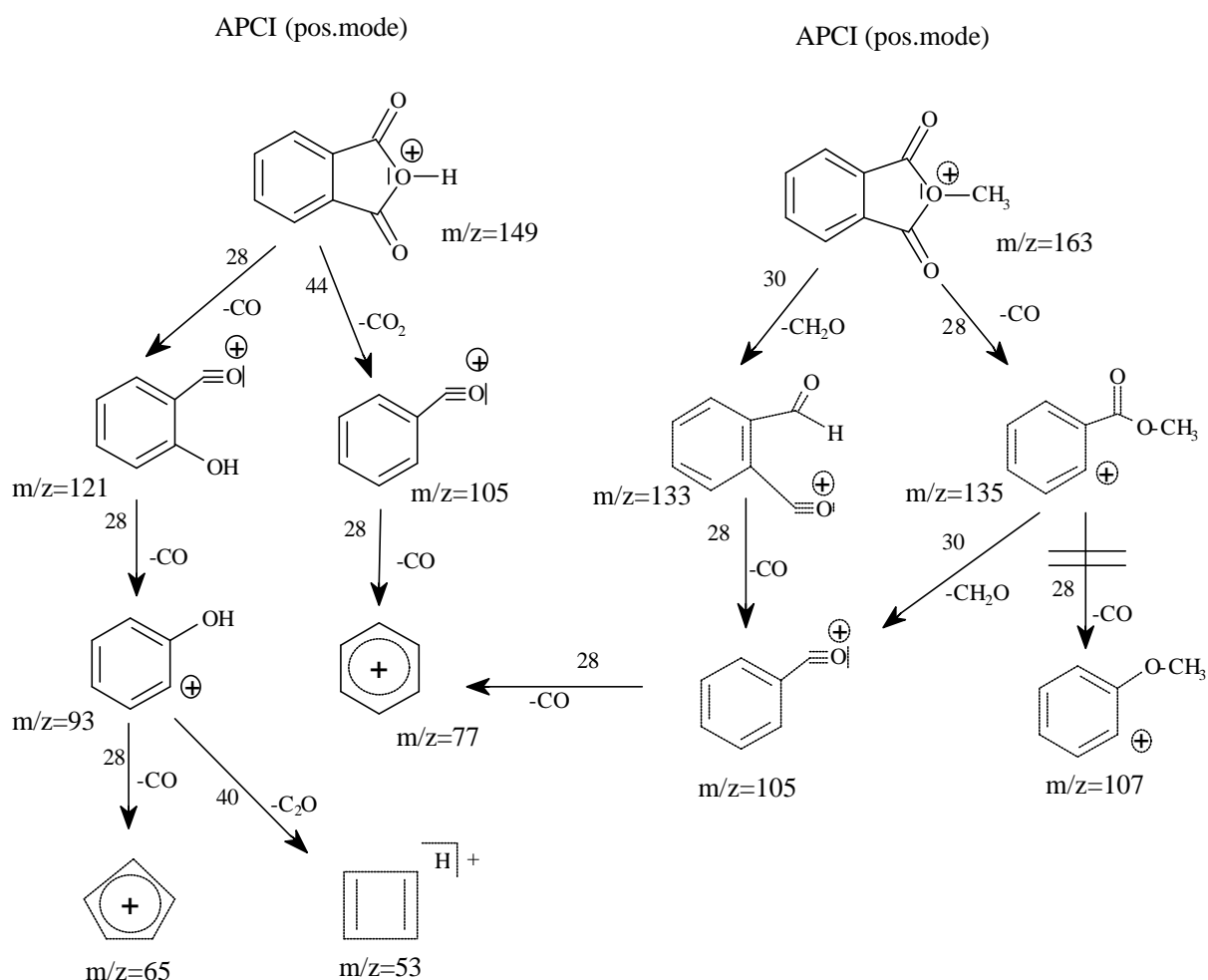


Abbildung 4-7: Vorgeschlagener Fragmentierungsweg für Phthalsäure-Anhydrid (APCI-MS positiver Detektionsmodus; protoniertes und methyliertes Molekül-Ion).

4.1.2.4 Lactone

Die massenspektrometrischen Signale von Coumarin und 4-Oxa-benzo[d,e,f]chrysen-5-on sind in Abschnitt drei der Tabelle 4-4 aufgelistet.

Die meisten Ionen des APCI-Massenspektrums von Coumarin können mit dem in Abbildung 4-8 gezeigten Fragmentierungsmustern erklärt werden. Im negativen Detektionsmodus sind das deprotonierte Molekül-Ion m/z 145 $[M-H]^-$ zu detektieren, sowie das methoxylierte Addukt-Ion m/z 177 $[M+31]^-$, das aus einer nucleophilen Ringöffnung des Coumarin durch ein Methanolat-Anion des Eluenten entstehen dürfte. Die zweitgrößte detektierbare Masse m/z 117 kann mit einer Abspaltung von CO aus dem deprotonierten Molekül-Ion $[M-H-28]^-$ erklärt werden.

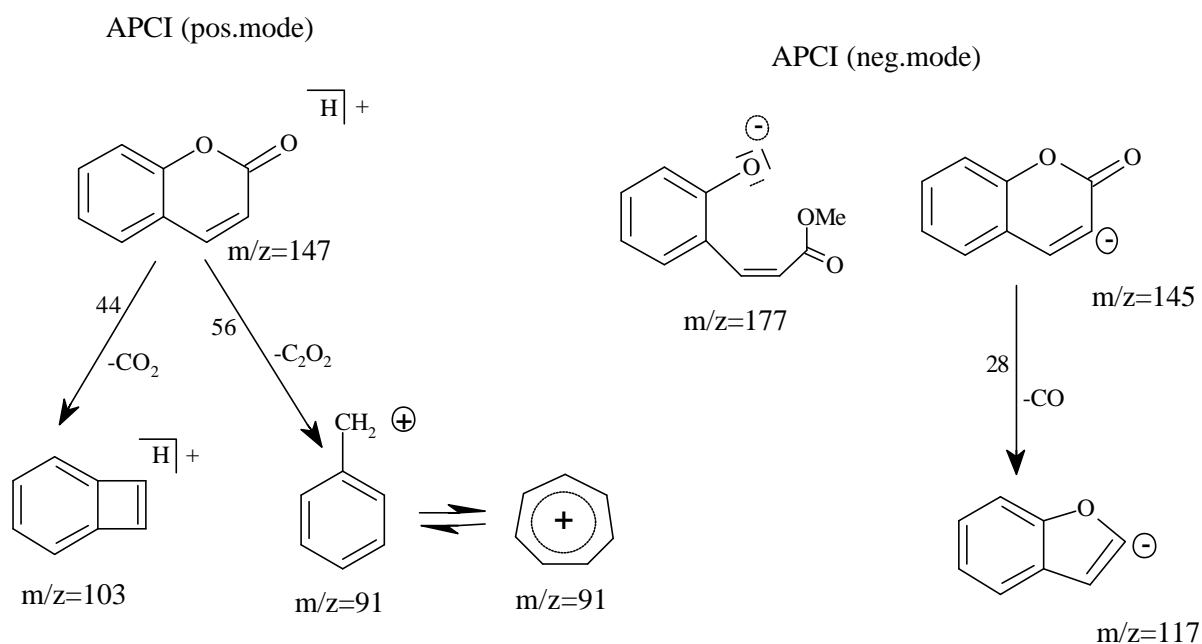


Abbildung 4-8: Vorgeschlagener Fragmentierungsweg für Coumarin (APCI-MS positiver und negativer Detektionsmodus).

Im Positivmodus startet der vorgeschlagene Fragmentierungsweg mit dem protonierten Molekül-Ion $[M+H]^+$ m/z 147, aus welchem eine Abspaltung von CO_2 zu dem Fragment-Ion m/z 103 $[M+H-44]^+$ erfolgt oder alternativ eine Abspaltung von C_2O_2 zum Tropylium-Kation m/z 91 $[M+H-56]^+$. Bei höheren Fragmentorspannungen waren zusätzlich Fragmente des aromatischen Rings zu detektierten. Die Massenspektren des Positivmodus von 4-Oxa-benzo [d,e,f]chrysene-5-on können mit demselben Fragmentierungsweg erläutert werden. Ebenso können im Negativmodus einige Massen des 4-Oxa-benzo [d,e,f]chrysene-5-on analog zu Coumarin erklärt werden. Allerdings gibt es teilweise erhebliche Unterschiede, z.B. ist das methylierten Addukt des Molekül-Ions das Ion mit der höchsten Signalintensität. Die Nachweisgrenzen der beiden Lactone im positiven APCI-Detektionsmodus lagen für das verwendete Quadrupol-Massenspektrometer im mittleren pg-Bereich.

4.1.2.5 Hydroxide

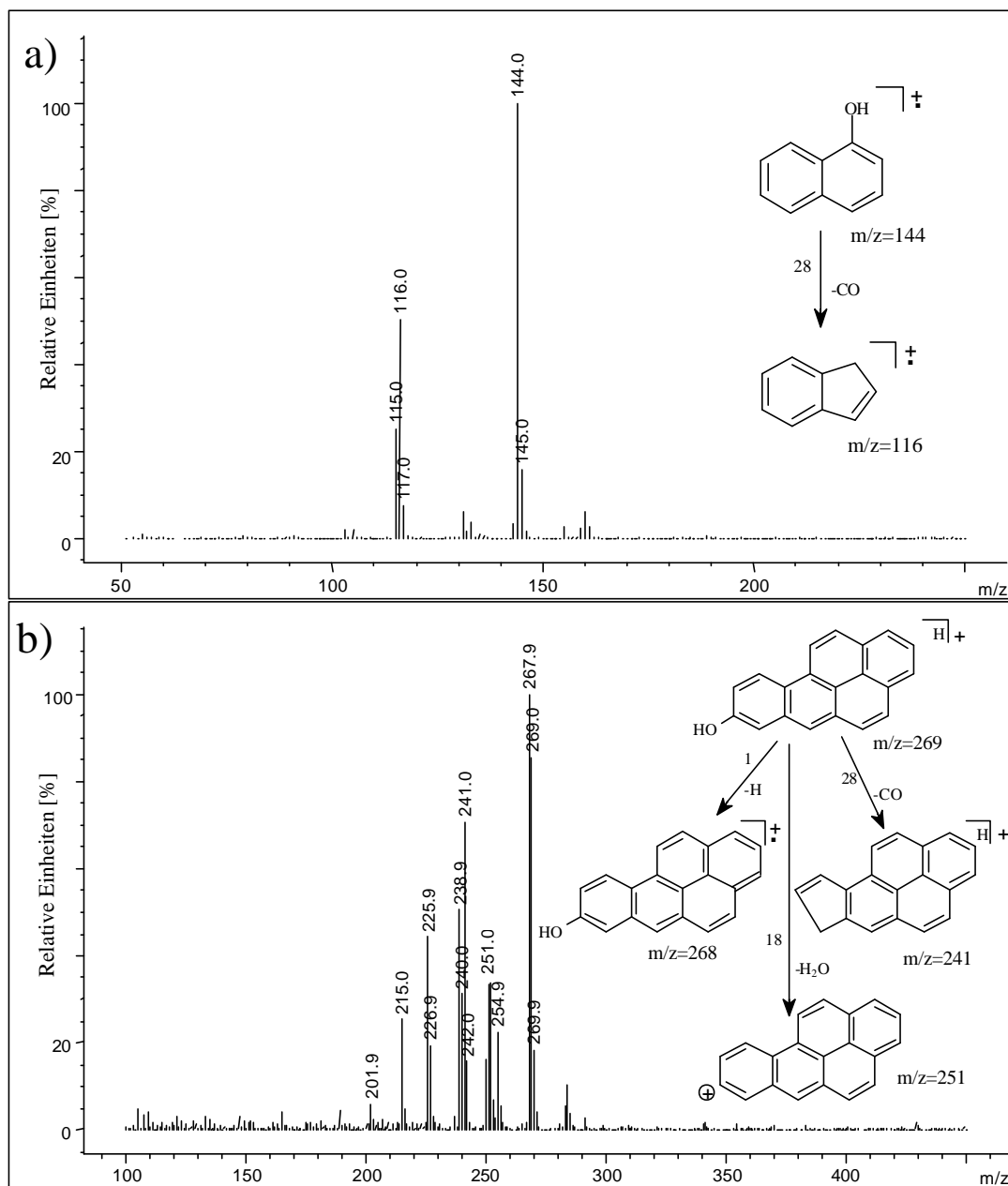


Abbildung 4-9: APCI-Massenspektren von (a) 1-Naphthol im Positivmodus bei einer $FV = 120\text{ V}$ ($100\% = 10^5\text{ Hz}$) mit vorgeschlagenem Fragmentierungsweg und (b) 8-Hydroxy-B[a]P im positiven Detektionsmodus bei $FV = 190\text{ V}$ ($100\% = 10^4\text{ Hz}$) mit vorgeschlagenem Fragmentierungsweg.

Die Massenspektren für Phenol und die ausgewählten Hydroxy-Derivate von Naphthalin, Phenanthren, Pyren, und B[a]P sind in Abschnitt vier der Tabelle 4-4 aufgelistet.

Für alle Hydroxide ist das intensivste Ion im negativen Detektionsmodus das deprotonierte Molekül-Ion $[M-H]^-$ und bei einer $FV \geq 160$ V zusätzlich das Fragment-Ion $[M-H-28]^-$ als Folge einer CO-Abspaltung. Im positiven Detektionsmodus erhält man mehr Information über die Molekülstruktur der Hydroxide. Es konnte festgestellt werden, daß das Fragmentierungsmuster und dessen Änderung mit verschiedenen Fragmentierungsspannungen stark von der Struktur des aromatischen Systems abhängt. Das einzig detektierbare Ion von Phenol, m/z 113 $[M+19]^+$, kann dem Addukt mit H_3O^+ zugeschrieben werden. 1-Naphthol zeigte das Molekül-Ion bei m/z 144, ebenso eine Reihe von Addukten sowie Fragmenten bei einer $FV \leq 120$ V (Abbildung 4-9 a); bei einer $FV \geq 160$ V waren weitere Fragmente detektierbar, die ähnlich der von Phthalsäureanhydrid sind. Alle der größeren Hydroxide zeigten neben dem Molekül-Ion $[M]^+$ das protonierte Molekül-Ion $[M+H]^+$. Mit zunehmender Größe des aromatischen Systems nimmt das Verhältnis zwischen protonierten und Molekül-Ion, $[M+H]^+/[M]^+$, zu; für 8-Hydroxy-B[a]P ist es annähernd eins. Die Anzahl von Addukten, wie Fragmenten, die bei einer $FV \leq 120$ V detektiert wurden, nimmt mit zunehmender Größe des aromatischen Systems ab, bei einer $FV \geq 160$ V nimmt die Zahl der detektierten Fragmente jedoch zu (Tabelle 4-4, Abbildung 4-9 b). Die Fragmentierungen verlaufen vornehmlich über die Abspaltung von H_2O und CO. In den Spektren aller untersuchten Hydroxide, ausgenommen Phenol, war das Molekül-Ion dominierend und ein Addukt $[M+15]^+$ zu detektieren.

4.1.2.6 *Dihydroxide*

Die vier in dieser Arbeit untersuchten Dihydroxide sind in Abschnitt fünf der Tabelle 4-4 aufgelistet, wobei die zwei kleineren, Hydrochinon und 1,5-Dihydroxy-naphthalin ein komplettes aromatisches System aufweisen, während das Phenanthren-diol und das B[a]P-diol an den Kohlenstoffen, an denen sich die OH-Gruppe befinden, hydriert sind.

Im negativen Detektionsmodus zeigten die zwei kleineren Dihydroxide und Dihydroxy-B[a]P-Derivat verglichen mit den entsprechenden Monohydroxiden eine stärkere Addukt-Bildung sowie Fragmentierung. Die Fragmentierung kann überwiegend mit einer Dehydrierung, einer

Abspaltung von H_2O oder CO beschrieben werden. Mit Ausnahme von Hydrochinon zeigten alle Dihydroxide das deprotonierte Molekül-Ion $[\text{M}-\text{H}]^-$ als intensivstes Ion.

Im positiven Detektionsmodus konnte für Hydrochinon und 1,5-Dihydroxy-naphthalin das Molekül-Ion detektiert werden. Für Phenanthren-diol und das B[a]P-diol wurden keine Molekül-Ionen detektiert, sondern Fragment-Ionen, erhalten durch Dehydrierung und Abspaltungen von H_2O und CO .

4.1.2.7 *Ketone*

Die in Abschnitt sechs der Tabelle 4-4 aufgelisteten Gruppe der Ketone enthält zwei Ketone mit komplettem aromatischem System, Benzanthron und Benzo[a]fluoren, sowie zwei mit partiell hydrierter aromatischer Struktur, Tetralon und Dihydro-B[a]P-on. Im negativen Detektionsmodus zeigten beide Substanzen mit der vollständig aromatischen Struktur das Molekül-Ion $[\text{M}]^-$ und das Addukt-Ion $[\text{M}+15]^-$. Bei einer FV = 90 V war die Intensität des $[\text{M}+15]^-$ um einen Faktor ~ 10 niedriger als die des $[\text{M}]^-$; bei einer FV = 120 V war das Verhältnis $[\text{M}+15]^-/[\text{M}]^-$ für Benzanthron etwa 1:1 und für Benzo[a]fluoren etwa 1:5. Bei einer FV ≥ 160 V war $[\text{M}]^-$ nicht mehr detektierbar, anstelle dessen trat ein Fragment-Ion bei m/z 217 $[\text{M}+15-28]^-$ auf. Die Spektren der teilweise hydrierten Ketone zeigten eine große Anzahl von Fragmenten, allerdings kein Molekül-Ion $[\text{M}]^-$. Das deprotonierte Molekül-Ion $[\text{M}-\text{H}]^-$, sowie das dehydrierte deprotonierte Molekül-Ion $[\text{M}-\text{H}-2]^-$, waren zu detektieren. Bei einer FV ≥ 160 V war ein weiteres Fragment-Ion bei $[\text{M}-\text{H}-2-28]^-$ zu beobachten, was einer CO - oder C_2H_4 - Abspaltung entspricht.

Im positiven Detektionsmodus zeigten alle Ketone das protonierte Molekül-Ion $[\text{M}+\text{H}]^+$ und, außer bei Tetralon, ein Fragment-Ion $[\text{M}+\text{H}-28]^+$ bei einer FV ≥ 160 V (Abspaltung von CO oder C_2H_4). Die bei m/z 229 und 215 erhaltenen Fragmente von Dihydro-B[a]P-on können mit Abspaltungen von CH_2 aus dem aliphatischen Teil erklärt werden, die Fragmente bei m/z 202 und 189 mit dem Verlust von CH aus dem aromatischen Teil. Bei einer FV ≤ 120 zeigten beide hydrierten Ketone lediglich ein Fragment-Ion bei $[\text{M}+\text{H}-18]^+$ (Abspaltung von H_2O). Das Tetralon zeigte bei einer FV ≥ 160 die typischen aromatischen Fragmente der Benzolderivate und einige zusätzliche Massen.

4.1.2.8 *Diketone*

Die sieben untersuchten aromatischen Diketone sind in der Tabelle 4-4 in den Sektionen ‚Diketone‘ und ‚Gemischte funktionelle Gruppen‘ abgebildet. In dem negativen Detektionsmodus ist bei allen Diketonen das Molekül-Ion $[M]^-$ das intensivste Ion. Wie in dem Abschnitt 4.1.2.7 für die Ketone diskutiert, zeigen die meisten Spektren ein Addukt $[M+15]^-$ und ein Fragment $[M+15-28]^-$, welches aus einer Abspaltung von CO entsteht. Die Intensitätsverhältnisse von $[M+15]^-/[M]^-$ verhielten sich bei verschiedenen FV wie in Abschnitt 4.1.2.7. beschrieben.

Im negativen Detektionsmodus war für p-Chinon das Molekül-Anion m/z 108 $[M]^-$ das intensivste Ion; vier weitere Addukte mit höheren Massen und zwei Fragmente wurden detektiert. Das Spektrum ist praktisch identisch mit dem von Hydrochinon, ausgenommen der zusätzlichen Masse von m/z 112 bei Hydrochinon. Das Spektrum von Naphthochinon im negativen Detektionsmodus enthält bei einer $FV \leq 120$ V (Abbildung 4-10 b) das Molekül-Ion m/z 158 $[M]^-$, ein Addukt-Ion m/z 173 $[M+15]^-$ und ein Fragment-Ion m/z 145 $[M+15-28]^-$ durch CO-Abspaltung. Bei einer $FV \geq 160$ V tritt ein weiteres Fragment-Ion bei m/z 117 $[M+15-28-28]^-$ (CO-Abspaltung) auf, sowie zwei weitere.

Im Positivmodus zeigten p-Chinon und Hydrochinon ähnliche Spektren. In beiden Fällen war das intensivste Ion das Molekül-Ion $[M]^+$ des Hydrochinons bei m/z 110; p-Chinon zeigte allerdings eine zusätzliche Masse bei m/z 113, welche normalerweise bei der Detektion von Phenol und Salicylsäure auftreten. Im positiven Detektionsmodus waren Naphthochinon und Anthrachinon nicht detektierbar. Das B[a]A-dion und das B[a]P-dion (Abbildung 4-10 a) zeigten als intensivste Ionen das protonierte Molekül-Ion $[M+H]^+$. Bei einer $FV \leq 120$ V wurde für beide Substanzen ein Fragment-Ion $[M+H-28]^+$ (CO-Abspaltung) detektiert. Bei einer $FV \geq 160$ V wurden weitere Fragmente bei $[M+H-28-28]^+$ und $[M+H-28-29]^+$ erhalten, die der Abspaltung von CO oder CO+H entsprechen.

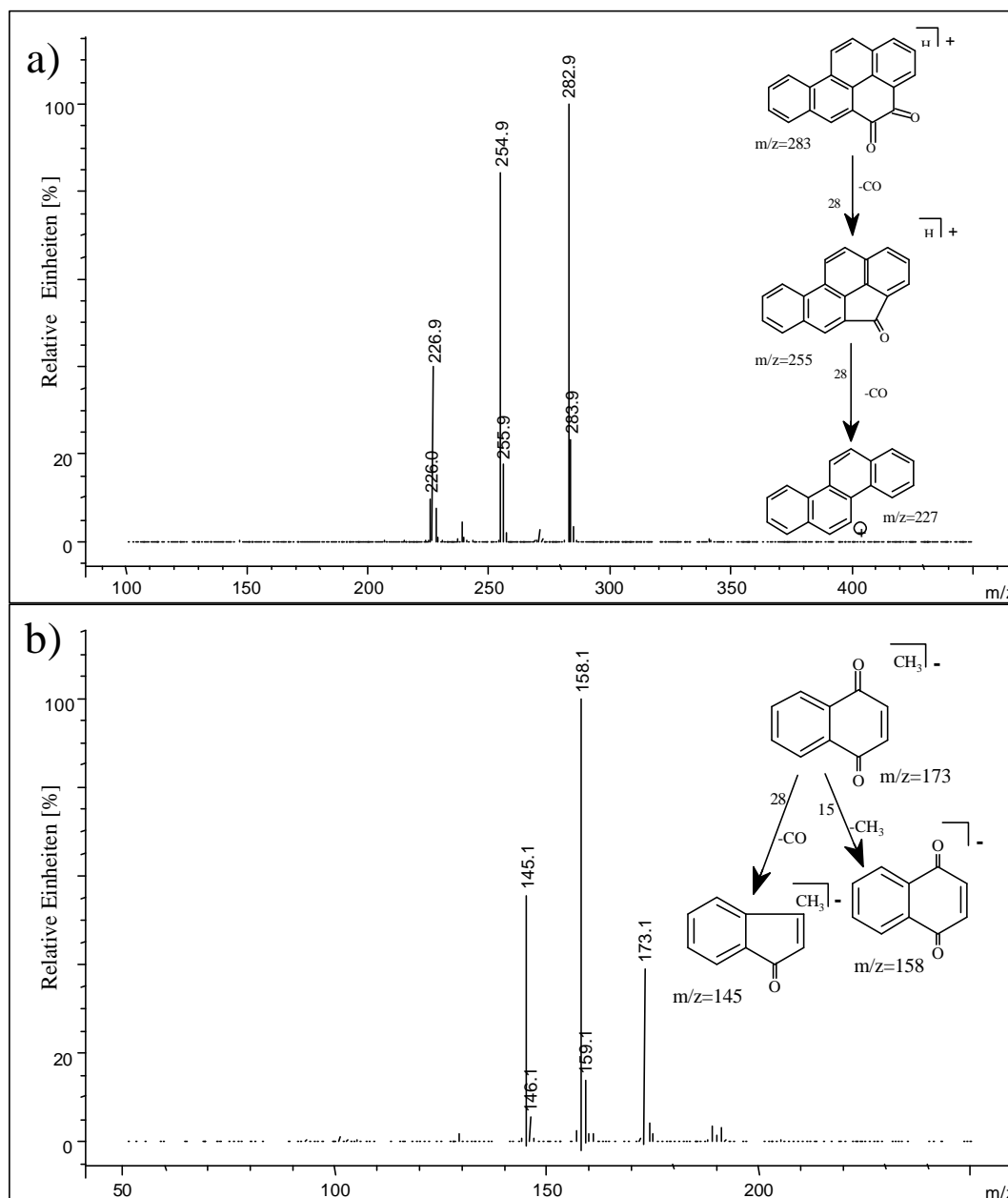


Abbildung 4-10: APCI-Massenspektren von (a) B[a]P-4,5-dion im positiven Detektionsmodus bei $FV = 160 \text{ V}$ ($100\% = 10^5 \text{ Hz}$) mit vorgeschlagenem Fragmentierungsweg und (b) 1,4-Naphthochinon im negativen Detektionsmodus bei $FV = 120 \text{ V}$ ($100\% = 10^5 \text{ Hz}$) mit vorgeschlagenem Fragmentierungsweg.

Festzuhalten ist die Tatsache, daß die Masse m/z 117 des Naphthochinons ebenso im negativen Spektrum des 1,5-Dihydroxynaphthalins auftritt. Für das Hydroxy-naphthochinon sind die Massen m/z 174 $[M]^-$, m/z 189 $[M+15]^-$ und m/z 161 $[M+15-28]^-$ in Adduktbildung sowie Fragmentierung analog zu diskutieren, wie bei dem vorher behandelten Naphthochinon. Die Massen m/z 173 $[M-H]^-$, m/z 145 $[M-H-28]^-$ und m/z 117 $[M-H-28-28]^-$ können dem deprotonierten Molekül-Anion und Fragmenten durch CO-Verlust zugeschrieben werden. Aufgrund der hohen Stabilität des Phenolat-Anions können diese Fragmente erst bei einer $FV \geq 160$ V detektiert werden. Für das Hydroxy-anthrachinon konnte nur das Molekül-Anion m/z 224 $[M]^-$ und das Phenolat-Ion m/z 223 $[M-H]^-$ bei einer $FV \leq 120$ V nachgewiesen werden; bei einer $FV \geq 160$ V kommt noch das Fragment-Ion m/z 195 $[M-H-28]^-$, erhalten durch CO-Abspaltung, hinzu.

4.1.2.9 *Gemischte funktionelle Gruppen*

Die in Tabelle 4-4 unter ‚Gemischte funktionelle Gruppen‘ aufgelisteten Anthrachinonsäure und 5-Hydroxy-naphthochinon wurden in Abschnitt 4.1.2.2 und 4.1.2.8 behandelt. Es wurden aber noch weitere Substanzen untersucht, die alle sowohl eine oder mehrere Hydroxy- und zwei Carbonyl-Gruppen beinhalten. Dabei handelte es sich um verschiedene Hydroxy-anthrachinon-Derivate, die jeweils eine oder zwei OH-Gruppen enthielten (siehe Tabelle 4-3). Wie in Absatz 4.1.1 zu lesen ist, zeigen die Anthrachinone mit Hydroxylgruppen in Nachbarposition zu einer Carbonyl-Gruppe vermutlich durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen höhere Retentionszeiten als zu erwarten wären. Deshalb wurde auch nach Unterschieden in ihrem Fragmentierungsweg gesucht. Substanzen ohne Wasserstoffbrückenbindung, wie 2-Hydroxy-Anthrachinon und 2,6-Dihydroxyanthrachinon, sind durch ein labiles Proton der freien Hydroxy-Gruppe bei der Fragmentierung im negativen Detektionsmodus zu erkennen. Während das intensivste Ion dieser zwei Substanzen bei $FV \leq 120$ V das deprotonierte Molekül-Ion $[M-1]^-$ ist, zeigen die Derivate 1-Hydroxy-Anthrachinon, 1,5-Dihydroxy-Anthrachinon und 1,8-Dihydroxy-Anthrachinon als intensivste detektierbare Masse das Molekül-Ion $[M]^-$. Dies spricht dafür, daß bei letzteren Substanzen die Bildung von Radikal-Anionen energetisch günstiger ist als eine Abspaltung des Protons der Hydroxy-Gruppe, was wiederum ein Indiz für eine Stabilisierung des Protons im Molekül ist.

So können mit der Fragmentierung im APCI-MS zusätzlich auch Aussagen über eventuelle Isomere von Substanzen mit und ohne Stabilisierung (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen) getroffen werden.

Tabelle 4-6: Chlor- und Nitrophenole mit RZ (30:70-Gradient), Molekülmasse und massenspektrometrische Signale im negativen Detektionsmodus (90V/150V(kursiv)).

Substanz	Retentionszeit [min]	Molekülmasse [Da]	MS-Signale im negativen Detektionsmodus [m/z] (Intensität [%]) FV: 90V/150V
6-Methyl-2,4-dinitrophenol	2.6	198	197 (100) 197 (100), 180 (20), 167 (20), 150 (10), 137(20), 122 (10), 109 (20)
4-Nitrophenol	6.8	139	138 (100), 108 (10) 138 (100), 108 (100)
2-Nitrophenol	8.4	139	138 (100) 138 (100), 108 (90)
2,4-Dinitrophenol	1.6	184	183 (100) 183 (100), 153 (40), 137 (20), 123 (50), 109 (20), 95 (40)
3-Methyl-4-nitrophenol	11.4	153	152 (100), 122 (10) 152 (90), 122 (100), 107 (20)
5-Methyl-2-nitrophenol	15.8	153	152 (100), 122 (10) 152 (100), 122 (90), 105 (10)
4-Methyl-2-nitrophenol	16.3	153	152 (100), 122 (10) 152 (100), 122 (70), 105 (10)
2-Chlorphenol	7.6	128	127 (100) 127 (100), 91 (10)
4-Chlorphenol	8.7	128	127 (100) 127 (100), 91 (20)
4-Chloro-3-Methylphenol	14.8	142	141 (100) 141 (100), 105 (40)
2,4-Dichlorphenol	15.7	162	161 (100) 161 (100), 125 (60), 89 (40)
2,4,6-Trichlorphenol	18.5	196	195 (100) 195 (100), 159 (30), 123 (20)
Pentachlorphenol	20.2	266	265 (100) 265 (100)

Bei den Messungen der in Abschnitt 4.2.4 beschriebenen Dieselabgaskondensate wurde schnell offensichtlich, daß die Palette an oxidierten aromatischen Kohlenwasserstoffen um verschiedene Nitrophenole zu erweitern war. Dieses ergab sich aus dem Wissen um Nitro-

Verbindungen im Dieselabgas, sowie den massenspektrometrischen Hinweis in Form von geraden Massen bei deprotonierten Ionen, die nur bei Substanzen auftreten, die eine ungerade Zahl von Stickstoffatomen enthalten. In Zusammenarbeit mit Rene Wissiack vom Institut für Analytische Chemie der TU Wien wurden für verschiedene Nitro- und Chlorphenole die Retentionszeiten, sowie deren Fragmentierungsmuster bestimmt. Hierbei kam das LC-APCI-MS und der 30:70-Gradient zum Einsatz. In Tabelle 4-6 sind die Substanzen mit Retentionszeit, Molekülmasse und die im negativen Detektionsmodus erhaltenen Ionen aufgelistet. Die Fragmentierungsmuster sind analog zu früher veröffentlichten Studien von Jauregui *et al.*^{198,199}.

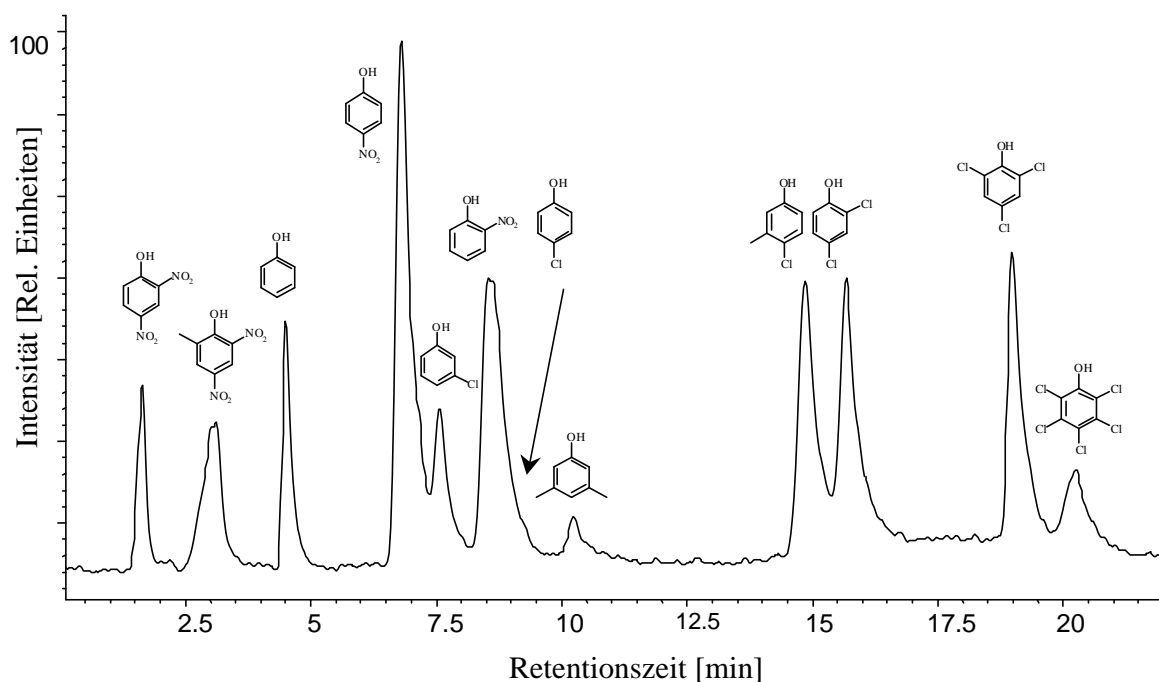


Abbildung 4-11: Total-Ionen-Chromatogramm von Phenol und elf nitrierten und/oder chlorierten Phenolderivaten (APCI, negativer Detektionsmodus, $FV = 120\text{ V}$).

Zur Überprüfung der Trenneffizienz des 30:70-Gradienten für Phenole wurden die 12 Phenolderivate aus Tabelle 4-6 in einem Lauf getrennt und im negativen Detektionsmodus vermessen. In Abbildung 4-11 ist das TIC ($m/z\ 80 - 300$) abgebildet.

4.2 Analytische Applikationen

4.2.1 Ozonierte B[a]P-Filterproben

Im Vorfeld dieser Arbeit wurde im Rahmen einer Diplomarbeit¹⁶⁰ der in Abschnitt 3.1.2.1.1 erwähnte 50:50-Gradient zur Trennung von ozonierten B[a]P-Proben entwickelt. Die Detektion wurde ursprünglich mit einem UV-VIS-Diodenarray-Detektor durchgeführt. Zum Einsatz kamen B[a]P-Proben, die nach der Ozonierung durch eine Vorreinigung in eine Toluol-, DCM- und MeOH-Fraktion aufgetrennt wurden (ebenfalls in¹⁶⁰ entwickelt). Aufgrund der Polarität der jeweiligen Lösungsmittel sind in der Toluolfraktion das Edukt B[a]P, in der DCM-Fraktion die , Substanzen und in der MeOH-Fraktion die ,polaren‘ Substanzen zu finden.

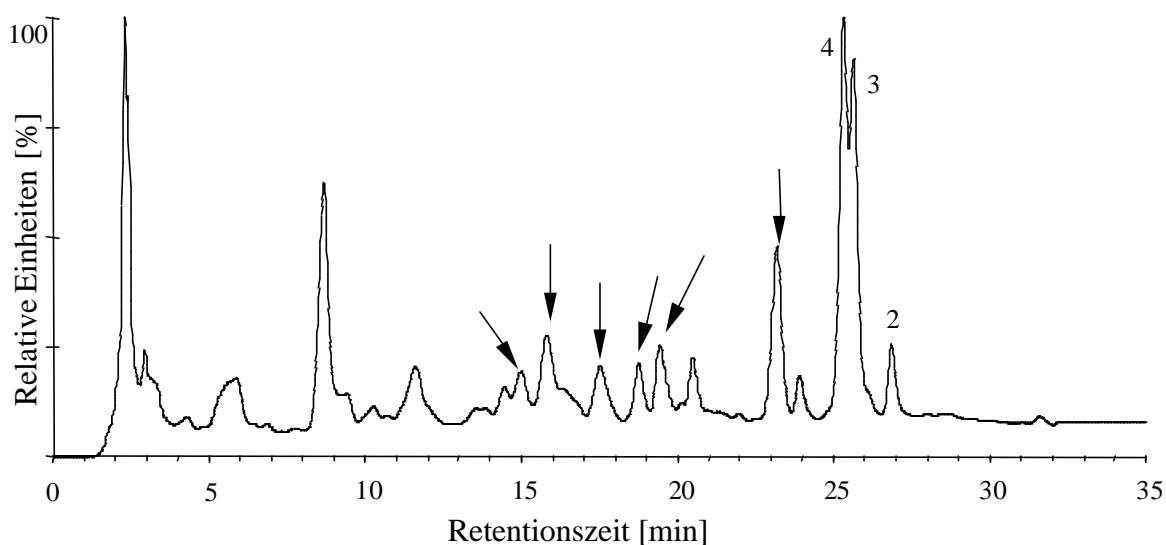


Abbildung 4-12: UV-Chromatogramm ($I = 254 \text{ nm}$) der Methanolfraktion mit verfügbaren UV-Spektren bei $I = 220 \text{ nm} - 500 \text{ nm}$ (B[a]P-6,12-dion (2), B[a]P-3,6-dion (3), B[a]P-1,6-dion (4) und unbekannte Substanzen (Pfeile)).

In Abbildung 4-12 ist als Beispiel ein Chromatogramm der MeOH-Fraktion bei der Detektorwellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ gezeigt, wobei die Substanzen, für die ein aussagekräftiges Spektrum im Bereich $\lambda = 220 \text{ nm} - 500 \text{ nm}$ erhalten werden konnte, mit Nummern oder Pfeilen markiert sind. Da aber nur die letzten drei mit den Nummern 2, 3 und 4 markierten Substanzen

mit Hilfe von Referenzsubstanzen als B[a]P-6,12-dion, B[a]P-3,6-dion und B[a]P-1,6-dion identifiziert werden konnten, war es nötig, zur Identifizierung weiterer oxidiertes Abbauprodukte eine Detektionsmethode zu verwenden, die ohne weitere Referenzsubstanzen Aussagen über die Struktur zuläßt. Dies war durch die Kopplung der Flüssigchromatographie mit einem Massenspektrometer möglich. Eine frühere Arbeit am Hause¹⁸⁰ zeigte, daß verschiedene B[a]P-Derivate mit einem APCI-MS älteren Modells sehr sensitiv nachgewiesen werden können, aber auch, daß neben der Masse des deprotonierten Molekül-Ions im negativen Detektionsmodus und des protonierten Molekül-Ions im positiven Detektionsmodus keine weiteren Strukturaussagen möglich waren. Das in dieser Arbeit am Institut für Analytische Chemie der TU Wien verwendete LC-APCI-Quadrupol-MS hingegen ließ durch die orthogonale Anordnung des Einlaßsystems in den Detektor (aufgrund effektiverer Desolvatisierung) zusätzliche Aussagen über Fragmente einer Substanz zu. In den folgenden zwei Kapiteln sind die Trennungen und Identifizierungen der oben erwähnten DCM- und MeOH-Fractionen von ozonierten B[a]P-Proben erläutert.

4.2.1.1 *DCM-Fraktion*

In Tabelle 4-7 sind die chromatographisch getrennten Substanzen der DCM-Fraktion, sowie die entsprechenden Retentionszeiten, sowie die MS- und UV-Spektren aufgelistet. Neben dem Edukt B[a]P, das manchmal zu geringen Anteilen mit dem DCM eluiert wird, sind fünfzehn Abbauprodukte detektierbar. Chromatographische Peaks, die entweder in Blindproben zu finden waren oder deren Intensitäten zu gering waren, um MS- oder UV-Spektren zu ergeben, wurden nicht markiert. Im folgenden ist zu beachten, daß der Ausdruck ‚Substanz‘ für einzelne Verbindungen und koeluiierende Verbindungen gleichwertig benutzt wird.

Der erste Peak der DCM-Fraktion, der von der Säule eluiert wurde war Peak Nr. 5. Dieser Peak und Peak Nr. 6 zeigten beide das (Quasi-) Molekül-Ion m/z 219 ($[M+H]^+$). Während Peak Nr. 6 ausschließlich m/z 219 als Masse aufwies, zeigte Peak 5 mehrere protonierte Fragmente. Neben dem Mutter-Ion bei m/z 219 mit 10 % genormter Intensität, ergab diese Substanz protonierte Fragment-Ionen mit m/z 177 $[M+H-42]^+$, m/z 163 $[M+H-56]^+$, das Basis-Ion mit m/z 149 $[M+H-70]^+$ und m/z 121 $[M+H-98]^+$. Diese Fragmentierung impliziert eine Substanz mit der Strukturformel $C_{13}H_{14}O_3$ mit einem Doppelbindungsäquivalent (DBÄ) von sieben. Eine

an dieser Stelle vorgeschlagene Struktur ergebe ein polyzyklisches, ungesättigtes Lacton (Verlust von m/z 56, entsprechend C_2O_2), wobei sich in α -Position zu der Carbonyl-Gruppe eine CH_2 -Gruppe befände (Verlust von m/z 42, entsprechend C_2H_2O). Weiter auftretende Fragmente könnten mit einem Verlust von $CH_2(CO)_2$, m/z 70 und $C_4H_2O_3$, m/z 98, eventuell in Form eines zyklischen Lactons oder Säureanhydridrings, beschrieben werden. Eine dementsprechende Struktur ist der Abbildung 4-13 a) zu entnehmen (Heptahydrophenanthren-2-on-1,10-lacton oder ein Isomer). Spätere Untersuchungen stellten diese Struktur allerdings in Frage (ab Abschnitt 4.2.3), da auch Phthalsäureester im Positivmodus die Fragment-Ionen m/z 163, m/z 149 und m/z 121 zeigen und Phthalsäure-diethylester eine vergleichbare RZ aufwies. Des weiteren ist es nicht verständlich, warum das aromatische System des B[a]P in oxidativer Atmosphäre teilweise hydriert werden sollte. Eine plausible Erklärung hierfür wäre allerdings die Anwesenheit von teilweise hydriertem B[a]P als Verunreinigung der benutzten Ausgangssubstanz³²¹.

Peak Nr. 7 konnte als Keton eines niedrigeren PAH interpretiert werden, welches das protonierte Molekül-Ion m/z 225 ($[M+H]^+$) aufwies, sowie einen Verlust von m/z 28 (CO) zu dem Fragment-Ion m/z 197 $[M+H-28]^+$. Eine weitere Erklärung wäre der Verlust von C_2H_4 (m/z 28) eines hydrierten Moleküls. Zu erwähnen ist hierbei, daß die Polarität dieser Substanz höher war als die der Referenzsubstanz Benzanthron, welches 5 min später eluiert wurde.

Allerdings wurde der Peak Nr. 7 früher eluiert als Peak Nr. 8, welche als ein Isomer der B[a]P-diole interpretiert werden konnte. Festzustellen ist hierbei, daß die verfügbaren Standards B[a]P-4,5-dihydrodiol und B[a]P-7,8-dihydrodiol bei RZ 13.7 min bzw. 14.3 min eluierten, während die unbekannte Substanz in Peak Nr. 8, die aufgrund der Fragmentierung die Struktur eines B[a]P-diols haben sollte, bei 16 min eluierte (das gleiche gilt für die Peaks 22, 23 und 24 in der MeOH-Fraktion; siehe Abschnitt 4.2.1.2). Der Grund liegt vermutlich in der unterschiedlichen Struktur der Referenzsubstanzen im Vergleich zu der der Probensubstanzen. Die beiden Standards sind Dihydro-B[a]P-diole, haben also ein kleineres aromatisches System als die Komponenten in den Proben, die als rein aromatische B[a]P-diole vorliegen. Daraus resultierten vermutlich die kürzeren Retentionszeiten. Spätere Untersuchungen konnten diese Erklärung jedoch nicht bekräftigen.

Tabelle 4-7: Mit dem 50:50-Gradienten getrennte Substanzen der DCM-Fraktion (aufgelistet nach Retentionszeiten) mit UV-Absorptionssignale (220 – 500 nm), wenn verfügbar, MS-Signalen im positiven Detektionsmodus (m/z 100 - 450) und Identifizierung.

Peak Nr.	Retentionszeit [min]	MS-Signale im positiven Detektionsmodus [m/z] (Intensität [%])	UV-Absorptions-Peaks [nm] (Intensität [%])	Identifizierung
5	8.5	219 (10), 177 (10), 163 (40), 149 (100), 121 (20)	k. S.	Hydrophenanthrenon-lacton
6	11.2	219 (100)	k. S.	
7	13.3	225 (60), 197 (100)	k. S.	Keton
8	16.0	285 (20), 283 (20), 271 (100), 255 (80), 241 (20)	272 (100), 305 (20) 333 (20)	B[a]P-diol
9	18.4	279 (20), 205 (40), 163 (80), 149 (100), 121 (10)	k. S.	
10	18.5	279 (20), 205 (40), 163 (80), 149 (100), 121 (10)	k. S.	
11	21.0	299 (100), 271 (20), 231 (20)	253 (100), 321 (40) 417 (60), 425 (60)	Hydroxy-B[a]P-dion
12	22.2	283 (100), 255 (15)	274 (100), 336 (20)	B[a]P-4,5-dion ¹
13	22.5	271 (60), 228 (20), 227 (100), 226 (20)	k. S.	Lacton
14	23.4	271 (50), 228 (20), 227 (100), 226 (30)	k. S.	B[def]C-lacton ¹
1	24.2	253 (100)	266(98), 287 (85), 297 (100), 365 (45) 385 (50)	B[a]P ¹
2	25.0	283 (100), 255 (5)	228 (100), 291 (75) 301 (65), 357 (30), 370 (35)	B[a]P-6,12-dion ¹
15	27.1	411 (30), 369 (10), 341 (100), 297 (20), 283 (50), 253 (40)	k. S.	
16	30.2	391 (100), 338 (10)	k. S.	

¹ Identifiziert mit Referenzsubstanzen

Die Peaks Nr. 9 und 10 zeigten ein dem Phthalsäure-dibutylester entsprechendes Fragmentierungsmuster. Phthalsäure-dibutylester sind Weichmacher, ebenso der oben erwähnte Phthalsäure-diethylester, welche aus Plastik, wie z.B. Polyethylen-Spritzflaschen, entstammen.

Allerdings wurden diese Substanzen weder in Blindproben aus dieser Zeit gefunden, obwohl aus Plastikflaschen befeuchtet, noch kamen sie zu diesem Zeitpunkt durch Verunreinigungen des LC-MS-Systems auf die Säule. Deshalb kann davon ausgegangen werden, daß es sich hierbei um oxidative Abbauprodukte des B[a]P handelt. Spätere Messungen (ab Kapitel 4.2.3) können zur Bestätigung dieser Aussage nicht herangezogen werden, da sich bei diesen lange Zeit eine nicht identifizierte Phthalsäureesterquelle im Meßsystem befand.

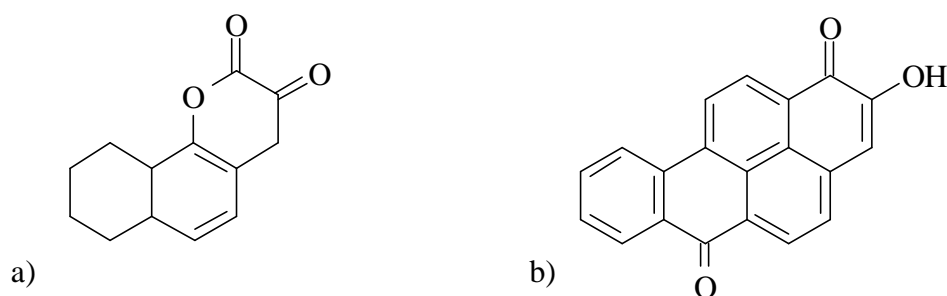


Abbildung 4-13: Vorgeschlagene Strukturen zweier B[a]P-Abbauprodukte: (a) ein α -Carbonyl-lacton und (b) ein Hydroxy-B[a]P-dion; in beiden Fällen sind andere Isomere möglich.

Der Peak Nr. 11 hatte ein dem Peak Nr. 28 aus der MeOH-Fraktion (siehe Tab. 4-8) ähnliches Massenspektrum. Diese beiden Substanzen zeigten bei verschiedenen Fragmentorspannungen das protonierte Molekül-Ion m/z 299 $[M+H]^+$, sowie die protonierten Fragment-Ionen m/z 271 $[M+H-28]^+$, m/z 243 $[M+H-56]^+$ und m/z 215 $[M+H-84]^+$, was dem Verlust einer, zwei bzw. drei Carbonyl-Gruppen entspricht. Des weiteren war das Fragment-Ion m/z 270 $[M+H-29]^+$ detektierbar, was wiederum dem typischen Verlust von COH einer Substanz mit phenolischer Gruppe zuzuordnen ist. Die Abbildung 4-13 b) zeigt die vorgeschlagene Struktur eines Isomers der unbekanntes Substanz. Hierbei handelt es sich um 2-Hydroxy-B[a]P-1,6-dion ($C_{20}H_{10}O_3$, $M = 298 \text{ g mol}^{-1}$, DBÄ = 16). Alle anderen Isomere sind zum momentanen Zeitpunkt genauso wahrscheinlich. Die RZ dieses Moleküls ist im Einklang mit der zu erwartenden Retentionszeit, d.h. früher als die B[a]P-dione, aber später als Hydroxy-B[a]P. In Abbildung 4-14 sind Strukturvorschläge für die Fragment-Ionen dieser Substanz im Positivmodus abgebildet.

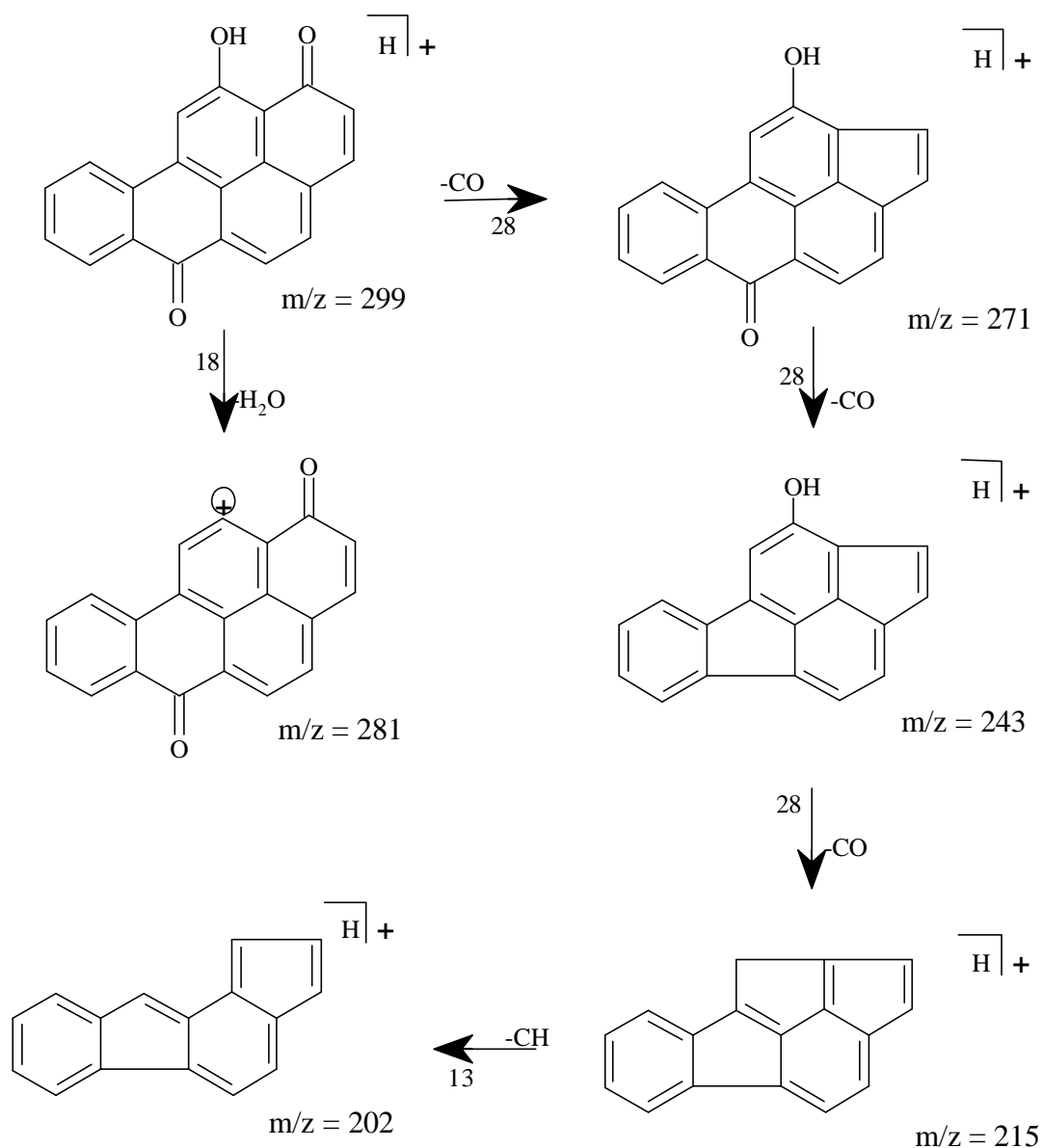
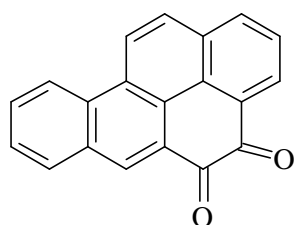


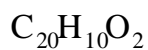
Abbildung 4-14: Vorschlag zur Fragmentierung der unbekanntes Substanz aus Peak Nr. 11 und 28 der ozonierten B[a]P-Filterproben mit der vermuteten Struktur eines Hydroxy-B[a]P-dions.

Der Peak Nr. 12 war mit dem in Abbildung 4-15 gezeigten Referenzmaterial B[a]P-4,5-dion in Massenspektrum, UV-Spektrum und Retentionszeit identisch.

Damit konnte erstmals neben den drei Hauptabbauprodukten B[a]P-1,6-dion, B[a]P-3,6-dion und B[a]P-6,12-dion ein viertes B[a]P-dion identifiziert werden. Die Mutagenität und Toxizität dieses neu gefundenen Abbauprodukts entspricht laut älterer Literatur denen der anderen drei B[a]P-dione²²⁵, zeigt aber nach neuerer Literatur eine höhere Mutagenität und Toxizität³²².



B[a]P- 4,5- dion (Nr.12)



$$M = 282\text{g/mol}$$

$$DB\ddot{A} = 16$$

Retentionszeit: 22.1 min

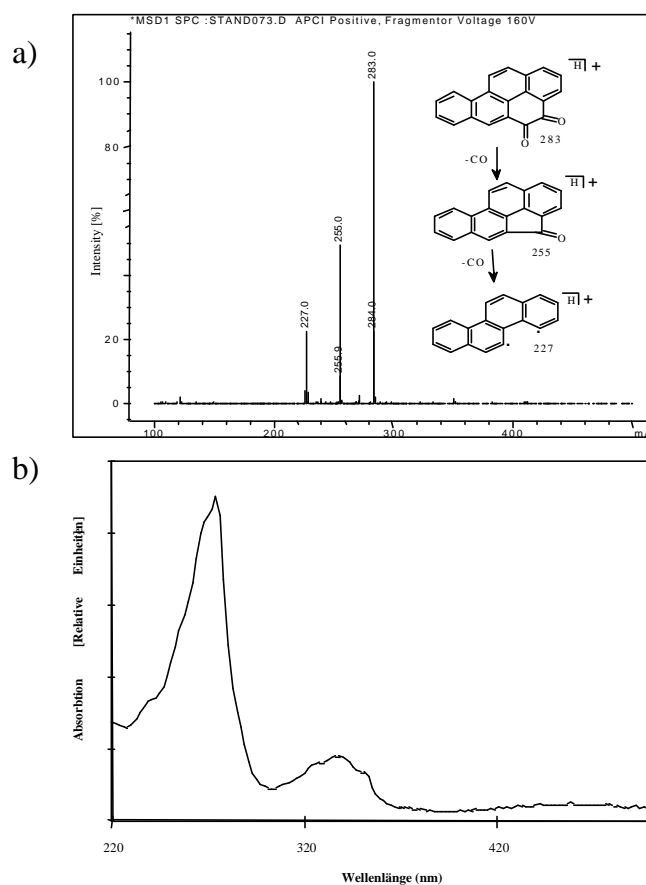


Abbildung 4-15: Struktur des Referenzmaterials B[a]P-4,5-dion (identifizierte Substanz Nr. 12) mit Retentionszeit, Massenspektrum (a) und UV-Spektrum (b).

Weitere B[a]P-Metaboliten, die in einer früheren Arbeit postuliert wurden¹²², konnten in der DCM-Fraktion bestätigt werden. Die Substanzen Nr. 13 und 14 wurden als Lactone identifiziert.

Peak Nr. 14 zeigte dieselbe RZ und eine identische Fragmentierung wie die in Abbildung 4-16 aufgeführte Referenzsubstanz 4-Oxa-benzo[d,e,f]chrysen-5-on. Die Substanz Nr. 13 hatte ebenfalls das gleiche Fragmentierungsmuster, allerdings eine andere RZ, womit es sich um ein Isomer handeln dürfte. Diese Lactone wurden als hoch mutagene Substanzen beschrieben, vergleichbar mit dem mutagenen und karzinogenen Potential von B[a]P²⁷⁹.

Nach der Elution des Edukts B[a]P (Nr. 1), welches manchmal aufgrund ungenügender Vortrennung durch Toluol zu geringem Anteil in der DCM-Fraktion zu finden war, wurde das

B[a]P-6,12-dion (Nr. 2) bei 25 min eluiert. Die Substanzen Nr. 15 und 16 konnten regelmäßig detektiert werden, waren aber nur in geringen Konzentrationen enthalten und können bisher nicht interpretiert werden.

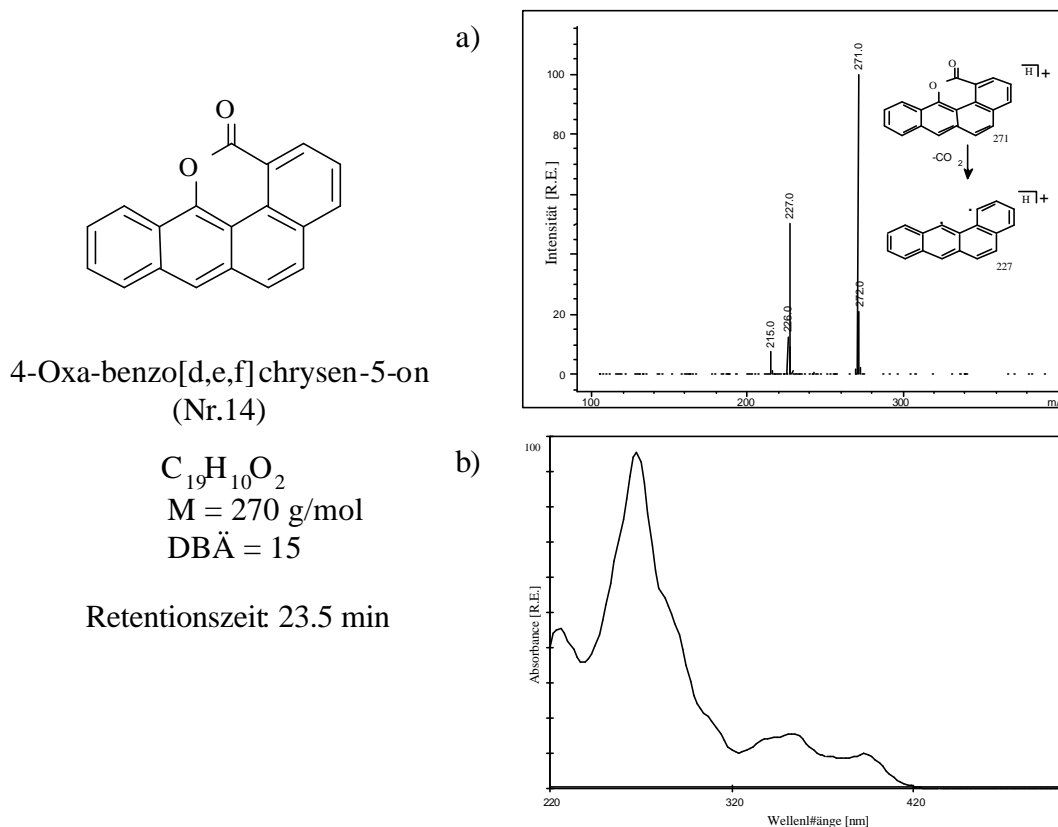


Abbildung 4-16: Struktur des Referenzmaterials 4-Oxa-benzo[d,e,f]chrysen-5-on (identifizierte Substanz Nr. 14) mit Retentionszeit, Massenspektrum (a) und UV-Spektrum (b).

4.2.1.2 MeOH-Fraktion

Die eingangs erwähnte Vorreinigung der Abbauprodukte ergab zwei Fraktionen mit Komponenten, die entweder mit DCM eluierten oder mit dem polareren Lösungsmittel MeOH. In letzterer Fraktion sind die polaren Substanzen enthalten, sowie die Hauptabbauprodukte B[a]P-1,6-dion, B[a]P-3,6-dion und B[a]P-6,12-dion (Peaks 4,3 und 2 in Abbildung 4-12). In Abbildung 4-12 ist ein UV-Chromatogramm dieser Fraktion abgebildet, wobei mit dieser Detektionsmethode keine weiteren Substanzen identifiziert werden konnten.

Abbildung 4-17 zeigt ein Total-Ionen-Chromatogramm (TIC) der gleichen Fraktion und demonstriert die höhere Empfindlichkeit für einige Substanzen im Vergleich zu den Ergebnissen mit dem UV-DAD. Zusätzlich zeigen die Substanzen im Gegensatz zu UV-Messungen selbst in geringen Konzentrationen häufig noch interpretierbare Massenspektren. Trotz der höheren Empfindlichkeit sind in dem Chromatogramm in Abb. 4-17 (vor allem in den ersten 10 min) sehr viele Peaks, die keine interpretierbaren Spektren zeigten. Diese und einige weitere Peaks, die ebenfalls in Blindproben zu finden waren, wurden nicht nummeriert.

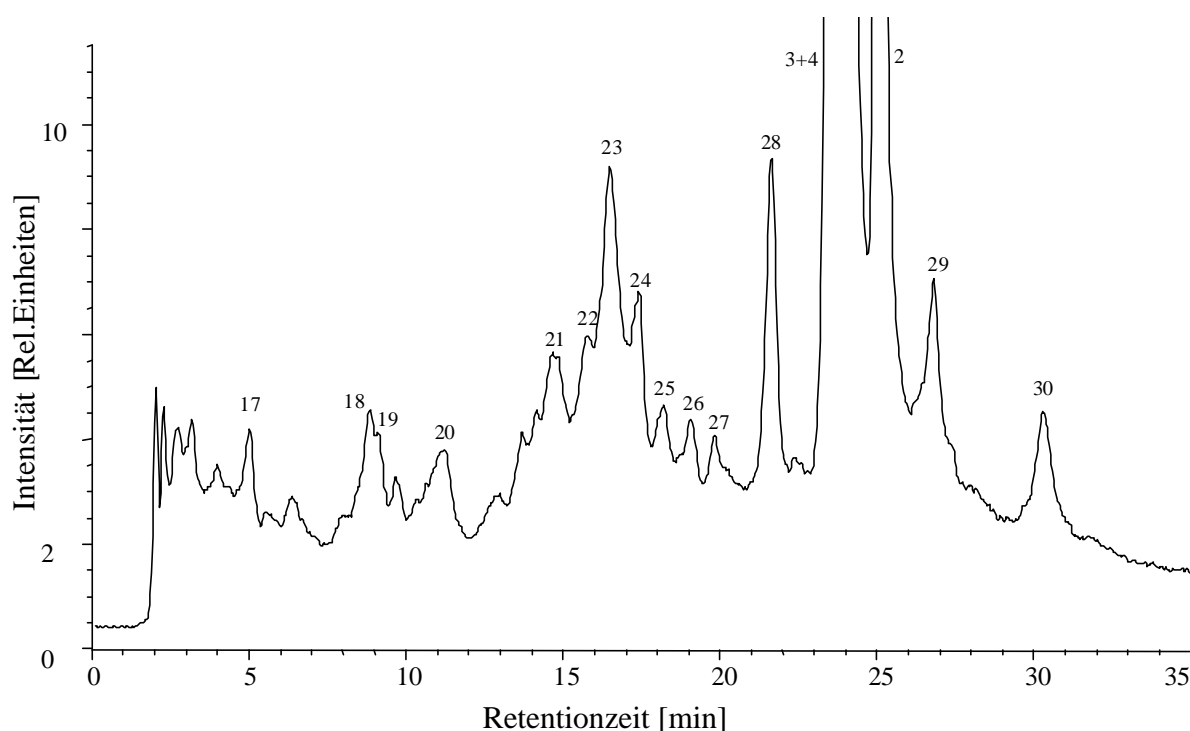


Abbildung 4-17: TIC der MeOH-Fraktion einer ozonierten B[a]P-Filterprobe (positiver Detektionsmodus $FV = 120\text{ V}$; $m/z\ 100-450$).

In Tabelle 4-8 sind die Substanzen aufgelistet, die bei mehreren Messungen jeweils interpretierbare Massenspektren lieferten. Des Weiteren sind die Retentionszeiten angeführt, die UV-Spektren, wenn verfügbar und die vorgeschlagene Identifizierung.

Peak Nr. 17 (RZ: 5.0 min) zeigte ein charakteristisches protoniertes Ion bei $m/z\ 213$ (vermutlich das Quasi-Molekül-Ion $[M+H]^+$) und ein protoniertes Fragment-Ion bei $m/z\ 171$ (entspricht $[M+H-42]^+$, dem Verlust eines $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ Fragments).

