

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

**Analyse und Reaktivität  
von Polyzyklischen Aromatischen Verbindungen  
in Aerosolen**

**Christian Schauer**

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. M. Schuster  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. R. Nießner  
2. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. (RO) A. Kettrup

Die Dissertation wurde am 15.01.2004 bei der Technischen Universität München eingereicht  
und durch die Fakultät für Chemie am 17.02.2004 angenommen.

«Die Weisheit ist nur die Wahrheit.»

J.W. v. Goethe

«Das Streben nach Wahrheit ist wertvoller als ihr gesicherter Besitz.»

G.E. Lessing

«Zähl', was zählbar ist, meß, was meßbar ist, und was nicht meßbar ist, mach meßbar!»

Galileo Galilei

«Das Denken ist eine inhaltvolle Tätigkeit. Diesen Inhalt bringt das Denken der Wahrnehmung aus der Begriffs- und Ideenwelt des Menschen entgegen. Im Gegensatz zum Wahrnehmungsinhalte, der uns von außen gegeben ist, erscheint der Gedankeninhalt im Innern. Die Form, in der er zunächst auftritt, bezeichnen wir als Intuition: Sie ist für das Denken, was die Beobachtung für die Wahrnehmung ist. Intuition und Beobachtung sind die Quellen unserer Erkenntnis.»

Dr. Rudolf Steiner

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2000 bis September 2003 am Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie der Technischen Universität München durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Ulrich Pöschl und Herrn o. Univ. Prof. Dr. Reinhard Nießner für die Themenstellung, die Bereitstellung der technischen und finanziellen Mittel, die wissenschaftliche Betreuung und die weitgehenden Freiheiten zur selbstständigen Organisation und Durchführung dieser Arbeit.

Danken möchte ich Frau Susanna Mahler für die Zusammenarbeit bei der PAH- und Nitro-PAH-Analytik, die nicht nur fachlich sehr aufschlußreich und hilfreich war.

Ebenfalls danken möchte ich Herrn Dr. T. Letzel für die fachlichen Diskussionen auf dem Gebiet der Chromatographie und die leihweise Bereitstellung der phenylmodifizierten Kieselgelsäulen, die einen großen Beitrag zur Weiterentwicklung der Trennmethode von Nitro-PAH geleistet haben.

Herrn Thomas Franze, Herrn Axel Zerrath, Herrn Dieter Rothe und Frau Ramona Leube danke ich für die Unterstützung mit Realproben und Dieselrußproben und die TC/EC-Messungen.

Herrn PD Dr. D. Knopp und Frau Diana Matschulat gilt ebenfalls mein Dank für die zur Verfügung gestellten Ruß- und Tunnelstaubproben und für das persönliche Interesse an dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. A. Duschl und Elisabeth Fimberger von der Universität Salzburg und Herrn Dr. T. Wolff vom Institut für Toxikologie der GSF danke ich für die interessanten Kooperationen.

Herrn PD Dr. M. Weller, Frau Dr. A. Zeck und Frau Isabel Schaupt sei gedankt für die Möglichkeit LC-APCI-TOF-MS-Messungen durchführen zu können und für ihre große Hilfe am Gerät.

Ebenfalls danken möchte ich Herrn Dr. H. Saathoff vom Institut für Meteorologie und Klimaforschung des Forschungszentrums Karlsruhe für die Bereitstellung der Filterproben und weiterer Meßdaten im Rahmen der AIDA-Rußbeschichtungskampagne 2002 sowie für die sehr produktive Zusammenarbeit.

Herrn PD Dr. H. Berresheim vom Meteorologischen Institut des Deutschen Wetterdienstes gilt ebenfalls mein Dank für die Bereitstellung der Infrastruktur zur Probenahme am Hohenpeissenberg.

Herrn Prof. Dr. Erwin Rosenberg sei gedankt für die Möglichkeit im Institut für Analytische Chemie der TU Wien Messungen am LC-MS durchführen zu können.

Herrn M. Weber vom Bayerischen Landesamt für Umweltschutz und dem Institut für Toxikologie und Umwelthygiene an der TU München danke ich für die freundliche Überlassung der meteorologischen Meßdaten und Spurengasmeßdaten und für die zur Verfügung gestellte Infrastruktur zur Probenahme am Luise-Kiesselbach-Platz.

Ich danke allen meinen Kolleginnen und Kollegen am Institut und speziell in der Aerosolgruppe für die gute Zusammenarbeit und die freundschaftliche Atmosphäre, besonders Dr. S. Bhowmik, Dr. T. Scharnweber, Dr. K. Krause, Dr. E. Mikhailov, Dr. S. Kamm, Thomas Franze, Axel Zerrath, Dieter Rothe, Armin Messerer, Ulrike Schaller, Christoph Adelhelm, Tobias Fehrenbach, Alexa Sadezky, Marcus Doniér, Michael Elsässer, Elisabeth Dronia, Susanna Mahler und Ramona Leube.

An dieser Stelle möchte mich besonders bei meinen Eltern, meiner Freundin Veronika und deren Eltern bedanken, ohne deren allzeit erfahrene Unterstützung diese Arbeit nie zustande gekommen wäre.

Wesentliche Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht bzw. 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: O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O Adsorption, Benzo[a]pyrene Degradation and Atmospheric Implications.

*Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 4029-4041.

T. Letzel, C. Schauer, U. Pöschl, and R. Niessner: Strömungsrohr mit mobilem Probenahmekopf: Kompaktes Reaktionssystem für toxische und korrosive Gase und Aerosole.

*Chemie Ingenieur Technik* **2002**, *74*, 1148-1151.

H. Bömmel, M. Haake, H. Hein, J. Bartels, C. Schauer, U. Pöschl, M. Kracht, and A. Duschl: The Diesel Exhaust Component Pyrene Induces Expression of IL-8 but not of Eotaxin.

*International Immunopharmacology* **2003**, *3*, 1371-1379.

C. Schauer, R. Niessner, and U. Pöschl: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Air Particulate Matter: Decadal and Seasonal Trends, Chemical Degradation, and Sampling Artefacts.

*Environmental Science & Technology* **2003**, *37*, 2861-2868.

T. Letzel, C. Schauer, U. Pöschl, and R. Niessner: Flow Tube with Mobile Sampling Orifice: A Compact Reaction System for Toxic and Corrosive Gases and Aerosols.

*Chemical Engineering & Technology* **2003**, *26*, 1051-1054.

C. Schauer, R. Niessner, and U. Pöschl: Analysis of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Liquid Chromatography with Fluorescence and Mass Spectrometry Detection: Air Particulate Matter, Soot, and Reaction Product Studies.

*Analytical & Bioanalytical Chemistry* **2004**, *378*, 725-736.

Beiträge in Tagungs-Bänden (Proceedings):

U. Pöschl, T. Letzel, C. Schauer, and R. Niessner: Polycyclic Aromatic Aerosol Components: Chemical Analysis and Reactivity.

*In Transport and Chemical Transformation in the Troposphere - Proceedings of EUROTRAC Symposium 2000*, P.M. Midgley, M. Reuther, M. Williams (Eds.), Springer-Verlag, Heidelberg **2001**, p.251-254 / CD-ROM.

U. Pöschl, C. Schauer, and R. Niessner: Interaction of Ozone, Nitrogen Dioxide and Water Vapor with Spark Discharge Soot Aerosol Particles Coated with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Adsorption, Chemical Reaction and Atmospheric Implications.

*Journal of Aerosol Science* **2001**, 32, S691-S692.

C. Schauer, T. Letzel, R. Niessner, and U. Pöschl: Chemical Analysis of Polycyclic Aromatic Aerosol Components.

*Journal of Aerosol Science* **2001**, 32, S499-S500.

U. Pöschl, T. Letzel, C. Schauer, and R. Niessner: Interaction of Ozone and Water Vapor with Spark Discharge Soot Aerosol Particles coated with Benzo[a]pyrene: O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O Adsorption, Benzo[a]pyrene Degradation and Atmospheric Implications.

*Geophysical Research Abstracts* **2001**, 3, 4797.

A. Zerrath, K. Krause, T. Franze, C. Schauer, A. Messerer, S. Kamm, R. Niessner, and U. Pöschl: Physical and Chemical Characterisation of Alpine Aerosols at the GAW Observatory Schneefernerhaus on Mount Zugspitze.

*In Transport and Chemical Transformation in the Troposphere - Proceedings of EUROTRAC Symposium 2002*, P.M. Midgley, M. Reuther, M. Williams (Eds.), Margraf Verlag, Weikersheim, **2002**, GST-22, pp. 1-4.

C. Schauer, R. Niessner, and U. Pöschl: Polycyclic Aromatic Aerosol Components: Chemical Analysis and Reactivity.

In *Transport and Chemical Transformation in the Troposphere - Proceedings of EUROTRAC Symposium 2002*, P.M. Midgley, M. Reuther, M. Williams (Eds.), Margraf Verlag, Weikersheim, **2002**, CMD-44, pp. 1-4.

C. Schauer, R. Niessner, and U. Pöschl: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Nitro-PAH in Urban, Rural, and Alpine Aerosols: Local Differences, Decadal and Seasonal Trends, and Sampling Artefacts.  
*Journal of Aerosol Science* **2003**, *34*, S209-S210.

C. Schauer, R. Niessner, and U. Pöschl: Chemical Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Aerosol Particles: Field Measurements and Laboratory Experiments.  
*Journal of Aerosol Science* **2003**, *34*, S781-782.

U. Pöschl, T. Franze, E. Mikhailov, U. Schaller, C. Schauer, and A. Zerrath: Carbonaceous Components of Atmospheric Aerosols: Chemical Composition, Reactivity, and Water Vapor Interactions. *Journal of Aerosol Science* **2003**, *34*, S1389-S1390.

## **1 EINLEITUNG** **1**

## **2 ALLGEMEINER TEIL** **3**

### **2.1 POLYZYKLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE** **3**

2.1.1 Vorkommen und Entstehung **3**

2.1.2 Struktur und Reaktivität **7**

### **2.2 NITRIERTE POLYZYKLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE** **10**

2.2.1 Vorkommen und Entstehung **10**

2.2.2 Toxizität **14**

### **2.3 ANALYTIK VON PAH UND NITRO-PAH** **17**

### **2.4 ATMOSPHERISCHE SPURENGASE** **19**

### **2.5 ABBAU PARTIKELGEBUNDENER PAH** **20**

## **3 EXPERIMENTELLER TEIL** **23**

### **3.1 HERSTELLUNG VON AEROSOL UND GASGEMISCHEN** **23**

3.1.1 Funkengeneratorrußaerosol **23**

3.1.2 Reaktionsgasgemische (O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) **28**

<b>3.2</b>	<b>STRÖMUNGSROHREXPERIMENTE</b>	<b>29</b>
3.2.1	Reaktionskinetische Experimente	29
3.2.2	Adsorptionsexperimente	32
<b>3.3</b>	<b>FILTERBEGASUNGSEXPERIMENTE</b>	<b>33</b>
3.3.1	PAH-Filterproben	33
3.3.2	BaP-Filterproben	35
3.3.3	BaP-Funkengeneratorrußaerosol-Filterproben	35
<b>3.4</b>	<b>AIDA-AEROSOLKAMMERUNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTION VON OZON MIT PAH</b>	<b>36</b>
<b>3.5</b>	<b>UMWELT- UND ABGASPROBENAHMEN</b>	<b>38</b>
3.5.1	Atmosphärische Aerosole	38
3.5.1.1	<i>HVS-Proben</i>	39
3.5.1.2	<i>LVS-Proben</i>	40
3.5.2	Dieselmotorenabgas	42
3.5.3	Straßentunnelstaub	43
<b>3.6</b>	<b>ANALYTISCHE METHODEN</b>	<b>44</b>
3.6.1	Vorfraktionierung	44
3.6.1.1	<i>BaP-Kinetikproben</i>	44
3.6.1.2	<i>PAH-Produktstudien</i>	45
3.6.1.3	<i>Atmosphärische und synthetische Aerosolproben</i>	45
3.6.2	Instrumentelle Methoden	46

3.6.2.1	<i>PAH-Analytik mit HPLC-FLD</i>	46
3.6.2.2	<i>BaP-Analytik mit HPLC-FLD</i>	49
3.6.2.3	<i>Nitro-PAH-Analytik mit HPLC-FLD</i>	52
3.6.2.4	<i>Säulenvergleich mit HPLV-UV</i>	56
3.6.2.5	<i>HPLC-APCI-TOF-MS</i>	57
3.6.2.6	<i>HPLC-APCI-Quadrupol-MS</i>	58
3.6.2.7	<i>Coulometrische Kohlenstoffbestimmung</i>	59

## **4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION** **60**

---

<b>4.1</b>	<b>HPLC-SÄULENVERGLEICH (PHENYLMODIFIZIERTE RP-SÄULEN)</b>	<b>60</b>
<b>4.2</b>	<b>ANALYTIK VON POLYZYKLISCHEN AROMATISCHEN VERBINDUNGEN (PAH + NITRO-PAH)</b>	<b>65</b>
4.2.1	Umweltproben	72
4.2.1.1	<i>PAH-Konzentrationen im städtischen Aerosol (München)</i>	74
4.2.1.2	<i>Korrelationen und Einflußfaktoren (PAH-Konzentration in München)</i>	83
4.2.1.3	<i>Filterreaktion und Probenahme-Artefakte</i>	87
4.2.1.4	<i>PAH-Konzentrationen im ländlichen und hochalpinen Aerosol</i>	92
4.2.1.5	<i>Nitro-PAH-Konzentrationen im städtischen, ländlichen und hochalpinen Aerosol</i>	100
4.2.1.6	<i>Tunnelstaubproben</i>	109
4.2.2	Rußproben	114
4.2.2.1	<i>Dieselmotorenabgas</i>	114
4.2.2.2	<i>Funkenruß (GfG-Ruß)</i>	120
4.2.2.3	<i>Acetylen-Ruß</i>	125

4.2.2.4	<i>Dieselfuß-Standard SRM 1650a</i>	128
<b>4.3</b>	<b>REAKTIONSKINETIK DER OXIDATION UND NITRIERUNG VON PAH</b>	<b>132</b>
4.3.1	Charakterisierung des Reaktionssystems mit Aerosolströmungsrohr	132
4.3.1.1	<i>Wasserdampfkonzentration</i>	132
4.3.1.2	<i>Ozon-VMV im Reaktionssystem O<sub>3</sub> / 40 % H<sub>2</sub>O</i>	133
4.3.1.3	<i>Stickstoffdioxid-VMV im Reaktionssystem NO<sub>2</sub></i>	136
4.3.1.4	<i>Ozon- und Stickstoffdioxid-VMV im Reaktionssystem O<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub> / (25 % H<sub>2</sub>O)</i>	137
4.3.1.5	<i>Partikelkonzentration und Größenverteilung</i>	141
4.3.1.6	<i>BaP-Oberflächenbelegung der Modellrußaerosolpartikel</i>	142
4.3.1.7	<i>Reaktionszeit</i>	142
4.3.2	Ozonadsorption an den Modellrußaerosolpartikeln	144
4.3.3	Abbau von BaP im Aerosolströmungsrohr	151
4.3.3.1	<i>Reaktionssystem mit Ozon und Wasserdampf (~ 40 % RH)</i>	155
4.3.3.2	<i>Reaktionssystem mit Ozon und Stickstoffdioxid und Wasserdampf (~ 25 % RH)</i>	159
4.3.4	Bildung von Oxy- und Nitro-BaP im Aerosolströmungsrohr	167
4.3.5	AIDA-Aerosolkammerexperimente	170
4.3.6	Filterreaktionen der PAH	178
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>188</b>
<b>6</b>	<b>ANHANG</b>	<b>195</b>
6.1	<b>MASSENSPEKTROMETRISCHE DATEN</b>	<b>195</b>

<b>6.2</b>	<b>MESSWERTE DER EINZELNEN AEROSOLFILTERPROBEN</b>	<b>200</b>
<b>6.3</b>	<b>PEARSON-KORRELATIONSMATRIZES (R-WERTE) VON EINZELNEN MESSKAMPAGNEN AM LKP UND IWC</b>	<b>212</b>
<b>6.4</b>	<b>REAKTIONSBEDINGUNGEN IM SYSTEM O<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O</b>	<b>217</b>
<b>6.5</b>	<b>REGRESSIONSGERADEN (KINETIK)</b>	<b>219</b>
<b>6.6</b>	<b>GERÄTE UND CHEMIKALIEN</b>	<b>236</b>
<b>7</b>	<b>LITERATUR</b>	<b>244</b>

---

## Abkürzungen

Abs. F.	Absolute Feuchte
ACE	Acenaphthen
ACN	Acetonitril
AIDA	<i>Aerosols, Interaction and Dynamics in the Atmosphere</i>
ANT	Anthracen
AO	Atomorbital ( <i>Atomic Orbital</i> )
APCI	<i>Atmospheric Pressure Chemical Ionization</i>
BaA	Benz[ <i>a</i> ]anthracen
BaP	Benzo[ <i>a</i> ]pyren
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BghiP	Benzo[ <i>ghi</i> ]perylene
BbF	Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthen
BkF	Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthen
CHR	Chrysen
CNC	Kondensationskernzähler ( <i>Condensation Nucleus Counter</i> )
COSIMA	<i>Computer Simulation of Aerosols</i>
CRT	<i>Continuously Regenerating Trap</i>
D	Denuder
DBahA	Dibenz[ <i>ah</i> ]anthracen
DCM	Dichlormethan
DIN	Deutsches Institut für Normung
DMPS	<i>Differential Mobility Particle Sizer</i>
1,3-DNPYR	1,3-Dinitro-Pyren
1,6-DNPYR	1,6-Dinitro-Pyren
1,8-DNPYR	1,8-Dinitro-Pyren
DWD	Deutscher Wetterdienst
EC	Elementarer Kohlenstoff ( <i>Elemental Carbon</i> )
ECD	<i>Electron Capture Detector</i>
ELISA	Enzym-Immunoassay ( <i>Enzyme-Linked Immunosorbent Assay</i> )
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ESC	<i>European Stationary Cycle</i>
ETC	<i>European Transient Cycle</i>
EU	Europäische Union
F	Fluß
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
FLD	Fluoreszenzdetektion
FLT	Fluoranthen
FLU	Fluoren
GC	Gaschromatograph
GF	Glasfaserfilter
HMO	<i>Hückel Molecular Orbital</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HP	Hohenpeissenberg

HPLC	Hochleistungs-Flüssigchromatographie ( <i>High-Performance-Liquid-Chromatography</i> )
HVS	<i>High-Volume-Sampler</i>
IND	Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyren
IS	Interner Standard
IWC	Institut für Wasserchemie und chemische Balneologie
Kfz	Kraftfahrzeug
KG	Kieselgel
KW	Kohlenwasserstoffe
LKP	Luise-Kiesselbach-Platz
LT	Letna-Tunnel
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
LVS	<i>Low-Volume-Sampler</i>
MeOH	Methanol
MO	Molekülorbital ( <i>Molecular Orbital</i> )
MOHp	Meteorological Observatory Hohenpeissenberg
MS	Massenspektrometrie
Mst	Meßstelle
MW	Mittelwert
9-NANTH	9-Nitro-Anthracen
NAP	Naphthalin
7-NBaA	7-Nitro-Benz[ <i>a</i> ]anthracen
1-NBaP	1-Nitro-Benzo[ <i>a</i> ]pyren
3-NBaP	3-Nitro-Benzo[ <i>a</i> ]pyren
6-NBaP	6-Nitro-Benzo[ <i>a</i> ]pyren
6-NCHR	6-Nitro-Chrysen
3-NFLT	3-Nitro-Fluoranthen
2-NFLU	2-Nitro-Fluoren
NICI	<i>Negative Ion Chemical Ionization</i>
NIST	<i>National Institute of Standards &amp; Technology</i>
Nitro-PAH	Nitrierte Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
1-NNAP	1-Nitro-Naphthalin
2-NNAP	2-Nitro-Naphthalin
9-NPHE	9-Nitro-Phenanthren
1-NPYR	1-Nitro-Pyren
NWG	Nachweisgrenze
OC	Organischer Kohlenstoff ( <i>Organic Carbon</i> )
P	Fitparameter
PAH	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe ( <i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i> )
PAN	Peroxyacetylnitrat
PHE	Phenanthren
PM2.5	<i>Particulate Matter</i> < 2.5 µm
ppb	<i>Parts per Billion</i> (10 <sup>-9</sup> )
ppm	<i>Parts per Million</i> (10 <sup>-6</sup> )
Pt	Platin

PYR	Pyren
QF	Quarzfaserfilter
RE	Resonanzenergie
REPE	Resonanzenergie pro Elektron ( <i>Resonance Energy per Electron</i> )
RGP	Lineare Regression
RH	Relative Feuchte ( <i>Relative Humidity</i> )
Rh	Rhodium
RP	<i>Reversed Phase</i>
RT	Retentionszeit
SRM	Standard-Referenz-Material ( <i>Standard Reference Material</i> )
ST	Strahov-Tunnel
STABW	Standardabweichung
T	Temperatur
TC	Gesamtkohlenstoff ( <i>Total Carbon</i> )
TOF	<i>Time-Of-Flight</i>
TSP	Gesamtstaub ( <i>Total Suspended Particles</i> )
UV	Ultraviolett
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VIS	<i>Visible</i>
VMV	Volumenmischungsverhältnis
ZS	Zugspitze

## Symbole

[A]	Gasphasenkonzentration von A
[B] <sub>s</sub>	Oberflächenkonzentration von B
[BaP] <sub>s</sub>	Oberflächenkonzentration von Benzo[a]pyren
d <sub>0</sub>	Effektive Reaktionszeit nach dem Strömungsrohr
d <sub>g</sub>	Mittlerer geometrischer Partikeldurchmesser
θ <sub>BaP,0</sub>	BaP-Oberflächen-Belegungsgrad
γ	(Scheinbare) Reaktionswahrscheinlichkeit
K <sub>1</sub>	Adsorptionsgleichgewichtskonstante
k <sub>n</sub>	Ratenkoeffizient <i>n</i> -ter Ordnung
k <sub>1,m</sub>	Ratenkoeffizient (pseudo-)erster Ordnung
k <sub>1</sub>	Korrigierter Ratenkoeffizient pseudo-erster Ordnung
k <sub>1,w</sub>	Wandverlustatenkoeffizient
k <sub>1,∞</sub>	maximaler Abbauratenkoeffizient pseudo-erster Ordnung
k <sub>2,s</sub>	Oberflächenreaktionsratenkoeffizient zweiter Ordnung (Adsorptionsmechanismus)
m <sub>p</sub>	Mittlere Masse eines Partikels
n	Zählvariable (Anzahl der Meßpunkte, Messungen etc.)

$[O_3]_L$	Ozon-Gasphasenverlust
R	Korrelationskoeffizient
$r_s$	Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit (Adsorptionsmechanismus)
$[SS]_S$	Oberflächenkonzentration der Adsorptionsplätze
$\sigma_g$	Geometrische Standardabweichung
$S_p$	Mittlere Oberfläche eines Partikels
$t_R$	Reaktionszeit
$\theta$	Bedeckungsgrad

In der vorliegenden Arbeit wurden effiziente analytische Methoden zur Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und nitrirten Derivaten (Nitro-PAH) entwickelt und auf verschiedene Aerosol- und Staubproben angewandt (Extraktion, Flüssigchromatographie, Fluoreszenzspektroskopie, Massenspektrometrie): atmosphärische Aerosole (München, Hohenpeissenberg, Zugspitze), Dieselruß, synthetischer Modellruß, und Straßentunnelstaub. Der Einfluß von reaktiven Spurengasen und Filterreaktionsartefakten auf die Probenahme von Luftstaub wurde durch Denuder-Experimente quantifiziert. Die Produkte der Reaktion von Benzo[*a*]pyren (BaP) mit Ozon und Stickstoffdioxid wurden in Laborexperimenten untersucht. Zudem wurde die Reaktionskinetik des Abbaus von BaP durch Ozon, Stickstoffdioxid und Wasserdampf unter simulierten atmosphärischen Bedingungen durch Aerosolströmungsrohrexperimente mit oberflächenbeschichteten Funkengeneratorrußpartikeln charakterisiert.

In this study efficient analytical methods for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and nitrated derivatives (nitro-PAH) have been developed and applied to different aerosol and dust samples (extraction, liquid chromatography, fluorescence spectroscopy, mass spectrometry): atmospheric aerosols (Munich, Hohenpeissenberg, Mt. Zugspitze), diesel soot, synthetic model soot, and road tunnel dust. The influence of reactive trace gases and filter reaction artifacts on the sampling of air particulate matter has been quantified by denuder experiments. The products of the reaction of benzo[*a*]pyrene (BaP) with ozone and nitrogen dioxide have been investigated in laboratory experiments. Moreover, the reaction kinetics of the degradation of BaP by ozone, nitrogen dioxide and water vapor under simulated atmospheric conditions have been characterized by aerosol flow tube experiments with surface-coated spark discharge soot particles.



# 1 Einleitung

Die globale Wirtschaft des 20. und 21. Jahrhunderts ist durch ein phänomenales Wachstum und eine ständige Verbesserung der Lebensqualität in den Industrienationen gekennzeichnet. Dieser hohe Lebensstandard hat allerdings auch seinen Preis. Der globale Verbrauch natürlicher Ressourcen sowie die zunehmende Belastung der Umwelt sind die Folge. Neben den großen Problemfeldern wie Wasser (Wasserverbrauch), Wälder (Vernichtung von Waldflächen), Fischerei, Weideflächen (Überweidung), Biologische Vielfalt (Aussterbende Tierarten) spielt vor allem die Beeinflussung des Klimas durch den Menschen eine wesentliche Rolle. Der Einsatz fossiler Energien hat seit Beginn des Industriezeitalters zu einem Anstieg der Kohlendioxid-Konzentration in der Atmosphäre geführt. CO<sub>2</sub> zählt neben Wasserdampf und Methan zu den wichtigsten klimarelevanten Spurengasen, die den Wärmehaushalt der Erdatmosphäre beeinflussen können. Eine weitere wichtige Komponente der anthropogenen Klimabeeinflussung stellen neben den Treibhausgasen die Aerosolpartikel dar. Sie streuen und absorbieren die Sonneneinstrahlung und können daher eine abkühlende Wirkung haben. Andererseits dienen sie auch als Kondensationskeime und beeinflussen die physikalischen und optischen Eigenschaften von Wasser- und Eiswolken, die somit auch zu einer Erwärmung der Erdoberfläche führen können. Die genaue Abschätzung dieses Aerosoleffekts auf unser Klima bildet momentan eine neue Herausforderung für die Klimaforschung.

Hohe Emissionen an Aerosolpartikeln in der Troposphäre werden vor allem durch den Kfz-Verkehr in Ballungsgebieten verursacht. Die dabei emittierten Mengen an Rußpartikel führen auch zu einer hohen Belastung an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Obwohl die PAH-Konzentrationen in den letzten Jahrzehnten in allen Umweltkompartimenten kontinuierlich abgenommen haben, stellen die heutigen Konzentrationen aufgrund des hohen kanzerogenen, mutagenen und allergenen Potentials nach wie vor ein Gesundheits- und Umweltproblem dar. In der Atmosphäre können PAH mit oxidativen Spurengasen (O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>) reagieren, wobei neben Oxy-PAH auch zahlreiche Nitro-PAH entstehen, die vielfach als kanzerogene Schadstoffe von Bedeutung sind. Diese werden für fast 50 % der gesamten direkten Mutagenität der Gas- und Partikelphase verantwortlich gemacht. Nitro-PAH können aber auch direkt durch Hausbrand und Emission von Dieselmotoren in die Umwelt gelangen.

Dabei gibt es vor allem zahlreiche Daten über die jahreszeitlichen Schwankungen der PAH-Konzentrationen in Zusammenhang mit den Emissionsquellen. Bisher wurde aber der Einfluß des oxidativen Abbaus von PAH durch Spurengase in der Atmosphäre nur wenig untersucht. Ein Ziel dieser Arbeit war es, jahreszeitliche Verläufe der PAH in städtischen, ländlichen und hochalpinen Gebieten zu erstellen und im Stadtgebiet von München die Korrelation zwischen der PAH-Konzentration und verschiedenen meteorologischen Daten und Spurengasdaten zu untersuchen. Zusätzlich wurden Experimente zum Einfluss der oxidativen Spurengase auf Probenahme-Artefakte durchgeführt. Weiterhin wurde eine Methode zur Messung von Nitro-PAH in Aerosolproben entwickelt und damit versucht erstmals Nitro-PAH in hochalpinen Gebieten nachzuweisen.

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der reaktionskinetischen Charakterisierung der Reaktion von Benzo[*a*]pyren auf Funkenrußaerosolpartikeln mit Ozon, Stickstoffdioxid und Wasserdampf im Strömungsrohr.

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe

Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (engl.: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH) sind eine in der Umwelt weit verbreitete Substanzklasse. Sie wurden schon Anfang des 20. Jahrhunderts als die kanzerogen wirksamen Komponenten des Steinkohleteers identifiziert (Yamagiwa & Ichikawa, 1916; Bloch & Dreifuß, 1921). Seit Benzo[*a*]pyren (BaP) – ebenfalls aus Steinkohleteer isoliert - als äußerst potentes Kanzerogen beschrieben wurde (Cook *et al.*, 1933), konnte eine große Anzahl weiterer PAH als mutagene und/oder kanzerogene Noxen in der Umwelt nachgewiesen werden (Grimmer, 1983). Dabei wurden auch die aus einem Dieselabgasextrakt isolierten und angereicherten organischen Verbindungen als tumor erzeugend auf Mäusehaut erkannt (Pott, 1991).

#### 2.1.1 Vorkommen und Entstehung

Sie sind als natürliche Inhaltsstoffe in Rohölen und anderen Bestandteilen fossilen Ursprungs zu finden wie z.B. Steinkohle, Braunkohle und in daraus gewonnenen Haupt- und Nebenprodukten wie Mineralölen, Bitumen, Kreosot, Teer oder Ruß (Bliefert, 1997). Die Hauptquelle für PAH ist anthropogenen Ursprungs. Sie entstehen hauptsächlich durch die unvollständige Verbrennung fossiler Brennstoffe und Biomasse. Eine besondere Bedeutung kommt dabei neben den Kohleheizungen, Kokereien, Kohlekraftwerken und Müllverbrennungsanlagen den Kraftfahrzeugen als einer der größten PAH-Emittenten zu. Nicht zu unterschätzen sind auch die beim Grillen, Braten und Räuchern von Lebensmitteln gebildeten und die mit Tabakrauch emittierten Mengen an PAH (Suess, 1976; Mücke *et al.*, 1991; Dietz *et al.*, 1991; Gilbert, 1994; Bliefert, 1997; Grimmer, 1997; Vierle *et al.*, 1999). PAH werden auch in geringem Ausmaß bei natürlichen Prozessen wie Vulkanemissionen oder Waldbränden (Bjorseth, 1983; Zander, 1995) und durch Biosynthese von Mikroorganismen, Phytoplankton und Algen gebildet (Suess, 1976). Die nach der Verbrennung emittierten 2- und 3-Ring PAH wie Naphthalin oder Phenanthren sind vorwiegend in der Gasphase zu

finden, während die höher kondensierten Moleküle wie Chrysen oder Benzo[*a*]pyren wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit und ihres niedrigen Dampfdrucks meist partikelgebunden vorliegen (Lane, 1989). Da nun die größeren PAH häufig an Partikel adsorbiert sind, können diese durch trockene und nasse Deposition aus der Atmosphäre in Oberflächengewässer und Böden eingetragen werden (Bliefert, 1997).

Die Gesamt-PAH-Belastung in Großstädten beträgt im Mittel etwa  $1\text{-}10\text{ ng m}^{-3}$  (Panther *et al.*, 1999; Shimmo *et al.*, 2002), wobei es auch hier höher belastete Standorte gibt, bei denen die Konzentration um bis zu 5 mal höher liegen kann (Park *et al.*, 2002; Caricchia *et al.*, 1999). Die PAH-Konzentrationen in ländlichen Regionen und Küstenregionen können bis zu einem Faktor 10 niedriger sein (Dachs *et al.*, 2002; Fernandez *et al.*, 2002).

Erste Vorschläge zum Mechanismus der PAH-Bildung wurden schon 1963 von Badger vorgelegt. Abbildung 2-1 zeigt einen möglichen Reaktionsweg zur Entstehung von BaP bei der Pyrolyse (Badger & Spotswood, 1960; Badger, 1962; Zander, 1995).

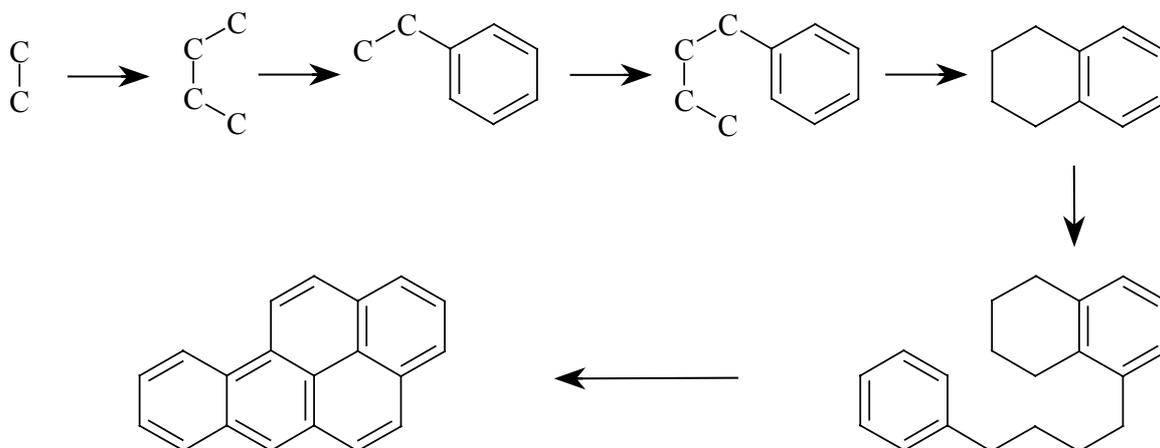


Abbildung 2-1: Entstehung von BaP bei der Pyrolyse nach Badger (Badger & Spotswood, 1960; Badger, 1962; Zander, 1995).

Eine spätere Studie ergab, daß der Mechanismus mit der Bildung kleiner aliphatischer Radikale aus gesättigten Vorläufermolekülen durch Dehydrierungen und Dehydratisierungen beginnt. Diese Radikale sind meist so reaktiv, daß sie sich in diffusionskontrollierten Reaktionen zu einer Vielzahl möglicher Verbindungen zusammensetzen. Kettenverlängerungs-, Umlagerungs- und Zyklisierungsreaktionen führen dann zu aromatischen Verbindungen (Crittenden & Long, 1976; Zander, 1980).

---

Da die Reaktivität dieser linear annellierten Systeme mit wachsender Molekülgröße steigt, werden die Moleküle immer größer und können auch zur Rußbildung beitragen. Die physikalisch-chemischen Prozesse, die bei der Bildung von Rußpartikeln stattfinden, sind äußerst komplex und im Detail bisher noch nicht geklärt. Veröffentlichungen von *Burtscher* und *Lahaye* zu Beginn der 90er Jahre geben einen umfassenden Überblick über die Problematik und den damaligen Kenntnisstand zu diesem Thema (Burtscher, 1992; Lahaye, 1992; Lahaye, 1994). Der darin beschriebene Bildungsprozeß läuft über mehrere Stufen ab und ist in Abbildung 2-2 gezeigt.

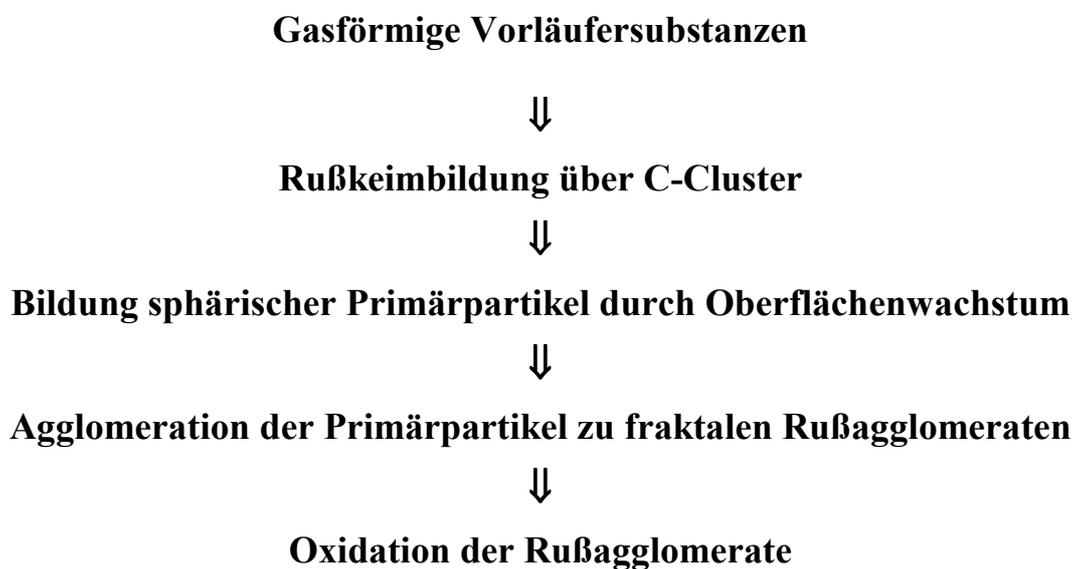


Abbildung 2-2: Schema der Rußbildung (Burtscher, 1992; Lahaye, 1992; Lahaye, 1994).

Diese Theorie wurde ein paar Jahre später bestätigt, als gezeigt wurde, daß die PAH in Flammen als Vorläufermoleküle der Rußteilchen angesehen werden können. Außerdem wurde beobachtet, daß je nach Art der Flamme (Benzol- oder Acetylenflamme) und der Temperatur mehr Ruß oder mehr Fullerene entstehen. Während die Bildung von Fullerenen aus Aromeren hauptsächlich durch unimolekulare Reaktionen bei höherer Temperatur erfolgt, bilden sich die Rußteilchen bei niedrigen Temperaturen durch bimolekulare Anlagerungsreaktionen kleiner ungesättigter Kohlenwasserstoffe (z.B.  $C_2H_2$ ) an große PAH-Moleküle, die keine ebene Struktur mehr besitzen. Der primäre Prozeß führt also aus der Gasphase über die Keimbildung zur Ausbildung sphärischer Primärpartikel mit einem typischen mittleren Durchmesser von 10 nm bis 50 nm. Bei dieser Keimbildung spielen die polyzyklischen

aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Polymerisation der Einzelmoleküle zu aromatischen Makromolekülen eine entscheidende Rolle (Homann, 1998). Die Anzahlkonzentration vor dem Einsetzen der Agglomeration beträgt ca.  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  (Burtscher, 1992). Die anschließende Agglomeration führt durch Diffusion der Primärpartikel zu fraktalen Rußagglomeraten. Die abschließende Oxidation der Rußagglomerate bestimmt letztendlich die Rußkonzentration nach der Verbrennung.

In einem Übersichtsartikel wird über den aktuellen Wissensstand der PAH- und Rußbildung berichtet (Richter & Howard, 2000). In Abbildung 2-3 ist der Reaktionsweg über die PAH zu den Rußpartikeln noch einmal zusammengefasst dargestellt.

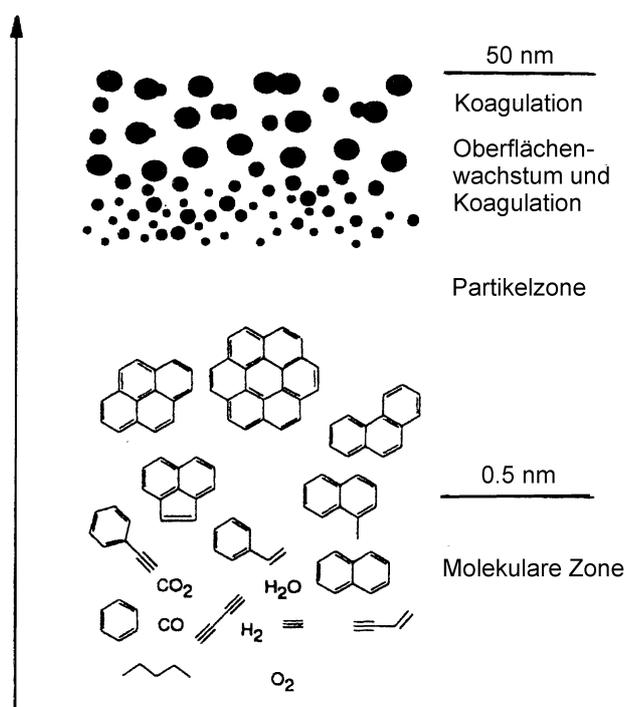


Abbildung 2-3: Reaktionsweg zur Bildung von PAH und Ruß (Richter & Howard, 2000).

Der Wachstumsprozess, der zu Benzol und größeren PAH führt, beinhaltet die Addition von C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> oder anderen kleinen Einheiten, unter denen Acetylen einen wichtigen Anteil hat. Die Bildung von PAH-Radikalen führt dann zur PAH-PAH Addition und damit zu weiteren kombinierten PAH-Molekülen. Ebenso wird aber auch in diesem Zusammenhang die Rolle des Propargyl- (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>) und Cyclopentadienyl-Radikals (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) bei der Bildung von aromatischen Ringen diskutiert (Richter & Howard, 2000).

## 2.1.2 Struktur und Reaktivität

Als PAH werden unsubstituierte, mehrkernige Aromaten ohne Heteroatom bezeichnet, die aus zwei oder mehr kondensierten Ringen bestehen (Koch & Wagner, 1995). Viele PAH zeichnen sich durch einen weitgehend planaren Molekülbau, ein ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem, geringe Reaktivität und geringe Polarität sowie einen hydrophoben Charakter aus. Aber bei einigen PAH, zu denen vor allem das BaP gehört, ist strukturbedingt eine hohe chemische Reaktivität und häufig auch ein photolytischer Abbau zu beobachten (Suess, 1976; Bjorseth, 1983; Finlayson-Pitts & Pitts, 2000). Die Abbildung 2-4 zeigt die 16 PAH, die von der amerikanischen Umweltbehörde EPA (Environmental Protection Agency) hinsichtlich ihrer Häufigkeit und Toxizität als die wichtigsten Vertreter dieser Stoffklasse in die „Priority Pollutant List“ aufgenommen wurden (EPA, 1982).

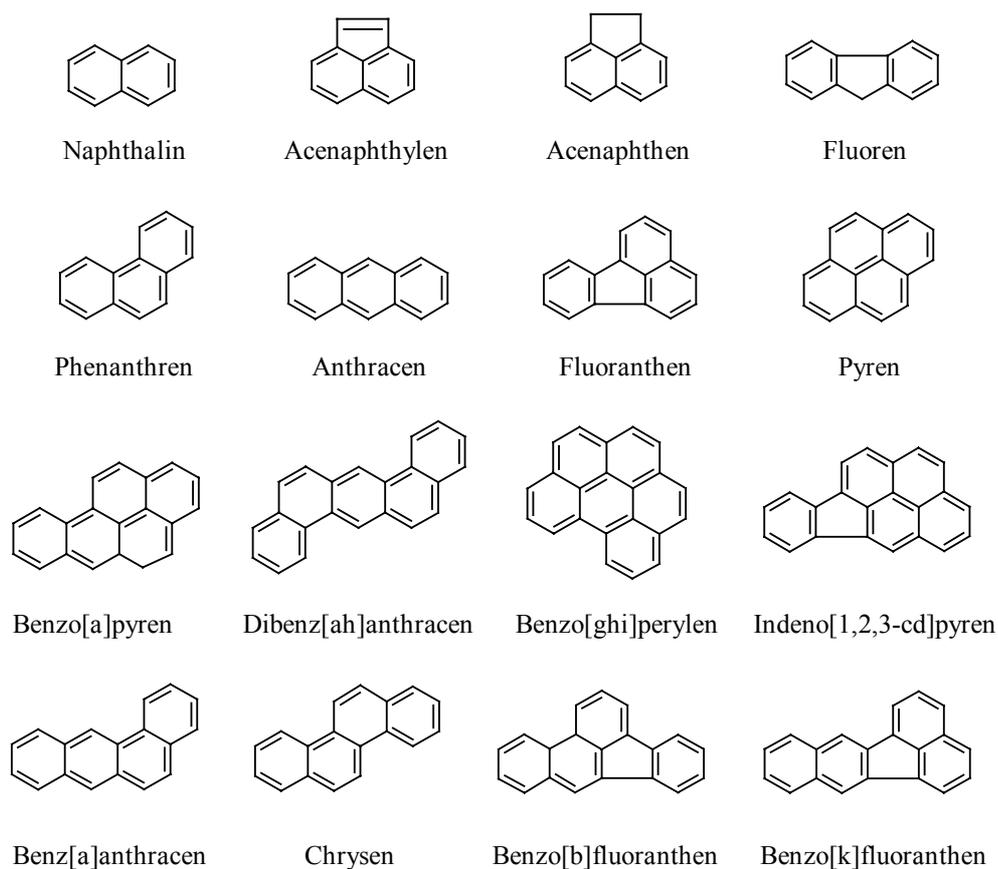


Abbildung 2-4: Strukturformeln der 16 wichtigsten PAH (EPA, 1982).

Zu einer weiteren Klassifizierung der PAH in alternierende und nicht alternierende PAH, wird ein einfaches Prinzip angewendet. Dabei werden die Moleküle unterschieden, die entweder nur aus 6-Ringen bestehen, und solche, die auch 5-Ringe enthalten (Bjorseth, 1983; Zander, 1995; Harvey, 1997). Die C-Atome der PAH werden alternierend „bestern“t, so daß besternte Atome nur mit unbesterten verbunden sind und umgekehrt (s. Abbildung 2-5).

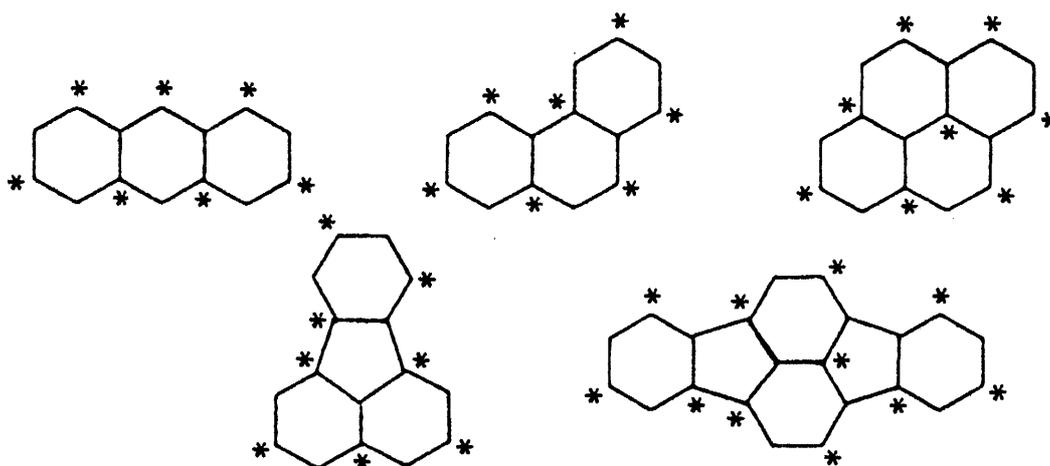


Abbildung 2-5: Alternierend besternte PAH (Zander, 1995).

Man sieht an den Beispielen sofort, daß die Alternanzforderung nur bei den PAH, die ausschließlich aus 6 Ringen bestehen, vollständig erfüllt ist. Die Bedeutung dieser Unterscheidung von PAH besteht darin, daß sich die beiden Typen nicht nur topologisch, sondern auch in der Elektronenstruktur unterscheiden (HMO-Theorie). Bei den alternierenden PAH gibt es zu jedem bindenden ein antibindendes Orbital (HOMO-LUMO-Symmetrie gegenüber dem Coulombintegral). In den bindenden und antibindenden MO's mit jeweils gleichen absoluten Beträgen der Energie haben auch die AO-Koeffizienten gleiche Beträge und die Elektronendichte an allen C-Atome ist gleich. Nichtalternierende PAH besitzen dagegen keine der drei erwähnten Eigenschaften (Bjorseth, 1983; Zander, 1995; Harvey, 1997).

Zur Bestimmung der Aromatizität der PAH läßt sich die Hückel-Regel nicht heranziehen. Sie besagt nämlich, daß planare, zyklische, vollständig konjugierte Kohlenwasserstoffe aromatisch sind, wenn der Ring  $(4n + 2) \pi$ -Elektronen enthält. Diese Regel gilt ausschließlich für monozyklische Polyene und ist für annellierte Ringverbindungen nicht anwendbar. Daher gab es zahlreiche Bemühungen, Regeln zu entwickeln, welche die Stabilität dieser Verbin-

dungen vorhersagen würden. Schließlich wurde ein Konzept von *Dewar* aufgegriffen, das die Resonanzenergie (RE) des konjugierten Systems als Differenz zwischen der Gesamt- $\pi$ -Elektronenenergie und der Energie des Moleküls mit Einfachbindungen definiert. Da die RE mit der Molekülgröße zunimmt, ist die RE pro  $\pi$ -Elektron (REPE), d.h. der Quotient  $RE/n$  die geeignetere Größe zum Vergleich verschiedener PAH hinsichtlich ihrer Stabilität. In den verglichen mit Benzol geringeren REPE-Beträgen der größeren PAH drückt sich eine graduelle Minderung des mittleren Benzolcharakters der Ringe aus. Auch in der chemischen Reaktivität unterscheiden sich viele PAH. Die kleineren Ringstrukturen sind die stabilsten, und wenn viele Ringe annelliert sind, reagieren sie bevorzugt so, daß kleinere und stabilere Strukturen entstehen. Aber auch die unterschiedliche Anordnung der aromatischen Ringe führt zu einer unterschiedlich hohen Reaktivität der einzelnen C-Atome. Um ein quantitatives Maß für die Reaktivität der verschiedenen C-Atome der PAH zu erhalten, lassen sich mit semiempirischen quantenmechanischen Methoden (Hückel-MO-Modell) Kennzahlen wie Reaktivitätsindizes oder Geschwindigkeitskonstanten berechnen. Genauere Ausführungen darüber sind in der angegebenen Literatur nachzulesen (Bjorseth, 1983; Zander, 1995; Carey, Sundberg, 1995; Harvey, 1997). Die PAH können demnach Substitutions-, Additions- und Oxidationsreaktionen eingehen. In der präparativen organischen Chemie sind auch noch die Hydrierung und Umlagerungsreaktionen von größerer Bedeutung (Zander, 1995; Harvey, 1997).

Im speziellen Fall des BaP (s. Abbildung 2-6), das aufgrund seiner hohen Reaktivität und Toxizität als PAH-Leitsubstanz gilt und deswegen in dieser Arbeit näher untersucht wurde, ergibt sich durch Berechnung der Elektronendichte (freie Valenzwerte) der C-Atome ein bevorzugtes Reaktionszentrum an Position 6.

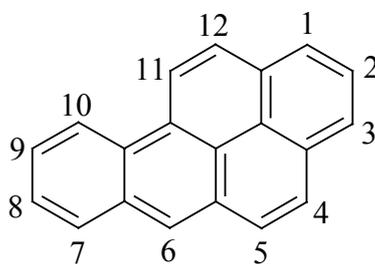


Abbildung 2-6: *Benzo[a]pyren (Substituenten-Positionen).*

---

Diese Werte geben die verbleibende Valenz an einem Atom an, d.h. in welchem Grad es nicht vollständig mit Bindungen abgesättigt ist. Kohlenstoffatome mit hohen freien Valenzwerten zeigen eine hohe verbleibende Affinität zu angreifenden Reagenzien. Der nächste Angriff findet vorwiegend am C-Atom 1 statt, da dieses in der Reihe der abnehmenden Valenzwerte neben dem Atom 3 das nächste reaktive C-Atom darstellt. Die Ozonierung und Nitrierung von BaP folgt im wesentlichen diesem Schema (Moriconi *et al.*, 1961; Bailey, 1982; Van Cauwenberghe, 1985; Streitwieser, 1991; Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

## **2.2 Nitrierte Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe**

Nitrierte Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (Nitro-PAH) haben aufgrund ihrer hohen mutagenen und kanzerogenen Effekte, die höher als die der PAH sind, schon seit über 20 Jahren eine große wissenschaftliche Bedeutung. Sie werden mittlerweile für über 50 % der direkten Mutagenität der Gas- und der Partikelphase der Luft verantwortlich gemacht (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

### **2.2.1 Vorkommen und Entstehung**

Nitro-PAH entstehen bei unvollständiger Verbrennung kohlenstoffhaltiger Verbindungen, wie von fossilen Brennstoffen und Holz. Als Quellen sind hier vor allem Emissionen aus industriellen Verbrennungsprozessen, Heizkraftwerken, Benzin- und Dieselmotoren, sowie aus Waldbränden zu nennen (Nielsen, 1984a; White, 1985). Außerdem wurden sie in Druckerschwärze und Stadtluft (Ramdahl *et al.*, 1982; Nielsen, 1983a) und sogar in geringen Mengen in Lebensmitteln (Dennis *et al.*, 1984) identifiziert. Auch Flugzeuge können bei unvollständiger Kerosin-Verbrennung und höheren Lastzuständen durch die entsprechend höheren Stickoxidemissionen Nitro-PAH in die Troposphäre bzw. Stratosphäre einbringen und damit zur Belastung der Atmosphäre beitragen (Tesseraux *et al.*, 1998). In einer weltweit angelegten Messkampagne wurden mit Ausnahme der Antarktis überall nitrierte Aromaten

gefunden (Ciccioli *et al.*, 1995). Strukturformeln der Nitro-PAH, die häufig in Umweltproben bestimmt werden, sind in Abbildung 2-7 dargestellt.

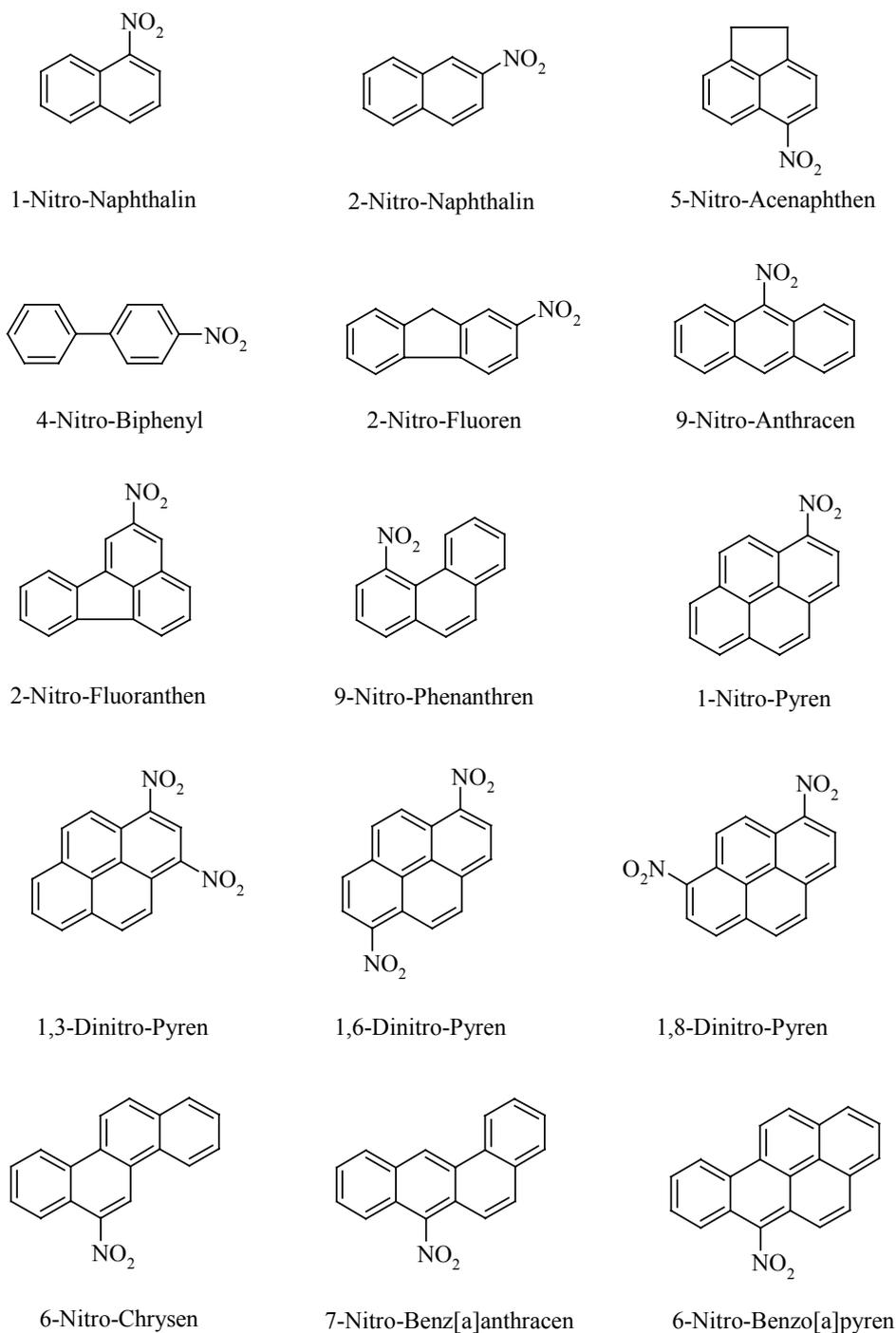


Abbildung 2-7: Strukturen von häufig in Umweltproben gefundenen Nitro-PAH (Beland *et al.*, 1985, Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

Die Konzentrationen der Nitro-PAH sind stets erheblich niedriger als die der Ausgangs-PAH. Die Konzentrationen in der Atmosphäre sind ca. 10-100 mal geringer als die der am meisten vorkommenden kanzerogenen PAH (Nielsen *et al.*, 1984a). Beispielsweise variiert die Konzentration von 1-Nitro-Pyren, einer Leitkomponente für Dieselemissionen (Schuetzle & Frazer, 1986; Scheepers *et al.*, 1995), je nach Standort und Jahreszeit zwischen 10 und 200  $\mu\text{g m}^{-3}$  (Xu & Lee, 2000; Cecinato *et al.*, 2001; Kakimoto *et al.*, 2001).

Seit einigen Jahren ist aber auch bekannt, daß Nitro-PAH nicht nur primär bei der Verbrennung emittiert werden, sondern auch sekundär durch die Reaktion der partikelgebundenen PAH mit reaktiven Spurengasen der Atmosphäre entstehen (Gibson, 1982; Pitts *et al.*, 1985; Nielsen *et al.*, 1984b). Dabei wurden die 2-Nitro-Isomere von Fluoranthren und Pyren erstmals entdeckt. Die Tatsache, daß die Nitrierung bei beiden PAH an einer Position mit niedriger Elektronendichte erfolgt, wies auf einen Zwischenschritt unter Beteiligung eines Radikals hin, das die Nitrierung einleitet (Ciccioli *et al.*, 1995). Daraus wurde gefolgert, daß die Bildung von 2-Nitro-Fluoranthren und 2-Nitro-Pyren als Gasphasenreaktion mit OH-Radikalen und  $\text{NO}_2$  abläuft (Arey *et al.*, 1986; Atkinson & Arey, 1994; Ciccioli *et al.*, 1996; Feilberg *et al.*, 2001). Der vorgeschlagene Mechanismus für die Bildung von 2-Nitro-Fluoranthren ist in Abbildung 2-8 gezeigt.

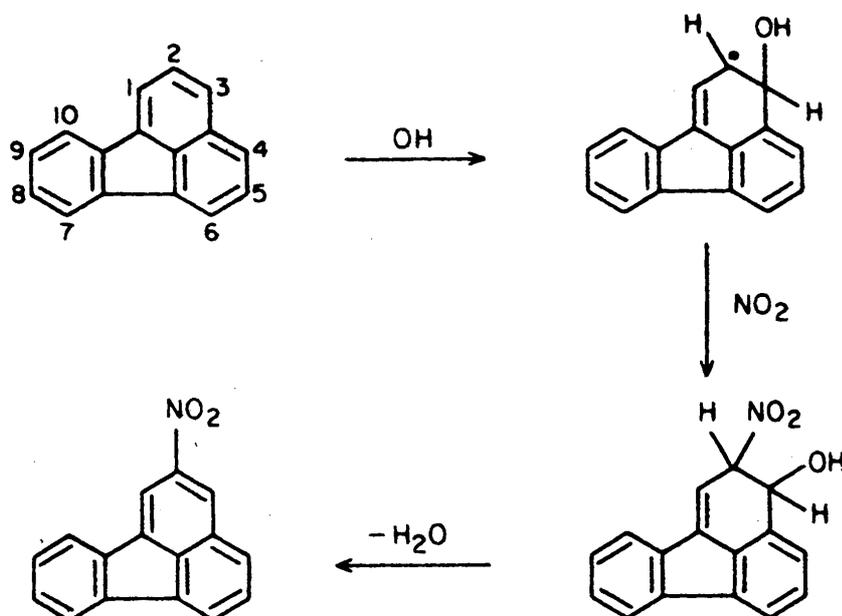


Abbildung 2-8: Vermuteter Mechanismus für die Bildung von 2-Nitro-Fluoranthren (Arey *et al.*, 1986).

---

Bei Filterproben, die ausschließlich in der Nacht gezogen wurden, fand man ebenfalls einen hohen Anteil an 2-Nitro-Fluoranthen und 2-Nitro-Pyren (Kwok *et al.*, 1994). Da OH-Radikale nur bei Tageslicht gebildet werden können, waren für die Nacht nur NO<sub>3</sub>-Radikale denkbar, die in derselben Weise reagieren, wobei dann aber im letzten Reaktionsschritt Salpetersäure abgespalten wird (Atkinson & Arey, 1994; Ciccioli *et al.*, 1995; Arey, 1998; Feilberg *et al.*, 2001). Unabhängig davon existiert auch ein Bildungsmechanismus unter Beteiligung von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in einer Nachtreaktion (Arey *et al.*, 1986; Wortham *et al.*, 1992).

Im Gegensatz zur Gasphase sind bei der Nitro-PAH-Bildung auf Aerosolpartikeln vor allem Stickstoffspezies wie NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HNO<sub>3</sub> oder HNO<sub>2</sub> beteiligt (Arey, 1998). Einen wesentlichen Einfluß haben hierbei auch katalytische Effekte, die durch die heterogene Zusammensetzung und die Oberflächenaktivität bestimmt werden. In einer Untersuchung wurden die PAH auf verschiedenen Trägersubstanzen adsorbiert und mit 1.3 ppmv NO<sub>2</sub> begast. Dabei ergab sich folgende Reihe in der Bildungsrate: Ruß < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Flugasche < SiO<sub>2</sub>. Die Bildungsrate nimmt somit mit steigender Polarität des Adsorbenten zu. Die qualitative Zusammensetzung der Nitro-PAH blieb dabei unverändert. Die relative PAH-Reaktivität sah folgendermaßen aus (in abnehmender Reihenfolge der Reaktivität): Perylen > BaP > Pyren > Chrysen > Fluoranthen = Phenanthren (Van Cauwenberghe *et al.*, 1979; Jäger & Hanus, 1980; Butler & Crossley, 1981). Trotz der geringen Bildungsgeschwindigkeit auf neuentstandenen Rußpartikeln, kann diese beim atmosphärischen Transport durch Alterungsprozesse deutlich erhöht werden. Die Alterung beruht vor allem auf Oxidationsprozessen in der Atmosphäre, bei denen ein internes aus hygroskopischen und hydrophoben Bestandteilen gemischtes Aerosol gebildet oder die Partikeloberfläche modifiziert wird. Dadurch setzt auch eine physikalische Alterung ein, d.h. Koagulation von Partikeln und Anwachsen des mittleren Durchmessers, die aber dann wiederum den Zugang der Gasmoleküle zu den adsorbierten PAH erschweren kann. Der Zeitraum für diese Alterung liegt schätzungsweise im Bereich von Minuten bis mehreren Stunden (Kotzick *et al.*, 1996; Kotzick *et al.*, 1997; Kotzick, 1998; Kotzick & Niessner, 1999). Die entstehenden hydrophilen Zentren sind in der Lage die Reaktion der PAH mit Stickstoffoxiden zu katalysieren (Coughlin & Ezra, 1968; Thomas *et al.*, 1968).

Natürlich können die Nitro-PAH in der Atmosphäre auch wieder abgebaut werden. Dabei zeigten Experimente mit Rußpartikeln, daß bei Tageslicht der Photoabbau eindeutig dominiert, während bei Nacht die heterogene Reaktion mit O<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> den wichtigsten Reaktionsweg darstellt (Fan *et al.*, 1996a). Der Photoabbau auf Verbrennungsrußpartikeln ist dabei

signifikant von der Strahlungsintensität, nicht aber von der Temperatur abhängig (Fan *et al.*, 1996b). Experimente lassen vermuten, daß während des photolytischen Abbaus das Nitro-PAH zum entsprechenden Arylnitrit umgeformt und nachfolgend unter Elimination von Stickstoffmonoxid das Phenoxyradikal gebildet wird. Im weiteren Verlauf können daraus Nitrohydroxyderivate und Chinone entstehen (Ioki, 1977; Pitts *et al.*, 1978; Nielsen *et al.*, 1983b, Van Cauwenberghe, 1985). Der mögliche modifizierte Photoreaktionsweg für BaP ist in Abbildung 2-9 gezeigt.

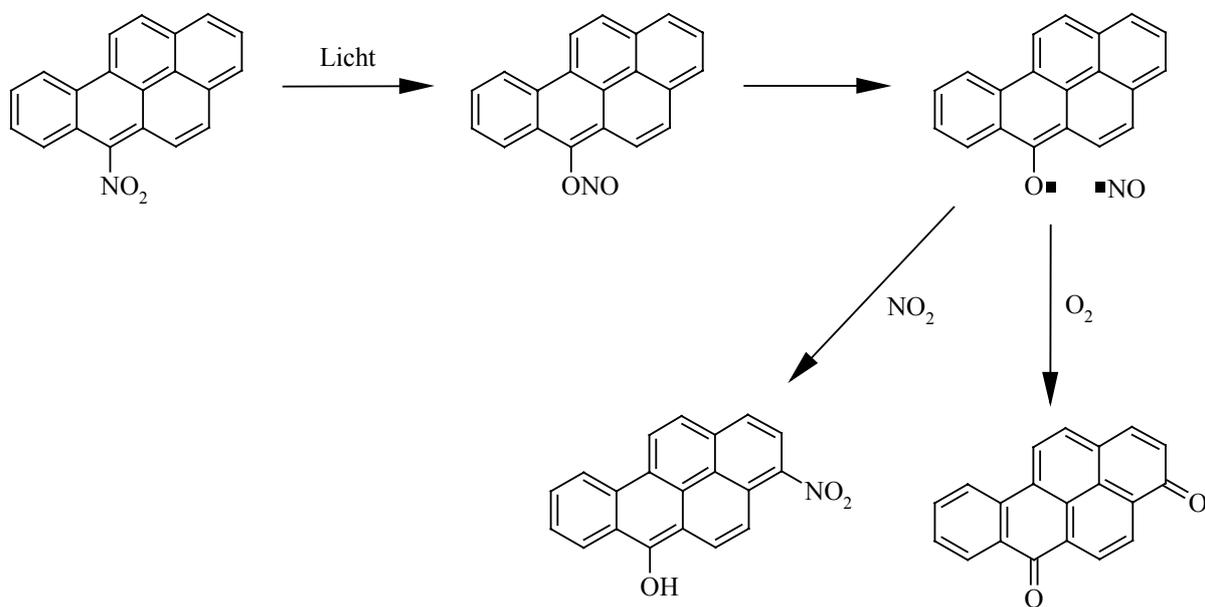


Abbildung 2-9: Photoreaktionsweg von Nitro-PAH am Beispiel des 6-Nitro-Benzo[a]pyren zu Dioxo- und Nitrohydroxy-Derivaten über Aryloxyradikale (Ioki, 1977).

## 2.2.2 Toxizität

Wie schon erwähnt sind die Nitro-PAH aufgrund ihrer hohen mutagenen Aktivität von besonderem Interesse. Sie wurden schon in den 80er Jahren im AMES-Test mit *Salmonella typhimurum* als direkte Mutagene, d.h auch ohne Aktivierung, identifiziert (Salmeen *et al.*, 1983; Arey *et al.*, 1988a). Der Metabolismus läßt sich weniger als bei vielen anderen Stoffgruppen verallgemeinern. Er scheint substanz-, spezies- und gewebespezifisch und

---

darüber hinaus abhängig vom physiologischen Zustand des Versuchstieres zu verlaufen. Es existiert auch mittlerweile eine Vielzahl an Veröffentlichungen über die Mutagenität und Kanzerogenität von Nitro-PAH, die für genaue Studien über dieses Thema geeignet sind (White, 1985; Fu, 1990; Rosenkranz, 1996; Tokiwa *et al.*, 1998; Collins *et al.*, 1998; Fu & Herreno-Saenz, 1999). Im folgenden werden trotzdem einige Aspekte speziell hervorgehoben.

Einige der Nitro-PAH (1,3-, 1,6-, 1,8-Dinitro-Pyren) gehören nach heutigem Erkenntnisstand zu den am stärksten mutagen wirkenden Substanzen im AMES-Test. Vor allem das biologisch wirksamste 1,8-Dinitro-Pyren wird deswegen häufig als Supermutagen bezeichnet. Daneben existieren noch eine Reihe weiterer Nitro-PAH, die über ein vergleichbares Potential verfügen. Generell sind Dinitro-PAH stärkere Mutagene als Mononitro-PAH. (Beland *et al.*, 1985; Matsushita *et al.*, 1986; Arey *et al.*, 1988a; Mersch-Sundermann *et al.*, 1993). Diese Verbindungen können allerdings in der Umwelt zu noch wesentlich gefährlicheren Substanzen abgebaut werden. Dies zeigte sich in einer früheren Studie am Beispiel des 3-Nitro-Benzanthrons, das schon an die Mutagenität des 1,8-Dinitro-Pyrens heranreicht (Enya *et al.*, 1997). Auch der einfache Austausch einer CH-Gruppe an einem aromatischen Ring gegen eine Gruppe mit Heteroatom kann die Mutagenität einer Substanz erheblich erhöhen. Dies wurde an 3-Nitro-6-azabenz[*a*]pyren-N-oxid gezeigt, das auch in Umgebungsluft und Dieselabgas gefunden wurde (Sera *et al.*, 1994; Tokiwa *et al.*, 1994). Hinsichtlich des Mutagenitätspotentials können auch zwischen einzelnen Isomeren große Unterschiede auftreten. So ist das 6-Nitro-Benzo[*a*]pyren nur indirekt mutagen wirksam (Pitts, 1984), während 1- und 3-Nitro-Benzo[*a*]pyren sehr stark mutagen wirkende Substanzen sind (Chou *et al.*, 1984; Pitts, 1984; Beland *et al.*, 1985; Chou *et al.*, 1987). Die Metabolisierung dieser Verbindungen kann grundsätzlich über zwei Wege verlaufen: Die oxidative (Enzym: Cytochrom P-450) und reduktive Metabolisierung (Enzym: Nitroreduktase). Das Schema beider Reaktionsmechanismen ist in Abbildung 2-10 am Beispiel des 1-Nitro-Benzo[*a*]pyren verdeutlicht. Am Ende der Reaktion werden Addukte mit dem Guanin der DNA gebildet, was dann schließlich zur Mutation führen kann (Fu *et al.*, 1994; Fu & Herreno-Saenz, 1999).

Eine weitere interessante Erkenntnis ist, daß die direkte Mutagenität von Nitro-PAH durch gleichzeitig anwesende PAH herabgesetzt werden kann. Beispielsweise wirkt das BaP als Antagonist für 1-Nitro-Pyren, indem es die Aktivität von Nitroreduktasen und dadurch die Bildung von DNA-Addukten verringert. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist die höhere

Bindungsaffinität von PAH mit größerer planarer Oberfläche an Nitroreduktasen (Chermg *et al.*, 1996).