Tabelle 4-8: Detektierbare Substanzen (sortiert nach Retentionszeit) der MeOH-Fraktion einer ozonierten B[a]P-Filterprobe mit verfügbaren UV-Absorptionssignalen (220 - 500 nm), MS-Spektren (m/z 100 - 450) und Identifizierung.

Peak Nr.	Retentionszeit [min]	MS-Signale im positiven Detektionsmodus [m/z] (Intensität [%])	UV-Absorptionspeaks, [nm] (Intensität [%])	Identifizierung
17	5.0	213 (100), 171 (25)	k. S.	
18	8.7	319 (100), 301 (10), 299 (15) 289 (40), 283 (40)	k. S.	Carbonsäure
19	9.2	301 (55), 287 (100), 273 (85)	k. S.	
20	11.2	319 (100), 301 (40), 287 (55), 259 (45), 231 (35)	k. S.	Carbonsäure
21	14.5	285 (70), 283 (50), 255 (40), 241 (100), 239 (20), 227 (10)	275 (100), 322 (20)	B[a]P-diol
22	15.8	285 (75), 283 (40), 255 (100), 241 (85), 239 (40), 227 (10)	266 (95), 274 (100), 314 (25), 318 (20)	B[a]P-diol
23	16.8	285 (70), 283 (30), 255 (100), 241 (70), 239 (20), 227 (5)	249 (85), 266 (95), 274 (100), 328 (20)	B[a]P-diol
24	17.4	285 (100), 283 (5), 255 (10), 241 (15)	233 (80), 252 (98), 276 (100), 409 (30)	B[a]P-diol
25	18.3	285 (55), 275 (100), 247 (60)	253 (100), 259 (98), 367 (40)	
26	19.1	313 (70), 285 (25), 275 (100), 259 (25)	247 (85), 264 (100), 332 (40), 345 (50)	
27	19.8	317 (60), 313 (100), 299 (25), 283 (30), 273 (75)	k. S.	
28	21.8	299 (100), 271 (25), 243(5)	253 (100), 321 (40), 417(60), 425 (60)	Hydroxy-B[a]P-dion
4	23.7	283 (100), 255 (5)	222 (100), 253 (60), 442 (40), 446 (40)	B[a]P-1,6-dion ¹
3	24.0	283 (100), 255 (5)	247 (100), 291 (35), 345 (35), 486 (45)	B[a]P-3,6-dion ¹
2	25.2	283 (100), 255 (5)	228 (100), 291 (75), 301 (65), 357 (30), 370 (35)	B[a]P-6,12-dion ¹
29	26.8	341 (100), 283 (40)	k. S.	
30	30.5	391 (5), 338 (100), 283 (25)	k. S.	

¹ Identifiziert mit Referenzsubstanzen

Die Fragmentierung der Substanzen Nr. 18, 19 und 20 zeigten ähnliche Ergebnisse, wie früher veröffentlichte Daten¹²². Koeber *et al.* beschrieben diese Substanzen als Carbonsäuren, die später durch Messungen mit LC-MS-MS bestätigt werden konnten¹⁸⁰. Der Verlust eines Wassermoleküls (m/z 18) wurde auch bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen beobachtet, allerdings konnten mit dem LC-APCI-MS keine weiteren Fragmentierungen als Hinweise auf organische Säuren gefunden werden.

Die vorgeschlagene Identifizierung der nächsten vier Peaks (Nr. 21 - 24) sind B[a]P-diole, da sie charakteristische Ionen für diese Struktur aufwiesen. Aus dem protonierten Molekül-Ion m/z 285 entstand durch den Verlust von H_2 ein Ion m/z 283 $[M+H-2]^+$ (entspricht der Masse der B[a]P-dione). Des Weiteren waren ein Verlust von CO zu m/z 255 $[M+H-30]^+$ zu beobachten, ein weiterer Verlust von CO zu m/z 227 $[M+H-58]^+$, sowie die Fragment-Ionen m/z 241 $[M+H-44]^+$ und m/z 239 $[M+H-46]^+$, die eventuell aus dem Molekül-Ion und dem dehydrierten Molekül-Ion entstanden sind. Zu vermerken ist an dieser Stelle, daß sowohl die in der DCM-Fraktion als B[a]P-diol identifizierte Substanz Nr. 8, als auch die hier erwähnten Substanzen Nr. 21 - 24 mit Retentionszeiten zwischen 14.7 min und 17.4 min eluiert wurden, während die Referenzsubstanzen (siehe Tabelle 4-1) nach ca. 14 min eluiert wurden. Nähere Erläuterungen sind Abschnitt 4.2.1.1 zu entnehmen.

Der Peak Nr. 25 konnte nicht identifiziert werden, zeigte jedoch zwei charakteristische Ionen bei m/z 285 und 275. Da keine Fragmentierung mit einem Massenverlust von m/z 10 möglich ist, wird vermutet, daß diese zwei Ionen Fragmente eines Moleküls höherer Molekülmasse waren (z.B. m/z 303) oder es sich um die Koelution zweier verschiedener Substanzen handelte. Peak Nr. 26 zeigte einen Verlust von CO (m/z 28) von dem vermutlichen Quasi-Molekül-Ion m/z 313 zu dem protonierten Fragment-Ion m/z 285. Die intensiven Fragment-Ionen bei m/z 275 und m/z 258 konnten allerdings nicht zugeordnet werden.

Peak Nr. 28 zeigte die gleiche Fragmentierung und eine ähnliche Retentionszeit wie der Peak Nr. 11. Die vorgeschlagene Struktur des Hydroxy-B[a]P-dions für diese Substanzen ist in Absatz 4.2.1.1 erläutert.

Die intensivsten Peaks aller Chromatogramme, Nr. 2, 3 und 4, sind den drei B[a]P-dionen B[a]P-6,12-dion, B[a]P-3,6-dion und B[a]P-1,6-dion zuzuordnen, wobei letzteres nur manchmal in der MeOH-Fraktion zu finden war. Die Peaks Nr. 29 und 30 konnten in allen Proben gefunden werden, lassen aber bisher keine Identifizierung zu.

4.2.2 Ozonierte B[a]P-Filterproben (FI-MS-MS)

Um eventuell zusätzliche Informationen über Komponenten der DCM- und MeOH-Fractionen zu erhalten, welche die in Absatz 4.2.1 vorgeschlagenen Identifizierungen verifizieren könnten, wurde ein LC-MS-MS am Institut für Analytische Chemie der Humboldt-Universität in Berlin verwendet.

In Vorversuchen wurden die Proben über eine Spritzenpumpe kontinuierlich in das System injiziert. Mit einem Elektrospray-Einlaß wurde die Substanz in das Tandem-Massenspektrometer eingebracht. Bei diesem Massenspektrometer handelte es sich um ein Ion-Trap-Gerät, wobei die zu untersuchende Masse in der Ionenfalle weiter fragmentiert wird. Die Fließinjektion bei den Vorversuchen diente zur Optimierung der Geräteparameter auf diese Substanzen und sollte anschließend durch die Flüssigchromatographie ersetzt werden. Da es sich bei dem Einlaßsystem um einen Elektrospray handelte, war zu erwarten, daß Substanzen, wie die B[a]P-dione nicht detektierbar sind, da diese in Lösung nicht ionisch vorliegen. Das Interesse galt jedoch hauptsächlich den in den Proben enthaltenen Säuren (Substanzen 18 - 20 in Absatz 4.2.1.2) und Hydroxiden (Substanzen 8,11,21 - 24 und 28 in Abschnitt 4.2.1) die zumindest teilweise ionisiert in die Gasphase übertreten sollten.

Abbildung 4-18 zeigt das Spektrum einer ohne Trennung injizierten MeOH-Fraktion, welches im negativen Meßmodus bei kontinuierlicher Injektion über 2 min aufgenommen wurde. Bei diesen Messungen wurde im Gegensatz zu den in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Messungen der negative Meßmodus verwendet, da ohne Stoßgas wie im APCI keine positiven Ionen zu erwarten waren. Deshalb ist in diesem Abschnitt zu berücksichtigen, daß die detektierten Ionen deprotonierte Molekül-Ionen sind und demzufolge eine um m/z 2 geringere Masse haben als die in Abschnitt 4.2.1 erhaltenen Ionen.

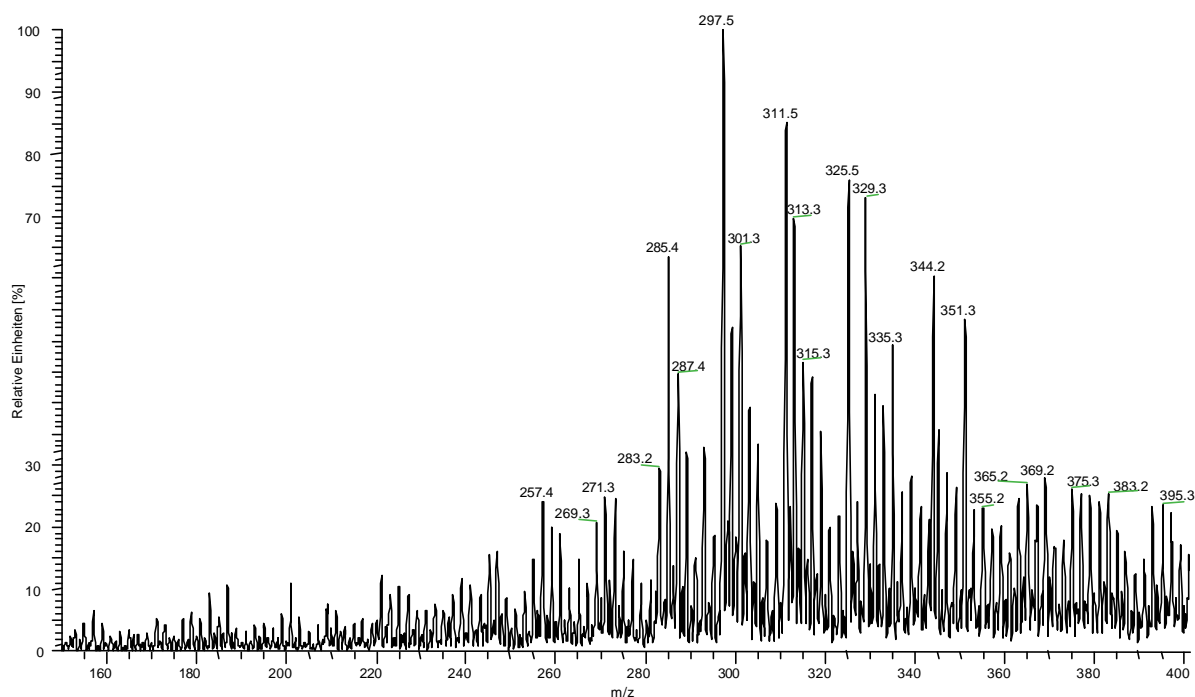


Abbildung 4-18: Massenspektrum (m/z 150 - 400) der ungetrennten MeOH-Fraktion einer ozonierten B[a]P-Filterprobe mit FI-ESI-MS im negativen Detektionsmodus.

In Abbildung 4-18 ist zu erkennen, daß überwiegend Ionen der Masse $m/z > 250$ detektiert wurden, was auf Addukt-Ionen, sowie Oxidationsprodukte mit B[a]P - Grundgerüst schließen läßt. Addukt-Ionen sollten, aus der Erfahrung früherer Meßergebnisse mit LC-MS, bei höherer ‚Fragmentierungsspannung‘ (an diesem Gerät waren analoge Parameter durch Aktivierungsamplitude und Aktivierungszeit zu steuern) zu verhindern sein. Neben den aus den in Abschnitt 4.2.1 bekannten Massen (z.B. m/z 285 und 299) traten zusätzlich eine Vielzahl von Ionen sehr viel höherer Massen auf (z.B. m/z 325, 329 und 344).

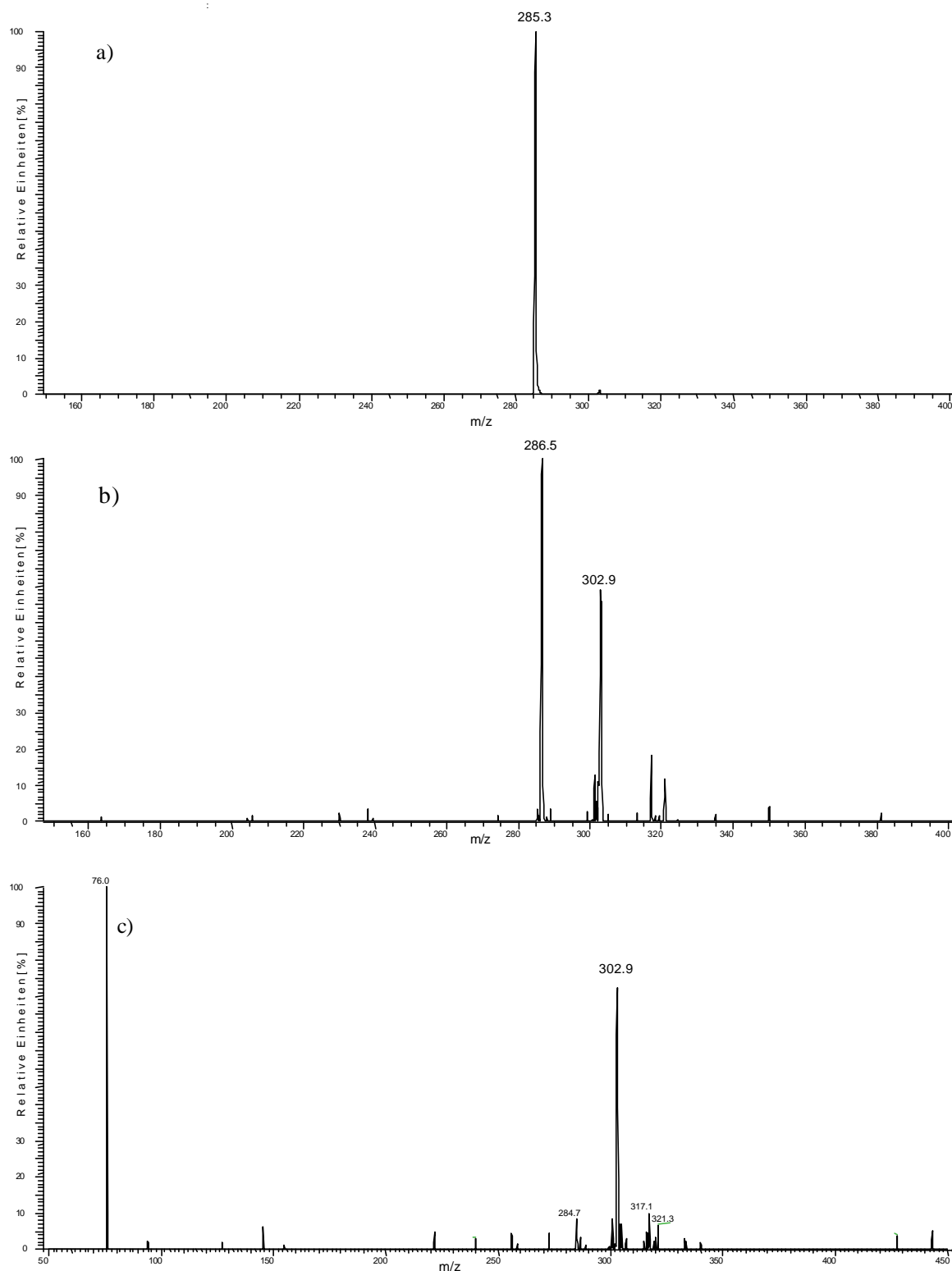


Abbildung 4-19: MS-MS des Ions m/z 285 im Massenspektrum der ungetrennten MeOH-Fraktion einer B[a]P-Filterprobe bei einer Aktivierungsamplitude von 45 eV (a), 54 eV (b) und 58 eV (c).

Die intensivsten Massenspuren wurden im folgenden einer weiteren Fragmentierung in der Ionenfalle unterzogen. Beispielhaft sind in Abbildung 4-19 a, b und c die Massen des Ions m/z 285 nach weiterer Fragmentierung mit verschiedenen Aktivierungsamplituden (45 eV, 54 eV und 58 eV) dargestellt. Bei 45 eV und niedrigeren Aktivierungsamplituden war das zu untersuchende Molekül-Ion das einzig detektierbare Ion (Abb. 4-19 a)), d.h. die Energie in der Ionenfalle reichte nicht aus, weitere Fragmentierungen zu induzieren. Würde die Spannung erhöht, so sollten Fragmentierungen möglich sein. In Abbildung 4-19 b) ist jedoch zu erkennen, daß bei einer Spannung von 54 eV keine Fragmentierung eintrat, sondern scheinbar eine Wasseranlagerung $[M+18]$, die das Ion m/z 303 ergab. Des weiteren verschob sich die Masse des Molekül-Ion im MS-MS von m/z 285 auf m/z 286. Beide Effekte waren reproduzierbar zu beobachten und waren analog bei weiteren Substanzen (z.B. m/z 297 und 317) erkennbar. Für beide Effekte gibt es zum momentanen Zeitpunkt keine plausible Erklärung, denn zum einen sollten sich in der Ionenfalle außer dem untersuchten Ion keine Ionen anderer Massen befinden und zum anderen sollte die Adduktbildung bei höheren Spannungen abnehmen. In einer früheren Arbeit wurde der Effekt der höheren Massen bei B[a]P-Derivaten ebenfalls beobachtet¹⁸⁰ und mit der großen Stabilität dieser Substanzen und einer anschließenden Adduktbildung erklärt. Doch die Frage, woher das Wasser zur Adduktbildung stammt, bleibt offen, ebenso wie die Frage, weshalb das zu untersuchende Ion ab einer bestimmten Spannung scheinbar protoniert wird, ohne daß sich die Ladung des Ions ändert. Abbildung 4-19 c) zeigt ein Massenspektrum des Ions m/z 285 bei einer Aktivierungsamplitude von 58 eV. Bei dieser Spannung war kein Molekül-Ion mehr zu detektieren, sondern ausschließlich das Ion m/z 303. Bei weiterer Erhöhung der Spannung war keine weitere Veränderung des Spektrums zu beobachten. Allerdings wurden die Intensitäten der Ionenausbeute geringer, bis letztendlich keine Ionen mehr detektierbar waren. Dieser Effekt und der Hinweis, daß die meisten Substanzen ab einer Aktivierungsenergie von 40 eV keine detektierbaren Ionen mehr aufweisen³²³, ist ein Indiz dafür, daß das Molekülgerüst dieser Oxy-PAH hohe Stabilität aufweist.

Nachdem die Aussicht auf weitere Hinweise zu Substanzen in den ozonierten B[a]P-Proben gering war, wurde von einer Kopplung mit der Flüssigchromatographie abgesehen.

4.2.3 Ozonierte A/B[a]A/B[a]P-Filterproben

Zur ersten Anwendung des 30:70-Trenngradienten wurden die drei polyzyklischen Aromaten Anthracen, Benzo[a]anthracen und Benzo[a]pyren feucht mit Ozon begast, extrahiert und auf einer Kieselgelsäule vorfraktioniert. Die Toluolfraction wurde verworfen, die DCM- und MeOH-Fractionen wurden im LC getrennt und deren Analyten im MS detektiert.

4.2.3.1 DCM-Fraktion

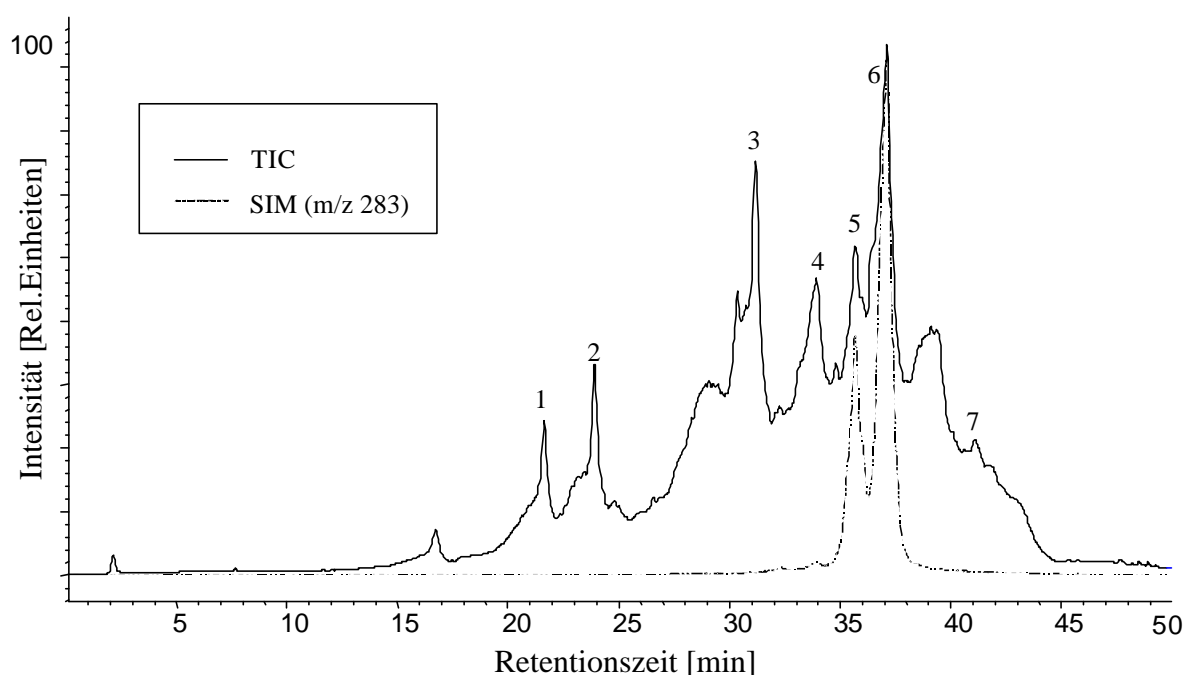


Abbildung 4-20: Chromatogramme der DCM-Fraktion von feucht ozoniertem Anthracen/Benzo[a]anthracen/Benzo[a]pyren (APCI positiver Detektionsmodus, TIC und SIM m/z 283, $FV = 120$ V).

Die Abbildung 4-20 zeigt ein Total-Ionen-Chromatogramm der DCM-Fraktion der drei ozonierten PAH im positiven Detektionsmodus und Abbildung 4-21 das entsprechende Total-Ionen-Chromatogramm im negativen Detektionsmodus. Die B[a]P-dione (RZ: 35 - 37 min; Substanzen Nr. 5 und Nr. 6 in Abb. 4-20; Peaks Nr. 4 und Nr. 5 in Abb. 4-21), sowie ein OH-B[a]P-dion (RZ: 33.9 min; Peak Nr. 4 in Abb. 4-20; Peak Nr. 2 in Abb. 4-21) konnten in beiden Detektionsmodi nachgewiesen werden.

In Abbildung 4-20 ist zur Verdeutlichung der enthaltenen B[a]P-dione die Single-Ionen-Spur (SIM) m/z 283 enthalten, wobei offensichtlich zwei Isomere erfaßt werden. Der intensivste Peak (RZ: 37.1 min) entspricht dem 6,12-Isomeren und der kleinere Peak (RZ: 35.7 min) dem 1,6- und/oder 3,6-Isomeren, also den Hauptabbauprodukten von ozoniertem B[a]P.

Die Peaks 1, 3 und 7 im Chromatogramm des Positivmodus (Abb. 4-20) stammen von Diethyl-, Di-*i*-butyl- und Di-*n*-butyl-Phthalaten, die bei diesen Messungen als Verunreinigungen eingeschleppt wurden. Wie schon in Abschnitt 4.1.1 erläutert und Tab. 4-3 zu entnehmen, sind diese Substanzen nur im positiven Modus detektierbar. Dies wird auch durch die Abwesenheit dieser Substanzen in Abb. 4-21, dem Chromatogramm im negativen Modus, bestätigt. Im Gegensatz hierzu sind die Substanzen Anthrachinon (RZ: 27.0 min, Peak Nr. 1 in Abb. 4-21) und B[a]A-dion (RZ: 35.1 min, Peak Nr. 3 in Abb. 4-21) lediglich im negativen Modus detektierbar, wie in Abschnitt 4.1.2.8 beschrieben und Tab. 4-4 zu entnehmen.

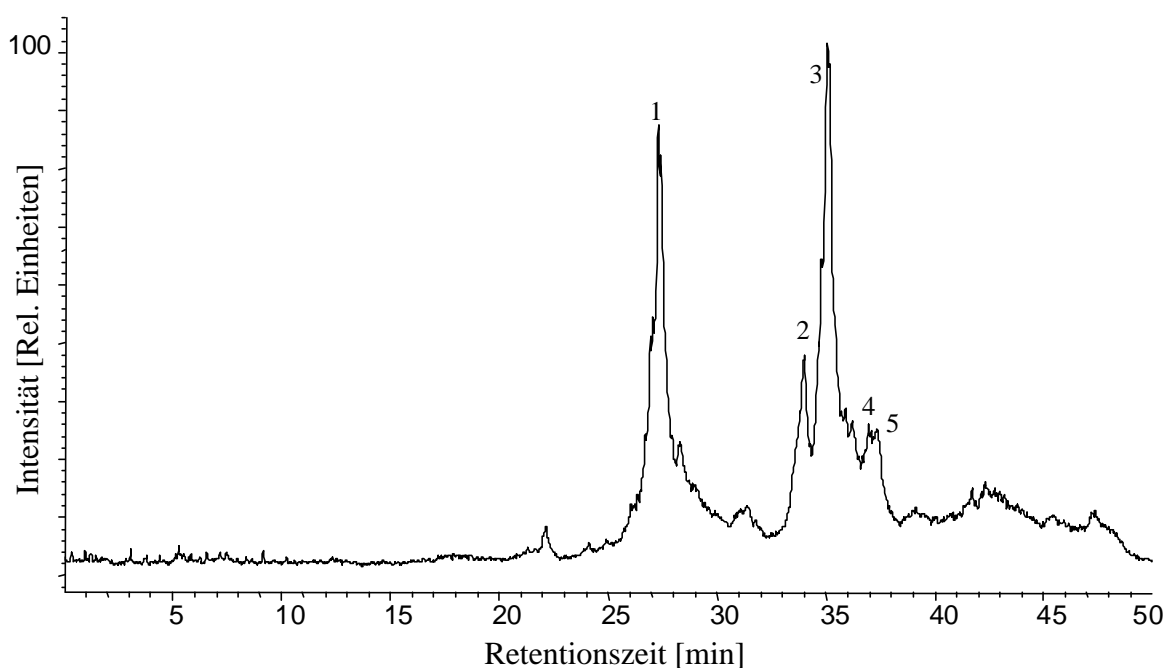


Abbildung 4-21: Total-Ionen-Chromatogramm der DCM-Fraktion von feucht ozoniertem Anthracen/Benzo[a]anthracen/Benzo[a]pyren (APCI negativer Detektionsmodus, $FV = 120$ V).

Weitere negativ und positiv detektierte Ionen der DCM-Fraktion sind der Tabelle 6-3 im Anhang zu entnehmen. Aufgrund der rahmensprengenden Datenfülle wird auf eine detaillierte

Charakterisierung der weiteren unregelmäßig detektierten Abbauprodukte an dieser Stelle verzichtet.

4.2.3.2 MeOH-Fraktion

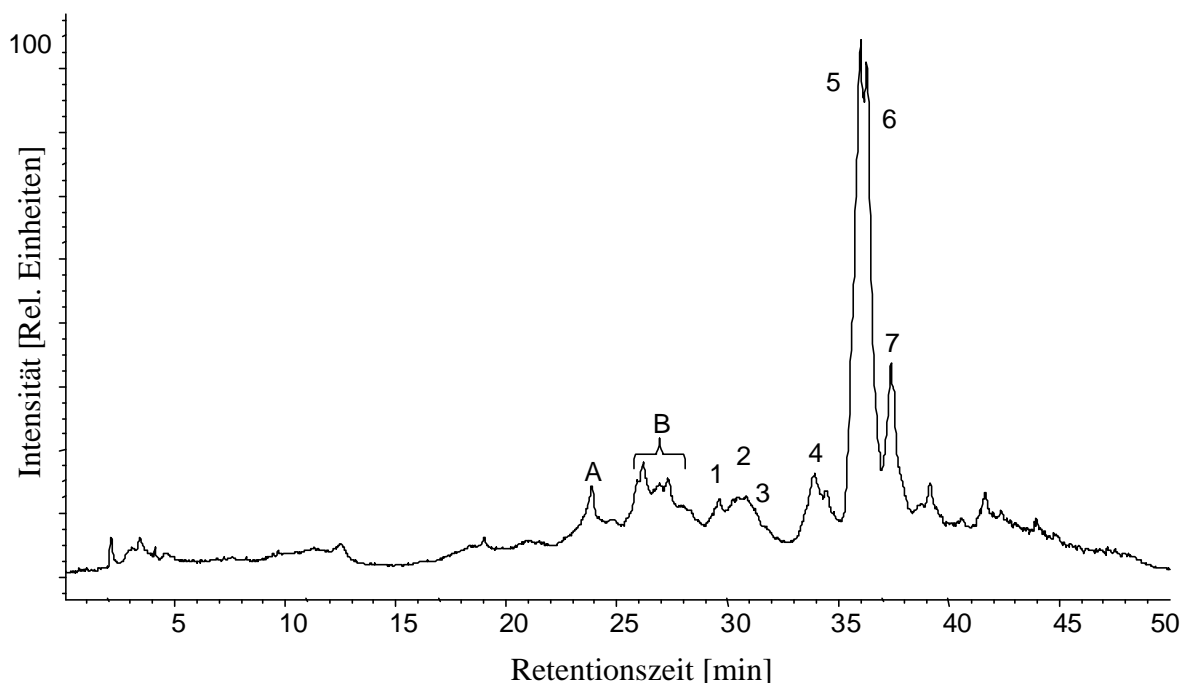


Abbildung 4-22: Total-Ionen-Chromatogramm der MeOH-Fraktion von feucht ozoniertem Anthracen/Benzo[a]anthracen/Benzo[a]pyren (APCI positiver Detektionsmodus, FV = 120 V).

Abbildung 4-22 zeigt das Total-Ionen-Chromatogramm der MeOH-Fraktion im positiven Detektionsmodus bei FV = 120 V. Die mit Nummern markierten Peaks sind Abbauprodukte von B[a]P und konnten ebenfalls bei den ozonierten B[a]P-Filterproben identifiziert werden (siehe Abbildung 4-17 und Tabelle 4-8). Die Nummern 1-3 entsprechen Dihydroxy-B[a]P, Nr. 4 einem Hydroxy-B[a]P-dion und die Nummern 5-7 den drei B[a]P-dionen. Zusätzlich wurde in dieser Probe ein intensiver Peak A bei RZ 23,5 min detektiert, der laut einer früheren Arbeit¹²² als Benzo[a]anthracen-7-on-3,4-dicarbonsäure identifiziert wurde. Zusätzlich konnte bei dieser FV unter Peak A noch ein intensives Signal bei m/z 245 und bei FV = 160 V zusätzliche Ionen bei m/z 227, m/z 217 und m/z 215 detektiert werden. Dieses Fragmentierungsmuster ist, wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, typisch für Hydroxyl- und Carbonyl-Gruppen. In Hinblick auf die

Abhängigkeit der Retentionszeit von Molekülmasse und Polarität, handelt es sich bei dieser koeluiierenden Substanz um ein Oxidationsprodukt von B[a]A mit OH- und/oder CO-Gruppen. Die breite Bande B zeigt ein maximales Signal bei m/z 333 und zahlreiche kleinere Ionen, die aus Differenzen von m/z 28, 18 oder 2 resultieren. Durch dieses Fragmentierungsmuster und die hohe Masse können diese Substanzen PAH-Abbauprodukten zugeschrieben werden, die fünf oder mehr Sauerstoffatome beinhalten. Andererseits zeigt die Retentionszeit von ca. 26 min, daß die effektive Polarität der funktionellen Gruppen durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen reduziert sein muß.

Zum Studium weiterer unregelmäßig identifizierter Abbauprodukte der MeOH-Fraktion im positiven wie negativen Detektionsmodus sei auch an dieser Stelle auf die Tabelle 6-4 im Anhang verwiesen. Diese werden hier nicht eingehender diskutiert.

4.2.4 Dieselabgaskondensate

Unter Verwendung des 30:70-Trenngradienten wurden zwei unterschiedlich hergestellte und gelagerte Dieselabgaskondensate untersucht (siehe Abschnitt 3.3.1). Hierbei war es notwendig, die Datenbank der chromatographisch und massenspektrometrisch charakterisierten Oxy-Aromaten durch Nitro-Aromaten zu erweitern. Gleichzeitig wurde die Datenbank um mehrere chlorierte Phenole erweitert. Alle hierfür durchgeführten Messungen und eine Tabelle der verwendeten Substanzen sind in Absatz 4.1.2.9 aufgeführt. Zur Verdeutlichung der Trenneffizienz des Gradienten von nitrierten und chlorierten monozyklischen Substanzen ist in Abbildung 4-11 ein Chromatogramm von Phenol und elf nitrierten und/oder chlorierten Derivaten abgebildet.

In diesem Abschnitt werden sämtliche zur Identifizierung von unbekanntem Substanzen zum Tragen kommenden Faktoren eingehend erläutert und ausgeführt. In den folgenden Abschnitten sind jeweils nur einzelne Parameter hervorgehoben, doch wurden alle anderen Faktoren zur Identifizierung herangezogen.

In Abbildung 4-23 ist das Total-Ionen-Chromatogramm des gealterten Waschflaschen-Kondensats (siehe Absatz 3.3.1) im negativen Detektionsmodus bei $FV = 90$ V gezeigt. Die nummerierten Peaks konnten mit Hilfe von Referenzsubstanzen und/oder der chromatographischen und massenspektrometrischen Information der detektierten Substanzen identifiziert werden.

Zur Erläuterung der Auswertung solcher Chromatogramme sind in Abbildung 4-24 extrahierte Single-Ionen-Spuren (SIM) und in Abbildung 4-25 exemplarisch vier Massenspektren von unbekannt oxidierten Aromaten bei verschiedenen Retentionszeiten aufgeführt. In Tabelle 4-9 wurden die chromatographischen und massenspektrometrischen Daten vieler unbekannter Substanzen, sowie deren Identifizierung, zusammengefasst.

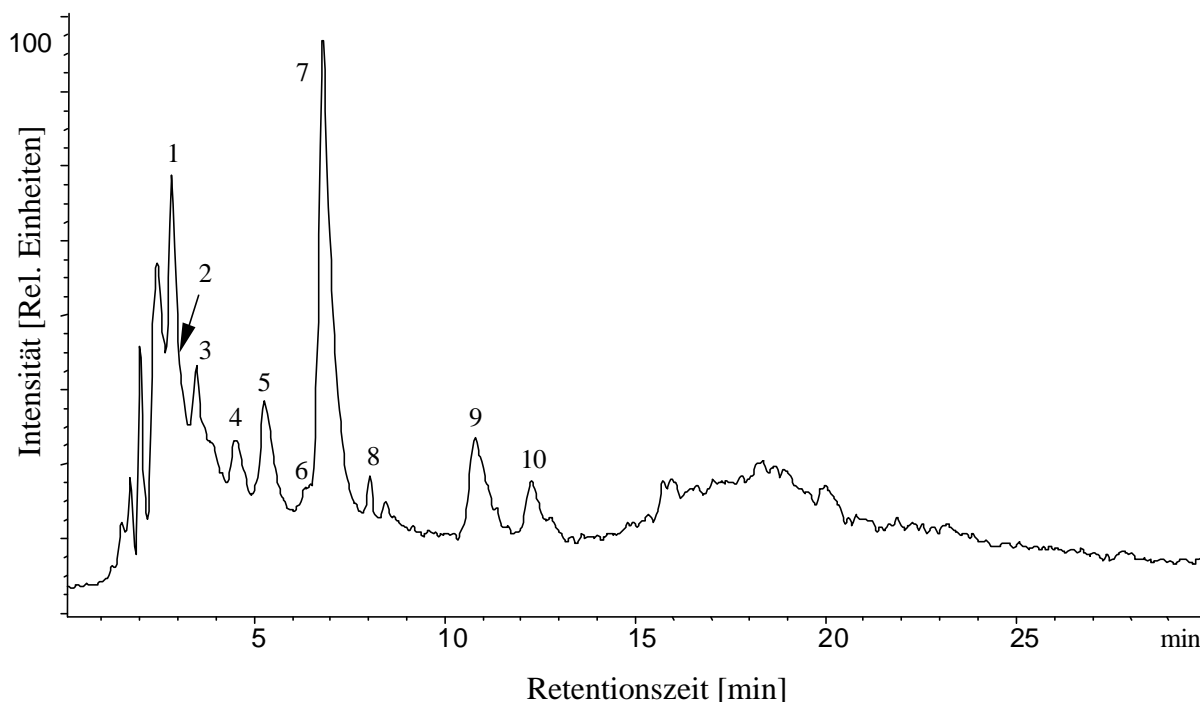


Abbildung 4-23: Total-Ionen-Chromatogramm des Waschflaschen-Dieselabgaskondensats (APCI negativer Detektionsmodus, $FV = 90\text{ V}$).

In Abbildung 4-24 ist als erster extrahierter SIM die Spur für m/z 95 abgebildet. Diese Spur wurde aufgrund der hohen Intensität dieser Masse in dem Massenspektrum bei RZ 2.9 min gewählt (siehe Abb. 4-25 a)) und entspricht in Abb. 4-23 Peak Nr. 1. Die RZ dieser Substanz ist vergleichbar mit der von Benzoesäure, zeigt jedoch nur minimale Intensität bei m/z 121 und kein Ion bei m/z 93 (siehe Abb. 4-24 und 4-25 a)). Da Benzoesäure, wie auch andere untersuchte Referenzsubstanzen, im Negativmodus nie ein Ion bei m/z 95 zeigte (siehe Tabellen 4-3 und 4-4), kann diese Substanz bisher nicht zugeordnet werden.

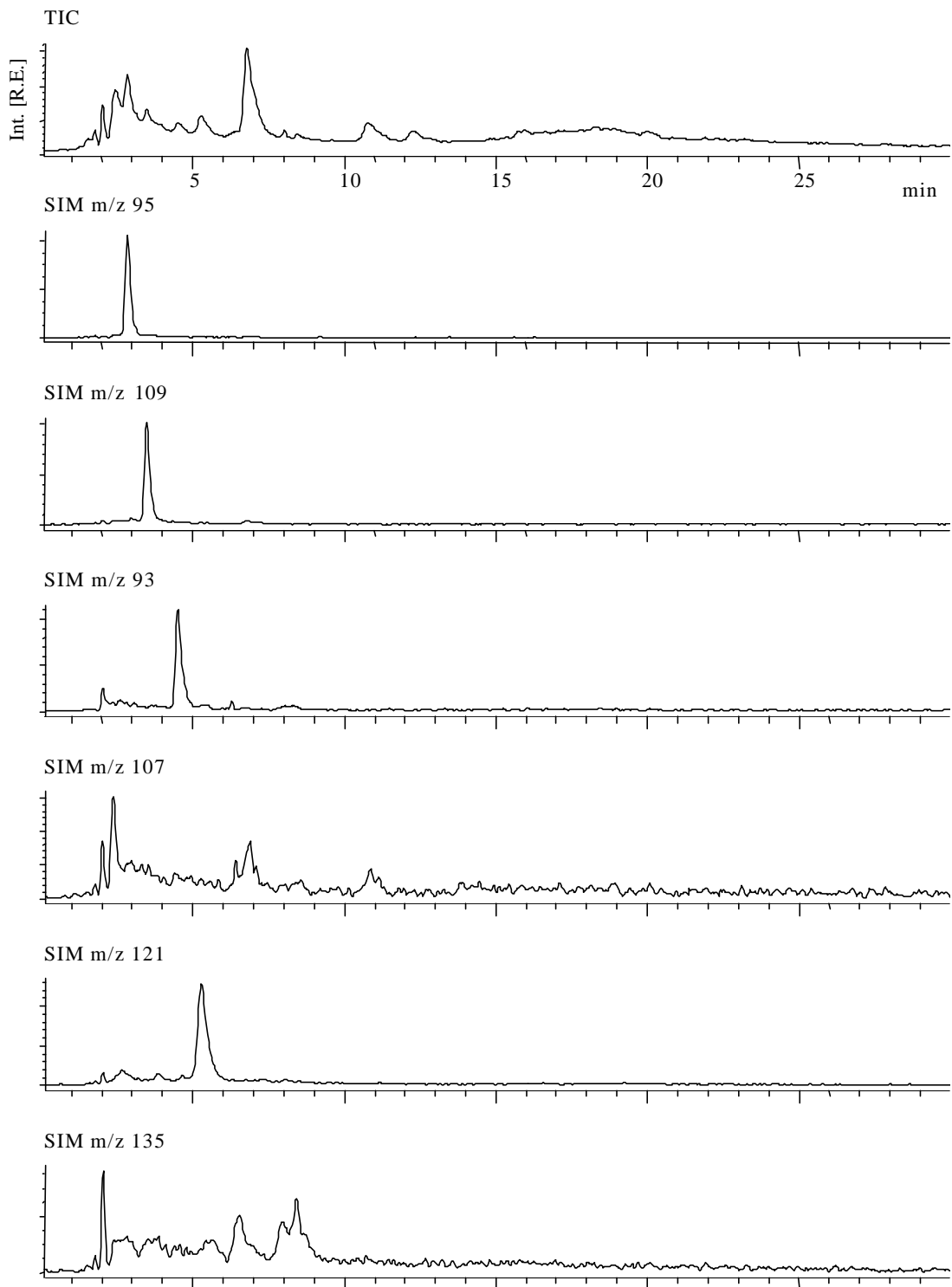


Abbildung 4-24: Total-Ionen-Chromatogramm des Waschflaschen-Dieselabgaskondensats (Abb. 4-23) und daraus extrahierte SIM-Spuren bei m/z 93, 95, 107, 109, 121 und 135 (APCI negativer Detektionsmodus, $FV = 90$ V).

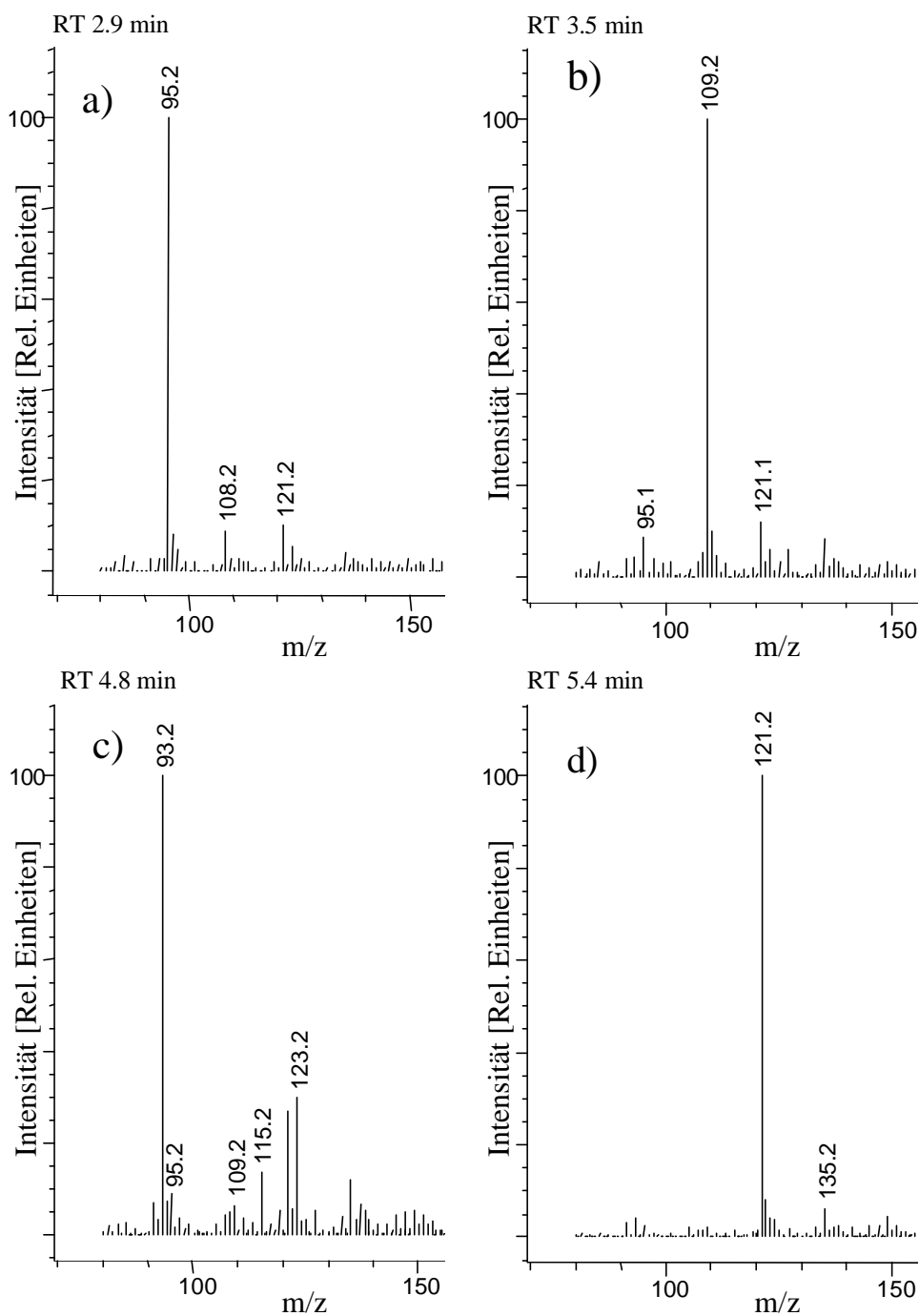


Abbildung 4-25: Massenspektren des TIC des Waschflaschen-Dieselabgaskondensats (Abb. 4-23) bei den Retentionszeiten 2.9 min (a), 3.5 min (b), 4.8 min (c) und 5.4 min (d) (APCI negativer Detektionsmodus, FV = 90 V).

In dem Massenspektrum in Abb. 4-25 a) ist mit geringer Intensität das Ion m/z 108 enthalten. Ein Vergleich mit dem SIM m/z 108 in Abbildung 4-26 zeigt, daß es sich um das Hydrochinon mit RZ 3.0 min handelt. In Abbildung 4-23 ist das Hydrochinon als Substanz Nr. 2 bezeichnet, wobei es chromatographisch unter der abklingenden Flanke des Peaks Nr. 1 liegt.

Dieses Beispiel zeigt die Notwendigkeit von SIM-Spuren, da mit dem Massenspektrum allein nicht die Zugehörigkeit verschiedener Ionen zu einer einzelnen Substanz oder mehreren koeluerenden Substanzen bestimmt werden kann.

Die in Abbildung 4-23 als Nr. 3 markierte Substanz zeigte ein intensives Ion bei m/z 109 und eine RZ von 3.5 min (siehe Abbildungen 4-24 und 4-25 b)), das nach massenspektrometrischen und chromatographischen Kriterien einem Hydroxy-Phenolat-Anion entsprechen würde. Die verwendete Referenzsubstanz Hydrochinon zeigte mit RZ 2.9 min eine um 0.6 min kürzere Retentionszeit und ein intensives Anion bei m/z 108. Möglicherweise handelte es sich bei der detektierten Substanz um das Resorcin, dem 3-Hydroxyphenol. Dieses sollte aufgrund des Fehlens eines stabilen Fragments in Form eines Chinons, im Gegensatz zu Hydrochinon und Brenzkatechin (2-Hydroxyphenol), kein Anion bei m/z 108 zeigen. Aufgrund fehlender Messungen mit den beiden Substanzen Resorcin und Brenzkatechin konnte diese Identifizierung nicht bestätigt werden.

Der SIM bei m/z 93 zeigte einen Peak mit RZ 4.8 min, was der Referenzsubstanz Phenol entspricht (siehe Spektrum in Abbildung 4-25 c)) und in Abbildung 4-23 mit der Nr. 4 versehen wurde. Die Spuren für Methyl-, Dimethyl- und Trimethylphenol m/z 107, 121 bzw. 135 zeigen in Abbildung 4-24 für m/z 107 einen Peak bei RZ 6.4 min, für m/z 121 einen intensiven Peak bei RZ 5.3 min und für m/z 135 mehrere nicht verwertbare Peaks zwischen 6 und 9 min. Der Peak für m/z 121 mit RZ 5.3 min entspricht jedoch keinem Dimethylphenol (siehe Tabelle 4-3), sondern einem 3/4-Hydroxybenzaldehyd (4-Hydroxybenzaldehyd, RZ: 5.3 min). Dieser Peak ist in Abbildung 4-23 mit Nr. 5 bezeichnet. Ein Isomer des Methylphenols ist in Abbildung 4-23 mit der Nr. 6 markiert. Die absolute Intensität dieses Ions bei m/z 107 ist gering, wie am Hintergrundrauschen zu erkennen ist. In dem RZ-Bereich der Trimethylphenole wurden keine Signale bei m/z 135 erhalten.

Die nächsten vier identifizierten Substanzen zählen zu der Klasse der Mononitrophenole, da diese im negativen Modus nur deprotonierte Molekül-Ionen mit gerader Zahl von m/z zeigen und meistens ein Verlust von m/z 30 (entspricht NO) zu beobachten ist. Zur besseren

Erläuterung der Auswertung werden auch für diese Substanzen in Abbildung 4-26 die spezifischen SIM-Spuren gezeigt, sowie in Abbildung 4-27 exemplarisch die Massenspektren zweier Nitrophenol-Derivate. Zusammengefaßt sind die Daten wiederum in Tabelle 4-9.

Tabelle 4-9: Detektierbare Substanzen (sortiert nach Retentionszeit) des Waschflaschen-Diesel-abgaskondensats mit RZ, MS-Spektrum im negativen Detektionsmodus (m/z 100 - 450) und Identifizierung.

Peak Nr.	Retentionszeit [min]	MS-Signale im APCI negativen Detektionsmodus [m/z]	Identifizierung
1	2.9	95	
2	3.0	108	p-Hydrochinon
3	3.5	109	m-Hydrochinon
4	4.8	93	Phenol
5	5.4	121	3/4-Hydroxybenzaldehyd
6	6.4	107	Methylphenol
7	6.8	138,108	3/4-Nitrophenol
8	8.7	138,108	2-Nitrophenol
9	10.7	152,122	Methyl-3/4-nitrophenol
10	12.2	152,122	Methyl-3/4-nitrophenol

Die Spuren m/z 138, 152 und 166 in Abbildung 4-26 entsprechen den m/z der Anionen von Nitrophenolen, Methyl-nitrophenolen bzw. Dimethyl-nitrophenolen, die Spur m/z 108, dem Fragment-Ion der Abspaltung von NO des Nitrophenols, die bei einer FV = 90 V 10 % bedingt. Das Fragment-Ion des Methyl-nitrophenols m/z 122 und das des Dimethyl-nitrophenols m/z 136 ergaben aufgrund zu geringer Intensität keine verwertbaren SIM-Spuren. Es konnte sowohl zwei Isomere Nitrophenol (Nummer 7 und 8 in Abb. 4-23), wie auch Methyl-nitrophenol (Nummer 9 und 10 in Abb. 4-23) nachgewiesen werden, wobei es sich aufgrund der Retentionszeiten um 3/4-Nitrophenol und 2-Nitrophenol handeln dürfte bzw. um zwei Isomere Methyl-3/4-nitrophenol (vergleiche Tab. 4-6). Zu erwähnen ist der sehr scharfe Peak m/z 122 bei RZ 11.3 min, der kein intensives Ion bei m/z 152 zeigt und als elektronisches Artefakt erklärbar ist. Dies wurde durch weitere Meßläufe, in denen dieser Peak fehlte, bestätigt.

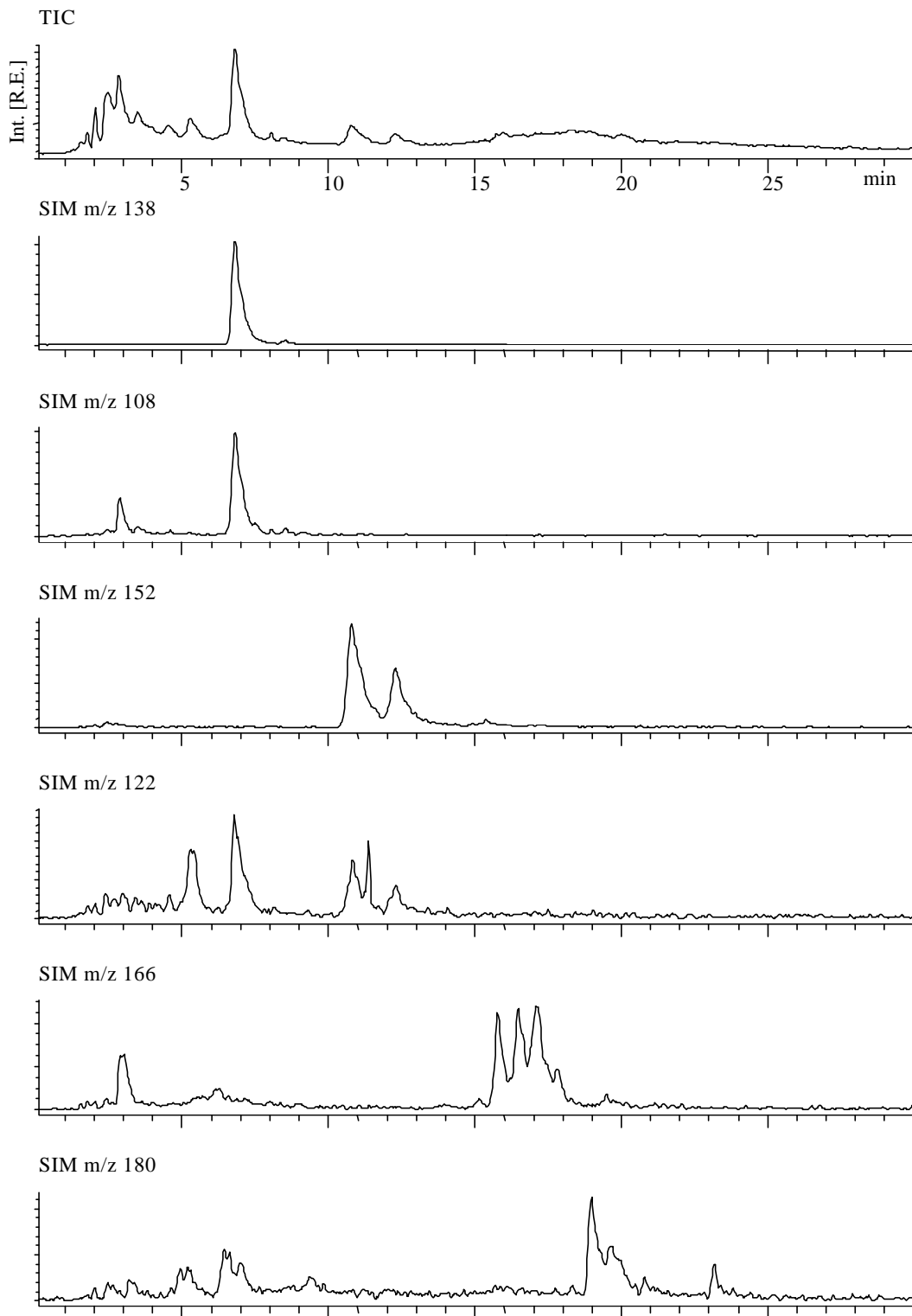


Abbildung 4-26: Total-Ionen-Chromatogramm des Waschflaschen-Dieselabgaskondensats (Abb. 4-23) und daraus extrahierte SIM-Spuren bei m/z 108, 122, 138, 152, 166 und 180 (APCI negativer Detektionsmodus, $FV = 90\text{ V}$).

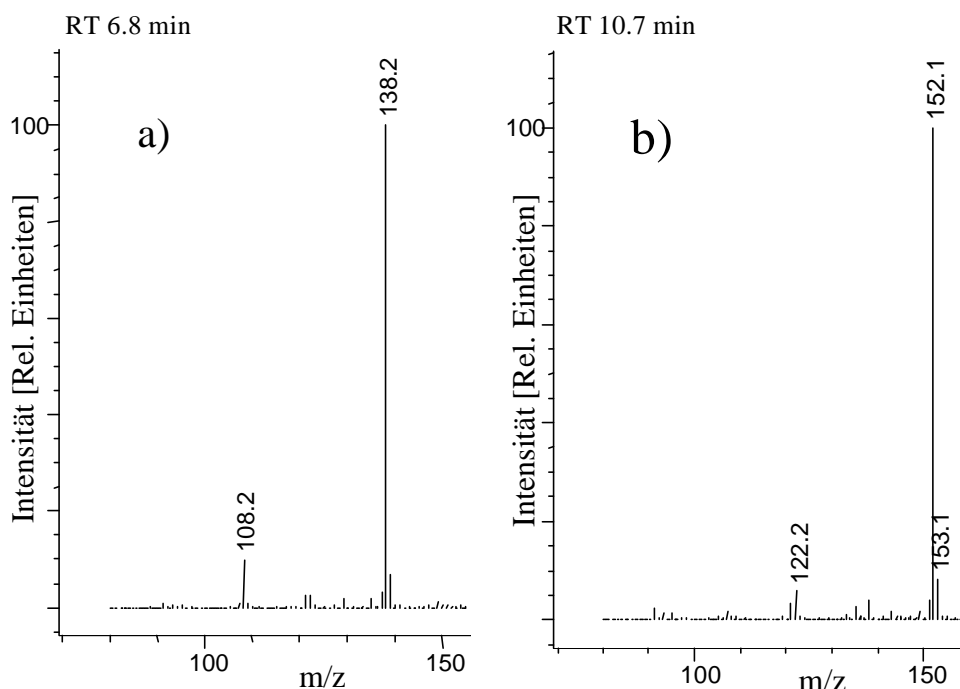


Abbildung 4-27: Massenspektren des TIC-Chromatogramms des Waschflaschen-Dieselabgaskondensats (Abb. 4-23) bei den Retentionszeiten 6.8 min (a) und 10.7 min (b) (APCI negativer Detektionsmodus, FV = 90 V).

Die Spur m/z 166 für Dimethyl-nitrophenol zeigt im Retentionszeitbereich 15.7 - 17.0 min mehrere Peaks und die Spur m/z 180 für Trimethylphenol bei RZ > 19.0 min. Es fehlen jedoch die Fragment-Ionen, so daß aufgrund fehlender Ionen sowie Referenzsubstanzen diese Identifizierung nicht eindeutig vorgenommen werden konnte. Hinweise auf Dimethyl- und Trimethyl-nitrophenole sind die gerade Molekülmassen des deprotonierten Molekül-Ions und deren Retentionszeiten, ein Indiz dagegen ist das Fehlen von unnitrierten Dimethyl- und Trimethylphenolen.

In Abbildung 4-28 ist das TIC des Kolben-Dieselabgaskondensats abgebildet. Die Peaks sind den gleichen Substanzen aus Tabelle 4-9 zuzuordnen. Es ist jedoch erkennbar, daß die Konzentrationen an Nitrophenolen sehr viel geringer sind als in dem Kondensat aus der Waschflasche. Eine Erklärung hierfür ist der intensivere Kontakt des Kondensats mit den hohen kontinuierlich durchfließenden NO_x -Konzentrationen in der Waschflasche und die längere Lagerung bei Raumtemperatur.

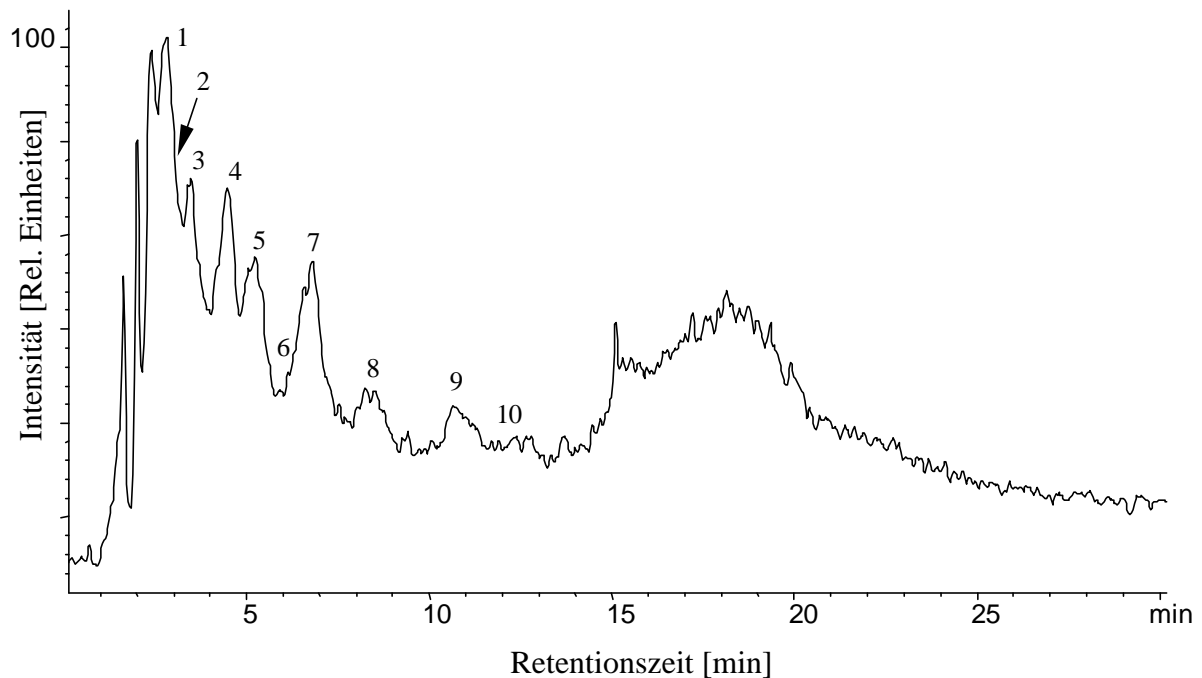


Abbildung 4-28: Total-Ionen-Chromatogramm des Kolben-Dieselabgaskondensats (APCI negativer Detektionsmodus, FV = 90 V).

4.2.5 Atmosphärische Aerosolproben

4.2.5.1 Verunreinigungen und Matrixeinflüsse (Filter, Ruß und Huminstoffe)

Um Identifizierungen unbekannter Komponenten in Realproben vornehmen zu können, ist es notwendig Verunreinigungen, die von Filtern oder der Probenaufarbeitung stammen, zu kennen. Hierzu wurden parallel zu den Realmessungen unbehandelte Leerfilter, ozonierte Leerfilter, befeuchtete Leerfilter und unbehandelte mit B[a]P-belegte Filter aufgearbeitet und vermessen. Hierbei stellte sich heraus, daß im positiven Meßmodus der DCM-Fraktion Phthalsäureester zu finden waren, die im negativen Detektionsmodus nicht detektiert wurden. Im Abschnitt 4.2.1 wurden diese Phthalsäureester als Abbauprodukte charakterisiert. In den Realproben konnte jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß es sich um Verunreinigungen handelte. In der MeOH-Fraktion wurden überwiegend bei länger gelagerten Filtern mehrere Verunreinigungen gefunden. Diese Messungen werden eingehender behandelt, um die Informationen über Verunreinigungen von Filterproben für zukünftige Arbeiten bereit zu stellen. In Abbildung 4-29

ist das TIC im negativen Detektionsmodus (FV = 120 V) der MeOH-Fraktion eines urbanen Aerosolextrakts nach längerer Lagerung gezeigt. Die Massenspektren der zwölf gekennzeichneten Peaks sind den Abbildungen 4-30 a) - l) zu entnehmen, deren Bezeichnung den Peakbezeichnungen entsprechen.

An Peak a) und b) sowie c) und d) ist zu erkennen, wie wichtig SIM-Spuren zur Auswertung einer sehr komplexen Matrix sind, denn allein aus dem Massenspektren b) und d) ist nicht zu erkennen, daß die Ionen m/z 171 bzw. m/z 199 als Flanke zu den vorgehenden Peaks gehören. Alle weiteren detektierten Substanzen, bis auf Nummer h) und j), zeigten ein dominierendes Ion.

Sämtliche Substanzen konnten ebenfalls in oben erwähnten Blindproben detektiert werden. Da diese Substanzen in das Retentionsmuster des in Abschnitt 4.1.1 gezeigten Trenngradienten passen (siehe Tab. 4-3), ist besonders darauf zu achten, diese nicht mit Abbauprodukten zu verwechseln.

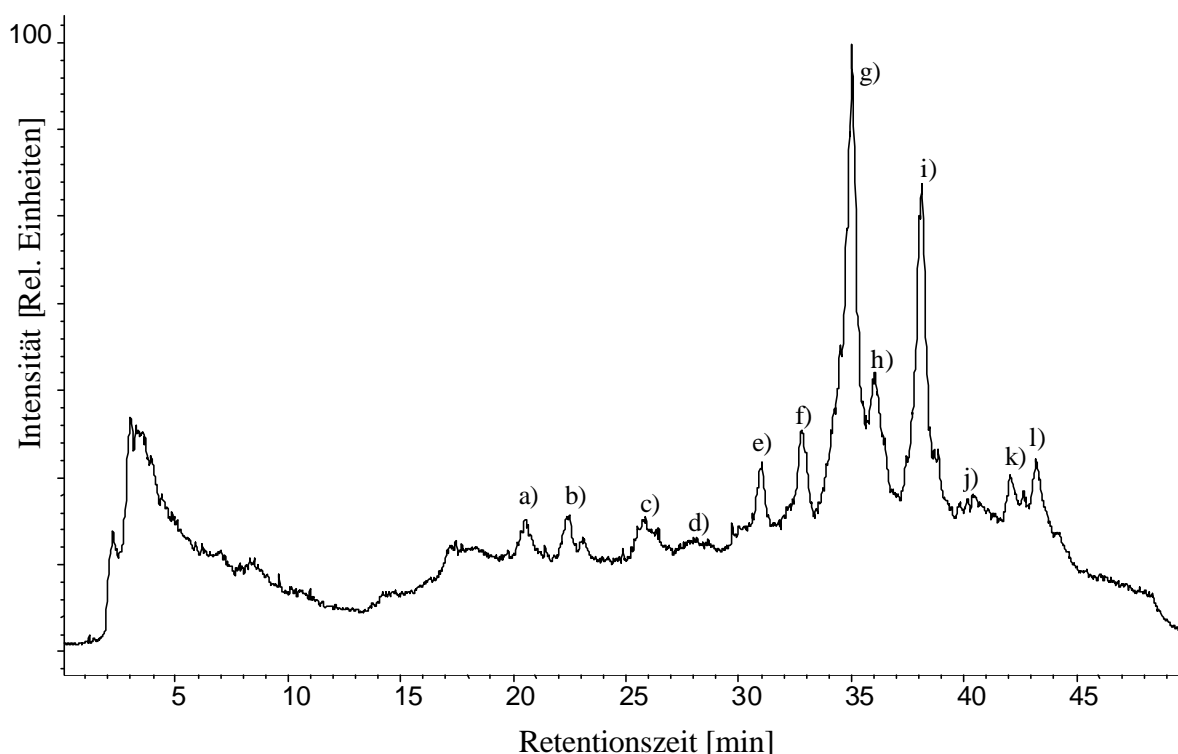


Abbildung 4-29: Total-Ionen-Chromatogramm der MeOH-Fraktion einer urbanen Aerosolprobe (APCI negativer Detektionsmodus, FV = 120 V) mit Verunreinigungen aus längerer Lagerung (gekennzeichnet mit Buchstaben).