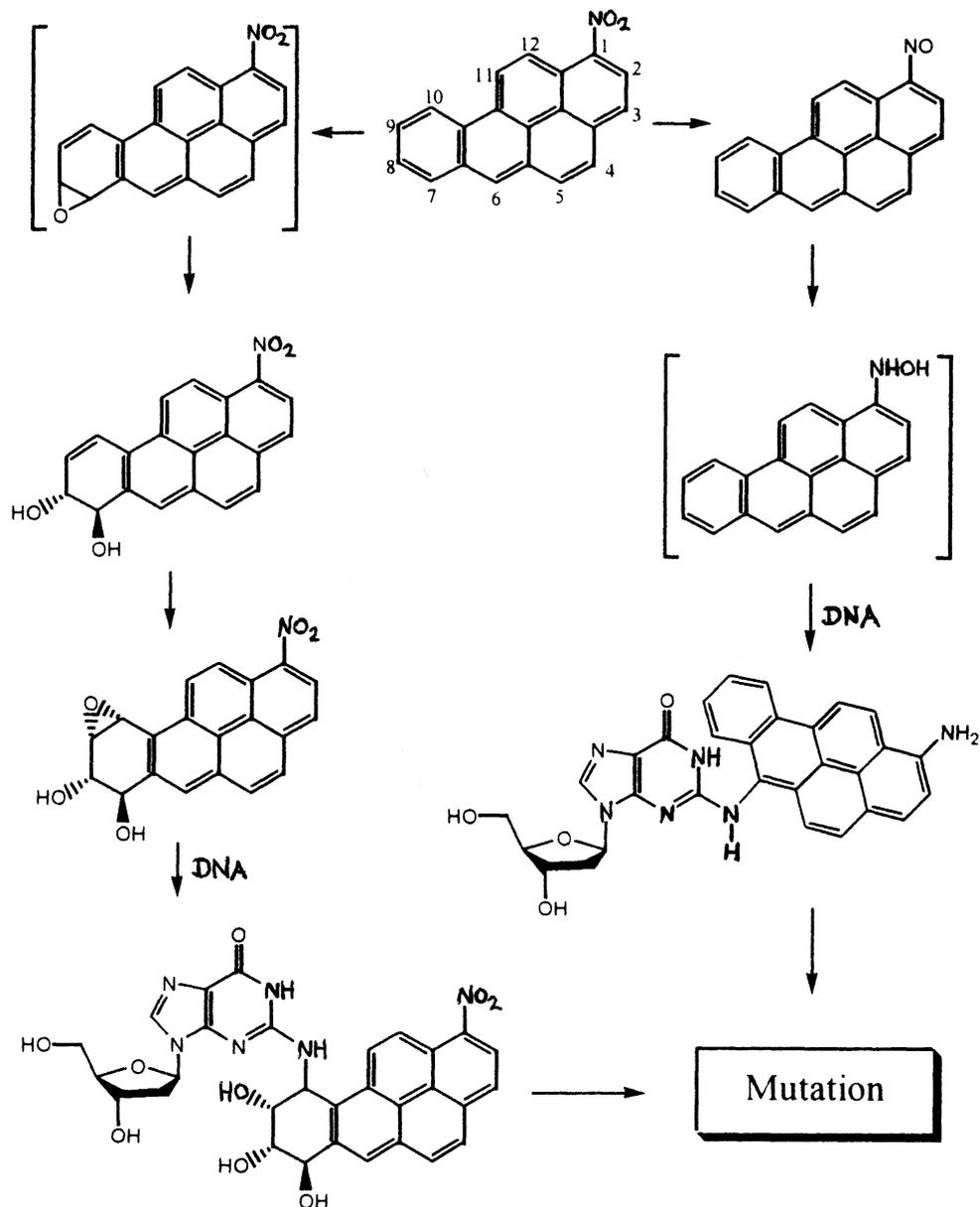


Abbildung 2-10: Metabolische Aktivierung von 1-Nitro-Benzo[a]pyren über Ringoxidation und über Nitroreduktion (Fu & Herreno-Saenz, 1999).

Zu bedenken ist dabei allerdings, daß der Antagonist BaP selbst auch wiederum zu gento- xisch wirksamen Verbindungen metabolisiert werden kann.

---

Das Vorhandensein von Dieselrußpartikeln steigert dagegen die promutagene Aktivität von Mono- und Dinitro-PAH (Matsushita *et al.*, 1986; Benner *et al.*, 1989; Van Houdt, 1990). Bei 1-Nitro-Pyren scheint durch die Adsorption an Partikeln die Wechselwirkungen der reaktiven Metaboliten mit den Makromolekülen der Lunge vergrößert zu werden, wodurch der natürliche Reinigungsmechanismus beeinträchtigt wird. Dabei wird das 1-Nitro-Pyren nur sehr langsam von den Trägerpartikeln abgelöst und durch die längere Verweilzeit die biologische Wirkung des inhalierten 1-Nitro-Pyrens durch Adsorption an Ruß oder ähnliche, in der Umwelt vorkommende Partikel verstärkt (Wolff *et al.*, 1989a; Wolff *et al.*, 1989b).

## 2.3 Analytik von PAH und Nitro-PAH

Die analytischen Methoden zur Detektion von PAH sind schon seit mehreren Jahrzehnten bekannt. Für die Analytik von Aerosolproben und Abgasproben wird oft die Gaschromatographie eingesetzt. Dabei wurden bisher mit *Electron Impact Ionization* (EI) in Kombination mit einem Massenspektrometer gute Ergebnisse erzielt (Topinka *et al.*, 1998; Oda *et al.*, 1998; De Pereira *et al.*, 2001; Westerholm *et al.*, 2001; Omar *et al.*, 2002; Dachs *et al.*, 2002). Die Nachweisgrenzen dieses Verfahrens liegen bei 0.1 - 1 µg l<sup>-1</sup>. Die mit am meisten verwendete Methode zur Messung der EPA-PAH ist aber aufgrund ihrer einfachen Durchführung die HPLC-Fluoreszenz-Detektion (HPLC-FLD) (Oanh *et al.*, 1999; Westerholm *et al.*, 2001; Wingfors *et al.*, 2001; Venkataraman *et al.*, 2002), wobei die Nachweisgrenzen im Vergleich zu GC-MS nur wenig darüber liegen.

Da bei den Nitro-PAH die Konzentrationen in Umweltproben um etwa einen Faktor 100 und auch mehr niedriger liegen, sind hier die Herausforderungen für die Analytik ungleich höher. Im folgenden soll ein kurzer Überblick über die Vielzahl der Methoden gegeben werden, mit denen sich die Nitro-PAH sehr empfindlich detektieren lassen.

Viele frühere Studien über Nitro-PAH in Umweltproben basieren auf der Kopplung von Gaschromatographie und Massenspektrometer mit *Negative Ion Chemical Ionization* (GC-NICI-MS) (Robbat *et al.*, 1986; Xu & Lee, 2000; Dušek *et al.*, 2002; Bezabeh *et al.*, 2003) und mit einem *Electron-Capture* Detektor (GC-ECD) (LaCourse & Jensen, 1986; Xu & Lee, 2000). Durch Derivatisierung der reduzierten Nitro-PAH mit Heptafluorbuttersäureanhydrid wurden mit GC-NICI-MS gegenüber den reinen Nitro-Verbindungen noch bessere Nachweis-

---

grenzen erreicht (Sellström *et al.*, 1987). Im allgemeinen liegen die Detektionsgrenzen für GC-NICI-MS bei der Einzelmassenregistrierung (*Single Ion Monitoring*, SIM) im Bereich von 1 pg, während bei der Detektion des Totalionenstroms (*Total Ion Current*, TIC) Nachweisgrenzen von ca. 100 pg erhalten werden. Die beste Leistungsfähigkeit wurde aber mit einem Tandem-Massenspektrometer erreicht, wenn das Nitro-PAH-Molekülion  $[M^+]$  unter „Multiple Reaction Monitoring Conditions“ durch den ersten Analysator massenselektiert wurde und anschließend eine Abspaltung von  $NO_2^-$  erfolgte. Die Detektionsgrenzen lagen dann bei dieser Methode (GC-EC-MS/MS) sogar bei einigen hundert Femtogramm (Vincenti *et al.*, 1996). Auch GC-EI-MS wurde erfolgreich angewandt, aber erst nach Derivatisierung der Nitro-PAH (Scheepers *et al.*, 1994; Topinka *et al.*, 1998). Eine weitere Detektionsmethode beruht auf der Messung der Chemilumineszenz mit einem Thermal Energy Detector (TEA) (Fine *et al.*, 1975; Yu *et al.*, 1984).

Wie schon bei den PAH wird auch zur Bestimmung der Nitro-PAH sehr häufig die HPLC eingesetzt. Bisher verwendete massenspektrometrische Methoden beinhalteten LC-MS mit einem Particle-Beam-Interface (EI und CI) (Bonfanti *et al.*, 1996) und ein LC-GC System, das an einen Atomemissions-Detektor (AED) oder an ein Ion-Trap Massenspektrometer gekoppelt ist (Lewis *et al.*, 1995; Lewis *et al.*, 1997). Mit einem Laserdesorption-Ionization-Time-of-Flight-Massenspektrometer konnten Nitro-PAH mit gepulsten UV-Licht von einer Dieselrußprobe desorbiert und ionisiert werden (Bezabeh *et al.*, 1997). Eine interessante Technik ist die LC-MS mit *Atmospheric Pressure Chemical Ionization* (APCI), über die eine erste Veröffentlichung vor 20 Jahren erschien (Henderson *et al.*, 1983). Da aber keine ausreichende Sensitivität erzielt wurde, gab es seither nur zwei Studien, in denen mehrfach nitriertes Pyren und BaP mit Hilfe dieser Methode bestimmt wurden (Fröschl & Niessner, 1999; Moriwaki *et al.*, 2000). Erst kürzlich wurde bei einem solchen HPLC-MS-System eine elektrochemische Zelle vor dem APCI-Interface eingebaut, die die Oxidation der Nitro-PAH zu entsprechenden Oxy-PAH ermöglicht, was die Nachweisstärke für nitrierte PAH in Zukunft wesentlich steigern könnte (Karst, 2002).

Weitere alternative Methoden sind die Kopplungen der HPLC mit Elektrochemischer, Chemilumineszenz- und Fluoreszenzdetektion (FLD) (Galceran & Moyano, 1993; Veigl *et al.*, 1994; Murayama & Dasgupta, 1996; Murahashi & Hayakawa, 1997; Hayakawa *et al.*, 2001; Kuo *et al.*, 2003). Bei der HPLC-FLD-Methode erfolgt aufgrund des zu geringen Fluoreszenzsignals der Nitro-PAH eine vorherige *On-Line* Reduzierung zu den entsprechenden Amino-PAH. *Off-Line* Reduktionen gelten für die Anwendung in der Routineanalytik als

---

zu zeitaufwendig. Es existiert auch eine Untersuchung, in der underivatisierte Nitro-PAH mit Niedrig-Temperatur Lumineszenz bestimmt wurden (Levinskii *et al.*, 2001). Im allgemeinen wird bei der FLD eine Reduktions-Säule vor oder nach der analytischen Säule eingebaut, die mit Zn, Pt/Rh oder Pt auf  $\gamma$ -A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Katalysator gefüllt wird. Als mobile Phase wird Methanol/Wasser verwendet und die Reduktionssäule wird mit einem Säulenofen auf 60 - 80°C temperiert (Götze *et al.*, 1991; Tejada *et al.*, 1986; McCrehan *et al.*, 1988; Zühlke *et al.*, 1998; Fröschl *et al.*, 1998; Hayakawa *et al.*, 2001). Die Nachweisgrenzen liegen bei diesem Verfahren im sub-pg-Bereich. Eine noch empfindlichere Detektion ist nur noch mit der Chemilumineszenz möglich (Hayakawa & Miyazaki, 1991; Li & Westerholm, 1994; Hayakawa *et al.*, 1995a; Hayakawa *et al.*, 1995b; Murahashi & Hayakawa, 1997).

Eine weitere Methode zur Nitro-PAH-Analytik ist die immunologische Nachweisttechnik, für deren Anwendung bisher nur sehr wenige Beispiele bekannt sind. Diese Arbeiten beschäftigten sich hauptsächlich mit der Belastung des Menschen durch Dieselabgase, wobei die Metaboliten von 1-Nitro-Pyren im Urin mit Hilfe eines Enzyme-Linked Immunosorbent Assay (ELISA) bestimmt wurden (Scheepers *et al.*, 1992). Mittlerweile existiert aber auch ein ELISA zur direkten Detektion von 1-Nitro-Pyren in Dieselruß- und Aerosolpartikeln (Zühlke *et al.*, 1996; Fröschl *et al.*, 1998).

## 2.4 Atmosphärische Spurengase

Die Atmosphäre ist ein Gemisch von Gasen (Luft) und suspendierten Partikeln (Aerosole/Wolken). Die Hauptbestandteile sind N<sub>2</sub> (~ 78.1 %), O<sub>2</sub> (~ 21.0 %) und Ar (~ 0.93 %), deren Volumenmischungsverhältnisse (VMV) bis zu einer Höhe von 100 km praktisch konstant sind. Der Anteil an Wasserdampf kann bis zu 4 % betragen und ist sehr stark höhen- und temperaturabhängig. Neben diesen Hauptkomponenten gibt es zahlreiche weitere Spurenstoffe wie Kohlendioxid, Methan, Ozon, Distickstoffoxid, Kohlenmonoxid und Schwefeldioxid, die trotz ihrer geringen Menge (< 0.1 %) eine entscheidende Bedeutung für die Biosphäre (Stoffwechselkomponenten, Schadstoffe), das Klima (Treibhauseffekt) und die atmosphärische Photochemie (oxidative Selbstreinigung) haben. Diese Spurengase entstehen teils in der Stratosphäre (O<sub>3</sub>), teils durch Zersetzungs- und Fäulnisprozesse (NH<sub>3</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) und durch Witterungseinflüsse (Stickoxide). Es gibt natürlich auch Komponenten, die einem

---

schnelleren Wandel unterworfen sind ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ). Die wichtigsten Quellen stellen dabei Verbrennungsprozesse dar, in denen Primärprodukte wie  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , Wasserdampf und Kohlenwasserstoffe (KW) emittiert werden. Diese anthropogen bedingten Luftverunreinigungen wirken sich in Gebieten hoher Siedlungs- Verkehrs- und Industriedichte oft nachteilig aus. Sie können mitunter reizende oder belästigende, bisweilen sogar schädliche Wirkungen auf Menschen, Tiere, Pflanzen oder Bauwerke ausüben.

Eine besondere Stellung nehmen neben den Treibhausgasen wie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , und Wasserdampf die reaktiven Spurengase  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_x$ , und  $\text{SO}_2$  ein, die in homogenen und heterogenen Reaktionen (Gasphase und Partikelphase) die Chemie der Troposphäre erheblich beeinflussen können. Durch die Bildung von Schwefelsäure und Salpetersäure aus  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$  (saurer Regen) werden z.B. Pflanzen (Waldschäden) und Bauwerke nachhaltig geschädigt. Dabei kann es auch zur Versauerung der Böden und Gewässer kommen, was wiederum eine Freisetzung verschiedenster für Pflanzen giftiger Metallionen (z.B.  $\text{Al}^{3+}$ , Schwermetalle) bewirkt. Die oxidative und reizende Wirkung der Gase kann auch die Lungenfunktion von Menschen und Tieren beeinträchtigen. Unter starker Sonneneinstrahlung können sich aus anthropogenen Quellen stammende Stickoxide und KW mit Sauerstoff zu Photooxidantien wie z.B.  $\text{O}_3$ , Peroxyacetylnitrat (PAN) oder Salpetersäure umwandeln. Bei sehr hohen VMV kann es dann zur Bildung des sogenannten Photosmog kommen, der zu starken gesundheitlichen Belastungen durch Schleimhautreizungen bis hin zur Beeinträchtigung und Schädigung der Lungenfunktion reicht (Salomon et al., 1981; Graedel & Crutzen, 1994; Heintz & Reinhardt, 1996; Kremer, 1998; Seinfeld & Pandis, 1998; Wayne, 2000; Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

## 2.5 Abbau partikelgebundener PAH

Neben der hohen Bedeutung von partikelgebundenen PAH als toxische Luftverunreinigungen, sind PAH und deren Derivate (engl.: Polycyclic Aromatic Compounds, PAC) in der Lage, auf der Oberfläche von Verbrennungsaerosolen die Wechselwirkung der Partikel mit reaktiven Spurengasen und Wasserdampf und dadurch ihre Aktivität als Nukleationskerne, ihre Verweilzeit in der Atmosphäre und ihre direkten und indirekten Klimawirkungen zu beeinflussen (Novakov & Corrigan, 1996; Kotzick *et al.*, 1997; Cruz & Pandis, 1997; Heintzenberg, 1999; Feichter, 2003). Zu den wichtigsten Abbaumechanismen zählen neben

---

den Gasphasenreaktionen die Reaktionen der PAH mit den Spurengasen O<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> auf der Oberfläche von Aerosolpartikeln (s. auch Abschnitt 2.2.1), wobei die Reaktion mit NO<sub>2</sub> wesentlich langsamer verläuft als mit O<sub>3</sub> (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000). In zahlreichen früheren Studien wurde schon versucht, die Kinetik des Abbaus von BaP und anderen PAH durch Ozon und/oder Stickstoffdioxid bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen (mit/ohne Belichtung, Substrat, Menge, Schichtdicke) aufzuklären (Pitts *et al.*, 1978; Van Cauwenberghe *et al.*, 1979; Jäger & Hanus, 1980; Butler & Crossley, 1981; Wu *et al.*, 1984; Van Veack & Van Cauwenberghe, 1984; Van Cauwenberghe, 1985; Cope & Kalkwarf, 1987; Kamens *et al.*, 1988; Valerio *et al.*, 1990; McDow *et al.*, 1995; Fan *et al.*, 1996a; Alebic-Juretic *et al.*, 2000; Ishii *et al.*, 2000). Dabei wurden beispielsweise für die Reaktion von BaP mit Ozon Halbwertszeiten von einigen Minuten bis hin zu einigen Tagen erhalten. Die Reaktionsbedingungen schwankten zu sehr und oft sind auch nur ungenügende experimentelle Daten angegeben. Es existieren aber auch voneinander unabhängig durchgeführte Experimente, die ähnliche Ergebnisse liefern (Wu *et al.*, 1984; Cope & Kalkwarf, 1987; Alebic-Juretic *et al.*, 1990; Alebic-Juretic *et al.*, 2000). Auf einige dieser Studien wird im Vergleich mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit in den Abschnitten 4.3.2 und 4.3.3 eingegangen. Als Hauptprodukte der Reaktion von BaP mit Ozon auf Aerosolpartikeln wurden bisher die drei BaP-Chinone Benzo[*a*]pyren-1,6-dion, Benzo[*a*]pyren-3,6-dion und Benzo[*a*]pyren-6,12-dion identifiziert. Darüber hinaus konnte auch die Bildung des Benzo[*a*]pyren-4,5-dions, verschiedener isomerer Hydroxy-Benzo[*a*]pyrene und die des 4-Oxa-Benzo[*def*]chrysen-5-on bei der Reaktion auf dem Glasfaserfilter eindeutig nachgewiesen werden (Moriconi *et al.*, 1961; Van Cauwenberghe, 1985; Koeber *et al.*, 1997; Letzel, 2000; Finlayson-Pitts & Pitts, 2000; Letzel *et al.*, 2001). Als Fazit kann zumindest festgestellt werden, daß Ozon in sehr starkem Maße zu einem raschen PAH-Abbau beiträgt und man hierbei auch noch die unterschiedliche Reaktivität der einzelnen partikelgebundenen PAH berücksichtigen muß.

Um ein realistischeres Bild des atmosphärischen Abbaus zu gewinnen, stellen Kammerexperimente unter definierten Bedingungen einen ersten Schritt dar, um die komplexen Reaktionsmechanismen entschlüsseln zu können. In einer kürzlich während einer Diplomarbeit durchgeführten Studie (Schauer, 2000) wurde die heterogene Reaktion von Ozon mit BaP auf Modellrußpartikeln in einem Strömungsrohr (1 atm, 296 K) untersucht. Zur Simulation atmosphärischer Bedingungen wurde in einigen Versuchen zusätzlich Wasserdampf beigemischt. Das Ozon-VMV lag bei 30 ppbv bis 1 ppmv. Bei 30 ppbv Ozon wurde für BaP eine Halbwertszeit von 4.5 min ohne Wasserdampf und von 18 min mit 25 % Wasserdampf erhalten.

Für hohe Luftfechtigkeiten von 75 % wurde die Halbwertszeit auf 45 min extrapoliert. Dabei wurde auch herausgefunden, daß diese Reaktion über einen komplexen Mechanismus mit reversibler Adsorption von O<sub>3</sub> und anschließender Oberflächenreaktion zwischen adsorbiertem O<sub>3</sub> und BaP verläuft (Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmechanismus). Unter feuchten Bedingungen (25 % RH) waren sowohl die Ozonadsorption als auch die BaP-Abbauraten geringer, was auf kompetitive Adsorption von Ozon und Wasserdampf zurückzuführen ist (Schauer, 2000; Letzel, 2000; Pöschl *et al.*, 2001; Pöschl, 2002). Dieser Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf den Abbau von PAH wurde auch schon in anderen Studien mit PAH-belegten Filtern und Freilandkammern beobachtet (Pitts *et al.*, 1986; Kamens *et al.*, 1988; McDow *et al.*, 1995). Zum genaueren Studium der Kinetiktheorie dieser heterogenen Gasphasenreaktionen sei auf die eben erwähnte Diplomarbeit (Schauer, 2000; Letzel, 2000) und einer Reihe von Büchern (Baerns *et al.*, 1987; Atkins, 1990; Logan, 1997) und Literaturstellen (Logan, 1984; Rogaski *et al.*, 1997; Kamm *et al.*, 1999; Pöschl *et al.*, 2001; Ammann *et al.*, 2003) hingewiesen.

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Herstellung von Aerosol und Gasgemischen

#### 3.1.1 Funkengeneratorruß-Aerosol

Zur Herstellung künstlicher Kohlenstoffaerosole mit rußähnlicher Struktur im Sub- $\mu\text{m}$ -Größenbereich diente ein kommerzieller Funkengenerator (Niessner, 1986; Schwyn *et al.*, 1988). Zur Funkenbildung werden mit einem RC-Glied bei einer durch die angelegte Hochspannung bestimmten Frequenz Spannungsspitzen zwischen zwei hochreinen Kohlenstoffelektroden (> 99.99 %) erzeugt. Die dabei entstehende Hitze im Funkenplasma führt zur Verdampfung des Elektrodenmaterials, das von einem Argon-Gasstrom abtransportiert wird und aus dem sich dann durch Kondensation und Koagulation ultrafeine Partikel bilden. Dabei wurde Argon als partikelfreies und inertes Trägergas verwendet, um die Oxidation der abgedampften Kohlenstoffatome zu vermeiden. Die charakteristischen Parameter des Funkenrußgenerators laut Herstellerangaben sind in Tabelle 3-1 aufgelistet.

Tabelle 3-1: Parameter des Rußgenerators GfG 1000 (Fa. PALAS) (Helsper *et al.*, 1993).

<b>Mobilitätsäquivalent- Partikeldurchmesser (<math>d_p</math>)</b>	Primärpartikel	0.005 $\mu\text{m}$
	Agglomerate	0.020 $\mu\text{m}$ - 0.5 $\mu\text{m}$
	Mittlere Durchmesser	0.05 $\mu\text{m}$ - 0.2 $\mu\text{m}$
<b>Anzahlkonzentration (<math>c_n</math>)</b>		$\leq 2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$
<b>Massenkonzentration (<math>c_m</math>)</b>		$\leq 20 \text{ mg m}^{-3}$
<b>Massenfluß</b>		20 $\mu\text{g h}^{-1}$ - 7 $\text{mg h}^{-1}$
<b>Spezifische Oberfläche (<math>S_m</math>)</b>	BET-Methode (Helsper <i>et al.</i> , 1993)	395 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
	Mikrogravimetrisch nach Adsorption von Benzol (Kamm & Popovitcheva, 2000b)	279 $\pm$ 29 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$

Abb. 3-1 zeigt schematisch den Aufbau des Funkengenerators mit den beiden Graphitelektroden, zwischen denen die Funkenentladung stattfindet.

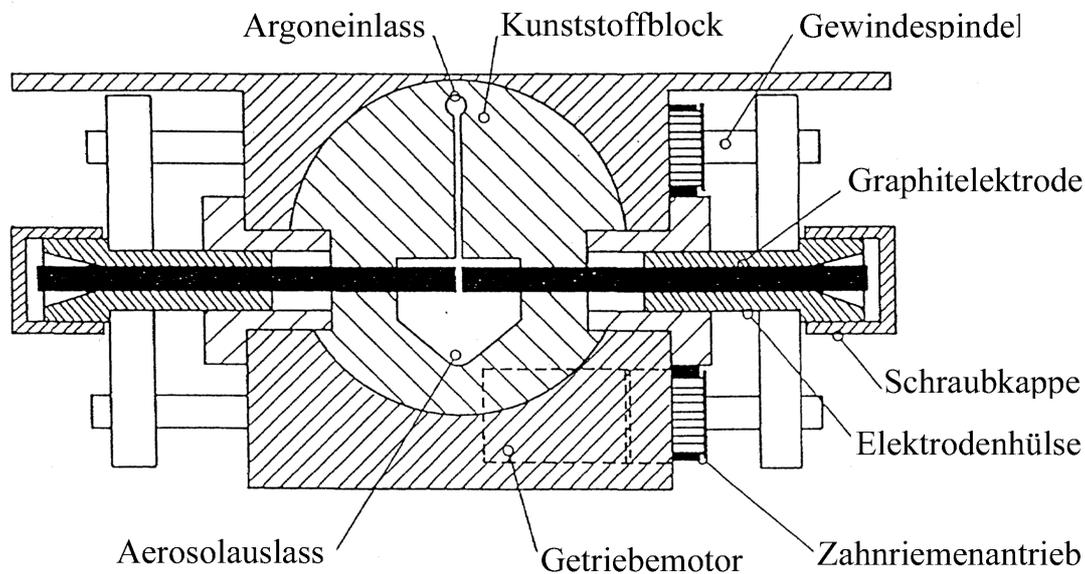


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau des Rußaerosolgenerators (Kamm, 2000a).

Der Elektrodenabstand wird durch Messung des zwischen beiden Elektroden fließenden Stromes und in Abhängigkeit von der Funkenfrequenz durch einen Regelkreis mechanisch konstant gehalten. Die Einhaltung einer bestimmten Frequenz während der Versuche garantiert einen kontinuierlichen Partikelausstoß mit gleichbleibender Zusammensetzung (Helsper *et al.*, 1993). Die in den Messungen gewählte Frequenz war 100 Hz (1.5 Skalenteile am Einstell-Drehknopf) und ergibt bei einem Argonfluß von  $6.5 \text{ l min}^{-1}$  durch den Generator einen Massenausstoß von  $2.3 \text{ mg m}^{-3}$ . Die fraktale Dimension der Rußagglomerate liegt im Bereich von 1.5, die Partikel besitzen eine ebene Struktur (Krämer, 2000; Kütz & Schmidt-Ott, 1993).

Die im Funkengenerator erzeugten elektrisch geladenen Rußpartikel wurden durch eine als Aerosol-Neutralisator fungierende  $^{85}\text{Kr}$ -Quelle geleitet. Danach passieren die ultrafeinen Rußpartikel einen Dreihalskolben, der als Agglomerationsgefäß und Pufferreservoir dient.

Die Größenverteilung der Funkengenerator-Rußpartikel am Ausgang des Dreihalskolbens ist in Abbildung 3-2 dargestellt und wurde mit einem Differential Mobility Particle Sizer (DMPS) charakterisiert (Krämer, 1998). Die gemessenen Verteilungen können näherungsweise als logarithmische Normalverteilungen betrachtet werden. Der mittlere geometrische

Durchmesser  $d_g$  (Median) betrug 78 nm und die geometrische Standardabweichung  $\sigma_g$  1.7 nm. Diese Parameter können aus den Meßdaten auf einfache Weise berechnet werden (Reid *et al.*, 1987). Meßprinzip, Durchführung und Auswertung der DMPS-Messungen sind in der Literatur ausführlich beschrieben (Liu & Pui, 1974; Liu & Pui, 1975; Knutson & Whitby, 1975; Pui & Liu, 1979; Hinds, 1982).

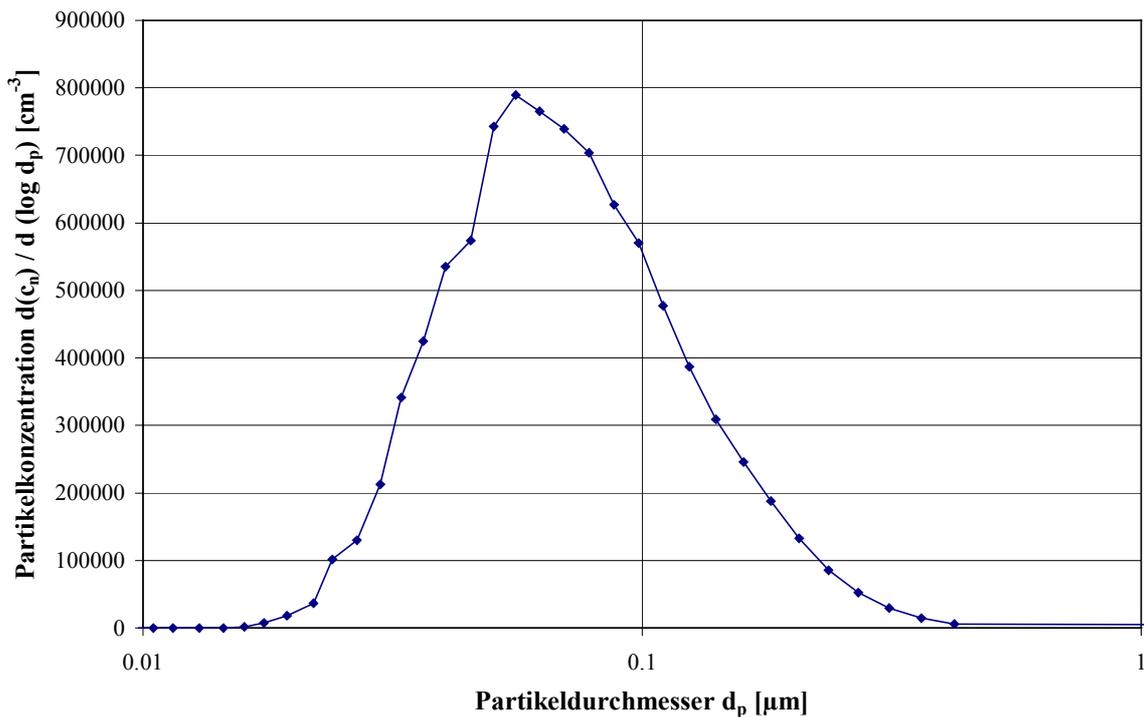


Abbildung 3-2: Größenverteilung der Rußpartikel aus dem Funkengenerator nach dem Agglomerationsgefäß für die Standardeinstellungen (1.5 Skalenteile, Argonvordruck 1.5 bar), gemessen mit einem DMPS.

Im Dreihalskolben werden 4.5 l des Aerosolflusses abgetrennt und 2.0 l weiterverwendet. Zur Regelung der Partikelkonzentration wurde ein Teil des Aerosolflusses ( $2.00 \pm 0.02 \text{ l min}^{-1}$ ) über einen Partikelfilter geleitet, wobei die Einstellung der Partikelkonzentration durch eine Schlauchklemme als Ventil erfolgte (Abb. 3-3).

Anschließend wurde der Aerosolfluß mit der gewünschten Partikelkonzentration durch die Belegungseinheit geleitet, in der die Partikel mit Benzo[*a*]pyren beschichtet wurden (Kondensationstechnik nach Nießner, 1984). In einem speziellen Spitzkolben wird BaP im Ölbad

erwärmt und ein konstanter Stickstoffstrom von  $2.00 \pm 0.02 \text{ l min}^{-1}$  über die Oberfläche der Festsubstanz geleitet. Die Badtemperatur kann dabei auf konstante Temperaturen zwischen  $20.0^\circ\text{C}$  und  $100.0^\circ\text{C}$  ( $\pm 0.2^\circ\text{C}$ ) thermostatisiert werden (Abb. 3-3, 3-4).

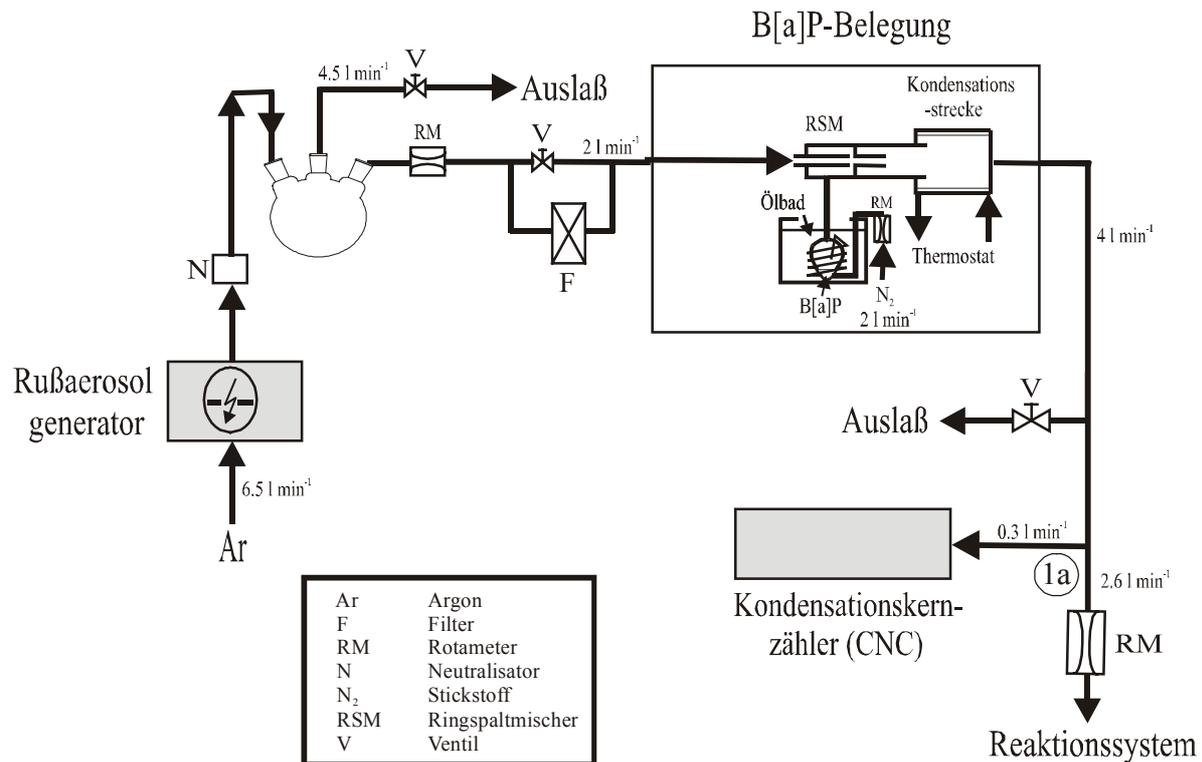


Abbildung 3-3: Experimenteller Aufbau der Modellrußaerosolherstellung mit BaP-Belegungseinheit.

Der Stickstoff/BaP-Strom ( $2.00 \pm 0.02 \text{ l min}^{-1}$ ) wurde in einem Ringspaltmischer mit dem unbelegten Aerosol des Argonstroms ( $2.00 \pm 0.02 \text{ l min}^{-1}$ ) vermischt. Die Vermischung im Ringspaltmischer ist dabei ausreichend schnell, so daß alle Partikel gleichmäßig als Adsorptions- und Kondensationskeime dienen können und damit eine konstante Oberflächenbelegung gewährleistet ist.

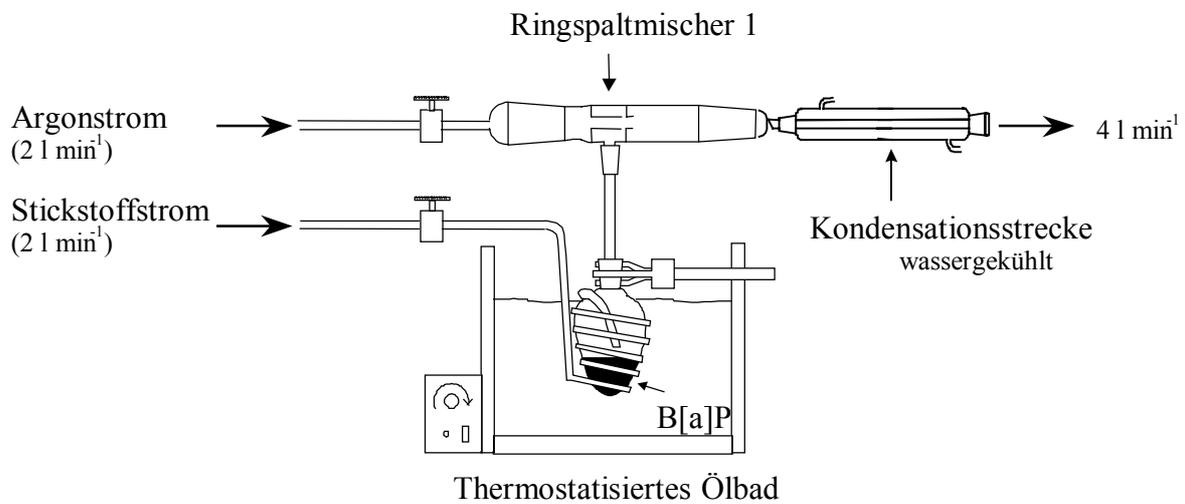


Abbildung 3-4: BaP-Belegungseinheit.

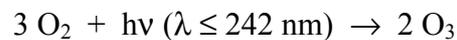
In der nachfolgenden Kondensationsstrecke ( $6.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ) erfolgt die Kondensation von BaP auf den Rußpartikeln (Abb. 3-4). Durch Einstellung der Badtemperatur läßt sich die BaP-Schichtdicke zwischen einer Submonolage und mehreren Monolagen variieren. Zur Durchführung der Kinetikmessungen wird eine Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  eingestellt, was einer BaP-Oberflächenbelegung  $\theta_{\text{BaP},0}$  von 0.2 entspricht (Schauer, 2000; Letzel, 2000; Pöschl *et al.*, 2001).