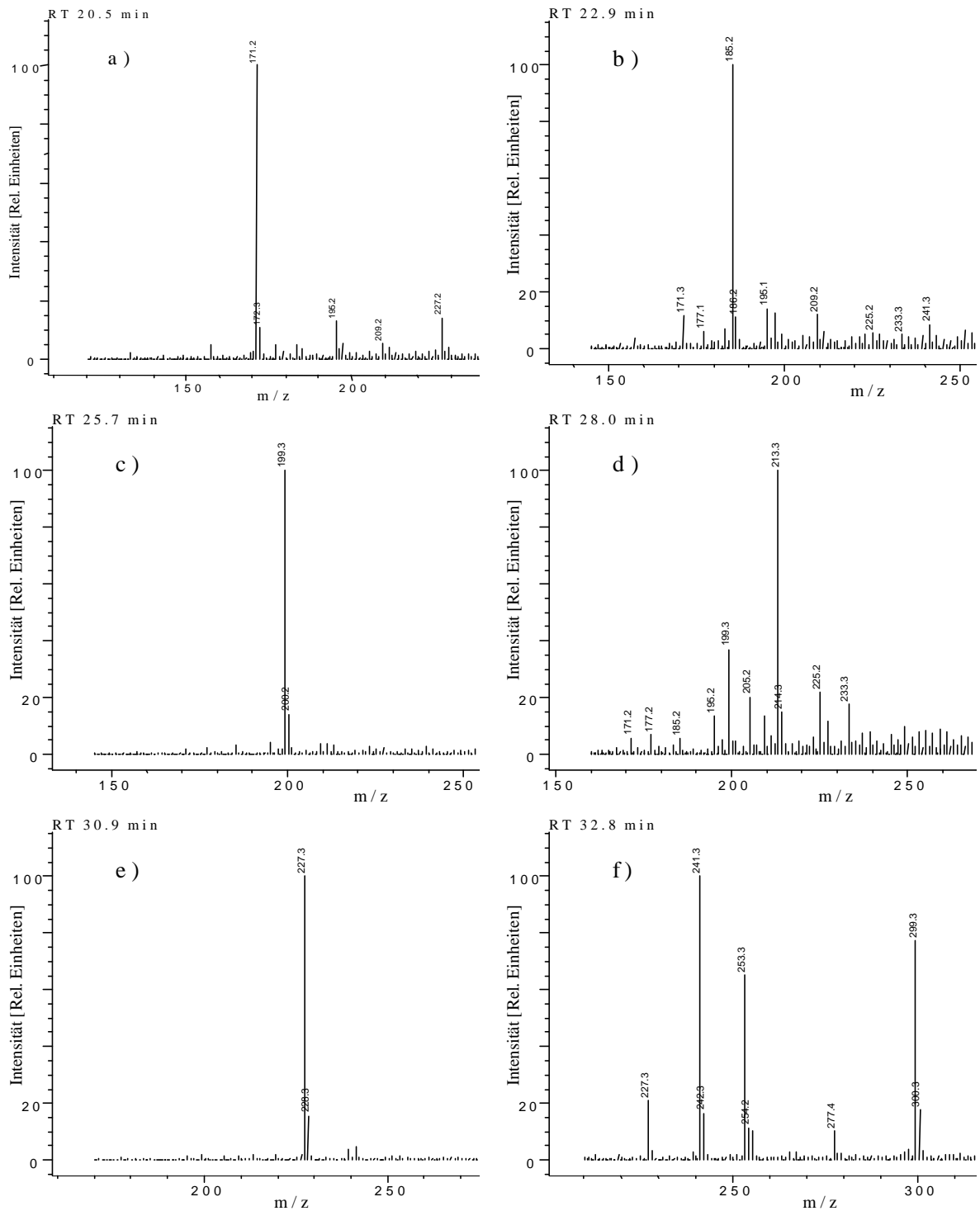


Abbildung 4-30: Massenspektren des TIC der MeOH-Fraktion einer urbanen Probe (Abb. 4-29) bei den Retentionszeiten 20.5 min (a), 22.9 min (b), 25.7 min (c), 28.0 min (d), 30.9 min (e), 32.8 min (f) (APCI negativer Detektionsmodus, $FV = 120$ V).

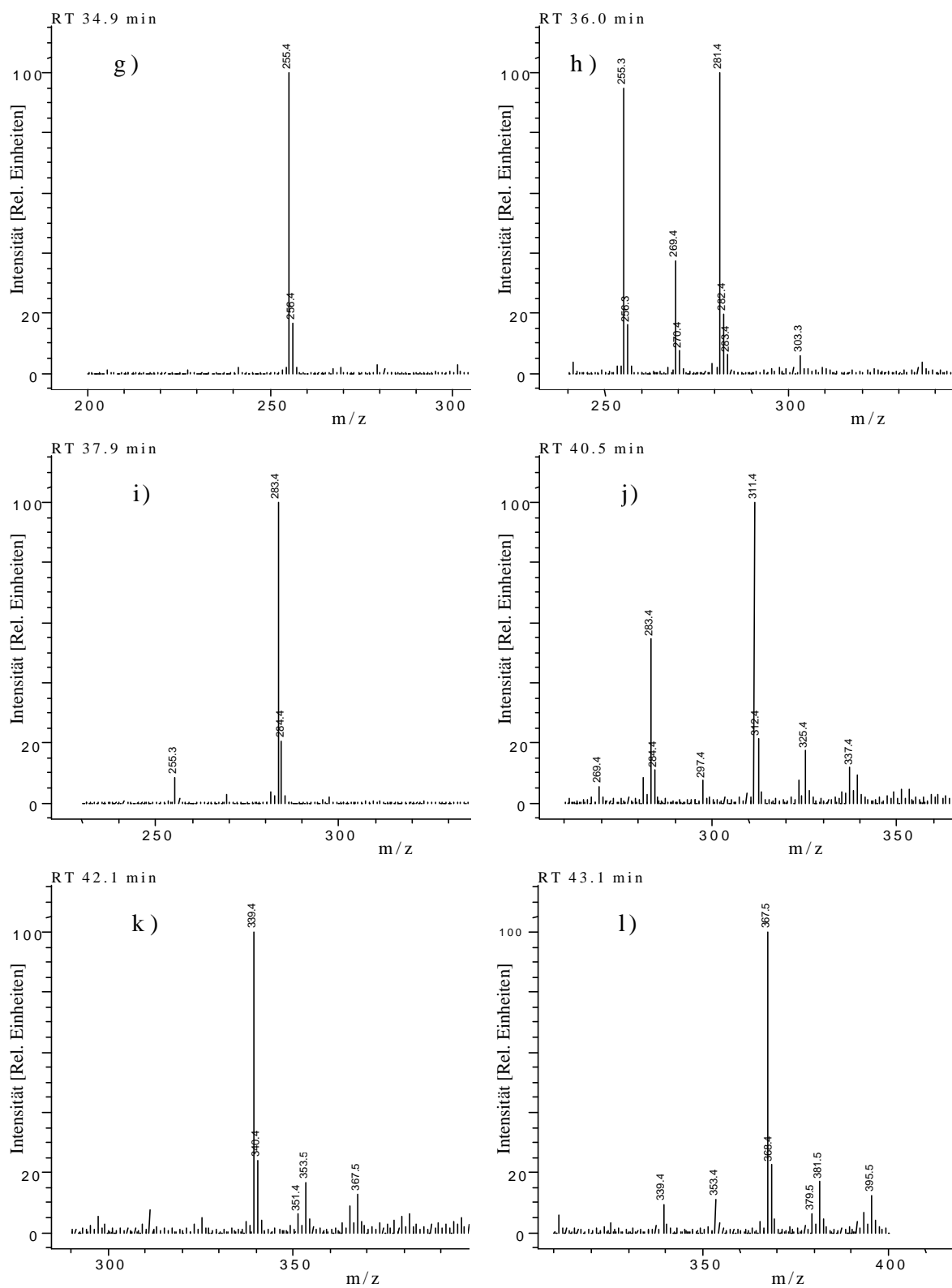


Abbildung 4-30: Fortsetzung 34.9 min (g), 36.0 min (h), 37.9 min (i), 40.5 min (j), 42.1 min (k), 43.1 min (l).

Da Realproben zu einem Großteil aus Matrix bestehen, aus denen die Analyten nur selten komplett extrahiert werden können, wurden im Rahmen dieser Arbeit eventuelle in den Proben vorkommende Matrices wie Ruß und Humin-, sowie Fulvinsäuren, mittels Massenspektrometrie vermessen und deren Beeinträchtigung der Massenspektren ermittelt.

Die chromatographische und massenspektrometrische Untersuchung von Funkengeneratorruß ließ keine Matrixeffekte erwarten.

Da in einigen verwendeten Proben Huminstoffe zu erwarten waren, wurden Tests mit Huminsäuren aus Braunkohle (Fa. Roth) und Humin- und Fulvinsäuren aus Böden durchgeführt. Die Substanzen wurden basisch gelöst, wobei die Huminsäure des Bodens mit HCl ausgefällt und nach Abtrennung mit NaOH wasserlöslich gemacht wurde³²⁴. Die Strukturermittlung der komplexen Humin- bzw. Fulvinsäure war mit spektrometrischen Methoden nicht möglich, wie die Massenspektren der verwendeten Proben in den Abbildungen 6-3 und 6-4 im Anhang belegen. Dort sind die Massenspektren der APCI-Kopplung und zusätzlich der ESI-Kopplung der jeweiligen Probe gegenübergestellt. Detektiert wurde im negativen (Abb. 6-3) und im positiven (Abb. 6-4) Detektionsmodus. Die Proben wurden jeweils durch Fließinjektion in das Massenspektrometer eingebracht, wobei die Reproduzierbarkeit der Massenspektren unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich war. Allgemeine Aussagen können trotzdem vorgenommen werden.

Mit der APCI-Kopplung konnten für die Huminsäuren Ionen bis m/z 1000 detektiert werden, für die Fulvinsäure keine Ionen größer als m/z 500, was der Aussage eines niedrigeren Molekulargewichts der Fulvinsäure entspricht³²⁵. Hervorzuheben ist für diese Arbeit, daß im positiven Meßmodus häufig das Ion m/z 256 auftrat und demzufolge nicht zur Identifizierung unbekannter Komponenten herangezogen wurde.

Wie die Abbildungen 6-3 und 6-4, sowie durch Vergleich mit weiteren nicht präsentierten Messungen deutlich macht, ist die Methode der ESI-Kopplung für diese Zwecke ungeeignet, da Ionen nur unspezifisch detektiert werden konnten. Da aber in dieser Arbeit die ESI-Kopplung lediglich bei B[a]P-Produktstudien (Abschnitt 4.2.2) und Referenzsubstanzen (siehe Säuren in Abschnitt 4.1.2.2) eingesetzt wurde, konnten diese unspezifischen Ionen unberücksichtigt bleiben.

4.2.5.2 Urbane Proben

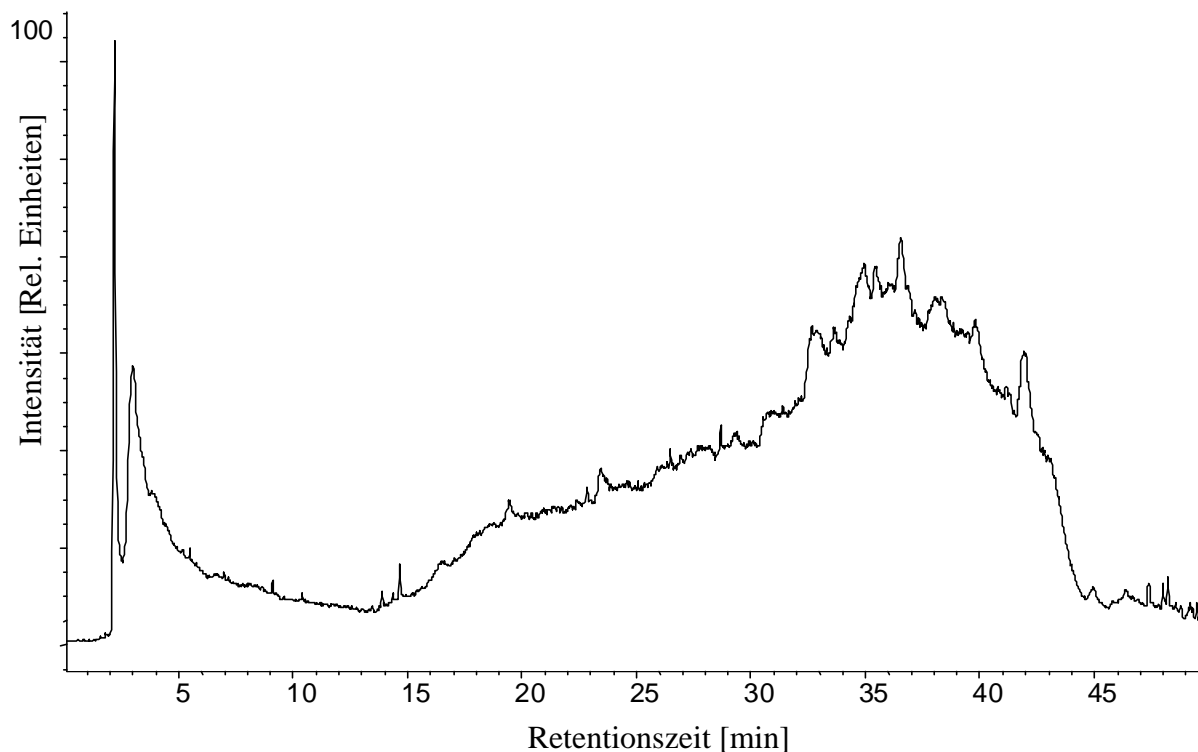


Abbildung 4-31: Total-Ionen-Chromatogramm der MeOH-Fraktion einer urbanen Frühlings-Aerosolprobe (APCI positiver Detektionsmodus, $FV = 120\text{ V}$).

Im April 1999 wurden mehrere Filter über 24 Stunden mit Aerosolen der vielbefahrenen Kreuzung am Luise-Kiesselbach-Platz belegt. Eine Hälfte dieser Filter wurde extrahiert und auf einer Kieselgelsäule in Toluol-, DCM- und MeOH-Fraktion getrennt. Die letzten zwei Fraktionen wurden mittels LC-APCI-MS analysiert (30:70-Gradient).

Die Total-Ionen-Chromatogramme des negativen und positiven Detektionsmodus der DCM-Fraktion sind in den Abbildungen 6-5 und 6-6 im Anhang aufgetragen. Im negativen Meßmodus wurden wenige Ionen von geringer Intensität detektiert. Im positiven Meßmodus dominieren bei den Retentionszeiten 21.3 min, 30.1 min, 30.7 min und 40.8 min die verschiedenen Phthalsäureester, wobei für den Ester bei 30.1 min keine Referenzsubstanz verfügbar war. Da diese Ester Verunreinigungen darstellen und der Informationsgehalt insgesamt recht gering war, wurde von einer näheren Erläuterung der Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit abgesehen.

Abbildung 4-31 zeigt das Total-Ionen-Chromatogramm der MeOH-Fraktion im Positivmodus bei $FV = 120$ V. Dieses Chromatogramm zeigt ab RZ 15 min eine ansteigende Basislinie, was auf Bestandteile der Matrix zurückzuführen ist.

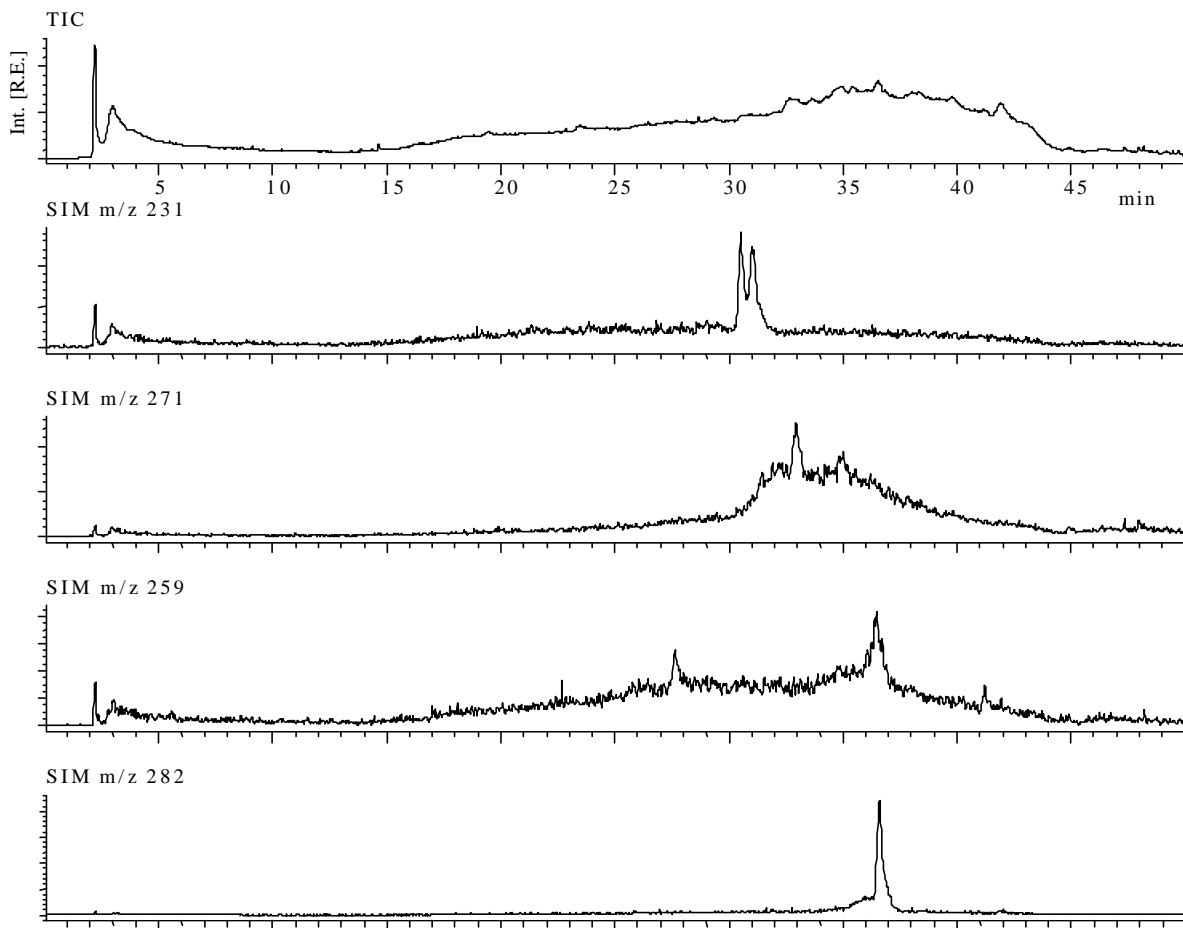


Abbildung 4-32: TIC der MeOH-Fraktion einer urbanen Frühlings-Aerosolprobe und daraus extrahierte SIM-Spuren für Benzanthron und Benz[a]fluorenon (m/z 231), Dihydro-Benzo[a]pyrenon (m/z 271), Benzo[a]anthracen-dion (m/z 259) und Benzo[a]pyren-dion (m/z 282) (APCI positiver Detektionsmodus, $FV = 120$ V).

Um Informationen über enthaltene Oxy-PAH zu bekommen, wurden beispielhaft für Benzanthron, Benz[a]fluorenon, Dihydro-Benzo[a]pyrenon, Benzo[a]anthracen-dion und Benzo[a]pyren-dion die in Abbildung 4-32 gezeigten SIM-Spuren extrahiert. Benzanthron, Benz[a]fluorenon und Benzo[a]pyren-dion konnten nachgewiesen werden, die beiden anderen

aufgrund abweichender Retentionszeiten zu den Referenzmaterialien nicht. Hierbei ist zu beachten, daß das hier detektierte B[a]P-dion im Gegensatz zu den Referenzsubstanzen ein weitaus intensiveres Signal bei m/z 282 zeigte als bei dem ebenfalls detektierbaren m/z 283.

Als Beispiel für die sehr komplexe Matrix ist in Abbildung 4-33 das Massenspektrum bei RZ 31.0 min gezeigt, dessen intensivsten Ionen bei m/z 299, 275, 271 und 231 als SIM in Abbildung 4-34 abgebildet sind. Daraus ist zu entnehmen, daß die Retentionszeitmaxima der einzelnen Ionen unterschiedlich waren, somit die Ionen aus verschiedenen koeluiierenden Substanzen entstammten.

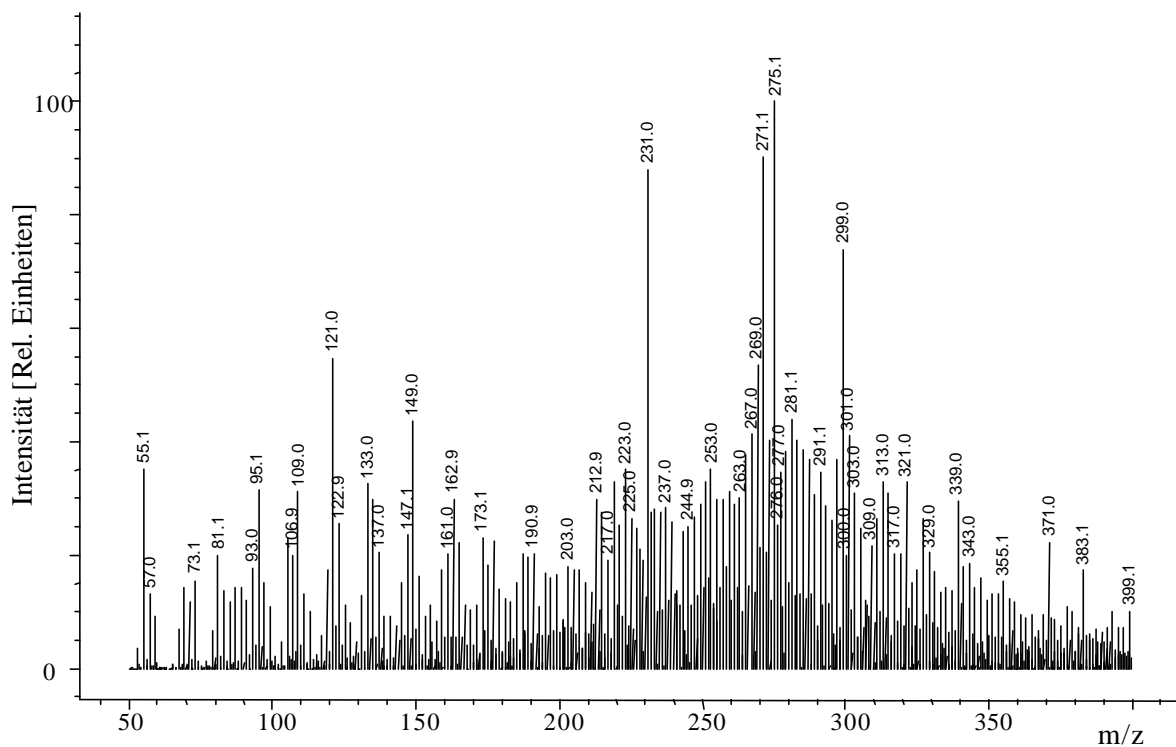


Abbildung 4-33: Massenspektrum des TIC der MeOH-Fraktion der urbanen Frühlings-Aerosolprobe bei RZ 31.0 min (APCI positiver Detektionsmodus, $FV = 120$ V).

Weitere Oxy-PAH könnten auf diesen quellennahen Aerosolen identifiziert werden. Beispiele für weitere spezifische SIM-Spuren sind der Abbildung 6-7 im Anhang zu entnehmen. Da hier die Literatur schon weitreichende Informationen bietet (Abschnitte 2.2 und 2.3), wurde in dieser Arbeit darauf nicht näher eingegangen.

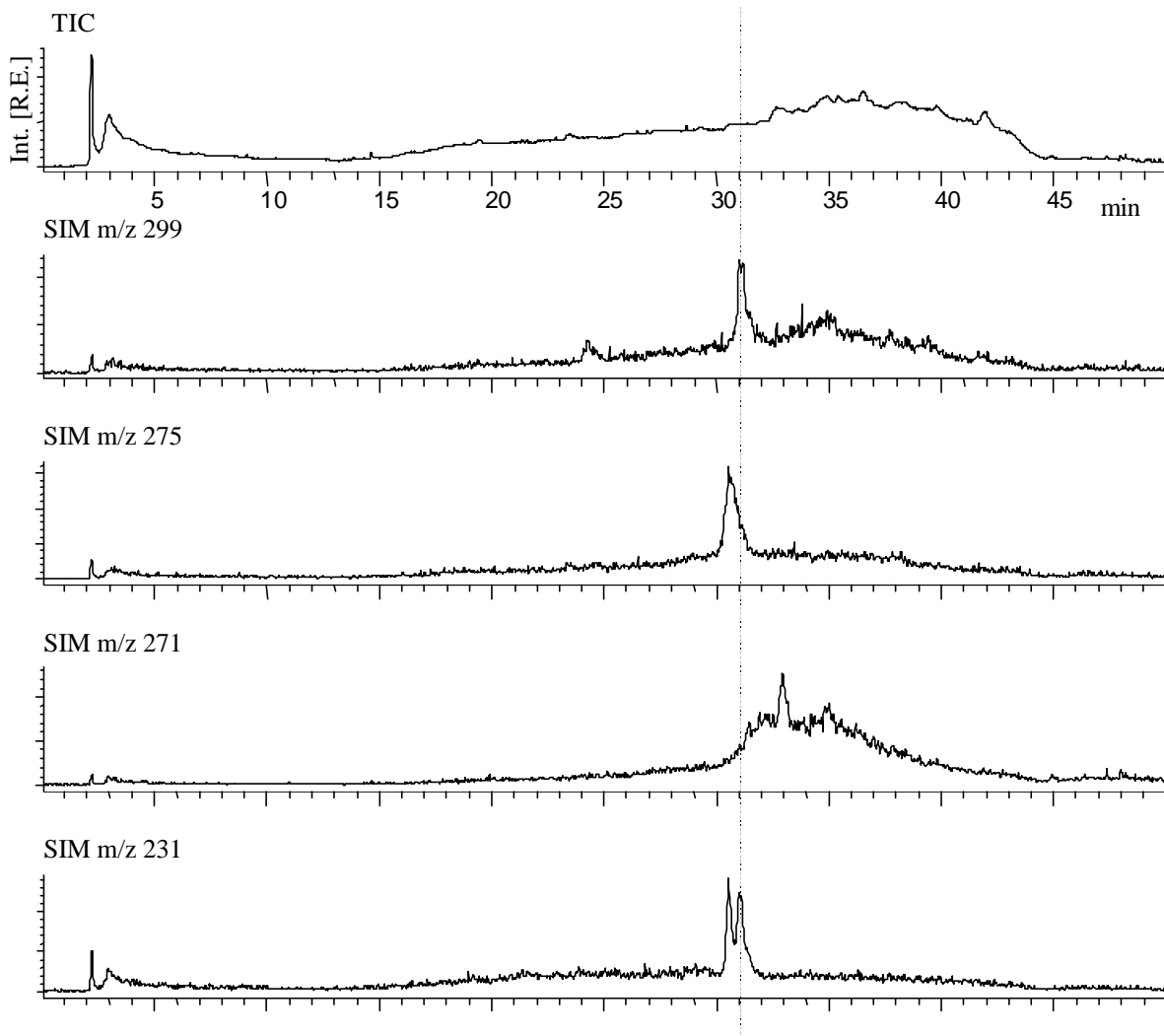


Abbildung 4-34: SIM-Spuren der intensivsten Ionen des Massenspektrums bei RZ 31.0 min (APCI positiver Detektionsmodus, FV = 120 V).

4.2.5.3 *Rurale Proben*

Mehrere Aerosolproben wurden am Westufer des Wörthsees im Südwesten von München genommen, wobei die Partikel untermittags für ca. 8 h gesammelt wurden. Die Probenahme erfolgte ca. 600 m ü.N.N. am Steilufer des Sees 0.5 m über der Wasser- bzw. Eisoberfläche. Die Proben wurden an sonnigen Herbsttagen (21. - 24.09.1999) und an kalten ($<0^{\circ}\text{C}$) Wintertagen (11. - 14.01.2000) gesammelt. Ziel der verschiedenen Proben war es Unterschiede in der Zusammensetzung der ruralen Aerosole in der auslaufenden Sommerzeit, sowie der Heizperiode im Winter charakterisieren zu können.

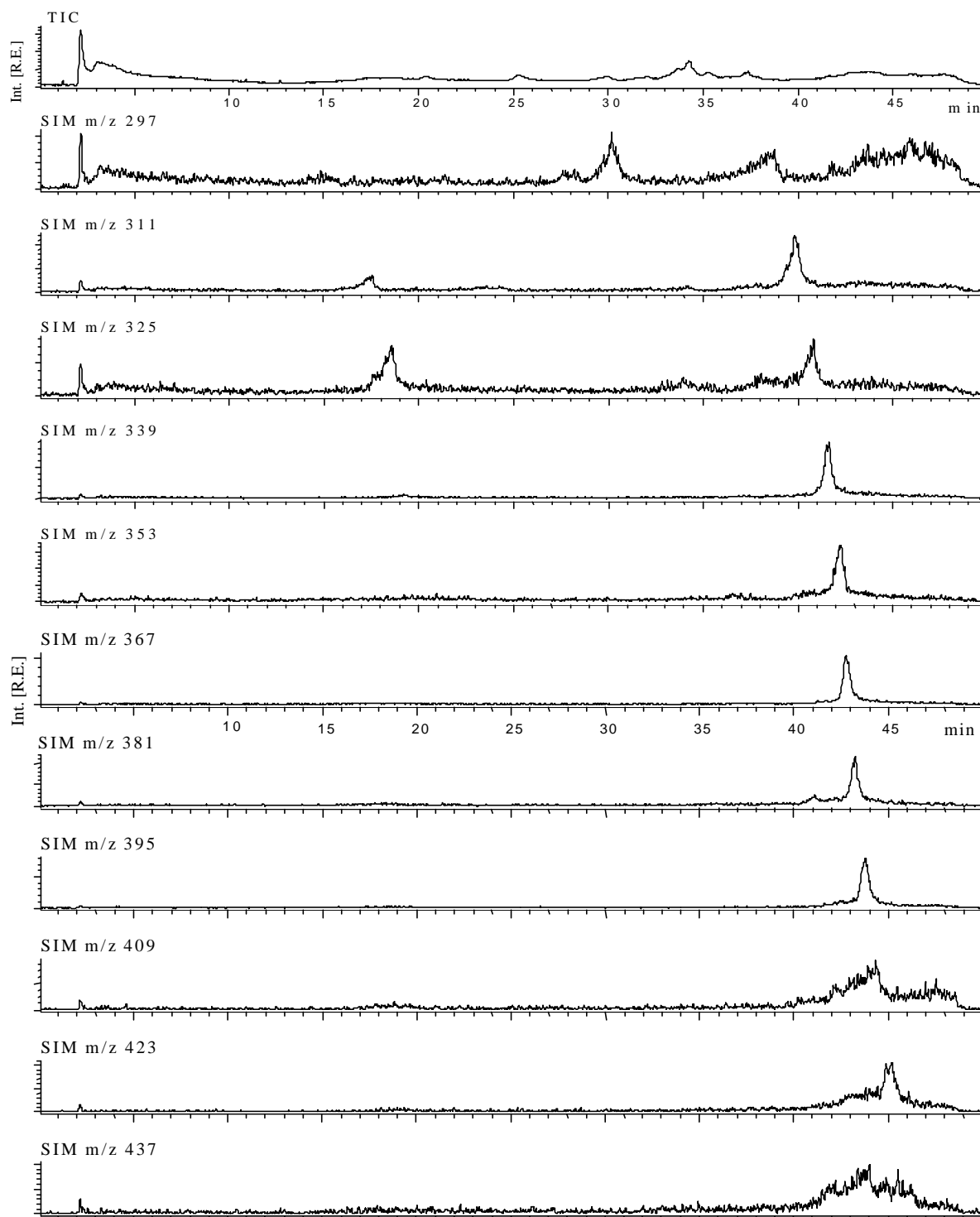


Abbildung 4-35: TIC der MeOH-Fraktion einer ruralen Herbst-Aerosolprobe (siehe auch Abb. 6-9 im Anhang) und daraus extrahierte SIM im Bereich m/z 297 - m/z 437 mit der jeweiligen Differenz m/z 14 (APCI negativer Detektionsmodus, $FV = 90$ V).

Hierfür wurden die Proben nach Extraktion vorfraktioniert, die DCM- und MeOH-Fractionen mit der optimierten HPLC-Methode (30:70-Gradient) getrennt und mit APCI-Quadrupol-MS vermessen. Nach den ersten Trennungen der Herbstproben wurde der Trenngradient aufgrund nicht eluierter Substanzen am Ende um 10 min mit Zusammensetzung der mobilen Phase von MeOH/H₂O 90:10 (v:v) verlängert. Ebenso wurde der verwendete Massenbereich aufgrund größerer Analyten auf m/z 200 - 550 geändert. Die Proben wurden sowohl im negativen als auch im positiven Detektionsmodus bei verschiedenen Fragmentorspannungen vermessen. Im folgenden werden die Herbstproben im negativen und positiven Detektionsmodus behandelt, wobei die Messungen im Positivmodus aufgrund des höheren Informationsgehaltes detaillierter erläutert werden. Im Anschluß wird der Vergleich mit den Messungen der Winterproben im Positivmodus diskutiert.

Die im Anhang abgebildeten Total-Ionen-Chromatogramme der Messungen im Negativmodus (Abbildungen 6-8 und 6-9) zeigen neben den in Abschnitt 4.2.5.1 erläuterten Verunreinigungen in dem Retentionsbereich zwischen 20 und 35 min sehr viele Substanzen im Massenbereich von m/z 200 - 300. Aufgrund der rahmensprengenden Datenfülle wird an dieser Stelle lediglich darauf verwiesen.

Da in diesen Herbstproben viele Analyten mit Molekülmassen >300 Da detektierbar waren, sind in Abbildung 4-35 ausgesuchte Massenspuren aus diesem Bereich im negativen Detektionsmodus abgebildet.

Die Spuren wurden mit Massenunterschieden von jeweils m/z 14 (Methyl-Gruppe) gewählt und reichen von m/z 297 bis m/z 437. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Analyten der Masse m/z 311 bis m/z 395 jeweils einen prägnanten Peak zeigten, dessen Retentionszeiten von 39.7 min für m/z 311 auf 43.8 min für m/z 395 zunahm. Der Vergleich mit Abbildung 4-1 zeigt, daß diese Substanzen, bei Extrapolation der Trendlinien in dieser Abbildung 4-1 zu höheren Molekülmassen, Substanzen mit einer Hydroxy- oder Carbonyl-Gruppe entsprechen.

In Abbildung 4-36 ist das TIC der DCM-Fraktion im Positivmodus bei FV = 90 V gezeigt. Der Vergleich mit dem Chromatogramm im Negativmodus (Abb. 6-8 im Anhang) läßt erkennen, daß auch hier die Substanzen überwiegend nach 40 min eluierten, doch im positiven Detektionsmodus die Verunreinigungen weit weniger intensiv detektiert wurden und demzufolge die intensivsten Peaks von Analyten stammten. Es ist zu vermerken, daß es sich hier überwiegend um Analyten mit einer Masse größer m/z 300 handelt und deshalb der verwendete Gradient

nicht optimal geeignet war, um diese Analyten zu trennen. Trotz der unzureichenden Trennung konnten charakteristische Massen detektiert werden.

Im folgenden werden die in Abbildung 4-36 mit Nummer 1 und 2 nummerierten Peaks näher diskutiert. Das Massenspektrum von Peak 1 kann in zwei Gruppen von Ionen eingeteilt werden, dessen Massenspuren in Abbildung 4-37 zu sehen sind.

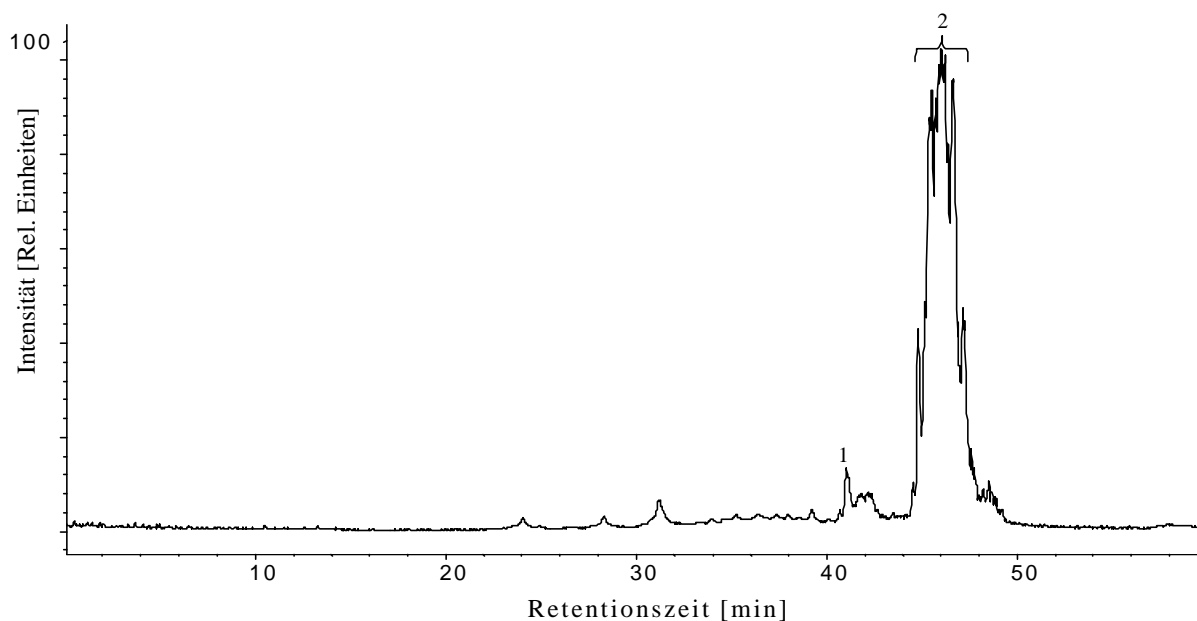


Abbildung 4-36: Total-Ionen-Chromatogramm der DCM-Fraktion einer ruralen Herbstprobe (APCI positiver Detektionsmodus, FV = 90 V, m/z 200 - 550).

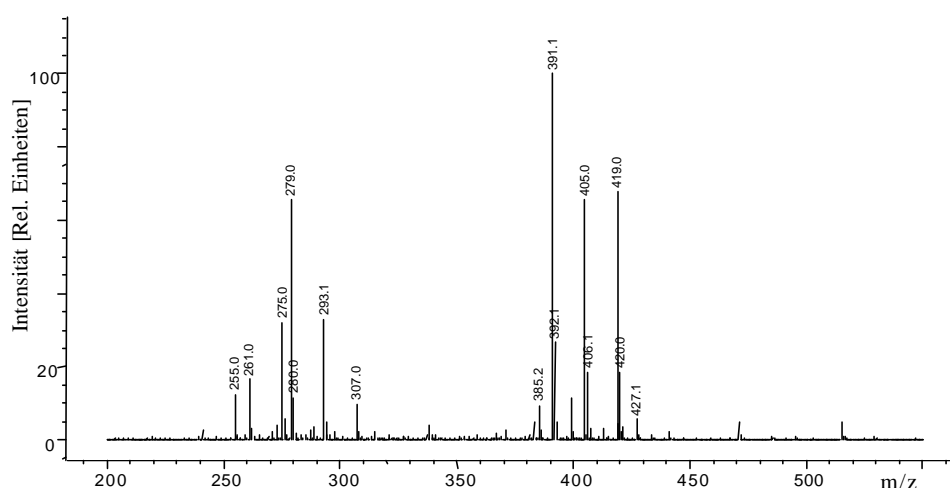


Abbildung 4-37: Massenspektrum des TIC der DCM-Fraktion einer ruralen Herbst-Aerosolprobe bei RZ 41,5 min, Peak 1 aus Abb. 4-36 (APCI positiver Detektionsmodus, FV = 90 V).

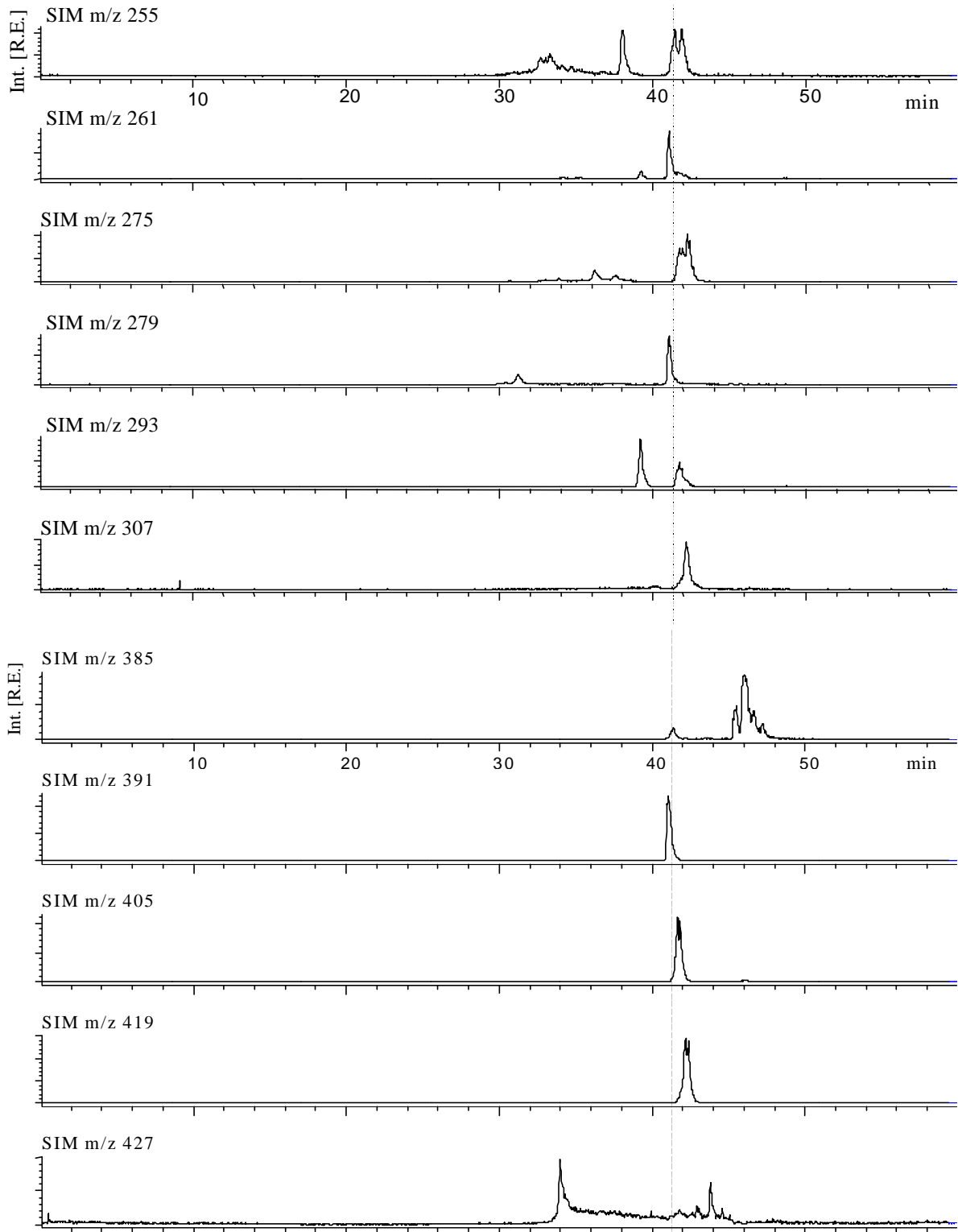


Abbildung 4-38: SIM-Spuren der Ionen des Massenspektrums bei RZ 41.5 min aus Abb. 4-37; (a) m/z 255 - m/z 307 und (b) m/z 385 - m/z 427 (APCI positiver Detektionsmodus, $FV = 90$ V).

Abbildung 4-38 zeigt die Massenspuren der ersten Gruppe von m/z 255 - m/z 307 und die Massenspuren der zweiten Gruppe von m/z 385 - m/z 427. Um die Zugehörigkeit der Massen unter Peak Nr. 1 zu klären, wurden die jeweiligen Ionen aus dem TIC extrahiert und in dieser Abbildung untereinander angeordnet. Zur besseren Deutlichkeit ist eine gestrichelte Linie bei der Retentionszeit 41.5 min unterlegt. Es könnten Substanzen vorliegen, die einen Verlust von m/z 28 (z.B. m/z 419 auf m/z 391 und m/z 307 auf m/z 279), einen Verlust von m/z 18 (z.B. m/z 293 auf m/z 275 und m/z 279 auf m/z 261) und m/z 14 (z.B. m/z 419 auf m/z 405, m/z 307 auf m/z 293 und m/z 293 auf m/z 279) aufweisen.

In Abbildung 4-38 ist jedoch zu sehen, daß bis auf eine Ausnahme die Maxima von einzelnen Ionenspuren mit denen von eventuellen Fragment-Ionen nicht die gleichen Retentionszeiten aufweisen. Deshalb können die Ionen nicht vom gleichen Analyten stammen, denn hierfür müßten die Signalmaxima identische Retentionszeiten und ähnliche Peak-Formen haben.

Als Ausnahme ist die Fragmentierung von m/z 279 zu m/z 261 unter Verlust von H_2O (m/z 18) zu sehen, deren SIM-Spuren gleiche Maxima und gleiche Form zeigen. Zusätzlich könnte auch die Spur m/z 391 zu diesem Analyten gehören; dies muß jedoch erst durch andere HPLC-Trenngradienten überprüft werden. Die anderen Massenspuren zeigten unterschiedliche Peak-Maxima wie auch Peak-Formen. Wie zu sehen, wurden bei der RZ 41.5 min meistens Flanken dieser Signalmaxima detektiert.

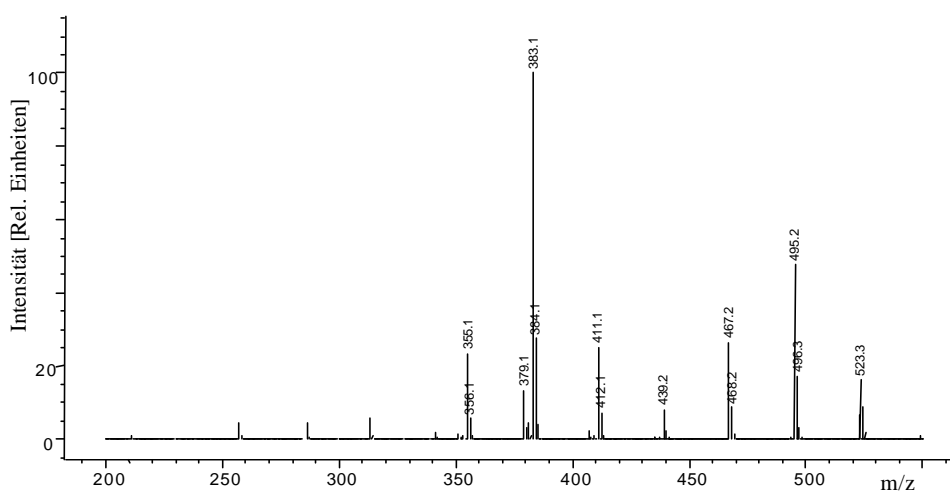


Abbildung 4-39: Massenspektrum des TIC der DCM-Fraktion einer ruralen Herbst-Aerosolprobe bei RZ 45.2 - 47.2 min, Peak 2 aus Abb. 4-36 (APCI positiver Detektionsmodus, FV = 90 V).

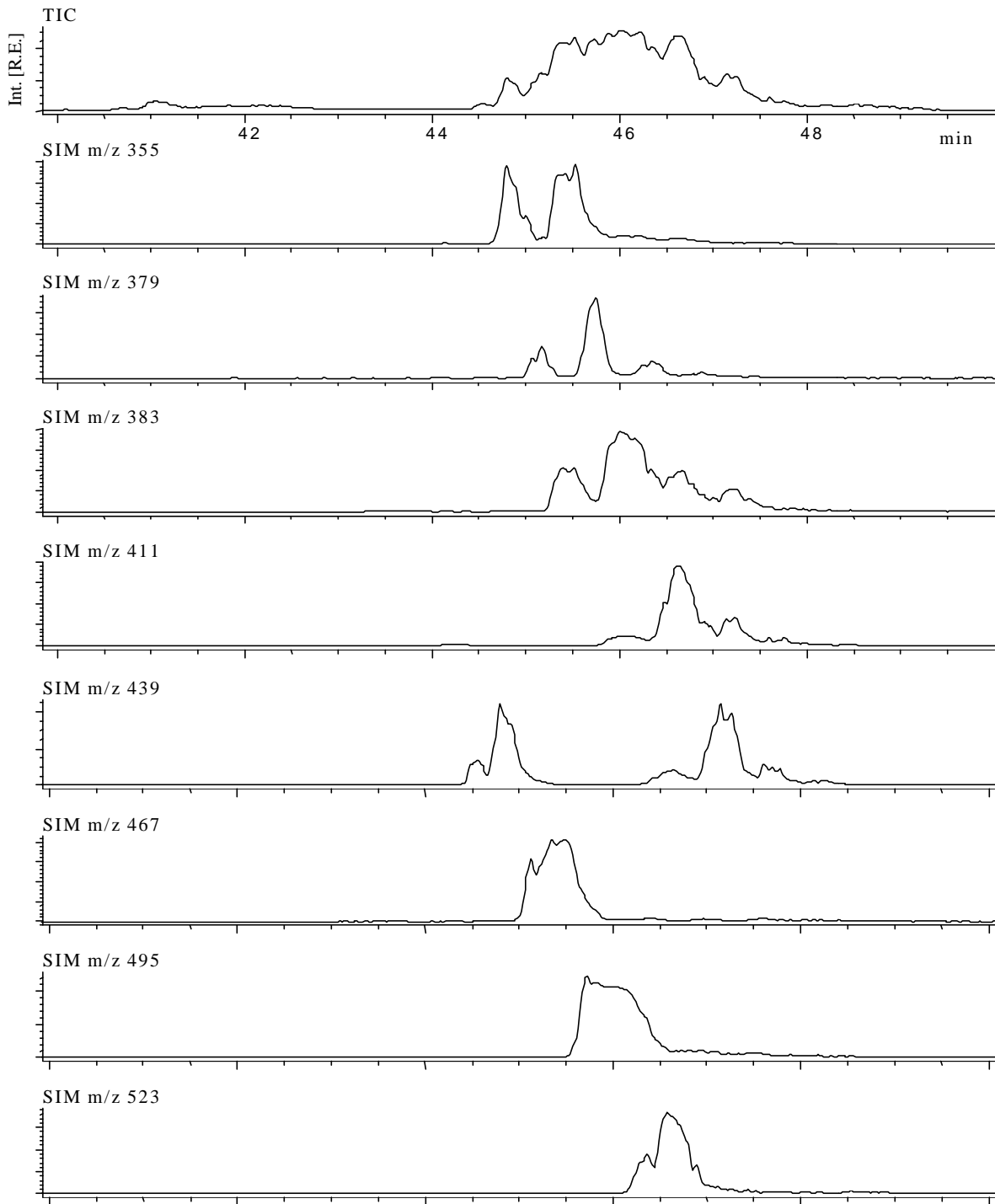


Abbildung 4-40: TIC und SIM-Spuren der Ionen des Massenspektrums bei RZ 45.2 - 47.2 min aus Abb. 4-39; (APCI positiver Detektionsmodus, FV = 90 V). Fokussiert auf den Bereich 40 - 50 min.

In Abbildung 4-39 ist das Massenspektrum des Peaks Nr. 2 aus Abb. 4-36 abgebildet, dessen Massen über die gesamten zentralen zwei Minuten der Retentionszeit des Peaks integriert wurden (d.h. 45.2 min bis 47.2 min).

Es wurden wiederum einige charakteristische SIM-Spuren aus dem TIC extrahiert und in Abbildung 4-40 untereinander aufgetragen. Zur besseren Übersicht wurde hier die Retentionszeit auf 40 - 50 min fokussiert. Aufgrund dieser Spreizung sind die Peak-Formen deutlicher zu erkennen. Die Formen und Maxima der Signale lassen unterschiedliche koeluiierende Analyten erkennen.

In Abbildung 4-41 ist das Total-Ionen-Chromatogramm der MeOH-Fraktion des Extrakts der Wörthseeprobe vom Herbst im positiven Meßmodus bei $FV = 90 \text{ V}$ gezeigt. Im Gegensatz zu der DCM-Fraktion sind im Chromatogramm der MeOH-Fraktion mehrere einzelne Peaks zu erkennen.

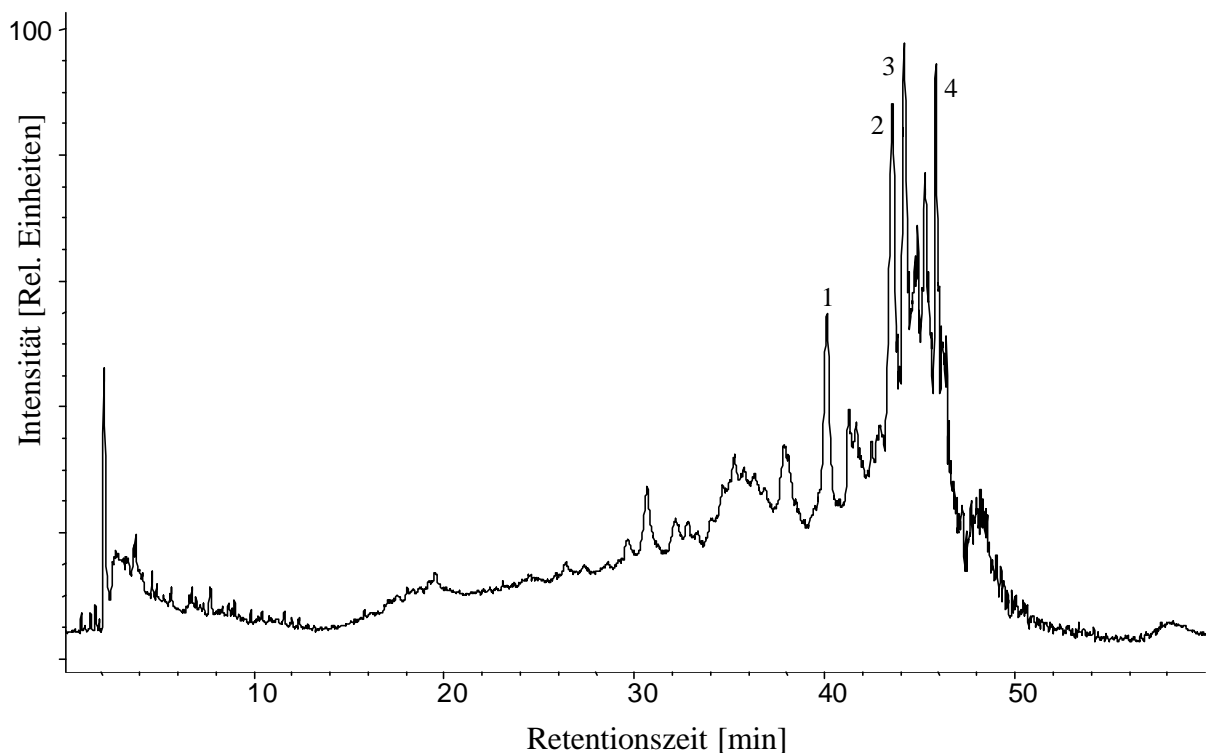


Abbildung 4-41: Total-Ionen-Chromatogramm der MeOH-Fraktion einer ruralen Herbst-Aerosolprobe (APCI positiver Detektionsmodus, $FV = 90 \text{ V}$, m/z 200 - 550).

In Abbildung 4-42 sind die Massenspektren von Peak 1 (Abb. 4-42 a) bei RZ 40.0 min, von Peaks 2 (Abb. 4-42 b) bei RZ 43.3 min und von Peak 3 (Abb. 4-42 c) bei RZ 44.2 min aufgetragen. In allen drei Massenspektren dominierten zwei Ionen, wobei die niedrigere Masse jeweils um m/z 98 geringer war als die höhere Masse.

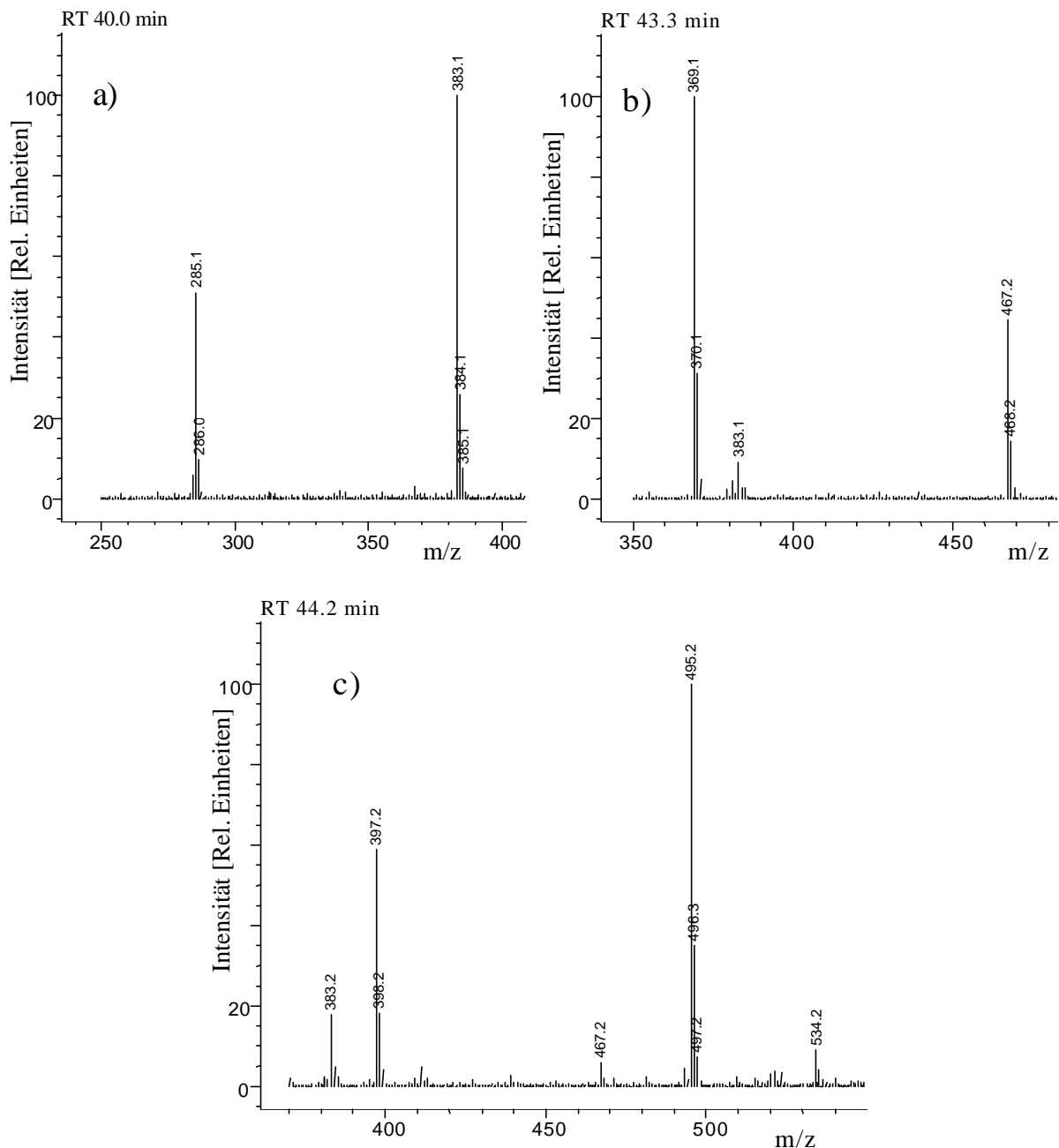


Abbildung 4-42: Massenspektren des TIC der MeOH-Fraktion einer ruralen Herbst-Aerosolprobe bei den Retentionszeiten 40.0 min (a), 43.3 min (b) und 44.2 min (c), Peaks 1, 2 und 3 aus Abb. 4-41 (APCI positiver Detektionsmodus, $FV = 90$ V).

Zur Überprüfung, ob die jeweiligen Ionen aus demselben Analyten stammen, sind in Abbildung 4-43 die relevanten SIM-Spuren untereinander aufgetragen. Für die Peaks 1 und 3 liegen die jeweiligen Signalmaxima, wie an der gestrichelten Linie zu erkennen, bei derselben RZ und auch die Peak-Formen sind ähnlich. Für Peak 2 jedoch ist das Maximum des Ions m/z 369 bei einer 0.5 min späteren RZ als das des Ions m/z 467, womit die Ionen aus verschiedenen Analyten entstanden sein müssen. Für die beiden anderen Substanzen kann davon ausgegangen werden, daß die beiden Ionen aus jeweils einem Analyten stammen. Die Fragmentierung von m/z 98 scheint ein spezifisches Fragment für Substanzen in diesen Proben zu sein, die unter anderem ein Verlust von $C_6H_{10}O$ oder $C_5H_6O_2$ usw. entspricht.

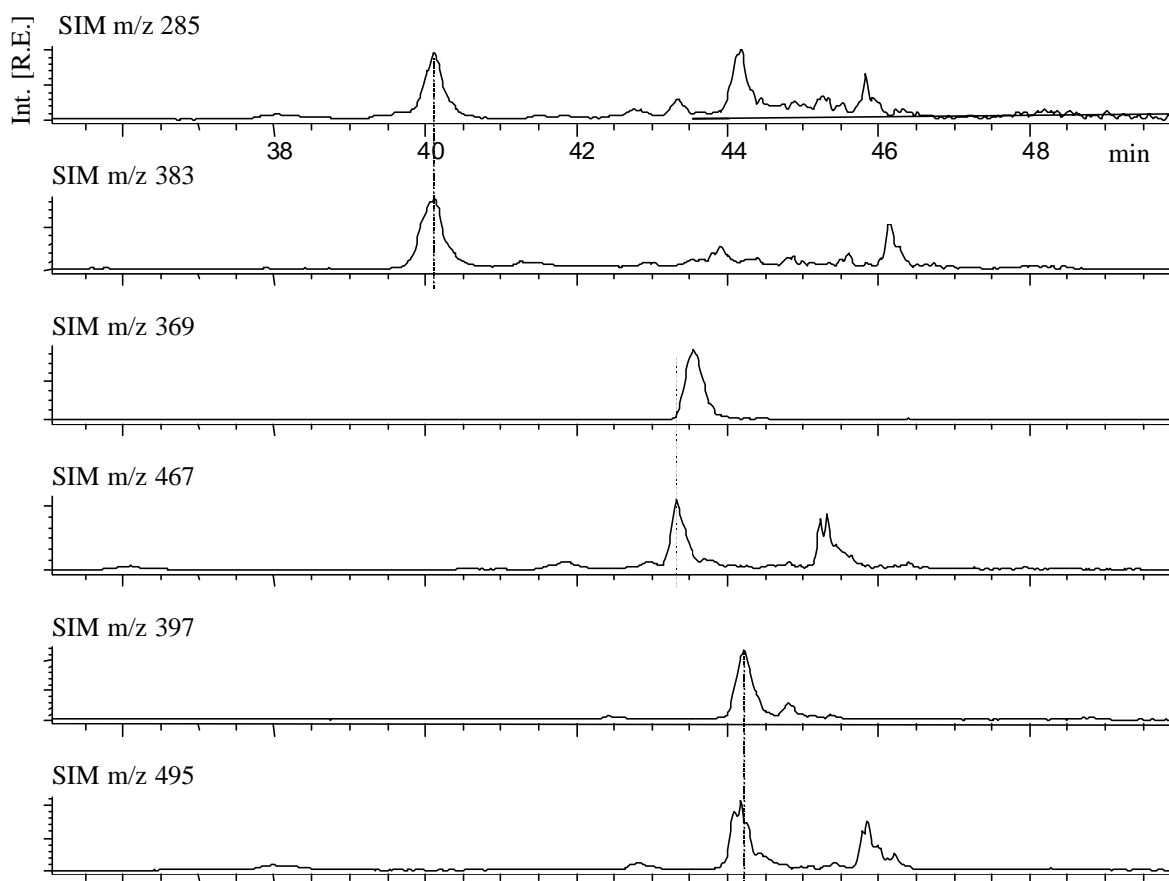


Abbildung 4-43: SIM-Spuren der dominierenden Massen aus Abbildung 4-42.

Als weiteres Beispiel von Analyten der ruralen Herbstproben, erhalten im positiven Detektionsmodus, wurde Peak Nr. 4 (Abb. 4-41) bei RZ 46.0 min näher untersucht. Das Massenspektrum dieses Peak 4 ist in Abbildung 4-44 zu sehen. Hier ist die hohe Anzahl unterschiedlicher Ionen auffällig, die bei näherer Untersuchung der einzelnen Massenspuren die Koelution verschiedener Analyten erkennen läßt. In Abbildung 4-45 sind beispielhaft die Massenspuren für die Ionen m/z 467, 495 und 523 extrahiert und untereinander aufgetragen. Es ist eindeutig, daß es sich hierbei um koeluiierende Substanzen handelte und nicht um die zweimalige Abspaltung eines Fragmentes der Masse m/z 28 vom Molekül-Ion m/z 523. Die Untersuchung der Proben mit höheren Fragmentorspannungen ergab keine weiteren Informationen. Dieser Mangel an weiteren Ionen durch erhöhte Spannungen läßt vermuten, daß die Analyten eine stabile aromatische Struktur besitzen oder die Ionenausbeute der Fragmente zu gering ist. Aufgrund der großen Menge an detektierten Peaks in diesen Herbstproben wurden hier nur vier ausgewählte Peaks näher erläutert, in den Tabellen 6-5 und 6-6 im Anhang sind jedoch weitere in den Messungen erhaltenen Peaks aufgelistet.