Danach folgt ein weiteres Auslaßventil, das zur Regelung des Aerosolstroms (Ar/N<sub>2</sub>-Volumenfluß:  $2.60 \pm 0.03 \text{ l min}^{-1}$ ) in das Reaktionssystem dient. An der Meßstelle 1a wird in regelmäßigen Zeitabständen die Rußpartikel-Anzahlkonzentration mit einem Kondensationskernzähler (CNC) gemessen. Für die Messung der Partikelanzahlkonzentration wurde ein kommerzieller Kondensationskernzähler (*Condensation Nucleus Counter*, CNC TSI 3020) verwendet (Abb. 3-3). Das Aerosol wird dabei mit einem Probenahme fluß von  $0.30 \pm 0.02 \text{ l min}^{-1}$  durch den CNC gesaugt (Agarwal & Sem, 1980). Der Meßbereich von Kondensationskernzählern dieser Art erstreckt sich im allgemeinen über Partikeldurchmesser von  $0.01 \mu\text{m}$  bis  $0.9 \mu\text{m}$  und Anzahlkonzentrationen bis  $10^7 \text{ cm}^{-3}$  (Hinds, 1982).

### 3.1.2 Reaktionsgasgemische (O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O)

Zur Erzeugung eines definierten NO<sub>2</sub>-Gasstroms wird eine konstante NO<sub>2</sub>-Quelle benötigt. Dazu wird eine Mischung aus 5 ppmv NO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> (99.9990 % N<sub>2</sub>, Fa. Messer Griesheim) aus einer Gasflasche mit einem Stickstoffstrom verdünnt. Somit lassen sich Konzentrationen von 0.1 ppmv bis 5 ppmv einstellen. Zur Bestimmung des Stickstoffdioxid-VMV (ppmv bzw. ppbv) wurde ein Chemilumineszenzdetektor (NO<sub>x</sub>-Analysator CLD 700 AL, Fa. Eco Physics) eingesetzt.

Das Spurengas Ozon wurde durch Photodissoziation von Sauerstoff mit Hilfe einer UV-Quecksilberdampfampe erzeugt (Eliasson & Kogelschatz, 1991):



Der Ozongenerator besteht aus einem 10 cm langen, polierten Aluminiumzylinder mit elliptischem Querschnitt. Zur optimalen Ozonausbeute wird eine Hg-Lampe L 937-02 mit einem Emissionsmaximum bei 185 nm in der einen Brennachse der elliptischen Bohrung plziert, während O<sub>2</sub> durch ein UV-transparentes Glasrohr (Suprasil<sup>®</sup>-Rohr) in der anderen Brennachse geleitet wird. Durch eine Blende mit zwei Spalten und durch die Änderung des O<sub>2</sub>-Flusses von 3 - 6 l min<sup>-1</sup> (± 0.03 l min<sup>-1</sup>) kann die Bestrahlungsstärke und damit die Ozonproduktion zwischen Werten von 0.1 ppmv und 4.1 ppmv variiert werden. Durch zusätzliches Umwickeln der Blende mit Aluminiumfolie unter teilweiser Abdeckung der Spalten ist es möglich Konzentrationen im Bereich von < 100 ppbv einzustellen. Die Messung des Ozon-VMV (ppmv bzw. ppbv) bei den einzelnen Versuchen erfolgte mit einem kommerziellen O<sub>3</sub>-Analysator (41M, Fa. Ansyco; Genauigkeit: ± 1.5 ppbv, Nachweisgrenze: 1 ppbv) bei einem Probenahmefluß von 0.30 l min<sup>-1</sup> (± 0.02 l min<sup>-1</sup>).

Um atmosphärisch relevante Luftfeuchten zu simulieren, wurde der O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>-Strom mit einem Fluß von 2.60 ± 0.10 l min<sup>-1</sup> durch eine Glasfritte in eine mit destilliertem Wasser gefüllte Waschflasche geleitet. Diese ist in einem Wasserbad auf eine Temperatur von 18.0°C (± 0.2°C) thermostatisiert (Abb. 3-5). Hierbei ist es wichtig, daß die Temperatur des Wasserbades unterhalb der Abzugstemperatur liegt, da sonst Wasserdampf im Schlauch kondensiert. Die Überprüfung der Luftfeuchte erfolgte mit einem kommerziellen kapazitiven Feuchtefühler (FH A646, Fa. Ahlborn).

---

## 3.2 Strömungsrohrexperimente

### 3.2.1 Reaktionskinetische Experimente

Für die Kinetikuntersuchungen der Reaktion von BaP-belegten Rußpartikeln mit Ozon, Wasser, Stickstoffdioxid, Ozon/Stickstoffdioxid und Ozon/Stickstoffdioxid/Wasser wurde ein Reaktionssystem mit Strömungsrohr verwendet (Abb. 3-5), in dem sich ein beweglicher Probenahmestutzen befindet. Durch Verschieben dieses Stutzens konnten damit variable Reaktionszeiten eingestellt werden. Das Gerüst des Probenahmeschlittens besteht aus oxidationsstabilem Teflon<sup>®</sup> und beinhaltet zwei eingebettete Eisenmagnete. Der genaue Aufbau und die Abmessungen des Strömungsrohres und des eingebauten Probenahmeschlittens sind den Konstruktionszeichnungen vorausgegangener Arbeiten zu entnehmen (Schauer, 2000; Letzel, 2000; Letzel *et al.*, 2002).

In den Experimenten mit Stickstoffdioxid wurde das BaP-belegte Rußaerosol (Volumenfluß  $2.60 \pm 0.03 \text{ l min}^{-1}$ ) vor dem Eintritt in das Strömungsrohr in einem Ringspaltmischer mit dem  $\text{NO}_2/\text{N}_2$ -Fluß ( $2.80 \pm 0.15 \text{ l min}^{-1}$ ) im Verhältnis 1:1 gemischt.

Bei den Versuchen mit Ozon und hoher Luftfeuchte wurde der Aerosolstrom (Volumenfluß  $2.60 \pm 0.03 \text{ l min}^{-1}$ ) mit dem  $\text{O}_2/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Fluß ( $2.60 \pm 0.10 \text{ l min}^{-1}$ ) vermischt.

Bei den Untersuchungen mit Ozon, Stickstoffdioxid und Wasser wurde der Aerosolstrom vor der Einleitung von Ozon und Wasser zusätzlich mit einem Stickstoffdioxid/Stickstoff-Strom vermischt (Volumenfluß  $1.40 \pm 0.04 \text{ l min}^{-1}$ ). Der  $\text{O}_2/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Fluß wurde in diesem Fall auf  $1.30 \pm 0.10 \text{ l min}^{-1}$  eingestellt. Unter den gleichen Bedingungen wurden auch die Kinetikexperimente mit Ozon und Stickstoffdioxid ohne Wasser durchgeführt.

Der Gesamtvolumenfluß des Reaktionsgemisches im Strömungsrohr betrug  $5.40 \pm 0.15 \text{ l min}^{-1}$  im trockenen System mit Stickstoffdioxid,  $5.20 \pm 0.13 \text{ l min}^{-1}$  mit Ozon und Befeuchtung bzw.  $5.30 \pm 0.12 \text{ l min}^{-1}$  bei den Versuchen mit der Ozon/Stickstoffdioxid-Mischung mit und ohne Befeuchtung. Der Betrieb des Strömungsrohres erfolgte unter Atmosphärendruck (offenes Rohrende) unter laminaren Strömungsbedingungen (Reynoldszahl  $\sim 70$ ) (Mersmann, 1980). Um sicherzustellen, daß keine Partikel aus der Umgebungsluft eindiffundieren, wurde am offenen Ende des Strömungsrohres eine zusätzliche  $\text{N}_2$ -Spülung angebracht (Schauer, 2000; Letzel, 2000; Letzel *et al.*, 2002).

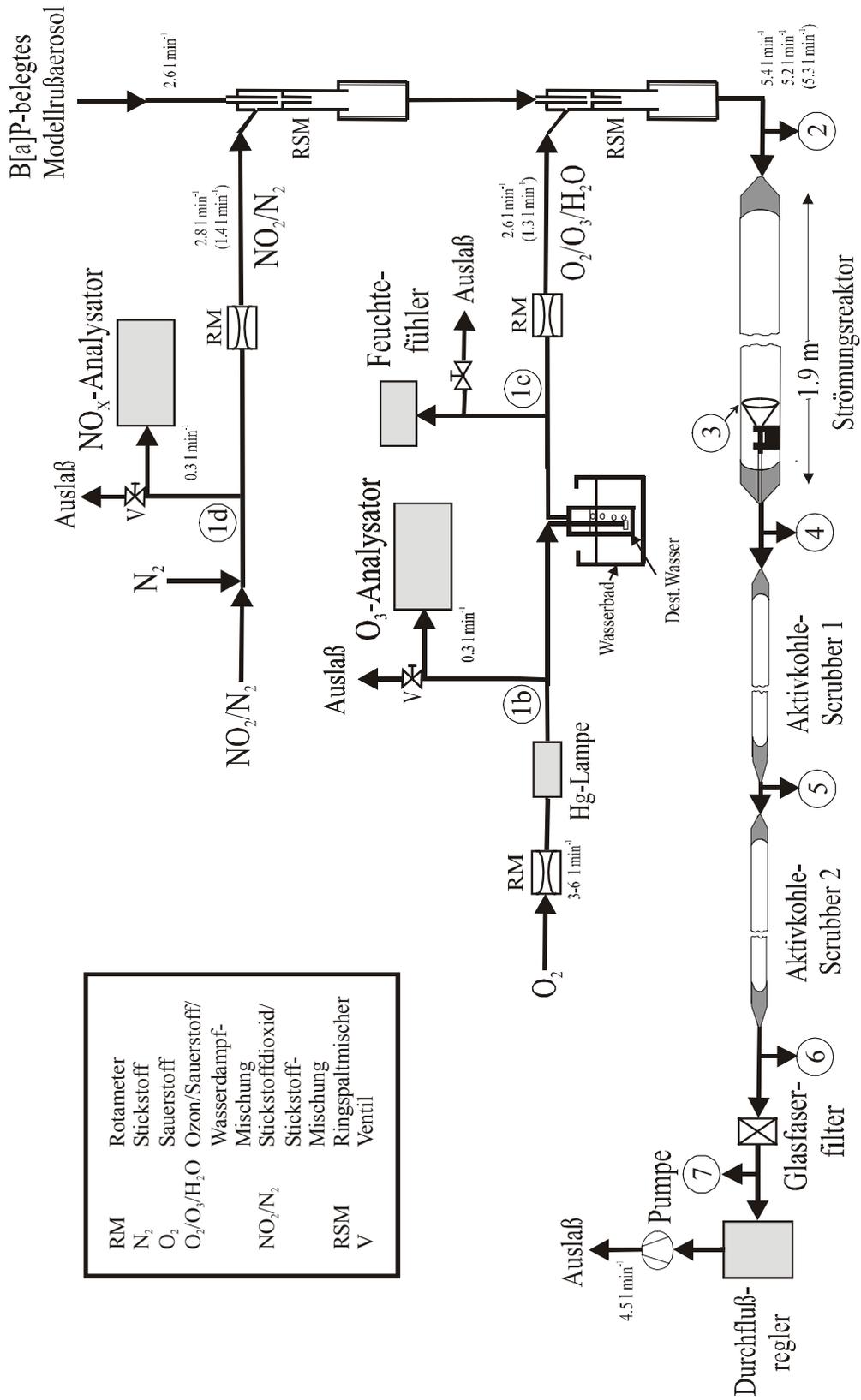


Abbildung 3-5: Aufbau des Reaktionssystems mit Strömungsrohr.

Die Probenahme wurde über einen Glastrichter durchgeführt, der entlang der zentralen Achse des laminaren Strömungsrohres auf einem Probenahmeschlitten verschiebbar montiert ist. Bewegt wird der Schlitten 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 (s. Abschnitt 4.4.1.7). Die Probenahme erfolgte über 5 min mit einem Volumenfluß von  $4.50 \pm 0.10 \text{ l min}^{-1}$ . Die Reaktandengase Ozon und Stickstoffdioxid werden bereits in dem 2 m langen Tygon<sup>®</sup>-Probenahmeschlauch teilweise abgebaut, quantitativ allerdings erst in den zwei anschließenden „Aktivkohle-Scrubbern“, d.h. mit Aktivkohle gefüllten Diffusionsabscheidern. Durch den Ozon- und Stickstoffdioxidabbau wird eine Weiterreaktion auf dem Filter vermieden bzw. minimiert. Die Effizienz des Ozon- und Stickstoffdioxidabbaus wurde bei jedem Versuch überprüft (s. Abschnitt 4.3.1). Um diese Abbaueffizienz während den Kinetikexperimenten zu gewährleisten, mußte die Aktivkohle in bestimmten Zeitabständen ausgetauscht werden.

*Tabelle 3-2: Meßstellen am Reaktionssystem.*

Meßstelle <u>1a</u> :	Partikelkonzentration
Meßstelle <u>1b</u> :	Ozon-VMV
Meßstelle <u>1c</u> :	Wasserdampfkonzentration
Meßstelle <u>1d</u> :	Stickstoffdioxid-VMV
Meßstelle <u>2</u> :	Strömungsrohreingang
Meßstelle <u>3</u> :	Am Probenahmestutzen (mit Teflonschlauch)
Meßstelle <u>4</u> :	Vor Scrubber 1 (nach dem Tygonschlauch)
Meßstelle <u>5</u> :	Nach Scrubber 1
Meßstelle <u>6</u> :	Nach Scrubber 1+2
Meßstelle <u>7</u> :	Nach Glasfaserfilter

---

Zur allgemeinen Charakterisierung des gesamten Reaktionssystems und der Reaktionsbedingungen wurden an 10 verschiedenen Positionen im Reaktionssystem Messungen der Ozon-, Stickstoffdioxid- und Wasserdampfkonzentration, der Anzahl- und Massenkonzentration und der Größenverteilung an Rußpartikeln durchgeführt. Die Meßstellen 1 a - d befinden sich auf der Produktionsseite, die Meßstellen 2-7 auf der Reaktionsseite. Die genauen Positionen sind in Tabelle 3-2 aufgelistet und in Abbildung 3-3 und 3-5 eingezeichnet, die Messergebnisse in Abschnitt 4.3.1 und im Anhang 6.5 zusammengefaßt.

Die Partikel werden schließlich nach Reaktion und Entfernen der Spurengase auf einem Glasfaserfilter abgeschieden. Die Einstellung des Probenahmefflusses erfolgte durch einen Massenflußregler (VVS 0/22, Fa. Gossen) und eine Membranpumpe (VDE 0530, Fa. Neuberger).

### **3.1.2 Adsorptionsexperimente**

Zur Untersuchung des Gasphasenozonverlustes durch Wechselwirkung mit den Modellruß-aerosolpartikeln wurde ein Experiment durchgeführt, in dem die Partikelerzeugung im Funkengenerator unter ansonsten unveränderten Bedingungen wiederholt ein- und ausgeschaltet wurde. Dabei stand der Probenahmestutzen in der Mitte des Strömungsrohres (Position 50 cm), die Partikelanzahlkonzentration und das Ozon- und Stickstoffdioxid-VMV wurden vor dem Einlaß in das Strömungsrohr gemessen (Meßstelle 2). Bei allen Messungen beträgt die Partikelanzahlkonzentration  $3.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ . Die Versuche wurden mit dem gleichen Aufbau des Reaktionssystems durchgeführt wie in den Abschnitten 3.1.1 - 3.1.2 und 3.2.1 beschrieben. Es wurde die Ozonadsorption im trockenen System, mit niedriger und erhöhter Luftfeuchte und mit unterschiedlichen Stickstoffdioxidkonzentrationen untersucht. Der beobachtete zeitliche Verlauf von Partikelkonzentration und Ozon-VMV ist in Abbildung 3-6 beispielhaft dargestellt.

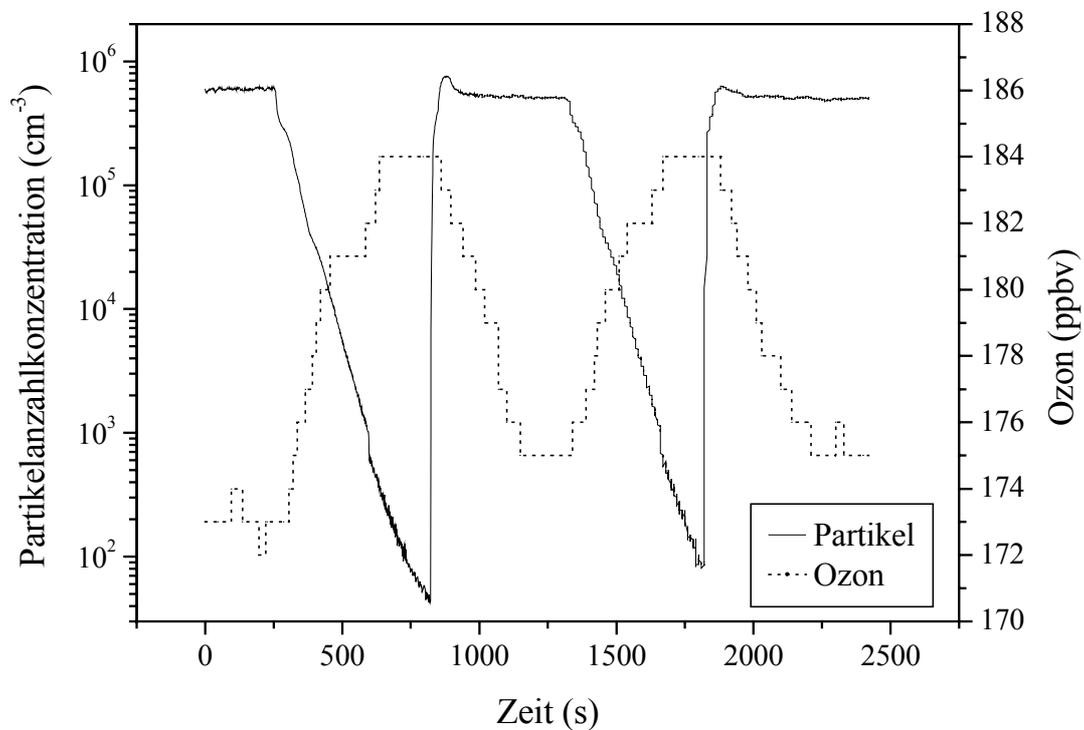


Abbildung 3-6: Verlauf des Ozonmischungsverhältnisses und der Partikelanzahlkonzentration.

### 3.3 Filterbegasungsexperimente

#### 3.3.1 PAH-Filterproben

Zur Bestimmung des Abbaus der EPA-PAH auf dem Glasfaserfilter durch Reaktion mit den Spurengasen  $\text{O}_3$  und  $\text{NO}_2$  wurden PAH-belegte Filter unter Realbedingungen und erhöhter Spurengaskonzentration begast, aufgearbeitet und vermessen.

Vier Stunden bei  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  im Muffelofen (MR 170 E, Fa. Heraeus) ausgeheizte Glasfaserfilter ( $\varnothing 3,7 \text{ cm}$ , GF/C) wurden mit  $0,5 \text{ ml}$  PAH-Stammlösung ( $100 \mu\text{g l}^{-1}$ , 16 EPA-PAH in Acetonitril) belegt. Die Filter wurden unter einem Stickstoffstrom ( $2,0 \pm 0,2 \text{ l min}^{-1}$ ) immer nach Zugabe von 2-3 Tropfen durch periodisches Schwenken getrocknet und bis zur weiteren Ver-

wendung im Kühlschrank gelagert. Anschließend wurden die Filter in einen Filterhalter gelegt und mit dem Ozon-Stickstoffdioxid-Gemisch (99 ppbv O<sub>3</sub>, 85 ppbv NO<sub>2</sub>) 30, 60, 90 und 120 min begast. Die Herstellung der Spurengase wurde in den Abschnitten 3.1.2 und 3.1.3 vorgestellt. Der O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>-Fluß ( $1.0 \pm 0.1 \text{ l min}^{-1}$ ) wurde hierbei über ein T-Stück mit dem NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Fluß ( $1 \pm 0.1 \text{ l min}^{-1}$ ) im Verhältnis 1:1 gemischt (s. Abb. 3-7).

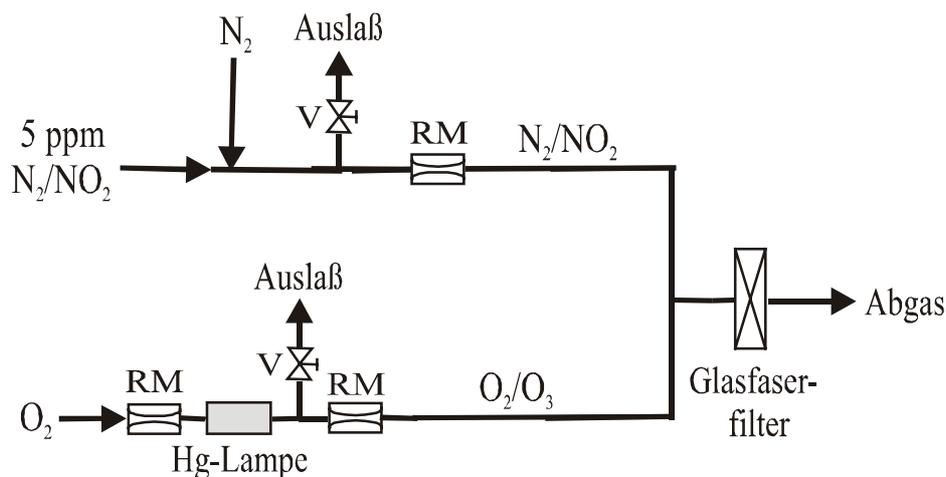


Abbildung 3-7: Begasung mit O<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub>.

Bei der Begasung mit Stickstoffdioxid (0.2/0,6/1.1/2.1 ppmv NO<sub>2</sub>) wurde ein konstanter NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Volumenfluß ( $2.0 \pm 0.2 \text{ l min}^{-1}$ ) 60 min lang über den PAH-belegten Glasfaserfilter geleitet (s. Abb. 3-8).

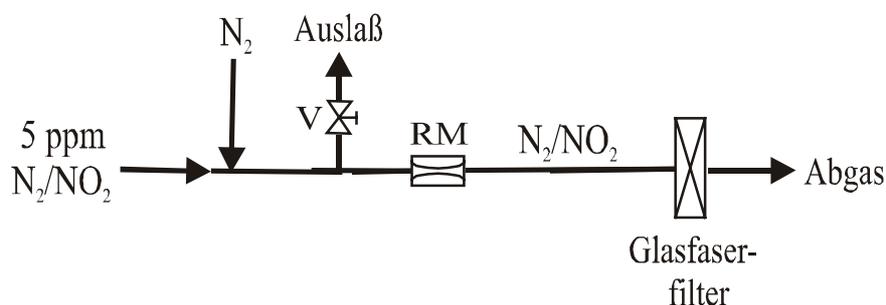


Abbildung 3-8: Begasung mit NO<sub>2</sub>.

Nach der Begasung wurden die Filter in ein braunes Probengläschen (4 ml) überführt.

### 3.3.2 BaP-Filterproben

Zur Identifizierung oxidierter und nitrierter BaP-Abbauprodukte und Untersuchung der Geschwindigkeit der Produktbildung wurden Glasfaserfilter mit BaP belegt und trocken und feucht begast.

Hierfür wurde jeweils 1 ml BaP-Stammlösung ( $1 \text{ mg ml}^{-1}$  BaP in n-Hexan) mittels einer Pipette auf die ausgeheizten Glasfaserfilter ( $\varnothing 3.7 \text{ cm}$ ) aufgetragen und das Hexan im Stickstoffstrom ( $2 \pm 0.2 \text{ l min}^{-1}$ ) immer nach Zugabe von 2 - 3 Tropfen durch periodisches Schwenken abgedampft. Anschließend wurden die Filter in einen Filterhalter gegeben und mit einem Ozon-Sauerstoff-Gemisch (2.0 ppmv  $\text{O}_3$ ), Stickstoffdioxid-Stickstoff-Gemisch (1.2 ppmv  $\text{NO}_2$ ) oder der Mischung aus beiden (1.1 ppmv  $\text{O}_3$ , 0.8 ppmv  $\text{NO}_2$ ) begast (s. Abschnitt 3.3.1 und Abb. 3-7 und 3-8). Bei den Kinetikexperimenten zur Produktbildung wurde der  $\text{NO}_2/\text{N}_2$ -Fluß 15, 60, 115 und 180 min über die trockenen Proben geleitet. Ansonsten wurden trockene und feuchte Proben eine und zwei Stunden mit einem Fluß von  $2 \text{ l min}^{-1}$  Gasgemisch durchströmt. Die feuchten Proben wurden zu Beginn der Begasung und nach jeder weiteren halben Stunde Begasung mit Milli-Q-Wasser befeuchtet (10 Tropfen aus einer Pasteurpipette). Nach der Ozonierung bzw. Nitrierung wurden die Filter in ein braunes Probengläschen (4 ml) überführt.

### 3.3.3 BaP-Funkengeneratorrußaerosol-Filterproben

Für Kinetikexperimente und zur Identifizierung oxidierter und nitrierter BaP-Abbauprodukte auf Rußpartikeln wurden einige Glasfaserfilter mit ca. 1 mg Ruß aus dem Funkengenerator und BaP (s. Abschnitt 3.3.2) belegt. Bei der Belegung mit Ruß werden die erzeugten Funkengeneratorrußpartikel (s. Abschnitt 3.1.1) direkt mit einem Argonfluß von  $6.0 \text{ l min}^{-1}$  60 min über einen Glasfaserfilter geleitet. Zur Regelung des Flusses wurde vor dem Filterhalter noch ein T-Stück mit Schlauchklemme eingebaut, wobei hier nur 0.5 l des gesamten Argonflusses ( $6.5 \text{ l min}^{-1}$ ) abgetrennt wurden.

Zusätzlich wurden BaP-belegte Rußaerosolpartikel aus dem Reaktionssystem auf Filtern abgetrennt. Dabei wurde ein BaP-Aerosol-Volumenstrom ( $2.60 \pm 0.03 \text{ l min}^{-1}$ ) und ein  $\text{N}_2$ -Fluß ( $2.80 \pm 0.15 \text{ l min}^{-1}$ ) verwendet (s. Abb. 3-5). Die Partikelanzahlkonzentration des BaP-belegten Aerosols der einzelnen Proben lag bei  $(2.4 \pm 0.3) \times 10^{10}$ , was einer BaP-Oberflächenkonzentration von  $(1.86 \pm 0.11) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  entspricht.

Die mit Ruß und BaP belegten Gasfaserfilter wurden wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben begast.

Hingegen wurden die mit BaP-Modellrußaerosol belegten Filter in einem Filterhalter 15 - 180 min mit Stickstoffdioxid (1.4 ppmv NO<sub>2</sub>) und mit einem Ozon-Stickstoffdioxid-Gemisch (0.3 ppmv O<sub>3</sub>, 0.6 ppmv NO<sub>2</sub>) begast (s. Abschnitt 3.3.1 und Abb. 3-7 und 3-8). Anschließend wurden die Filter in ein 4 ml fassendes braunes Probengläschen überführt.

### **3.4 AIDA-Aerosolkammeruntersuchungen zur Reaktion von Ozon mit PAH**

AIDA ist die Abkürzung für *Aerosols, Interaction and Dynamics in the Atmosphere*. Eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus und der Meßeinrichtungen der AIDA-Aerosolkammer ist in früheren Arbeiten nachzulesen (Bunz et al., 1996; Kamm et al., 1999; Kamm, 2000a; Saathoff *et al.*, 2003). Die AIDA-Versuchsanlage befindet sich im Institut für Meteorologie und Klimaforschung des Forschungszentrums Karlsruhe und ist weltweit eine der größten. Sie besteht aus einem thermostatisierten 84 m<sup>3</sup> großen Aluminiumbehälter und kann in einem Druckbereich von 0.02 hPa bis 1500 hPa sowie einem Temperaturbereich von -90°C bis +60°C betrieben werden.

Im Rahmen einer AIDA Rußbeschichtungsmeßkampagne im März/April 2002 wurden zwei Dieselrußexperimente unter Atmosphärendruck durchgeführt, in denen jeweils der zeitliche Verlauf der PAH-Konzentrationen bestimmt wurde. Vor der Durchführung eines jeden Experiments wurde der Versuchbehälter auf 0.001 hPa evakuiert und anschließend mit synthetischer Luft und Wasserdampf befüllt. Danach wurde eine Blindprobe genommen, indem ein Probenahmenvolumen von ca. 1 m<sup>3</sup> über einen vorher bei 250°C ausgeheizten Quarzfaserfilter gesaugt wurde. Danach wurden die Filter in einer Petrischale aufbewahrt und bis zur Analyse im Tiefkühlfach eingefroren.

Zu Beginn der beiden Versuche wurde Dieselrußaerosol am Aerosoleinlaß in die AIDA eingebracht. Der zeitliche Ablauf der AIDA Dieselruß-Experimente Nr. 1 und 2 ist in Tabelle 3-3 dargestellt. Der Verlauf der Ozonkonzentrationen wird in Abschnitt 4.3.5 diskutiert. Die dabei entnommenen Filterproben (Probenahmezeit: 80 - 90 min; Probenahmenvolumen: ca. 1 m<sup>3</sup>) wurden wie die Blindproben auf PAH analysiert.

Tabelle 3-3: Zeitlicher Ablauf der AIDA Dieselruß-Experimente.

Zeit [min]	<b>Dieselruß-Experiment Nr. 1</b> (T = 23.5°C, 18.3 - 27 % RH)	Zeit [min]	<b>Dieselruß-Experiment Nr. 2</b> (T = 22°C, 14 - 19 % RH)
	Befüllen mit synth. Luft + H <sub>2</sub> O		Befüllen mit synth. Luft + H <sub>2</sub> O
	<b>Blindfilterprobe Q12</b>		<b>Blindfilterprobe Q4</b>
0	<b>Filterprobe am</b>	0	<b>Filterprobe am</b>
	<b>Aerosoleinlaß Q13</b>		<b>Aerosoleinlaß Q1</b>
0	Ende der Dieselrußeinleitung	0	Ende der Dieselrußeinleitung
6 - 86	<b>Filterprobe Q2</b>	11 - 91	<b>Filterprobe Q4</b>
28	Zugabe von SF <sub>6</sub> (1054 ppmv)	31	Zugabe von SF <sub>6</sub> (1054 ppmv)
113	Ozonzugabe	120	Ozonzugabe
144	1. α -Pinen-Zugabe (50 ppbv)	161	1. α -Pinen-Zugabe (50 ppbv)
224 - 304	<b>Filterprobe Q4</b>	259	2. α -Pinen-Zugabe (50 ppbv)
311	Ozonzugabe	368	3. α -Pinen-Zugabe (50 ppbv)
326	2. α -Pinen-Zugabe (50 ppbv)	476	Ozonzugabe
411	3. α -Pinen-Zugabe (50 ppbv)	492	4. α -Pinen-Zugabe (50 ppbv)
478	Ozonzugabe	605	5. α -Pinen-Zugabe (50 ppbv)
504	4. α -Pinen-Zugabe (50 ppbv)	663 - 743	<b>Filterprobe Q6</b>
583	Ozonzugabe	1466 - 1546	<b>Filterprobe Q8</b>
595	5. α -Pinen-Zugabe (50 ppbv)	1574	Abpumpen
655 - 735	<b>Filterprobe Q6</b>		
777	Ozonzugabe		
798 - 1449	Kontinuierliche α -Pinen-Zugabe		
1456 - 1546	<b>Filterprobe Q2</b>		
1572	Abpumpen		

## 3.5 Umwelt- und Abgasprobenahme

### 3.5.1 Atmosphärische Aerosole

Zur Abscheidung quellennaher und quellenerfer Aerosole wurde ein High-Volume-Sampler (HVS) an vier und ein selbstgebauter Low-Volume-Sampler (LVS) an zwei verschiedenen Probenahmestandorten aufgestellt. Dabei handelte es sich um einen urbanen (Luise-Kiesselbach-Platz, München), suburbanen (IWC, Großhadern, München), ruralen (DWD, MOHp, Hohenpeissenberg, 988 m) und einen alpinen Standort (Schneefernerhaus, Zugspitze, 2963 m). Bei der LVS-Methode wurden zwei parallele Filterproben gezogen, wobei vor einem der beiden Filter ein mit Aktivkohle gefüllter Diffusionsabscheider angebracht war, der die Spurengase Ozon und Stickstoffdioxid abbaut (s. Abschnitt 3.2.1). In Tabelle 3-4 ist eine Übersicht über die einzelnen Meßkampagnen an den unterschiedlichen Probenahmestandorten dargestellt.

*Tabelle 3-4: Überblick über die einzelnen Meßkampagnen am Luise-Kiesselbach-Platz (LKP), in München-Großhadern (IWC), am Hohenpeissenberg (HP) und auf der Zugspitze (ZS).*

<b>Meßkampagne</b>	<b>Standort</b>	<b>Zeitraum</b>	<b>Methode</b>	<b>Proben</b>
LKP-1	Luise-Kiesselbach-Platz	19.04. - 05.07.2001	HVS	27
LKP-2	Luise-Kiesselbach-Platz	19.11. - 08.12.2001	LVS	4 x 2
LKP-3	Luise-Kiesselbach-Platz	12.07. - 02.08.2002	LVS	5 x 2
LKP-4	Luise-Kiesselbach-Platz	01.10. - 04.10.2002	LVS	2 x 2
IWC-1	München-Großhadern	12.04. - 19.04.2001	HVS	4
IWC-2	München-Großhadern	01.02. - 05.04.2002	LVS	8 x 2
IWC-3	München-Großhadern	24.09. - 23.10.2002	HVS	10
HP	Hohenpeissenberg	16.05. - 21.09.2002	HVS	49
ZS-1	Zugspitze	12.08. - 13.11.2001	HVS	17
ZS-2	Zugspitze	03.04. - 03.05.2002	HVS	5
ZS-3	Zugspitze	30.10. - 26.11.2002	HVS	9

### 3.5.1.1 HVS-Proben

Die Probenahme von PM 2.5 (**P**articulate **M**atter 2.5) erfolgte mit dem in Abbildung 3-9 abgebildeten High-Volume Sampler (HVS, Digital DHA 80, Fa. Riemer), der mit einem konstanten Volumenstrom von 500 l/min arbeitet. Das System ist mit einem Vorimpaktor ausgestattet, der Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser  $> 2.5 \mu\text{m}$  abscheidet (Fa. Riemer). Der Probenahmekopf befindet sich dabei zwei Meter über dem Boden.



Abbildung 3-9: High-Volume-Sampler der Fa. Riemer auf dem HP.

Die HVS-Sammelintervalle für die zuvor ausgeheizten Quarz- und Glasfaserfilter ( $\varnothing$  15 cm, MK 360, GF/C) bewegten sich je nach Standort in einem Bereich von 1-10 Tagen, was einem Probenvolumen von 720-8700 m<sup>3</sup> pro Filter entspricht.

### 3.5.1.2 LVS-Proben

Die Filterproben für den Gesamtstaub (TSP, Total Suspended Particulates) wurden mit dem Low-Volume-Sampling-Aufbau (LVS) gesammelt, der in Abbildung 3-10 schematisch dargestellt ist.

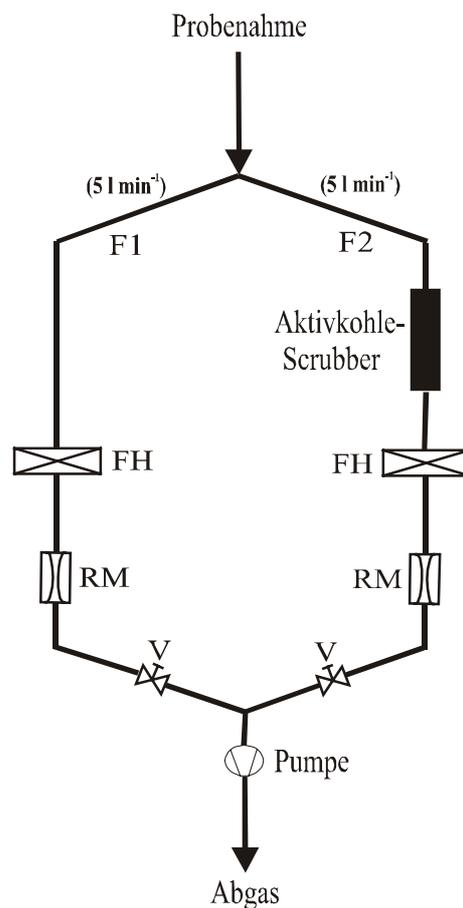


Abbildung 3-10: Experimenteller Aufbau der LVS-Probenaufnahme (FH: Filterhalter, RM: Rotameter, V: Ventil).

Dieser wurde innerhalb der Meßcontainer am LKP und neben dem Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie (IWC, Großhadern) aufgestellt (Abb. 3-11), wobei sich der Probenahmekopf drei Meter über dem Boden befand.