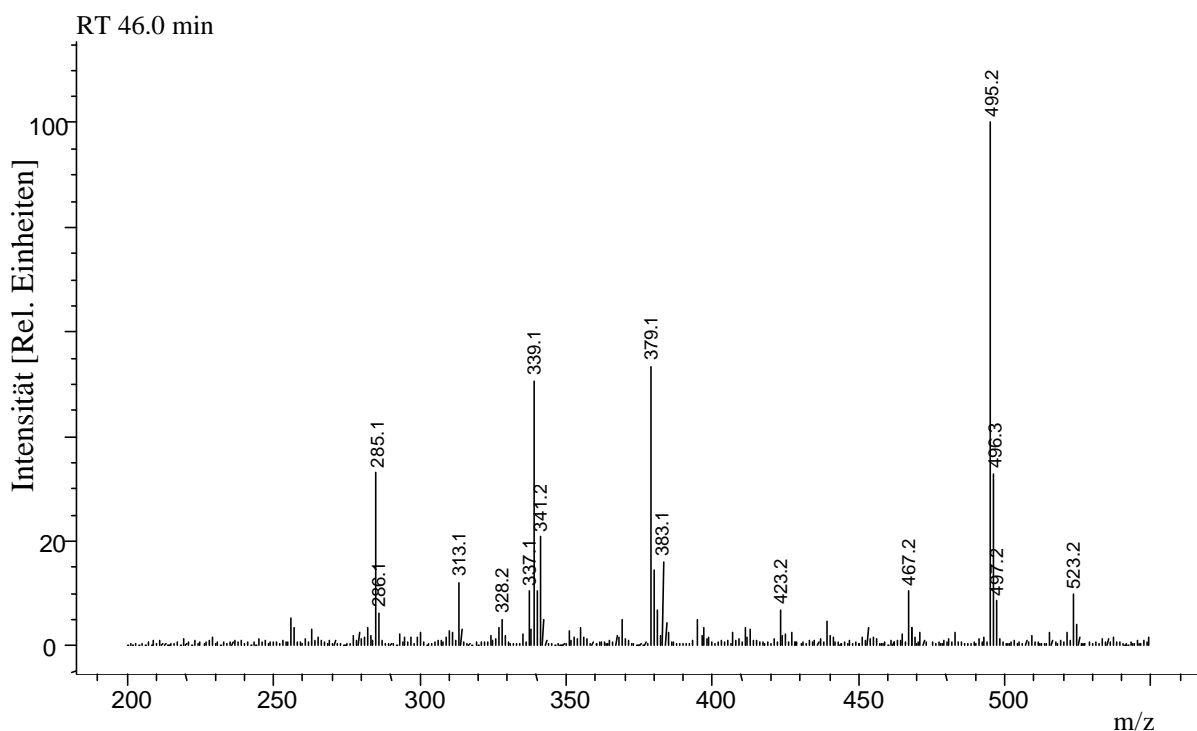


Abbildung 4-44: Massenspektrum des TIC der MeOH-Fraktion einer ruralen Herbst-Aerosolprobe bei RZ 46.0 min, Peak 4 aus Abb. 4-41 (APCI positiver Detektionsmodus, FV = 90 V).

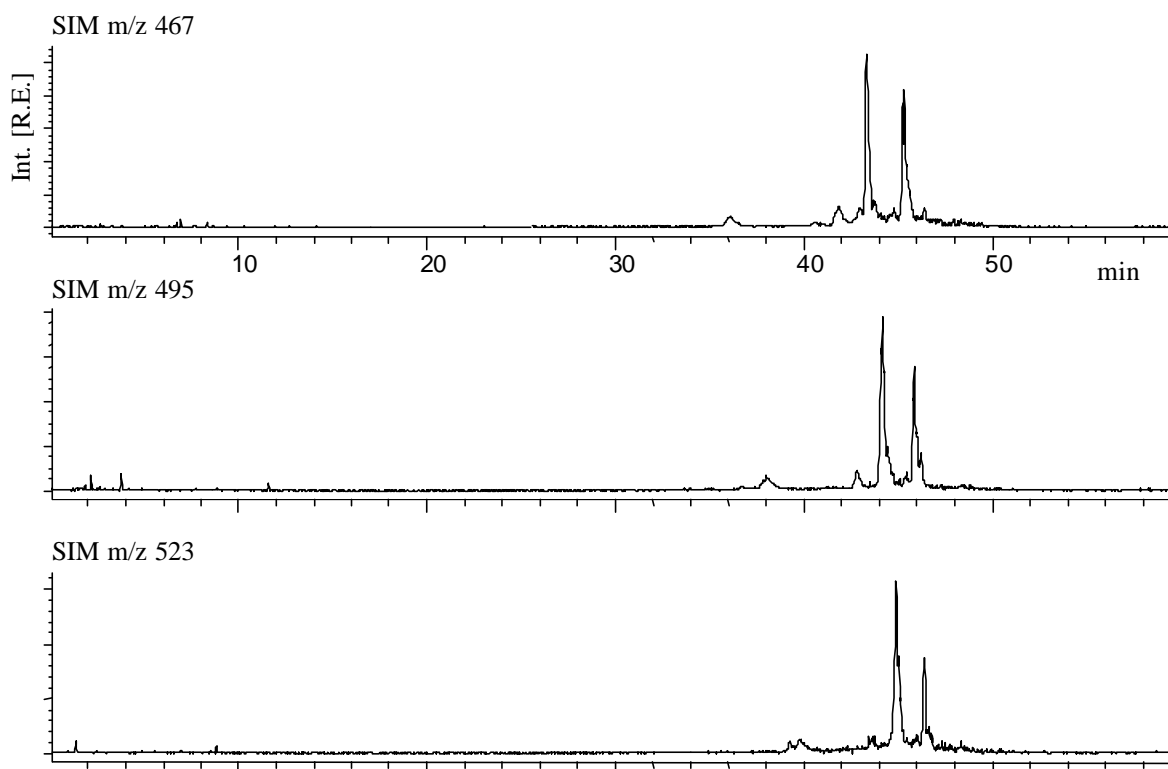


Abbildung 4-45: Aus Abbildung 4-44 ausgewählte SIM-Spuren der Massenspuren m/z 467, m/z 495 und m/z 523.

Weitere rurale Aerosolproben wurden im Januar 2000 am Wörthsee genommen. In Abbildung 4-46 ist ein Total-Ionen-Chromatogramm einer MeOH-Fraktion im positiven Meßmodus bei $FV = 120$ V abgebildet. Es waren weder in der DCM-Fraktion noch in der MeOH-Fraktion dominierende Peaks detektierbar. Der ansteigende Verlauf der Basislinie in Abbildung 4-46 läßt jedoch viele Substanzen in den Proben vermuten, deren SIM-Spuren aus dem Chromatogramm extrahierbar sein sollten. Es wurden deshalb beispielhaft in Abbildung 4-47 die Massenspuren für Benzanthron, Benz[a]fluorenon (je m/z 231), Dihydro-Benzo[a]pyrenon (m/z 271), Benzo[a]anthracen-dion (m/z 259) und Benzo[a]pyren-dion (m/z 282) extrahiert. In Abbildung 4-48 sind zum Vergleich die selben Spuren aus dem Chromatogramm der MeOH-Fraktion der Herbstprobe (Abb. 4-41) extrahiert. Die selben Massenspuren der MeOH-Fraktion einer urbanen Frühlingsprobe sind der Abbildung 4-32 zu entnehmen.



Abbildung 4-46: Total-Ionen-Chromatogramm der MeOH-Fraktion einer ruralen Winter-Aerosolprobe (APCI positiver Detektionsmodus, $FV = 120\text{ V}$, $m/z\ 200 - 550$).

Tendenziell sind in der Winterprobe im Gegensatz zu der Herbstprobe zwei Analyten der Masse $m/z\ 231$ erkennbar, die den Retentionszeiten nach Benzanthron (Herbst und Winter) und Benzo[a]fluorenon (nur Winter) zuzuordnen sind. Des weiteren sind ein oder zwei B[a]P-dione detektierbar, wobei es sich aufgrund der unterschiedlichen Retentionszeiten um andere Isomere handeln dürfte als die in der ruralen Herbstprobe gefundenen. Weiterreichende Aussagen zu Komponenten in den ruralen Winterproben können zum momentanen Zeitpunkt nicht getätigt werden. Es ist jedoch festzuhalten, daß diese Proben mit einem Detektionsbereich über mehrere hundert Massen durchgeführt wurden, um eventuell unbekannte Substanzen zu identifizieren und damit die Sensitivität für einzelne SIM-Spuren nicht maximal war. Zum Nachweis und Quantifizierung einzelner Substanzen kann mit dem jeweiligen SIM-Modus gemessen werden, womit die Empfindlichkeit des Gerätes optimal genutzt werden kann.

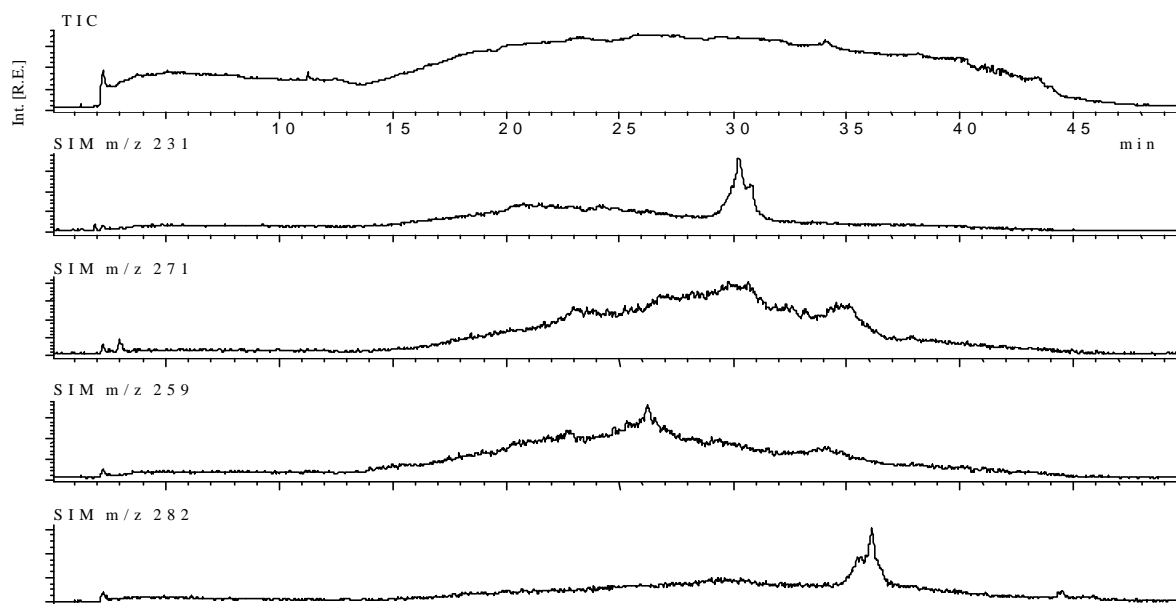


Abbildung 4-47: TIC der MeOH-Fraktion einer ruralen Winter-Aerosolprobe und daraus extrahierte SIM-Spuren für Benzanthron und Benz[a]fluorenon (m/z 231), Dihydro-Benzo[a]pyrenon (m/z 271), Benzo[a]anthracen-dion (m/z 259) und Benzo[a]pyren-dion (m/z 282) (APCI positiver Detektionsmodus, $FV = 120$ V).

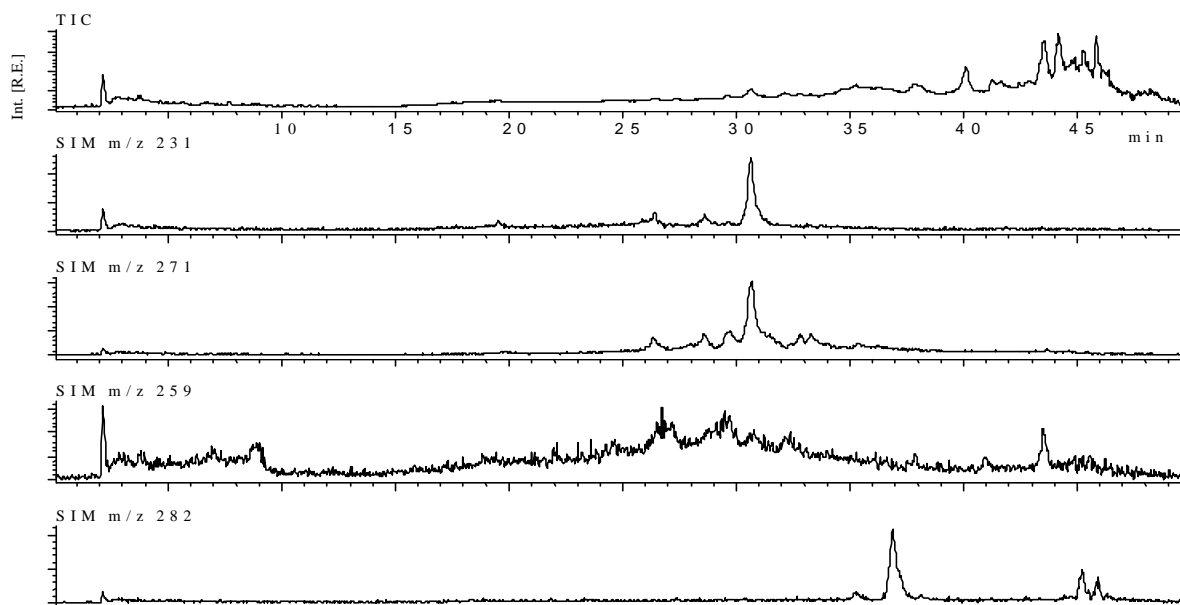


Abbildung 4-48: TIC der MeOH-Fraktion einer ruralen Herbst-Aerosolprobe und daraus extrahierte SIM-Spuren für Benzanthron und Benz[a]fluorenon (m/z 231), Dihydro-Benzo[a]pyrenon (m/z 271), Benzo[a]anthracen-dion (m/z 259) und Benzo[a]pyren-dion (m/z 282) (APCI positiver Detektionsmodus, $FV = 90$ V).

Die untersuchten ruralen Herbstproben konnten mit diesen Messungen eindeutig von den ruralen Winterproben unterschieden werden. Während in den Herbstproben viele Komponenten nachgewiesen werden konnten, zeigten die Winterproben nur geringe Information über enthaltene Substanzen. Bei den Herbstproben ist davon auszugehen, daß es sich bei den gefundenen Substanzen um biogene Moleküle handelt, die Molekülmassen im Bereich von m/z 200 bis mindestens m/z 550 aufwiesen. Spezielle Symmetrien, wie z.B. Substanzen mit den zunehmenden Massendifferenzen von 14 Da und 98 Da, wurden beobachtet. In weiteren Untersuchungen müsste der Gradient für diese Substanzen optimiert und der Detektionsbereich weiter erhöht werden, um weiterführende Ergebnisse zu erhalten und den Ursprung dieser symmetrischen Massenzunahme bestimmter Substanzen zu klären. Bei den Winterproben konnten lediglich wenig hilfreiche Ergebnisse erhalten werden, um auf gealtertem Ruß adsorbierte Oxy-PAH aus der Heizperiode charakterisieren zu können.

4.2.6 Pyrolyse-Seewasser

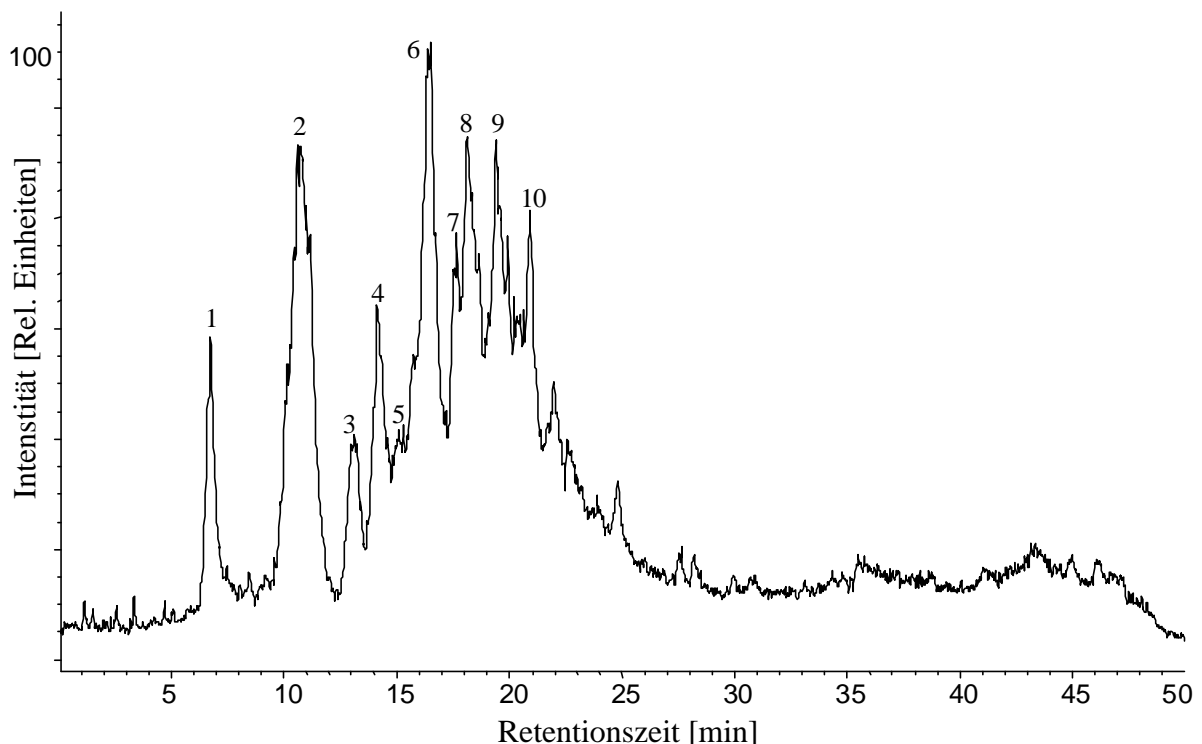


Abbildung 4-49: Total-Ionen-Chromatogramm der DCM-Fraktion eines Pyrolyse-Seewassers aus 24 m Tiefe (APCI negativer Detektionsmodus, $FV = 120V$).

In Abbildung 4-49 ist das Total-Ionen-Chromatogramm einer DCM-Fraktion des Lignit-Pyrolyse-Wasser aus 24 m Tiefe des 27 m tiefen Sees Schwelvollert²⁹⁶⁻²⁹⁸ im negativen Detektionsmodus bei FV = 120 V abgebildet. Die nummerierten Peaks sind in Tabelle 4-10 mit RZ, Massenspektren im Negativmodus und den Identifizierungsvorschlägen aufgelistet.

Tabelle 4-10: Detektierbare Substanzen (sortiert nach Retentionszeit) des Pyrolyse-Seewassers aus 24 m Tiefe mit RZ, MS-Spektrum im negativen Detektionsmodus (m/z 100 - 450) und Identifizierung.

Peak Nr.	Retentionszeit [min]	MS-Signale im APCI negativen Detektionsmodus [m/z]	Identifikation
1	6.6	107	Methylphenol
2	10.7	121, 119	Dimethylphenol und Vinylphenol
3	13.4	149,147,145,135,133,131,130,121, 119,117,103,93,91,89	C ₃ -Alkyl/Alkenyl-Phenole
4	14.4	149,147,145,135,133,131,130,121, 119,117,103,93,91,89	
5	16.1	143,135,133,121,119,115	Naphthole und/oder C ₃ -Alkyl/Alkenyl-Phenole
6	17.5	147,145,143,135,133,121	C ₃ -Alkyl/Alkenyl-Phenole
7	18.0	163,161,159,149,147,145,135,133, 131,130,121,119,117	C ₄ -Alkyl/Alkenyl-Phenole
8	19.4	175,157,149,147,145,143,135,133	Benzol/Naphthalin-Derivate
9	20.8	169,161,159,149,147,145,131	mit OH- und/oder CO-
10	21.8	183,171,163,161,159,157,147,145, 143,133	Gruppen

Basierend auf der Retentionszeit und dem massenspektrometrischen Signal bei m/z 107 konnte die Substanz Nr. 1 einem Methylphenol zugeordnet werden, wobei die einzelnen Isomere aufgrund ihrer ähnlichen Retentionszeiten nicht eindeutig unterscheidbar waren (siehe Tab. 4-3). Peak 2 zeigte mit RZ 10.7 min eine ähnliche Retentionszeit wie 2,6-Dimethylphenol

(10.2 min in Tab. 4-3) und das identische Basis-Ion bei m/z 121, allerdings auch ein zusätzliches Ion bei m/z 119. Die aus dem Massenspektrum in Abb. 4-50 extrahierten Massenspuren in Abbildung 4-51 zeigten jedoch, daß die Spur bei m/z 121 ihr Maximum bei RZ 10.5 min hatte, also dem Referenzmaterial Dimethylphenol entsprechend, wobei die Spur bei m/z 119 ihr Maximum bei einer RZ von 11.1 min hatte. Die unterschiedlichen Maxima implizieren die Koelution einer weiteren Substanz. Die relativ breite Front der Masse m/z 121 bei dieser Retentionszeit weist auf das Vorhandensein verschiedener Dimethylphenol-Isomere hin. Die geringere Intensität des Ions m/z 119 wurde trotz fehlender Referenzsubstanz dem deprotonierten Molekül-Ion eines Vinyl-Phenols zugeordnet, denn zum einen sind mit der Kombination Molekülmasse und Retentionszeit keine anderen Substanzen möglich und zum anderen ist Vinyl-Phenol als typischer in Kohleteer vorkommender Metabolit von Styrol bekannt³²⁶. Die Peaks 3 und 4 (RZ: 13.4 und 14.4 min) hatten ähnliche Retentionszeiten wie die Referenzsubstanzen der Trimethylphenole (siehe Tab. 4-3) mit Retentionszeiten zwischen 14.2 und 15.2 min und Ionen im gleichen Massenbereich. Allerdings zeigten die Massenspektren der Peaks im Gegensatz zu den Referenzmaterialien eine höhere Komplexität der Fragment-Ionen. In Abbildung 4-50 sind beispielhaft die Massenspektren der Peaks 4, 5, 7 und 10 bei $FV = 160$ V gezeigt. Die bei $FV = 160$ V erhaltenen Fragment-Ionen um m/z 100 in Abbildung 4-50 a) (Peak 4) sind im EI-Modus typische Fragmente für aliphatische Gruppen tragende Phenol-Derivate³²⁷. Aufgrund der Ergebnisse von Messungen der Mono-, Di- und Trimethylphenole im APCI-Detektionsmodus konnte (auch für größere Seitenketten) von einem dem EI-Modus ähnlichen Verhalten ausgegangen werden. Deshalb sind die Substanzen in Peak 3 und 4 verschiedenen Isomeren von C_3 -Alkyl bzw. Alkenyl-Phenolen zuzuordnen, wobei neben den verwendet Trimethylphenolen verschiedene Isomere wie Propyl-, Ethylmethyl- oder Methylvinyl-Phenole denkbar sind. Die in Abbildung 4-51 extrahierten Massenspuren bestätigten die Anwesenheit verschiedener Analyten unter den einzelnen Peaks. Zur Trennung dieser Isomere müßte der Lösungsmittelgradient langsamer in den unpolaren Bereich verlaufen. Damit sollten diese Substanzen aufgrund von Wechselwirkungsunterschieden der räumlich unterschiedlich anspruchsvollen Seitengruppen mit dem Säulenmaterial besser getrennt werden. Doch mit entsprechenden Referenzmaterialien wären auch mit dem hier verwendeten Gradienten eindeutige Identifizierungen möglich. Auszuschließen sind hierbei rein aliphatische Strukturen, da Testmessungen mit aliphatischen Verbindungen mit verschiedenen funktionellen

Gruppen im Gegensatz zu entsprechenden Aromaten bei $FV = 160$ V keine interpretierbaren Ionen zeigten.

Peak 5 (RZ: 16.1 min) hatte eine ähnliche Retentionszeit wie die verwendeten Referenzmaterialien 1- und 2-Naphthol (RZ: 16.0 min und 16.4 min in Tab. 4-3) und zeigte identisch die Ionen m/z 143 und m/z 115. Wie Abbildung 4-50 b) zu entnehmen, waren aber zusätzlich Ionen, wie sie unter den Peaks 3 und 4 zu finden waren, detektierbar. Dies läßt die Schlußfolgerung zu, daß sich unter diesem Peak 5 ein Gemisch von Naphtholen und C_3 -Alkyl/Alkenyl-Phenolen befand. Dieses bestätigt Abbildung 4-51, in der beispielsweise die Massenspuren m/z 143 und m/z 145 eine Koelution nahelegen. Auch Peak 6 (RZ: 17.5 min) zeigte ein Massenspektrum mit dem intensivsten Signal bei m/z 147 sowie weiteren Fragmenten und wurde deshalb ebenfalls C_3 -Alkyl/Alkenyl-Phenolen zugeordnet. Das Massenspektrum des Peak 7 bei RZ 18.0 min, abgebildet in Abbildung 4-50 c), zeigte praktisch das gleiche Spektrum wie die Substanzen 3 und 4, jedoch eine 14 Da höhere Molekülmasse. Die detektierten Massen entsprechen, laut dieser Messungen, C_4 -Alkyl/Alkenyl-Phenolen. Die Peaks 8, 9 und 10 (letzterer in Abb. 4-50 d)) mit Retentionszeiten zwischen 19.4 und 21.8 min und den intensivsten Signalen bei den Ionen m/z 169 - 183 lassen Benzol- oder Naphthalinderivate mit OH- und/oder CO-Gruppen vermuten.

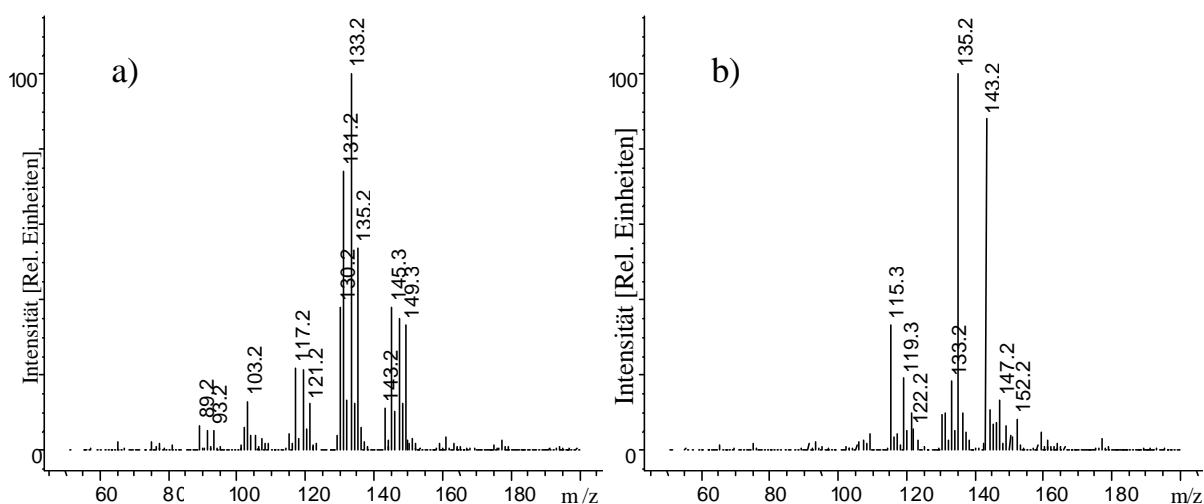


Abbildung 4-50: Massenspektren a) und b) des TIC (Details siehe nächste Seite).

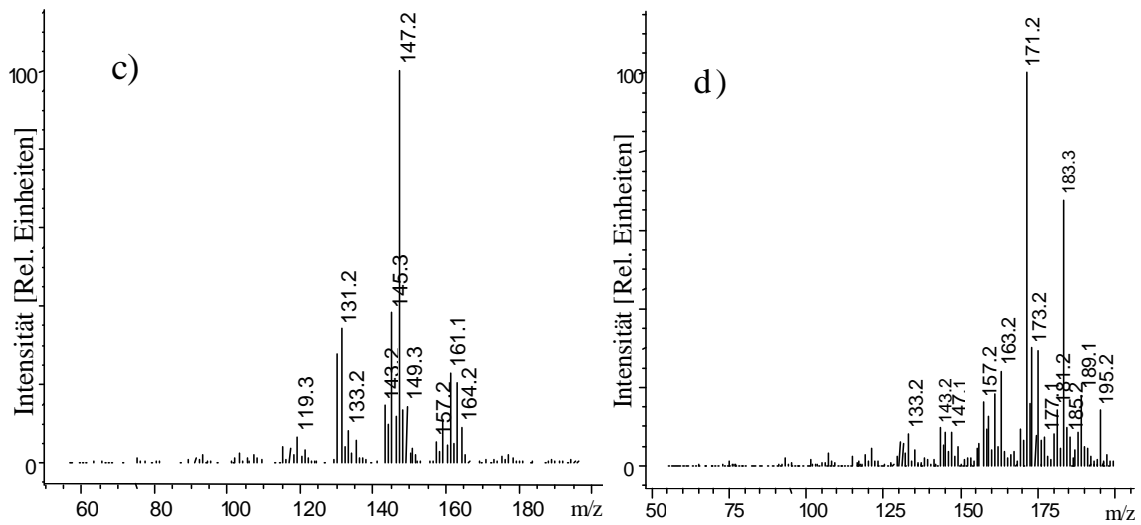


Abbildung 4-50: Massenspektren des TIC der DCM-Fraktion eines Pyrolyse-Seewassers bei den Retentionszeiten 14.4 min (a; Peak 4 in Abb. 4-49), 16.1 min (b; Peak 5 in Abb. 4-49), 18.0 min (c; Peak 7 in Abb. 4-49), 22.0 min (d; Peak 10 in Abb. 4-49) (APCI negativer Detektionsmodus, m/z 50 - 450, $FV = 160$ V).

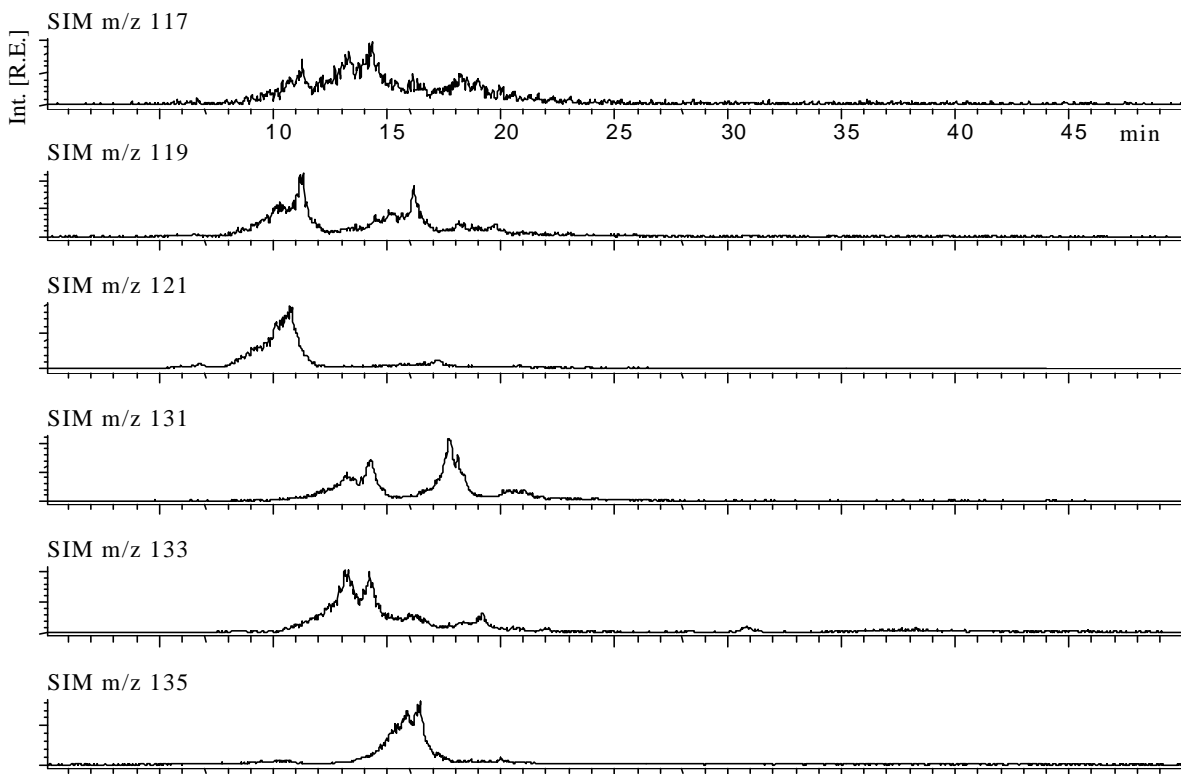


Abbildung 4-51: SIM-Spuren von ausgewählten dominierenden Massen aus Abbildung 4-50.

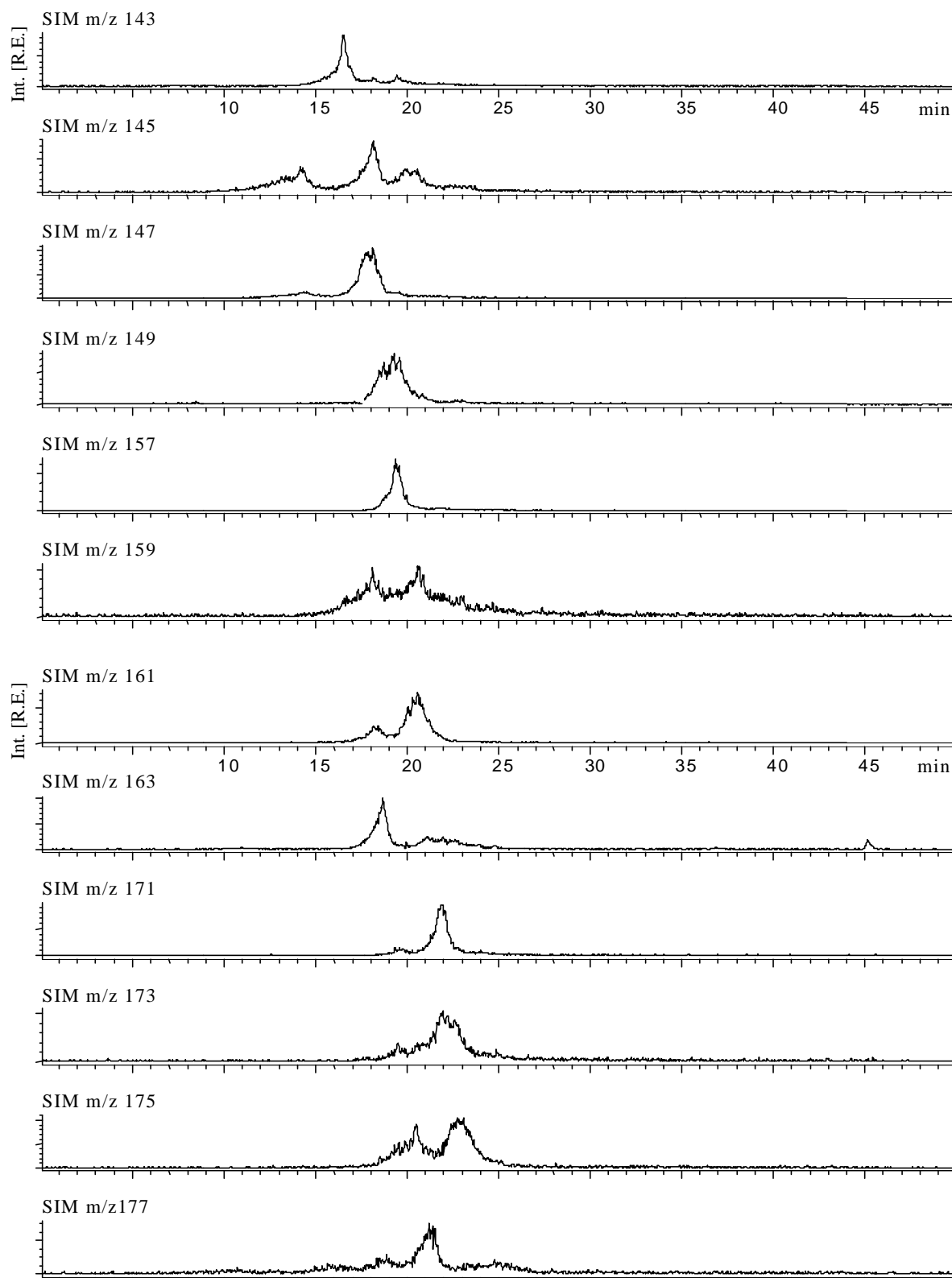


Abbildung 4-51: Fortsetzung-SIM-Spuren.

In Abbildung 4-52 ist das Total-Ionen-Chromatogramm einer DCM-Fraktion des Lignit-Pyrolyse-Wassers aus 1 m Tiefe des Sees Schwelvollert im negativen APCI-Detektionsmodus bei $FV = 120$ V abgebildet.

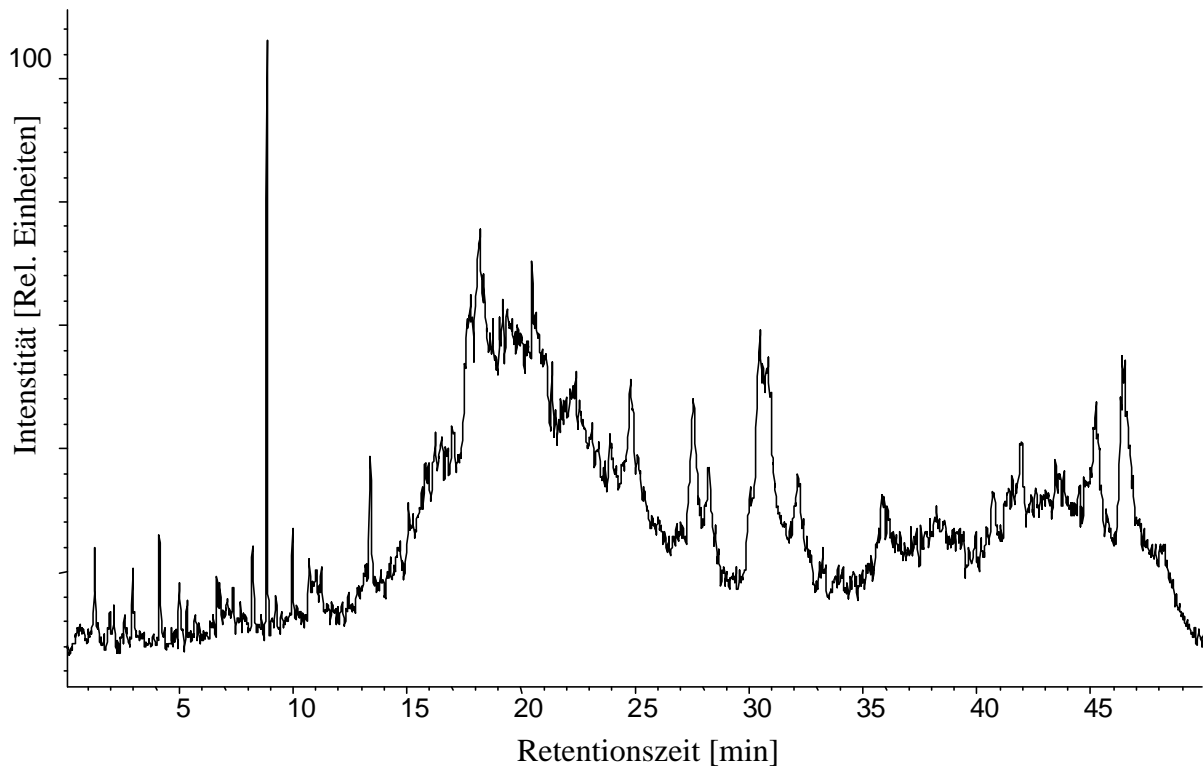


Abbildung 4-52: Total-Ionen-Chromatogramm der DCM-Fraktion eines Pyrolyse-Seewassers aus 1 m Tiefe (APCI negativer Detektionsmodus, $FV = 120$ V).

Diese Vergleichsmessungen sollten zeigen, ob in Oberflächennähe des Pyrolyse-Sees die gleichen Analyten im Wasser zu finden sind, wie sie in der Tiefe von 24 m enthalten sind. Wie in dem Chromatogramm zu erkennen ist, ist schon der rein optische Verlauf des Chromatogramms anders als bei der 24 m-Probe, wobei zwischen RZ 15 und 25 min hohe Intensitäten von verschiedenen Ionen detektiert werden konnten. Zum Vergleich der enthaltenen Substanzen aus 1 m und 24 m Tiefe wurden in Abbildung 4-53 beispielhaft die Massenspuren m/z 121, m/z 135, m/z 149, m/z 163, m/z 177 und m/z 191 für die 1 m-Probe extrahiert. Diese Spuren bestätigen die optische Betrachtung des Chromatogramms teilweise, d.h. die Ionen m/z 121, m/z 177 und m/z 191 waren in der 1 m-Probe nicht mehr nachzuweisen, die Ionen m/z 135, m/z 149 und m/z 163 jedoch waren auch in diesen Proben detektierbar. Für Studien

zur Veränderung dieser phenolischen Substanzen durch Oxidation oder Kondensation zu höhermolekularen Substanzen müssen weitere Untersuchungen wie Quantifizierungen durchgeführt werden.

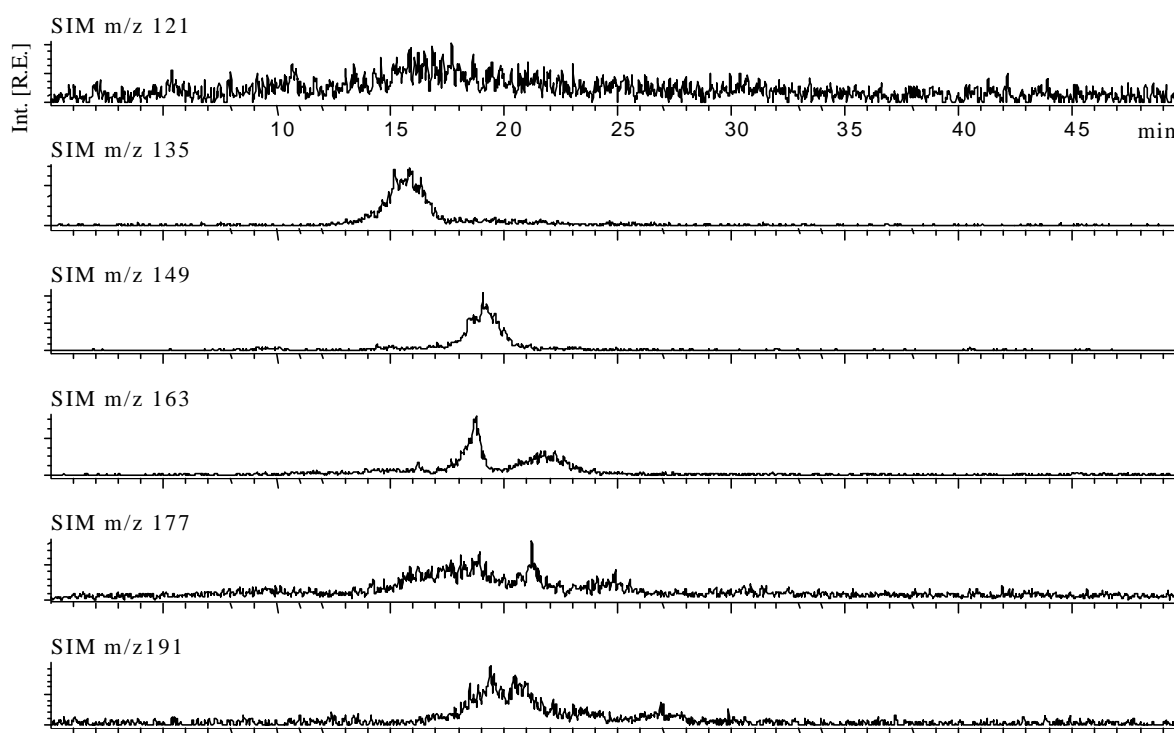


Abbildung 4-53: SIM-Spuren von ausgewählten Massen aus Abbildung 4-52.

Abbildung 4-54 zeigt ein Total-Ionen-Chromatogramm der MeOH-Fraktion im negativen Detektionsmodus bei $FV = 120$ V. Das Chromatogramm enthält eine breite Front von eluierenden Substanzen im Retentionsbereich von 15 bis 30 min und fünf basisliniengetrennte Peaks intensiver Signalintensität im Massenbereich m/z 225 bis m/z 283. Beispielfür Massenspektren im Bereich 15 bis 30 min sind in Abbildung 4-55 zwei Massenspektren bei RZ 20.3 min und 25.5 min gezeigt. Es ist durch zusätzliche Betrachtung der einzelnen SIM-Spuren erkennbar, daß es sich wie in den Abschnitten zuvor um mehrere koeluierende Substanzen handelt und nicht um eine einzelne Komponente. Auch in diesem Fall würde die Änderung des Trenngradienten sicherlich noch bessere Trennleistungen bewirken. Die fünf basisliniengetrenten Peaks konnten als Verunreinigungen identifiziert werden.

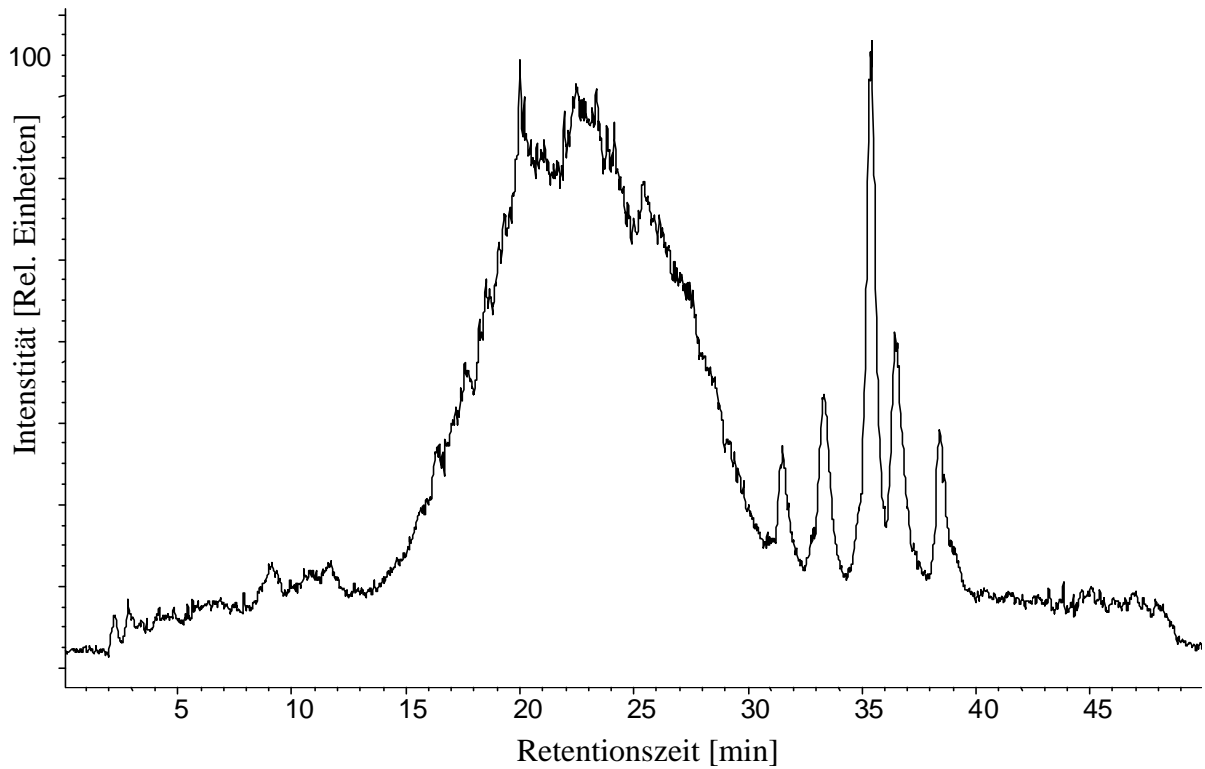


Abbildung 4-54: Total-Ionen-Chromatogramm der MeOH-Fraktion eines Pyrolyse-Seewassers aus 24 m Tiefe (APCI negativer Detektionsmodus, FV = 120 V).

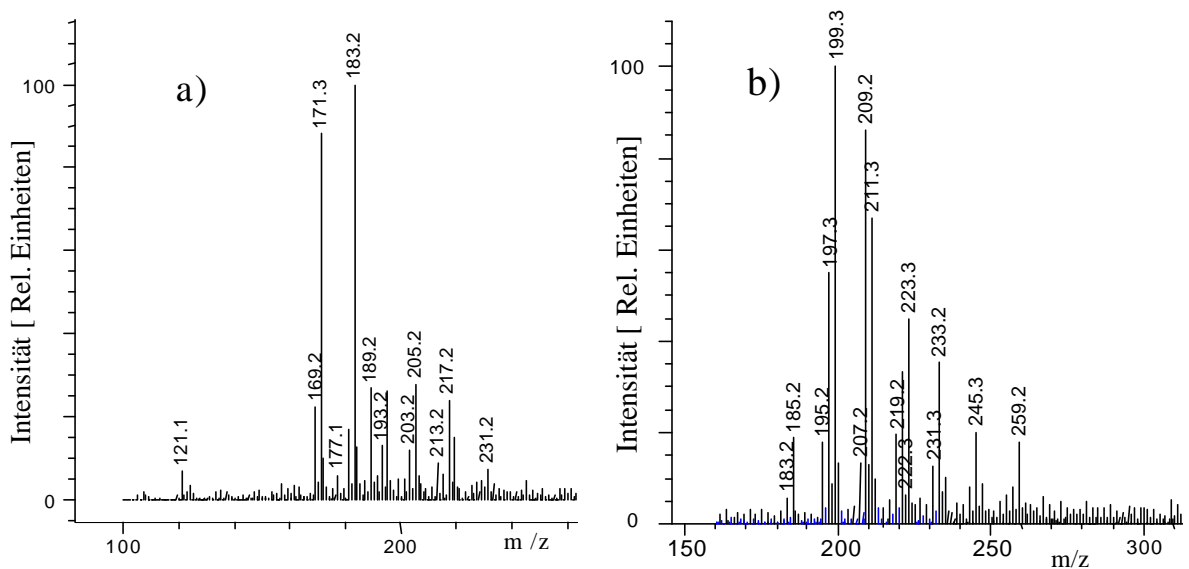


Abbildung 4-55: Massenspektren des TIC der MeOH-Fraktion eines Pyrolyse-Seewassers bei den Retentionszeiten 20.3 min (a) und 25.5 min (b), (APCI negativer Detektionsmodus, FV = 120 V).

Die Messungen der DCM- und MeOH-Fractionen im positiven Detektionsmodus ergaben für beide Extrakte bis zu einer RZ von 15 min keine interpretierbaren Ergebnisse, was mit der geringen Protonierbarkeit von Phenolen zusammenhängen dürfte. Genauere Ausführungen hierzu wurden in Abschnitt 4.1.2 erläutert. Im Retentionsbereich > 15 min sind in beiden Fraktionen mehrere kleine Peaks sowie die breite Front in der MeOH-Fraktion detektierbar, doch aufgrund des geringen Informationsgehaltes wird von einer detaillierten Behandlung abgesehen.

4.2.7 PAH-verunreinigtes Grundwasser

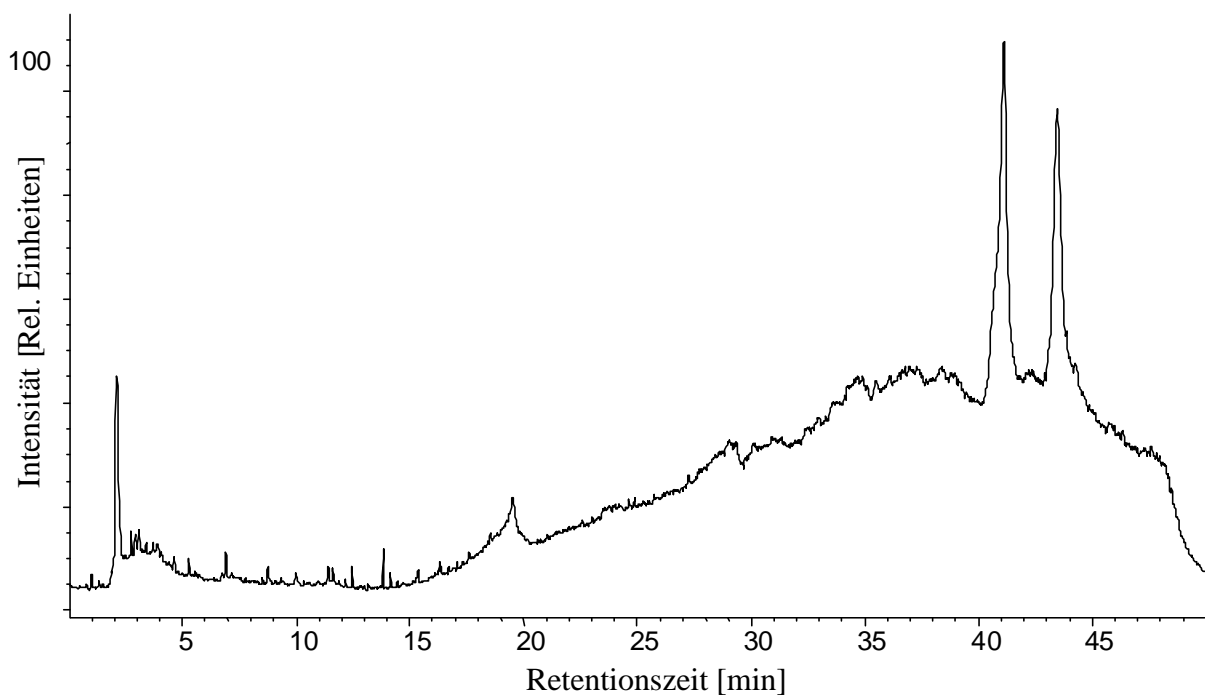


Abbildung 4-56: Total-Ionen-Chromatogramm der MeOH-Fraktion eines PAH-belasteten Grundwassers (APCI positiver Detektionsmodus, $FV = 120\text{ V}$).

PAH-belastetes Grundwasser von einem Gaswerkgelände in München wurde mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion aufgearbeitet und durch anschließende chromatographische Trennung auf einer Kieselsäuresäule vorgetrennt. Die PAH-Belastung dieses Standorts (Pegel 6) lag laut Messungen während des Jahres 1999 für die EPA-Summen-Konzentration durchschnittlich bei $151\ \mu\text{g l}^{-1}$ (Höchstwert: $2837\ \mu\text{g l}^{-1}$) und beispielsweise für B[a]P bei $14\ \mu\text{g l}^{-1}$ (Höchstwert:

$108 \mu\text{g l}^{-1}$)³²⁸. Die Überprüfung dieser Daten war nicht im Sinne dieser Arbeit, so wurden nur die DCM- und MeOH-Fractionen des aufbereiteten Wassers verwendet, um eventuell enthaltene Oxy-PAH identifizieren zu können. In der DCM-Fraktion wurden neben Verunreinigungen nur wenige Substanzen detektiert, so daß diese Fraktion im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter beschrieben wird.

Die MeOH-Fraktion zeigte im negativen Detektionsmodus ebenso Verunreinigungen, denen die meisten Peaks in Abbildung 6-10 im Anhang zugeordnet werden können. Das Chromatogramm der MeOH-Fraktion im positiven Meßmodus (Abbildung 4-56) enthält für das bloße Auge ebenfalls wenig Information. Die zwei dominierenden Peaks bei RZ 41.5 min und 43.5 min ergeben sich aus Verunreinigungen.

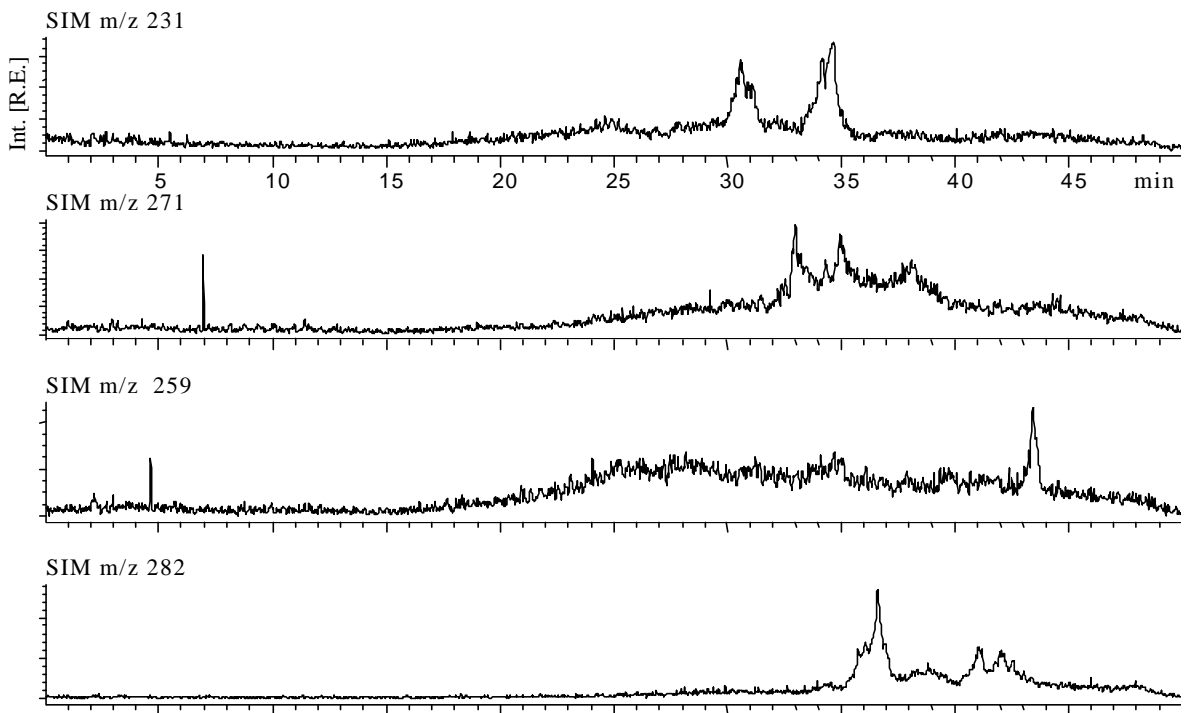


Abbildung 4-57: Extrahierte SIM-Spuren der MeOH-Fraktion eines PAH-belastetem Grundwassers für Benzanthron und Benz[a]fluoren (m/z 231), Dihydro-Benzo[a]pyrenon (m/z 271), Benzo[a]anthracen-dion (m/z 259) und Benzo[a]pyren-dion (m/z 282) (APCI positiver Detektionsmodus, FV = 120 V).

Werden jedoch die Massenspuren m/z 231 für Benzo[a]fluorenon und Benzanthron, m/z 271 für Dihydro-Benzo[a]pyrenon, m/z 259 für Benzo[a]anthracen-dion und m/z 282 für B[a]P-dion aus dem Total-Ionen-Chromatogramm extrahiert, so war mehr Information zu erhalten. Abbildung 4-57 zeigt, daß die extrahierten Massen für Benzo[a]fluorenon, Benzanthron und B[a]P-dion bei den entsprechenden Retentionszeiten detektierbar sind, womit diese Substanzen im Grundwasser identifiziert werden konnten. Weitere Substanzen können zum jetzigen Zeitpunkt nicht zugeordnet werden. Es ist jedoch anhand der Chromatogramme zu erwarten, daß nach Anreicherung der Substanzen weiterreichende Aussagen getätigt werden können.

4.2.8 Urinextrakte

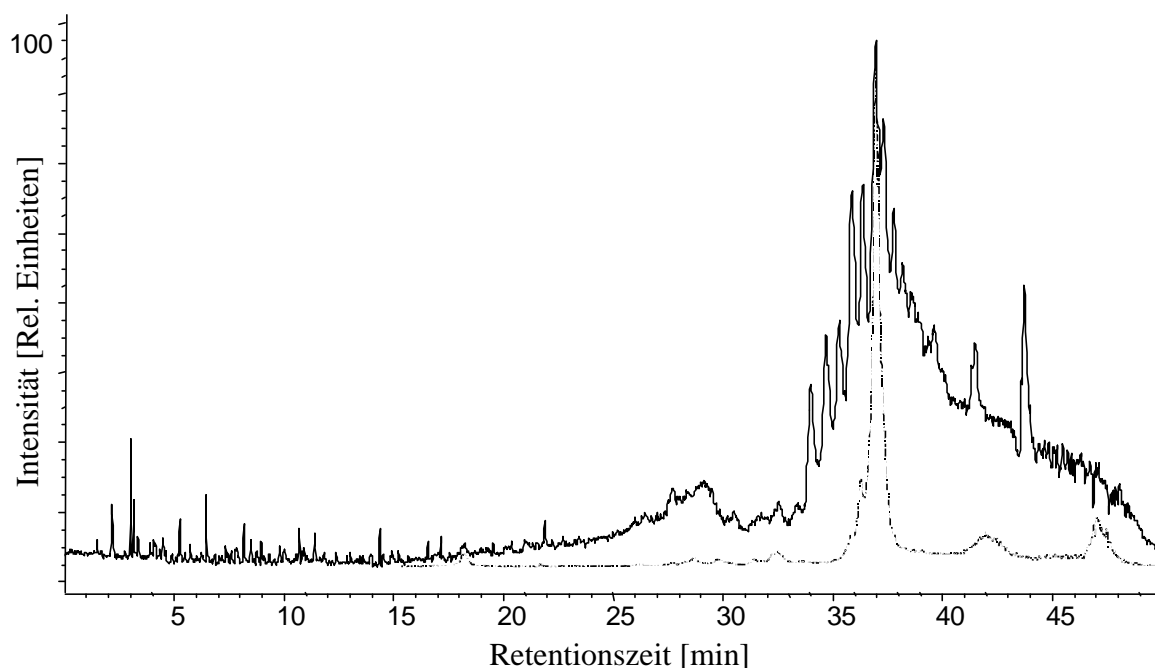


Abbildung 4-58: Total-Ionen-Chromatogramm des Urinextrakts eines Nichtrauchers und daraus extrahierter SIM bei m/z 283 (APCI positiver Detektionsmodus, $FV = 120$ V).

Der Nachweis von oxidierten PAH im Urin von Menschen, insbesondere von belasteten Personen wie Teearbeitern und Rauchern, ist schon seit langem Gegenstand intensiver Forschungen^{235,237}. In diesen Arbeiten wurden mehrere OH-PAH als Metaboliten identifiziert. Es wurden neben den OH-PAH jedoch auch mehrere unidentifizierte Substanzen gefunden,

deren Strukturaufklärung weitere Aussagen über die Metabolisierung im menschlichen Körper zulassen sollten. In der vorliegenden Arbeit wurden je eine extrahierte Urinprobe²⁹⁹ eines Nichtrauchers und eines Rauchers mit der optimierten 30:70-Methode getrennt und mit APCI-MS bei verschiedenen Meßbedingungen untersucht.

In Abbildung 4-58 ist das Total-Ionen-Chromatogramm der extrahierten Urinprobe des Nichtrauchers im positiven Detektionsmodus bei der FV = 120 V abgebildet. In Abbildung 4-58 ist zusätzlich die SIM-Spur m/z 283 für die protonierte Substanz B[a]P-dion abgebildet. Es konnten in dieser Probe zwei Isomere von der Substanz B[a]P-dion nachgewiesen werden. Die B[a]P-dione sind bisher nicht als Metaboliten im Urin bekannt³²⁹, doch ist zu beachten, daß diese Probe nicht oxidationsgeschützt war (z.B. durch Zugabe von Ascorbinsäure) und es sich bei den Dionen trotz umgehender Verwendung um Artefakte durch Oxidation handeln könnte³³⁰.

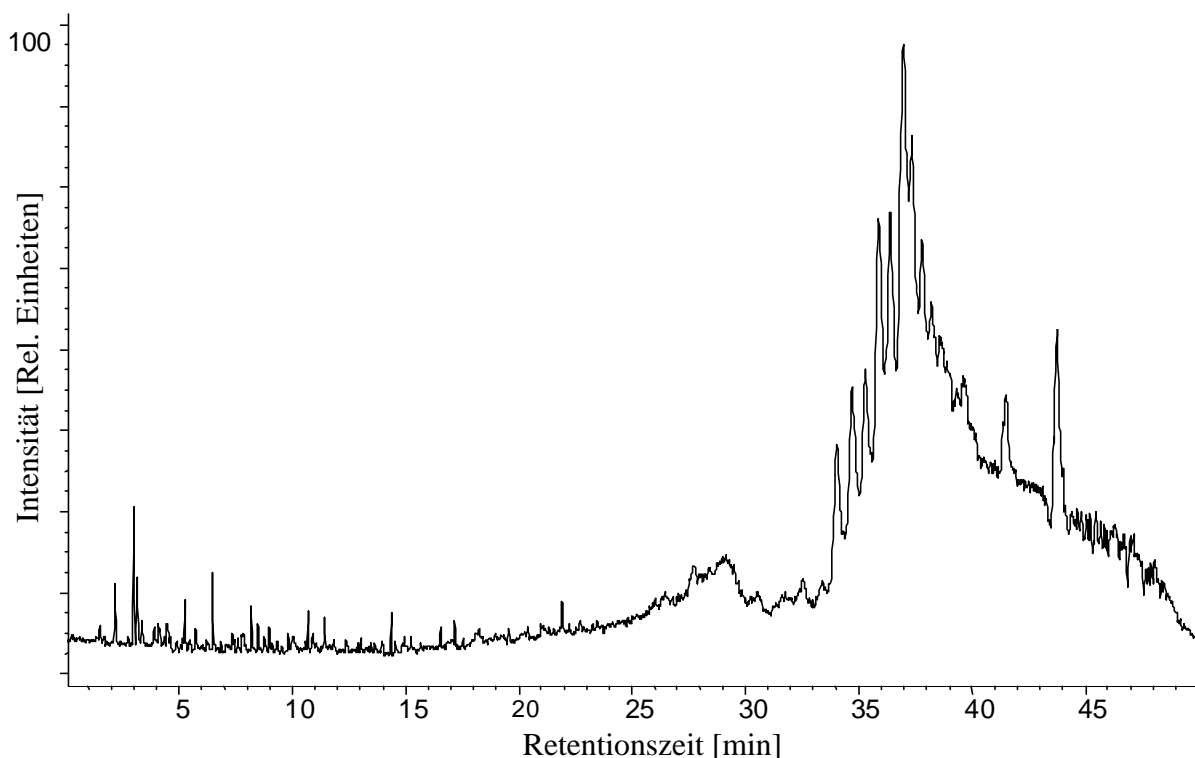


Abbildung 4-59: Total-Ionen-Chromatogramm des Urinextrakts eines Nichtrauchers (APCI positiver Detektionsmodus, FV = 160 V).

Trotzdem konnte auch mit dieser Probe die effiziente Trennung komplexer Mischungen belegt werden. Der Vergleich der Chromatogramme im Positivmodus in Abbildung 4-58 mit

FV = 120 V und in Abbildung 4-59 mit FV = 160 V läßt die Schlußfolgerung zu, daß es sich bei den Substanzen um sehr stabile Verbindungen handelt, denn auch bei der hohen FV = 160 V blieb die Struktur der Chromatogramme und der enthaltenen Massenspektren gleich.

Wie in den Abbildungen 4-60 a) und 4-60 b) gezeigten Beispielen zu sehen ist, handelt es sich bei den Massenspektren um eine sehr komplexe Zusammensetzung detektierter Ionen.

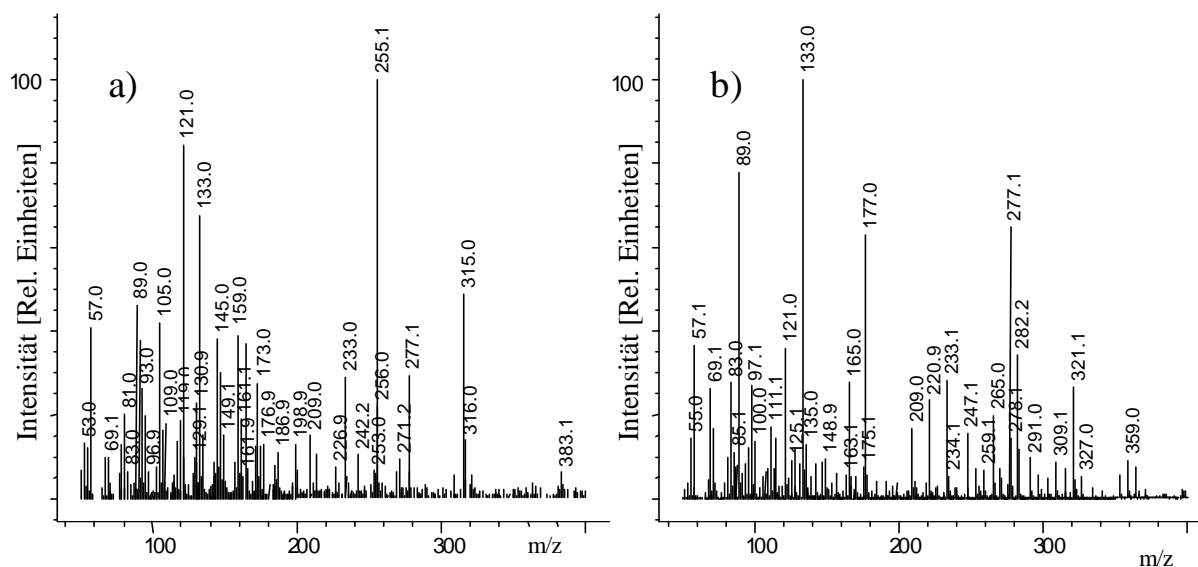


Abbildung 4-60: Massenspektren des TIC des Urinextrakts eines Nichtraucher bei den Retentionszeiten 34.0 min (a) und 37.0 min (b), (APCI positiver Detektionsmodus, FV = 160 V).

Deshalb wurden in Abbildung 4-61 verschiedene detektierte Ionen als SIM-Spuren extrahiert, wobei alle gewählten Spuren ein sehr spezifisches Muster aufwiesen, d.h. sieben bis neun Substanzen der jeweiligen Masse in kurzer Abfolge eluiert wurden. Da leider keine Blindproben zur Verfügung standen, kann an dieser Stelle nicht beurteilt werden, ob es sich bei diesen Ionen um Artefakte oder Substanzen im Urin handelte. Aber auch hier beweist der Trenngradient seine Effizienz. Weiterreichende Untersuchungen mit dieser Anwendung versprechen weitere Klärung zur Identifizierung unbekannter Metaboliten im Urin; das war jedoch nicht Aufgabe dieser Arbeit.

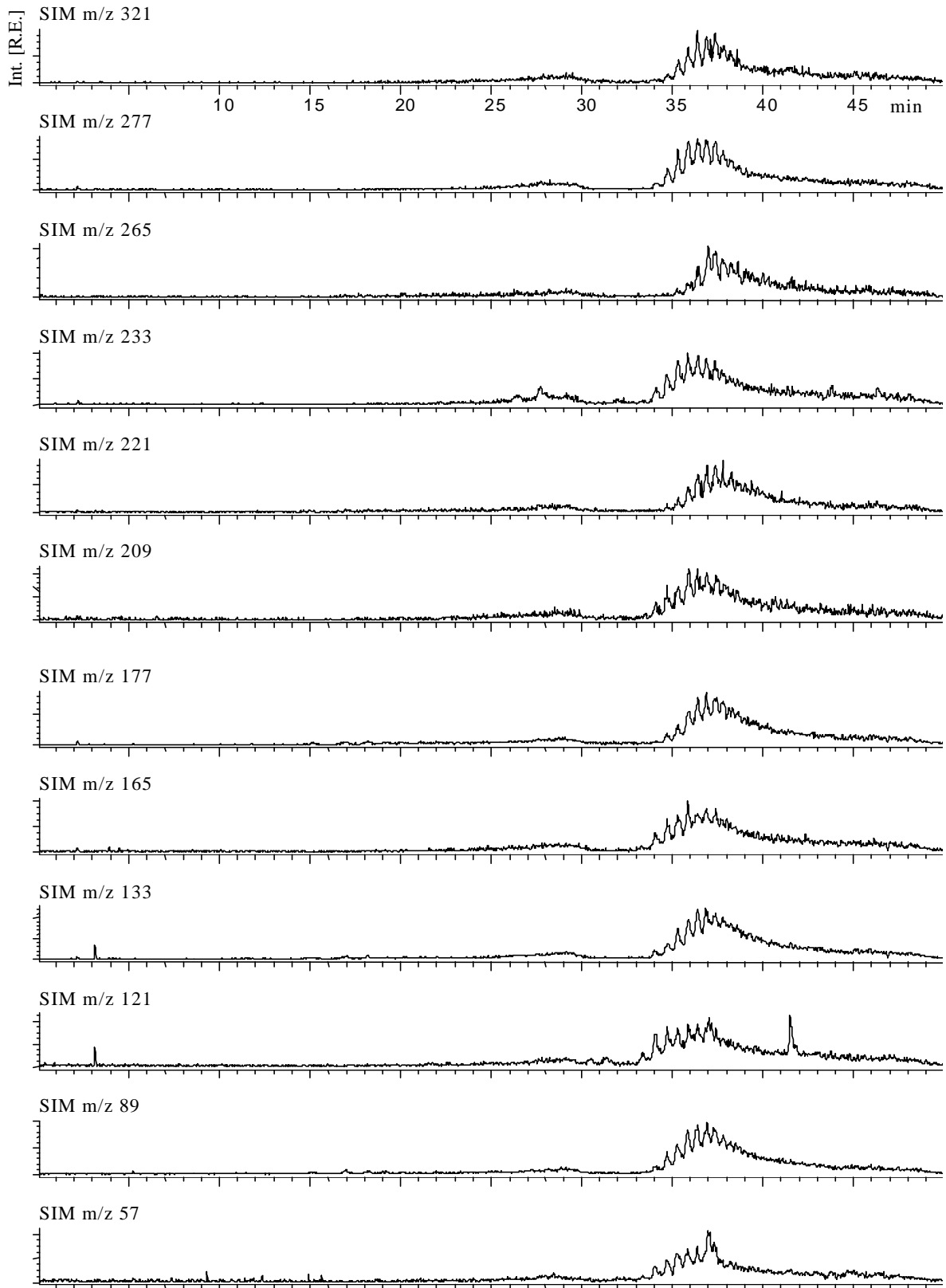


Abbildung 4-61: SIM-Spuren von ausgewählten dominierenden Massen aus Abbildung 4-60.

Die Chromatogramme (z.B. Abbildung 4-62) und die darin enthaltenen Massenspektren der Urinproben des Rauchers sind strukturell mit denen des Nichtraucher vergleichbar. Es können jedoch auch hier ohne Blindwertproben keine weiteren Aussagen darüber getätigt werden, ob es sich bei den Ionen um Metabolite oder Artefakte handelte. Gegen Artefakte spricht allerdings die Tatsache, daß die relativen Signalintensitäten der einzelnen Ionen zueinander in den Proben des Rauchers und Nichtrauchers unterschiedlich waren.

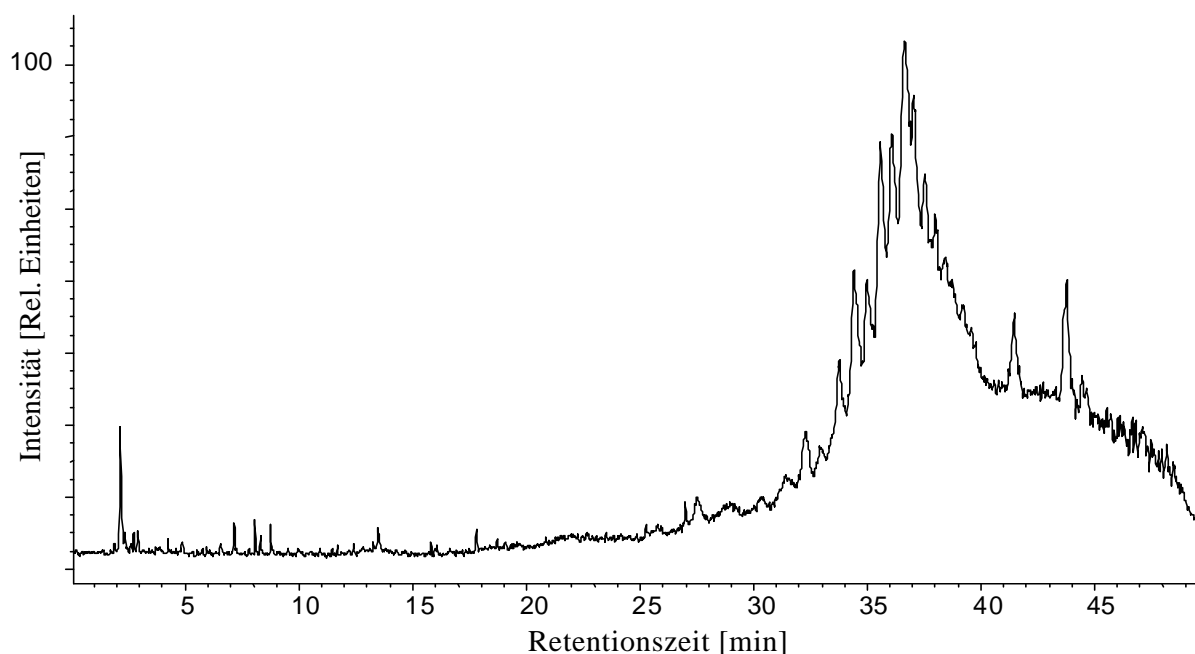


Abbildung 4-62: Total-Ionen-Chromatogramm des Urinextrakts eines Rauchers (APCI positiver Detektionsmodus, $FV = 160V$).

Die negativen TIC (z.B. Abbildung 6-11 im Anhang) zeigten ebenfalls eine große Anzahl an Substanzen. Aber aus den Gründen der eventuellen Artefakte und dem Fehlen von Blindproben bei diesen Proben wird von einer weiteren Diskussion abgesehen. Die in dieser Arbeit im positiven und negativen Detektionsmodus erhaltenen Ionenmassen sind für weitere Untersuchungen im einzelnen in den Tabellen 6-7 und 6-8 im Anhang aufgelistet.

Trotz fehlender Blindproben können für die zwei untersuchten Urinextrakte einige Aussagen getätigt werden. Die Trenneffizienz und die Detektion spezifischer Massen war in der trotz Vorreinigung komplexen Matrix Urin mit dem eingesetzten LC-APCI-Quadrupol-MS erfolgreich. Es konnten neben den B[a]P-dionen und den nicht abgebildeten OH-PAH einige weitere Ionenmassen detektiert werden, wobei letztere einer Bestätigung bedürfen.

4.3 Abbaukinetik von B[a]P auf Rußaerosolpartikeln durch Ozon

Die Reaktion von B[a]P mit Ozon wurde schon in früheren Arbeiten behandelt. Einige dieser Untersuchungen ergaben hohe Halbwertszeiten für B[a]P auf verschiedenen Substraten (Kieselsäure, Ruß, Glas, etc.)^{3,98}, während andere recht kurze Halbwertszeiten zum Ergebnis hatten^{264-266,331}.

4.3.1 Vorversuche in der Aerosolkammer

Erste Versuche fanden in einer 0.91 m³ fassenden Aerosolkammer statt (siehe Abb. 3-5). Eine frühere Studie³¹² hatte gezeigt, daß hohe Dichtigkeit des Systems zur Umgebung und eine rasche Durchmischung der enthaltenen Reaktanten gegeben sind, ein kompletter Druckausgleich des Reaktors bei Befüllung sowie Probenahme stattfindet und Wandverluste in der Kammer für Versuchsdauern bis 120 min vernachlässigbar gering sind. Die beobachtete Abnahme der Partikelanzahlkonzentration geht einher mit der Zunahme des aerodynamischen Durchmessers der Rußpartikel, was in einer weiteren Arbeit³³² ebenfalls beobachtet und durch Vergleiche mit Aerosol-Modellrechnungen (COSIMA) bestätigt werden konnte.

In jenen Arbeiten wurde auch gezeigt, daß nach Einbringung von Wasserdampf relative Feuchten (RH) im Bereich von 30 % bis 60 % RH eingestellt und über mehrere Stunden konstant gehalten werden können. Eingebrachtes Stickstoffdioxid nahm bei einer Anfangskonzentration von 190 ppb über vier Stunden lediglich um 3 % ab. Versuche in der vorliegenden Arbeit zeigten, daß in den Reaktor eingebrachtes Ozon bei einem anfänglichem Volumenmischungsverhältnis (VMV) von 200 ppb ohne weitere Befüllung mit Partikeln über zwei Stunden um lediglich 10 % abnahm.

a) B[a]P-Abnahme ohne Ozon

Zur Stabilität von B[a]P auf Rußpartikel in Abwesenheit von Ozon wurden mehrere Versuche durchgeführt. Hierbei wurde die Kammer mehrmals mit B[a]P-belegten Rußpartikel bis zu einer Partikelanzahlkonzentration von $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ befüllt und zusätzlich anstatt mit Ozon mit je 40 l Stickstoff (RH < 1 %), Stickstoff (RH = 25 %) oder Sauerstoff (RH < 1 %) versetzt. Zur Bestimmung des B[a]P-Konzentrationsverlauf über die Zeit wurden dem Reaktor jeweils Probenvolumina von 20 l entnommen (Druckausgleich durch gefilterte Außenluft) und die

B[a]P-Menge der auf Filtern abgeschiedenen Partikel bestimmt. In Abbildung 4-63 sind die gemessene Partikelanzahlkonzentration und die berechnete B[a]P-Menge pro Partikel gegen die Zeit aufgetragen. Eine B[a]P-Konzentrationsabnahme war in allen Versuchen zu beobachten. Die Unterschiede der anfänglichen B[a]P-Konzentrationen in den einzelnen Meßreihen der Abbildung 4-63 sind auf variierende Belegungstemperaturen (80°C bis 90°C) zurückzuführen, da mit diesen Messungen zugleich erste Untersuchungen zur Belegung der Rußpartikel durchgeführt wurden.

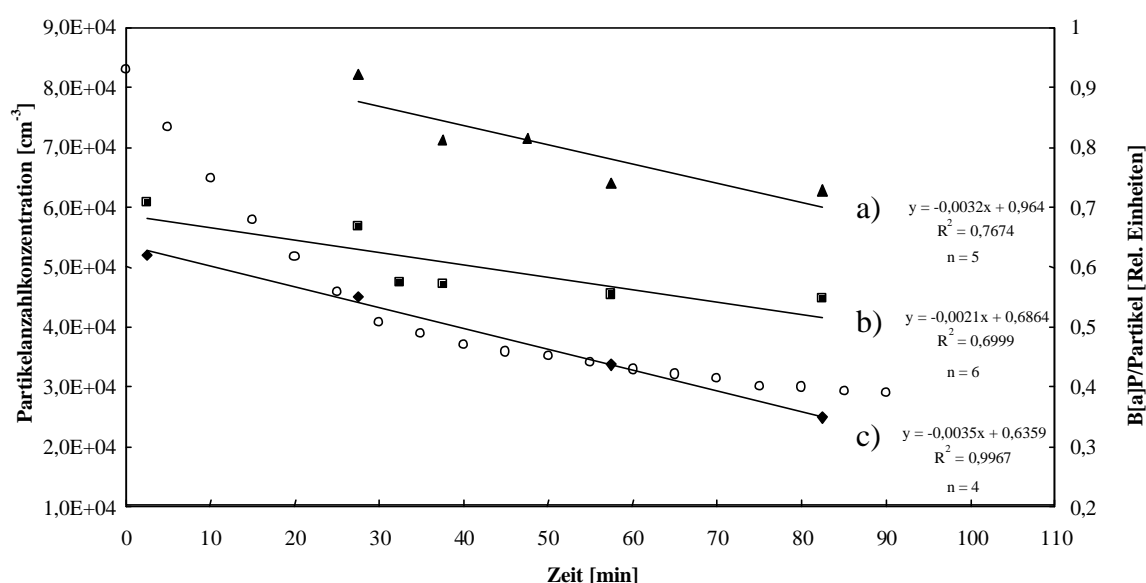


Abbildung 4-63: Zeitlicher Verlauf von Partikelanzahlkonzentration und B[a]P-Menge pro Partikel nach Befüllung des Reaktors mit Aerosolpartikeln und (a) 40 l Stickstoff (RH = 25 %), (b) Sauerstoff (RH < 1 %) oder (c) Stickstoff (RH < 1 %). Die offenen Kreise zeigen die Partikelanzahlkonzentration im Reaktor zur jeweiligen Zeit.

Da für Probenaufarbeitung und -analytik ein interner Standard (IS) benutzt wurde, sind die B[a]P-Verluste von 30 bis 40 % nicht auf unterschiedliche Wiederfindungen zurückzuführen. Partikel-Wandverluste sollten nicht nur die partikelbezogene B[a]P-Konzentration unbeeinflusst lassen, sondern laut Kotzick³¹² und Fröschl³³² auch vernachlässigbar gering sein. Chemischer Abbau sollte ebenfalls keine Rolle spielen, da von inerten Gasen, inerten Reaktorflächen und Lichtausschluß auszugehen ist. Auch ein Einschluß von B[a]P in den koagulierten Aerosolpartikel erscheint unwahrscheinlich, da durch Ultraschallbehandlung bei der

Probenaufarbeitung auch B[a]P-Moleküle aus den Zwischenräumen der koagulierten Partikel zu extrahieren sein sollten.

Bleibe jedoch der gesamte B[a]P-Gehalt verfügbar, so sollte aufgrund der über die Zeit größer werdenden Partikel anstatt einer Abnahme eine Zunahme der B[a]P-Menge pro Partikel zu erwarten sein.

Um diesen unerwarteten Verlust von B[a]P zu klären, wäre es nötig, weitere Meßreihen durchzuführen und Massenbilanzen zu erstellen. Aufgrund der nachfolgenden Ergebnisse wurde davon jedoch abgesehen und statt dessen ein Strömungsreaktor eingesetzt.

b) B[a]P-Abnahme mit Ozon

Abbildung 4-64 zeigt ein Beispiel für den B[a]P-Abbau (B[a]P-Menge genormt auf den internen Standard) bei einem anfänglichen Ozon-VMV von 200 ppb. In dieser Abbildung sind die Meßwerte für Ozon-VMV, B[a]P-Menge sowie Partikelanzahlkonzentration gegen die Versuchsdauer aufgetragen. Der Reaktor wurde bis zur gewünschten Partikelanzahlkonzentration mit B[a]P-beschichtetem Rußaerosol befüllt, und anschließend wurde eine Initialprobe genommen (Probenahmefluß von 4 l min^{-1} , 5 min).

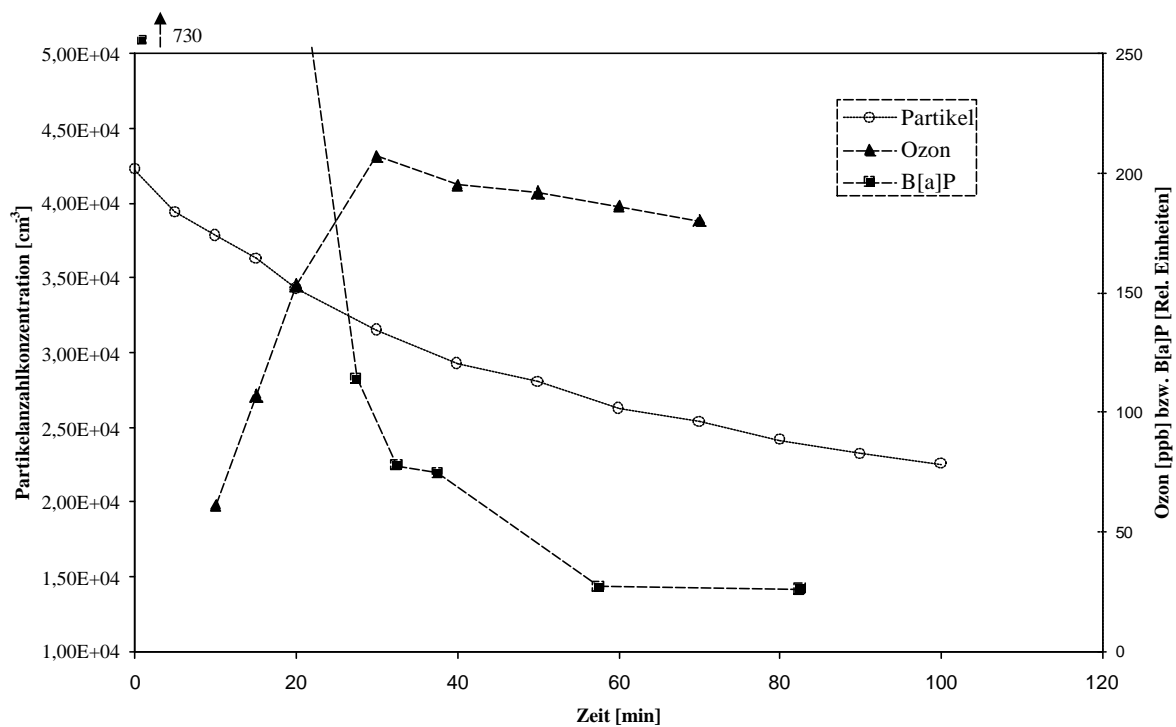


Abbildung 4-64: Zeitlicher Verlauf der B[a]P-, Ozon- und Partikelanzahlkonzentration im Reaktor.

Für den in Abb. 4-64 gezeigten Versuch betrug der B[a]P-Initialwert 730 relative Einheiten. Danach wurden 40 l einer Ozon/Sauerstoff-Mischung mit einem Fluß von 4 l min^{-1} eingeleitet (4 ppm Ozon), wonach im Reaktor 200 ppb Ozon gemessen wurden.

Dieser und ähnliche Versuche zeigten, daß in Gegenwart von Ozon eine wesentlich stärkere Abnahme der B[a]P-Konzentration erfolgte als ohne Ozon. Bei der ersten verfügbaren Reaktionsprobe (Probenahme nach 25 min) war der Abbau von B[a]P jedoch schon weitgehend abgeschlossen, so daß bei anschließenden B[a]P-Proben nur noch eine geringe weitere B[a]P-Abnahme zu verzeichnen war. Dieses Ergebnis stimmt weitgehend mit der Erkenntnis einer früher durchgeführten Arbeit überein¹⁸⁰ und zeigt, daß der Abbau von B[a]P, auf einer kürzeren Zeitskala stattfindet. Daher wurde für die weitere Untersuchung der Abbaukinetik ein Strömungsreaktor eingesetzt.

c) Produktbildung

Zur Quantifizierung der als Hauptabbauprodukte von B[a]P durch Ozon bekannten B[a]P-dione wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, bei denen der Reaktor jeweils befüllt wurde, wie oben beschrieben, und die Proben nach Aufarbeitung mit LC-MS vermessen wurden.

Abbildung 4-65 zeigt den zeitlichen Verlauf der B[a]P-dion-Konzentration dieser zwei Versuchsreihen. Da diese trotz gleicher Befüllung und Reaktionsbedingungen unterschiedliche Absolutkonzentrationen zeigten, wurden die Meßwerte für die Darstellung normiert. Die Werte aus Meßreihe 2 waren um einen Faktor 5 niedriger als die aus Meßreihe 1. Aufgrund dieser Differenz, aber auch aufgrund des unterschiedlichen Verlaufs der beiden Meßreihen läßt sich die von R. Koeber durchgeführte Interpretation nicht bestätigen.¹⁸⁰ Er hatte anhand derselben Ergebnisse eines gemeinsam durchgeführten Experiments eine signifikante Abnahme der B[a]P-dion-Konzentration nach einem Maximum bei 60 min postuliert.

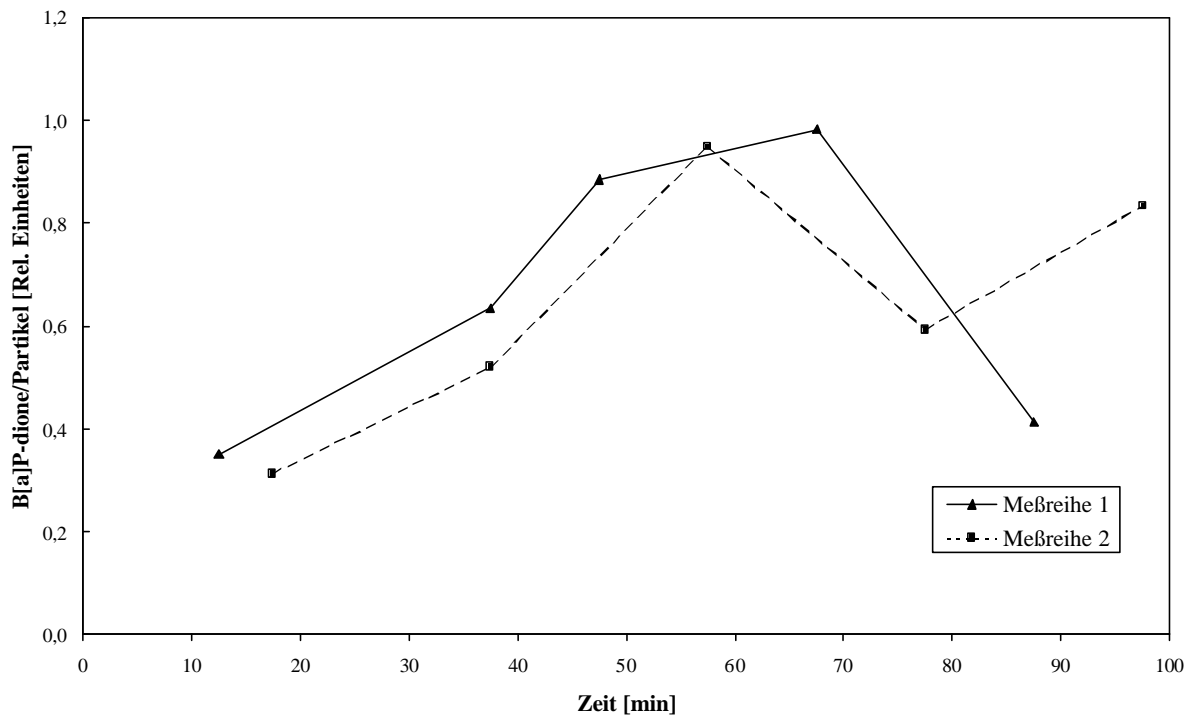


Abbildung 4-65: Bildung von B[a]P-dionen in zwei Meßreihen bei 200 ppb Ozon.

4.3.2 Vorversuche im Strömungsreaktor

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit erfolgte die Probenahme in dem vorhandenen Strömungsreaktor über drei axial im Rohrzentrum angebrachte Glasrohre (Innen-Ø 6 mm) der Länge 90 cm (Stutzen 3), 60 cm (Stutzen 2) und 25 cm (Stutzen 1). Ausgehend vom Reaktandeneinlaß entspricht dies Reaktionsstrecken von 100 cm (Stutzen 3), 130 cm (Stutzen 2) und 175 cm (Stutzen 1). Daraus ergeben sich laut Kotzick³¹² Kontaktzeiten von 225 s, 293 s und 394 s bei einem Gesamtfluß von 4 l min^{-1} .

4.3.2.1 Probenahme

a) Probenahmedauer

Um einerseits genügend B[a]P zur Quantifizierung auf den Filtern abzuscheiden, andererseits die Verluste durch den ‚Blow off‘ von den Filtern klein zu halten, wurden Versuche unter verschiedenen Probenahmebedingungen durchgeführt. Hierbei wurden Partikel der Anzahlkonzentration $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ mit 3.4 l min^{-1} Probenahmefluß aus einem Gesamtgasfluß

von 3.5 l min^{-1} und einem Ozongehalt von 0.45 ppm bei Probenahmedauern von 5 min, 10 min und 90 min auf Glasfaserfilter abgeschieden, aufgearbeitet und vermessen. Hier und in allen weiteren Experimenten wurde jeder Datenpunkt durch drei nacheinander gezogene Proben bestimmt. Dabei lagen die relativen Standardabweichungen bei 5 - 10 %, manchmal auch niedriger. Bei höheren relativen Standardabweichungen wurden zusätzliche Proben genommen und vermessen.

Trotz des relativ hohen Ozon-VMV von 0.45 ppm zeigten die Fünf-Minuten-Proben für alle drei Probenahmestutzen B[a]P-Mengen, die um ein Vielfaches über der Nachweisgrenze des verwendeten Fluoreszenzdetektors lagen.

Demzufolge wurden alle weiteren Proben mit einer Probenahmedauer von fünf Minuten genommen, sofern nicht anders erwähnt.

b) Interner Standard

Anhand der Vorversuche wurde die Konzentration des internen Standards so eingestellt, daß sie in der Größenordnung der B[a]P-Konzentration lag, um gleiche Bedingungen während der Aufarbeitung zu gewährleisten. Schließlich wurden die Filter jeweils bei 18°C mit $10 \mu\text{l}$ einer Spikelösung von $1.18 \mu\text{g/ml}$ Triphenylen in Methanol (11.8 ng) versetzt. Bei direkter Bestimmung betrug die Triphenylen-Peakfläche mit dem verwendeten Detektor und Wellenlängenpaar im Mittel 106263 relative Einheiten, was als 100%-Referenzwert festgesetzt wurde. Anhand der Wiederfindung des internen Standards die üblicherweise 70 % betrug, wurde die detektierte B[a]P-Menge auf 100% zurückgerechnet.

c) Probenahmeflüsse

Des weiteren wurde die Äquivalenz und Reproduzierbarkeit von Proben mit verschiedenen Probenahmeflüssen und Probenahmedauern untersucht, bzw. ob sich die Partikelabscheidung bei hohen Probenahmeflüssen ändert. Dazu wurden an dem kürzesten Stutzen 1 bei einem Gesamtgasfluß von 3.5 l min^{-1} Proben mit einem Volumenstrom von 3.7 l min^{-1} für 4.5 min, von 3.4 l min^{-1} für 5 min und von 2.3 l min^{-1} für 7.5 min genommen.

Die enthaltene B[a]P-Menge der ersten zwei Meßpunkte lag bei Dreifachbestimmung 15 % bzw. 19 % unter der des dritten Meßpunktes mit einem Probenahmefluß von 2.3 l min^{-1} . Dieses Ergebnis zeigte, daß die ersten beiden Probenahmeflüsse zu hoch gewählt waren. Durch

Messungen mit einem CNC konnte bestätigt werden, daß Umgebungsluft über das offene Ende eingesaugt wurde. Hierfür wurden die Gasströme bei abgeschaltetem Rußgenerator beibehalten und der CNC an den Schlauch angeschlossen, der zum Filter führt. Die Partikelanzahl war bei dem Probenahmefluß von 3.4 l min^{-1} nicht, wie zu erwarten am Nullpunkt, sondern zeigte eine signifikant erhöhte Partikelanzahl, die von der angesaugten Umgebungsluft herrührte.

Deshalb wurde für die weiteren Experimente, sofern nicht anders erwähnt, ein Probenahmefluß $\leq 90\%$ des Gesamtflusses gewählt und zusätzlich eine Stickstoffspülung am offenen Ende des Strömungsrohres angebracht.

d) Partikelanzahlkonzentration

Zur Wahl geeigneter Partikelanzahlkonzentrationen für die Kinetikexperimente wurden Testproben genommen, bei denen die Partikelanzahlkonzentration in einem Bereich von $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ bis $1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ lag. Der Aerosolstrom wurde mit einem Sauerstofffluß vermischt, und die Probenahmezeiten wurden gegenläufig zur Partikelanzahlkonzentration verändert. Im unteren Konzentrationsbereich bis $5.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ war Reproduzierbarkeit nicht gegeben. Mit einer Partikelanzahlkonzentration von $7.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ und einer Probenahmedauer von 10 min konnten reproduzierbare Belegungen erreicht werden. Die dabei erhaltene B[a]P-Menge entsprach derjenigen bei einer Partikelanzahlkonzentration von $1.7 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ und einer Probenahmedauer von 5 min.

Deshalb wurde im folgenden die Partikelanzahl allgemein bei mindestens $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ gehalten.

4.3.2.2 B[a]P-Abnahme ohne Ozon

In ersten Versuchen zur Stabilität von B[a]P auf Rußaerosolen wurden die Rußpartikel mit verschiedenen B[a]P-Mengen belegt und nach verschiedenen Verweilzeiten im Strömungsrohr auf Glasfaserfiltern abgeschieden. Die Beschichtung wurde über die Temperatur des Ölbad der Belegungseinheit geregelt, wobei das Trägergas Stickstoff in unterschiedlichem Ausmaß mit B[a]P-Dampf angereichert wurde (Abb. 3-3). In den durchgeführten Versuchen betrug die Ölbadtemperatur 25°C , 80°C oder 90°C . Nach dem Vermischen dieses Gasflusses mit dem Aerosolstrom kondensierte in der anschließenden Kühlstrecke B[a]P auf den Rußpartikeln. Das Aerosol wurde kurz vor dem Strömungsreaktor in einem Ringspaltmischer mit einem

Sauerstofffluß gemischt und nach der Verweildauer im System über einen der drei Probenahmestutzen auf Glasfaserfiltern abgeschieden. Nach anschließender Aufarbeitung erfolgte die Quantifizierung durch HPLC mit Fluoreszenz-Detektion.

Die unterschiedlichen Aufenthaltszeiten im System zeigten keine signifikante Abnahme von B[a]P, die relativen Standardabweichungen lagen bei diesen Versuchen jedoch über 10 %. Der Grund für diese hohe Streuung lag in Unregelmäßigkeiten der Partikelkonzentrationen und Gasflüsse, die in weiterer Folge durch Einsatz von stabileren Ventilen und Schlauchklemmen behoben werden konnten.

Aufgrund der Ergebnisse dieser Voruntersuchungen wurden in den meisten folgenden Experimenten die Rußpartikel mit B[a]P bei einer Ölbadtemperatur von 80°C bei einem Stickstofffluß von 21 min⁻¹ belegt, was einer Belegung mit 0.2 Monolagen entspricht (siehe Abschnitt 3.4.1).

4.3.2.3 *B[a]P-Abbau bei verschiedenen Ozon-Volumenmischungsverhältnissen*

Weitere Versuche unter Zumischung von Ozon sollten zeigen, ob im Strömungsrohr ein kontrollierter Abbau von B[a]P durch Ozon durchführbar ist, und wenn ja, ob die Reaktionsdauer in einem relevanten Zeitfenster für die Reaktion liegt. Hierzu wurden verschiedene Ozonkonzentrationen dem ansonsten konstant gehaltenen Aerosolfluß zugemischt, Proben gezogen, aufgearbeitet und vermessen. Abbildung 4-66 zeigt zwei nacheinander durchgeführte Meßreihen, bei denen der Aerosol- und Ozon/Sauerstofffluß jeweils 1.75 l min⁻¹, die Partikelanzahlkonzentration zwischen 1.0 und 2.0 x 10⁵ cm⁻³ und der Probenahme fluß (über Stutzen 2) 3.4 l min⁻¹ betrug. Das Ozon-VMV wurde zwischen 0.2 und 2 ppm eingestellt. In Meßreihe 1 war eine B[a]P-Abnahme zwar erkennbar, doch erst nach Optimierung des Systems war es möglich, vollständige Durchmischung der Gase und einen entsprechend deutlicheren Abbau von B[a]P zu erreichen (Meßreihe 2). In den Versuchen der Meßreihe 2 zeigte mit zunehmenden Ozon-VMV eine verstärkte Abnahme der B[a]P-Konzentration.

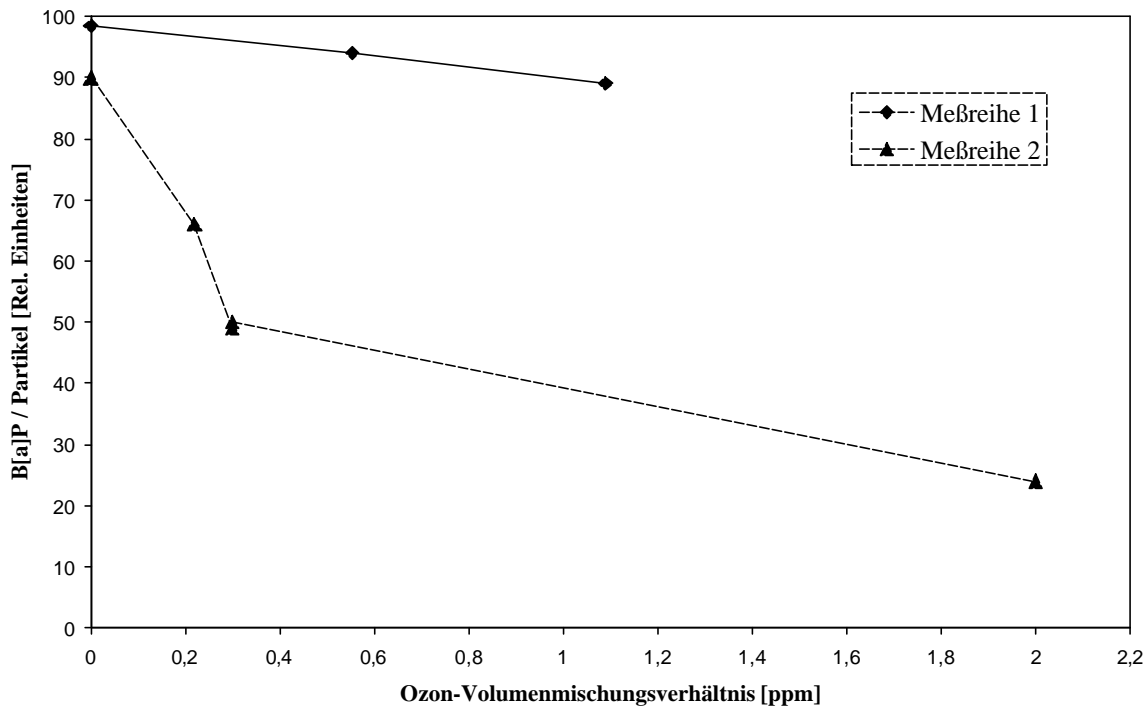


Abbildung 4-66: B[a]P-Menge pro Partikel in Abhängigkeit vom Ozon-VMV für zwei Meßreihen bei konstanter Kontaktzeit (~ 330 s).

Dieses Experiment bestätigte die Durchführbarkeit der Abbaustudien von B[a]P durch Ozon auf einer Zeitskala von wenigen Minuten. Darüber hinaus wurde festgestellt, daß eine höhere Reproduzierbarkeit der Messungen erreicht werden konnte, wenn bei Änderungen der Reaktionsbedingungen erst nach 10 min mit der weiteren Probenahme fortgefahren wurde.

4.3.2.4 B[a]P-Abbau bei verschiedenen Gasflüssen

Da nur drei Probenahmestutzen zur Verfügung standen, wurden Versuche unternommen, die Reaktionszeit durch unterschiedliche Reaktantengasflüsse zu variieren.

Die dabei verwendeten Gesamtgasflüsse lagen bei 5.2. 1 min^{-1} , 3.6 1 min^{-1} , 2.6 1 min^{-1} und 1.8 1 min^{-1} , und die Probenahme erfolgte über den Probenahmestutzen 2. Die weiteren Bedingungen sind Tabelle 4-11 zu entnehmen.

In Abbildung 4-67 sind beispielhaft zwei Meßreihen mit der Partikelanzahlkonzentration $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ und den Ozon-VMV 0.2 ppm bzw. 2 ppm abgebildet, wobei die B[a]P-Menge pro Partikel gegen die Kontaktzeit aufgetragen ist.

Tabelle 4-11: Reaktionsbedingungen zur Untersuchung des B[a]P-Abbaus bei verschiedenen Gasflüssen (Kontaktzeiten nach Kotzick³¹²; Probenahmestutzen 2).

Aerosolfluß [l min ⁻¹]	Ozon/Sauerstoff- fluß [l min ⁻¹]	Probenahmefluß [l min ⁻¹]	Probenahme- dauer [s]	Kontaktzeit [s]
2.6	2.6	3.4	300	225
1.8	1.8	3.4	300	326
1.3	1.3	2.3	450	451
0.9	0.9	1.7	600	651

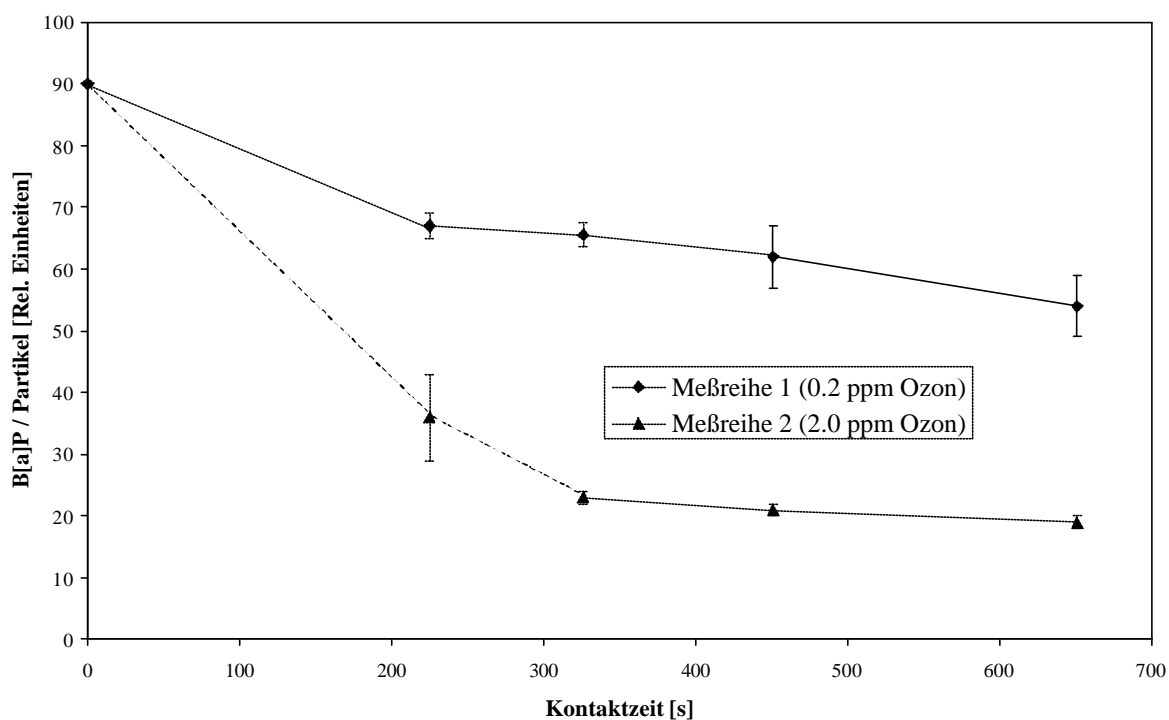


Abbildung 4-67: B[a]P-Menge pro Partikel in Abhängigkeit von der Kontaktzeit (Probenahmestutzen 2) für zwei Meßreihen mit unterschiedlichen Ozon-VMV (0.2 und 2.0 ppm Ozon; Fehlerbalken ± 1 s).

Für beide Meßreihen ist eine Abnahme der B[a]P-Konzentration zu erkennen, wobei nur in Meßreihe 2 zwischen 225 s und 326 s eine signifikante Abnahme meßbar war. Alle anderen

Punkte innerhalb der Meßreihen zeigten zwar ebenfalls niedrigere Werte als die vorhergehenden, die Unterschiede waren jedoch nicht signifikant.

Tabelle 4-12: Reaktionsbedingungen zur Untersuchung des B[a]P-Abbaus bei verschiedenen Gasflüssen (Kontaktzeiten nach Kotzick³¹²; Probenahmestutzen 3).

Aerosolfluß [l min ⁻¹]	Ozon/Sauerstoff- fluß [l min ⁻¹]	Probenahmefluß [l min ⁻¹]	Probenahme- dauer [s]	Kontaktzeit [s]
2.6	2.6	3.4	300	173
1.3	1.3	2.3	450	346
0.9	0.9	1.7	600	500

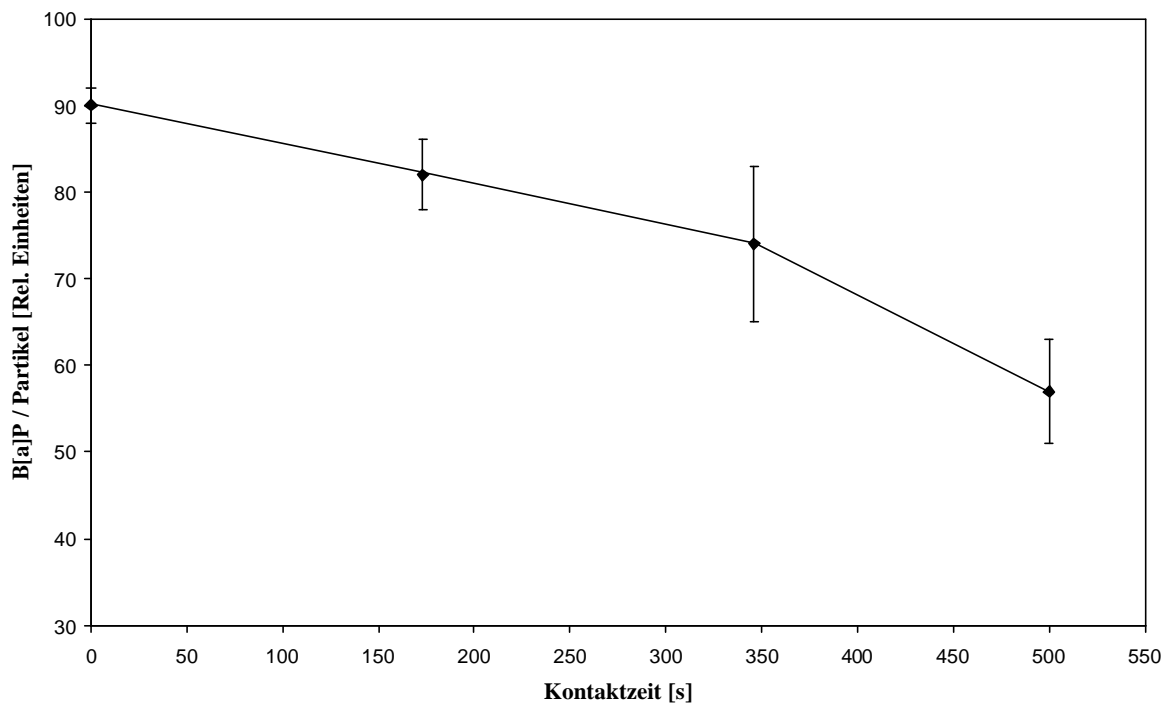


Abbildung 4-68: B[a]P-Menge pro Partikel in Abhängigkeit von der Kontaktzeit (Probenahmestutzen 2) für eine Meßreihe bei 0.3 ppm Ozon (Fehlerbalken ± 1 s).

Beide Meßreihen lassen einen Abbau von B[a]P durch Ozon erkennen, wobei die B[a]P-Konzentrationen bei höheren Ozongehalten niedriger lagen. Nach Kontaktzeiten von 200 – 300 s erschien die Reaktion jedoch bereits weitgehend abgeschlossen.

Aus diesem Grund wurde eine weitere Meßreihe mit kürzeren Kontaktzeiten durchgeführt. Diese kürzeren Kontaktzeiten konnten durch Probenahme über den Stutzen 3 realisiert werden. Die Versuchsbedingungen der bei dem Ozon-VMV von 0.3 ppm durchgeführten Messungen sind Tabelle 4-12 zu entnehmen.

Abbildung 4-68 zeigt die B[a]P-Menge pro Partikel in Abhängigkeit der Kontaktzeit. Auch in dieser Versuchsreihe konnte eine Abnahme der B[a]P-Konzentration über die Zeit beobachtet werden, aber die Meßwerte zeigten wiederum eine sehr hohe Streuung. Die Variation der Kontaktzeiten durch verschiedene Reaktantenflüsse erwies sich daher nicht als geeignet für eine genaue Bestimmung der Abbaukinetik von B[a]P.

4.3.2.5 *B[a]P-Abbau an verschiedenen Probenahmestutzen*

Weitere B[a]P-Abbaureihen wurden mit Probenahme über die drei Stutzen durchgeführt, ohne die Versuchsparameter im Verlauf der Messungen zu ändern. Abbildung 4-69 zeigt die B[a]P-Menge pro Partikel in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für eine beispielhafte Meßreihe (Gesamtfluß 3.5 l min^{-1} ; Probenahmefluß 3.4 l min^{-1} ; Partikelanzahlkonzentration $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$; Probenahmedauer 5 min; Ozon-VMV 0.3 ppm). Die Kontaktzeiten betragen bei diesen Parametern etwa 257 s, 335 s und 450 s und je Stutzen wurden sechs Filterproben genommen, aufgearbeitet und vermessen. Weitere hier nicht aufgetragene Meßreihen zeigten analoge Ergebnisse. Auch in diesen Experimenten konnte ein signifikanter Abbau von B[a]P durch Ozon nachgewiesen werden, aufgrund der geringen Anzahl von Probenahmestutzen und relativ hohen Streuung der Meßwerte konnte jedoch keine detaillierte reaktionskinetischen Messungen durchgeführt werden. Daher wurde ein variabel verschiebbarer Probenahmekopf entwickelt und eingesetzt, wie im nächsten Abschnitt beschrieben.

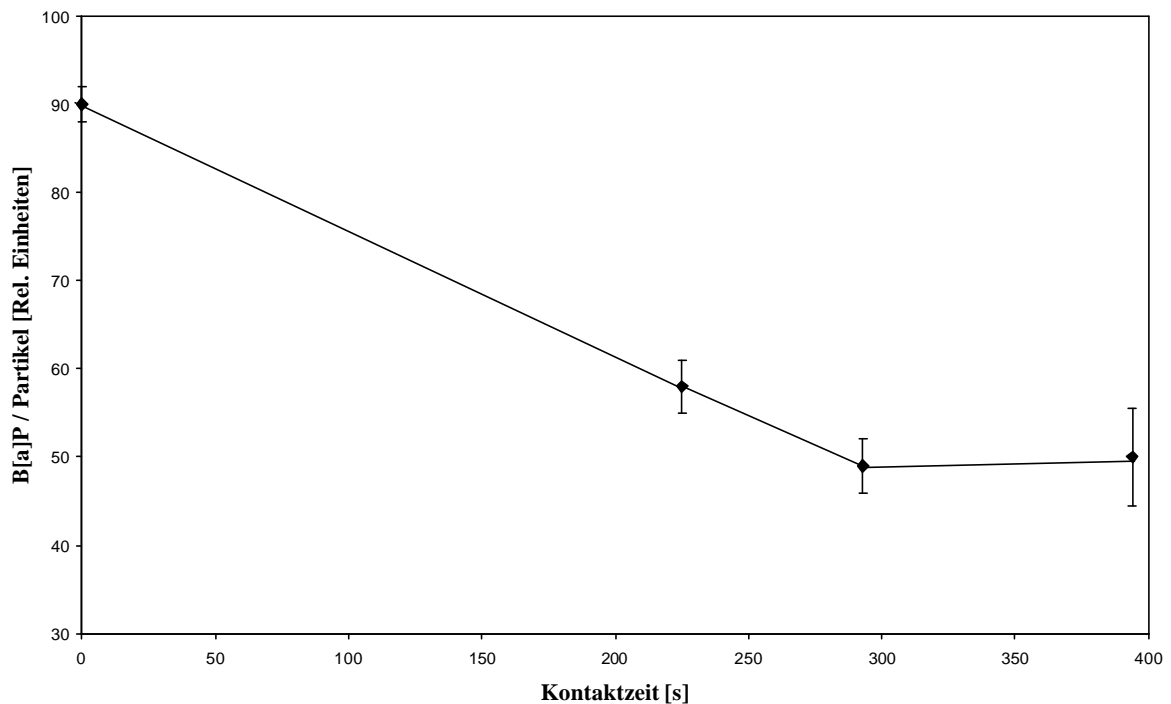


Abbildung 4-69: B[a]P-Menge pro Partikel in Abhängigkeit von der Kontaktzeit mit konstanten Gasflüssen für eine Meßreihe bei 0.3 ppm Ozon (Probenahmestutzen 1 – 3; Fehlerbalken ± 1 s).

Anhand der Vorversuche konnten jedoch geeignete Bedingungen für die Durchführung der nachfolgend beschriebenen kinetischen Meßreihen bestimmt werden:

- 5 min Probenahmedauer,
- 80°C B[a]P-Belegungstemperatur,
- Partikelanzahlkonzentration $\geq 1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$,
- Dreifachbestimmung des jeweiligen Meßpunkts,
- 11.8 ng Triphenylen als interner Standard,
- optimierte Aufarbeitung gemäß Abschnitt 3.4.2,
- Probenahmefluß ≤ 90 % des Gesamtflusses,
- 10 min Äquilibration bei geänderten Versuchsbedingungen.

4.3.3 Abbaukinetik im Strömungsrohr

Aufgrund der Vorversuchsergebnisse wurden die Probenahmestutzen des Strömungsrohrs durch einen Probenahmekopf ersetzt, der auf einem Teflonschlitten variabel verschiebbar gelagert ist. Mit diesem Schlitten wurde es möglich, beliebige Probenahmepositionen in einem Bereich von 0 - 100 cm zu wählen (Abbildung 3-8 in Abschnitt 3.4.4.3). Zugleich wurde das System um eine Befeuchtungseinheit erweitert, um Untersuchungen mit Wasserdampf zu ermöglichen. Die Standardbedingungen der Kinetik-Experimente lauteten: Ölbadtemperatur in der B[a]P-Belegungseinheit (T_{BaP}) 80°C ($\pm 0.2^\circ\text{C}$), Temperatur im Strömungsrohr 23°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), Partikelanzahlkonzentration im Strömungsrohr $1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ ($\pm 0.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$). Das Funkengeneratorrußaerosol wies eine logarithmische Normalverteilung der Partikelgröße auf, mit einem mittleren geometrischen Mobilitätsäquivalentdurchmesser d_g von 86 nm am Eingang des Strömungsreaktors und 90 nm vor dem Filterhalter. In beiden Fällen betrug die geometrische Standardabweichung $s_g = 1.7$, was durch trockene oder feuchte Bedingungen nicht beeinflusst wurde. Die beobachtete Zunahme der Partikelgröße von 4 nm ist unterhalb der DMPS-Meßgenauigkeit von $\pm 5 \%$ und im Einklang mit der zu erwartenden Zunahme durch Koagulation.³³³ Für die mittlere Kohlenstoffmasse pro Partikel m_p wurde ein Wert von $1.6 \times 10^{-16} \text{ g}$ berechnet, wozu mehrere Filter nach einer VDI-Standardmethode für die thermische Analyse des Kohlenstoffgehalts vermessen wurden.³³⁴

Die mittlere Oberfläche der Funkengeneratorrußaerosolpartikel, S_p , welche den Proportionalitätsfaktor zwischen Partikelanzahl- und Oberflächenkonzentration darstellt, wurde über zwei verschiedenen Ansätze bestimmt.

Im ersten Ansatz wurde die mittlere Partikelmasse mit einem Literaturwert multipliziert, der für die spezifische Oberfläche des in diesen Versuchen verwendeten Funkengeneratorrußes angegeben wurde.³⁰¹ Die mit der BET-Methode erhaltene spezifische Oberfläche beträgt laut Helsper *et al.* $395 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ein weiterer Wert für die spezifische Oberfläche, durch mikrogravimetrische Messungen der Benzoladsorption bestimmt, lautet $279 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.²⁵⁵ Hieraus folgt die Oberfläche der Partikel mit $6.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2$ bzw. $4.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2$.

Im zweiten Ansatz wurde der Durchmesser der mittleren Oberfläche d_a aus dem mittleren geometrischen Durchmesser d_g und dessen geometrischer Standardabweichung s_g berechnet ($d_a = d_g \exp(\ln^2 s_g)$).³³⁵ Mit $d_a = 114 \text{ nm}$ bzw. 119 nm ergaben sich unter Annahme einer

sphärischen Geometrie der Aerosolpartikel ($S_p = d_a^2 \pi$) die mittleren Oberflächen mit $4.1 \times 10^{10} \text{ cm}^2$ und $4.5 \times 10^{10} \text{ cm}^2$. Da bekannt ist, daß die Rußpartikel aus dem Funkenruß-Generator fraktaler Struktur sind und eine Primärpartikelgröße von 5 nm besitzen,³⁰¹ stellt der unter Annahme einer sphärischen Geometrie berechnete Wert lediglich eine untere Grenze dar. Die zuvor bestimmte mittlere Oberfläche von $S_p = 6.3 \times 10^{10} \text{ cm}^2$ wurde daher für alle weiteren Berechnungen verwendet, sofern nicht anders erwähnt.

Zur Berechnung der Oberflächenkonzentration von B[a]P auf den Partikeln, $[\text{BaP}]_s$, wurde die durch Fluoreszenzmessung erhaltenen B[a]P-Konzentrationen durch die Gesamtzahl der auf dem Filter abgeschiedenen Partikel und durch die mittlere Partikeloberfläche dividiert. Die bei den Versuchen benutzte Ölbadtemperatur von 80°C und die mittlere Oberfläche von $S_p = 6.3 \times 10^{10} \text{ cm}^2$ ergaben eine anfängliche B[a]P-Oberflächenkonzentration, $[\text{BaP}]_{s,0}$, von $1.8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ mit einer Standardabweichung von $0.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (aus vierzig Initialwerten bestimmt). Weitere Werte für $[\text{BaP}]_{s,0}$ bei unterschiedlichen Ölbadtemperaturen sind der Tabelle 3-3 zu entnehmen.

Unter Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der B[a]P-Moleküle auf der Oberfläche mit einem Molekülquerschnitt von $s_{\text{BaP}} = 1 \text{ nm}^2$,³³⁶ entspricht eine B[a]P-Monolage auf der Oberfläche einer Konzentration von $[\text{BaP}]_s = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Die Anfangskonzentrationen $[\text{BaP}]_{s,0}$ wurden durch diesen Wert dividiert, um die anfänglichen Oberflächenbedeckungsgrade, $q_{\text{BaP},0}$, zu erhalten, die ebenfalls Tab. 3-3 zu entnehmen sind.

Unter Standardbedingungen entsprach $q_{\text{BaP},0}$ 0.2 Monolagen (mit $S_p = 6.3 \times 10^{10} \text{ cm}^2$) und selbst mit $S_p = 4.1 \times 10^{10} \text{ cm}^2$ würde sich lediglich ein Belegungsgrad von 0.3 Monolagen ergeben. Im Gegensatz hierzu entsprach die Belegung der Partikel bei einer Ölbadtemperatur von 100°C zwei B[a]P-Monolagen. Auf unbelegten Funkengeneratorrußpartikeln war hingegen kein B[a]P nachweisbar.

In Abbildung 4-70 ist $[\text{BaP}]_{s,0}$ mit logarithmischer Skalierung gegen $1/T_{\text{BaP}}$ aufgetragen. Basierend auf der Clausius-Clapeyron-Gleichung und unter Annahme, daß der Gasfluß durch das B[a]P-Reservoir mit B[a]P gesättigt war, kann die Sublimationsenthalpie von B[a]P aus der Steigung der gezeigten linearen Anpassungsgeraden berechnet werden. Diese lineare Anpassungsgerade entsteht nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Der erhaltene Wert

von $(118 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$ stimmt sehr genau mit dem extrapolierten Literaturwert von $(118 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$ überein.³³⁷

Zur Bestimmung des Abbaus von B[a]P durch Ozon unter trockenem und feuchten Bedingungen wurden zwanzig Meßreihen durchgeführt. Während dieser Messungen war $q_{\text{BaP}} = 0.2$, das Ozon-VMV im Strömungsrohr variierte zwischen 0 und 1 ppm und die relative Feuchte war entweder unter $< 1 \%$ oder $(25 \% \pm 3) \%$. Selbst bei dem kleinsten Ozon-VMV von 27 ppb lag die Gasphasenkonzentration von Ozon $[\text{O}_3]$ mit $6.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ mehr als zwei Größenordnungen über der Konzentration von ursprünglichem B[a]P ($[\text{BaP}]_0 = 1.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$). Deshalb kann die Ozonkonzentration als konstant betrachtet werden und in den erhaltenen B[a]P-Abbauratenkoeffizienten eingeschlossen werden (Isolationsmethode). Die Konstanz der Ozonkonzentration $[\text{O}_3]$, d.h. die Unabhängigkeit von der Probenahmeposition und der Reaktionszeit stimmt mit den im experimentellen Abschnitt beschriebenen Ergebnissen überein.

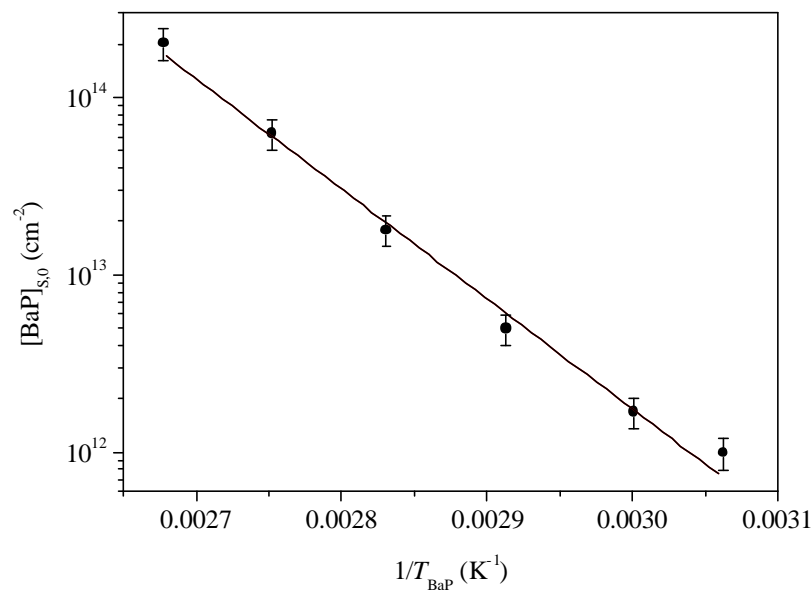


Abbildung 4-70: B[a]P-Oberflächenkonzentration in Abhängigkeit der inversen B[a]P-Reservoir-Temperatur.

Jede durchgeführte kinetische Meßreihe bestand aus fünf bis neun Meßpunkten und jeder Meßpunkt wurde durch Dreifachprobenahme an einer Position bestimmt. Zu Beginn wurde eine

Initialprobe mit abgeschalteter UV-Lampe im Ozongenerator bei der Probenahmeposition 0 cm genommen. Anschließend wurde die Lampe eingeschaltet, die Ozon-VMV geregelt und Proben an verschiedenen Positionen des Probenahmeschlittens genommen, wobei die reguläre Abfolge bei den Positionen 0 cm – 50 cm – 100 cm – 75 cm – 25 cm erfolgte. Am Ende der Messungen wurde die Lampe abermals abgeschaltet und eine abschließende Initialprobe an der Position 0 cm genommen. Für alle Filterproben wurde, wie beschrieben, $[\text{BaP}]_s$ bestimmt, wobei die Standardabweichung der drei an einer Position gesammelten Proben typischerweise 5 % betrug. Da sich die Gesamtprobenahmedauer einer einzelnen kinetischen Meßreihe über einige Stunden erstreckte, zeigten etliche Reihen eine systematischen Drift von $[\text{BaP}]_{s,0}$, welche sich in einem signifikanten Unterschied des anfänglichen und letzten Initialwert widerspiegelte. Diese Differenz betrug normalerweise weniger als 10 %, in manchen Fällen allerdings bis zu 20 %. Zur Korrektur dieser Unterschiede, wurde die Differenz zwischen dem Angangs- und Endwert durch die Anzahl der Probenpunkte minus eins dividiert und, unter Annahme eines linearen Verhaltens, die erhaltenen Inkremente kumulativ in chronologischer Abfolge zu den jeweiligen Datenpunkten addiert, so daß die beiden Initialwerte abgeglichen waren.

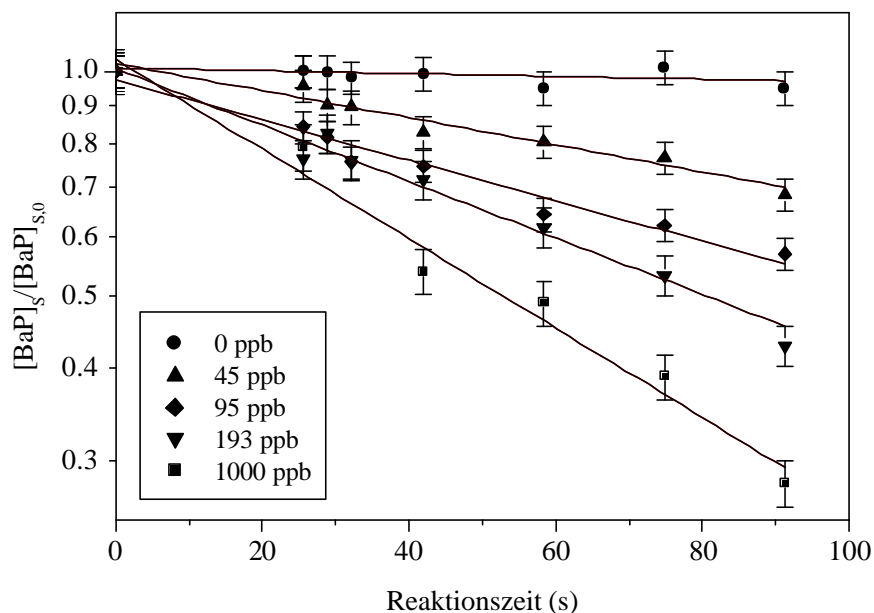


Abbildung 4-71: *B[a]P-Abnahme bei verschiedenen Ozon-VMV unter trockenen Bedingungen (Dreifachbestimmung aller Datenpunkte, Fehlerbalken ± 1 s).*

Für diese korrigierten Datenpunkte wurde $[\text{BaP}]_s/[\text{BaP}]_{s,0}$ mit logarithmischer Skalierung gegen die korrigierte Reaktionszeit (Berechnung siehe Abschnitt 4.3.4) aufgetragen. Abbildung 4-71 zeigt vier repräsentative Beispiele des B[a]P-Abbaus bei verschiedenen Ozonkonzentrationen unter trockenen Bedingungen. Die Linearität dieser Abbaureihen zeigen eindeutig eine Kinetik erster Ordnung in Bezug auf B[a]P und für sämtliche Meßreihen kann ein Ratenkoeffizient pseudoerster Ordnung $k_{1,m}$ durch die Steigung der linearen Anpassungsgeraden angegeben werden. Der Ratenkoeffizient für sechs Meßreihen bei einer Null-Ozonkonzentration ist $k_{1,w} = 4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($\pm 6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). $k_{1,w}$ repräsentiert den Verlust von B[a]P durch Prozesse, die nicht durch Ozon erfolgen (z.B. durch Wandverluste von Partikel) und wurde von $k_{1,m}$ subtrahiert um einen korrigierten Ratenkoeffizienten k_1 zu erhalten. Dieser Koeffizient k_1 beschreibt den tatsächlichen Abbau von B[a]P mit Ozon und wird für alle weiteren Berechnungen verwendet ($k_1 = k_{1,m} - k_{1,w}$).