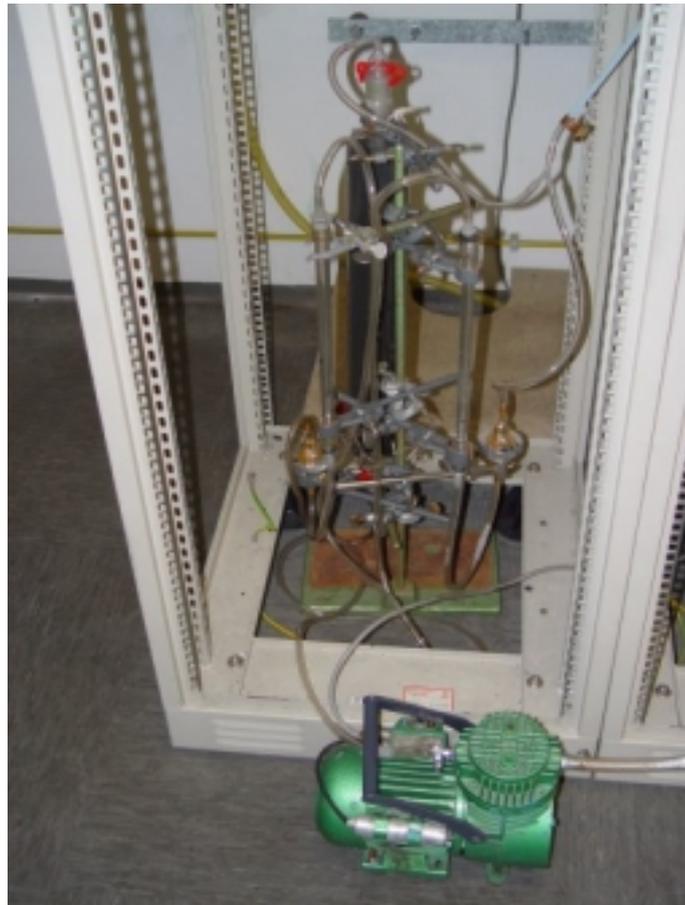


Abbildung 3-11: LVS-Probenahmesystem im Meßcontainer am LKP.

Vom Einlaß bis zur Trennung des Probenahmeflusses wurden Glasrohre und Teflon<sup>®</sup>-Schläuche verwendet, während antistatische Tygon<sup>®</sup>-Schläuche für die beiden parallelen Flüsse F1 und F2 eingesetzt wurden. Die Einstellung der beiden Probenahmeflüsse auf  $5.0 \pm 0.2 \text{ l min}^{-1}$  erfolgte durch zwei Rotameter (Fa. Rota Yokogawa), Schlauchklemmen als Ventile und eine Membranpumpe (VDE 0530, Fa. Neuberger). Bei F2 ist vor dem Filterhalter zusätzlich noch ein „Aktivkohle-Scrubber“, d.h. ein mit Aktivkohle gefüllter Diffusions-

abscheider eingebaut, der Ozon und Stickstoffdioxid mit einer Effizienz von  $> 90\%$  (s. Abschnitt 4.3.1) abbaut. Der durch den Scrubber verursachte Partikelverlust liegt bei ca.  $10 \pm 2\%$  (Schauer, 2000; Letzel, 2000, Pöschl *et al.*, 2001). Die LVS-Sammelintervalle der zuvor ausgeheizten Glasfaserfilter ( $\varnothing 3.7$  cm, GF/C) lagen bei 1 - 14 Tagen, was einem Probenvolumen von 7 - 100 m<sup>3</sup> pro Filter entspricht.

### 3.5.2 Dieselmotorenabgas

Zur Filterprobenahme von Dieselrußpartikeln wurde an einem Motorenprüfstand eines Nutzfahrzeugmotors (EURO IV-Motor, 6.6 L, 228 kW) ein definierter Teil des Abgases über einen Filter geleitet. Dabei wurde ein Mikrotunnel (Microtroll 4, Fa. NOVA, Schwarzenberg) verwendet (s. Abbildung 3-12). Das gesamte Probenahmesystem ist in Abbildung 3-13 schematisch abgebildet.



Abbildung 3-12: Bild des Mikrotunnels Mikrotroll 4 der Fa. NOVA, Schwarzenberg.

Mit diesem Gerät wird ein Teil des Abgases (etwa 0.1 %) entnommen und definiert so verdünnt, dass eine Vollstromverdünnung simuliert wird (Teilstromverdünnung). Dabei wurde während eines Motorenprüfzyklus (ESC bzw. ETC) vor und nach einem Oxidationskatalysator, gekoppelt an einen Partikelabscheider, für 30 min Dieselabgas über den Filter gezogen. Die Verdünnung liegt im Bereich von 1:4 - 25, wobei eine Temperatur von 52°C nicht überschritten werden darf, um ein Verdampfen von Kohlenwasserstoffen zu vermeiden.

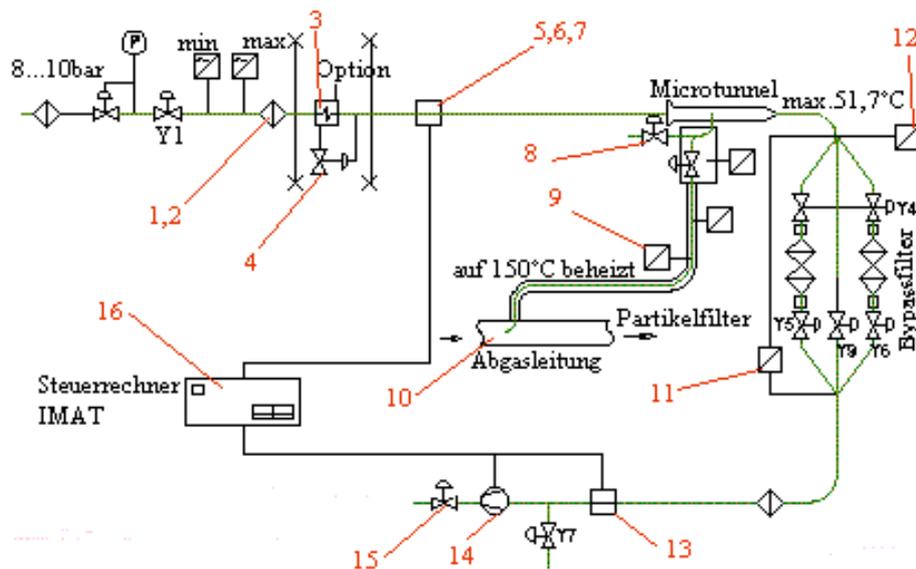


Abbildung 3-13: Schema des Probenahmesystems für Dieseleabgaskondensate: 1 Luftfilter, 2 Filterelement, 3 Wärmetauscher, 4 Kühlwasser-Regelventil, 5 Druckmessumformer, 6 Kalibrier- und Durchflußmesser, 7 Temperaturfühler, 8 Kugelventil, 9 Temperaturfühler, 10 Entnahmesonde, 11 Druckmeßumformer, 12 Temperaturfühler, 13 Massendurchflußmesser, 14 Probenpumpe, 15 Kugelventil, 16 Steuerrechner (Rothe, 2003).

Im Gas konnte ein  $\text{NO}_x$ -Gehalt von ca. 200 - 600 ppmv bestimmt werden. Die Bestimmung der Gesamtpartikelmasse (in  $\text{g kWh}^{-1}$ ) erfolgte gemäß der geltenden Vorschrift (EU-Richtlinie 1999/96/EG). Als Filtermaterial wurden Quarzfaserfilter ( $\varnothing$  7 cm, OR-100) verwendet, die für 4 min bei  $1000^\circ\text{C}$  ausgeheizt wurden. Vor und nach der Belegung wurden diese in einem Exsikkator konditioniert und in einer Petrischale im Tiefkühlfach bis zur Analyse aufbewahrt.

### 3.5.3 Straßentunnelstaub

Die sechs untersuchten Tunnelstaubproben stammen aus zwei stark befahrenen Straßentunneln in Prag (Tschechien). Bei den Proben, die im Zeitraum Januar 1998 - Mai 2001 genommen wurden, handelt es sich um Staub, der in einem Abluftschacht sedimentiert war und bei der Probenahme mechanisch vom Untergrund abgelöst wurde. Eine Beschreibung der Prager Tunnelstaubproben ist in Tabelle 3-5 aufgelistet.

Tabelle 3-5: Beschreibung der Tunnelstaubproben.

<b>Probe</b>	<b>Zeitraum</b>
LT 1/98	Januar 98
LT 4/99	März - April 1999
LT 1/00	Dezember 1999 - Januar 2000
ST 7/00	Mai - Juli 2000
ST 1/01	Dezember 2000 - Januar 2001
LT 5/01	Februar 2001 - Mai 2001

ST: Strahov Tunnel, Prag

Länge: 3 km

Ventilatorleistung:  $440 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

Fahrzeuge pro Tag: 10 000

LT: Letna Tunnel, Prag

Länge: 340 m

Ventilatorleistung: nicht bekannt

Fahrzeuge pro Tag: 30 000

Die Staubprobe LT 1/98 wurde mit Gamma-Strahlung sterilisiert, fein vermahlen und homogenisiert. Die erhaltene Staubprobe besitzt eine Partikelgrößenverteilung mit zwei Maxima bei  $0.4 \mu\text{m}$  und  $3 \mu\text{m}$ , was eine große Ähnlichkeit mit dem realen Aerosol aufweist (Matschulat, 2003).

## 3.6 Analytische Methoden

### 3.6.1 Vorfraktionierung

#### 3.6.1.1 BaP-Kinetikproben

Nach der Probenahme wurden die Glasfaserfilter in braune Probengläschen (4 ml) überführt und bei  $20.0 \pm 0.3^\circ\text{C}$  mit  $13.4 \text{ ng}$  Triphenylen als internem Standard (IS) versetzt (10  $\mu\text{l}$  einer Spikelösung mit  $1.34 \mu\text{g ml}^{-1}$  Triphenylen in Acetonitril). Die Filter wurden in 3 ml eines Lösungsmittelgemisches aus Toluol, Dichlormethan und Methanol (1:1:1, v/v/v) 30 min im Ultraschallbad extrahiert. Anschließend wurden die Filter mit einer Pinzette entfernt und die Lösung bis auf ca. 0.5 ml im Stickstoffstrom eingedampft. Zur Abtrennung von Filterrückständen wurde die Lösung auf eine mit wenig Glaswolle gefüllte Pasteur-Pipette gegeben, in

---

einem Spitzkölbchen (1.1 ml) aufgefangen und im Stickstoffstrom zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in 200 µl Acetonitril aufgenommen und mittels HPLC-FLD analysiert.

### **3.6.1.2 PAH-Produktstudien**

Zur Aufarbeitung der ozonierten und nitrierten Proben wurde in jedes braune Probengläschen 3 ml einer Mischung aus DCM-MeOH-Toluol (1:1:1, v/v/v) pipettiert und 15 Minuten in einem Ultraschallbad extrahiert. Anschließend wurden die Filter entfernt und das Extrakt bis zur Trockene unter einem Stickstoffstrom eingedampft. Der Rückstand wurde in 1 ml Toluol aufgenommen und auf eine Glassäule aufgebracht. Dabei handelt es sich um eine mit 0.8 g Kieselgel gepackte Pasteur-Pipette (Länge 120 mm, Ø 5 mm), in die zuvor etwas Glaswolle gepreßt wurde, um den Verlust von Kieselgel am unteren Ende zu vermeiden. Nach dem Konditionieren mit Toluol wurde das Extrakt aufgebracht. Eluiert wurde der Reihe nach mit 4 ml Toluol, mit zweimal 4 ml DCM und mit 4 ml MeOH. Die PAH-enthaltende Toluol-Fraktion wurde verworfen, die anderen drei Fraktionen bis auf 0.5 ml unter einem Stickstoffstrom eingedampft und in ein Spitzkölbchen (12 x 32 mm, 950 µl) übertragen. Dort wurden sie bis zur Trockene eingedampft, in Aluminiumfolie eingewickelt und im Gefrierschrank gelagert. Zur Messung mit HPLC-UV-TOF-MS wurden sie in 150 µl MeOH gelöst.

### **3.6.1.3 Atmosphärische und synthetische Aerosolproben**

Die großen Filter (Ø 15 cm) wurden mit einer Filter-Schneideplatte in 8 gleiche Teile geteilt und 1/8 Filter weiterverwendet, während bei den kleinen Filtern (Ø 3.7 cm) halbe Filter extrahiert wurden. Die Staub- und Rußproben wurden in einer Probenflasche (100 ml) eingewogen. Die Filter wurden in eine Probenflasche (100 ml) gelegt und nach Aufbringen von 500 µl des internen Standards IS1 (100 µg l<sup>-1</sup> Triphenylen in ACN) und 200 µl des internen Standards IS2 (100 µg l<sup>-1</sup> *p*-Quaterphenyl in ACN) wurden diese zunächst mit 30 ml Toluol/DCM/MeOH (1:1:1, v/v/v) im Ultraschallbad 30 min extrahiert. Anschließend wurden die Filter aus der Lösung entfernt. Der Extrakt wurde in einen Spitzkolben (50 ml) überführt und vorsichtig im Rotationsverdampfer unter Vakuum (50 mbar, 130 Umdrehungen/min) bei einer Badtemperatur von 35°C auf ca. 0.5 ml eingengt. Dieser Rückstand wurde dann zur Aufreinigung auf eine mit 10 ml Cyclohexan vorkonditionierte Kieselgelsäule (1 g Kieselgel

---

60 in einer 8 ml Glassäule mit 2 PTFE-Fritten) aufgebracht. Der Spitzkolben wurde dann noch mit 1 ml Cyclohexan nachgespült und diese Lösung ebenfalls auf den Säulenkopf überführt. Nach Elution der PAH-Fraktion mit 4 ml Cyclohexan wurde die Nitro-PAH Fraktion mit 6 ml DCM/Cyclohexan (1:1, v/v) eluiert. Die Eluate wurden in Spitzkolben (10 ml) gesammelt und unter einem Stickstoffstrom auf ca. 0.5 ml eingengt. Schließlich wurden die Proben in ein Spitzkölbchen überführt, im Stickstoffstrom zur Trockene eingedampft, in Aluminiumfolie eingewickelt und bis zur Analyse im Tiefkühlfach eingefroren. Zur Messung der PAH mit HPLC-FLD wurden die Proben in 200 µl ACN gelöst. Bei sehr hohen Filterbelastungen (> 20 mg) wurden die Proben aufgrund erwarteter höherer Konzentrationen der einzelnen PAH in 500 µl ACN aufgenommen. Für die Messung der Nitro-PAH mit HPLC-FLD wurden die Proben in 200 µl Cyclohexan gelöst.

### **3.6.1 Instrumentelle Methoden**

#### **3.6.2.1 PAH-Analytik mit HPLC-FLD**

Die Methode ist geeignet, um 12 der in Tabelle 3-6 aufgeführten 15 PAH in urbanen und ruralen Aerosolproben, in Dieselabgaskondensaten und in synthetisch hergestellten Proben, zu bestimmen. Naphthalin, Acenaphthen und Fluoren lassen sich aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit und den damit verbundenen Verlusten während der Probenaufarbeitung nach dieser Methode nicht bestimmen.

Für die Analytik der PAH-Proben wurde ein Shimadzu HPLC-Fluoreszenz-System verwendet. Das System wird durch zwei Doppelkolbenpumpen mit den Lösungsmitteln Acetonitril und Wasser aus Vorratsbehältern versorgt, in denen die Lösungsmittel zuvor jeweils 10 Minuten mit Helium entgast wurden. Als mobile Phase wurde ein Acetonitril-Wasser-Gradient bei einem Fluß von  $1 \text{ ml min}^{-1}$  verwendet. Mit dem Autosampler erfolgte die reproduzierbare Probenaufgabe mit einem Injektionsvolumen von 20 µl, wobei jede Probe dreimal vermessen wurde. Als Trennsäule kam eine C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Mischphasensäule (Envirosep PP<sup>®</sup>, 125 x 3.2 mm) zum Einsatz. Während der Trennung war der Säulenofen auf 25°C temperiert. Das Gradientenprogramm und das Wellenlängenprogramm zur Trennung und Detektion der 15 EPA-PAH ist in den Tabellen 3-7 und 3-8 dargestellt. In Abbildung 3-14 ist beispielhaft ein Chromatogramm eines PAH-Standards abgebildet.

*Tabelle 3-6: 15 der 16 EPA-PAH (außer Acenaphthylen), die nach diesem Verfahren bestimmt werden.*

PAH	Summenformel	Molare Masse [g/mol] <sup>a</sup>	Dampfdruck [Pa] <sup>a</sup>	Smp. [°C] <sup>a</sup>	Sdp. [°C] <sup>a</sup>
Naphthalin	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128.18	10.4	80.5	218
Acenaphthen	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154.20	3·10 <sup>-1</sup>	96.2	277.5
Fluoren	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166.23	9·10 <sup>-2</sup>	116	295
Phenanthren	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.2	2·10 <sup>-2</sup>	101	339
Anthracen	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.2	1·10 <sup>-3</sup>	216.2	340
Fluoranthen	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.3	1.23·10 <sup>-3</sup>	111	375
Pyren	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.3	6.0·10 <sup>-4</sup>	156	360
Benzo[ <i>a</i> ]anthracen	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.3	2.80·10 <sup>-5</sup>	160	435
Chrysen	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.3	5.7·10 <sup>-7</sup>	225	448
Benzo[ <i>a</i> ]pyren	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.3	7.0·10 <sup>-7</sup>	175	495
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthen	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.32	-	168	481
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthen	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.32	5.2·10 <sup>-8</sup>	217	481
Benzo[ <i>ghi</i> ]perylen	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276.34	6.0·10 <sup>-8</sup>	277	525
Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyren	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276.34	-	163	-
Dibenz[ <i>a,h</i> ]anthracen	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278.35	3.7·10 <sup>-10</sup>	267	524

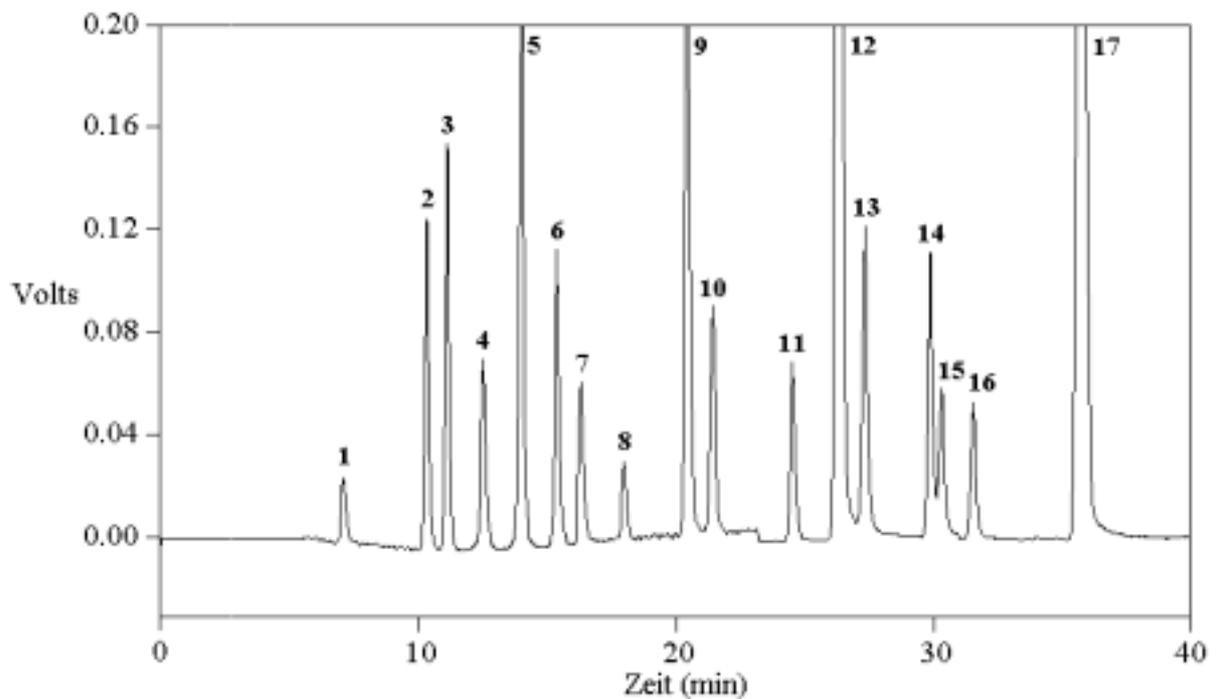
<sup>a</sup> Finlayson-Pitts, Pitts, 2000.

*Tabelle 3-7: Gradientenprogramm für die PAH-Analytik.*

Zeit (min)	Laufmittel A: Acetonitril (%)	Laufmittel B: Wasser (%)
0	40	60
1	40	60
29	100	0
39	100	0
39.01	40	60
48	40	60
48.01	STOP	STOP

*Tabelle 3-8: Wellenlängenprogramm für die PAH-Analytik.*

Zeit (min)	$\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)
0	350	450
5.5	275	322
11.9	252	370
14.8	277	462
16.0	270	380
23.2	297	410
31.1	300	500
33.0	297	366
40	STOP	STOP



*Abbildung 3-14: Chromatogramm eines PAH-Standards ( $100 \mu\text{g l}^{-1}$ ): 1 Naphthalin, 2 Acenaphthen, 3 Fluoren, 4 Phenanthren, 5 Anthracen, 6 Fluoranthren, 7 Pyren, 8 Triphenylen (IS1), 9 Benzo[a]anthracen, 10 Chrysen, 11 Benzo[b]fluoranthren, 12 Benzo[k]fluoranthren, 13 Benzo[a]pyren, 14 Dibenz[ah]anthracen, 15 Benz[ghi]perylen, 16 Indeno[1,2,3-cd]pyren, 17 p-Quaterphenyl (IS2).*

---

Für die Kalibrierung der 15 EPA-PAH und der beiden internen Standards wurden Stammlösungen und die Verdünnungen hergestellt. Von den Referenz-Reinsubstanzen *p*-Quaterphenyl und Triphenylen wurden jeweils 1.00 mg ( $\pm 10\%$ ) auf  $\pm 0.01$  mg genau eingewogen und mit Acetonitril auf 100 ml aufgefüllt. Der verwendete PAH16-Cocktail in Acetonitril besaß eine Konzentration von  $10 \text{ mg l}^{-1}$ . Bei den Verdünnungsstufen 1 - 2 wurden genau 2 ml und 500  $\mu\text{l}$  der drei Einzelstammlösungen mit ACN auf 50 ml aufgefüllt. Für die Verdünnungsstufen 3 - 4 wurden 500  $\mu\text{l}$  und 100  $\mu\text{l}$  der drei Einzelstammlösungen in einen 100 ml Meßkolben dosiert und mit Acetonitril aufgefüllt.

### 3.6.2.2 *BaP-Analytik mit HPLC-FLD*

Zur Analyse der aufgearbeiteten Probenextrakte der BaP-Kinetikstudie wurden die Trennsäule und das Trennsystem aus Abschnitt 3.6.2.1 eingesetzt. Die Trennung wurde isokratisch durchgeführt mit dem Laufmittel Acetonitril / Wasser (85:15, v/v) und bei einem konstanten Fluß der mobilen Phase von  $2 \text{ ml min}^{-1}$ . Die Gesamtlaufzeit eines Chromatogramms betrug 6 min, die Retentionszeit des internen Standards Triphenylen lag bei 1.4 Minuten, die von BaP bei 4.6 Minuten (s. Abbildung 3.15).

Die Anregungs- und Detektionswellenlängen des Fluoreszenzdetektors waren 258 nm und 354 nm für Triphenylen bzw. 297 nm und 403 nm für BaP (Umschaltung und Nullabgleich bei 3.0 Minuten Laufzeit des Chromatogramms). Die Bearbeitung der Chromatogramme, d.h. die Integration der Peakflächen, wurde mit dem Softwareprogramm CLASS-VP (Fa. Shimadzu) durchgeführt.

Für die Kalibration der HPLC-Fluoreszenzanalytik wurden ein BaP-Standard, ein Triphenylen-Standard und entsprechende Verdünnungsreihen hergestellt. Bei der BaP-Stammlösung betrug die auf 50 ml Acetonitril eingewogene Menge 1.26 mg ( $\pm 0.01$  mg). Die Verdünnungsstufen 1 - 4 wurden durch das Auffüllen von 500  $\mu\text{l}$ , 200  $\mu\text{l}$ , 100  $\mu\text{l}$  und 10  $\mu\text{l}$  der Stammlösung mit Acetonitril auf 10 ml hergestellt. Für die Triphenylen-Stammlösung wurde eine Substanzmenge von 1.00 mg ( $\pm 0.01$  mg) in 100 ml Acetonitril gelöst. Bei den Verdünnungsstufen 1 - 4 wurden jeweils 10 ml, 2 ml, 1 ml und 200  $\mu\text{l}$  mit ACN auf 100 ml aufgefüllt. Für sämtliche Arbeitsschritte wurden ausschließlich Glasgeräte verwendet (Maßkolben, Kolbenhubpipetten mit Glasspitzen, etc.).

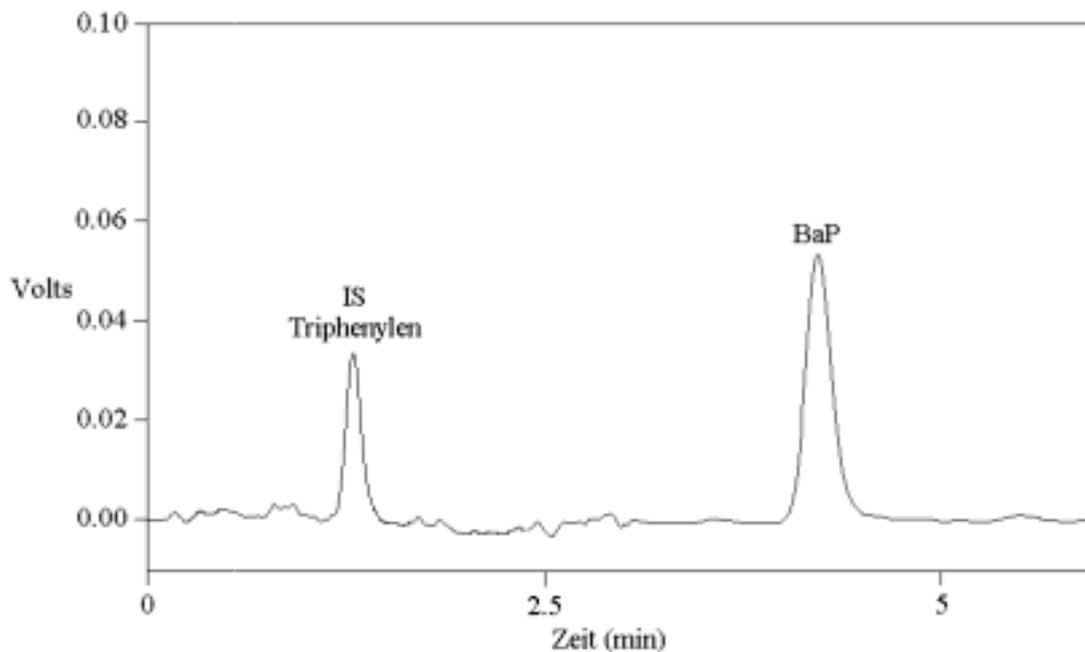


Abbildung 3-15: Beispiel-Chromatogramm mit den Peaks von Triphenylen (IS) und BaP (Meßreihe ONH 8, 534 ppbv Ozon, 236 ppbv Stickstoffdioxid, 4.4 g kg<sup>-1</sup> abs. F., Probenahmeposition 0 cm).

Die Nachweisgrenze der HPLC-Analytik lag für BaP bei 2 pg  $\mu\text{l}^{-1}$  und für Triphenylen bei 3 pg  $\mu\text{l}^{-1}$  (dreifaches Signal des Grundlinienrauschens). Die Kalibrationsgeraden für BaP und Triphenylen (IS) sind in den Abbildungen 3-16 und 3-17 dargestellt.

Triphenylen diente als interner Standard zur Bestimmung der Wiederfindung bei der Filterprobenaufarbeitung bzw. zur Korrektur der BaP-Meßwerte auf 100 % Wiederfindung. Dabei wurde angenommen, daß BaP und Triphenylen sich bei der Probenaufarbeitung gleich verhalten, das heißt, daß die beiden Substanzen aufgrund ähnlicher physikalisch-chemischer Eigenschaften die gleichen relativen Verluste aufweisen. Zur Bestimmung eines Referenzwerts wurden 10  $\mu\text{l}$  der Triphenylen-Spikelösung mit 190  $\mu\text{l}$  Methanol vermischt und unter gleichen Bedingungen wie die Filterprobenextrakte vermessen. Die dabei erhaltene Triphenylen-Peakfläche von 243851 relativen Einheiten wurde als Referenzwert für 100 % Wiederfindung eingesetzt. Allgemein lag die Wiederfindung für Filterprobenextrakte bei etwa 70 - 80 %.

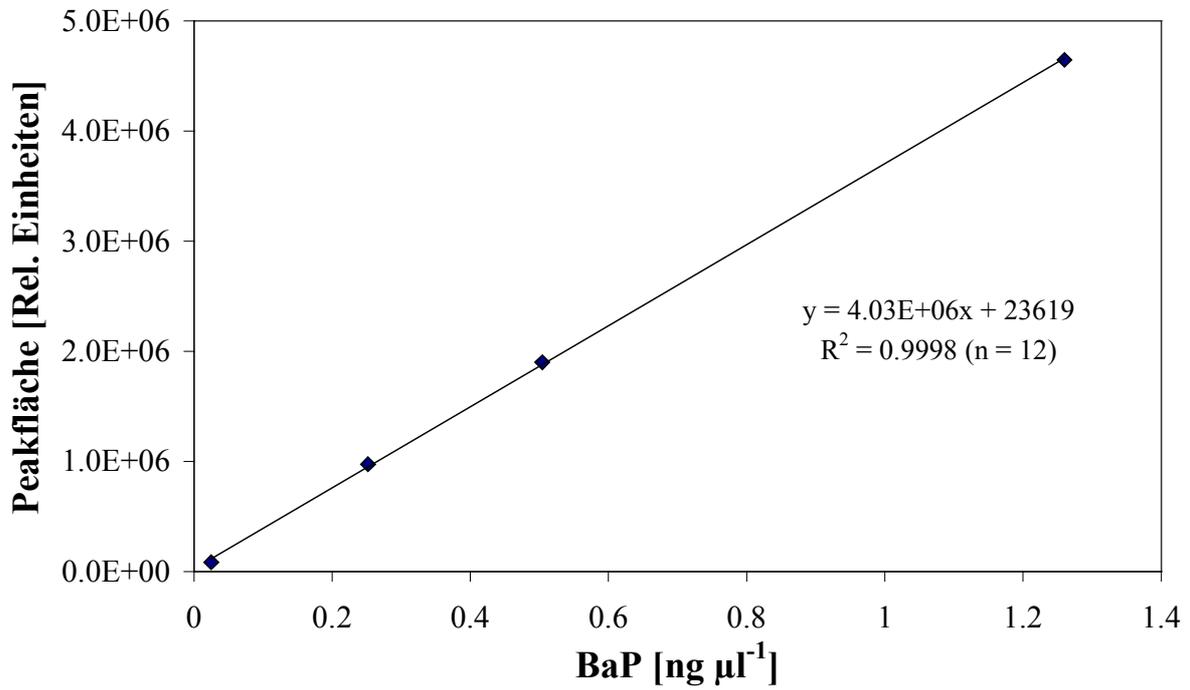


Abbildung 3-16: Kalibrationsgerade von BaP.

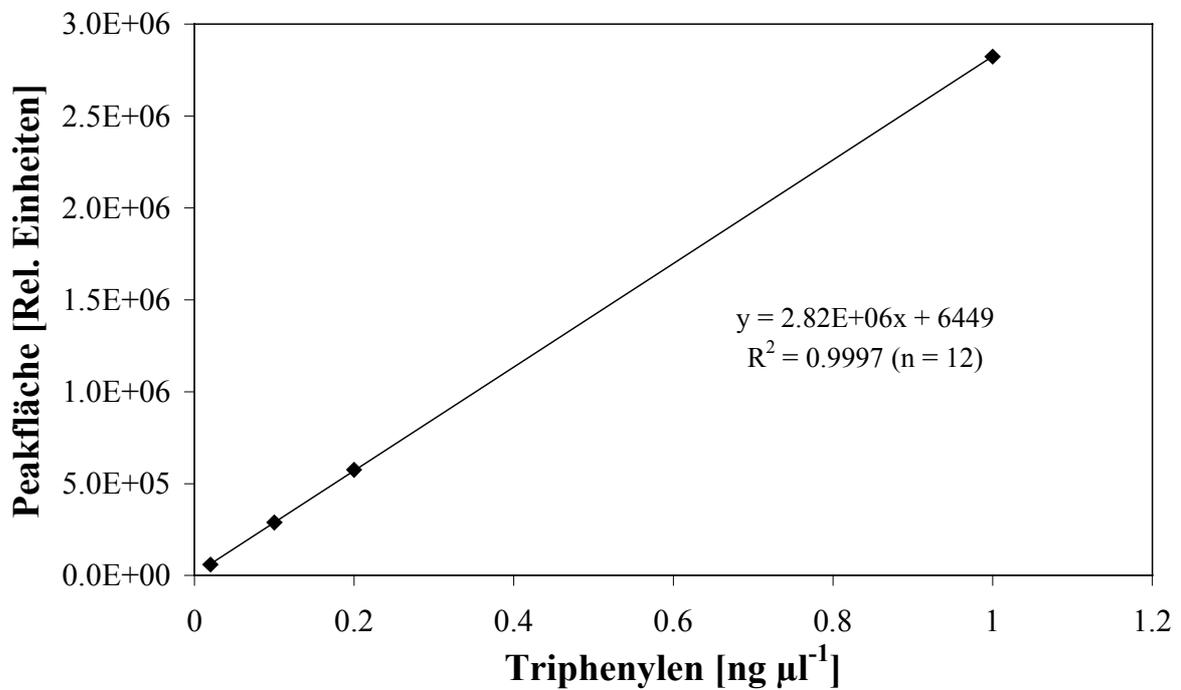


Abbildung 3-17: Kalibrationsgerade von Triphenylen (IS).

### 3.6.2.3 Nitro-PAH-Analytik mit HPLC-FLD

Die Methode ist geeignet, insgesamt 12 von den in Tabelle 3-9 aufgeführten 15 Nitro-PAH in Filterproben zu bestimmen.

Tabelle 3-9: 15 Nitro-PAH, die nach diesem Verfahren bestimmt werden können.

Nitro-PAH	Emp. Formel	Molare Masse [g/mol]
1-Nitro-Naphthalin	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	173
2-Nitro-Naphthalin	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	173
2-Nitro-Fluoren	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	212
9-Nitro-Anthracen	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	223
9-Nitro-Phenanthren	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	223
1-Nitro-Pyren	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	247
3-Nitro-Fluoranthren	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	247
6-Nitro-Chrysen	C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	273
7-Nitro-Benz[ <i>a</i> ]anthracen	C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	273
6-Nitro-Benzo[ <i>a</i> ]pyren	C <sub>20</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	297
1-Nitro-Benzo[ <i>a</i> ]pyren*	C <sub>20</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	297
3-Nitro-Benzo[ <i>a</i> ]pyren*	C <sub>20</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	297
1,3-Dinitro-Pyren	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	292
1,6-Dinitro-Pyren	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	292
1,8-Dinitro-Pyren*	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	292

\* können aufgrund von Überschneidungen der Retentionszeit mit dem entsprechenden Isomer nicht bestimmt werden.

Für die chromatographische Trennung und Quantifizierung der Nitro-PAH wurde eine phenylmodifizierte Kieselgelsäule (PRONTOSIL 120-3-PHENYL, 125 x 4.6 mm), ein Methanol-Wasser Gradient und wie bei den PAH die FLD verwendet. Der Fluß der mobilen Phase betrug 0.9 ml min<sup>-1</sup>. Ansonsten wurde das gleiche HPLC-System benutzt wie in Abschnitt 3.5.2.1. Es eignet sich auch zur Bestimmung der Nitro-PAH, wenn vorher die Nitrogruppen zu Aminogruppen reduziert werden. Deshalb wurde nach der analytischen Säule zusätzlich eine Reduktionssäule in Reihe geschaltet (*On-Line-Reduktion*). Die Reduktionssäule besteht aus einer mit einem Platinkatalysator auf Aluminiumoxid (5 % Pt auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) gepackten Leersäule (EC 50/3), die mit Hilfe eines Säulenofens (Fa. Sykam) auf

80°C temperiert wurde (Fröschl *et al.*, 1998; Zühlke *et al.*, 1998). Bei der FLD wurden 2 unterschiedliche Wellenlängenprogramme für jeweils 6 Substanzen verwendet. Wellenlängenprogramm A diente zur Detektion von 2-Nitro-Naphthalin, 2-Nitro-Fluoren, 9-Nitro-Phenanthren, 1-Nitro-Pyren, 6-Nitro-Chrysen und 6-Nitro-Benzo[*a*]pyren (Mischung A) während das Wellenlängenprogramm B die Verbindungen 1-Nitro-Naphthalin, 9-Nitro-Anthracen, 3-Nitro-Fluoranthren, 1,6-Dinitro-Pyren, 7-Nitro-Benz[*a*]anthracen und 1,3-Dinitro-Pyren (Mischung B) umfaßte. Das Gradientenprogramm und die beiden Wellenlängenprogramme sind in den Tabellen 3-10 und 3-11 a,b gezeigt.