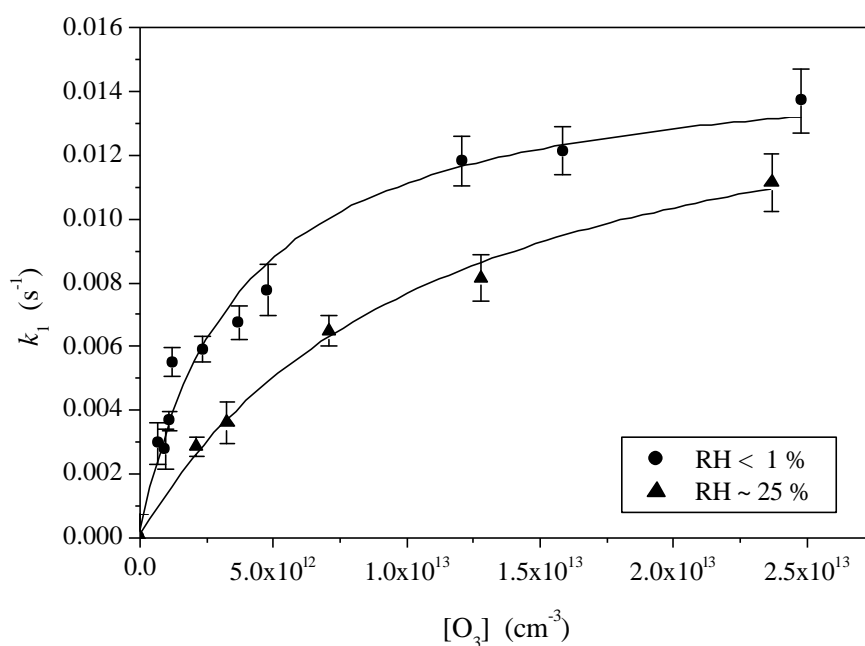


Abbildung 4-72: Ratenkoeffizienten pseudoerster Ordnung aufgetragen gegen die O_3 -Gasphasenkonzentration (Fehlerbalken $\pm 1 \text{ s}$).

In Abbildung 4-72 sind die korrigierten Ratenkoeffizienten pseudoerster Ordnung k_I aller kinetischer Meßreihen gegen die Ozonkonzentration im Strömungsreaktor aufgetragen. Die Fehlerbalken zeigen die Standardfehler der Steigung der linearen Anpassungsgeraden, die bei 10 – 20 % für geringe Steigungen und niedrige Ozonkonzentrationen und bei ~ 5 % für stärkere Steigungen und hohe Ozonkonzentrationen lagen. Die Ratenkoeffizienten nahmen deutlich weniger als linear mit $[O_3]$ zu und waren unter feuchten Bedingungen reduziert. Die Abhängigkeit des k_I von Ozon und Wasserdampf und die gezeigten Anpassungskurven in Abbildung 4-72 werden in Abschnitt 4.3.4 diskutiert.

Verschiedene weitere Versuchsreihen wurden mit unterschiedlicher Belegung der Funkengeneratorrußaerosole durch B[a]P mit den in Tab. 3-3 aufgelisteten Temperaturen des B[a]P-Reservoirs durchgeführt. Hierbei betrug die Ozon-VMV 300 ppb (± 2 ppb) und es herrschten trockene Bedingungen.

Für B[a]P-Beschichtungen von weniger als einer Monolage ($q_{\text{BaP},0} < 1$) war keine signifikante Abhängigkeit des Ratenkoeffizienten von T_{BaP} und $q_{\text{BaP},0}$ zu erkennen, bei $q_{\text{BaP},0} = 2$ jedoch war dieser um 30 % geringer. Offensichtlich werden B[a]P-Moleküle, die sich auf der Oberfläche befinden durch direkten Zutritt von gasförmigem Ozon signifikant schneller abgebaut, als Moleküle, die durch andere B[a]P-Moleküle oder Reaktionsprodukte bedeckt sind. Der Erhalt einer reduzierten Reaktionsrate bei $q_{\text{BaP},0} = 2$ bestätigt die Konsistenz der Berechnungen zu den B[a]P-Oberflächenbedeckungen.

Wie oben beschrieben, war im Verlauf der B[a]P-Abbaumessungen kein signifikanter Verlust von Gasphasenozon zu beobachten, d.h. $[O_3]$ ist praktisch unabhängig von der Position des Probenahmeschlittens und der Reaktionszeit. Reproduzierbare Änderungen von $[O_3]$ wurden jedoch in Versuchen beobachtet, bei denen die Rußproduktion des Rußgenerators an- oder abgeschaltet wurde, während alle anderen Bedingungen konstant gehalten wurden. Diese Experimente wurden mit verschiedenen Ozon-VMV, B[a]P-Oberflächenbelegungen und Partikelanzahlkonzentrationen unter trockenen und feuchten Bedingungen durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der Versuche ist an anderer Stelle veröffentlicht.^{308,338}

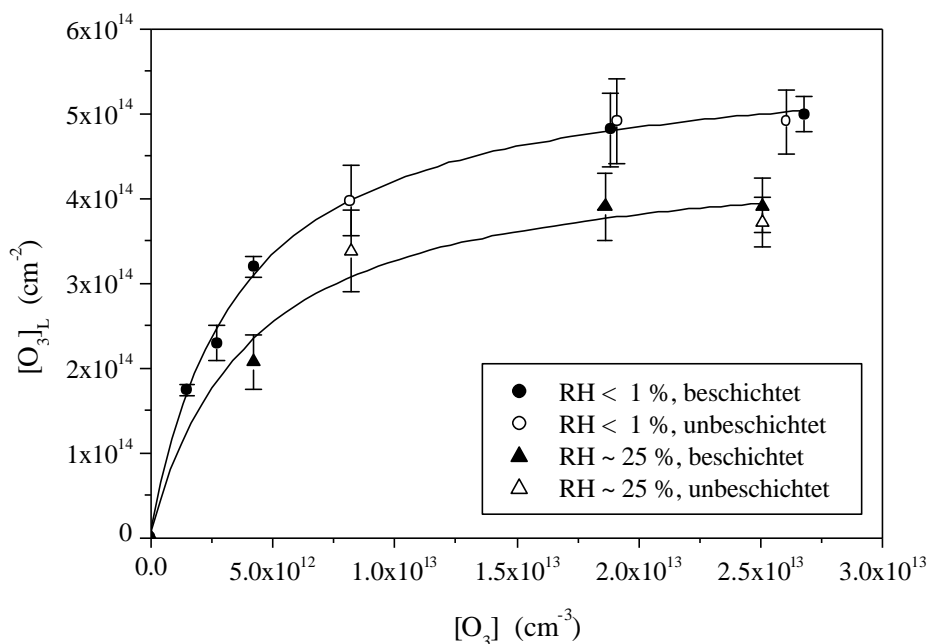


Abbildung 4-73: Partikelbezogener O₃-Gasphasenverlust (Moleküle pro Flächeneinheit) aufgetragen gegen die O₃-Gasphasenkonzentration für beschichtete und unbeschichtete Partikel und bei trockenen und feuchten Bedingungen (Vierfach- bis Sechsfachbestimmung der Datenpunkte; Fehlerbalken ± 1 s).

In Abbildung 4-73 ist die Anzahl der verlorenen Ozon-Gasphasenmoleküle pro Einheit der Partikeloberfläche, $[O_3]_L$, gegen $[O_3]$ aufgetragen. Jeder der Datenpunkte repräsentiert den Mittelwert von 4 - 6 Messungen und die Fehlerbalken zeigen die entsprechende Standardabweichung. Gefüllte und offene Symbole in Abbildung 4-73 wurden für Versuche mit und ohne Belegung mit B[a]P verwendet, wobei die Oberflächenbelegung bei ersteren zwischen 0.2 und 2 Monolagen variierte ($T_{BaP} = 80$ °C oder 100 °C). Die Ergebnisse zeigen, daß der Verlust von Gasphasenozon von B[a]P nicht signifikant beeinflusst wird, d.h. $[O_3]_L$ war praktisch gleich bei belegten und unbelegten Partikeln. Ähnlich wie bei den B[a]P-Abbauratenkoeffizienten, nahm $[O_3]_L$ weniger als linear mit $[O_3]$ zu und war ebenfalls unter feuchten Bedingungen weiter verringert. Die Abhängigkeit von $[O_3]_L$ von Ozon und Wasserdampfkonzentration und die Anpassungskurven in Abbildung 4-73 werden in Abschnitt 4.3.4 diskutiert.

4.3.4 Mechanistische Interpretation

Die einfachste mögliche mechanistische Interpretation heterogener Reaktionen zwischen Ozon und Benzo[a]pyren auf Ruß ist ein elementarer bimolekularer Stoßprozeß. Die Rate einer solchen elementaren Reaktion r_e ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) kann beschrieben werden durch

$$r_e = k_{2,\text{eff}} [\text{O}_3] [\text{BaP}]_s \quad (4-1),$$

und der Ratenkoeffizient pseudoerster Ordnung für den B[a]P-Abbau kann angegeben werden durch

$$k_1 = k_{2,\text{eff}} [\text{O}_3] \quad (4-2).$$

Unter Beachtung der Additivitätsregel für kinetische Widerstände, kann der effektive Ratenkoeffizient zweiter Ordnung $k_{2,\text{eff}}$ in einen Stoßreaktions-Ratenkoeffizienten $k_{2,c}$ und einen diffusionslimitierten Ratenkoeffizienten $k_{2,d}$ aufgetrennt werden:^{3,339,340}

$$\frac{1}{k_{2,\text{eff}}} = \frac{1}{k_{2,c}} + \frac{1}{k_{2,d}} \quad (4-3).$$

Basierend auf der gaskinetischen Theorie kann $k_{2,c}$ in Bezug gesetzt werden zur Reaktionswahrscheinlichkeit g_{BaP} , die definiert ist als der Bruchteil jener Stöße zwischen O_3 -Gasmolekülen und B[a]P-Oberflächenmolekülen, die zu einer Reaktion und zum Verlust von B[a]P führen, ($0 \leq g_{\text{BaP}} \leq 1$):

$$k_{2,c} = \frac{g_{\text{BaP}} s_{\text{BaP}} w_{\text{O}_3}}{4} \quad (4-4).$$

s_{BaP} ist dabei der Querschnitt eines B[a]P-Oberflächenmoleküls und w_{O_3} ist die mittlere Molekülgeschwindigkeit eines Ozonmoleküls erhalten durch $[8RT/(\pi M_{\text{O}_3})]^{1/2}$, wobei R die Gaskonstante ist, T die absolute Temperatur und M_{O_3} die molare Masse von Ozon ($w_{\text{O}_3} = 3.61 \times 10^4 \text{ cm s}^{-1}$ bei 23 °C).

Basierend auf den Fick'schen Gesetzen und unter Annahme einer sphärischen Geometrie der Aerosole, kann der diffusionslimitierte Ratenkoeffizient aus dem maximalen Fluß zu der sphärischen Oberfläche³⁴¹ erhalten werden:

$$k_{2,d} = \frac{s_{\text{BaP}} D_{\text{O}_3}}{r_p} \quad (4-5).$$

D_{O_3} steht hierbei für den Gasphasen-Diffusionskoeffizient von Ozon und r_p für den Partikelradius.

Im Gegensatz zu dem linearen Verhältnis zwischen k_1 und $[O_3]$, erhalten aus den beschriebenen Definitionen und Gleichungen, zeigt der erhaltene Ratenkoeffizient pseudoerster Ordnung keine lineare Zunahme mit Ozon (Abb. 4-72). Dies bedeutet, daß die heterogene Reaktion zwischen O_3 und B[a]P auf Ruß keinen elementaren bimolekularen Stoßprozeß mit konzentrationsunabhängiger Reaktionswahrscheinlichkeit darstellt. In der Atmosphärenforschung werden jedoch auch scheinbare Reaktionswahrscheinlichkeiten verwendet, die nur einen Proportionalitätsfaktor zwischen heterogener Reaktionsrate und gaskinetischer Oberflächenstoßzahl und keine grundlegenden physikochemische Parameter darstellen.

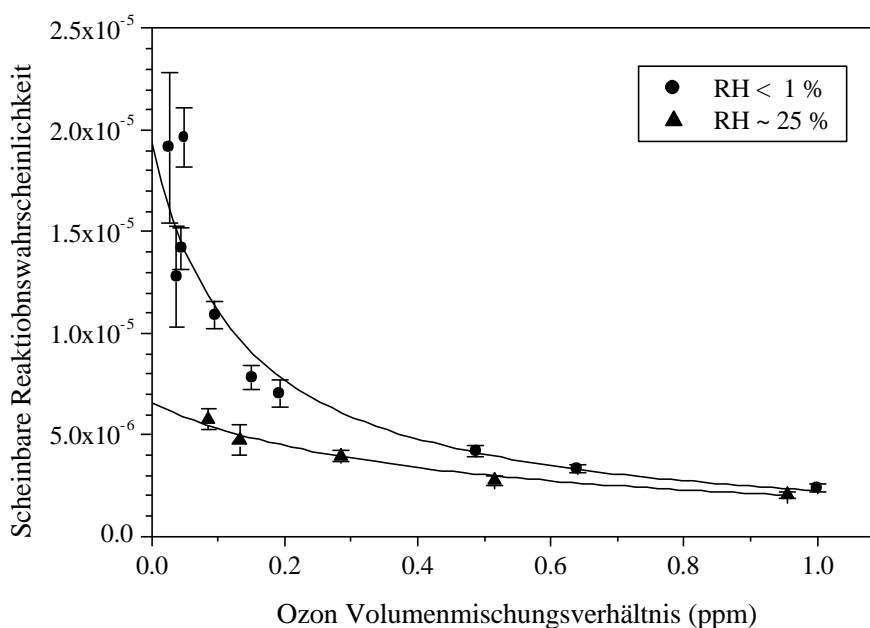


Abbildung 4-74: Scheinbare O_3 -B[a]P-Reaktionswahrscheinlichkeit aufgetragen gegen das Ozon-VMV.

Deshalb wird auch hier eine scheinbare Reaktionswahrscheinlichkeit g_{BaP} für alle experimentellen Datenpaare von k_1 und $[O_3]$ basierend auf den Gleichungen (4-2) – (4-5) berechnet. Unter Annahme von $s_{BaP} = 1 \text{ nm}^2$, $^{336} D_{O_3} = 0.2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ erhalten nach der Fuller-Methode³⁴² und $r_p = 60 \text{ nm}$ (Mobilitätsäquivalentsradius der durchschnittlichen Oberfläche)

wurde der Wert $3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für $k_{2,d}$ erhalten. Da $1/k_{2,d}$ einige Größenordnungen kleiner ist als die experimentellen Werte von $1/k_{2,\text{eff}} = [\text{O}_3]/k_1$, ist der Effekt der Gasphasendiffusion auf die Rate der untersuchten heterogenen Reaktion zu vernachlässigen, und zwar ungeachtet des tatsächlichen Reaktionsmechanismus. In Abbildung 4-74 sind die scheinbaren Reaktionswahrscheinlichkeiten berechnet nach

$$g_{\text{BaP}} = \frac{4}{s_{\text{BaP}} w_{\text{O}_3}} \frac{k_1}{[\text{O}_3]} \quad (4-6)$$

gegen das Ozon-VMV aufgetragen. Mit zunehmendem Ozon nimmt g_{BaP} unter trockenen Bedingungen ($\text{RH} < 0.1 \%$) von etwa 2×10^{-5} auf 2×10^{-6} und unter feuchten Bedingungen ($\text{RH} \sim 25 \%$) von 6×10^{-6} auf 2×10^{-6} ab. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardfehlern der Ratenkoeffizienten pseudoerster Ordnung. Die zwei Kurven wurden zur besseren Übersichtlichkeit eingefügt und mittels einer nicht linearen Anpassung nach Gleichungen 4-6 und 4-9 erhalten.

Die Form der Kurven von k_1 vs. $[\text{O}_3]$ in Abbildung 4-72 ist ähnlich einer Adsorptionsisotherme und lässt einen mehrstufigen Reaktionsmechanismus unter Einbeziehung reversibler Adsorption von Ozon auf der Partikeloberfläche vermuten. Ebenso lassen die in Abbildung 4-73 abgebildeten Kurven von $[\text{O}_3]_{\text{L}}$ vs. $[\text{O}_3]$ eine reversible Ozonadsorption entsprechend einer einfachen Langmuir-Isotherme erwarten.

Dies läßt eine einfache Interpretation der erhaltenen B[a]P-Abbauraten zu, wobei nach einem sehr schnell eingestellten Adsorptionsgleichgewicht eine langsam ablaufende Oberflächenreaktion zwischen adsorbiertem Ozon und B[a]P als ratenlimitierender Schritt erfolgt. In diesem Fall ergibt sich der B[a]P-Abbau aus der Oberflächenreaktionsrate r_s ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$):

$$r_s = k_{2,s} [\text{O}_3]_s [\text{BaP}] \quad (4-7).$$

$k_{2,s}$ ist hierbei der Oberflächenreaktions-Ratenkoeffizient zweiter Ordnung und die Oberflächenkonzentration von adsorbierten Ozonmolekülen $[\text{O}_3]_s$ kann aus dem Produkt der Oberflächenkonzentration der Ozonadsorptionsplätze $[\text{SS}]_s$ mit der Ozonoberflächenbedeckungsgrad q_{O_3} erhalten werden ($[\text{O}_3]_s = [\text{SS}]_s q_{\text{O}_3}$). Unter Annahme einer Langmuir-Isotherme kann die Ozonoberflächenbedeckungsgrad durch

$$q_{\text{O}_3} = \frac{K_{\text{O}_3} [\text{O}_3]}{1 + K_{\text{O}_3} [\text{O}_3]} \quad (4-8).$$

beschrieben werden. K_{O_3} ist die Langmuir-Adsorptions-Gleichgewichtskonstante, d.h. das Verhältnis zwischen dem Adsorptions- und Desorptionsratenkoeffizienten ($k_{a,O_3}/k_{d,O_3}$; siehe weiter unten). Basierend auf den Gleichungen 4-7 und 4-8 kann der Ratenkoeffizient pseudoerster Ordnung des erhaltenen B[a]P-Abbaus k_1 interpretiert werden als

$$k_1 = \frac{k_{2,S} [SS]_S K_{O_3} [O_3]}{1 + K_{O_3} [O_3]} \quad (4-9).$$

Für einen konstanten Wert von $[SS]_S$ ergibt das Produkt $k_{2,S} [SS]_S$ den maximalen B[a]P-Abbauratenkoeffizienten pseudoerster Ordnung bei hohen Ozonkonzentrationen ($q_{O_3} \rightarrow 1$), $k_{1,\infty}$. Eine nicht lineare Anpassungsgerade der Gleichung 4-9 (mit $k_{2,S} [SS]_S = k_{1,\infty}$) für die experimentellen Datenpaare von k_1 und $[O_3]$ bei trockenen Bedingungen ist in Abbildung 4-72 aufgetragen (obere Linie), die Fitparameter sind in Tabelle 4-13 zusammengefaßt. Für die Adsorptionsgleichgewichtskonstante K_{O_3} und für den maximalen Ratenkoeffizienten pseudoerster Ordnung $k_{1,\infty}$ wurden die Werte $2.7 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$ und 0.015 s^{-1} erhalten.

Vorausgesetzt, daß der irreversible Verlust von Ozon durch chemische Reaktion im Vergleich zu dem Verlust von Gasphasenozon durch reversible Adsorption zu vernachlässigen ist, kann $[O_3]_S$ durch $[O_3]_L$ angenähert werden, woraus die Gleichung

$$[O_3]_L = \frac{[SS]_S K_{O_3} [O_3]}{1 + K_{O_3} [O_3]} \quad (4-10)$$

folgt. Eine nicht lineare Anpassung der Gleichung 4-10 mit den experimentellen Datenpaaren von $[O_3]_L$ und $[O_3]$ bei trockenen Bedingungen ist in Abbildung 4-73 eingetragen (obere Linie), und die Fitparameter sind in Tabelle 4-13 zusammengefaßt. $K_{O_3} = 2.8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$ ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Anpassung von Gleichung 4-9, an die beobachteten B[a]P-Abbauratenkoeffizienten, und für $[SS]_S$ wurde der Wert $5.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ erhalten. Aus $k_{1,\infty}$ und $[SS]_S$ folgt $k_{2,S} = 2.6 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Sofern die Oberflächenstruktur von unbelegtem Funkengeneratorrußpartikeln aus Graphitschichten oder großen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen besteht, so enthält sie überwiegend sechsgliedrige Kohlenstoffringe mit einer Oberflächenkonzentration von $1.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ²⁵⁵. Ähnlich verhält es sich mit der Oberfläche von vollständig mit B[a]P belegten Partikeln ($q_{B[a]P} \geq 1$), die $\sim 10^{14}$ B[a]P-Molekülen pro cm^2 enthält, wobei jedes Molekül aus fünf verbundenen aromatischen Ringen und zwölf angrenzenden Lücken ähnlicher

Geometrie, umgrenzt von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen, besteht. Daraus resultiert eine Gesamtzahl von $\sim 1.7 \times 10^{15}$ möglichen Adsorptionsstellen pro cm^2 . Wie oben erwähnt, ist der Verlust von Gasphasenozon bei belegten und unbelegten Ruß gleich hoch, und $[\text{SS}]_s = 5.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ impliziert, daß bis zu einem Drittel der Kohlenstoffringe und Zwischenplätze mit Ozon besetzt sein können.

Tabelle 4-13: Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenanpassungen aus Abbildungen 4-72 und 4-73.

Datensatz	K_{O_3} (10^{-13} cm^3)	$K_{\text{H}_2\text{O}}$ (10^{-17} cm^3)	$[\text{SS}]_s$ (10^{14} cm^{-2})	$k_{1,\infty}$ (s^{-1})	R^2	n
k_1 vs. $[\text{O}_3]$ (trocken)	2.7 ± 0.4 (1.9- 4.0)			0.015 ± 0.001 (0.013-0.017)	0.972	11
$[\text{O}_3]_L$ vs. $[\text{O}_3]$ (trocken)	2.8 ± 0.2 (2.4-3.2)		5.7 ± 0.1 (5.5-5.9)		0.997	9
k_1 vs. $[\text{O}_3]$ (feucht)		2.1 ± 0.4 (1.2-3.5)		0.016 ± 0.001 (0.013-0.019)	0.995	6
$[\text{O}_3]_L$ vs. $[\text{O}_3]$ (feucht)		0.1 ± 0.3 (0-1.3)	4.6 ± 0.3 (3.8-5.6)		0.980	6
Bestwerte	2.8 ± 0.2 (2.4-3.2)	2.1 ± 0.4 (1.2-3.5)	5.7 ± 0.1 (5.5-5.9)	0.015 ± 0.001 (0.013-0.017)		

In einem einfachem Modell basierend auf der Langmuir-Adsorption und der gaskinetischen Theorie sollte die Adsorptionsrate, r_{a,O_3} ($\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), proportional sein mit der Stoßrate der Ozon Gasphasenmoleküle auf der Oberfläche, welche mit $[\text{O}_3] w_{\text{O}_3}/4$ angenähert werden kann, der Haftwahrscheinlichkeit von Ozon auf einer Oberfläche ohne belegten Adsorptionsflächen S_{0,O_3} und den aktuellen Bereich von unbelegten Adsorptionsstellen $1 - q_{\text{O}_3}$ ³⁴¹.

$$r_{a,\text{O}_3} = \frac{S_{0,\text{O}_3} w_{\text{O}_3}}{4} [\text{O}_3] (1 - q_{\text{O}_3}) \quad (4-11).$$

Die Haftwahrscheinlichkeit S_{0,O_3} ist definiert als das Verhältnis zwischen der Adsorptionsrate und der Oberflächenstoßrate von Ozon bei $q_{\text{O}_3} = 0$ ($0 \leq S_{0,\text{O}_3} \leq 1$).

Die Desorptionsrate r_{d,O_3} ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) sollte proportional sein zur Oberflächenkonzentration von adsorbierten Ozonmolekülen, $[\text{SS}]_s q_{O_3}$, und zum Kehrwert der Aufenthaltsdauer auf der Oberfläche t_{O_3} :

$$r_{d,O_3} = \frac{[\text{SS}]_s}{t_{O_3}} q_{O_3} \quad (4-12).$$

Entsprechend der Gleichungen 4-10 und 4-11 können die Ratenkoeffizienten der Adsorption und Desorption als $k_{a,O_3} = S_{0,O_3} w_{O_3}/4$ und $k_{d,O_3} = t_{O_3}^{-1} [\text{SS}]_s$ definiert werden, und für die Langmuir-Gleichgewichtskonstante folgt:

$$K_{O_3} = \frac{S_{0,O_3} w_{O_3}}{4 [\text{SS}]_s} t_{O_3} \quad (4-13).$$

In einigen früheren Arbeiten mit Funkengeneratorruß, wie auch mit anderen Modellrußen wurden für S_{0,O_3} Werte von etwa 1.0×10^{-3} bis 3.3×10^{-3} erhalten³⁴³⁻³⁴⁵. Diese Werte sind konform mit unseren Ergebnissen der Untersuchungen zu Verlusten von Gasphasenozon, bei Verwendung einer Haftwahrscheinlichkeit im dem Bereich von 10^{-3} oder größer, um die erhaltene Zeitunabhängigkeit aufrecht zu halten, d.h. 5.7×10^{14} Adsorptionsstellen pro cm^2 innerhalb von ~ 15 s zu sättigen. Mit $K_{O_3} = 2.8 \times 10^{-13}$, $[\text{SS}]_s = 5.7 \times 10^{14} \text{ cm}^2$ und $S_{0,O_3} = 1.0 \times 10^{-3}$ wurde eine mittlere Aufenthaltsdauer von 18 s für O_3 auf der Oberfläche des untersuchten Modellaerosols berechnet ($t_{O_3} = 5$ s für $S_{0,O_3} = 3.3 \times 10^{-3}$). Die relativ lange Aufenthaltsdauer und die Tatsache, daß die experimentellen Daten mit einer Langmuir-Isotherme beschrieben werden können, lassen eher Chemisorption als Physisorption vermuten. Unter Annahme einer Temperaturabhängigkeit nach dem Arrhenius-Typ von k_{d,O_3} mit einem exponentiellen Vorfaktor im Bereich von 10^{14} s^{-1} , typisch für chemisorbierte Spezies, läßt sich ein Wert von 90 kJ mol^{-1} (80 kJ mol^{-1} für $t_{O_3} = 5$ s) für die negative Adsorptionsenthalpie abschätzen, welcher deutlich höher ist als die üblichen $20 - 50 \text{ kJ mol}^{-1}$, für Physisorption³⁴¹. Der langsamere Abbau von B[a]P und der geringere Verlust von Gasphasenozon bei feuchten Bedingungen zeigt, daß die Adsorption von Ozon durch die kompetitive Adsorption von Wasser auf der Oberfläche der Partikeloberfläche verringert wird. Unter der Annahme, daß die Adsorption von Wasserdampf unabhängig mit einer Gleichgewichtskonstante K_{H_2O} der Langmuir-Isotherme beschrieben werden kann, ist die Oberflächenbelegung von Ozon bei feuchten Bedingungen gegeben durch:

$$q_{O_3} = \frac{K_{O_3} [O_3]}{1 + K_{O_3} [O_3] + K_{H_2O} [H_2O]} \quad (4-14).$$

$[H_2O]$ ist hierbei die Wasserdampfkonzentration und für den Ratenkoeffizienten pseudoerster Ordnung des B[a]P-Abbaus folgt:

$$k_1 = \frac{k_{2,S} [SS]_S K_{O_3} [O_3]}{1 + K_{O_3} [O_3] + K_{H_2O} [H_2O]} \quad (4-15).$$

Eine nichtlineare Anpassungsgerade der Gleichung 4-15 (mit $k_{2,S} [SS]_S = k_{1,\infty}$) für die experimentellen Datenpaare von k_1 und $[O_3]$ bei feuchten Bedingungen ist in Abbildung 4-72 (untere Linie) gezeigt. Mit $K_{O_3} = 2.8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$ und $[H_2O] = 1.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (25 % RH bei 23°C) werden die Werte $2.1 \times 10^{-17} \text{ cm}^3$ und 0.016 für K_{H_2O} und $k_{1,\infty}$ erhalten (siehe Tabelle 4-13). Mit $K_{O_3} = 2.7 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$ ergeben sich praktisch die gleichen Werte. Die hervorragende Übereinstimmung von $k_{1,\infty}$ bei trockenen und feuchten Bedingungen unterstützt die Aussage, daß Wasserdampf die Reaktion durch kompetitive Adsorption stärker beeinflußt als durch aktuellen Oberflächenreaktionen zwischen O_3 und B[a]P.

In Analogie zur Gleichung 4-10 wurde ein nichtlinearer Fit der experimentellen Datenpaare von $[O_3]_L$ und $[O_3]$ bei feuchten Bedingungen mit folgender Gleichung durchgeführt und in Abbildung 4-73 eingetragen (untere Kurve):

$$[O_3]_L = \frac{[SS]_S K_{O_3} [O_3]}{1 + K_{O_3} [O_3] + K_{H_2O} [H_2O]} \quad (4-16).$$

Mit $K_{O_3} = 2.8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$ und $[H_2O] = 1.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ergeben sich die Werte $0.1 \times 10^{-17} \text{ cm}^3$ und $4.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ für K_{H_2O} bzw. $[SS]_S$ (Tabelle 4-13). Wiederum sind sie nicht signifikant verschieden zu $K_{O_3} = 2.7 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$.

Die Übereinstimmung der aus der Anpassungskurve der Gleichung 4-16 erhaltenen Werte für K_{H_2O} und $[SS]_S$ mit den Werten aus den Gleichungen 4-15 und 4-10 ist nicht so gut wie die unabhängige Bestimmungen von K_{O_3} und $k_{1,\infty}$ (Gleichungen 4-15, 4-10 und 4-9). Trotzdem zeigen auch für K_{H_2O} und $[SS]_S$ die in Tabelle 4-13 aufgelisteten 95%-Konfidenzintervalle eine Überlappung. In Analogie zur Gleichung 4-13 kann K_{H_2O} mit der mittleren Aufenthaltsdauer t_{H_2O} von Wassermolekülen auf den Ozonadsorptionsplätzen auf der Partikeloberfläche in Relation gebracht werden:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{S_{0,\text{H}_2\text{O}} w_{\text{H}_2\text{O}}}{4 [\text{SS}]_s} t_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4-17).$$

$S_{0,\text{H}_2\text{O}}$ ist die Haftwahrscheinlichkeit und $w_{\text{H}_2\text{O}}$ ist die mittlere thermische Geschwindigkeit der Wasserdampfmoleküle ($w_{\text{H}_2\text{O}} = 5.90 \times 10^4 \text{ cm s}^{-1}$ bei 23°C). Mit kommerziellem schwarzem Kohlenstoff als Rußmodell wurde ein Wert von 0.4×10^{-3} für $S_{0,\text{H}_2\text{O}}$ ermittelt, welcher für behandelte und nichtbehandelte Proben gleichermaßen galt³⁴⁵. Mit $K_{\text{H}_2\text{O}} = 2.1 \times 10^{-17} \text{ cm}^3$, $[\text{SS}]_s = 5.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ und $S_{0,\text{H}_2\text{O}} = 0.4 \times 10^{-3}$ wurde eine mittlere Verweildauer von $3 \times 10^{-3} \text{ s}$ für H_2O auf den Ozonadsorptionsplätzen des untersuchten Rußaerosol bestimmt.

Die relativ kurze Verweildauer und die Tatsache, daß B[a]P-beschichtete und unbeschichtete funkengenerierte Rußpartikel sehr hydrophob sind^{245,252}, lassen eher eine Physisorption von Wasserdampf als eine Chemisorption erwarten. Unter der erneuten Annahme einer Temperaturabhängigkeit nach dem Arrhenius-Typ für $k_{d,\text{H}_2\text{O}}$ mit einem exponentiellen Vorfaktor in dem für physisorbierte Spezies typischen Bereich von 10^{12} s^{-1} kann eine negative Adsorptionsenthalpie von 50 kJ mol^{-1} berechnet werden. Diese ist in guter Übereinstimmung mit der maximalen negativen Enthalpie von 57 kJ mol^{-1} , die für die Physisorption von H_2O erhalten werden konnte³⁴¹.

Die hier vorgeschlagenen Mechanismen für die heterogene Reaktion von Ozon mit Benzo[a]pyren auf Funkengeneratorrußpartikel sind durch die experimentellen Ergebnisse bekräftigt.

Unter der Annahme, daß die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes sehr schnell vonstatten geht, während die nachfolgende Oberflächenreaktion den ratenlimitierenden Schritt darstellt, konnte die Beobachtung bestätigen, daß der Ozon-Gasphasenverlust in einem kürzeren Zeitrahmen vonstatten geht als der B[a]P-Abbau ($S_{0,\text{O}_3} \geq 10^{-3}$, $g_{\text{BaP}} \leq 2 \times 10^{-5}$), ebenso wie die hohen Übereinstimmungen der Fits aus den auf den Langmuir-Isothermen basierenden Gleichungen 4-9, 4-10, 4-15 und 4-16 (vgl. Abbildungen 4-72 und 4-73 und Tabelle 4-13). Aus vier Datensätzen konnten zwei unabhängige Abschätzungen für jeden Fit-Parameter erhalten werden (Tabelle 4-13). Die für K_{O_3} und $k_{1,\infty}$ aus den Gleichungen 4-15, 4-10 und 4-9 erhaltenen Werte sind mehr oder weniger identisch. Aufgrund der engen 95%-Vertrauensintervalle werden für $K_{\text{O}_3} = 2.8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$ und $k_{1,\infty} = 0.015 \text{ s}^{-1}$ verwendet. Lediglich die Werte für $K_{\text{H}_2\text{O}}$ und $[\text{SS}]_s$ aus dem Fit der Gleichung 4-16 (mit der geringsten statistischen

Qualität; $[O_3]_L$ vs. $[O_3]$) sind signifikant anders als die Werte aus den anderen Datensätzen. Trotzdem zeigen auch diese Werte eine Überlappung in dem 95%-Vertrauensintervall. Auch hier werden die Werte mit dem engsten Intervall verwendet: $K_{H_2O} = 2.1 \times 10^{-17} \text{ cm}^3$ und $[SS]_S = 5.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Zusätzlich zu diesen Ergebnissen sind die $[O_3]_L$ gemessen mit B[a]P-beschichteten und -unbeschichteten Partikel in guter Übereinstimmung, was die Annahme einer konstanten Oberflächenkonzentration auf den Ozonadsorptionsplätzen, $[SS]_S$, im Rahmen der experimentellen Zeit, von ein paar Sekunden bis Minuten zuläßt.

Zum Gasphasenverlust von Ozon gibt es eine Arbeit von Kamm *et al.*²⁵⁵ durchgeführt in Aerosolkammerexperimenten mit unbeschichtetem Funkengeneratorruß, die ähnliche Ergebnisse enthält. Unter Annahme einer geringeren spezifischen Oberfläche ($279 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) erhielten diese ein $[O_3]_L = 6.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ bei einem Ozon-VMV von nur 100 ppb. Auf der anderen Seite erhält man nach Fendel *et al.*²⁵⁶, die Aerosolexperimente in einem Strömungsrohr mit unbeschichteten Funkengeneratorruß durchführten, einen niedrigeren Wert für $[O_3]_L = 3.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ bei 915 ppb O_3 .

In beiden Studien wurde der erhaltene Gasphasenverlust von Ozon mit einem irreversiblen Prozeß beschrieben, beginnend mit der Adsorption eines Sauerstoffatoms und der anschließenden Freisetzung von molekularem Sauerstoff, aber nicht mit einer reversiblen Adsorption eines Ozonmoleküls. Diese beschrieben die Adsorption eines Sauerstoffatoms mit der folgenden katalytischen Reaktion miteinander oder mit Gasphasenozon unter Bildung von Sauerstoffmolekülen oder mit der Oberflächenoxidation, was zu einer oberflächenlimitierten Desorption von CO/ CO_2 führt oder der Passivierung der Oberfläche^{255,256}.

Ebenso postulierten Smith und Chughtai³⁴⁶ einen schnellen katalytischen Abbau von Ozon an frischen n-Hexan-Rußoberflächen, gefolgt von einer Bildung sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen auf der Rußoberfläche, sowie der Physisorption von Sauerstoffmolekülen, unter Freigabe von CO_2 und H_2O , sowie weiterem Ozonverlust zweiter Ordnung von $[O_3]$ und chemisorbierten Sauerstoffatomen.

Im Gegensatz dazu interpretierten Stephens *et al.*³⁴³ ihre Ergebnisse aus Knudsen-Zellen-Versuchen mit Ozon und Aktivkohle in ähnlicher Weise, wie in dieser Arbeit geschehen. Sie vermuteten, daß Ozonmoleküle einer Langmuir-Isotherme gehorchend mit einer anfänglichen Haftwahrscheinlichkeit von 10^{-3} reversibel adsorbiert werden, woraufhin eine langsame Oberflächenreaktion unter Bildung von Carbonyl-Gruppen auf der Oberfläche folgt. Trotzdem

machten diese keine Aussagen über Adsorptions-Gleichgewichtskonstanten oder Enthalpien. Sie berichteten nach Exposition der Proben mit einem Äquivalent Ozon, bezogen auf eine Monoschicht adsorbiertem Ozon, welche nach deren Daten in einem Bereich von $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ to $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ liegen müßte, einen Ozonverlust bewirkt durch eine langsame Reaktionsrate, charakterisiert durch die effektive Haftwahrscheinlichkeit oder Reaktionswahrscheinlichkeiten im Bereich 10^{-4} - 10^{-5} . Aus den kinetischen Parametern, veröffentlicht von Kamm *et al.*²⁵⁵, erhält man effektive Reaktionswahrscheinlichkeiten im Bereich von 10^{-6} - 10^{-7} für den Verlust von Ozon auf Funkengeneratorruß in einem Zeitbereich von Minuten bis zu ein paar Stunden (1×10^{-6} bei 100 ppb O_3 abnehmend auf 3×10^{-7} bei 1000 ppb O_3). Die scheinbare Reaktionswahrscheinlichkeit für den Abbau von B[a]P auf Funkengeneratorruß mit Ozon betrug in dieser Arbeit $g_{\text{BaP}} \sim 10^{-5} - 10^{-6}$, womit der Wert genau in der Mitte der effektiven Reaktionswahrscheinlichkeiten für den Verlust von Ozon für die oben erläuterten Rußtypen liegt.

Berücksichtigt man die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit in Kombination mit den zuvor oben beschriebenen Ergebnissen, so kann die Interpretation von Stephens *et al.*³⁴³ unterstützt werden. Daraus resultiert folgende mechanistische Hypothese: Auf frischem Ruß, der mit PAH oder kleinen Bereichen von graphitischen Kohlenstoffschichten im Bereich einiger nm^2 beschichtet ist,³⁴⁷ führt eine reversible Adsorption zu einem schnellen anfänglichen Ozon-Gasphasenverlust, charakterisiert durch die Haftwahrscheinlichkeit im Bereich von 10^{-3} . Weiterer irreversibler Verlust von Ozon beinhaltet primär den Weg einer Oxidation der Oberflächen-PAH oder -Kohlenstoffschichten, was zur Bildung von sauerstoffenthaltenden funktionellen Gruppen, wie Carbonylen, Hydroxiden, Carboxylen, u.s.w., führt.^{3,348} Zuerst ist zu erwarten, daß dieser oxidative Prozeß in einem gleich schnellen oder etwas langsameren Schritt vonstatten geht als der B[a]P-Abbau in dieser Arbeit (scheinbare Reaktionswahrscheinlichkeit $10^{-5} - 10^{-6}$), denn B[a]P ist allgemein als ein sehr reaktives PAH bekannt³. Weitere Oxidationen dieser partiell oxidierten PAH oder Kohlenstoffschichten sollte signifikant langsamer ablaufen und eventuell letztendlich zur Bildung von (halb)flüchtigen organischen Substanzen oder CO/CO_2 führen. Für diese Aussage sprechen auch die teilweise niedrigeren Gehalte an B[a]P-dionen nach einer Reaktionszeit von ca. 70 min im Glasreaktor (siehe Abb. 4-65).

Parallel zu diesen oxidativen Prozessen könnte auch der katalytische Abbau von Ozon auf der Partikeloberfläche eine Rolle spielen. Allerdings hoben Stephens *et al.* hervor, daß ihre Ergebnisse auf keinen katalytischen Mechanismus hinweisen³⁴³. Kamm *et al.* berücksichtigten eine geringe katalytische Reaktion parallel zu den oxidativen Oberflächenprozessen in ihrem Mechanismus, wiesen aber darauf hin, daß dieser Mechanismus auf molekularer Ebene nicht zu erwarten sei.²⁵⁵ Ebenfalls könnte der schnelle anfängliche Ozonverlust, den Smith und Chughtai³⁴⁶ einem katalytischen Abbau zuschrieben, tatsächlich einer reversible Ozonadsorption entsprechen, welche eine zusätzliche Erhöhung zur Bildung der oxidativen Produkte ergeben sollten und vermutlich mit einer O₂-Adsorption beschrieben werden kann. Um die Frage, ob der katalytische Ozonverlust auf graphitähnlichen oder PAH-beschichteten Oberflächen bei Sub-ppm-Ozongehalten wichtig oder vernachlässigbar ist, erschöpfend beantworten zu können, müssen noch weiterreichende Untersuchungen durchgeführt werden. Trotzdem sprechen die vorliegenden Ergebnisse eher für einen vernachlässigbaren Einfluß des katalytischen Mechanismus.

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit, sowie die beschriebenen Arbeiten lassen keine eindeutige Aussage zu, ob nun das intakte Ozonmolekül oder Sauerstoffatome auf der Partikeloberfläche adsorbiert sind. Die aus der Adsorptions-Gleichgewichtskonstanten erhaltene negative Adsorptionseenthalpie mit 80 - 90 kJ mol⁻¹ ist kleiner als die Ozondissoziationseenthalpie mit 106.5 kJ mol⁻¹ und läßt deshalb eher eine Desorption als Spaltung von Ozon erwarten. Des weiteren ist eine höhere Abbaurate von B[a]P durch auf der Oberfläche adsorbierte Sauerstoffatome aufgrund deren höherer Oxidationskraft zu erwarten. Auf jeden Fall müßte auch die Adsorption eines Sauerstoffatoms reversibel sein, um das Verhalten des Verlusts von Ozon aus der Gasphase nach dem Langmuir-Typ und auch die in der Arbeit gemessene Abbaurate von B[a]P erklären zu können.

Fügt man $k_{2,s} = 2.6 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $[\text{BaP}]_s = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ als die maximale Konzentration von B[a]P auf der Oberfläche (monomolekulare Schicht) in die Gleichung 4-7, können etwa 270 s als Halbwertszeit für absorbiertes Ozon zur Reaktion mit B[a]P berechnet werden, $(k_{2,s} [\text{BaP}]_s)^{-1}$. Das ist um einen Faktor 15 - 54 höher als die vorher berechnete mittlere Verweildauer von 5 - 18 s und ist in Übereinstimmung mit der Annahme eines schnell eingestellten Adsorptionsgleichgewichtes gefolgt von einer sehr viel langsameren Oberflächenreaktion.

Weder für die Adsorptionenthalpie noch für die mittlere Aufenthaltszeit von Ozon auf PAH oder graphitähnlichen Oberflächen wurden nach bisherigem Wissen in der Literatur Referenzwerte angegeben. Die für Wasser berechnete mittlere Aufenthaltszeit ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten aus einer Arbeit von Alcalá-Jornod und Rossi³⁴⁹. Diese führten Uptake-Versuche in einem Diffusionsrohr durch und erhielten Werte von 0.1 - 5 ms für $t_{\text{H}_2\text{O}}$ auf Dekan-, Toluol-, Diesel- und Acetylenrußproben mittels einer Monte-Carlo-Modellrechnung. Des weiteren ist die Langmuir-Adsorptions-Gleichgewichtskonstante von Wasser in dieser Arbeit in der gleichen Größenordnung wie die Langmuir-Adsorptionsgleichgewichtskonstante für Wasser auf Monoschichten von C₈-C₁₈-Alkanen und Alkenen (0.10 – 0.27 mbar⁻¹ und 2.3 – 6.1 l mmol⁻¹)^{350,351}.

Da kein signifikanter Unterschied für den Verlust von Ozon aus der Gasphase und dessen Reduzierung durch Wasserdampf auf B[a]P-belegten und -unbelegten Ruß zu erkennen war, können die Adsorptions-Gleichgewichtskonstanten K_{O_3} und $K_{\text{H}_2\text{O}}$ sowie die mittleren Verweilzeiten t_{O_3} und $t_{\text{H}_2\text{O}}$ auf Funkengeneratorruß, auf B[a]P oder auf anderen PAH praktisch als gleich angesehen werden. Des weiteren läßt die Übereinstimmung der hier erhaltenen Ergebnisse mit den meisten vorher diskutierten experimentellen Ergebnissen die Aussage zu, daß die mechanistische Präsentation einer schnellen, reversiblen und kompetitiven Adsorption, gefolgt von einer langsamen Oberflächenoxidation auch für die Wechselwirkung von gasförmigen Ozon und Wasserdampf mit anderen graphit-, aktivkohle- und rußähnlichen Partikeln zutrifft. Dies bestätigt die Verwendbarkeit von PAH/PAC als Modellsubstanzen für diese Substanzen und für reale Rußpartikel. Zu erwähnen ist an dieser Stelle, daß die Effizienz der zur Ozonentfernung verwendeten Aktivkohle-Diffusionsabscheider genau in dieses Bild passen. Sie war bei feuchten Bedingungen um ein paar Prozent reversibel reduziert und nahm mit zunehmender Begasung mit Ozon langsam ab.

Auf der anderen Seite können kohlenstoffhaltige mit organischen oder wäßrigen Flüssigkeitsschichten beschichtete Verbrennungspartikel (wie im Holzbrand³) unterschiedlich mit Ozon reagieren, da in diesen Fällen Ozon nicht nur auf der Oberfläche adsorbiert wird, sondern durch Diffusion in der Flüssigkeit mit verschiedenen enthaltenen Substanzen mit unterschiedlichen Raten reagieren kann.

Das Vorhandensein und die Zusammensetzung einer flüssigen Oberflächenschicht kann wie eben erläutert die Reaktivität von B[a]P auf Aerosolen beeinflussen. In dieser Arbeit wurde das Augenmerk jedoch auf die Abbaukinetik von B[a]P auf Funkengeneratorruß gelegt und die Reaktion mit Ozon untersucht. In vielen früheren Arbeit mit verschiedenen untersuchten Trägerpartikeln reichten veröffentlichten Halbwertszeiten von B[a]P von null bis zu 30 - 60 Minuten bei 200 ppb O₃ oder ca. 15 Minuten bei 1 ppm O₃.^{3,98} In ein paar Veröffentlichungen wurden ähnlich hohe Koeffizienten wie in dieser Arbeit für die Abbaurate von B[a]P präsentiert^{264-266,331}. Um diese weite Bandbreite von Ergebnissen erklären zu können, werden zwei mögliche Gründe diskutiert: (a) Oberflächen/Abschirmungs-Effekte, physikalisch limitierend bei der Reaktion von Molekülen im Partikelinneren mit Gasphasenozon, und (b) chemische Aktivierung oder Passivierung der B[a]P-Oberflächenmoleküle durch Wechselwirkung mit dessen Substrat.

Wu *et al.*²⁶⁵ zeigten schon, daß feindispersierte B[a]P-Moleküle sehr viel schneller reagieren als B[a]P-Moleküle in aggregierten Clustern oder Multischichten. In Übereinstimmungen mit der Interpretation in dieser Arbeit ist die Tatsache, daß der Abbau signifikant reduziert ist, wenn die Monolage von B[a]P auf der Oberfläche überschritten wird. Sie schreiben die langsamere Reaktion des Materials im Partikelinneren der Ausbildung einer Oberflächenschicht mit oxidierten Produkten zu, welche die Oberfläche nicht verlassen und als Diffusionsbarriere einen weiteren Angriff von Ozon auf das Partikelinnere verhindern. Auf der anderen Seite präsentieren sie eine Abhängigkeit erster Ordnung des B[a]P-Abbaus mit einem Ozon-VMV im Bereich von 0 - 1.5 ppm ($k_2 = 0.022 \text{ s}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$), was einen elementaren Stoßprozeß mit einer Reaktionswahrscheinlichkeit von 1.0×10^{-5} eher wie der Langmuir-Adsorptionsprozeß in dieser Arbeit erwarten läßt. Diese Diskrepanz kann sicher mit verschiedenen Reaktionsmechanismen erklärt werden, welche von verschiedenen B[a]P-Substraten abhängen, aber dies führt nicht zu einem B[a]P-Abbau in der gleichen Größenordnung oder aber es kam zu experimentellen und interpretativen Artefakten. Der hierbei vorgeschlagene Adsorptionsmechanismus wird durch die unabhängig durchgeführten Ozon-Gasphasenverlustexperimente in dieser Arbeit, sowie vorher erwähnten Arbeiten unterstützt. Die von Wu *et al.* erhaltene scheinbare Abhängigkeit erster Ordnung mag durch folgende Parameter beeinflusst worden sein. Die Abnahme der Intensität der Fluoreszenz, welche verwendet wurde, um die B[a]P-Abbaurate zu bestimmen, könnte nicht in dem Abbau

der B[a]P-Moleküle begründet liegen, sondern auch durch die reversible Adsorption von Ozon auf diesen Molekülen beeinflusst worden sein. Tatsächlich wurde die schnelle anfängliche Abnahme der Signalintensität, welche zur Berechnung des Ratenkoeffizienten benutzt wurde, nicht über die gesamten Messungen aufrechterhalten. Speziell bei den Messungen mit hohen Ozon-VMV (1.0 ppm und 1.5 ppm) scheint sich die Linearität des anfänglichen Abbaus, in einer logarithmischen Skalierung aufgetragen, nur auf die Reaktionszeit von null bis zum ersten Datenpunkt nach 25 s zu beziehen. Dies ist nicht viel mehr, als die zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewicht von Ozon auf der Oberfläche benötigte Zeit, wenn die Haftwahrscheinlichkeit für Ozon auf B[a]P und/oder SiO₂ ähnlich denen der vorher beschriebenen auf rußähnlichen Substanzen sind. Da der B[a]P-Abbau lediglich mit zwei weiteren Ozon-VMV (0.25 ppm und 0.55 ppm) durchgeführt wurde, kann die scheinbare Abhängigkeit erster Ordnung von Ozon vielleicht durch eine zufälligen Kombination von chemischem Abbau und Fluoreszenzquenching durch Adsorption zustande kommen.

Alebic-Juretic *et al.*²⁶⁴ untersuchten die Reaktion von Ozon mit B[a]P auf Kieselsäure-Partikel, die in einem Fluidbett-Reaktor suspendiert waren. Auch diese Gruppe berichtete von einer Abhängigkeit erster Ordnung des B[a]P-Abbaus mit Ozon-VMV im Bereich von 0 bis 0.25 ppm und von höheren Ratenkoeffizienten für Sub-Monolagen der Oberflächenschichten: $k_2 = 0.008 \text{ s}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$ bei $q_{\text{BaP}} < 1$ und $k_2 = 0.003 \text{ s}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$ bei $q_{\text{BaP}} > 1$. Sie vermuteten, daß Ozon lediglich mit der äußeren Lage von B[a]P reagiert, aber im Gegensatz zu Wu *et al.*²⁶⁵ nehmen sie an, daß die primären Oxidationsprodukte sehr schnell von der Oberfläche abgeblasen werden und schreiben den zunehmenden Ratenkoeffizienten für Sub-Monolagen-Belegungen einer chemischen Aktivierung von B[a]P durch die acide Kieselsäure-Oberfläche zu. Es ist jedoch belegt, daß Produkte, die im ersten Schritt des oxidativen Abbaus von B[a]P entstehen (z.B. Dione, Phenole, Säuren, etc. auf vier oder fünf kondensierten Ringen) generell höhere Molekulargewichte haben und polarer als B[a]P sind, was eine geringere Flüchtigkeit dieser Substanzen zu Folge hat. Deshalb sollte der Blow-off-Effekt solcher oxidierten Substanzen geringer als bei B[a]P sein, was auch mit dem Nachweis dieser Substanzen in synthetischen und realen Proben bestätigt werden konnte^{161,197}. Auch für das Pyren-dion wurde die niedrigere Sublimationsrate von Glasoberflächen experimentell bestätigt²⁶⁶. Deshalb scheint die von Alebic-Juretic *et al.*²⁶⁴ getätigte Vermutung über die effiziente Abblasung der oxidierten

Reaktionsprodukte als höchst unwahrscheinlich. Ebenso kann der dort postulierte Aktivierungseffekt oder Reaktivitätsänderung von B[a]P durch die Kieselsäureoberfläche^{264,331} nicht als Erklärung für die abnehmende Reaktionsrate für $q_{\text{BaP}} > 1$ herangezogen werden. Mit der Annahme, daß lediglich B[a]P-Moleküle auf der Oberfläche mit Ozon reagieren können, sollte der scheinbare Ratenkoeffizient, der die Abnahme der absoluten Summe von B[a]P (Messungen nach Extraktion von den Partikel) beschreibt, mit zunehmender Oberflächenbelegung bei $q_{\text{BaP}} > 1$ abnehmen, was leicht mit numerischen Simulationen demonstriert werden kann. Diese können auch verwendet werden, ungeachtet der Produktflüchtigkeit, und bleibt auch bestehen, wenn Moleküle im Partikelinneren mit Ozon reagieren. Jedoch ist die Rate dort geringer, aufgrund der Diffusion durch die Oberflächenschicht von B[a]P und oxidativen Produkten oder durch weiteren Abbau bzw. Verflüchtigung der Oberflächenschicht.

Auf jeden Fall zeigen die hohen Reaktionsraten, die mit dieser Arbeit auf Kohlenstoffpartikel erhalten wurden, die aber sicher unpolarer und weniger sauer sind als Kieselsäure, daß die Acidität der Substrate die Reaktivität des Oberflächen-B[a]P gegenüber Ozon nicht signifikant erhöht. Nicht nur die Werte der Gruppe Alebic-Juretic *et al.*^{264,331}, sondern auch die von Cope und Kalkwarf²⁶⁶ veröffentlichten Ratenkoeffizienten für die Reaktion von Ozon mit B[a]P auf Glassubstraten (0.002 s^{-1} bei 160 ppb O_3) waren niedriger als die hier erhaltenen Ratenkoeffizienten. Wenn die Ratenkoeffizienten für Ozon und B[a]P auf Kieselsäure von Wu *et al.*²⁶⁵ aufgrund von Ozonadsorption und Fluoreszenzquenching, wirklich überbestimmt wurden, so scheint nach momentanen Ergebnissen die Reaktionsrate für B[a]P und Ozon auf Kieselsäure und Glasoberflächen im Vergleich zu Graphit- oder PAH-ähnlichen Oberflächen reduziert zu sein.

Der von Alebic-Juretic *et al.*²⁶⁴ mitgeteilte eingeschränkte Satz an gemessenen Datenpunkten läßt allerdings keine weiteren Aussagen zu, weshalb sich eine Diskrepanz zwischen dem in dieser Arbeit beobachteten Verhalten nach dem Langmuir-Typ und dem in der erwähnten Arbeit erhaltenen Verhalten einer Reaktion erster Ordnung für den B[a]P-Abbau ergibt. Es geht nicht klar hervor, ob es sich um verschiedene Reaktionsmechanismen handelt oder um experimentelle bzw. interpretative Artefakte handelt. Zu erwähnen ist an dieser Stelle, daß die in dessen Arbeit angegebenen Ozon-VMV in einem Bereich lagen, in dem auch die in dieser

Studie erhaltene Langmuir-Kurve einen nahezu linearen Anstieg zeigt (≤ 0.25 ppm O₃). Deshalb scheinen die von Alebic-Juretic *et al.*^{264,331} erhaltenen Ergebnisse nicht unbedingt im Gegensatz zu dem diskutierten Adsorptionsmechanismus zu liegen.

Ungeachtet des aktuellen Reaktionsmechanismus führen die schnellen B[a]P-Abbauraten bei Sub-Monolagen-Beschichtungen auf Ruß bzw. auf Kieselsäure- und Glassubstraten gerade in Dunkelheit zu einem schnellen Abbau der B[a]P-Oberflächenmoleküle.

Mit den Parametern aus Tabelle 4-13 kann Gleichung 4-15 dazu benutzt werden, die Lebensdauer von B[a]P-Molekülen auf PAH- oder graphitähnlichen Oberflächen unter Berücksichtigung der Reaktion mit Ozon und verschiedenen relativen Feuchtigkeiten bei Normdruck und Temperatur (1013 mbar und 23°C) zu berechnen. Zum Beispiel ist die Lebensdauer von B[a]P ($1/k_1$) bei 30 ppb O₃ nur 4.5 Minuten bei trockenen Bedingungen und nimmt stark mit zunehmender Feuchtigkeit zu; so ist sie 18 Minuten bei 25 % RH und 44 Minuten bei 75 % RH.

Der Einfluß von Luftfeuchtigkeit auf den Abbau von PAH durch Ozon wurde ebenfalls schon in ein anderen Studien untersucht. Pitts *et al.*³⁵² begaste verschiedene PAH auf Glasfaserfilter bei Normaltemperatur für drei Stunden bei 200 ppb Ozon und (1 - 50 % RH). Für Pyren, Fluoranthen, Benzo[a]anthracen und Benzo[e]pyren erhielten sie einen sehr viel niedrigeren Abbau bei einer Luftfeuchtigkeit von 50 % (0 - 6 % Umsatz) wie bei 1 % (9 - 68 % Umsatz). Die Differenzen waren weniger ausgeprägt, wenn teflonbeschichtete Glasfaserfilter benutzt wurden, hatten aber immer noch einen Unterschied von Faktor 2 oder mehr (22 - 58 % bzw. 11 - 20 % Umsatz). Bei der Begasung von B[a]P erhielten sie jedoch in beiden Fällen nur einen schwachen Einfluß (50 bzw. 40 % Umsatz). Für atmosphärische Partikelproben, die unter gleichen Bedingungen Ozon ausgesetzt wurden, erhielten sie ähnliche Bereiche des Umsatz (0 - 70 %), jedoch keinen eindeutigen Einfluß der Luftfeuchtigkeit. Dies schrieben sie dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit zu, der mehr durch Adsorption von Wasser an den Filtern als direkt an den Partikeloberflächen bewirkt wird.

Im Gegensatz hierzu berichteten Kamens *et al.*³⁵³ und McDow *et al.*³⁵⁴ eine Zunahme der Abbauraten von PAH bei Anstieg der Luftfeuchtigkeit bei Experimenten mit Holzrauchpartikeln in Freilandkammern aus Teflon, die dem Sonnenlicht ausgesetzt waren. Dieser entgegengesetzte Effekt kann zum einen durch Photolyse bewirkt werden, die eventuell eine höhere Auswirkung

hatte als das Ozon, und zum anderen die andere Oberflächenbeschaffenheit von Holzrauchpartikel. Diese Partikel bestehen im allgemeinen aus flüssigen organischen Stoffen^{3,353}, in denen Wasser wie auch Ozon gelöst werden können, und damit einer Adsorption an der Partikeloberfläche entzogen werden.

Der potentielle Einfluß von flüssigen organischen oder wäßrigen Filmen und deren Zusammensetzung auf atmosphärischen Partikeln darf nicht außer Acht gelassen werden, wenn die in dieser Arbeit erhaltenen Parameter in atmosphärische Berechnungen einbezogen werden sollen. B[a]P-Moleküle, die sich in einem solchen Film oder unter dessen Oberfläche befinden, sind Ozon gegenüber weniger exponiert als freie Oberflächenmoleküle, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden. Auf der anderen Seite können sich die Lebenszeiten von B[a]P-Molekülen in der Atmosphäre durch zusätzlichen Reaktionen, wie Photolyse oder Reaktion mit anderen gasförmigen oder gelösten Oxidantien (wie OH, NO₂, NO₃, HNO₃, H₂SO₄, u.s.w.), auch verkürzen.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine universelle Methode zur Analyse partiell oxidiertes aromatischer Kohlenwasserstoffe entwickelt und auf Realproben angewandt. Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit lag in der Untersuchung der Produkte und Kinetik der Reaktion von Ozon mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere mit Benzo[a]pyren. Partiiell oxidierte PAH sind in der Umwelt weit verbreitet und teilweise von hoher Bedeutung als toxische Schadstoffe und Metaboliten. Des Weiteren sind Aromaten mit verschiedenen funktionellen Gruppen relevant im Bereich der Duftstoffe, Farben und Pigmente, Pharmazeutika, Toxine, etc.

Die Analytik komplexer Substanzgemische ist allgemein ein Synergismus von Trennung und Detektion. Bei Umweltproben ist meist nicht nur die Trennung verschiedener Analyten untereinander, sondern auch ihre Abtrennung von der Matrix erforderlich. Die Trennung von Oxy-PAH erfolgte in dieser Arbeit durch Hochleistungs-Flüssigchromatographie mit einer phenylmodifizierten Kieselsäure-Umkehrphase und einem Methanol-Wasser-Lösungsmittelgradienten. Herkömmliche Methoden wie Gaschromatographie oder HPLC mit C₁₈-modifizierter Kieselsäure ließen keine einfache und universelle Trennung von Oxy-PAH zu, speziell für sehr polare funktionelle Gruppen. Die hier verwendete Kombination von Trennsäule und Lösungsmittelgradient wurde für aromatische Substanzen von Benzolderivaten bis zu Polyzyklen mit fünf kondensierten Ringen und verschiedensten funktionellen Gruppen (Hydroxyl-, Carbonyl- und Carboxyl-Gruppen, sowie Lactone und Ester) innerhalb eines 40-minütigen chromatographischen Laufes optimiert. Damit ist eine universell einsetzbare Trennmethode verfügbar, bei der die Retentionszeiten der Analyten einen systematischen Zusammenhang mit der Molekülmasse sowie mit der Art und Anzahl sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen aufweisen.

Zur Detektion der Analyten wurde primär Massenspektrometrie mit Atmosphärendruck-Chemiiionisation eingesetzt. Gekoppelt mit der flüssigchromatographischen Trennung erwies sich diese Detektionsmethode als sehr aussagekräftig und sensitiv für ein breites Feld partiell oxidiertes mono- und polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe. Das hauptsächlich verwendete LC-APCI-MS-System mit einem Single-Quadrupol-Massenspektrometer zeigte

neben Molekül-Ionen der Analyten allgemein auch Fragment- bzw. Addukt-Ionen. Durch Messungen im positiven und negativen APCI-Detektionsmodus und mit variierenden Fragmentorspannungen wurde eine Datenbank erstellt, in der neben den Retentionszeiten von 73 Oxy-PAH auch charakteristische Massenspektren und Fragmentierungsmuster festgehalten sind.

Aufgrund der charakteristischen MS-Fragmentierungsmuster und des systematischen Zusammenhangs zwischen Retentionszeit, Molekülmasse und Struktur bzw. Polarität der Analyten erlauben Vergleiche mit dieser Datenbank die versuchsweise Identifizierung unbekannter Oxy-PAH auch ohne Referenzsubstanz. Die Methode wurde zur Untersuchung verschiedener synthetischer Proben und Realproben verwendet. So wurden PAH-Ozonierungsproben, Abgaskondensate, urbane und rurale atmosphärische Aerosolfilterproben, Pyrolyse-Seewasser, PAH-belastetes Grundwasser und Urinproben aufgearbeitet, vorfraktioniert und vermessen. In den Proben konnten unterschiedlichste Oxy-PAH identifiziert und damit die universelle Anwendbarkeit der Methode bestätigt werden.

Die meisten Oxy-PAH können sehr sensitiv nachgewiesen werden, und für aromatische Säuren sowie einige Lactone und Dione wurden konkrete Nachweisgrenzen bestimmt. Mit dem verwendeten Single-Quadrupol-MS liegen diese im mittleren pg-Bereich. Auf Grundlage der vorliegenden Arbeit sollte es in zukünftigen Untersuchungen möglich sein, mit der entwickelten Methode auch quantitative Analysen durchzuführen.

An dieser Stelle sei zudem auf die einfache und kostengünstige Anwendbarkeit dieser Methode hingewiesen. Phenylmodifizierte Kieselsäurematerialien sind kommerziell erhältlich, die mobile Phase, bestehend aus Methanol und Wasser, ist preiswerter als Lösungsmittelgradienten mit Acetonitril, und LC-Q-MS-Systeme mit APCI-Kopplung sind mittlerweile als routinemäßig eingesetzte Analysegeräte mittlerer Preisklasse verfügbar. Die Methode sollte im übrigen auch für andere aromatische Analyten anwendbar sein, die in dieser Arbeit nicht untersucht wurden (z.B. Heteroaromaten und Nitro-PAH).

In den Produktstudien zu Reaktion von PAH mit Ozon wurden einige bisher unbekannte Abbauprodukte von B[a]P mittels Referenzsubstanzen eindeutig identifiziert (B[a]P-4,5-dion und B[def]C-lacton) und über zwanzig weitere Oxy-PAH konnten versuchsweise identifiziert werden.