*Tabelle 3-10: Gradientenprogramm für die Nitro-PAH-Analytik.*

Zeit (min)	Laufmittel A: Methanol (%)	Laufmittel B: Wasser (%)
0	60	40
13	60	40
38	100	0
50	60	40
59	60	40
59.01	STOP	STOP

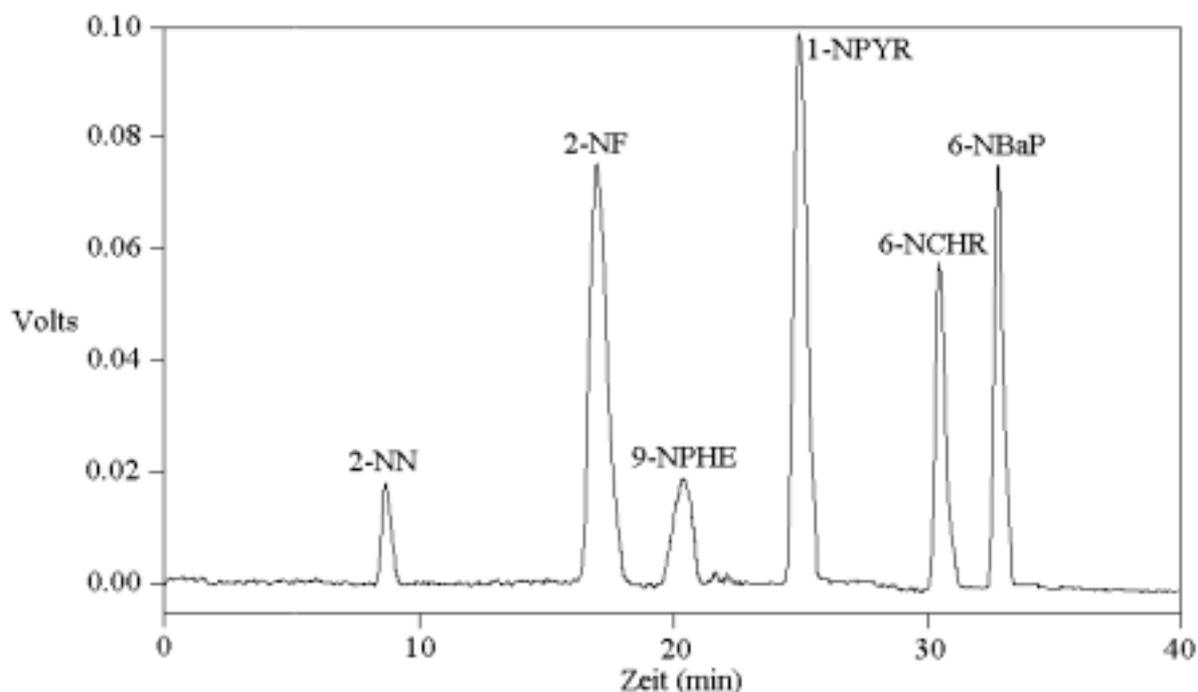
*Tabelle 3-11a: Wellenlängenprogramm A für die Nitro-PAH-Analytik (Mischung A).*

Zeit (min)	$\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)
0	280	415
12.0	290	365
18.7	254	440
23.0	360	430
27.5	273	437
32.0	300	475
40	STOP	STOP

*Tabelle 3-11b: Wellenlängenprogramm B für die Nitro-PAH-Analytik (Mischung B).*

Zeit (min)	$\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)
0	288	442
12.0	263	505
23.0	302	530
26.8	369	442
28.5	300	475
30.0	395	445
40	STOP	STOP

Die Wellenlängenpaare des Fluoreszenzdetektors für die Bestimmung von 1-Nitro-Benzo[a]pyren waren 435 nm und 495 nm, 403 nm und 495 nm für 3-Nitro-Benzo[a]pyren und 300 nm und 475 nm für 1,8-Dinitro-Pyren. Die Chromatogramme der beiden Nitro-PAH-Standards A und B sind in den Abbildungen 3-18 und 3-19 dargestellt.



*Abbildung 3-18: Chromatogramm des Nitro-PAH-Standards A ( $100 \mu\text{g l}^{-1}$ ): 1 2-Nitro-Naphthalin 8.7 min, 2-Nitro-Fluoren 17.0 min, 9-Nitro-Phenanthren 20.4 min, 1-Nitro-Pyren 25.0 min, 6-Nitro-Chrysen 30.5 min, 6-Nitro-Benzo[a]pyren 32.8 min.*

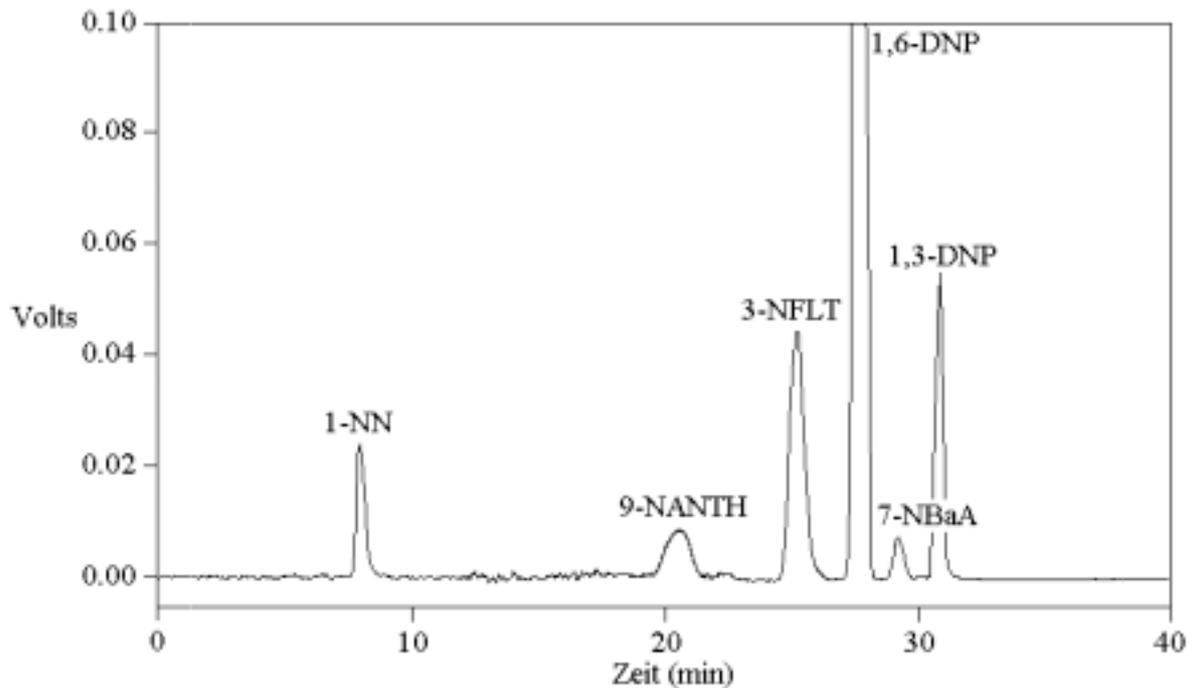


Abbildung 3-19: Chromatogramm des Nitro-PAH-Standards B ( $100 \mu\text{g l}^{-1}$ ): 1 1-Nitro-Naphthalin 8.2 min, 9-Nitro-Anthracen 20.2 min, 3-Nitro-Fluoranthren 25.5 min, 1,6-Dinitro-Pyren 27.8 min, 7-Nitro-Benz[a]anthracen 29.3 min, 1,3-Dinitro-Pyren 31.0 min.

Für die Kalibration der 12 in Realproben bestimmten Nitro-PAH wurden Stammlösungen und die entsprechenden Verdünnungen hergestellt. Von den Referenz-Reinsubstanzen wurden jeweils 1.00 mg ( $\pm 10\%$ ) auf  $\pm 0.01$  mg genau eingewogen und mit Cyclohexan auf 100 ml aufgefüllt. Bei den Verdünnungsstufen 1 - 2 der Mischungen A und B wurden durch das Hinzufügen von 10  $\mu\text{l}$  der jeweiligen sechs Einzelstammlösungen mit 500  $\mu\text{l}$  und 1 ml Cyclohexan in einem Spitzkölbchen (1.1 ml) hergestellt. Bei Verdünnungsstufe 3 wurden 100  $\mu\text{l}$  der sechs Einzelstammlösungen mit Cyclohexan auf 25 ml aufgefüllt. Für die Verdünnungsstufe 4 wurden 10  $\mu\text{l}$  der sechs Einzelstammlösungen in einen 10 ml Meßkolben dosiert und mit Cyclohexan aufgefüllt. Nach dem gleichen Verfahren wurden auch die Verdünnungen für 1-Nitro-Benzo[a]pyren, 3-Nitro-Benzo[a]pyren und 1,8-Dinitro-Pyren hergestellt.

### 3.6.2.4 Säulenvergleich mit HPLC-UV

Für den Vergleich der Trennung verschiedener Oxy-PAH, die bei der Begasung von BaP-belegten Glasfaserfiltern mit Ozon (s. Abschnitt 3.3.2) entstehen, und von Hydroxy-, Chlor-, Methyl- und Nitro-Phenolen wurden insgesamt 5 unterschiedliche phenylmodifizierte Säulen verwendet. In Tabelle 3-12 sind einige spezifische Daten der einzelnen Säulenmaterialien aufgelistet.

Tabelle 3-12: Spezifische Daten der verwendeten Säulenmaterialien

Säulentyp	Nucleosil 120-7C6H5	Nucleosil 100-5C6H5	Hypersil Phenyl2	Prontosil 60-5-Phenyl	Prontosil 120-3-Phenyl
Länge [mm]	250	250	250	250	125
Innen- [mm]	4	4	4	4	4
Nuceophile Gruppe	Phenyl	Phenyl	Phenyl	Phenyl	Phenyl
Korngröße	7; sph	5; sph	5; sph	5; sph	3; sph
Endcapped	Nein	Nein	Ja	Nein	Nein

Für die Messungen der Oxy-PAH wurde ein Shimadzu HPLC-UV/VIS-System verwendet. Das System wird durch zwei Doppelkolbenpumpen mit den Lösungsmitteln Methanol und Wasser aus Vorratsbehältern versorgt, in denen die Lösungsmittel zuvor jeweils 10 Minuten mit Helium entgast wurden. Als mobile Phase wurde ein Methanol-Wasser-Gradient verwendet. Mit dem Autosampler erfolgte die reproduzierbare Probenaufgabe mit einem Injektionsvolumen von 20 µl, wobei jede Probe dreimal vermessen wurde.

Für die Analytische Trennung der Phenole und der Nitro-PAH wurde das HPLC-APCI-TOF-MS der Arbeitsgruppe von Dr. Weller verwendet. Die Apparatur bestand aus der jeweiligen phenylmodifizierten HPLC-Säule einer HPLC-Pumpe mit integriertem Autoinjektor (Separations Module 2690, Fa. Waters) und einem UV-VIS-Detektor (Photodiode Array Detektor 996, Fa. Waters). Die HPLC-Säule war aufgrund des klimatisierten Raumes auf 20°C temperiert und das Injektionsvolumen betrug 20 µl. Als mobile Phase für die Trennung wurde ein Methanol-Wasser-Gradient eingesetzt. Die Detektionswellenlänge des UV-Detektors betrug in beiden Fällen 254 nm. Die Gradientenprogramme bei den einzelnen Säulen sind im folgenden angegeben.

Für die HPLC-Säule Nucleosil 120-5C6H5 wurden ein Trenngradient mit einem Fluß von 0.7 ml min<sup>-1</sup> verwendet: MeOH/H<sub>2</sub>O 50:50 für 2 min, linear zu MeOH/H<sub>2</sub>O 65:35 in 10 min,

---

linear zu MeOH/H<sub>2</sub>O 80:20 in 11 min, halten für 12 min, zurück zu den Ausgangsbedingungen und Äquilibration für 5 min.

Für die HPLC-Säule Nucleosil 100-5C6H5 wurde ein Trenngradient mit einem Fluß von 0.7 ml min<sup>-1</sup> verwendet: MeOH/H<sub>2</sub>O 50:50 für 2 min, linear zu MeOH/H<sub>2</sub>O 65:35 in 10 min, linear zu MeOH/H<sub>2</sub>O 80:20 in 11 min, halten für 12 min, zurück zu den Ausgangsbedingungen und Äquilibration für 5 min.

Für die HPLC-Säule Hypersil®Phenyl2-Säule wurde ein Trenngradient mit einem Fluß von 1 ml min<sup>-1</sup> verwendet: MeOH/H<sub>2</sub>O 40:60 für 2 min, linear zu MeOH/H<sub>2</sub>O 60:40 in 13 min, linear zu MeOH/H<sub>2</sub>O 75:25 in 10 min, halten für 5 min, zurück zu den Ausgangsbedingungen und Äquilibration für 5 min.

Für die HPLC-Säule Prontosil-60-5-PHENYL wurde ein Trenngradient mit einem Fluß von 0.8 ml min<sup>-1</sup> verwendet: MeOH/H<sub>2</sub>O 50:50 für 2 min, linear zu MeOH/H<sub>2</sub>O 65:35 in 12 min, linear zu MeOH/H<sub>2</sub>O 80:20 in 15 min, halten für 16 min, zurück zu den Ausgangsbedingungen und Äquilibration für 5 min.

Für die HPLC-Säule Prontosil-120-3-PHENYL wurde ein Trenngradient mit einem Fluß von 0.6 ml min<sup>-1</sup> verwendet: MeOH/H<sub>2</sub>O 50:50 für 2 min, linear zu MeOH/H<sub>2</sub>O 65:35 in 14 min, linear zu MeOH/H<sub>2</sub>O 80:20 in 11 min, halten für 8 min, zurück zu den Ausgangsbedingungen und Äquilibration für 5 min.

### 3.6.2.5 HPLC-APCI-TOF-MS

Um die Produktbildung von Nitro- und Oxy-PAH zu untersuchen, und die Fragmentierung der Oxy-PAH mit früheren Messungen an einem HPLC-APCI-Quadrupol-MS am Institut für Analytische Chemie der TU Wien zu vergleichen, kam das HPLC-APCI-TOF-MS der Arbeitsgruppe von Dr. Weller zum Einsatz.

Die Apparatur bestand aus einer phenylmodifizierten HPLC-Säule (Nucleosil 120-7C6H5, 250 mm x 4 mm), einer HPLC-Pumpe mit integriertem Autoinjektor (Separations Module 2690, Fa. Waters), einem UV-VIS-Detektor (Photodiode Array Detektor 996, Fa. Waters) und einem TOF-MS (Fa. Micromass) mit einem APCI-Interface (Fa. Micromass). Die HPLC-Säule war auf 20°C temperiert und das Injektionsvolumen betrug auch hier 20 µl. Als mobile Phase für die Trennung wurde ein Methanol-Wasser-Gradient bei einem Fluß von 1 ml min<sup>-1</sup> verwendet, wobei 800 µl min<sup>-1</sup> ins TOF-MS und der Rest in den Abfall geleitet wurde: MeOH/H<sub>2</sub>O 30:70 für 10 min, linear zu MeOH/H<sub>2</sub>O 50:50 in 5 min, linear zu MeOH/H<sub>2</sub>O

---

65:35 in 10 min, linear zu MeOH/H<sub>2</sub>O 80:20 in 11 min, halten für 4 min, linear zu MeOH/H<sub>2</sub>O 90:10 in 5 min, halten für 5 min, linear zurück zu den Ausgangsbedingungen in 2 min und Äquilibrieren für 3 min. Die Detektionswellenlänge des UV-Detektors betrug 254 nm. Für die Messungen mit dem TOF-MS im negativen und positiven APCI-Modus wurden im allgemeinen folgende optimale Parameter des APCI-Interface und des Massenspektrometers ermittelt: Der Coronastrom wurde auf 3600 V im positiven Modus und auf 3200 V im negativen Modus, die Fragmentierungsspannung auf  $\pm 30$  V, der Vernebelungsgasfluß auf 2.5 l min<sup>-1</sup>, der Desolvatisierungsgasstrom auf 5 l min<sup>-1</sup>, die APCI-Proben-Temperatur auf 400°C und die Quelltemperatur auf 130°C eingestellt. Die Messungen wurden im Scan-Modus (TIC) mit einem Massenbereich von m/z 100 - 350 durchgeführt. Die Datenauswertung erfolgte per Computer mit dem Computerprogramm MassLynx v3.3 (Fa. Micromass).

Für die Substanzgruppe der Nitro-PAH wurden speziell zwei Geräteparameter verändert. Die APCI-Proben-Temperatur lag bei 550°C und der Koronastrom lag im positiven und im negativen Modus bei 3600 V.

Zur Ermittlung charakteristischer Massenspektren und Fragmentierungsmuster wurde am Probeneinlaß des MS statt dem HPLC-Gerät eine Spritzenpumpe angeschlossen. Standardlösungen mit einer Konzentration von 1 mg l<sup>-1</sup> wurden mit Hilfe einer 250- $\mu$ l-Hamiltonspritze und bei einem Fluß von 40  $\mu$ l min<sup>-1</sup> kontinuierlich dem Massenspektrometer zugeführt. Die Fragmentierungsspannung wurde dabei zwischen  $\pm 10$  V und  $\pm 150$  V variiert.

### **3.6.2.6 HPLC-APCI-Quadrupol-MS**

Zur Messung von Nitro-PAH wurde ein HP-1100-HPLC-MS System am Institut für Analytische Chemie der TU Wien verwendet, dessen HPLC-Einheit mit einem Quadrupol-Massenspektrometer gekoppelt war. Es wurde der gleiche Trenngradient wie in Abschnitt 3.5.2.4 beschrieben eingesetzt. Während sämtlicher Messungen wurden die ermittelten optimalen Einstellungen 450°C Verdampfungstemperatur, 350°C Trockengastemperatur, 5 l min<sup>-1</sup> Trockengasfluß, 50 psig Trockengasdruck und 4000 V Kapillarspannung beibehalten. Die Messungen im positiven Detektionsmodus wurden bei einem Koronastrom von 8  $\mu$ A, im negativen Modus bei einem Koronastrom von 10  $\mu$ A durchgeführt und die Fragmentorspannung variierte in beiden Fällen von 40 V bis 120 V. Die Messungen wurden im Scan-Modus (TIC) mit einem Massenbereich von m/z 10 - 350 durchgeführt.

### **3.6.2.7 Coulometrische Kohlenstoffbestimmung**

Die Partikelmassenkonzentration der Filterproben wurde durch coulometrische Kohlenstoffbestimmung ermittelt. Das Verfahren ist in der Literatur (Petzold, Nießner, 1995) sowie in einer VDI-Richtlinie (VDI-Richtlinie 2465) ausführlich beschrieben. Die analytische Kohlenstoffbestimmung beruht auf der Verbrennung des rußbelegten Filters bei Temperaturen um 650°C und der coulometrischen Detektion des dabei gebildeten CO<sub>2</sub>. Die Unterscheidung zwischen organischem und elementarem Kohlenstoff erfolgt durch eine Extraktion mit Isopropanol/Toluol (v/v, 1:1), wodurch organische Verbindungen entfernt werden, und einer anschließenden Thermodesorption. Es wurden die Konzentrationen von folgenden Komponenten bestimmt: TC, EC, OC.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 HPLC-Säulenvergleich (Phenylmodifizierte RP-Säulen)

Um das geeignete phenylmodifizierte RP-Säulenmaterial für die analytische Trennung von Oxy- und Nitro-PAH zu finden, wurden insgesamt fünf verschiedene Säulentypen getestet und mit früheren Ergebnissen verglichen. Dort wurde erstmals gezeigt, daß neben dem bisher weit verbreiteten C<sub>18</sub>-Material auch die Phenyl-Säulen sehr gute Ergebnisse bei der Trennung von PAH und deren Derivate liefern können (Letzel, 1998; Letzel, 2000; Letzel *et al.*, 2001). Die spezifischen Daten der fünf verwendeten Säulenmaterialien sind in Tabelle 3-12 in Abschnitt 3.5.2.4 aufgelistet. Diese unterscheiden sich hauptsächlich durch den Hersteller, in der Korngröße und bei jeweils einer Säule einmal durch die Säulenlänge und durch die Tatsache, daß eine der Säulen „endcapped“ ist.

Die unter trockenen Bedingungen mit Ozon begasten BaP-Filterproben wurden bei der Aufarbeitung unter anderem in eine DCM- und Methanol-Fraktion getrennt. Die darin enthaltenen Produkte der BaP-Ozonierung wurden mit HPLC-UV detektiert und über eine vorhandene UV-Spektrendatenbank identifiziert (Letzel, 1998; Letzel *et al.*, 1999; Letzel, 2000). Die Tabellen 4-1 und 4-2 zeigen die Retentionszeiten (RT) der dabei gefundenen Oxy-BaP bei Verwendung der fünf HPLC-Säulen.

*Tabelle 4-1: Retentionszeiten (RT) der Oxy-BaP in der DCM-Fraktion.*

Name (Peak Nr.) (Letzel <i>et al.</i> , 1999)	RT (min)				
	Nucleosil 120-7C6H5	Nucleosil 100-5C6H5	Hypersil Phenyl2	Prontosil 60-5-Phenyl	Prontosil 120-3-Phenyl
BaP-diol (8)	16.0	25.0	15.6	–	23.7
OH-BaP-dion (11)	21.0	29.0	22.9	37.7	29.4
BaP-4,5-dion (12)	22.2	30.4	–	38.9	–
B[def]C-lacton (14)	23.4	–	24.1	–	31.3
BaP-6,12-dion (2)	25.0	33.0	25.4	44.6	33.5

Tabelle 4-2: Retentionszeiten (RT) der Oxy-BaP in der Methanol-Fraktion.

Name (Peak Nr.) (Letzel <i>et al.</i> , 1999)	RT (min)				
	Nucleosil 120-7C6H5	Nucleosil 100-5C6H5	Hypersil Phenyl2	Prontosil 60-5-Phenyl	Prontosil 120-3-Phenyl
BaP-diol (23)	16.8	-	15.4	-	20.5
BaP-diol (24)	17.4	20.8	-	28.3	-
BaP-diol (25)	18.3	23.0	19.2	30.9	24.2
BaP-diol (26)	19.1	24.4	20.2	32.5	25.3
OH-BaP-diol (28)	21.8	28.6	20.9	-	-
BaP-1,6-dion (4)	23.7	31.0	22.5	40.3	31.5
BaP-3,6-dion (3)	24.0	31.5	22.5	39.5	31.5

Alle phenylmodifizierten RP-Säulen zeigen zufriedenstellende Ergebnisse bezüglich der Trennung der Oxy-BaP. Die beste Auftrennung der beiden BaP-dione 3 und 4 konnte mit der Säule Prontosil 60-5-Phenyl erzielt werden, was aber auch auf die längere Analysendauer im Vergleich zu den anderen Säulen zurückzuführen war (s. Abbildung 4-1).

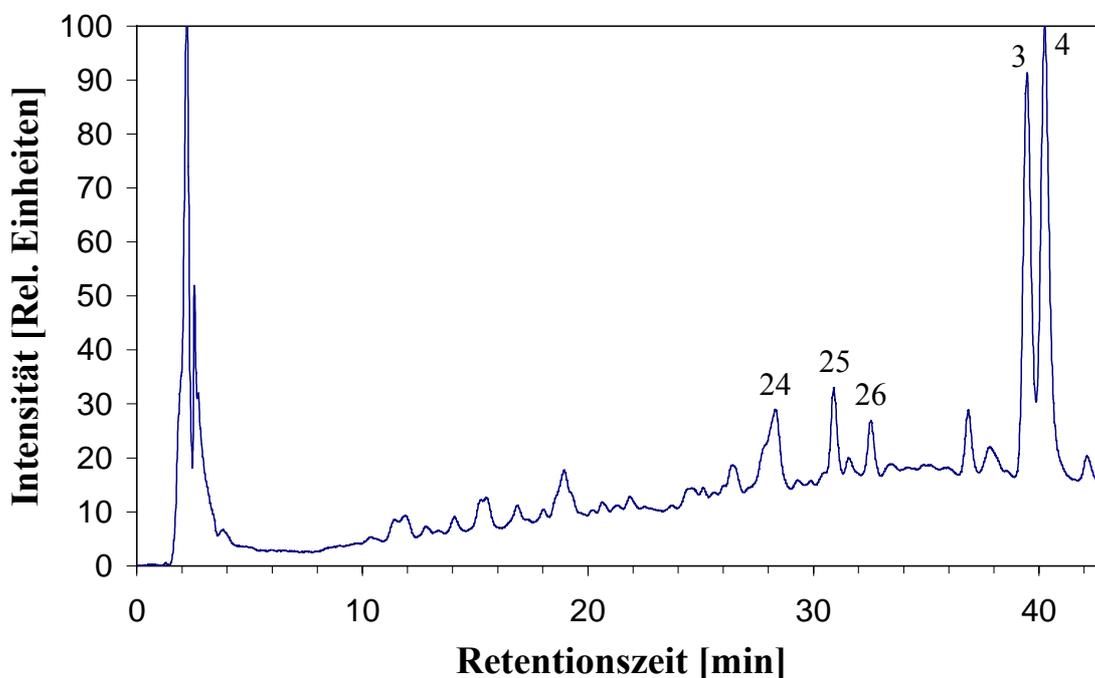


Abbildung 4-1: Chromatogramm der Methanol-Fraktion (HPLC-Säule: Prontosil 60-5-Phenyl).

Mit Nucleosil 100-5C6H5 und Prontosil 120-3-Phenyl konnte keine Trennung dieser isomeren BaP-dione erreicht werden. Die besten Eigenschaften (kurze Analysenzeit, Trennung aller detektierten Substanzen) zeigte die bisher in einer früheren Studie verwendete Säule Nucleosil 120-7C6H5 (Letzel, 1998; Letzel *et al.*, 1999; Letzel, 2000).

In gleicher Weise wurde in Anlehnung an eine frühere Studie am Institut für Analytische Chemie in Wien (Letzel, 2000) ein Phenol-Mix mit 15 verschiedenen Chlor-, Methyl- und Nitro-Phenolen mit allen fünf Säulen und einem anderen HPLC-System (Fa. Waters) vermessen. Die säulenspezifischen Retentionszeiten der Phenole sind in Tabelle 4-3 aufgelistet.

*Tabelle 4-3: Retentionszeiten (RT) der Chlor-, Methyl- und Nitro-Phenole.*

Substanz	RT [min]				
	Nucleosil 120-7C6H5 (Letzel, 2000)	Nucleosil 100-5C6H5	Hypersil Phenyl2	Prontosil 60-5-Phenyl	Prontosil 120-3-Phenyl
2,4-Nitro-Phenol	2.3	3.4	2.4	5.7	3.2
Phenol	4.8	7.9	8.7	15.0	6.3
6-Methyl-2,4-Nitro-Phenol	5.3	7.1	4.7	18.3	8.1
4-Nitro-Phenol	7.3	12.4	13.2	20.5	11.2
2-Chlor-Phenol	8.0	13.6	16.8	21.2	12.4
2-Nitro-Phenol	9.0	15.2	15.3	23.2	13.6
4-Chlor-Phenol	9.4	15.6	17.7	22.8	15.1
2,4-Dimethyl-Phenol	10.9	17.3	19.8	24.0	16.5
4-Chloro-3-Methyl-Phenol	15.5	20.2	22.4	26.6	19.4
2,4-Dichlor-Phenol	16.2	20.7	22.5	27.4	19.8
2,4,6-Trichlor-Phenol	19.2	23.5	24.9	31.5	23.1
Pentachlor-Phenol	21.6	25.0	23.5	33.6	27.5
3-Methyl-4-Nitro-Phenol	12.1	18.3	18.9	23.9	17.0
5-Methyl-2-Nitro-Phenol	15.8	20.6	21.0	18.5	18.5
4-Methyl-2-Nitro-Phenol	16.0	20.8	21.0	28.2	19.3

Hierbei wurde bei der RP-Säule mit der kleinsten Korngröße, Prontosil 120-3-Phenyl, bei einer moderaten Verlängerung der Analysenzeit die beste Auftrennung der einzelnen Phenole beobachtet. Aufgrund der kleinen Korngröße und des dadurch verursachten Widerstandes wurde bei dieser Säule auch der größte Systemdruck von ca. 280 bar festgestellt.

Die sehr gute Trennung von Nitro-Phenolen und deren Isomeren führte dazu, daß diese phenylmodifizierte Säule für die Messung von Nitro-PAH verwendet wurde, während sich die HPLC-Säule Nucleosil 120-7C6H5 bei der Analyse der Oxy-PAH bewährt hat (Letzel *et al.*, 1999; Letzel, 2000; Letzel *et al.*, 2001). Aber auch die Säule Nucleosil 120-7C6H5 lieferte bei der Trennung von Nitro-PAH gute Ergebnisse. In Tabelle 4-4 sind die Retentionszeiten von 9 aufgetrennten Nitro-PAH bei der Messung mit der analytischen Säule Prontosil 120-3-Phenyl im HPLC-APCI-TOF-MS-System zur Verdeutlichung gezeigt. Zusätzlich sind auch die MS-Signale der einzelnen Nitro-PAH angegeben, die im positiven und negativen APCI-Detektionsmodus erhalten wurden.

*Tabelle 4-4: Retentionszeiten (RT), Molekülmassen und MS-Signale im positiven und negativen APCI-Detektionsmodus (intensivste MS-Signale sind fett, MS-Signale bei  $FV \geq 60$  V sind kursiv gedruckt).*

<b>Nitro-PAH</b>	<b>RT [min]</b>	<b>Molare Masse [g mol<sup>-1</sup>]</b>	<b>MS-Signale im positiven Detektionsmodus [m/z]</b>	<b>MS-Signale im negativen Detektionsmodus [m/z]</b>
1-Nitro-Naphthalin	26.8	173	<b>144</b>	<b>173</b> , 143
2-Nitro-Naphthalin	27.1	173	174, <b>144</b>	<b>173</b> , 143
2-Nitro-Fluoren	32.2	211	<b>212</b> , 195, 166, 165, <i>139</i>	<b>211</b> , 181, <i>153</i>
9-Nitro-Anthracen	33.1	223	<b>224</b> , 207, 194	<b>223</b> , 193, <i>165</i>
1-Nitro-Pyren	35.9	247	<b>248</b> , 231, 218, 201, <i>189</i>	<b>247</b> , 217, <i>189</i>
3-Nitro-Fluoranthren	36.8	247	<b>248</b> , 231, 218, 202, <i>189</i>	<b>247</b> , 217
7-Nitro-Benz[ <i>a</i> ]anthracene	38.7	273	<b>274</b> , 257, 244, 228, <i>227, 202</i>	<b>273</b> , 243, 215
6-Nitro-Chrysen	39.4	273	<b>274</b> , 257, 227, <i>215</i>	<b>273</b> , 243, <i>215</i>
6-Nitro-Benzo[ <i>a</i> ]pyrene	40.9	297	<b>298</b> , 281, 251, <i>239</i>	<b>297</b> , 267, <i>239</i>

---

Die Retentionszeiten der Trennung von insgesamt 12 Nitro-PAH mit der HPLC-Säule Prontosil 120-3-Phenyl im HPLC-FLD-System sind in Abschnitt 4.2 in Tabelle 4-8 aufgelistet.

Die Nachweisgrenzen (NWG) des HPLC-APCI-TOF-MS lagen für 6-NBaP und 1-NPYR bei  $0.6 \mu\text{g l}^{-1}$  und  $0.8 \mu\text{g l}^{-1}$ , was 12 ng und 16 ng in den zu analysierenden Proben entspricht. Auch bei den Messungen mit dem HPLC-APCI-Quadrupol-MS-System am Institut für Analytische Chemie der TU Wien konnten keine besseren Ergebnisse erzielt werden. Diese NWG sind somit zwei Größenordnungen höher als bei HPLC-FLD (s. Abschnitt 4.2).

Für die 3 Isomeren 1-Nitro-BaP, 3-Nitro-BaP und 6-Nitro-BaP konnte mit keinem der bisher vorgestellten HPLC-Systeme eine Auftrennung erreicht werden. Trotzdem ist es aber möglich, damit eine gute Trennung, Detektion und Identifikation der meisten Oxy- und Nitro-PAH zu erreichen, die bei der Begasung von PAH mit  $\text{O}_3$  und  $\text{NO}_2$  gebildet werden (s. Abschnitt 4.3.6). Die in diesem Zusammenhang zusätzlich durchgeführten Fragmentierungsstudien mit zahlreichen Oxy-PAH und Phenolen dienten zum Aufbau einer Datenbank für die Identifizierung in zukünftigen Reaktionsstudien. Die dazugehörigen MS-Signale sind in Anhang 6.1 tabellarisch zusammengefaßt.

---

## 4.2 Analytik von Polyzyklischen Aromatischen Verbindungen (PAH + Nitro-PAH)

Für jedes der 12 in den Filterproben zu bestimmenden PAH und Nitro-PAH und der beiden internen Standards Triphenylen (IS1) und *p*-Quarterphenyl (IS2) wird eine Kalibrierfunktion aus 4 Punkten mit den Standards aus den Abschnitten 3.6.2.1 und 3.6.2.3 erstellt, wobei jeder Arbeitsstandard dreimal vermessen wird ( $n = 12$ ). Die Meßwerte sind dabei die integrierten Peakflächen.

Die Kalibriergeraden, die Standardfehler der Geradensteigungen und die weiteren Regressionskenngrößen werden durch lineare Regression nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt (Excel 2000, RGP-Funktion) (Squires, 1971). Durch die zusätzliche Angabe der Retentionszeiten der verschiedenen PAH und Nitro-PAH können Mittelwert (MW) berechnet werden, die es erlauben, die Stabilität der Retentionszeiten (RT) über mehrere Kalibrierungen hinweg zu verfolgen. Dazu wird ein für die Qualitätssicherung der PAH-Methode und der Nitro-PAH-Methode entwickeltes Datenblatt (Excel 2000) verwendet. Die dafür eingesetzte RGP-Funktion liefert die Parameter eines linearen Trends. Da diese Funktion eine Matrix von Werten liefert, muß die Formel als Matrixformel eingegeben werden. Die Gleichung einer solchen Geraden lautet:

$$y = mx + b \text{ oder } y = m_1x_1 + m_2x_2 + \dots + b \text{ (bei mehreren Bereichen mit } x\text{-Werten)}$$

Dabei ist der abhängige  $y$ -Wert eine Funktion der unabhängigen  $x$ -Werte. Die  $m$ -Werte sind Koeffizienten, die zu den jeweiligen  $x$ -Werten gehören, und  $b$  ist eine Konstante. Es ist zu beachten, daß  $y$ ,  $x$  und  $m$  Vektoren sein können. Eine von RGP ausgegebene Matrix hat die Form  $\{m_n; m_{n-1}; \dots; m_1; b\}$ . RGP kann darüber hinaus zusätzliche Regressionskenngrößen bereitstellen (s. Tabelle 4-5).

*Tabelle 4-5: Regressionskenngrößen (-statistiken) der RGP-Funktion.*

<b>Kenngröße (Statistik)</b>	<b>Beschreibung</b>
se(1),se(2),...,se(n)	Sind die Standardfehler der Koeffizienten $m_1; m_2; \dots; m_n$ .
se(b)	Der Standardfehler der Konstanten b
r <sup>2</sup>	Das Bestimmtheitsmaß. Vergleicht die berechneten mit den tatsächlichen y-Werten und kann Werte von 0 bis 1 annehmen. Hat es den Wert 1, besteht für die Stichprobe eine vollkommene Korrelation: ein berechneter y-Wert und der entsprechende tatsächliche y-Wert unterscheiden sich nicht. Im anderen Extremfall, wenn das Bestimmtheitsmaß 0 ist, ist die Regressionsgerade ungeeignet, einen y-Wert vorherzusagen.
se(y)	Der Standardfehler des Schätzwertes y (Prognosewert).
F	Die F-Statistik (oder der berechnete F-Wert). Anhand der F-Statistik können Sie entscheiden, ob die zwischen der abhängigen und der unabhängigen Variablen beobachtete Beziehung zufällig ist oder nicht.
df	Der Freiheitsgrad. Mit diesem Freiheitsgrad können Sie den jeweiligen kritischen F-Wert (Quantil F) aus einer entsprechenden statistischen Tabelle entnehmen. Vergleichen Sie den jeweils auf solche Weise ermittelten kritischen F-Wert mit der von RGP gelieferten F-Statistik, um das Konfidenzniveau Ihres Modells zu beurteilen.
ssreg	Die Regressions-Quadratsumme.
ssresid	Die Residual-Quadratsumme (Summe der Abweichungsquadrate).

Nach Eingabe der Peakflächen und Retentionszeiten (RT) in das vorgefertigte Datenblatt (Excel 2000) zeigt die Tabelle 4-6 am Beispiel des Naphthalins, in welcher Form die Regressionskenngrößen und Mittelwert (MW) bzw. Standardabweichung (STABW) der Retentionszeit angegeben werden.

Die Nachweisgrenze (NWG) [ $\mu\text{g/L}$ ] für die einzelnen PAH und Nitro-PAH berechnet sich nach folgender Formel:

$$\text{Abschätzung der 3s-Nachweisgrenze } \text{NWG}_{\text{PAH/Nitro-PAH}} = 3 \times \text{se}(y) / m \quad (4.1)$$

Kalibriergeraden-Parameter	m	b	y = m*x + b	
x ... Konz.	<b>2692.927723</b>	<b>7347.42162</b>	m	b
y ... Peakfläche (MW)	16.40452031	1881.16293	se(m)	se(b)
m ... Steigung	0.999925788	2331.5204	r <sup>2</sup>	se(y)
b ... Achsenabschnitt	26947.73844		2F	df
se(N.N.) ... Standardfehler von N.N.	1.46488E+11	10871974.8	ssreg	ssresid
	<b>7.944</b>		MW RT (min)	
	<b>0.013</b>		Stabw RT	

Tabelle 4-6: Regressionskenngrößen einer Kalibriergerade und die Retentionszeit am Beispiel des Naphthalins (Abkürzungen s. Tabelle 4-5).

Die nach DIN 32645 ermittelte Nachweisgrenze (Gottwald, 2000) liegt ca. 10 % niedriger als die in dieser Arbeit nach der 3s-Methode bestimmten Werte. In den Tabellen 4-7 und 4-8 sind die Nachweisgrenzen und Retentionszeiten der PAH und Nitro-PAH angegeben. In früheren PAH-Studien mit HPLC-FLD wurden bisher vergleichbare Nachweisgrenzen erzielt (Götze *et al.*, 1991; Harrison *et al.*, 1996 Delgado *et al.*, 1999; Oanh *et al.*, 2000; Venkataraman *et al.*, 2002). Frühere Untersuchungen mit dem gleichen Katalysatorsystem zur Reduktion von Nitro-PAH kamen zu ähnlich niedrigen Nachweisgrenzen wie in dieser Arbeit. Die Werte lagen bei 0.5 bis 30 pg für 2-Nitro-Naphthalin, 9-Nitro-Anthracen, 3-Nitro-Fluoranthren, 1-Nitro-Pyren und 6-Nitro-Chrysen (Götze *et al.*, 1991; Fröschl *et al.*, 1998; Zühlke *et al.*, 1998). Ein Vergleich der Nachweisgrenzen für Nitro-PAH mit ähnlichen Methoden, bei denen statt dem hier verwendeten Platin auf Aluminiumoxid ein Platin/Rhodium- oder ein Zn-Katalysator zur *On-Line*-Reduktion benutzt wurde (Tejada *et al.*, 1986; McCrehan *et al.*, 1988; Hayakawa *et al.*, 2001) zeigt ebenfalls sehr gute Übereinstimmungen (s. Tabelle 4-8). Die erstellten Kalibriergeraden für die PAH sind bis 400 µg l<sup>-1</sup>, für die Nitro-PAH bis 200 µg l<sup>-1</sup> linear. Bei den internen Standards IS1 und IS2 besteht ebenfalls eine Linearität bis 400 µg l<sup>-1</sup>. Die Korrelation über alle Punkte ist im allgemeinen besser als 0.998.

Die PAH-Konzentrationen [µg l<sup>-1</sup>] der gemessenen Proben wurden nach Eingabe der Peakflächen in ein vorgefertigtes Datenblatt (Excel 2000) mit Hilfe der aktuellen Kalibrierfunktionen und der Korrektur mit dem jeweils zugehörigen internen Standard berechnet.

Tabelle 4-7: Retentionszeiten (RT) und Nachweisgrenzen (NWG) der PAH und der internen Standards (IS1 + IS2).

PAH	RT [min]	NWG [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	NWG [ng]
Naphthalin (NAP)*	8.1	2.52	0.63
Acenaphthen (ACE)*	11.5	2.39	0.59
Fluoren (FLU)*	12.3	0.85	0.21
Phenanthren (PHE)	13.7	1.61	0.40
Anthracen (ANT)	15.2	2.13	0.53
Fluoranthren (FLT)	16.6	1.81	0.45
Pyren (PYR)	17.6	2.31	0.57
Benzo[ <i>a</i> ]anthracen (BaA)	21.7	1.69	0.42
Chrysen (CHR)	22.7	2.73	0.68
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthren (BbF)	25.8	2.02	0.50
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthren (BkF)	27.5	1.25	0.31
Benzo[ <i>a</i> ]pyren (BaP)	28.5	1.19	0.29
Dibenz[ <i>ah</i> ]anthracen (DBahA)	30.9	0.49	0.12
Benzo[ <i>ghi</i> ]perylen (BghiP)	31.4	2.13	0.53
Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyren (IND)	32.7	2.02	0.50
IS1 Triphenylen	19.3	3.10	0.77
IS2 Quaterphenyl	37.7	1.91	0.47

\*wurden in den Filterproben nicht bestimmt.

Die PAH Phenanthren (PHE), Anthracen (ANT), Fluoranthren (FLT), Pyren (PYR), Benzo[*a*]anthracen (BaA), Chrysen (CHR), Benzo[*b*]fluoranthren (BbF), Benzo[*k*]fluoranthren (BkF) und Benzo[*a*]pyren (BaP) wurden mit dem ersten internen Standard IS1 Triphenylen und Dibenz[*ah*]anthracen (DBahA), Benzo[*ghi*]perylen (BghiP) und Indeno[1,2,3-*cd*]pyren (IND) mit dem zweiten internen Standard IS2 *p*-Quaterphenyl korrigiert. Jede Probe wurde dabei dreimal vermessen, um einen MW und die dazugehörige relative STABW [%] der Peakflächen angeben zu können.

Bei der analogen Berechnung der Nitro-PAH-Konzentrationen wurde kein interner Standard verwendet. Nach Multiplikation mit dem Probenvolumen im Spitzkölbchen (200  $\mu\text{l}$  oder 500  $\mu\text{l}$ ) erhält man schließlich die absolute Masse in ng.

*Tabelle 4-8: Retentionszeiten (RT) und Nachweisgrenzen (NWG) der Nitro-PAH im Vergleich mit früheren Studien, die Pt/Rh (Tejada et al., 1986; Hayakawa et al., 2001) und Zn (McCrehan et al., 1988) als Katalysator verwendeten.*

Nitro-PAH	RT [min]	NWG [ng L <sup>-1</sup> ]	NWG [pg]	NWG [pg]		
				(Tejada et al., 1986)	(McCrehan et al., 1988)	(Hayakawa et al., 2001)
1-NNAP	8.2	214	43	4	-	-
2-NNAP	8.7	171	34	14	-	-
2-NFLU	17.0	104	21	-	14	-
9-NANT	20.2	483	97	34	34	-
9-NPHE	20.4	224	45	-	-	-
1-NPYR	25.0	126	25	10	10	98
3-NFLT	25.5	120	24	80	-	-
6-NCHR	30.5	129	26	47	8	-
7-NBaA	29.3	464	93	-	33	-
6-NBaP	32.8	131	26	7	-	-
1-NBaP*	32.9	119	24	-	-	-
3-NBaP*	32.9	32	6	-	-	-
1,3-DNPYR	31.0	237	47	-	-	3
1,6-DNPYR	27.8	68	14	10	-	6
1,8-DNPYR*	28.4	372	74	50	-	3

\*wurden in den Filterproben nicht bestimmt.

Anschließend lassen sich mit den bekannten Werten für die Filterbeladung (PM<sub>2.5</sub>, TSP), TC, EC oder OC [mg] und des angesaugten Gesamtvolumenstroms [m<sup>3</sup>] des Proben Sammlers die absolute Partikelbeladung an PAH [ng mg<sup>-1</sup>] und die Konzentration an PAH in Luft [ng m<sup>-3</sup>] berechnen. Die Methode ist bezüglich der Reagentien blindwertfrei. In die Messungen miteinbezogene Leerfilter, die der gesamten Extraktion und Aufarbeitung unterworfen wurden, wiesen keine erkennbaren Peaks bei den Retentionszeiten der PAH und Nitro-PAH auf. Um die Wiederfindungsraten zu ermitteln, wurden die beiden NIST-Standards 1649a und 1650a nach den Abschnitten 3.6.1.3, 3.6.2.1 und 3.6.2.3 aufgearbeitet und vermessen (n = 3). In den Tabellen 4-9 und 4-10 sind die Wiederfindungsraten der 12 zu bestimmenden PAH und der 4 im NIST Standard 1650a enthaltenen Nitro-PAH dargestellt. Zusätzlich wurde noch ein mit den zu untersuchenden Nitro-PAH gespikter Rußfilter vermessen (n = 3).

Tabelle 4-9: PAH-Wiederfindungsraten der NIST-Standards 1649a und 1650a ( $MW \pm STABW$ ,  $n = 3$ ).

PAH	NIST SRM 1649a	NIST SRM 1650a
	Wiederfindung [%]	Wiederfindung [%]
PHE	102.0 $\pm$ 12.4	93.6 $\pm$ 9.8
ANT	105.6 $\pm$ 10.9	95.2 $\pm$ 8.2
FLT	89.9 $\pm$ 8.0	104.9 $\pm$ 15.5
PYR	99.2 $\pm$ 11.1	105.1 $\pm$ 12.7
BaA	105.2 $\pm$ 6.3	101.6 $\pm$ 11.9
CHR	97.3 $\pm$ 9.8	92.2 $\pm$ 9.1
BbF	96.8 $\pm$ 4.2	108.8 $\pm$ 9.4
BkF	94.9 $\pm$ 13.5	101.6 $\pm$ 10.4
BaP	88.9 $\pm$ 7.7	103.0 $\pm$ 3.3
DBahA	50.6 $\pm$ 10.6	63.8 $\pm$ 5.9
BghiP	55.9 $\pm$ 6.6	64.3 $\pm$ 8.7
IND	61.5 $\pm$ 4.7	75.4 $\pm$ 6.8

Tabelle 4-10: Nitro-PAH-Wiederfindungsraten des gespikten Rußfilters und des NIST-Standards 1650a ( $MW \pm STABW$ ,  $n = 3$ ).

PAH	Gespikter Rußfilter	NIST SRM 1650a
	Wiederfindung [%]	Wiederfindung [%]
1-NNAP	70.6 $\pm$ 5.6	-
2-NNAP	73.5 $\pm$ 1.8	-
2-NFLU	81.3 $\pm$ 7.3	87.9 $\pm$ 5.4
9-NANT	75.7 $\pm$ 6.4	-
9-NPHE	79.1 $\pm$ 9.1	-
1-NPYR	80.9 $\pm$ 10.2	84.5 $\pm$ 6.2
3-NFLT	78.6 $\pm$ 7.9	-
6-NCHR	86.3 $\pm$ 8.4	-
7-NBaA	84.8 $\pm$ 8.8	79.8 $\pm$ 4.8
6-NBaP	89.5 $\pm$ 5.7	90.0 $\pm$ 3.9
1,3-DNPYR	81.7 $\pm$ 13.6	-
1,6-DNPYR	76.2 $\pm$ 11.3	-

Anhand der Wiederfindungsraten in Tabelle 4-9 erkennt man, daß die 3 PAH mit der höchsten Molmasse DBahA, BghiP und IND eine stärkere adsorptive Bindung an die Rußpartikel aufweisen als die restlichen PAH. Mit dem zweiten internen Standard IS2 p-Quaterphenyl, der ein ähnliches Verhalten bei der Probenaufarbeitung zeigt, lassen sich damit auch die Konzentrationen dieser PAH bestimmen. Das gleiche Ergebnis wurde auch mit rußbelegten Glasfaserfiltern erzielt (s. Abbildung 4.2), die mit einem PAH-Standard gespikt wurden.

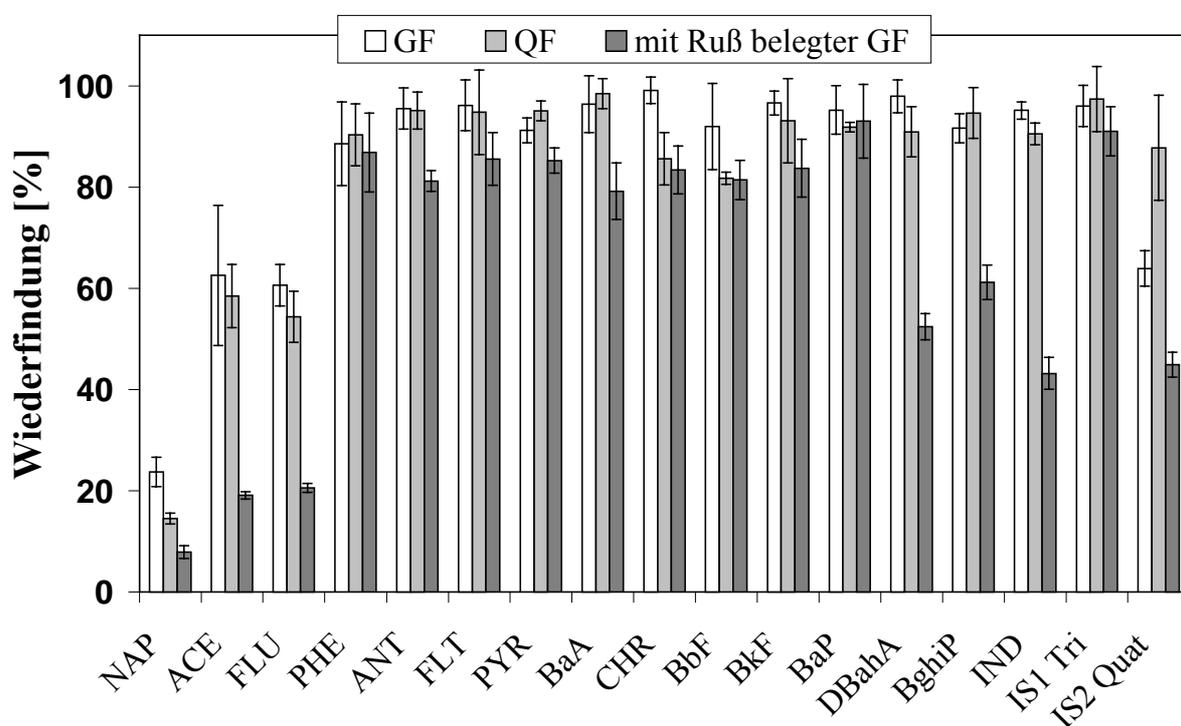


Abbildung 4-2: Wiederfindungsraten der PAH auf leeren Glasfaser- (GF) und Quarzfaserfiltern (QF) und auf mit Ruß belegten Glasfaserfiltern ( $MW \pm STABW$ ).

Im Gegensatz dazu zeigen leere Glas- und Quarzfaserfilter bei allen PAH ähnliche Wiederfindungsraten. Somit können beide Filterarten zur Probensammlung verwendet werden.

Die gezeigten Wiederfindungsraten der untersuchten PAH und Nitro-PAH bestätigen die Einsetzbarkeit der Methode zur Bestimmung von partikelgebundenen PAH und Nitro-PAH in Aerosolproben.

### 4.2.1 Umweltproben

Um die Konzentrationsverläufe der PAH und Nitro-PAH an verschiedenen Standorten (urban, suburban, rural und hochalpin), die chemische Reaktivität der PAH und Probenahmeartefakte zu untersuchen, wurde ein HVS und ein LVS zur Probenahme verwendet. Der Standort *Luise-Kiesselbach-Platz* (LKP) stellt eine sehr stark belastete Verkehrskreuzung in der Nähe der Innenstadt von München dar, an der sich eine Autobahn (München-Garmisch), eine Ringstrasse (Mittlerer Ring) und drei weitere Hauptstrassen treffen (s. Abbildung 4-10). Der Standort ist durch eine hohe Verkehrsdichte während des ganzen Jahres (mehr als 120000 Fahrzeuge pro Tag) charakterisiert, wodurch die Luftqualität hauptsächlich durch die frische Emission von quellnahem Dieselaerosol aus den Kraftfahrzeugen bestimmt wird. Der Sammler wurde im Gitterkäfig des Institutes für Toxikologie und Umwelthygiene der TU München positioniert, der sich direkt neben dem Luftmeßcontainer des Landesamtes für Umweltschutz (s. Abbildung 4-3) befindet. In diesen Meßcontainer wurde der LVS gestellt und an das dort eingebaute Probenahmesystem angeschlossen.



Abbildung 4-3: Standort *Luise-Kiesselbach-Platz* (LKP) in München.

Der Probenahmestandort vor dem hiesigen Institut für Wasserchemie und chemische Balneologie (IWC) liegt am südwestlichen Stadtrand von München direkt neben dem Universitätsgelände des Klinikums Großhadern. Die Meßstelle ist vor allem durch geringe Verkehrsbelastung gekennzeichnet, wobei die Partikel in Abhängigkeit von der Windrichtung aus einer Mischung aus quellnahen und gealterten Aerosol bestehen (Koeber, 1998; Kotzick, 1998).

Im Fall der wesentlich häufigeren westlichen Winde werden relativ unbelastete Luftmassen aus Vororten und ländlichen Gebieten an den Standort herangeführt, bei östlichen Winden werden dagegen Verbrennungsaerosole aus dem Stadtgebiet registriert. Der HVS und der Meßcontainer für den LVS befanden sich auf einer Rasenfläche vor dem Institutsgebäude, ca. 10 m entfernt von der Zufahrtsstraße und einige 100 m entfernt von den Parkplätzen des Klinikums und einer Hauptstraße.

Der ländliche Standort im Meteorologischen Observatorium des Deutschen Wetterdienstes (DWD) befindet sich auf dem Hohenpeissenberg (HP), einer 990 m hohen Erhebung im Alpenvorland, die auf halber Wegstrecke zwischen dem städtischen Probenahmestandort in München und dem hochalpinen Standort auf der Zugspitze liegt. Für die Station HP ergeben sich überwiegend südwestliche Windrichtungen, die mäßig belastete bis unbelastete Luft heranzuführen. Bei nordöstlichen Winden konnte teilweise ein Einfluß der Münchner Abgasfahne festgestellt werden (Kotzick, 1998). Der HVS wurde auf die freie Dachterrasse (s. Abb. 3-9 in Abschnitt 3.5.1.1) des DWD gestellt.

Der hochalpine Probenahmestandort der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus (2650 m) liegt am Südhang der Zugspitze (2960 m) am Nordrand der Alpen (s. Abbildung 4-4). Der Standort ist vorwiegend durch Südwestwinde und den vertikalen Transport von verschmutzten Luftmassen aus Stadtgebieten (München) charakterisiert. Dabei erwärmt sich die Luft im Alpenvorland und steigt nach oben, so daß durch diese Sogwirkung Luftmassen nachgeführt werden. Der HVS wurde auf der Südwest-Terrasse der Forschungsstation aufgestellt.



Abbildung 4-4: Standort Schneefernerhaus auf der Zugspitze.

#### 4.2.1.1 PAH-Konzentrationen im städtischen Aerosol (München)

Der Ausdruck PAH(3,6) symbolisiert die Summe der 12 untersuchten PAH. Basierend auf der Molekülmasse und dem Dampfdruck werden die PAH(3,6) in 2 Untergruppen aufgeteilt: PAH(3,4) schließt die aus drei und vier aromatischen Ringen aufgebauten, semivolatilen PAH PHE, ANT, FLT, PYR, BaA und CHR mit ein; PAH(5,6) steht für die aus fünf und sechs aromatischen Ringen bestehenden, nicht volatilen PAH BbF, BkF, BaP, DBahA, BghiP und IND. Die Meßwerte der PAH(3,4) repräsentieren dabei die untere Grenze der in dem gesammelten Luftvolumen vorkommenden Menge, da nur der an die Aerosolpartikel gebundene oder auf dem Filtermaterial adsorbierte Anteil bestimmt wurde. Frühere Studien weisen darauf hin, daß in Abhängigkeit von der Temperatur und der Aerosolkonzentration die partikelgebundene Fraktion der PAH(3,4) von einigen Prozent bis hinauf zu 75 % und die der PAH(5,6) zwischen 90 und 100 % variieren kann (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000). Wegen der möglichen Filterreaktion-Artefakte, auf die später noch genauer eingegangen wird, können auch die Meßwerte der PAH(5,6), die ohne die vorherige Entfernung der atmosphärischen oxidativen Spurengase erhalten wurden, nur als untere Grenze betrachtet werden. In den Tabellen 4-11 und 4-12 sind die MW und STABW der einzelnen PAH-Massenkonzentrationen für alle Meßkampagnen im Stadtgebiet von München angegeben.

Tabelle 4-11: Meßkampagnen am LKP (MW  $\pm$  STABW, bezogen auf das Realvolumen).

Meßkampagne	LKP-1	LKP-2	LKP-3	LKP-4
Zeitraum	19.04. - 05.07.2001	19.11. - 08.12.2001	12.07. - 02.08.2002	01.10. - 04.10.2002
Methode	HVS	LVS	LVS	LVS
Probenanzahl	27	4 x 2	5 x 2	2 x 2
T (°C)	16.1 $\pm$ 3.8	2.4 $\pm$ 1.8	19.7 $\pm$ 2.5	11.5 $\pm$ 1.3
RH [%]	62.2 $\pm$ 13.2	89.2 $\pm$ 3.2	67.9 $\pm$ 11.3	74.5 $\pm$ 11.1
TSP ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	n.v.	19.0 $\pm$ 2.4	23.5 $\pm$ 2.4	n.v.
PM2.5 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	18.1 $\pm$ 4.9	n.v.	n.v.	n.v.
TC ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	9.1 $\pm$ 2.8	n.v.	10.2 $\pm$ 3.1	n.v.
EC ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	5.7 $\pm$ 1.9	n.v.	6.6 $\pm$ 3.5	n.v.
PAH(3,6) (ng m <sup>-3</sup> )	1.90 $\pm$ 0.57	4.96 $\pm$ 1.85	2.79 $\pm$ 1.10	2.84 $\pm$ 1.97
PAH(3,4) (ng m <sup>-3</sup> )	1.33 $\pm$ 0.48	2.06 $\pm$ 0.56	1.98 $\pm$ 1.07	1.42 $\pm$ 0.95
PAH(5,6) (ng m <sup>-3</sup> )	0.57 $\pm$ 0.36	2.90 $\pm$ 1.37	0.81 $\pm$ 0.42	1.43 $\pm$ 1.02
PHE (ng m <sup>-3</sup> )	0.22 $\pm$ 0.11	0.41 $\pm$ 0.13	0.58 $\pm$ 0.57	0.44 $\pm$ 0.25
ANT (ng m <sup>-3</sup> )	0.05 $\pm$ 0.03	0.09 $\pm$ 0.04	0.02 $\pm$ 0.01	0.06 $\pm$ 0.05
FLT (ng m <sup>-3</sup> )	0.35 $\pm$ 0.16	0.38 $\pm$ 0.09	0.50 $\pm$ 0.30	0.37 $\pm$ 0.22
PYR (ng m <sup>-3</sup> )	0.40 $\pm$ 0.15	0.54 $\pm$ 0.33	0.56 $\pm$ 0.17	0.42 $\pm$ 0.16
BaA (ng m <sup>-3</sup> )	0.15 $\pm$ 0.04	0.31 $\pm$ 0.03	0.22 $\pm$ 0.10	0.10 $\pm$ 0.01
CHR (ng m <sup>-3</sup> )	0.16 $\pm$ 0.05	0.33 $\pm$ 0.08	0.11 $\pm$ 0.06	0.07 $\pm$ 0.04
BbF (ng m <sup>-3</sup> )	0.14 $\pm$ 0.04	0.53 $\pm$ 0.06	0.20 $\pm$ 0.07	0.33 $\pm$ 0.11
BkF (ng m <sup>-3</sup> )	0.05 $\pm$ 0.02	0.19 $\pm$ 0.04	0.05 $\pm$ 0.03	0.07 $\pm$ 0.02
BaP (ng m <sup>-3</sup> )	0.05 $\pm$ 0.02	0.28 $\pm$ 0.03	0.13 $\pm$ 0.07	0.17 $\pm$ 0.03
DBahA (ng m <sup>-3</sup> )	0.03 $\pm$ 0.05	0.28 $\pm$ 0.36	< 0.2	< 0.2
BghiP (ng m <sup>-3</sup> )	0.16 $\pm$ 0.12	1.12 $\pm$ 1.00	0.31 $\pm$ 0.21	0.63 $\pm$ 0.47
IND (ng m <sup>-3</sup> )	0.11 $\pm$ 0.08	0.51 $\pm$ 0.12	0.09 $\pm$ 0.13	0.23 $\pm$ 0.18
PAH(3,4)/PAH(5,6) (ng/ng)	3.0 $\pm$ 1.6	0.8 $\pm$ 0.2	3.0 $\pm$ 1.8	1.0 $\pm$ 0.1
PAH(3,4)/PM2.5 (ng/ $\mu\text{g}$ )	0.08 $\pm$ 0.03	n.v.	n.v.	n.v.
PAH(3,4)/TSP (ng/ $\mu\text{g}$ )	n.v.	0.11 $\pm$ 0.03	0.08 $\pm$ 0.05	n.v.
PAH(5,6)/PM2.5 (ng/ $\mu\text{g}$ )	0.03 $\pm$ 0.02	n.v.	n.v.	n.v.
PAH(5,6)/TSP (ng/ $\mu\text{g}$ )	n.v.	0.16 $\pm$ 0.07	0.04 $\pm$ 0.02	n.v.
PAH(3,4)/EC (ng/ $\mu\text{g}$ )	0.24 $\pm$ 0.07	n.v.	0.45 $\pm$ 0.11	n.v.
PAH(5,6)/EC (ng/ $\mu\text{g}$ )	0.10 $\pm$ 0.06	n.v.	0.17 $\pm$ 0.06	n.v.

n.v.: nicht verfügbar

*Tabelle 4-12: Meßkampagnen am IWC (MW ± STABW, bezogen auf das Realvolumen).*

Meßkampagne	IWC-1	IWC-2	IWC-3
Zeitraum	12.04. - 19.04.2001	01.02. - 05.04.2002	24.09. - 23.10.2002
Methode	HVS	LVS	HVS
Probenanzahl	4	8 x 2	10
T (°C)	4.4 ± 0.4	6.9 ± 3.1	8.6 ± 6.0
RH [%]	72.7 ± 11.2	65.7 ± 12.3	80.5 ± 10.6
TSP (µg m <sup>-3</sup> )	n.v.	16.9 ± 5.2	n.v.
PM2.5 (µg m <sup>-3</sup> )	6.5 ± 2.1	n.v.	10.6 ± 5.7
TC (µg m <sup>-3</sup> )	n.v.	4.0 ± 1.1	2.7 ± 1.2
EC (µg m <sup>-3</sup> )	n.v.	0.7 ± 0.2	1.2 ± 0.4
PAH(3,6) (ng m <sup>-3</sup> )	0.84 ± 0.08	2.90 ± 0.71	1.75 ± 0.78
PAH(3,4) (ng m <sup>-3</sup> )	0.31 ± 0.06	0.98 ± 0.34	0.68 ± 0.33
PAH(5,6) (ng m <sup>-3</sup> )	0.53 ± 0.08	1.91 ± 0.44	1.07 ± 0.47
PHE (ng m <sup>-3</sup> )	0.06 ± 0.02	0.20 ± 0.09	0.10 ± 0.06
ANT (ng m <sup>-3</sup> )	0.01 ± 0.00	0.02 ± 0.02	0.01 ± 0.01
FLT (ng m <sup>-3</sup> )	0.07 ± 0.01	0.25 ± 0.10	0.15 ± 0.07
PYR (ng m <sup>-3</sup> )	0.09 ± 0.01	0.26 ± 0.10	0.20 ± 0.13
BaA (ng m <sup>-3</sup> )	0.04 ± 0.01	0.13 ± 0.04	0.11 ± 0.05
CHR (ng m <sup>-3</sup> )	0.04 ± 0.01	0.13 ± 0.05	0.12 ± 0.05
BbF (ng m <sup>-3</sup> )	0.08 ± 0.00	0.30 ± 0.07	0.21 ± 0.10
BkF (ng m <sup>-3</sup> )	0.03 ± 0.02	0.13 ± 0.03	0.09 ± 0.04
BaP (ng m <sup>-3</sup> )	0.06 ± 0.01	0.20 ± 0.06	0.18 ± 0.10
DBahA (ng m <sup>-3</sup> )	0.06 ± 0.02	0.14 ± 0.03	0.04 ± 0.03
BghiP (ng m <sup>-3</sup> )	0.18 ± 0.04	0.64 ± 0.17	0.24 ± 0.09
IND (ng m <sup>-3</sup> )	0.12 ± 0.03	0.51 ± 0.11	0.31 ± 0.15
PAH(3,4)/PAH(5,6) (ng/ng)	0.6 ± 0.2	0.5 ± 0.1	0.6 ± 0.2
PAH(3,4)/PM2.5 (ng/µg)	0.07 ± 0.02	n.v.	0.05 ± 0.02
PAH(3,4)/TSP (ng/µg)	n.v.	0.06 ± 0.03	n.v.
PAH(5,6)/PM2.5 (ng/µg)	0.11 ± 0.03	n.v.	0.09 ± 0.03
PAH(5,6)/TSP (ng/µg)	n.v.	0.12 ± 0.04	n.v.
PAH(3,4)/EC (ng/µg)	n.v.	0.34 ± 0.21	0.65 ± 0.49
PAH(5,6)/EC (ng/µg)	n.v.	0.82 ± 0.33	0.94 ± 0.60

n.v.: nicht verfügbar

In den Abbildungen 4-5 und 4-6 sind Chromatogramme vom LKP und IWC als Beispiel dargestellt.

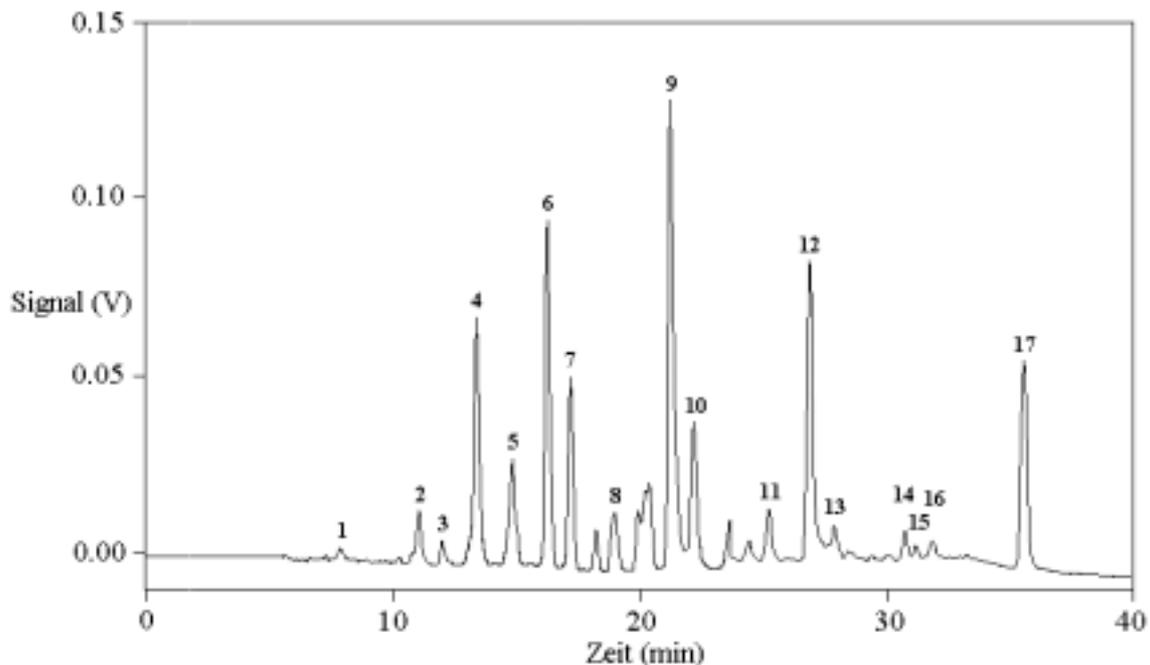


Abbildung 4-5: Chromatogramm einer Realprobe vom LKP (LKP-1, 14.05. - 17.05.2001): Peak-Numerierung siehe Abschnitt 3.6.2.1.

Wegen der Vergleichbarkeit zu den Denuder-Experimenten wurden die Massenkonzentrationen auf das Realvolumen (Gasvolumen bei Umgebungsbedingungen) bezogen.

Die mittlere Massenkonzentration der PAH(3,6) ist am LKP ( $1.9 - 5.0 \text{ ng m}^{-3}$ ) fast doppelt so hoch wie am Stadtrand von München (IWC) ( $0.8 - 2.9 \text{ ng m}^{-3}$ ) und an beiden Standorten liegen die Werte im Winter und Frühjahr 2 - 3 mal höher als im Sommer und Herbst. Ein ähnliches Verhalten wurde für die PAH(3,4) beobachtet, während für die PAH(5,6) doch sehr starke Unterschiede im jahreszeitlichen Verlauf festgestellt wurden.

Die Abbildungen 4-7a und b zeigen die relativen Verteilungen der einzelnen Verbindungen bezogen auf die Gesamtmasse der PAH(3,6) für die verschiedenen Jahreszeiten und Meßkampagnen am LKP und IWC. Am LKP dominieren im Sommer FLT und PYR und im Winter das BghiP. Am IWC liegen die Anteile von BghiP und IND bei allen Meßkampagnen (Winter, Frühjahr, Herbst) am höchsten.

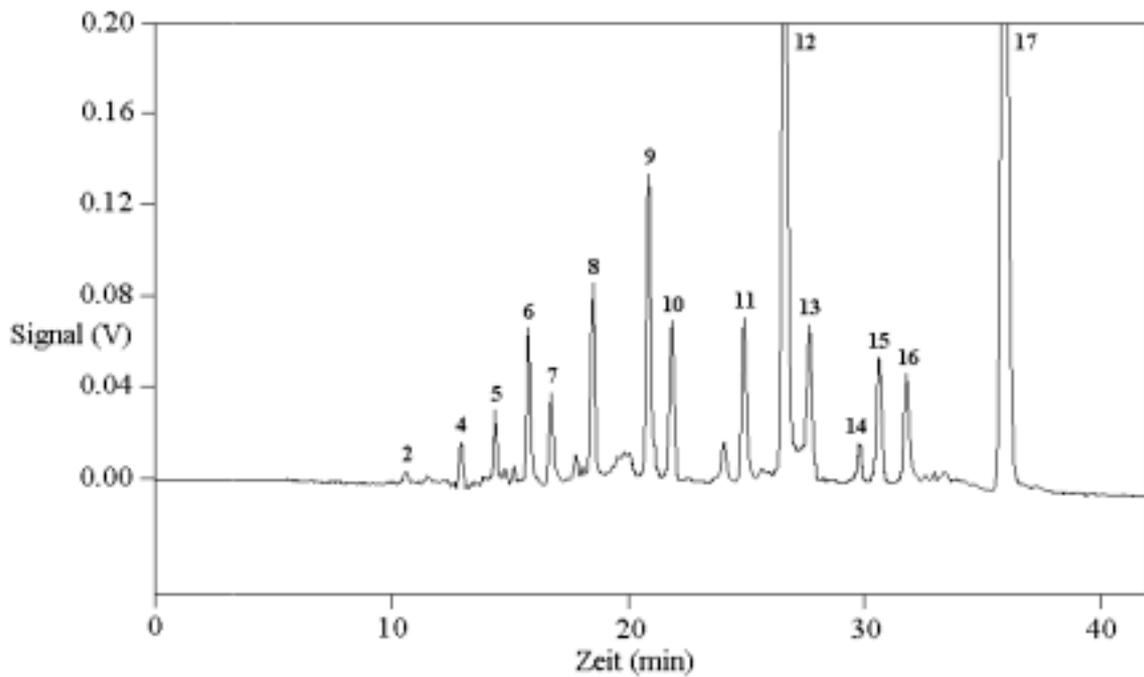


Abbildung 4-6: Chromatogramm einer Realprobe vom IWC (IWC-3, 06.10. - 10.10.2002): Peak-Numerierung siehe Abschnitt 3.6.2.1.