Zur Untersuchung der Kinetik des Abbaus von B[a]P auf Funkengeneratorrußaerosolpartikeln durch Ozon wurden zunächst verschiedene Reaktionsgefäße auf ihre Eignung getestet und die optimalen Versuchsbedingungen ermittelt. Aussagekräftige Kinetik-Meßreihen wurden schließlich in einem Aerosol-Strömungsrohr mit einem variabel verstellbaren Probenahmeschlitten und Reaktionszeiten von etwa 30 - 90 s bei verschiedenen Ozon- und Wasserdampfkonzentrationen durchgeführt.

Die heterogene Reaktion stellt keinen elementaren Stoßprozeß dar, sondern verläuft über einen komplexen Mechanismus mit reversibler Adsorption von O_3 und anschließender Oberflächenreaktion zwischen adsorbiertem Ozon und B[a]P. Der adsorptionsbedingte Verlust von Gasphasenozon war unabhängig von der B[a]P-Oberflächenbeschichtung der Funkengeneratorrußpartikel und vollzog sich auf einer kürzeren Zeitskala als der B[a]P-Abbau (≤ 10 s). Unter feuchten Bedingungen (~ 25 % RH) waren sowohl der Ozon-Gasphasenverlust als auch die B[a]P-Abbauraten geringer, was auf kompetitive Adsorption von Ozon und Wasserdampf zurückzuführen ist.

Der Adsorptionsprozeß kann durch Langmuir-Isothermen beschrieben werden, und mit Hilfe nichtlinearer Kurvenanpassungen an vier unabhängigen Datensätzen zum B[a]P-Abbau und Ozon-Gasphasenverlust wurden jeweils zwei unabhängige und konsistente Werte für folgende Parameter erhalten: Die Langmuir-Adsorptions-Gleichgewichtskonstanten für O_3 und H_2O , die Oberflächenkonzentration von Adsorptionsplätzen und den maximalen B[a]P-Abbauratenkoeffizienten pseudoerster Ordnung. Die bevorzugten Werte lauten: $K_{O_3} = (2.8 \pm 0.2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3$, $K_{H_2O} = (2.1 \pm 0.4) \times 10^{-17} \text{ cm}^3$, $[SS]_S = (5.7 \pm 0.1) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ und $k_{1,\infty} = (0.015 \pm 0.001) \text{ s}^{-1}$.

Basierend auf diesen Ergebnissen und Literaturdaten zu den entsprechenden Haftwahrscheinlichkeiten konnten die mittleren Aufenthaltsdauern von adsorbierten O_3 - und H_2O -Molekülen auf der Oberfläche berechnet werden: $\tau_{O_3} = 5-18$ s und $\tau_{H_2O} = 3$ ms. Diese Werte zeigen deutlich Chemisorption von O_3 und Physisorption von H_2O an und ermöglichen die Abschätzung der Adsorptionenthalpien für Ozon (-80 bis -90 kJ mol^{-1}) und für Wasserdampf (-50 kJ mol^{-1}).

Nachdem die Ozon-Gasphasenverluste an B[a]P-belegten und unbelegten Funkengeneratorrußaerosolpartikeln identisch waren, sollten die Adsorptions-Gleichgewichtskonstanten K_{O_3}

und $K_{\text{H}_2\text{O}}$ sowie die mittleren Aufenthaltsdauern τ_{O_3} und $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ allgemein auf Graphit- oder PAH-ähnlichen Oberflächen anwendbar sein.

Bei einem typischen atmosphärischen Ozon-Volumenmischungsverhältnis von 30 ppb betrug die Halbwertszeit oberflächengebundener B[a]P-Moleküle unter trockenen Bedingungen nur etwa 5 min. Bei Extrapolation auf 75 % RH würde die Halbwertszeit auf ca. 45 min zunehmen. Dies läßt vermuten, daß praktisch kein B[a]P auf der Oberfläche von atmosphärisch gealterten Aerosolpartikeln zu erwarten ist, da frühere Untersuchungen der Reaktion von Ozon mit B[a]P auf Silikatoberflächen ähnlich kurze Halbwertszeiten zeigten und andere oxidative Gase und Photolyse ebenfalls zum Abbau beitragen können. Im Inneren von festen oder flüssigen Aerosolpartikeln dürften jedoch physikalische und chemische Abschirmungseffekte einen raschen oxidativen Abbau von B[a]P behindern, was dazu führt, daß trotz der schnellen Oberflächenreaktion auch in atmosphärisch gealterten Aerosolproben signifikante Mengen an B[a]P gefunden werden.

Auf Basis der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse und entwickelten Methoden sollen das atmosphärische Vorkommen und der Abbau verschiedener PAH und Oxy-PAH durch oxidative Spurengase in zukünftigen Feldstudien und Laborexperimenten weiter untersucht werden.

6 Anhang

6.1 Analytik

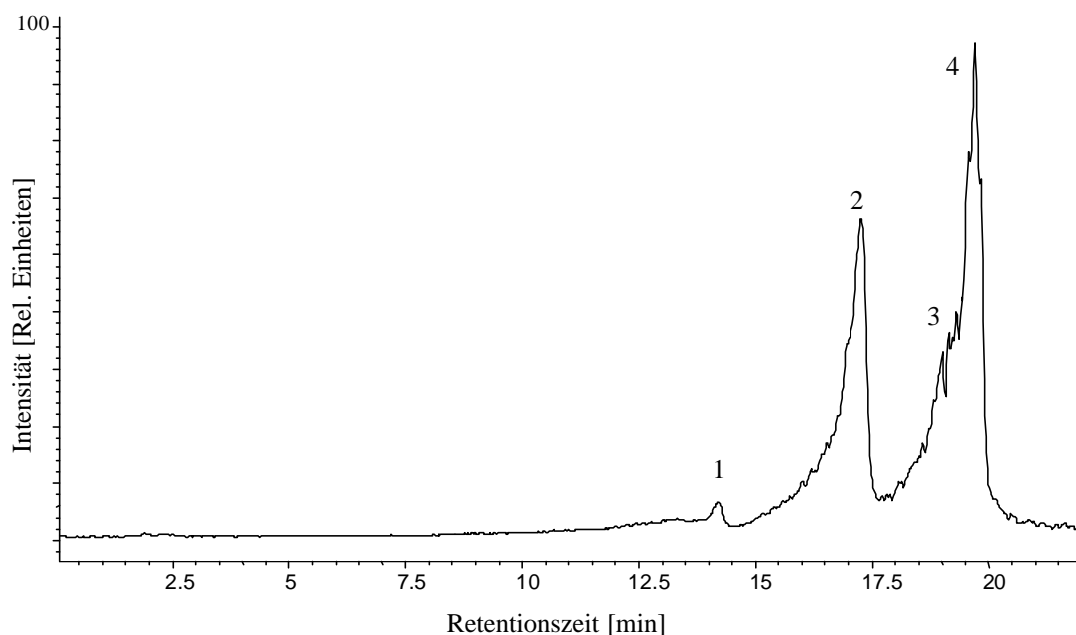


Abbildung 6-1: TIC der Trennung von Abbauprodukten der DCM-Fraktion von trocken ozoniertem B[a]P mit dem Hypersil-Phenyl 2-Material. Chromatographische Bedingungen: Hypersil 120-7C6H5 Säule, 250 mm x 4 mm, 5 µm; Trenngradient mit 0.9 ml/min (MeOH:H₂O 50:50 für 2 min, linear zu MeOH:H₂O 65:35 in 10 min, linear zu MeOH:H₂O 80:20 in 11 min, halten für 12 min, zurück zu den Ausgangsbedingungen und Äquilibrierung für 5 min). Detektionsbedingung: TIC (m/z 100 – 450) im APCI-MS mit 160 V Fragmentorspannung, positiver Ionisierungsmodus. Nummerierte Peaks sind in Tabelle 6-1 aufgelistet.

Tabelle 6-1: Abbauprodukte der DCM-Fraktion von trocken ozoniertem B[a]P mit Retentionszeiten, positiven massenspektrometrischen Daten und vorgeschlagene Identifizierung.

Peak Nr.	Retentionszeit [min]	MS-Ionen-Peaks im positiven Modus, [m/z]	Identifizierung
1	14.0	219,203	
2	17.3	299,271	OH-B[a]P-dion
3	19.2	283	B[a]P-dion
4	19.7	283	B[a]P-dion

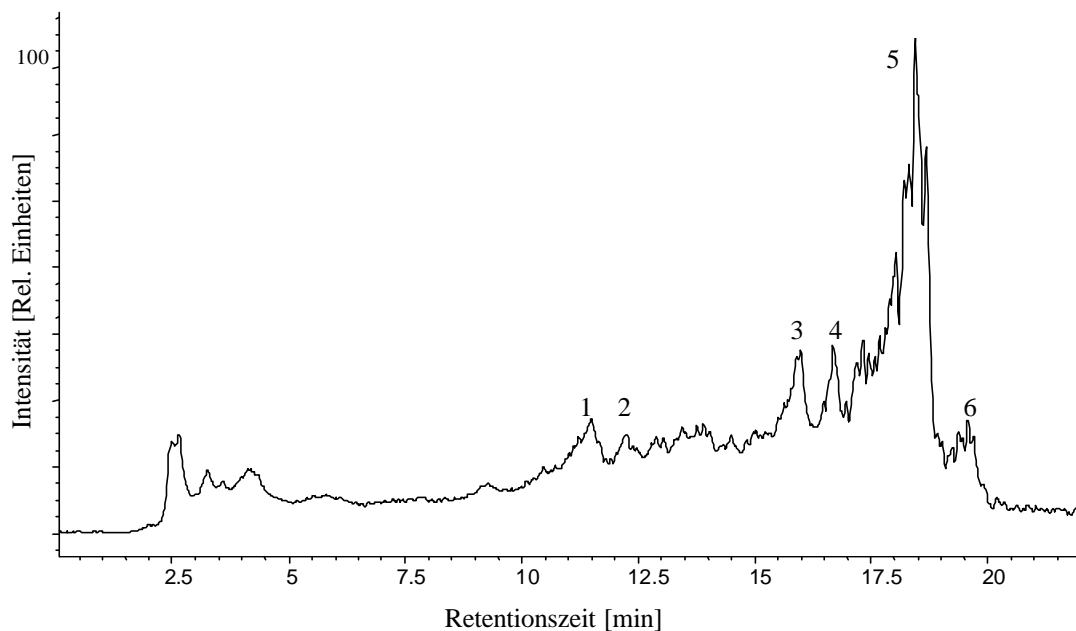


Abbildung 6-2: TIC der Trennung von Abbauprodukten der MeOH-Fraktion von trocken ozonierten B[a]P mit dem Hypersil-Phenyl 2-Material. Bedingungen wie in Abbildung 6-1. Nummerierte Peaks sind in Tab. 6-2 aufgelistet.

Tabelle 6-2: Abbauprodukte der MeOH-Fraktion von trocken ozoniertem B[a]P mit Retentionszeiten, positiven massenspektrometrischen Daten ($FV = 160\text{ V}$) und vorgeschlagene Identifizierung.

Peak Nr.	Retentionszeit [min]	MS-Ionen-Peaks im positiven Modus, [m/z]	Identifizierung
1	11.5	301,287,283,273,271,255	
2	12.3	301,287,283,273,271,255	
3	16.0	285,283,257,255,241,239	B[a]P-diol
4	16.7	299,271	Hydroxy-B[a]P-dion
5	18.4	283	B[a]P-dione
6	19.4	283	B[a]P-dione

Tabelle 6-3: Detektierbare Substanzen (sortiert nach Retentionszeit) der DCM-Fraktion von feucht ozoniertem Anthracen/Benzo[a]anthracen/Benzo[a]pyren mit MS-Spektren (m/z 100 - 450) im positiven und negativen Detektionsmodus.

Retentionszeit [min]	MS-Signale im positiven Detektionsmodus [m/z]	MS-Signale im negativen Detektionsmodus [m/z]
21.6	219/163/149/121	n.d.
22.1	n.d.	166
23.2	n.d.	250/249/235/233/220
23.9	219	217
27.0	n.d.	208
28.2	n.d.	216
29.1	245/243/231/229/217/216/215	n.d.
30.1	n.d.	315/287/267/243
30.4	259/247/245/243/233/231/229 /219/ 217/215/203/202	n.d.
31.4	259/247/231/229/217/215/203 /202	259/258
33.9	299/283/271/231	313/298/297/269
35.0	n.d.	258
35.7	283	282/269/255
37.1	283	n.d.

Tabelle 6-4: Detektierbare Substanzen (sortiert nach Retentionszeit) der MeOH-Fraktion von feucht ozoniertem Anthracen/Benzo[a]anthracen/Benzo[a]pyren mit MS-Spektren (m/z 100 - 450) im positiven und negativen Detektionsmodus.

Retentionszeit [min]	MS-Signale im positiven Detektionsmodus [m/z]	MS-Signale im negativen Detektionsmodus [m/z]
12.5	209/195/194/193/178/177/167/166/ 165/152	208/193/157
19.0	195/194/193/165	n.d.
21.0	319/301/299/287/211/209/181/165/ 155/153/152/133	185
23.9	245/227	258/243
26.1	333/315/301/283/271/259/255/241	258
27.0	333/315/301/287/285/283/273/271/ 261/259/255/241/234/231	n.d.
27.3	333/315/301/287/285/283/275/273/ 271/261/259/255/251/241/234/231	n.d.
30.0	287/285/283/275/273/271/269/259/ 257/255/247/233/215	n.d.
30.6	399/381/365/353/285/275/257	n.d.
33.9	299/283/271	298/297/282/269
36.0/37.3	283/271	282

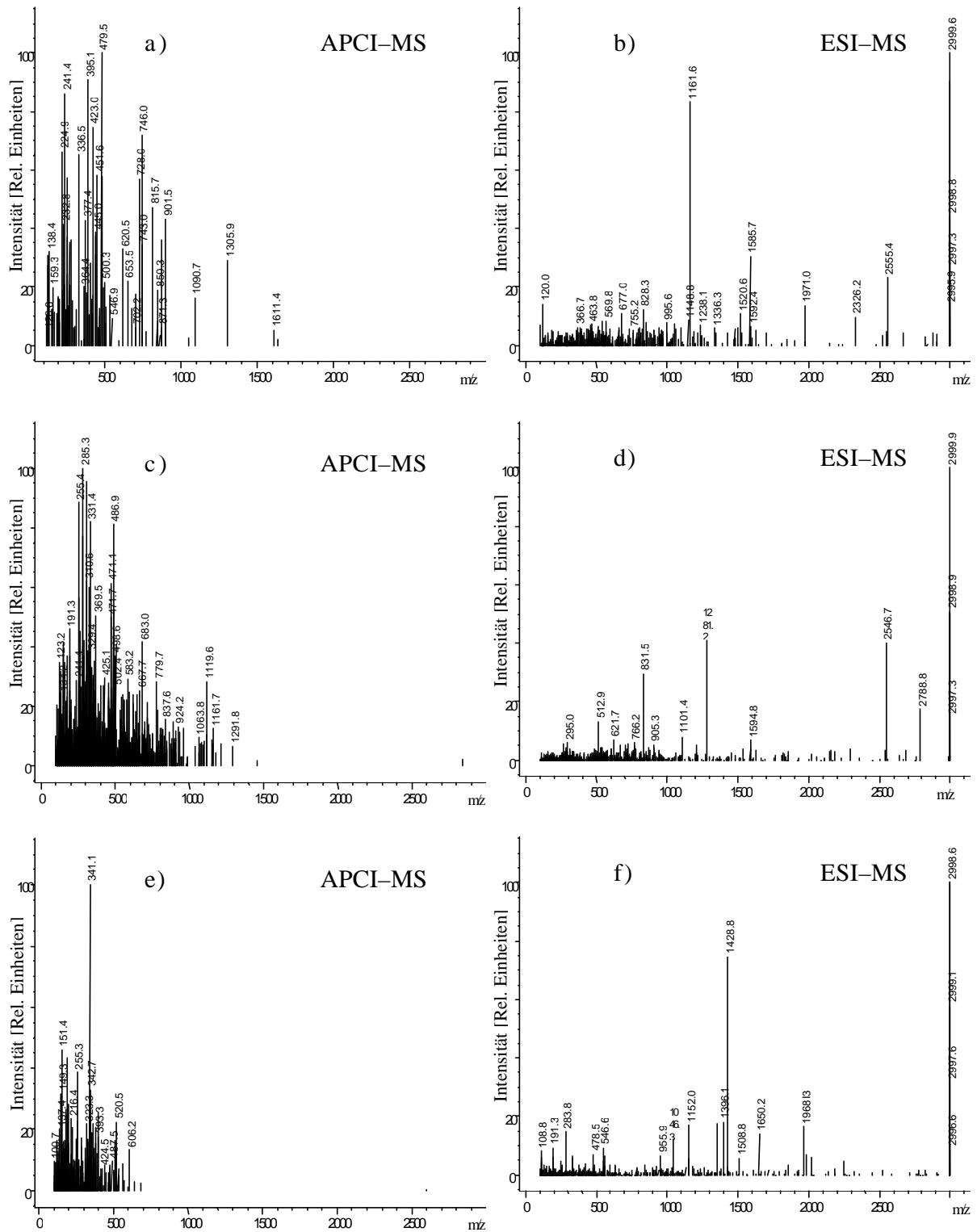


Abbildung 6-3: Massenspektren (m/z 100 - 3000) von Roth-Huminsäureextrakt (a) und b), Huminsäureextrakt aus Boden (c) und d), und Fulvinsäureextrakt aus Boden (e) und f), im negativen APCI- und ESI-Meßmodus bei $FV = 120$ V.

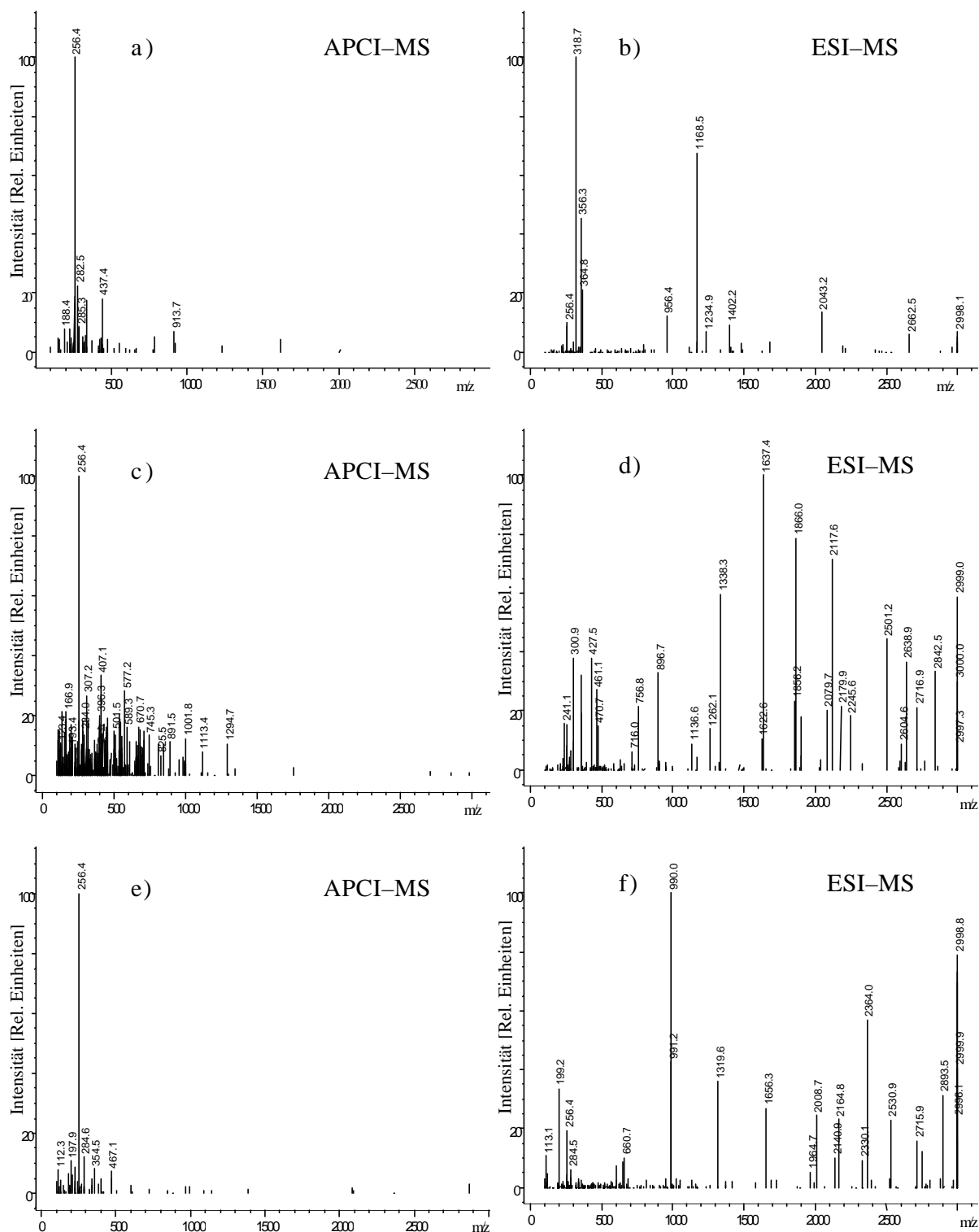


Abbildung 6-4: Massenspektren (m/z 100 - 3000) von Roth-Huminsäureextrakt (a) und b)), Huminsäureextrakt aus Boden (c) und d)), und Fulvinsäureextrakt aus Boden (e) und f)) im positiven APCI- und ESI-Meßmodus bei $FV = 120$ V.

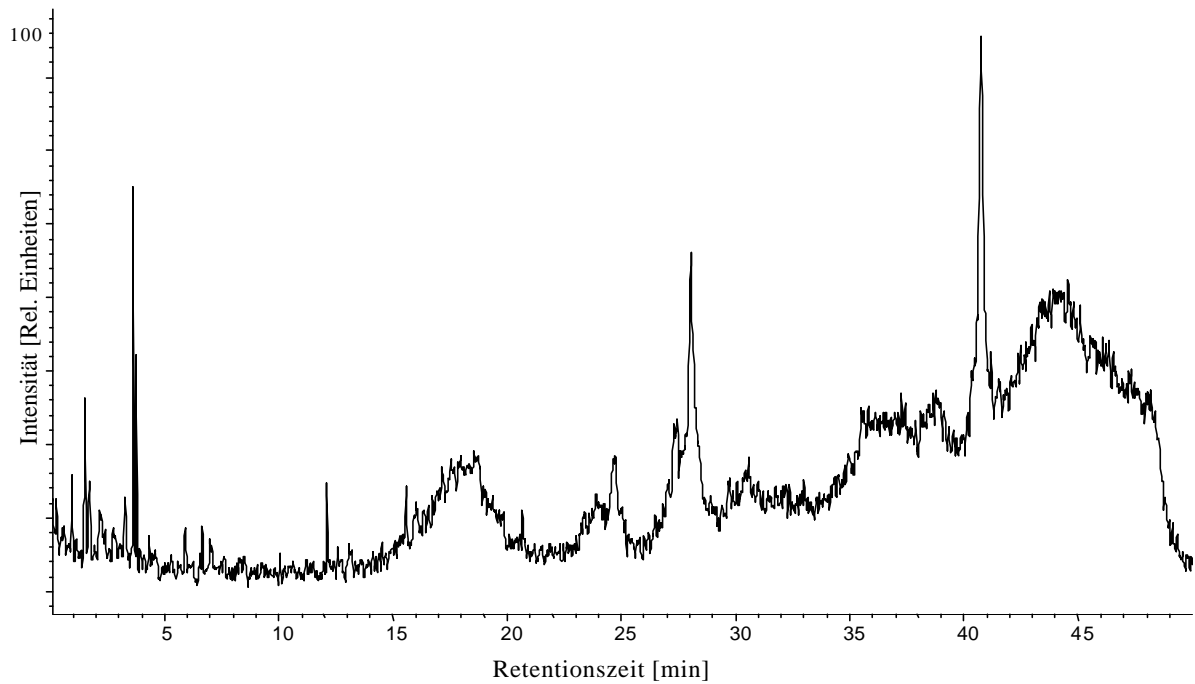


Abbildung 6-5: Total-Ionen-Chromatogramm der DCM-Fraktion einer urbanen Aerosolprobe (APCI negativer Detektionsmodus, $FV = 120\text{ V}$).

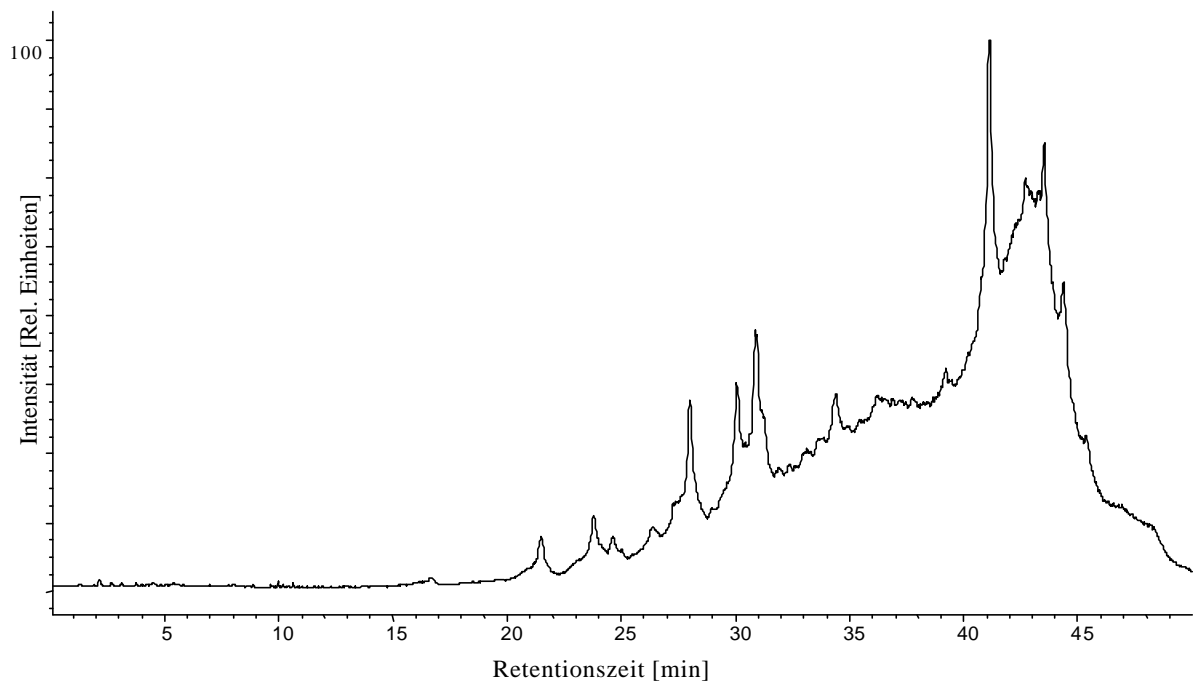


Abbildung 6-6: Total-Ionen-Chromatogramm der DCM-Fraktion einer urbanen Aerosolprobe (APCI positiver Detektionsmodus, $FV = 120\text{ V}$).

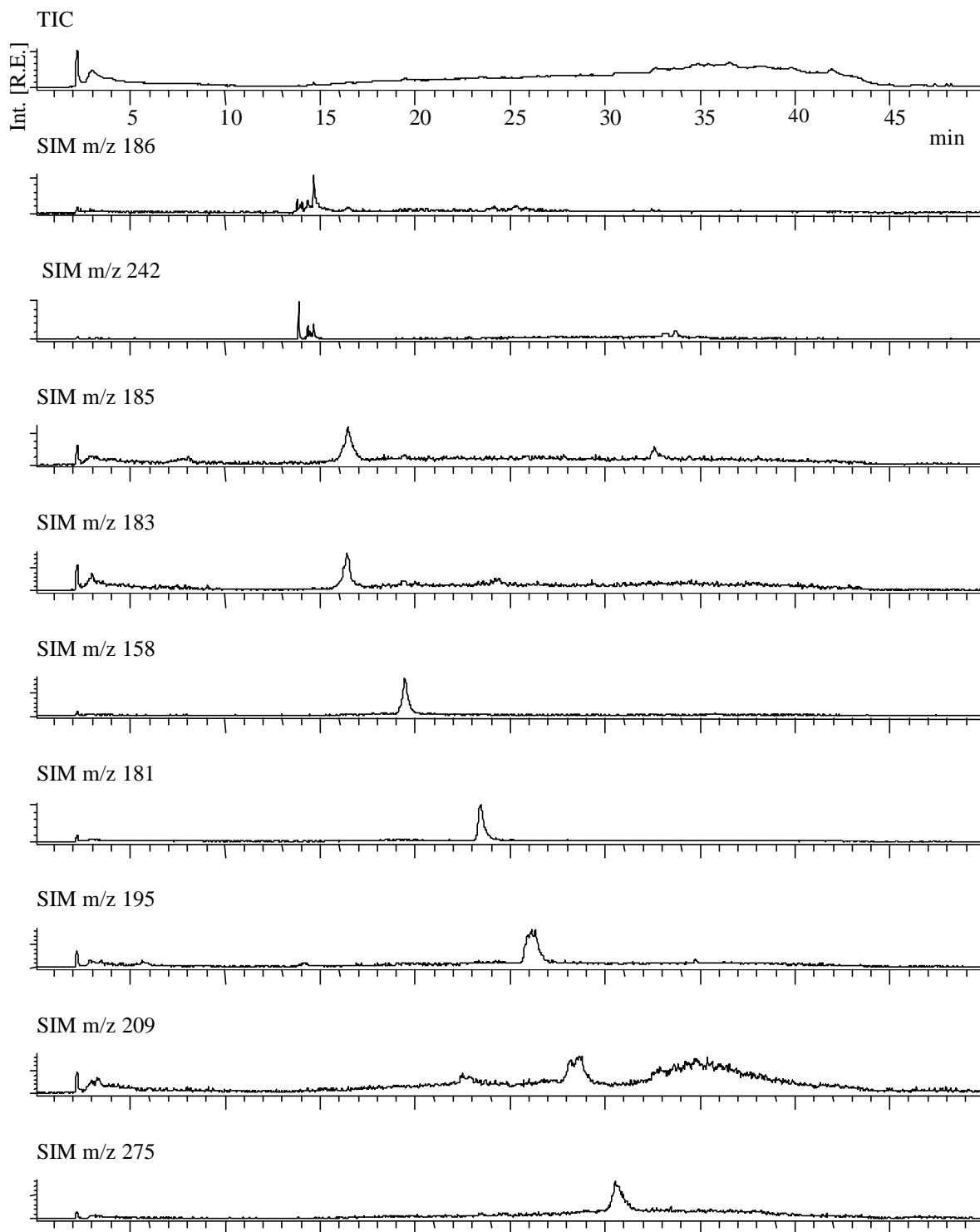


Abbildung 6-7: Ausgewählte SIM-Spuren der MeOH-Fraktion einer urbanen Aerosolprobe (APCI positiver Detektionsmodus, $FV = 120$ V).

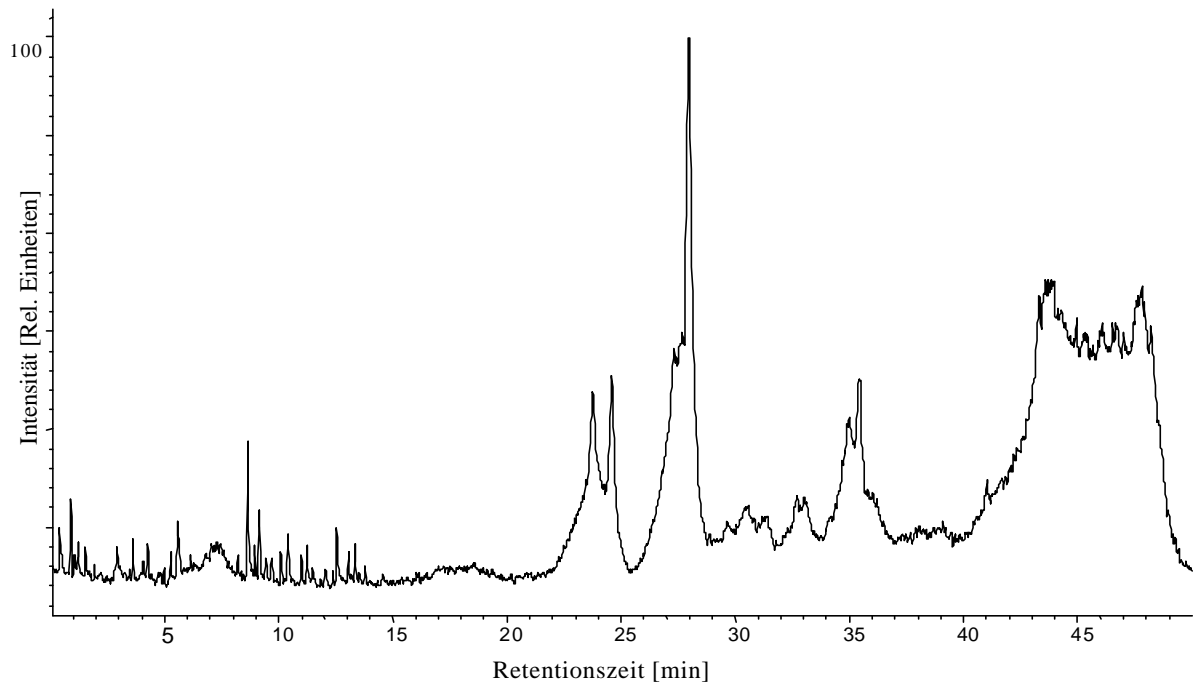


Abbildung 6-8: Total-Ionen-Chromatogramm der DCM-Fraktion einer ruralen Herbst-Aerosolprobe (APCI negativer Detektionsmodus, $FV = 90\text{ V}$).

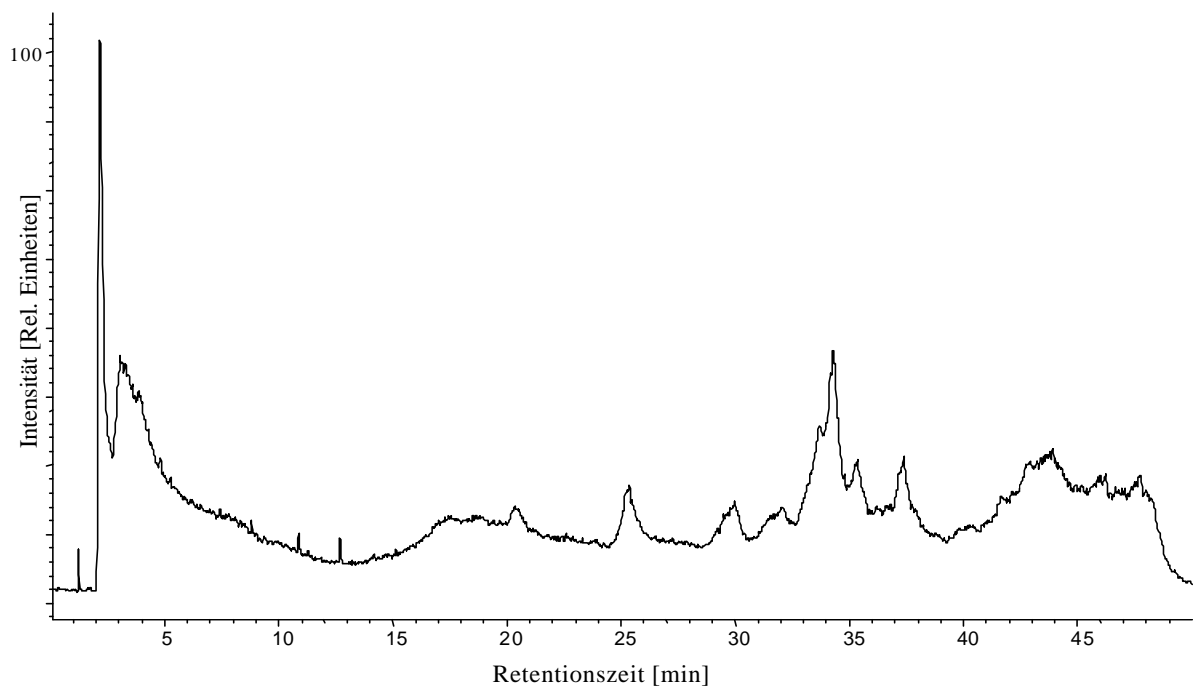


Abbildung 6-9: Total-Ionen-Chromatogramm der MeOH-Fraktion einer ruralen Herbst-Aerosolprobe (APCI negativer Detektionsmodus, $FV = 90\text{ V}$).

Tabelle 6-5: Detektierbare Substanzen (sortiert nach Retentionszeit) der DCM-Fraktion einer ruralen Herbst-Aerosolprobe mit MS-Spektren (m/z 100 - 560) im positiven Detektionsmodus.

Retentionszeit [min]	MS-Signale im positiven Detektionsmodus [m/z]
23.7	219/203
24.5	219/163/161/119
36.8	287/285/271/256
38.2	287/273/271/256
40.9	371/259/241
41.1	391/279/261
42.1	419/405/307/293/275/261
45.0	438/383/355/257
45.4	467/383/355/285/257
45.9	495/467/411/383/379/355/285
46.1	523/495/411/383/355/285
46.6	523/495/439/411/383/355/313/285
47.4	551/523/495/467/439/411/383/285/267/239/211
48.3	551/549/547/523/521/519/495/467/438/411/383

Tabelle 6-6: Detektierbare Substanzen (sortiert nach Retentionszeit) der MeOH-Fraktion einer ruralen Herbst-Aerosolprobe mit MS-Spektren (m/z 100 - 560) im positiven Detektionsmodus.

Retentionszeit [min]	MS-Signale im positiven Detektionsmodus [m/z]
23.5	219
30.6	289/271
41.2	411/401/338
41.6	435/411/385/383/338/313/312
44.1	495/397/383/369/285
44.7	551/549/548/547/523/509/495/467/439/397/383/337/313/311/285
45.2	549/537/523/495/467/411/395/379/351/339/311/285/284/257/256
45.9	495/467/379/339/313/285

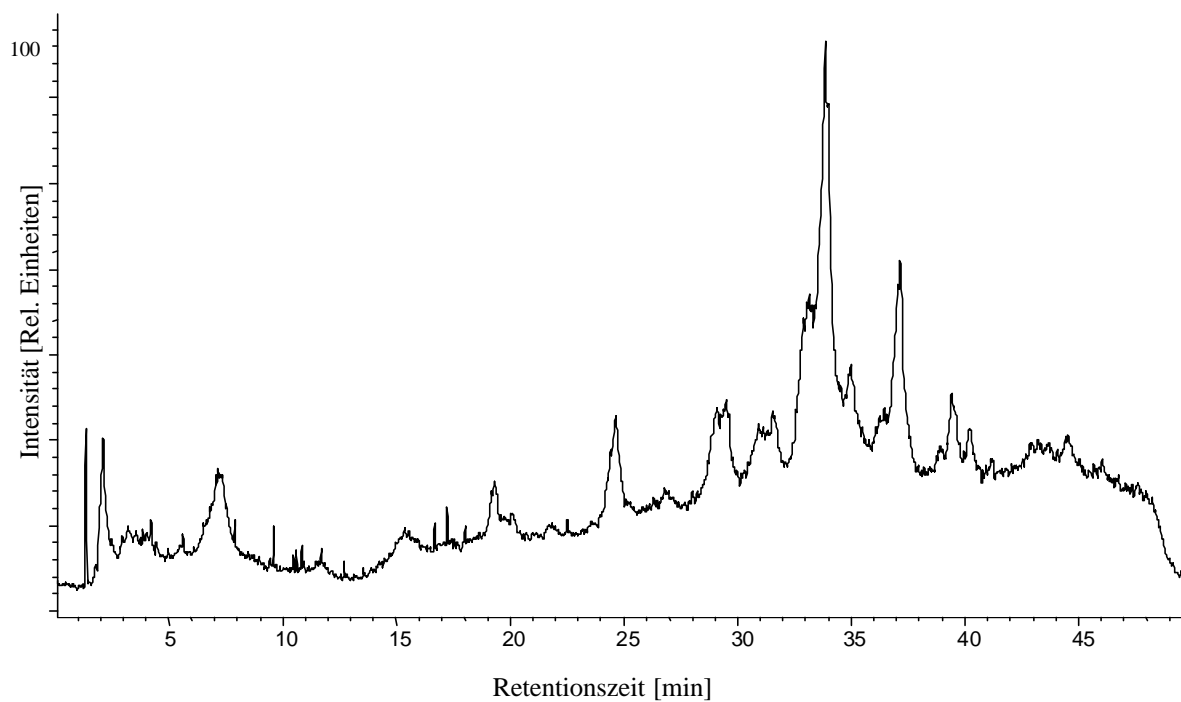


Abbildung 6-10: Total-Ionen-Chromatogramm der MeOH-Fraktion eines PAH-belasteten Grundwassers (APCI negativer Detektionsmodus, $FV = 120\text{ V}$).

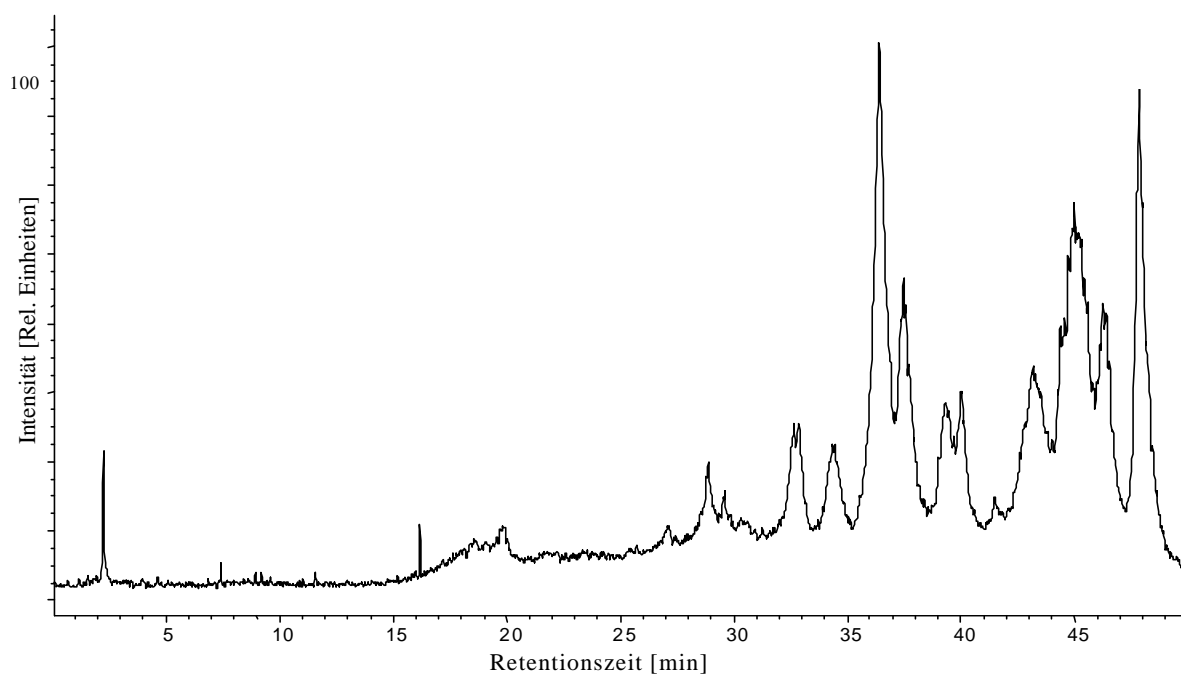


Abbildung 6-11: Total-Ionen-Chromatogramm des Urinextraktes eines Nichtrauchers (APCI negativer Detektionsmodus, $FV = 120\text{ V}$).

Tabelle 6-7: Detektierbare Substanzen (sortiert nach Retentionszeit) des Urinextrakts eines Nichtraucher mit MS-Spektren (m/z 100 - 450) im positiven und negativen Detektionsmodus.

Retentionszeit [min]	MS-Signale im positiven Detektionsmodus [m/z]	MS-Signale im negativen Detektionsmodus [m/z]
25.5	288/221/203	n.d.
27.5	277/233/221	275/231
28.2	n.d.	233/231
29.4	273/255	n.d.
30.5	433/415/399	n.d.
31.6	n.d.	291
32.0	433/415/327/285	n.d.
34.0	315/255	n.d.
34.4	n.d.	253/241
34.7	257/255	n.d.
35.0	363/359/321/315/277/271/257/256/ 255/195/177/165/151/133/121/89	n.d.
35.5	359/321/315/277/271/233/221/209/ 177/165/133/121/89	n.d.
36.5	282	281
44.0	n.d.	359/345/331
44.6	n.d.	359/345/331

Tabelle 6-8: Detektierbare Substanzen (sortiert nach Retentionszeit) des Urinextrakts eines Rauchers mit MS-Spektren (m/z 100 - 450) im positiven und negativen Detektionsmodus.

Retentionszeit [min]	MS-Signale im positiven Detektionsmodus [m/z]	MS-Signale im negativen Detektionsmodus [m/z]
27.4	277/233/217	275/231
28.2	n.d.	233
31.8	n.d.	291/227
32.3	331/299	n.d.
33.9	315/277/271/255/233/165/133/ 121/89	n.d.
34.0	n.d.	253/241
34.5	383/359/321/315/277/257/256/2 55/233/209/177/165/133/121/89	n.d.
35.0	363/359/315/277/271/257/233/ 209/ 195/177/165/133/121/89	n.d.
35.8	359/321/315/277/271/256/195/ 177/ 165/133/121/89	n.d.
36.9	282	281/269/255
44.6	n.d.	359/345/331
45.1	n.d.	359/345/331

6.2 Geräte und Chemikalien

Aerosolherzeugung und -messung

Aerosol-Neutralisator (Kryptonquelle)	Eigenbau
Coulomat 702 DR/C	Ströhlein, Kaarst
Differential Mobility Particle Sizer Modell 3932	TSI, Aachen
Modell TSI 3077	TSI, Aachen
Bad-Thermostat D8-L	Haake, Karlsruhe
Durchflußregler VVS 0/22	Gossen, Erlangen
Elektrostatischer Klassifizierer Modell 3071	TSI, Aachen
Kerzenkolben mit Glaswicklung	Eigenbau
Kondensationskernzähler Modell 3025	TSI, Aachen
Kondensationskühler	Eigenbau
Membranpumpen N 035 AN 18	KNF Neuberger, Freiburg
Nadelventile	Eigenbau
Rotameter zur Durchflußmessung	Rota Yokogawa, Ratingen
Ringspaltnischer	Eigenbau
Rußgenerator GFG 1000	Palas, Karlsruhe

Ozonerzeugung und Konzentrationsmessung

Analamp Power Supply	Monrovia, (USA)
Hg-Lampe (185 nm) L 937-02	Hamamatsu, Herrsching
Ozon-Analysator Modell O ₃ 41M	Ansyco GmbH, Karlsruhe
Polierte Aluminiumzelle	Eigenbau
UV-transparentes Suprasil [®] -Rohr	Schott, Mainz

Stickstoffbefeuchter und Feuchtemessung

Datenlogger ALMEMO 2290-8	Ahlborn, Holzkirchen
Temperatur- und Feuchtefühler FH A646	Ahlborn, Holzkirchen
Umwälzbad-Thermostat Modell D8	Haake Meßtechnik, Karlsruhe
Waschflasche mit Fritte	Schott, Mainz

Reaktionsgefäßausstattung

0.93 m ³ - Aerosolreaktor	Schott, Mainz
Armaturen und Verschraubungen Swagelok	BEST, Neufahrn
Drucksensor	Ahlborn, Holzkirchen
Edelstahlrohre	BEST, Neufahrn
Labornetzgerät TNG 30	Conrad Electronic, München
Magnetventile 3/2 0700	Herion, Stuttgart
Profilschlauch	Roth, Karlsruhe
PTFE-Verschlußstopfen	Eigenbau
Umwälzthermostat D8-L	Haake, Karlsruhe
Umwälzthermostat F3-CH	Haake, Karlsruhe
V4A-Blindflansche DIN 2527, DN6	Purkhold, München

Ventilator Multifan 9612 AP	Ahlborn, Holzkirchen
Strömungsrohr	Eigenbau
Glasrohre (Länge 25 cm, 60 cm und 90 cm, Innen-Ø je 8 mm)	Eigenbau
Glasrichter auf magnetisch verschiebbaren Teflonschlitten	Eigenbau
<i>Sonstige Utensilien</i>	
Antistatischer Schlauch R-3603, 6 mm	Tygon, Ohio, (USA)
Diffusionstrockner	Eigenbau
Filterhalter	Eigenbau
HEPA-Absolutfilter	Gelman, Ann Arbor, (USA)
High-Volume-Sampler	
Membranpumpe VDE 0530	Neuberger, Freiburg
Mikrowaage M5	Mettler, Gießen
Muffelofen MR 170 E	Heraeus, Heidelberg
Rotameter	Rota Yokogawa, Ratingen
Teflonschlauch bei Ozon	Roth, Karlsruhe
Ultraschallbad Sonorex Modell RK 510S	Bandelin, Berlin
<i>Weitere Glasgeräte</i>	
Chromacol Clear Screw Vial 12 x 32 mm, 1,1 ml, mit Schraubkappen, mit Septen	Supelco, Bellefonte, (USA)
Pasteurpipetten 145 mm	Brand, Wertheim
Pasteurpipetten 150 mm	Volac, Essex, (England)
Pipetten 10 µl / 25 µl / 100 µl	Brand, Wertheim
Probenfläschchen, 4 ml, braun, mit Schraubkappen ohne Loch	Roth, Karlsruhe
Probenfläschchen, 10 ml, braun, mit Schraubkappen ohne Loch	Roth, Karlsruhe
<i>Filtermaterial</i>	
Glasfaserfilter GF/C, Ø 3,7 cm	Whatman, Springfield Mill, (UK)
Rundfilter MN 85/90 BF Ø 4,7cm	Macherey-Nagel, Düren
Rundfilter MN 85/90 BF Ø 10,0cm	Macherey-Nagel, Düren

HPLC-Systeme*LC-Fluoreszenz*

Auto-Injektor SIL-6B	Shimadzu, Kyoto, (Japan)
Fluoreszenz-Detektor RF-551	Shimadzu, Kyoto, (Japan)
2 Flüssigchromatographie-Pumpen LC6A	Shimadzu, Kyoto, (Japan)
Säulenofen CTO-10A	Shimadzu, Kyoto, (Japan)
Steuereinheit SCL-6B	Shimadzu, Kyoto, (Japan)
CLASS-VP Chromatography Data System 4.3	Shimadzu, Kyoto, (Japan)

LC-UV/VIS

Auto-Injektor SIL-6B	Shimadzu, Kyoto, (Japan)
2 Flüssigchromatographie-Pumpen LC6A	Shimadzu, Kyoto, (Japan)
Photodiode Array UV-VIS-Detektor SPD-M6A	Shimadzu, Kyoto, (Japan)
Säulenofen CTO-10A	Shimadzu, Kyoto, (Japan)
Software Class M10A	Shimadzu, Kyoto, (Japan)
Steuereinheit SCL-6B	Shimadzu, Kyoto, (Japan)

LC-Quadrupol-MS

APCI Interface HP G1947A	Hewlett-Packard, Waldbronn
Autosampler HP G1313A	Hewlett-Packard, Waldbronn
Diodenarray UV-Vis-Detektor HP G1315A	Hewlett-Packard, Waldbronn
Entgasungseinheit HP G1322 A	Hewlett-Packard, Waldbronn
Massenselektiver Detektor HP G1946A	Hewlett-Packard, Waldbronn
Probenschleife	Rheodyne, (USA)
Quarternäre Pumpe HP G1311A	Hewlett-Packard, Waldbronn
Säulenthermostat HP G1316 A	Hewlett-Packard, Waldbronn

FIA-MS-MS

LC-Q-Deca	Finnigan, Engelsbach
-----------	----------------------

HPLC-Säulen

HPLC-Trennsäule (125 x 4.6 mm) Envirop PP	Phenomenex, Hösbach
HPLC-Trennsäule (250 x 4 mm) Hypersil Phenyl 2; 5µm	Thermoquest,
HPLC-Trennsäule (250 x 4 mm) Nucleosil 120 - 7 C6H5	CS, Langerwehe
HPLC-Trennsäule (250 x 4 mm) Nucleosil 100 - 5 C6H5	Macherey-Nagel, Düren
HPLC-Trennsäule (250 x 4 mm) Prontosil 60 - 5 C6H5	Bischoff, Leonberg
HPLC-Trennsäule (250 x 4 mm) Prontosil 120 - 3 C6H5	Bischoff, Leonberg

Chemikalien

Alle Hersteller der oxidierten Referenzsubstanzen sind in Tabelle 4-3 beschrieben.

Weitere verwendete Chemikalien bzw. Gase waren:

Acetonitril, LiChrosolv	Merck, Darmstadt
Aktivkohle (Srubber), 4-8 mm Korngröße	Sigma-Aldrich, Deisenhofen
Argon 4.6	Messer Griesheim GmbH, Krefeld
Benzol	Institut für PAH-Forschung Greifenberg
1-Butanol, p.a.	Merck, Darmstadt
Dichlormethan, LiChrosolv	Merck, Darmstadt
EPA-PAH	Institut für PAH-Forschung Greifenberg
Helium 5.0	Messer Griesheim GmbH, Krefeld
Helium 5.6	Messer Griesheim GmbH, Krefeld
n-Heptan, p.a.	Merck, Darmstadt
n-Hexan, SupraSolv	Merck, Darmstadt
Kieselgel 40, p.A.	J.T. Baker, Deventer, (NL)
Methanol, LiChrosolv	Merck, Darmstadt
Methyl-Pyren	Institut für PAH-Forschung Greifenberg
Sauerstoff 3.5	Messer Griesheim GmbH, Krefeld
Seesand, p.A.	Merck, Darmstadt
Stickstoff 3.5	Messer Griesheim GmbH, Krefeld
Toluol, LiChrosolv	Merck, Darmstadt
Triphenylen	Ehrenstorfer, Augsburg
Wasser Milli Q, UV-behandelt, DOC < 1 ppbv	Millipore, Eschborn

7 Literatur

- (1) Götze, H.-J.; Schneider, J.; Herzog, H.-G., Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diesel Soot by High-Performance Liquid Chromatography. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1991**, *340*, 27-30.
- (2) Yu, M.-L.; Hites, R. A., Identification of Organic Compounds on Diesel Engine Soot. *Analytical Chemistry* **1981**, *53*, 951-954.
- (3) Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*; Academic Press: San Diego, **2000**.
- (4) Dachs, J.; Eisenreich, S. J., Adsorption onto Aerosol Soot Carbon Dominates Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science & Technology* **2000**, *34*, 3690-3697.
- (5) Jaffrezo, J.-L.; Masclet, P.; Clain, M. P.; Wortham, H.; Beyne, S.; Cachier, H., Transfer Function of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Atmosphere to the Polar Ice-I. Determination of Atmospheric Concentrations at DYE 3, Greenland. *Atmospheric Environment* **1993**, *27A*, 2781-2785.
- (6) Zander, M., *Polycyclische Aromaten: Kohlenwasserstoffe und Fullerene*; B.G. Teubner: Stuttgart, **1995**.
- (7) Lee, M. L.; Novotny, M.; Bartle, K. D., Gas Chromatography/Mass Spectrometric and Nuclear Magnetic Resonance Determination of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Airborne Particulates. *Analytical Chemistry* **1976**, *48*, 1566-1572.
- (8) Lee, M. L.; Novotny, M.; Bartle, K. D., Gas Chromatography/Mass Spectrometric and Nuclear Magnetic Resonance Spectrometric Studies of Carcinogenic Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Tobacco and Marijuana Smoke Condensates. *Analytical Chemistry* **1976**, *48*, 405-416.
- (9) EPA ; U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring and Support Laboratory: Cincinnati, USA, **1982**.
- (10) Smith, D. J. T., Concentrations, Trends and Profiles of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the UK Atmosphere. *Fresenius Environmental Bulletin* **1999**, *8*, 557-566.
- (11) Sandell, E.; Kiviranta, A.; Tuominen, J.; Aarnio, P., Concentration Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air in Finland. *Fresenius Environmental Bulletin* **1999**, *8*, 567-575.
- (12) Gans, O.; Remesch, T.; Lesemann, C.; Scharf, S., Collection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with a Glass Fibre Filter-Polyurethane Foam System in Vienna to Establish PAH Profiles for 1999. *Fresenius Environmental Bulletin* **1999**, *8*, 576-585.

- (13) Cecinato, A., Atmospheric PAH in Italy: Experience and Concentration Levels. *Fresenius Environmental Bulletin* **1999**, 8, 586-594.
- (14) Bombof, M. T.; Mendez, J.; Grimals, J.; Prada, D.; Cerda, V., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air: A View of Some Obtained Results in Spain in the Last Years. *Fresenius Environmental Bulletin* **1999**, 8, 595-601.
- (15) Beck, E.-M., Ambient Air Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Germany. *Fresenius Environmental Bulletin* **1999**, 8, 602-608.
- (16) Siskos, P. A.; Sitaras, I. E.; Vyras, L. G., The Situation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Greece Atmosphere. *Fresenius Environmental Bulletin* **1999**, 8, 609-618.
- (17) Tatry, V.; Dujardin, R.; Person, A., Some Experiences of Atmospheric PAH Monitoring in France. *Fresenius Environmental Bulletin* **1999**, 8, 619-628.
- (18) Wauters, E.; Lenelle, I., PAH Measurements in Belgium: Experience and Concentration Levels. *Fresenius Environmental Bulletin* **1999**, 8, 629-637.
- (19) Panther, B. C.; Hooper, M. A.; Tapper, N. J., A Comparison of Air Particulate Matter and Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Some Tropical and Temperate Urban Environments. *Atmospheric Environment* **1999**, 33, 4087-4099.
- (20) Homann, K. H., Fullerenes and Soot Formation - New Pathways to Large Particles in Flames. *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, 37, 2435-2451.
- (21) Laflamme, R. E.; Hites, R. A., *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1978**, 42, 289-303.
- (22) Blumer, M.; Youngblood, W. W., *Science* **1975**, 18, 53-55.
- (23) Wilke, M., pers. Mitteilung, **2000**.
- (24) Means, J. C.; Wood, S. G.; Hasset, J. J.; Banwart, W. L., Sorption of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Sediments and Soils. *Environmental Science & Technology* **1980**, 14, 1524-1528.
- (25) Mücke, W.; Steinmetzer, H.-C.; Stumpp, J.; Baumeister, W.; Boneberg, R.; Vierle, O., PAK-Immisionskonzentrationen - Ergebnisse mehrjähriger Messungen polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Bayern. *UWSF-Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie* **1991**, 3, 176-179.
- (26) Fellenberg, G., *Chemie der Umweltbelastung*; B.G. Teubner: Stuttgart, **1992**.
- (27) Nam, K.; Chung, N.; Alexander, M., Relationship between Organic Matter Content of Soil and the Sequestration of Phenanthrene. *Environmental Science and Technology* **1998**, 32, 3785-3788.
- (28) Vo-Dinh, T., *Chemical Analysis of Polycyclic Aromatic Compounds*; John Wiley & Sons: New York, **1989**.
- (29) Wolf, D. A.; et al., The Fate of the Oil Spilled from the Exxon Valdez. *Environmental Science & Technology* **1994**, 28, 561-568.

- (30) Boehm, P. D.; Mankiewicz, P. J.; Hartung, R.; Neff, J. M.; Page, D. S.; Gilfillan, E. S.; O'Reilly, J. E.; Parker, K. R., Characterization of Mussel Beds with Residual Oil and the Risk to Foraging Wildlife 4 Years after the Exxon Valdez Oil Spill. *Environmental Toxicology and Chemistry* **1996**, *15*, 1289-1303.
- (31) Djomo, J. E.; Garrigues, P.; Narbonne, J. F., Uptake and Depuration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Sediment by the Zebrafish (*Brachydanio Rerio*). *Environmental Toxicology and Chemistry* **1996**, *15*, 1177-1181.
- (32) Means, J. C., Compound-Specific Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Analysis of Alkylated and Parent Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Waters, Sediments, and Aquatic Organisms. *Means: Journals of AOAC International* **1998**, *81*, 657-672.
- (33) Cook, J. W.; Hewett, C. L.; Hieger, I., The Isolation of a Cancer-producing Hydrocarbon from Coal Tar. Parts I, II, and III. *Journal of the American Chemical Society* **1933**, 395-405.
- (34) Kershaw, J. R., The Chemical Composition of a Coal-Tar Pitch. *Polycyclic Aromatic Compounds* **1993**, *3*, 185-197.
- (35) Niessner, R. In *Environmental Analysis. Techniques, Applications and Quality Assurance*; Barcelo, D., Ed.; Elsevier: Amsterdam, Netherlands, **1993**, pp 635.
- (36) Cauwenberghe, K. V.; Vaeck, L. V.; Pitts, J. N. Jr.,; *Physical and chemical transformations of organic pollutants during aerosol sampling*, Versino, B. and Ott, H. (Eds.): Antwerp bzw. Riverside (California), **1980**.
- (37) Lindskog, A., Transformation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons during Sampling. *Environmental Health Perspectives* **1983**, *47*, 81-84.
- (38) Schulze, J.; Hartung, A.; Kieß, H.; Lies, K.-H., Oxy-Derivate der PAK im Dieslabgas und Artefakt-Bildung während der Probenahme. *Reinhaltung der Luft* **1987**, *47*, 135-139.
- (39) Valerio, F.; Pala, M.; Borgogni, C., Studies of the Photochemical Degradation Kinetics of BaP on Different Substrates: Formation of Oxygenated Compounds. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry* **1990**, *38*, 343-349.
- (40) Peters, J.; Seifert, B., Losses of Benzo[a]pyrene under the Conditions of High-Volume Sampling. *Atmospheric Environment* **1980**, *14*, 117-119.
- (41) Tan, Y. L.; Tu, K.-W., Ultra-High-Volume Sampling of Airborne Particle Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Polycyclic Aromatic Compounds* **1994**, *5*, 185-192.
- (42) Mitchell, W. J.; Bruffey, C. L., Effect of Sampling Temperature, Filter Material, and Sample Treatment on Combustion Source Emission Test Results. *Environmental Science & Technology* **1984**, *18*, 803-808.
- (43) Risby, T. H.; Lestz, S. S., Is the Direct Mutagenic Activity of Diesel Particulate Matter a Sampling Artifact? *Environmental Science and Technology* **1983**, *17*, 621-624.

- (44) D'Silva, A. P.; Laughlin, S.K.; Weeks, S. J.; Buttermore, W. H., Destruction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Ultrasound. *Polycyclic Aromatic Compounds* **1990**, *1*, 125-135.
- (45) Letzel, T.; Niessner, R., *First Workshop on Artefacts*, Austria, Weißenkirchen, **1999**.
- (46) Lindsay, S., *Einführung in die HPLC*; Vieweg & Sohn: Braunschweig, Wiesbaden, **1996**.
- (47) Pierce, R. C.; Katz, M., Dependency of Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Content on Size Distribution of Atmospheric Aerosols. *Environmental Science & Technology* **1975**, *9*, 347-353.
- (48) Sawicki, E.; Stanley, T. W.; Elbert, W. C.; Pfaff, J. D., Application of Thin Layer Chromatography to the Analysis of Atmospheric Pollutants and Determination of Benzo[a]pyrene. *Analytical Chemistry* **1964**, *36*, 497-502.
- (49) Katz, M.; Sakuma, T.; Ho, A., Chromatographic and Spectral Analysis of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons-Quantitative Distribution in Air of Ontario Cities. *Environmental Science & Technology* **1978**, *12*, 909-915.
- (50) Burchfield, H. P.; Wheeler, R. J.; Bernos, J. B., Fluorescence Detector for Analysis of Polynuclear Arenes by Gas Chromatography. *Analytical Chemistry* **1971**, *43*, 1976-1981.
- (51) Freed, D. J.; Faulkner, L. R., Characterization of Gas Chromatographic Effluents via Scanning Fluorescence Spectrometry. *Analytical Chemistry* **1972**, *44*, 1194-1198.
- (52) Cautreels, W.; Cauwenberghe, K. V., Determination of Organic Compounds in Airborne Particulate Matter by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Atmospheric Environmental* **1976**, *10*, 447-457.
- (53) Sawicki, E., Analysis of Airborne Particulate Hydrocarbons. *Nat. Cancer Inst. Monogr.* **1962**, *9*, 201-225.
- (54) Lao, R. C.; Thomas, R. S.; Oja, H.; Dubois, L., Application of a Gas Chromatograph-Mass Spectrometer- Data Processor Combination to the Analysis of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Content of Airborne Pollutants. *Analytical Chemistry* **1973**, *45*, 908-915.
- (55) Isidorov, V. A.; Zenkevich, I. G.; Ioffe, B. V., Methods and Results of Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Determination of Volatile Organic Substances in an Urban Atmosphere. *Atmospheric Environment* **1983**, *17*, 1347-1353.
- (56) Baumard, P.; Budzinski, H.; Garrigues, P., Analytical Procedure for the Analysis of PAHs in Biological Tissues by Gas Chromatography Coupled to Mass Spectrometry: Application to Mussels. *Fresenius' Journal for Analytical Chemistry* **1997**, *359*, 502-509.

- (57) Fox, M. A.; Staley, S. W., Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particulate Matter by High Pressure Liquid Chromatography Coupled with Fluorescence Techniques. *Analytical Chemistry* **1976**, *48*, 992-998.
- (58) Kayali, M. N.; Rubio-Barosso, S.; Polo-Diez, L. M., Rapid PAH Determination in Urban Particulate Air Samples by HPLC with Fluorometric Detection and Programmed Excitation and Emission Wavelength Pairs. *Journal of Chromatographic Science* **1995**, *33*, 181-185.
- (59) May, W. E.; Wise, S. A., Liquid Chromatographic Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air Particulate Extracts. *Analytical Chemistry* **1984**, *56*, 225-232.
- (60) Bartle, D., *Gas Chromatography: A Practical Approach.*; Oxford University Press: New York, **1993**.
- (61) Bussemas, H. H., Fluoreszenz-Detektion in der HPLC: Anwendungsbeispiele und Marktübersicht. *LABO* **1992**, 7-8, 7-19.
- (62) Giger, W.; Blumer, M., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment: Isolation and Characterisation by Chromatography, Visible, Ultraviolet, and Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **1974**, *46*, 1663-1671.
- (63) Blümer, G.-P.; Zander, M., Gruppenspezifische Detektion von polyzyklischen Verbindungen in der HPLC durch selektive Fluoreszenzlöschung. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie* **1979**, *296*, 409-410.
- (64) Lankmayr, E. P.; Müller, K., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment. HPLC Using Chemically Modified Columns. *Journal of Chromatography* **1979**, *170*, 139-146.
- (65) Müller, J., Messung schwebstaubgebundener polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie. *VDI-Berichte* **1980**, *358*, 133-134.
- (66) Thermoquest, *Katalog* **2000**.
- (67) Merck, *Katalog* **1999**.
- (68) Macherey-Nagel, *Katalog* **1999**.
- (69) Quilliam, M. A.; Gergeley, R. J.; Tashiro, C.; Marr, J. C. *Determination of Polycyclic Aromatic Compounds in Environmental Samples by Combined HPLC/MS, HPLC/UV-VIS and GC/MS*; J. Wiley and Sons: London, **1986**.
- (70) Niessner, R.; Robers, W.; Krupp, A., Detection of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Laser-Induced Time-Resolved Fluorescence. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1991**, *341*, 207-213.
- (71) Hofstraat, J. W.; Gooijer, C.; Velthorst, N. H. In *Molecular Luminescence Spectroscopy; Methods and Applications: Part 2*; Ed. Schulman, S.G.; John Wiley & Sons: New York.

- (72) Gordon, R. J.; Trivedi, N. J.; Singh, B. P., Characterization of Aerosol Organics by Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Environmental Science & Technology* **1988**, *22*, 672-677.
- (73) Li, K.; Chen, R.; Zhao, B.; Liu, M.; Karu, A. E.; Roberts, V. A.; Li, Q. X., Monoclonal Antibody-Based ELISAs for Part-per-Billion Determination on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Effects of Haptens and Formats on Sensitivity and Specificity. *Analytical Chemistry* **1999**, *71*, 302-309.
- (74) Thomas, S. D.; Li, Q. X., Immunoaffinity Chromatography for Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Corals. *Environmental Science & Technology* **2000**, *34*, 2649-2654.
- (75) Valerio, F.; Lazzarotto, A., Photochemical Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Real and Laboratory Conditions. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **1985**, *23*, 135-151.
- (76) Korfmacher, W. A.; Natusch, D. F. S.; Taylor, D. R.; Mamantov, G.; Wehry, E. L., Oxidative Transformations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Coal Fly Ash. *Science* **1980**, *207*, 763-765.
- (77) Fox, M. A.; Olive, S., Photooxidation of Anthracene on Atmospheric Particulate Matter. *Science* **1979**, *205*, 582-583.
- (78) Daisey, J. M.; Lewandowski, C. G.; Zorz, M., A Photoreactor for Investigations of the Degradation of Particle-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons under Simulated Atmospheric Conditions. *Environmental Science & Technology* **1982**, *16*, 857-861.
- (79) Korfmacher, W. A.; Wehry, E. L.; Mamantov, G.; Natusch, D. F. S., Resistance to Photochemical Decomposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Vapor-Adsorbed on Coal Fly Ash. *Environmental Science & Technology* **1980**, *14*, 1094-1099.
- (80) Thomas, J. F.; Mukai, M.; Tebbens, B. D., Fate of Airborne Benzo[a]pyrene. *Environmental Science and Technology* **1968**, *2*, 33-39.
- (81) Dlugi, R.; Güsten, H., The Catalytic and Photocatalytic Activity of Coal Fly Ashes. *Atmospheric Environment* **1983**, *17*, 1765-1771.
- (82) Behymer, T. D.; Hites, R. A., Photolysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Simulated Atmospheric Particulates. *Environmental Science & Technology* **1985**, *19*, 1004-1006.
- (83) Grossman-Parrondo, B., Reactiviteit van polycyclische aromatische Koolwaterstoffen met Ozon onder gesimuleerde atmosferische Omstandigheerde, Dissertation; Universität Antwerpen, Wilrijk, **1976**.
- (84) v. Sonntag, C.; Schuchmann, H.-P., The Elucidation of Peroxyl Radical Reactions in Aqueous Solution with the Help of Radiation-Chemical Methods. *Angewandte Chemie International Edition English* **1991**, *30*, 1229-1253.

- (85) Jans, U.; Hoigne, J., Activated Carbon and Carbon Black Catalyzed Transformation of Aqueous Ozone into OH-Radicals. *Ozone Science & Engineering* **1998**, *20*, 67-90.
- (86) Jans, U.; Hoigne, J., Atmospheric Water: Transformation of Ozone into OH-Radicals by Sensitized Photoreactions or Black Carbon. *Atmospheric Environment* **2000**, *34*, 1069-1085.
- (87) Hough, A. M.; Reeves, C., Photochemical Oxidant Formation and the Effects of Vehicle Exhaust Emission Controls in the U.K. the Results from 20 Different Chemical Mechanisms. *Atmospheric Environment* **1988**, *22*, 1121-1135.
- (88) Moriske, H.-J.; Rüden, H., Photochemische Umsetzung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH) bei der UV-Wasserdesinfektion: Chemische und biologische Untersuchungen. *Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs Schriftenreihe/Wasser* **1990**, *108*, 101-116.
- (89) Atkinson, R.; Aschmann, S. M., OH Radical Production from the Gas-Phase Reactions of O₃ with a Series of Alkenes under Atmospheric Conditions. *Environmental Science & Technology* **1993**, *27*, 1357-1363.
- (90) Davenport, J. E.; Singh, H. B., Systematic Development of Reactive Tracer Technology to Determine Hydroxyl Radical Concentrations in the Troposphere. *Atmospheric Environment* **1987**, *21*, 1969-1981.
- (91) Canosa-Mas, C. E.; Wayne, R. P., Determination of the Absolute Concentration of O Atoms and OH Radicals in Laboratory Studies. *International Journal of Chemical Kinetics* **1990**, *22*, 829-841.
- (92) Nelson, L.; Rattigan, O.; Neavyn, R.; Sidebottom, H.; J. Treacy; Nielsen, O. J., Absolute and Relative Rate Constants for the Reactions of Hydroxyl Radicals and Chlorine Atoms with a Series of Aliphatic Alcohols and Ethers at 298 K. *International Journal of Chemical Kinetics* **1990**, *22*, 1111-1126.
- (93) Valavanidis, A.; Salika, A.; Theodoropoulou, A., Generation of Hydroxyl Radicals by Urban Suspended Particulate Air Matter. The Role of Iron Ions. *Atmospheric Environment* **2000**, *34*, 2379-2386.
- (94) Sehested, K.; Corfitzen, H.; Holcman, J.; Fischer, C. H.; Hart, E. J., The Primary Reaction in the Decomposition of Ozone in Acidic Aqueous Solutions. *Environmental Science and Technology* **1991**, *25*, 1589-1596.
- (95) Lane, D. A., In *Organic Chemistry of the Atmosphere*, 155-198.
- (96) Bjorseth, A.; Olufsen, B. S., In *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*; Bjorseth, A., Ed.; Marcel Dekker: New York & Basel, **1983**, 507-524.
- (97) Pitts Jr., J. N., Formation and Fate of Gaseous and Particulate Mutagens and Carcinogens in Real and Simulated Atmospheres. *Environmental Health Perspectives* **1983**, *47*, 115-140.

- (98) Cauwenberghe, K. V. In *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*; A.Bjorseth, T. R., Ed.; Dekker: New York, **1985**; *10*, 351-384.
- (99) Grosjean, D.; Fung, K.; Harrison, J., Interactions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Atmospheric Pollutants. *Environmental Science and Technology* **1983**, *17*, 673-679.
- (100) Kamens, R.; Guo, J.; Guo, Z.; MsDow, S. R., Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Degradation by Heterogeneous Reactions with N₂O₅ on Atmospheric Particles. *Atmospheric Environment* **1990**, *24A*, 1161-1173.
- (101) Wayne, R. P.; Barnes, I.; Biggs, P.; Burrows, J. P.; Canosa-Mas, C. E.; Hjorth, J.; LeBras, G.; Moortgat, G. K.; Perner, D.; Poulet, G.; Restelli, G.; Sidebottom, H., The Nitrate Radical: Physics, Chemistry and the Atmosphere. *Atmospheric Environment* **1991**, *25A*, 1-206.
- (102) Wiberg, N.; Hollemann, A. F., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter & Co.: Berlin, **1985**.
- (103) Bailey, P. S., *Ozonation in Organic Chemistry. Volume I Olefinic Compounds.*; Academic Press: New York, **1978**.
- (104) Laue, T.; Plagens, A., *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*; B.G. Teubner: Stuttgart, **1998**.
- (105) Carey, F. A.; Sundberg, R. J., *Organische Chemie*; Verlag Chemie: Weinheim, 1995.
- (106) Murray, R. W.; Kong, W., Activation of PAH by Ozone Derived Oxidants: Results at Ambient Conditions. *Polycyclic Aromatic Compounds* **1994**, *5*, 139-147.
- (107) Murray, R. W.; Pillay, M. K.; Snelson, M. J. In *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Measurements, Means, and Metabolism*; Cooke, M., Loening, J. K., Merritt, G., Eds.; Battelle Press: Columbus, Ohio, **1991**, 615-628.
- (108) Murray, R. W.; Singh, M., Activation of PAH by Ozone Derived Oxidants: Results Using Fly Ash as Particulate [1]. *Polycyclic Aromatic Compounds* **1997**, *12*, 51-60.
- (109) Calogirou, A.; Larsen, B. R.; Kotzias, D., Gas-Phase Terpene Oxidation Products: A Review. *Atmospheric Environment* **1999**, *33*, 1423-1439.
- (110) Tuazon, E. C.; Aschmann, S. M.; Arey, J.; Atkinson, R., Products of the Gas-Phase Reactions of O₃ with a Series of Methyl-Substituted Ethenes. *Environmental Science & Technology* **1997**, *31*, 3004-3009.
- (111) Tong, H. Y.; Sweetman, J. A.; Karasek, F. W., Quantitative Analysis of Polycyclic Aromatic Compounds in Diesel Exhaust Particulate Extracts by Combined Chromatographic Techniques. *Journal of Chromatography* **1984**, *312*, 183-202.
- (112) Valerio, F.; Bottino, P.; Ugolini, D.; Cimerle, M. R.; Tozzi, G. A.; Frigerio, A., Chemical and Photochemical Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere. *The Science of the Total Environment* **1984**, *40*, 169-188.

- (113) Choudhury, D. R., Characterisation of Polycyclic Ketones and Quinones in Diesel Emission Particulates by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology* **1982**, 1982, 102-106.
- (114) Bell, J. H.; Ireland, S.; Spears, A. W., Identification of Aromatic Ketones in Cigarette Smoke Condensate. *Analytical Chemistry* **1969**, 41, 310-313.
- (115) König, J.; Balfanz, E.; Funcke, W.; Romanowski, T.; Determination of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Airborne Particulate Matter by Capillary Gas Chromatography and Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **1983**, 55, 599-603.
- (116) Kamens, R. M.; Karam, H.; Guo, J.; Perry, J. M.; Stockburger, L., The Behavior of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Atmospheric Soot Particles. *Environmental Science & Technology* **1989**, 23, 801-806.
- (117) Yao, J.-J.; Huang, Z.-H.; Masten, S. J., The Ozonation of Benz[a]anthracene: Pathway and Product Identification. *Water Research* **1998**, 32, 3235-3244.
- (118) Yao, J.-J.; Huang, Z.-H.; Masten, S. J., The Ozonation of Pyrene: Pathway and Product Identification. *Water Research* **1998**, 32, 3001-3012.
- (119) Yu, J.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H., Identification of Products Containing -COOH, -OH, and -CO in Atmospheric Oxidation of Hydrocarbons. *Environmental Science & Technology* **1998**, 32, 2357-2370.
- (120) Galceran, M. T.; Moyano, E., Determination of Hydroxy Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry. Comparison of Atmospheric Pressure Chemical Ionization and Electrospray. *Journal of Chromatography A* **1996**, 731, 75-84.
- (121) Andreoli, R.; Manini, P.; Bergamaschi, E.; Mutti, A.; Franchini, I.; Niessen, W. M. A., Determination of Naphthalene Metabolites in Human Urine by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry with Electrospray Ionization. *Journal of Chromatography A* **1999**, 847, 9-17.
- (122) Koeber, R.; Bayona, J. M.; Niessner, R., Analysis of Ozonolysis Products of Benzo[a]pyrene with Capillary Gas Chromatography/Mass Spectrometry and Liquid Chromatography/Mass Spectrometry. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry* **1997**, 66, 313-325.
- (123) Koeber, R.; Niessner, R.; Bayona, J. M., Comparison of Liquid Chromatography Mass Spectrometry Interfaces for the Analysis of Polar Metabolites of Benzo[a]pyrene. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1997**, 359, 267-275.
- (124) Kamens, R.; Bell, D.; Dietrich, A.; Perry, J.; Goodman, R.; Claxton, L.; Tejada, S., Mutagenic Transformations of Dilute Wood Smoke Systems in the Presence of Ozone and Nitrogen Dioxide. Analysis of Selected High-Pressure Liquid Chromatography

- Fractions from Wood Smoke Particle Extracts. *Environmental Science & Technology* **1985**, *19*, 63-69.
- (125) Gold, A., Carbon Black Adsorbates: Separation and Identification of a Carcinogen and Some Oxygenated Polyaromatics. *Analytical Chemistry* **1975**, *47*, 1469-1471.
- (126) Bayona, J. M.; Casellas, M.; Fernandez, P.; Solanas, A. M.; Albaiges, J., Sources and Seasonal Variability of Mutagenic Agents in the Barcelona City Aerosol. *Chemosphere* **1994**, *29*, 441-450.
- (127) Alsberg, T. et al., Chemical and Biological Characterization of Organic Material from Gasoline Exhaust Particles. *Environmental Science and Technology* **1985**, *19*, 43-50.
- (128) Ligocki, M. P.; Pankow, J. F., Measurements of the Gas/Particle Distributions of Atmospheric Organic Compounds. *Environmental Science & Technology* **1989**, *23*, 75-83.
- (129) Allen, J. O.; Dookeran, N. M.; Taghizadeh, K.; Lafleur, A. L.; Smith, K. A.; Sarofim, A. F., Measurement of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with a Size-segregated Urban Aerosol. *Environmental Science & Technology* **1997**, *31*, 2064-2070.
- (130) Fraser, M. P.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.; Rasmussen, R. A., Air Quality Model Evaluation Data for Organics. 5. C₆-C₂₂ Nonpolar and Semipolar Aromatic Compounds. *Environmental Science & Technology* **1998**, *32*, 1760-1770.
- (131) Eberius, M.; Berns, A.; Schuphan, I., Ozonation of Pyrene and Benzo[a]pyrene in Silica and Soil - 14C-Mass Balances and Chemical Analysis of Oxidation Products as a First Step to Ecotoxicological Evaluation. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1997**, *359*, 274-279.
- (132) Driscoll, S. K.; McElroy, A. E., Bioaccumulation and Metabolism of Benzo[a]pyrene in Three Species of Polychaete Worms. *Environmental Toxicology and Chemistry* **1996**, *15*, 1401-1410.
- (133) McElroy, A. E.; Farrington, J. W.; Teal, J. M., Influence of Mode of Exposure and the Presence of a Tubicolous Polychaete on the Fate of Benzo[a]anthracene in the Benthos. *Environmental Science and Technology* **1990**, *24*, 1648-1654.
- (134) Bumpus, J. A., Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Phanerochaete Chrysosporium. *Applied Environmental Microbiology* **1989**, *55*, 154-158.
- (135) Bumpus, J. A.; Tien, M.; Wright, D.; Aust, S. D., Oxidation of Persistent Environmental Pollutants by a White Rot Fungus. *Science* **1985**, *228*, 1434-1436.
- (136) Barr, D. P.; Aust, S. D., Mechanisms White Rot Fungi Use to Degrade Pollutants. *Environmental Science & Technology* **1994**, *28*, 78A-87A.
- (137) Bollag, J.-M.; Loll, M. J., Incorporation of Xenobiotics into Soil Humus. *Experientia* **1983**, *39*, 1221-1231.

- (138) Grosser, R. J.; Warshawsky, D.; Vestal, J. R., Indigenous and Enhanced Mineralization of Pyrene, Benzo[a]pyrene and Carbazole in Soils. *Applied Environmental Microbiology* **1991**, *57*, 3462-3469.
- (139) Kanaly, R.; Bartha, R.; Fogel, S.; Findlay, M.; Biodegradation of [¹⁴C]Benzo[a]pyrene Added in Crude Oil to Uncontaminated Soil. *Applied and Environmental Microbiology* **1997**, *63*, 4511-4515.
- (140) Meyer, S.; Cartellieri, S.; Steinhart, H., Simultaneous Determination of PAHs, Hetero-PAHs (N, S, O), and their Degradation Products in Creosote-Contaminated Soils. Method Development, Validation, and Application to Hazardous Waste Sites. *Analytical Chemistry* **1999**, *71*, 4023-4029.
- (141) Rockne, K. J.; Strand, S. E., Biodegradation of Bicyclic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Anaerobic Enrichments. *Environmental Science and Technology* **1998**, *32*, 3962-3967.
- (142) Schneider, J.; Grosser, R.; Jayasimhulu, K.; Xue, W.; Warshawsky, D., Degradation of Pyrene, Benz[a]anthracene, and Benzo[a]pyrene by Mycobacterium sp. Strain RJGII-135, Isolated from a Former Coal Gasification Site. *Applied and Environmental Microbiology* **1996**, *62*, 13-19.
- (143) Later, D. W.; Lee, M. L.; Bartle, K. D.; Kong, R. C.; Vassilaros, D. L., Chemical Class Separation and Characterization of Organic Compounds in Synthetic Fuels. *Analytical Chemistry* **1981**, *53*, 1612-1620.
- (144) Beyer, H.; Walter, W., *Lehrbuch der Organischen Chemie*; S. Hirzel Verlag: Stuttgart, **1991**.
- (145) Ford, C. W.; Hartley, R. D., Identification of Phenols, Phenolic Acid Dimers, and Monosaccharides by Gas-Liquid Chromatography on a Capillary Column. *Journal of Chromatography* **1988**, *436*, 484-489.
- (146) Cappiello, A.; Famigliini, G.; Mangani, F.; Careri, M.; Lombardi, P.; Mucchino, C., Liquid Chromatographic - Mass Spectrometric Determination of Phenolic Compounds Using a Capillary-Scale Particle Beam Interface. *Journal of Chromatography A* **1999**, *855*, 515-527.
- (147) Shaver, C. L.; Cass, G. R.; Druzik, J. R., Ozone and the Deterioration of Works of Art. *Environmental Science & Technology* **1983**, *17*, 748-752.
- (148) Grosjean, D.; Whitmore, P. M.; Moor, C. P. D.; Cass, G. R., Fading of Alizarin and Related Artists' Pigments by Atmospheric Ozone: Reaction Products and Mechanisms. *Environmental Science & Technology* **1987**, *21*, 635-643.
- (149) Piperopoulos, G.; Lotz, R.; Wixforth, A.; Schmierer, T.; Zeller, K.-P., Determination of Naphthodianthrones in Plant Extracts from *Hypericum Perforatum* L. by Liquid Chromatography-Electrospray Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography B* **1997**, *695*, 309-316.

- (150) Brolis, M.; Gabetta, B.; Fuzzati, N.; Pace, R.; Panzeri, F.; Peterlongo, F., Identification by High-Performance Liquid Chromatography-Diode Array Detection-Mass Spectrometry and Quantification by High-Performance Liquid Chromatography-UV Absorbance Detection of Active Constituents of *Hypericum Perforatum*. *Journal of Chromatography A* **1998**, *825*, 9-16.
- (151) Hansen, S. H.; Jensen, A. G.; Cornett, C.; Bjornsdottir, I.; Taylor, S.; Wright, B.; Wilson, I. D., High-Performance Liquid Chromatography On-Line Coupled to High Field NMR and Mass Spectrometry for Structure Elucidation of Constituents of *Hypericum Perforatum* L.. *Analytical Chemistry* **1999**, *71*, 5235-5241.
- (152) Ryan, D.; Robards, K.; Prenzler, P.; Jardine, D.; Herlt, T.; Antolovich, M., Liquid Chromatography with Electrospray Ionisation Mass Spectrometric Detection of Phenolic Compounds from *Olea Europaea*. *Journal of Chromatography A* **1999**, *855*, 529-537.
- (153) Jungbluth, G.; Ternes, W., HPLC Separation of Flavonols, Flavones and Oxidized Flavonols with UV-, DAD-, Electrochemical and ESI-Ion Trap MS Detection. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **2000**, *367*, 661-666.
- (154) Werner, W.; Juetten, P.; Roemer, E.; Haas, W.; Heinisch, L.; Graefe, U., Naphthacenchinone, von Bodenbakterien produzierte Leitstrukturen. *Nachrichten aus der Chemie* **2000**, *48*, 608-613.
- (155) Ganzera, M.; Sturm, S.; Stuppner, H., HPLC-MS and MECC Analysis of Coumarins. *Chromatographia* **1997**, *46*, 197-203.
- (156) Filho, E. R.; Xie, W.; Mirocha, C. J.; Hogge, L. R., Fragmentation of Some Zearalenones by Fast-atom Bombardment Mass Spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1997**, *11*, 1515-1520.
- (157) Rosenberg, E.; Krska, R.; Wissiack, R.; Kmetov, V.; Josephs, R.; Razzazi, E.; Grasserbauer, M., High-performance Liquid Chromatography-atmospheric-pressure Chemical Ionisation Mass Spectrometry as a New Tool for the Determination of the Mycotoxin Zearalenone in Food and Feed. *Journal of Chromatography A* **1998**, *819*, 277-288.
- (158) Eppert, G. J., *Flüssigchromatographie*; Vieweg & Sohn: Braunschweig, Wiesbaden, **1997**.
- (159) Novak, J., *Advances in Chromatography*,; M. Dekker: New York, **1978**.
- (160) Letzel, T., Identifizierung von Abbauprodukten der Reaktion Benzo[a]pyren mit Ozon mittels HPLC und GC/MS, *Diplomarbeit*; LMU München, **1998**.
- (161) Letzel, T.; Rosenberg, E.; Wissiack, R.; Grasserbauer, M.; Niessner, R., Separation and Identification of Polar Degradation Products of Benzo[a]pyrene with Ozone by Atmospheric Pressure Chemical Ionization-Mass Spectrometry after Optimized Column Chromatographic Clean-Up. *Journal of Chromatography A* **1999**, *855*, 501-514.

- (162) Unger, K. K., *Handbuch der HPLC Teil I*; GIT Verlag GmbH: Darmstadt, **1989**.
- (163) Schomburg, G., *Gaschromatography: Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik*; VCH: Weinheim, **1987**.
- (164) Horning, E. C.; Carroll, D. I.; Dzidic, I.; Haegele, K. D.; Horning, M. G.; Stillwell, R. N., Liquid Chromatography-Mass Spectrometer-Computer Analytical Systems. Continuous Flow System Based on Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography* **1974**, *99*, 13-21.
- (165) Scott, R. P. W.; Scott, C. G.; Munroe, M.; Hess, J., Interface for On-line Liquid Chromatography-Mass Spectrometry Analysis. *Journal of Chromatography* **1974**, *99*, 395-405.
- (166) Arpino, P. J., Combined Liquid Chromatography Mass Spectrometry. Part II. Techniques and Mechanisms of Thermospray. *Mass Spectrometric Reviews* **1990**, *9*, 631-669.
- (167) Niessen, W. M. A., A Review of Direct Liquid Introduction Interfacing for LC/MS. Part I: Instrumental Aspects. *Chromatographia* **1986**, *21*, 277-287.
- (168) Blakley, C. R.; Vestal, M. L., Thermospray Interface for Liquid Chromatography / Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **1983**, *55*, 750-754.
- (169) Arpino, P. J., Thermospray Interface for Liquid Chromatography Mass Spectrometry. *Mass Spectrometric Reviews* **1990**, *9*.
- (170) Slobodnik, J.; VanBaar, B. L. M.; Brinkmann, U. A. T., Column Liquid Chromatography-Mass Spectrometry: Selected Techniques in Environmental Applications for Polar Pesticides and Related Compounds. *Journal of Chromatography A* **1995**, *703*, 81-121.
- (171) Willoughby, R. C.; Browner, R. F., Monodisperse Aerosol Generation Interface for Combining Liquid Chromatography with Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **1984**, *56*, 2625-2631.
- (172) Apffel, J. A.; Perry, M. L., Quantitation and Linearity for Particle-Beam Liquid Chromatography Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography* **1991**, *554*, 103-118.
- (173) Gaskell, S. J., Electrospray: Principles and Practice. *Journal of Mass Spectrometry* **1997**, *32*, 677-688.
- (174) Bruins, A. P., Mechanistic Aspects of Electrospray Ionization. *Journal of Chromatography A* **1998**, *794*, 345-357.
- (175) Voyksner, R. D., Atmospheric Pressure Ionization LC/MS. *Environmental Science & Technology* **1994**, *28*, 118A-127A.
- (176) Thomson, B. A., Atmospheric Pressure Ionization and Liquid Chromatography / Mass Spectrometry - Together at Last. *Journal of American Society of Mass Spectrometry* **1998**, *9*, 187-193.

- (177) Niessen, W. M. A., Advances in Instrumentation in Liquid Chromatography-Mass Spectrometry and related Liquid-Introduction Techniques. *Journal of Chromatography A* **1998**, 794, 407-435.
- (178) Arpino, P., Coupling Techniques in LC/MS and SFC/MS. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1990**, 337, 667-685.
- (179) Niessen, W. M. A., State-of-the-Art in Liquid Chromatography - Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A* **1999**, 856, 179-197.
- (180) Koeber, R., Analytik von Benzo[a]pyren-Abbauprodukten unter simulierten und realen atmosphärischen Bedingungen, *Dissertation*; Technische Universität, München, 1998.
- (181) Henion, J.; Brewer, E.; Rule, G., Sample Preparation for LC/MS/MS. *Analytical Chemistry News & Features* **1998**, October 1, 650A-656A.
- (182) Yang, Y.; Griffiths, W. J.; Sjövall, J.; Gustafsson, J.-A.; Rafter, J., Liquid Chromatography-Mass Spectrometry with Collision-Induced Dissociation of Conjugated Metabolites of Benzo[a]pyrene. *Journal of American Society for Mass Spectrometry* **1997**, 8, 50-61.
- (183) deHoeven, R. A. M. V.; Hofte, A. J. P.; Frenay, M.; Irth, H.; Tjaden, U. R.; Greef, J. V. D.; Rudolphi, A.; Boos, K.-S.; Varga, G. M.; Edholm, L. E., Liquid Chromatography-Mass Spectrometry with On-Line Solid-Phase Extraction by a Restricted-Access C₁₈ Precolumn for Direct Plasma and Urine Injection. *Journal of Chromatography A* **1997**, 762, 193-200.
- (184) Apruzzese, W. A.; Vouros, P., Analysis of DNA Adducts by Capillary Methods Coupled to Mass Spectrometry: A Perspective. *Journal of Chromatography A* **1998**, 794, 97-108.
- (185) Brockman, A. H.; Orlando, R.; Tarleton, R. L., A New Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometric Approach for the Identification of Class I Major Histocompatibility Complex Associated Peptides that Eliminates the Need for Bioassays. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1999**, 13, 1024-1030.
- (186) Joos, P. E.; Ryckeghem, M. V., Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry of Some Anabolic Steroids. *Analytical Chemistry* **1999**, 71, 4701-4710.
- (187) Guan, F.; Ishii, A.; Seno, H.; Watanabe-Suzuki, K.; Kumazawa, T.; Suzuki, O., Identification and Quantification of Cardiac Glycosides in Blood and Urine Samples by HPLC/MS/MS. *Analytical Chemistry* **1999**, 71, 4034-4043.
- (188) Jemal, M.; Ouyang, Z.; Chen, B.-C.; Teitz, D., Quantitation of the Acid and Lactone Forms of Atorvastatin and its Biotransformation Products in Human Serum by High-Performance Liquid Chromatography with Electrospray Tandem Mass Spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1999**, 13, 1003-1015.
- (189) Bullen, W. W.; Miller, R. A.; Hayes, R. N., Development and Validation of a High-Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry Assay for

- Atorvastatin, Ortho-Hydroxy Atorvastatin, and Para-Hydroxy Atorvastatin in Human, Dog, and Rat Plasma. *Journal of American Society for Mass Spectrometry* **1999**, *10*, 55-66.
- (190) Bryant, M. S.; Korfmacher, W. A.; Wang, S.; Nardo, C.; Nomeir, A. A.; Lin, C.-C., Pharmacokinetic Screening for the Selection of New Drug Discovery Candidates is Greatly Enhanced Through the Use of Liquid Chromatography-Atmospheric Pressure Ionization Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A* **1997**, *777*, 61-66.
- (191) Yu, X.; Cui, D.; Davis, M. R., Identification of In Vitro Metabolites of Indinavir by "Intelligent Automated LC-MS/MS" (INTAMS) Utilizing Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry. *Journal of American Society for Mass Spectrometry* **1999**, *10*, 175-183.
- (192) Lagerwerf, F. M.; VanDongen, W. D.; Steenvoorden, R. J. J. M.; Honing, M.; Jonkman, J. H. G., Exploring the Boundaries of Bioanalytical Quantitative LC-MS-MS. *Trends in Analytical Chemistry* **2000**, *19*, 418-427.
- (193) Wang, X.; Plomley, J. B.; Newman, R. A.; Cisneros, A., LC/MS/MS Analyses of an Oleander Extract for Cancer Treatment. *Analytical Chemistry* **2000**, *72*, 3547-3552.
- (194) Schröder, H. F., Analysis of Polar Organic Pollutants in the Elbe River by Flow Injection Analysis and High-Performance Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A* **1997**, *777*, 127-139.
- (195) Hogenboom, A. C.; Niessen, W. M. A.; Brinkman, U. A. T., On-Line Solid-Phase Extraction-Short-Column Liquid Chromatography Combined with Various Tandem Mass Spectrometric Scanning Strategies for the Rapid Study of Transformation of Pesticides in Surface Water. *Journal of Chromatography A* **1999**, *841*, 33-44.
- (196) Hogenboom, A. C.; Speksnijder, P.; Vreeken, R. J.; Niessen, W. M. A.; Brinkman, U. A. T., Rapid Target Analysis of Microcontaminants in Water by On-Line Single-Short-Column Liquid Chromatography Combined with Atmospheric Pressure Chemical Ionization Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A* **1997**, *777*, 81-90.
- (197) Koeber, R.; Bayona, J. M.; Niessner, R., Determination of Benzo[a]pyrene Diones in Air Particulate Matter with Liquid Chromatography Mass Spectrometry. *Environmental Science and Technology* **1999**, *33*, 1552-1558.
- (198) Jauregui, O.; Moyano, E.; Galceran, M. T., Liquid Chromatography-Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry for the Determination of Chloro- and Nitrophenolic Compounds in Tap Water and Sea Water. *Journal of Chromatography A* **1997**, *787*, 79-89.
- (199) Jauregui, O.; Moyano, E.; Galceran, M. T., Liquid Chromatography-Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry for Chlorinated Phenolic Compounds

- Application to the Analysis of Polluted Soils. *Journal of Chromatography A* **1998**, 823, 241-248.
- (200) Mottram, H. R.; Woodbury, S. E.; Evershed, R. P., Identification of Triacylglycerol Positional Isomers Present in Vegetable Oils by High Performance Liquid Chromatography/ Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1997**, 11, 1240-1252.
- (201) Ma, Y.-C.; Kim, H.-Y., Determination of Steroids by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry. *Journal of American Society for Mass Spectrometry* **1997**, 8, 1010-1020.
- (202) Nielsen, S. E.; Freese, R.; Cornett, C.; Dragsted, L. O., Identification and Quantification of Flavonoids in Human Urine Samples by Column-Switching Liquid Chromatography Coupled to Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **2000**, 72, 1503-1509.
- (203) Rentel, C.; Strohschein, S.; Albert, K.; Bayer, E., Silver-Plated Vitamins: A Method of Detecting Tocopherols and Carotenoids in LC/ESI-MS Coupling. *Analytical Chemistry* **1998**, 70, 4394-4400.
- (204) Chiron, S.; Rodriguez, A.; Fernandez-Alba, A., Application of Gas and Liquid Chromatography-Mass Spectrometry to the Evaluation of Pirimiphos Methyl Degradation Products in Industrial Water under Ozone Treatment. *Journal of Chromatography A* **1998**, 823, 97-107.
- (205) Zeeb, D.J.; Nelson, B.C.; Albert, K.; Dalluge, J.J., Separation and Identification of Twelve Catechins in Tea Using Liquid Chromatography / Atmospheric Pressure Chemical Ionization – Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **2000**, 72, 5020-5027.
- (206) a) Ausio, X.; Grimalt, J.O.; Ozalla, D.; Herrero, C., On-Line LC – MS Analysis of Urinary Porphyrins. *Analytical Chemistry* **2000**, 72, 4874-4878.
- b) Billian, P.; Hock, W.; Doetzer, R.; Stan, H.-J., Dreher, W., Isolation of n-Decyl- α (1-6) Isomaltoside from a Technical APG Mixture and Its Identification by the Parallel Use of LC–MS and NMR Spectroscopy. *Analytical Chemistry* **2000**, 72, 4973-4979.
- c) Wang, Y.; et al., A Liquid Chromatography – Mass Spectrometry Method for the Quantification of Bioavailability and Bioconversion of β -Carotene to Retinol in Humans. *Analytical Chemistry* **2000**, 72, 4999-5004.
- d) Olsen, M.A.; Cummings, P.G.; Kennedy-Gabb, S.; Wagner, B.M.; Nicol, G.R.; Munson, B., The Use of Deuterium Oxide as a Mobile Phase for Structural Elucidation by HPLC / UV / ESI / MS. *Analytical Chemistry* **2000**, 72, 5070-5079.
- (207) Cook, J. W.; Kennaway, E. L., Chemical Compounds as Carcinogenic Agents. Second Supplementary Report. *American Journal of Cancer* **1940**, 39, 521-582.

- (208) Buu-Hoi, N. P., New Developments in Chemical Carcinogenesis by Polycyclic Hydrocarbons and Related Heterocycles: A Review. *Cancer Research* **1964**, *24*, 1511-1523.
- (209) Jacob, J.; Karcher, W.; Wagstaffe, P. J., Polycyclic Aromatic Compounds of Environmental and Occupational Importance: Their Occurrence, Toxicity and the Development of High Purity Certified Reference Materials, Part I. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie* **1984**, *317*, 101-.
- (210) Jacob, J.; Karcher, W.; Belliaro, J. J.; Wagstaffe, P. J., Polycyclic Aromatic Compounds of Environmental and Occupational Importance: Their Occurrence, Toxicity and the Development of High Purity Certified Reference Materials, Part II. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie* **1986**, *323*, 1-.
- (211) Macias, M. Y.; Herndon, W. C.; Agranat, I., Thermodynamic properties of the Arene Epoxides and the Relative Carcinogenicities of Benzo[a]pyrene and Benzo[e]pyrene. *Polycyclic Aromatic Compounds* **1993**, *3*, 199-207.
- (212) Dean, B. J., Genetic Toxicology of Benzene, Toluene, Xylenes and Phenols. *Mutation Research* **1978**, *47*, 75-97.
- (213) Borgen, A.; Darvey, H.; Castagnoli, N.; Crocker, T. T.; Rasmussen, R. E.; Wang, I. Y., Metabolic Conversion of Benzo[a]pyrene by Syrian Hamster Liver Microsomes and Binding of Metabolites to Deoxyribonucleic Acid. *Journal of Medicinal Chemistry* **1973**, *16*, 502-506.
- (214) Clark, I. A.; Allison, A. C., Metabolic Activation of Benzo[a]pyrene Proceeds by a Diol-Epoxy. *Nature* **1974**, *252*, 326-328.
- (215) Selkirk, J. K.; Croy, R. G.; Roller, P. P.; Gelboin, H. V., High-Pressure Liquid Chromatographic Analysis of Benzo(a)pyrene Metabolism and Covalent Binding and the Mechanism of Action of 7,8-Benzoflavone and 1,2-Epoxy-3,3,3-trichloropropane. *Cancer Research* **1974**, *34*, 3474-3480.
- (216) Ames, B. N.; McCann, J.; Yamasaki, E., Methods for Detecting Carcinogens and Mutagens with the Salmonella/Mammalian-Microsome Mutagenicity Test. *Mutation Research* **1975**, *31*, 347-364.
- (217) Pitts Jr., J. N.; Shaffer, S. D.; et. al., "Atmospheric" Epoxidation of Benzo[a]pyrene by Ozone: Formation of the Metabolite Benzo[a]pyrene-4,5-Oxide. *Science* **1980**, *210*, 1347-1349.
- (218) Brown, J. P.; Brown, R. J., Mutagenesis by 9,10-Anthraquinone Derivates and Related Compounds in Salmonella Typhimurium. *Mutation Research* **1976**, *40*, 203-224.
- (219) Marnett, L. J.; Reed, G. A., Peroxidatic Oxidation of Benzo[a]pyrene and Prostaglandin Biosynthesis. *Biochemistry* **1979**, *18*, 2923-2929.
- (220) Lopp, A.; Salmon, J. M.; Kirso, U.; Viallet, P., Effect of Phenolic Antioxidants, BHA and BHT, on the Kinetics of Metabolic Processes of Benzo[a]pyrene and its two

- Metabolites 3-Hydroxy- and 9-Hydroxy-Benzo[a]pyrene in Single Living RTG2 Cells. *Polycyclic Aromatic Compounds* **1994**, *4*, 49-60.
- (221) Tokiwa, H.; Kitamori, S.; Takahashi, K.; Ohnishi, Y., Mutagenic and Chemical Assay of Extracts of Airborne Particulates. *Mutation Research* **1980**, *77*, 99-108.
- (222) Rappaport, S. M.; Wang, Y. Y.; Wei, E. T.; Sawyer, R.; Watkins, B. E.; Rapoport, H., Isolation and identification of a Direct-Acting Mutagen in Diesel-Exhaust Particulates. *Environmental Science & Technology* **1980**, *14*, 1505-1509.
- (223) Maron, D. M.; Ames, B. N., Revised Methods for the Salmonella Mutagenicity Test. *Mutation Research* **1983**, *113*, 173-215.
- (224) Wang, J.-S.; Busby, J. W. F., Bacterial and Human Cell Mutagenicity and Mouse Lung Tumorigenicity of the Oxygenated Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Phenalenone. *Fundamental and Applied Toxicology* **1996**, *33*, 212-219.
- (225) Durant, J. L.; Busby, J. W. F.; Lafleur, A. L.; Penman, B. W.; Crespi, C. L., Human Cell Mutagenicity of Oxygenated, Nitrated and Unsubstituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Urban Aerosols. *Mutation Research* **1996**, *371*, 123-157.
- (226) Durant, J. L.; Lafleur, A. L.; Plummer, E. F.; Taghizadeh, K.; Jr., W. F. B.; Thilly, W. G., Human Lymphoblast Mutagens in Urban Airborne Particles. *Environmental Science & Technology* **1998**, *32*, 1894-1906.
- (227) Tjioe, S. W.; Hurtubise, R. J., Separation and Characterization of Tetrol Metabolites of Benzo[a]pyrene-DNA Adducts using HPLC and Solid-Matrix Room Temperature Luminescence. *Talanta* **1995**, *42*, 59-64.
- (228) Barry, J. P.; Norwood, C.; Vouros, P., Detection and Identification of Benzo[a]pyrene Diol Epoxide Adducts to DNA Utilizing Capillary Electrophoresis-Electrospray Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **1996**, *68*, 1432-1438.
- (229) Rompelberg, C. J. M.; Steenwinkel, M.-J. S. T.; VanAsten, J. G.; VanDelft, J. H. M.; Baan, R. A.; Verhagen, H., Effect of Eugenol on the Mutagenicity of Benzo[a]pyrene and the Formation of Benzo[a]pyrene-DNA Adducts in the λ -lacZ-transgenic Mouse. *Mutation Research* **1996**, *369*, 87-96.
- (230) Casale, G. P.; Rogan, E. G.; Stack, D.; Devanesan, P.; Cavalieri, E. L., Production of a High-affinity Monoclonal Antibody Specific for 7-(Benzo[a]pyren-6-yl)guanine and its Application in a Competitive Enzyme-linked Immunosorbent Assay. **1996**, *9*, 1037-1043.
- (231) Binkova, B.; et al., Genotoxicity of Coke-oven and Urban Air Particulate Matter in vitro Acellular Assays Coupled with 32 P-Postlabeling and HPLC Analysis of DNA Adducts. *Mutation Research* **1998**, *414*, 77-94.

- (232) Topinka, J.; et al., DNA Adduct Formation in Mammalian Cell Cultures by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Nitro-PAH in Coke Oven Emission Extract. *Mutation Research* **1998**, *419*, 91-105.
- (233) Kim, P. M.; DeBoni, U.; Wells, P. G., Peroxidase-Dependent Bioactivation and Oxidation of DNA and Protein in Benzo[a]pyrene-initiated Micronucleus Formation. *Free Radical Biology & Medicine* **1997**, *23*, 579-596.
- (234) Ariese, F.; Kok, S. J.; Verkaik, M.; Hoornweg, G. P.; Gooijer, C.; Velthorst, N. H.; Hofstraat, J. W., Monitoring Benzo(a)pyrene Exposure Using Laser-Excited Shpol'skii Spectroscopy of Benzo(a)pyrene Metabolites. *SPIE* **1992**, *1716*, 212-222.
- (235) Knopp, D.; Schedl, M.; Achatz, S.; Kettrup, A.; Niessner, R., Immunochemical Test to Monitor Human Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Urine as Sample Source. *Analytica Chimica Acta* **1999**, *399*, 115-126.
- (236) Greenberg, A.; Ouyang, Z.; Kwei, G. Y.; Kauffman, F.C.; Faria, E., A Rapid Assay for Urinary Metabolites of Benzo[a]pyren (B[a]P). *Polycyclic Aromatic Compounds* **1994**, *5*, 259-268.
- (237) Grimmer, G.; Jacob, J.; Dettbarn, G.; Naujack, K.-W.; Heinrich, U., Urinary Metabolite Profile of PAH as a Potential Mirror of the Genetic Disposition for Cancer. **1995**, *47*, 421-427.
- (238) Bjorseth, A.; Becher, G., *PAH in Work Atmospheres: Occurrence and Determination*; CRC Press: Boca Raton, **1986**.
- (239) Rinno, U.; Lintelmann, J.; Kettrup, A., A Coupled-Column HPLC Method for Routine Analysis of Various Chrysene and Benzo[a]pyrene Metabolites in Urine. *Polycyclic Aromatic Compounds* **1996**, *11*, 357-364.
- (240) Jacob, J., The Significance of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Environmental Carcinogens. *Pure & Applied Chemistry* **1996**, *68*, 301-308.
- (241) Madill, R. E. A.; Brownlee, B. G.; Josephy, P. D.; Bunce, N. J., Comparison of the Ames Salmonella Assay and Mutatox Genotoxicity Assay for Assessing the Mutagenicity of Polycyclic Aromatic Compounds in Porewater from Athabasca Oil Sands Mixture Fine Tailings. *Environmental Science and Technology* **1999**, *33*, 2510-2516.
- (242) Longfellow, D. G.; Seifried, H. E., *Handbook of Analytical and Spectral Data for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Volume I*; Midwest Research Institute: Kansas City, **1993**.
- (243) Neumüller, O.A., *Römpp's Chemie-Lexikon*; Franckh'sche Verlagshandlung Keller & Co., Stuttgart, **1979**.
- (244) Mackay, D.; Shiu, W. Y., Aqueous Solubility of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. *Journal of Chemical and Engineering Data* **1977**, *22*, 399-402.

- (245) Kotzick, R.; Panne, U.; Niessner, R., Changes in Condensation Properties of Ultrafine Carbon Particles Subjected to Oxidation by Ozone. *Journal of Aerosol Science* **1997**, *28*, 725-735.
- (246) Heintzenberg, J., Die Rolle des Aerosols im Klimasystem. *Chemie in unserer Zeit* **1999**, *33*, 158-163.
- (247) Novakov, T.; Corrigan, C. E., Cloud Condensation Nucleus Activity of the Organic Component of Biomass Smoke Particles. *Geophysical Research Letters* **1996**, *23*, 2141-2144.
- (248) Cruz, C. N.; Pandis, S. N., A Study of the Ability of Pure Secondary Organic Aerosols to Act as Cloud Condensation Nuclei. *Atmospheric Environment* **1997**, *31*, 2205-2214.
- (249) Penner, J. E.; Chuang, C. C.; Grant, K., Climate Forcing by Carbonaceous and Sulfate Aerosols. *Climate Dynamics* **1998**, *14*, 839-851.
- (250) Kirkevåg, A.; Iversen, T.; Dahlback, A., On Radiative Effects of Black Carbon and Sulphate Aerosols. *Atmospheric Environment* **1999**, *33*, 2621-2635.
- (251) Ackerman, A. S.; Toon, O. B.; Stevens, D. E.; Heymsfield, A. J.; Ramanathan, V.; Welton, E. J., Reduction of Tropical Cloudiness by Soot. *Science* **2000**, *288*, 1042-1047.
- (252) Kotzick, R.; Niessner, R., The Effects of Aging Processes on Critical Supersaturation Ratios of Ultrafine Carbon Aerosols. *Atmospheric Environment* **1999**, *33*, 2669-2677.
- (253) Weingartner, E.; Baltensperger, U.; Burtscher, H., Growth and Structural Change of Combustion Aerosols at High Relative Humidity. *Environmental Science & Technology* **1995**, *29*, 2982-2986.
- (254) Warnatz, J.; Maas, U.; Dibble, R. W. *Combustion*; Springer: Berlin, **1999**.
- (255) Kamm, S.; Möhler, O.; Naumann, K. H.; Saathoff, H.; Schurath, U., The Heterogeneous Reaction of Ozone with Soot Aerosol. *Atmospheric Environment*. **1999**, *33*, 4651-4661.
- (256) Fendel, W.; Matter, D.; Burtscher, H.; Schmidt-Ott, A., Interaction between Carbon or Iron Aerosol Particles and Ozone. *Atmospheric Environment* **1995**, *29*, 967-973.
- (257) Disselkamp, R. S.; Carpenter, M. A.; Cowin, J. P.; Berkowitz, C. M.; Chapman, E. G.; Zaveri, R. A.; Laulainen, N. S., Ozone Loss in Soot Aerosols. *Journal of Geophysical Research* **2000**, *105*, 9767-9771.
- (258) Cooke, W. F.; Wilson, J. J. N., A Global Black Carbon Aerosol Model. *Journal of Geophysical Research* **1996**, *101*, 19395-19409.
- (259) Reisinger, A. R., Observations of HNO₂ in the Polluted Winter Atmosphere: Possible Heterogeneous Production on Aerosols. *Atmospheric Environment* **2000**, *34*, 3865-3874.

- (260) Ammann, M.; Kalberer, M.; Jost, D. T.; Tobler, L.; Rossler, E.; Piguet, D.; Gäggeler, H. W.; Baltensperger, U., Heterogeneous Production of Nitrous Acid on Soot in Polluted Air Masses. *Nature* **1998**, *395*, 157-160.
- (261) Ammann, M.; Arens, F.; Gutzwiller, L.; Rössler, E.; Gäggeler, H. W., The Reaction of NO₂ with Solid Anthracenetriol and Naphtelenediol, *Proceedings EC/Eurotrac-2 Joint Workshop*; **1999**, 236-239.
- (262) Pitts Jr., J. N.; Cauwenberghe, K. A. V.; Grosjean, D.; J.P.Schmid; Fitz, D. R.; Belser, W. L.; Knudson, G. B.; Hynds, P. M., Atmospheric Reactions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Facile Formation of Mutagenic Nitro Derivates. *Science* **1978**, *202*, 515-518.
- (263) Vaeck, L. V.; Cauwenberghe, K. V., Conversion of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Diesel Particulate Matter Upon Exposure to ppm Levels of Ozone. *Atmospheric Environment* **1984**, *18*, 323-328.
- (264) Alebic-Juretic, A.; Cvitas, T.; Klasinc, L., Heterogeneous Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Degradation with Ozone on Silica Gel Carrier. *Environmental Science and Technology* **1990**, *24*, 62-66.
- (265) Wu, C.-H.; Salmeen, I.; Niki, H., Fluorescence Spectroscopic Study of Reactions between Gaseous Ozone and Surface-Adsorbed Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science & Technology* **1984**, *18*, 603-607.
- (266) Cope, V. W.; Kalkwarf, D. R., Photooxidation of Selected Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Pyrenequinones Coated on Glass Surfaces. *Environmental Science & Technology* **1987**, *21*, 643-648.
- (267) Pierce, R. C.; Katz, M., Chromatographic Isolation and Spectral Analysis of Polycyclic Quinones Application to Air Pollution Analysis. *Environmental Science & Technology* **1976**, *10*, 45-51.
- (268) Issaq, H. J.; Andrews, A. W.; Janini, G. M.; Barr, E. W., Isolation of Stable Mutagenic Photodecomposition Products of Benzo[a]pyrene by Thin-Layer Chromatography. *Journal of Liquid Chromatography* **1979**, *2*, 319-325.
- (269) Selkirk, J. K.; Croy, R. G.; Gelboin, H. V., Benzo[a]pyrene Metabolites: Efficient and Rapid Separation by High-Pressure Liquid Chromatography. *Science* **1974**, *184*, 169-171.
- (270) Elnaey, E. A.; Schoor, W. P., The Separation of the Isomeric Phenols of Benzo(a)pyrene by High-Performance Liquid Chromatography. *Analytical Biochemistry* **1981**, *111*, 393-400.
- (271) Moriconi, E. J.; Rakoczy, B.; O'Connor, W. F., Ozonolysis of Polycyclic Aromatics. VIII. Benzo[a]pyren. *Journal of the American Chemical Society* **1961**, *83*, 4618-4623.

- (272) Harvey, R. G.; Goh, S. H.; Cortez, C., "K-Region" Oxides and Related Oxidized Metabolites of Carcinogenic Aromatic Hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 3468-3479.
- (273) Yagi, H.; Holder, G. M.; Dansette, P. M.; Hernandez, O.; Yeh, H. J. C.; LeMahieu, R. A.; Jerina, D. M., Synthesis and Spectral Properties of the Isomeric Hydroxybenzo[a]pyrenes. *Journal of Organic Chemistry* **1976**, *41*, 977-985.
- (274) Koreeda, M.; Gopaldaswamy, R., Regio- and Stereocontrolled Synthesis of the Bay-Region anti-Diol Epoxide Metabolites of the Potent Carcinogens Benzo[a]pyrene and 7,12-Dimethylbenz[a]anthracene. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 10595-10596.
- (275) Huang, X.; Harris, T. M., Enantioselective Synthesis of the (+)-anti-7,8-Dihydrodiol-9,10-epoxide of the Potent Carcinogen Benzo[a]pyrene. *Journal of the Chemical Society, Chemical Community* **1995**, 1699-1700.
- (276) Harvey, R. G.; Tang, X.-Q., Enantioselective Synthesis of the Tumorigenic anti-Diol Epoxide Metabolites of Benzo[a]pyrene. *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, 2737-2740.
- (277) Kumar, S., Studies toward the Synthesis of 3,7 β ,8 α -Trihydroxy-9 α ,10 α -epoxy-7,8,9,10-tetrahydrobenzo[a]pyrene, a Reactive Metabolite of Benzo[a]pyrene. *Tetrahedron Letters* **1996**, *37*, 1527-1530.
- (278) Lee-Ruff, E.; Kruk, H.; Katz, M., A Short Synthesis of 4,5-Methanochrysene and 6-Oxo-7-oxabenz[a]pyrene, Two Benzo[a]pyrene Analogues. *Journal of Organic Chemistry* **1984**, *49*, 553-555.
- (279) Amin, S.; Hecht, S. S.; LaVoie, E.; Hoffmann, D., A Study of Chemical Carcinogenesis. 19. Synthesis and Mutagenicity of 5,11-Dimethylchrysene and Some Methyl-oxidized Derivates of 5-Methylchrysene. *Journal of Medicinal Chemistry* **1979**, *22*, 1336-1340.
- (280) Lee-Ruff, E.; Wang, C., Photooxydation of 6-Methylbenzo[a]pyrene and related compounds **1991**; Polycyclic Aromatic Compounds; 93-101.
- (281) Lee-Ruff, E.; Kazarians-Moghaddam, H.; Katz, M., Controlled Oxidations of Benzo[a]pyrene. *Canadian Journal of Chemistry* **1986**, *64*, 1297-1303.
- (282) Bieri, R. H.; Greaves, J., Characterization of Benzo[a]pyren Metabolites by High Performance Liquid Chromatography - Mass Spectrometry with a Direct Liquid Introduction Interface and using Negative Chemical Ionization. *Biomedical and Environmental Mass Spectroscopy* **1987**, *14*, 555-561.
- (283) Moriconi, E. J.; O'Connor, W. F.; Taranko, L. B., Ozonolysis of Polycyclic Aromatics. V. Naphthacene and 5,12-Naphthacenequinone. *Archives of Biochemistry and Biophysics* **1959**, *83*, 283-290.
- (284) Moriconi, E. J.; O'Connor, W. F.; Wallenberger, F. T., Ozonolysis of Polycyclic Aromatics. VI. Benz[a]anthracene and Benz[a]anthracene-7,12-dione. Correlation of Quinone-Hydroquinone Oxidation-Reduction Potentials with the Positions of

- Predominant Ozone Attack. *Journal of the American Chemical Society* **1959**, *81*, 6466-6472.
- (285) Moriconi, E. J.; O'Connor, W. F.; Schmitt, W. J.; Cogswell, G. W.; Fürer, B. P., Ozonolysis of Polycyclic Aromatics. VII. Dibenz[a,h]anthracene. *Journal of the American Chemical Society* **1960**, *82*, 3441-3446.
- (286) Moriconi, E. J.; Salce, L., Ozonolysis of Polycyclic Aromatics. XIV. Ozonation of Pentaphene and Benzo[rst]pentaphene. *Journal of Organic Chemistry* **1967**, *32*, 2829-2837.
- (287) Moriconi, E. J.; Cogswell, G. W.; Schmitt, W. J.; O'Connor, W. F., Ozonolysis of 1:2-5:6 Dibenzanthracene in Methylene Chloride-Methanol. *Chemistry & Industry* **1958**, 1591-1592.
- (288) Bailey, P. S.; Batterbee, J. E.; Lane, A. G., Ozonation of Benzo[a]anthracene. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 1027-1033.
- (289) Muschik, G. M.; Tomaszewski, J. E.; Sato, R. I.; Manning, W. B., Synthesis of the 1-, 2-, 3-, and 4-Hydroxy Isomers of Benz[a]anthracene-7,12-dione, Benz[a]anthracene, and 7,12-Dimethylbenz[a]anthracene. *Journal of the Organic Chemistry* **1979**, *44*, 2150-2153.
- (290) Manning, W. B.; Muschik, G. M.; Tomaszewski, J. E., Preparation of Derivates of 8-, 9-, 10-, and 11-Hydroxybenz[a]anthracene-7, 12-diones, Benz[a]anthracenes, and 7,12-Dimethylbenz[a]anthracenes. *Journal of Organic Chemistry* **1979**, *44*, 699-702.
- (291) Manning, W. B., Substituted Styrene Cycloaddition to Juglone and Derivates - Regiochemical Control. *Tetrahedron Letters* **1981**, *22*, 1571-1574.
- (292) Fieser, L. F.; Fieser, M., The Conversion of Phthaloylnaphthalenes and Naphthoyl-2-benzoic Acids into Benzanthraquinones. *Journal of the American Chemical Society* **1933**, *55*, 3342-3351.
- (293) Cho, H.; Harvey, R. G., Synthesis of Hydrochinone Diacetates from Polycyclic Aromatic Quinones. *Journal of the Chemical Society* **1976**, 836-839.
- (294) Schroeder, H. E.; Stilmar, F. B.; Palmer, F. S., Condensation of Phthalideneacetic Acid with Naphthalenes to form Benzopyrenequinones. *Journal of the Chemical Society* **1956**, *78*, 446-450.
- (295) Badger, G. M., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Part XXXII. 2'-Methoxy- and 2'-Methoxy-9 : 10-dimethyl-1 : 2-benzanthracene. *Journal of the Chemical Society* **1947**, *32*, 940-943.
- (296) Stottmeister, U.; Glässer, W.; Klapper, H.; Weißbrodt, E.; Eccarius, B.; Kennedy, C.; Schultze, M.; Wendt-Potthoff, K.; Frömmichen, R.; Schreck, P.; Strauch, G., In *Environmental Impacts of Mining Activities*; Azcue, J. M., Ed.; Springer Verlag: Berlin Heidelberg, **1999**, 264-296.

- (297) Stottmeister, U.; Weißbrodt, E.; Becker, P. M.; Pörschmann, J.; Kopinke, F. D.; Martius, G. G. M.; Wießner, A.; Kennedy, C., In *Contaminated Soil '98*; Lelford, T., Ed.: London, **1998**, 113-121.
- (298) Stottmeister, U.; Weißbrodt, E., "Enhanced Bioattenuation": Anwendung natürlicher Prozesse zur Sanierung carbochemischer Altlasten. *Terratech* **2000**, *1*, 45-48.
- (299) Maier, G., Der Einsatz von Sol-Gel-Glas-Immunoadsorbentien im Bio-Monitoring am Beispiel der HPLC-Analytik von hydroxilierten polyzyklischen Aromaten im Urin, *Diplomarbeit*; Technische Universität München, **2000**.
- (300) Niessner, R., The Chemical Response of the Photo-Electroaerosol Sensor (PAS) to Different Aerosol Systems. *Journal of Aerosol Science* **1986**, *17*, 705-714.
- (301) Helsper, C.; Mölter, W.; Löffler, F.; Wadenpohl, C.; Kaufmann, S.; Wenninger, G., Investigations of a New Aerosol Generator for the Production of Carbon Aggregate Particles. *Atmospheric Environment* **1993**, *27A*, 1271-1275.
- (302) Krämer, L., Anwendungen der elektrostatischen Klassierung zur physikalisch-chemischen Charakterisierung ultrafeiner Aerosolsysteme, *Diplom*; Technische Universität München, **1998**.
- (303) Liu, B. Y. H.; Pui, D. Y. H., Electrical Neutralization of Aerosols. *Journal of Aerosol Science* **1974**, *5*, 465-472.
- (304) Liu, B. Y. H.; Pui, D. Y. H., On the Performance of the Electrical Aerosol Analyzer. *Journal of Aerosol Science* **1975**, *6*, 249-264.
- (305) Knutson, E. O.; Whitby, K. T., Aerosol Classification by Electric Mobility: Apparatus, Theory, and Applications. *Journal of Aerosol Science* **1975**, *6*, 443-451.
- (306) Hinds, W. C., *Aerosol Technology: Properties, Behaviour, and Measurements of Airborne Particles*; John Wiley & Sons: New York, **1982**.
- (307) Niessner, R., Coated Particles: Preliminary Results of Laboratory Studies on Interaction of Ammonia with Coated Sulfuric Acid Droplets or Hydrogensulfate Particles. *The Science of the Total Environment* **1984**, *36*, 353-362.
- (308) Schauer, C., Reaktionskinetische Untersuchung des Abbaus von Benzo[a]pyren auf Rußaerosolpartikeln durch Ozon, *Diplomarbeit*; LMU München, **2000**.
- (309) Agarwal, J. K.; Sem, G. J., Continuous Flow, Single-Particle-Counting Condensation Nucleus Counter. *Journal of Aerosol Science* **1980**, *11*, 343-357.
- (310) Su, Y. F.; Cheng, Y. S.; Newton, G. J.; Yeh, H. C. *Aerosol Science & Technology* **1990**, *12*, 1050-1054.
- (311) Eliasson, B.; Kogelschatz, U., Ozone Generation with Narrow-Band UV Radiation. *Ozone Science and Engineering* **1991**, *13*, 365-373.
- (312) Kotzick, R., Kondensationseigenschaften künstlich erzeugter und realer Rußaerosole, *Dissertation*; Technische Universität München, **1997**.

- (313) Däumer, B.; Niessner, R.; Klockow, D., Laboratory Studies of the Influence of Thin Organic Films on the Neutralization Reaction of H₂SO₄ Aerosol with Ammonia. *Journal of Aerosol Science* **1992**, *23*, 315-325.
- (314) Schauer, C., pers. Mitteilung , **2000**.
- (315) <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Spec=C65850&Type=Mass=Large=on> .
- (316) Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*: Stuttgart, New York, **1991**.
- (317) Dabek-Zlotorzynska, E.; McGrath, M., Determination of Low-Molecular-Weight Carboxylic Acids in the Ambient Air and Vehicle Emissions: A Review. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **2000**, *367*, 507-518.
- (318) Kawamura, K.; Steinberg, S.; Kaplan, I. R., Concentrations of Monocarboxylic and Dicarboxylic Acids and Aldehydes in Southern California Wet Precipitations: Comparison of Urban and Nonurban Samples and Compositional Changes During Scavenging. *Atmospheric Environment* **1996**, *30*, 1035-1052.
- (319) Ehara, Y.; Sakamoto, K., Purge-and-Trap Gas Chromatography/Mass Spectrometry for the Analysis of Carboxylic Acids by Esterification. *Analytical Sciences* **2000**, *16*, 283-286.
- (320) <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Spec=C85449&Type=Mass=Large=on> .
- (321) Schmidt, W., pers. Mitteilung , **1999**.
- (322) Penning, T. M.; et al., Dihydrodiol Dehydrogenases and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Activation: Generation of Reactive and Redox Active o-Quinones. *Chemical Research in Toxicology* **1999**, *12*, 1-18.
- (323) Hagemester, T., Molzahn, R., pers. Mitteilung, **2000**.
- (324) Weller, M., pers. Mitteilung, **2000**.
- (325) Diemer, M., pers. Mitteilung, **2000**.
- (326) Chakrabarti, S.; Zhang, X. X.; C.L., *Mutation Research* **1997**, *395*, 37-45.
- (327) McLafferty, F. W.; Turecek, F., *Interpretation of Mass Spectra*; University Science Books: Mill Valley, CA, 1993.
- (328) Hoffmann, A., pers. Mitteilung, **1999**.
- (329) Knopp, D., pers. Mitteilung, **2000**.
- (330) Schedl, M., pers. Mitteilung, **2000**.
- (331) Alebic-Juretic, A.; Cvitas, T.; Klasinc, L., Kinetics of Heterogeneous Ozone Reactions. *Chemosphere* **2000**, *41*, 667-670.
- (332) Fröschl, B., Bildung und Nachweis von Nitro-PAH in realer und simulierter Atmosphäre, *Dissertation*; Technische Universität, München, **1999**.
- (333) Willeke, K.; Baron, P. A., *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*; Van Nostrand Reinhold: New York, **1993**.

- (334) VDI-Richtlinie 2465, Blatt 1. Messen von Ruß (Immission); Chemisch-analytische Bestimmung des elementaren Kohlenstoffs nach Extraktion und Thermodesorption des organischen Kohlenstoffs. ; Beuth: Berlin, **1996**.
- (335) Reist, P. C., *Introduction to Aerosol Science*; Macmillan Publishing Company: New York, **1984**.
- (336) Karcher, W.; Fordham, R. J., *Spectral Atlas of Polycyclic Aromatic Compounds*, Vol.2; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **1987**.
- (337) Murray, J. J.; Pottie, R. F.; Pupp, C., The Vapor Pressure and Enthalpies of Sublimation of Five Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Canadian Journal of Chemistry* **1974**, *52*, 557-563.
- (338) Pöschl, U.; Letzel, T.; Schauer, C.; Niessner, R., The interaction of benzo[a]pyrene-coated carbon aerosol particles with ozone and water vapor: O₃ and H₂O adsorption, benzo[a]pyrene degradation and atmospheric implications. *Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *submitted*.
- (339) Pöschl, U.; Canagaratna, M.; Jayne, J. T.; Molina, L. T.; Worsnop, D. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J., Mass Accommodation Coefficient of H₂SO₄ Vapor on Aqueous Sulfuric Acid Surfaces and Gaseous Diffusion Coefficient of H₂SO₄ in N₂/H₂O *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 10082-10089.
- (340) Kolb, C. E.; Worsnop, D. R.; Zahniser, M. S.; Davidovits, P.; Keyser, L. F.; Leu, M.-T.; Molina, M. J.; Hanson, D. R.; Ravishankara, A. R.; Williams, L. R.; Tolbert, M. A. In *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*; Barker, R., Ed.; World Scientific: Singapore, **1995**, 771-875.
- (341) Atkins, P. W., *Physical Chemistry*, Oxford University Press: London, 1982.
- (342) Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E., *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill Book Company: New York, **1987**.
- (343) Stephens, S.; Rossi, M. J.; Golden, D. M., The Heterogeneous Reaction of Ozone on Carbonaceous Surfaces. *International Journal of Chemical Kinetics* **1986**, *18*, 1133-1149.
- (344) Fendel, W.; Schmidt-Ott, A., Ozone Depletion Potential of Carbon Aerosol Particles *Journal of Aerosol Science* **1993**, *24*, S317-S318.
- (345) Rogaski, C. A.; Golden, D. M.; Williams, L. R., Reactive Uptake and Hydration Experiments on Amorphous Carbon Treated with NO₂, SO₂, O₃, HNO₃, and H₂SO₄. *Geophysical Research Letters* **1997**, *24*, 381-384.
- (346) Smith, D. M.; Chughtai, A. R., Reaction Kinetics of Ozone at Low Concentrations with n-Hexane Soot. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* **1996**, *101*, 19607-19620.

- (347) Ishiguro, T.; Takatori, T.; Akihama, K., Microstructure of Diesel Soot Particles Probed by Electron Microscopy: First Observation of Inner Core and Outer Shell. *Combustion and Flame* **1997**, *108*, 231-234.
- (348) Chughtai, A. R.; Brooks, M. E.; Smith, D. M., Hydration of Black Carbon. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* **1996**, *101*, 19505-19514.
- (349) Alcalá-Jornod, C.; Rossi, M. J., Reactivity of NO₂ and H₂O on Soot Generated in the Laboratory: A Diffusion Tube Study, *in press* **2000**.
- (350) Thomas, E.; Rudich, Y.; Trakhtenberg, S.; Ussyshkin, R., Water Adsorption by Hydrophobic Organic Surfaces: Experimental Evidence and Implications to the Atmospheric Properties of Organic Aerosols. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* **2000**, *104*, 16053-16059.
- (351) Rudich, Y.; Benjamin, I.; Naaman, R.; Thomas, E.; Trakhtenberg, S.; Ussyshkin, R., Wetting of Hydrophobic Organic Surfaces and its Implications to Organic Aerosols in the Atmosphere. *Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 5238-5245.
- (352) Pitts Jr., J. N.; Paur, H.-R.; Zielinska, B.; Arey, J.; Winer, A. M.; Ramdahl, T.; Mejia, V., Factors Influencing the Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Filters and Ambient POM with Ozone. *Chemosphere* **1986**, *15*, 675-685.
- (353) Kamens, R. M.; Guo, Z.; Fulcher, J. N.; Bell, D. A., Influence of Humidity, Sunlight and Temperature on the Daytime Decay of Polyaromatic Hydrocarbons on Atmospheric Soot Particles. *Environmental Science & Technology* **1988**, *22*, 103-108.
- (354) McDow, S. R.; Vartiainen, M.; Sun, Q.; Hong, Y.; Yao, Y.; Kamens, R. M., Combustion Aerosol Water Content and Its Effect on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Reactivity. *Atmospheric Environment* **1995**, *29*, 791-797.