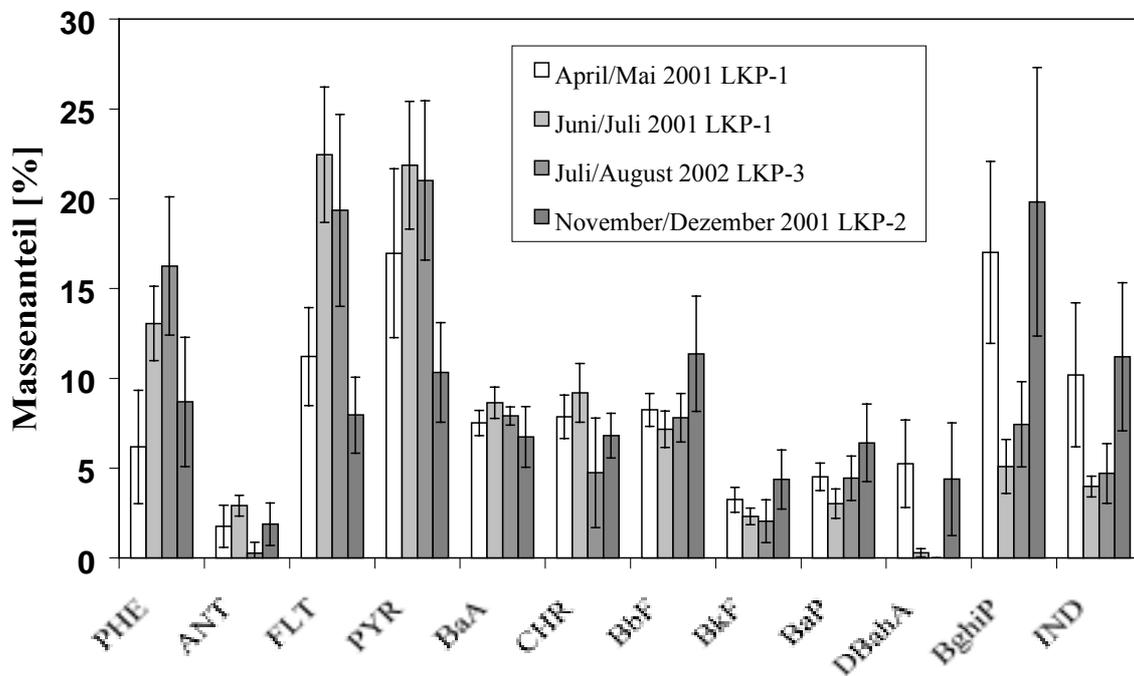


Abbildung 4-7a: Relative Verteilung der PAH für verschiedene Jahreszeiten und Messkampagnen am LKP (MW  $\pm$  STABW).

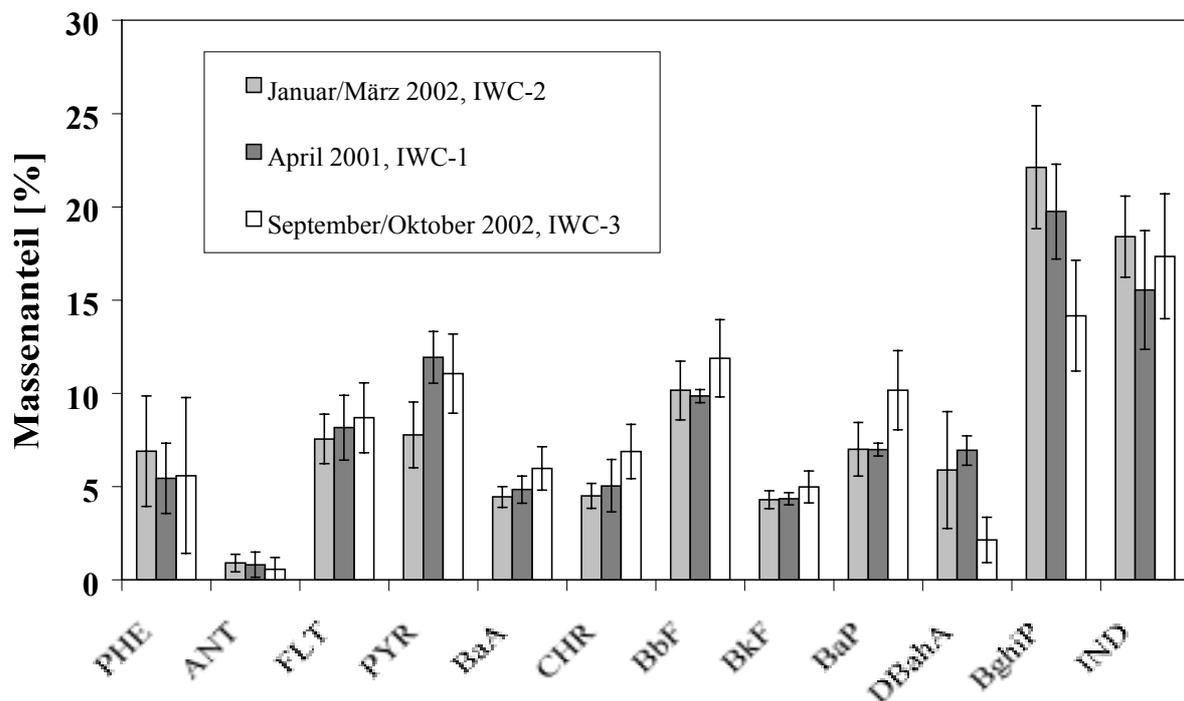


Abbildung 4-7b: Relative Verteilung der PAH für verschiedene Jahreszeiten und Meßkampagnen am IWC (MW  $\pm$  STABW).

In Abbildung 4-8 ist der zeitliche Verlauf der längsten Meßkampagne LKP-1 dargestellt. Die Meßwerte der Einzelproben am LKP und IWC sind im Anhang 6.2 zu finden. Während des gesamten Zeitraums von April bis Juli 2001 weist die PAH(3,4)-Massenkonzentration nur geringe Fluktuationen, aber keinen sichtbaren Trend auf. Für die PAH(5,6) ist jedoch ein deutlicher Abwärtstrend zu beobachten, der nur durch kurzzeitige Konzentrationsschwankungen überlagert wird. Im April 2001, der durch relativ niedrige Temperaturen und deshalb intensive Heizperioden charakterisiert war, wurden PAH(5,6)-Konzentrationen gemessen, die gleich oder teilweise höher lagen als die Werte für die PAH(3,4). Anfang Mai, als die Heizperiode zu Ende war, fiel der Wert für die PAH(5,6) unter das Niveau der PAH(3,4). Die PAH(3,4)-Konzentration war von Ende April bis Anfang Juli stabil, während die PAH(5,6)-Konzentration im gleichen Zeitraum um den Faktor 4 zurückging. Als Folge stieg natürlich der Wert für das Konzentrationsverhältnis PAH(3,4)/PAH(5,6) von 1 auf 4. Das Massenverhältnis der PAH(3,4) zu PM<sub>2.5</sub>, PAH(3,4)/PM<sub>2.5</sub>, stieg sogar von 0.05 ng  $\mu\text{g}^{-1}$  im April auf 0.08 ng  $\mu\text{g}^{-1}$  im Juli an. Das PAH(5,6)/PM<sub>2.5</sub>-Verhältnis ging dabei von 0.05 ng  $\mu\text{g}^{-1}$  auf 0.02 ng  $\mu\text{g}^{-1}$  zurück.

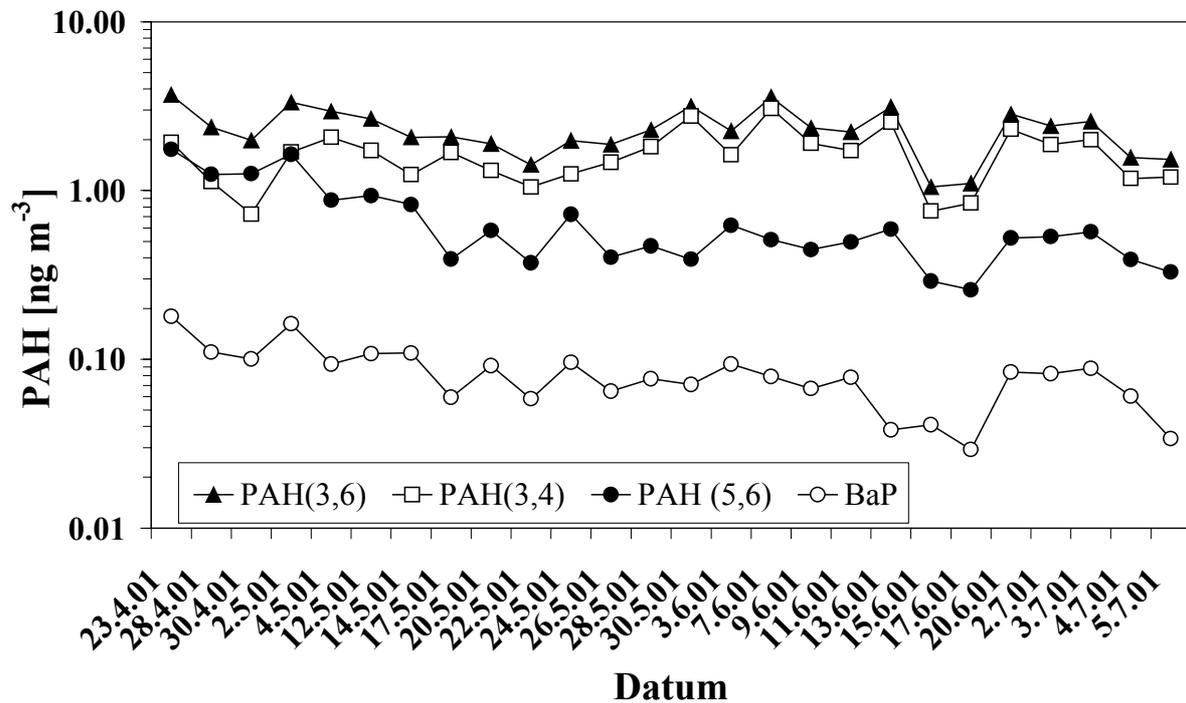


Abbildung 4-8: PAH-Massenkonzentrationen während der Meßkampagne LKP-1 (April-Juli 2001) am LKP (HVS-Sammelintervall: 1 - 4 Tage, Dreifachmessung der Filterproben, relative STABW: < 5 %).

Auch die Änderungen der PAH-Masse im Verhältnis zu elementarem Kohlenstoff muß in diesem Zusammenhang herausgestellt werden. PAH(3,4)/EC nahm von April bis Juli von  $0.20 \text{ ng } \mu\text{g}^{-1}$  auf  $0.28 \text{ ng } \mu\text{g}^{-1}$  zu, während das PAH(5,6)/EC-Verhältnis eine starke Abnahme von  $0.23 \text{ ng } \mu\text{g}^{-1}$  auf  $0.06 \text{ ng } \mu\text{g}^{-1}$  aufwies. Der Rückgang von PAH(5,6)/EC ist wie schon vorher erwähnt auf das Ende der Heizperiode zurückzuführen. Zusammen mit dem Anstieg von PAH(3,4)/EC läßt sich auch ein zunehmender Einfluß der Kraftfahrzeugemission feststellen. Die deutlich höheren Verhältnisse für PAH(3,4)/EC und PAH(5,6)/EC am IWC zeigen, daß dieser Standort am Stadtrand von München bei den einzelnen Meßkampagnen nicht durch frische Emissionen von Dieselpartikeln gekennzeichnet war. Die genauen Gründe und Schlußfolgerungen für die jahreszeitlichen und lokalen Unterschiede am LKP und IWC werden später im Abschnitt 4.2.1.2 (Korrelationen und Einflußfaktoren) näher erläutert.

In Abbildung 4-9 wird die im Zeitraum 2001-2002 (MW  $\pm$  STABW, 19 Filterproben) gemessene Massenkonzentration der PAH(3,6) am IWC mit früheren jährlichen Meßkampagnen verglichen, die am gleichen Standort und mit ähnlichen Meßmethoden in den Jahren 1991-1993 durchgeführt wurden (Zajc *et al.*, 1994).

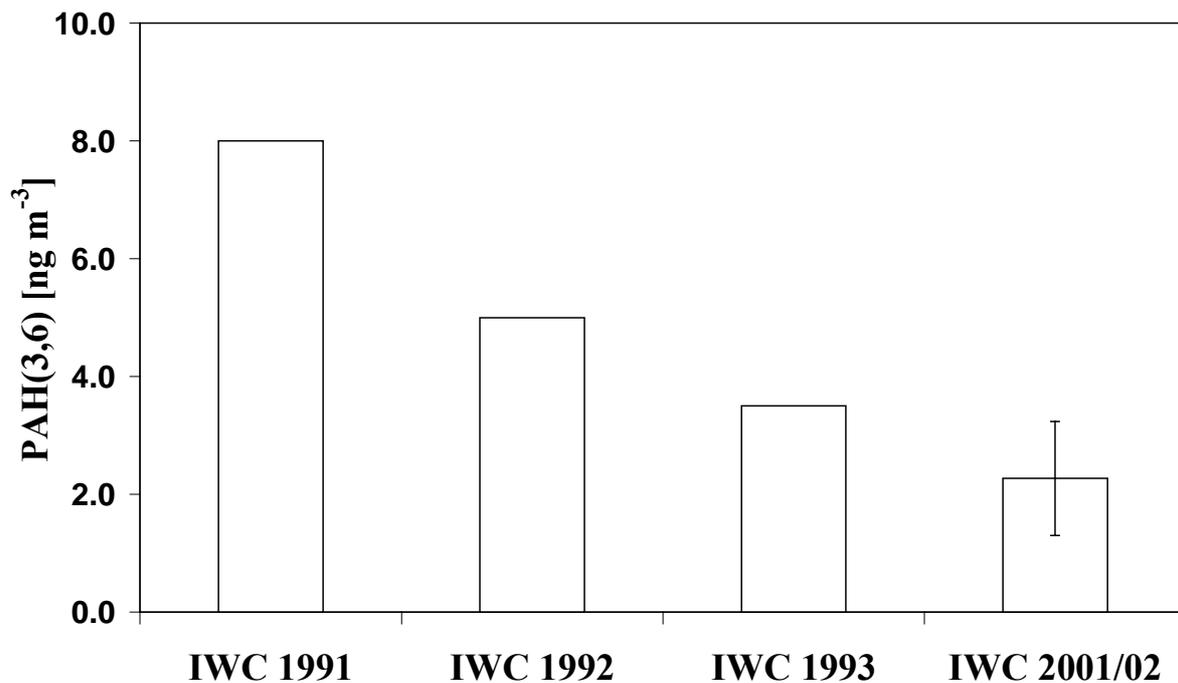


Abbildung 4-9: PAH(3,6)-Massenkonzentration am Probenahmestandort IWC in München 2001/2002 (MW  $\pm$  STABW, 19 Filterproben) im Vergleich zu früheren jährlichen Meßkampagnen (1991 - 1993) (Zajc *et al.*, 1994).

In den frühen 90er Jahren zeigen die Daten am IWC eine starke Abnahme der PAH(3,6)-Konzentration auf den Aerosolpartikeln und seither einen viel langsameren Abfall. Die Abbildung 4-10 zeigt einen genauen Vergleich der Massenkonzentration für 9 verschiedene PAH, die in den Jahren 2001-2002 am LKP (MW  $\pm$  STABW, 37 Filterproben) und vor mehr als 20 Jahren am Standort Lothstrasse (LS, 1980 - 1981) in München, einer Verkehrskreuzung mit weniger Hauptstrassen und geringerer Verkehrsdichte als am LKP, bestimmt wurden (Steinmetzer *et al.*, 1984).

Da es keinen Hinweis auf systematische Abweichungen zwischen den PAH-Meßmethoden in dieser Arbeit und früheren Studien gibt, bestätigen die Daten einen starken Rückgang der

durchschnittlichen PAH-Menge auf Aerosolpartikeln im Stadtgebiet von München und in vergleichbaren europäischen Städten während der letzten Jahrzehnte.

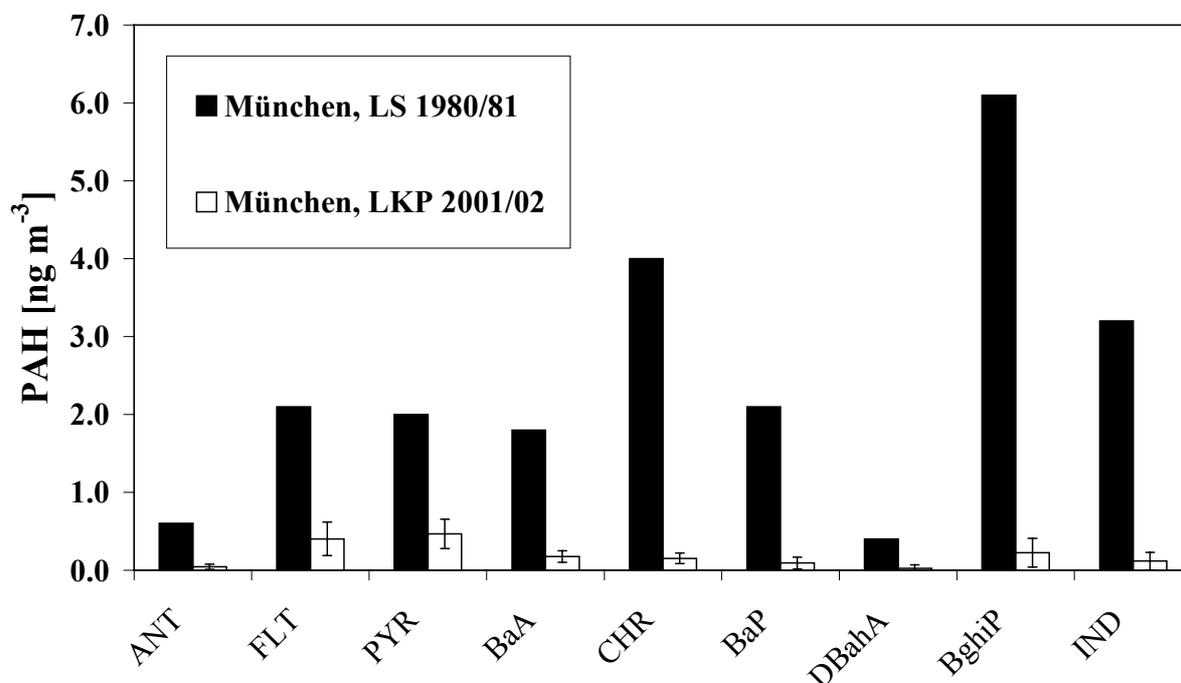


Abbildung 4-10: Massenkonzentration von ausgewählten PAH an zwei verschiedenen Verkehrskreuzungen in München: 2001/2002 am LKP (MW  $\pm$  Standardabweichung, 37 Filterproben) im Vergleich zu einer früheren Meßkampagne an der Lothstrasse (LS) von 1980-1981 (Steinmetzer et al., 1984).

Die Abnahme von 1980/1981 bis 2001/2002 beträgt 76 - 94 % für die 3- und 4-Ring-PAH und 92 - 96 % für die 5- und 6-Ring-PAH. Die Konzentration von Benzo[*a*]pyren (BaP), das bisher am meisten untersucht wurde und als PAH-Leitsubstanz für die Toxizität von Ruß angesehen wird (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000), ist dabei um 95 % zurückgegangen. Vergleichbare Langzeit-Trends von BaP und anderen PAH in Aerosolpartikeln wurden auch in einigen älteren Studien beobachtet. Zwischen 1969 und 1984 nahm die BaP-Konzentration beispielsweise im Ruhrgebiet um fast eine ganze Größenordnung und von 1949 - 1986 in London um 96 % ab (Pott, 1985; Smith & Harrison, 1996). In Birmingham lag die 1992 gemessene BaP-Konzentration im Vergleich zu dem Wert von 1977/1978 um den Faktor 6 niedriger, während die Konzentrationen der anderen PAH um den Faktor 2 - 10 abnahmen

---

(Smith & Harrison, 1996; Smith & Harrison, 1998). Die derzeit gemessenen PAH-Konzentrationen in München stimmen sehr gut mit den in den letzten Jahren beobachteten Konzentrationen in den Großstädten Baltimore (Dachs & Eisenreich, 2000), Melbourne, Hong Kong (Panther *et al.*, 1999) und Helsinki (Shimmo *et al.*, 2002) überein, liegen aber teilweise auch um einen Faktor 6 - 20 niedriger als in Seoul (Park *et al.*, 2002), Bangkok (Oanh *et al.*, 2000) Neapel (Caricchia *et al.*, 1999), London und Manchester (Coleman *et al.*, 1997). Die meisten der zeitlichen und lokalen Schwankungen können auf verschiedene oder wechselnde Emissionsquellen zurückgeführt werden (Smith & Harrison, 1998), aber auch andere Einflußfaktoren, wie z.B. der chemische Abbau durch atmosphärische Spurengase, können eine wichtige Rolle spielen (s. folgenden Abschnitt 4.2.1.2).

#### **4.2.1.2 Korrelationen und Einflußfaktoren (PAH-Konzentration in München)**

Wie schon in Abbildung 4-8 gezeigt, folgt der jahreszeitliche Trend am LKP von BaP sehr gut dem der PAH(5,6). Über die Pearson-Korrelationsanalyse wurden bei jeder Meßkampagne in München hohe Korrelationskoeffizienten ( $R > 0.9$ ,  $n = 27$ ,  $n = 10$ ,  $n = 8$ ,  $n = 5$  und  $n = 4$ ) für BaP und BghiP mit PAH(5,6) erhalten. Bei den PAH(3,4) wurde die beste Korrelation ( $R > 0.9$ ,  $n = 27$ ,  $n = 10$ ,  $n = 8$ ,  $n = 5$  und  $n = 4$ ) mit Fluoranthen (FLT) und Pyren (PYR) beobachtet. Obwohl hier recht hohe Korrelationskoeffizienten vorliegen, variieren die Verhältnisse der Massenkonzentrationen von BaP/ PAH(5,6) und BghiP/PAH(5,6) bis zu einem Faktor 3. Genauso unterscheiden sich die Verhältnisse FLT/PAH(3,4) und PYR/PAH(3,4) bis zu einem Faktor 2. Deswegen ist keines der untersuchten PAH als Tracer für eine zuverlässige und genaue quantitative Abschätzung der PAH(3,4), PAH(5,6) oder PAH(3,6)-Massenkonzentrationen geeignet.

Weiterhin wurden systematische Korrelationsanalysen mit einer Reihe von meteorologischen Parametern und Parametern für die Luftqualität (Konzentrationen von PM<sub>2.5</sub>, TSP, TC, EC, OC, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, SO<sub>2</sub>, CO, T, RH) durchgeführt, um die Auswirkung verschiedener Einflußfaktoren wie Emissionen, Deposition, atmosphärischer Transport und Verdünnungseffekte, Phasenübergang zwischen Gas- und Partikelphase und den chemischen Abbau auf die PAH-Massenkonzentration am LKP und IWC abzuschätzen. Alle für die Diskussion relevanten Korrelationskoeffizienten R von einzelnen Meßkampagnen am LKP und IWC sind in Anhang 6.3 aufgelistet.

---

Betrachtet man den Einfluß der Emissionsquellen so gibt es einige Studien, die davon ausgehen, daß die PAH-Emissionen aus Fahrzeugmotoren durch volatile und semivolatile PAH dominiert werden, während die hochmolekularen PAH hauptsächlich bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen (z.B. Heizung, etc.) gebildet werden (Khalili *et al.*, 1995; Miguel *et al.*, 1998; Marr *et al.*, 1999; Seinfeld & Pandis, 1998; Allen *et al.*, 1996; Simó *et al.*, 1997). In der Tat bestätigt die starke Abnahme der PAH(5,6) am Ende der Heizperiode im Frühjahr 2001, daß die hohen PAH(5,6)-Konzentrationen im Winter vorwiegend durch das Heizen verursacht werden (Aceves & Grimalt, 1993; Lioy *et al.*, 1985). Auf der anderen Seite sprechen die geringen jahreszeitlichen Schwankungen der PAH(3,4) am LKP (< 30 %) dafür, daß das Vorkommen dieser PAH durch annähernd konstante frische Emissionen aus Fahrzeugen bestimmt wird. Eine Bestätigung dafür ist die enge Korrelation der PAH(3,4) mit EC, die bei jeder Meßkampagne und Jahreszeit am LKP ( $R \geq 0.9$ ,  $n = 13$  im Sommer;  $R \geq 0.8$ ,  $n = 14$  im Frühjahr und Winter) beobachtet wurde. Aber nicht nur PAH(3,4), sondern auch PM<sub>2.5</sub> und TSP zeigen eine gute Korrelation mit EC ( $R \geq 0.8$ ,  $n = 14$ ), die eindeutig dafür sprechen, daß die PAH(3,4)-Konzentrationen am LKP durch verkehrsbedingte Emissionen bestimmt werden. Diese Feststellung wird auch durch die hohen positiven Werte der Korrelationskoeffizienten zwischen den Autoabgasen NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> und CO unterstützt. Im Gegensatz dazu zeigen die niedrigen Korrelationskoeffizienten zwischen PAH(3,4), PM<sub>2.5</sub> und TSP ( $R \leq 0.6$ ,  $n = 10$  und  $n = 8$ ) und die niedrigeren Konzentrationsverhältnisse von PAH(3,4)/PAH(5,6), PAH(3,4)/PM<sub>2.5</sub> und PAH(3,4)/TSP im Vergleich zum LKP bei jeder Meßkampagne und Jahreszeit am IWC, daß die PAH-Konzentration in diesem Gebiet am Stadtrand von München auf jeden Fall nicht durch frische Fahrzeugemissionen verursacht wird. Im Bezug auf frühere Untersuchungen können auch andere charakteristische Verhältnisse von Massenkonzentrationen einzelner PAH verwendet werden, um Informationen über die Emissionsquellen an einem bestimmten Probenahmestandort zu erhalten. Ein BaP/BghiP-Verhältnis von  $> 0.6$  ist charakteristisch für verkehrsbezogene Emissionen, während kleinere Werte für den Einfluß anderer Faktoren (Heizung, etc.) sprechen (Pandey *et al.*, 1999). Tatsächlich liegt der Wert für das mittlere Verhältnis von BaP/BghiP am LKP bei 0.67 im Sommer, bei 0.59 im Frühjahr und bei 0.39 im Winter. Am IWC wurde ein BaP/BghiP-Verhältnis von 0.25 im Herbst und von 0.33 im Winter/Frühling bestimmt. Wenn das Vorkommen der PAH durch Fahrzeugemissionen gekennzeichnet ist, lassen sich durch das BaP/IND-Verhältnis die dafür verantwortlichen Motortypen festlegen. Der Wert von  $\sim 1$  deutet auf Dieselmotoren hin und ein Verhältnis von  $\sim 0.4$  spricht mehr für Benzinmotoren

---

(Caricchia *et al.*, 1999). Am LKP liegt das BaP/IND-Verhältnis bei allen Meßkampagnen durchwegs bei  $0.74 \pm 0.03$ , was auf eine Mischung der Emissionen aus Diesel- und Benzinmotoren an dieser hoch belasteten Verkehrskreuzung hinweist. Diese Daten stimmen sehr gut mit den Werten aus früheren Studien überein, die in Hong Kong (Panther *et al.*, 1999), Birmingham (Smith & Harrison, 1996) und Seoul (Park *et al.*, 2002) durchgeführt wurden.

Geht man näher auf den atmosphärischen Transport, die Verdünnungseffekte und die Deposition ein, läßt sich feststellen, daß variierende Luftströmungen, Windgeschwindigkeiten und Niederschläge sicherlich für die meisten Kurzzeitschwankungen der PAH- und PM<sub>2.5</sub>-Konzentrationen verantwortlich sind. Die deutlich unterschiedlichen jahreszeitlichen Trends der PAH(3,4) und PAH(5,6) am LKP und IWC können sehr schwer nur durch meteorologische Effekte erklärt werden. Beispielsweise kann die während der Meßkampagne IWC-1 beobachtete sehr niedrige Konzentration an PM<sub>2.5</sub> und PAH(3,6) auf Niederschläge und nasse Deposition in diesem Zeitraum zurückgeführt werden. Durch diese Ereignisse nahmen die PAH(3,4)- und PAH(5,6)-Konzentrationen um einen Faktor 2 ab, aber änderten dabei die Verhältnisse PAH(3,4)/PAH(5,6) und PAH(5,6)/PM<sub>2.5</sub> nur um 10 - 20 % im Vergleich zu IWC-3.

Ein weiterer Einflußfaktor auf die PAH-Konzentrationen der Aerosolpartikel ist der Phasenübergang der PAH(3,4) zwischen Gas- und Partikelphase, der signifikant durch Temperatur und Aerosolmassenkonzentration beeinflusst wird (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000). Es wurde keine signifikante Korrelation für PAH(3,4) und PM<sub>2.5</sub> oder TSP erhalten, aber sehr wohl eine negative Korrelation für PAH(3,4) und die Temperatur T ( $R < -0.8$ ,  $n = 10$ ,  $n = 8$ ,  $n = 5$  und  $n = 4$ ) bei allen Meßkampagnen in München außer bei LKP-1. Wie in Abbildung 4-7 dargestellt, beschreibt das durchschnittliche Niveau der PAH(3,4) keine zeitliche Abnahme obwohl die Temperatur von April bis Juli angestiegen ist. Deswegen betrug der Korrelationskoeffizient für PAH(3,4) und die Temperatur für den kompletten Datensatz von LKP-1 nur  $-0.28$  ( $n = 27$ ). Wenn jedoch Frühjahr und Sommer getrennt analysiert werden, dann ergibt sich eine negative Korrelation der PAH(3,4) und der Temperatur T (Frühjahr:  $R = -0.72$ ,  $n = 14$ ; Sommer:  $R = -0.87$ ,  $n = 13$ ). Dieser Aspekt demonstriert die hohe Bedeutung von jahreszeitlichen Unterschieden, im speziellen die Differenz zwischen Heizperiode (Winter) und Sommer, für die Analyse der PAH-Meßdaten. Außerdem zeigen die Daten, daß die Temperaturabhängigkeit des Übergangs zwischen Gas- und Partikelphase die Kurzzeitschwankungen der PAH(3,4)-Massenkonzentration in Aerosolfilterproben beeinflusst, woge-

---

gen andere Einflußfaktoren deren Auswirkung auf das durchschnittliche Langzeitkonzentrationsniveau in durch Verkehrsemissionen verschmutzter Stadtluft kompensieren. Bei den Meßkampagnen im Sommer ergab sich für die PAH(3,4)-Konzentration eine negative Korrelation mit der relativen Feuchtigkeit RH ( $R < -0.8$ ,  $n = 13$  und  $n = 5$ ), während die PAH(5,6) keinerlei Korrelation aufwies ( $R < 0.4$ ,  $n = 13$  und  $n = 5$ ). Der Grund hierfür liegt in der verminderten Aufnahme der semivolatilen PAH(3,4) durch Aerosolpartikel und Filtermaterialien in der Gegenwart von hohen Wasserdampfkonzentrationen (kompetitive Adsorption und Absorption). Es bleibt also festzuhalten, daß ausschließlich die Temperatur nicht nur den Phasenübergang der PAH(3,4) zwischen Gas- und Partikelphase bestimmt, sondern auch die bei der Probenahme auf den Filtern adsorbierte Menge an PAH.

Während allen Meßkampagnen, die in dieser Arbeit analysiert wurden, zeigten die PAH(5,6) und im speziellen auch das BaP eine negative Korrelation mit dem reaktiven Spurengas Ozon ( $R < -0.9$ ,  $n = 27$ ,  $n = 10$ ,  $n = 8$ ,  $n = 5$  und  $n = 4$ ), welches offensichtlich den chemischen Abbau der PAH wesentlich beeinflusst. Für die PAH(3,4) und Ozon hingegen wurde keine signifikante Korrelation beobachtet. Ähnliche Effekte wurden auch schon in zahlreichen früheren Studien gefunden, die letztendlich mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten und Reaktionsmechanismen der Wechselwirkung von schwerflüchtigen PAH mit atmosphärischen Photooxidantien ( $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3$ ,  $OH$ , etc.) in Zusammenhang gebracht wurden (Halsall *et al.*, 1994; Panther *et al.*, 1999; Pöschl *et al.*, 2001; Shimmo *et al.*, 2002; Bertram *et al.*, 2001). Die Tatsache, daß PAH(5,6) und BaP keine Korrelation mit T und RH zeigen (außer  $R = -0.8$  für IWC-2, was auf den Zusammenhang zwischen Außentemperatur und Emissionen durch das Heizen hinweist), bestätigt, daß 5- und 6-Ring-PAH kaum durch Übergänge zwischen der Gas- und Partikelphase beeinflusst werden. Deswegen sind die PAH(5,6) auch besser für spezifische Untersuchungen über die Auswirkungen des chemischen Abbaus von partikelgebundenen PAH geeignet. Um zu bestimmen, ob die beobachtete negative Korrelation der PAH(5,6) und BaP mit Ozon tatsächlich vom chemischen Abbau herrührt, oder ob sie nur eine zufällige Folge von Emissionen, atmosphärischen Transport, Verdünnungseffekten oder Deposition darstellt, wurden LVS-Experimente mit einem Diffusionsdenuder durchgeführt. Bisher wurden nur die Filterdaten vom LVS ohne Denuder (Teilvolumenstrom F1 in Abbildung 3-10, Abschnitt 3.4.3.2) verwendet und diskutiert. Im folgenden werden diese Ergebnisse mit den gemessenen Werten der parallel erhaltenen Filterproben mit Denuder (Teilvolumenstrom F2 in Abbildung 3-10, Abschnitt 3.5.1.2) verglichen.

#### 4.2.1.3 Filterreaktion und Probenahme-Artefakte

In Abbildung 4-11 ist der Effekt des verwendeten Diffusionsdenuders bei den LVS-Filterproben auf die PAH(5,6)- und BaP-Konzentration deutlich zu erkennen.

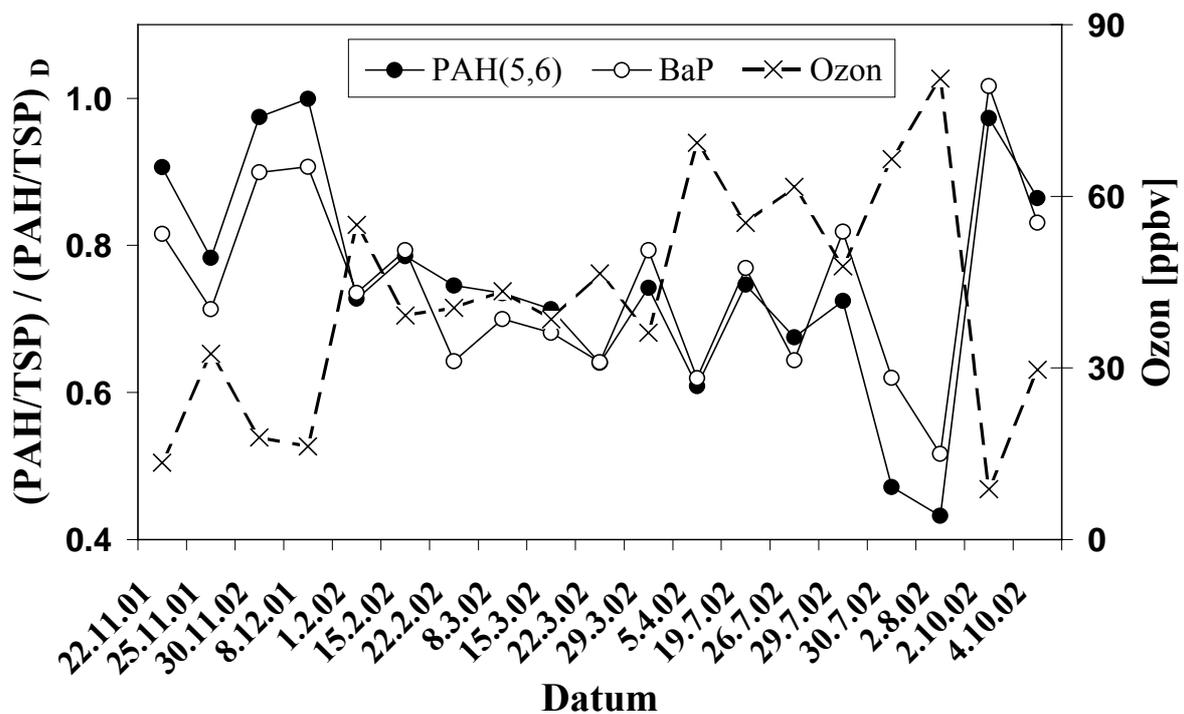


Abbildung 4-11: Verhältnis  $(PAH/TSP)/(PAH/TSP)_D$  von PAH(5,6) und BaP (Meßkampagnen LKP-2, LKP-3, LKP-4, IWC-2), d.h., Verhältnis der PAH-Konzentrationen in den parallel gezogenen LVS-Filterproben ohne und mit (D) Denuder (Normierung mit TSP), und der Verlauf des Ozon-VMV.

Das gezeigte Verhältnis  $(PAH/TSP)/(PAH/TSP)_D$  ist definiert als das Verhältnis der PAH-Konzentration von der Filterprobe des Teilvolumenstroms F1 (ohne Denuder) und F2 (mit Denuder, tiefgestelltes D), normiert mit der jeweiligen Gesamtmenge der auf dem Filter abgeschiedenen Aerosolpartikel (TSP). Die Normierung dient dazu, den Einfluß von Partikelverlusten in den Diffusionsdenudern auszuschließen. Für die meisten parallelen Filterproben lagen die relativen Unterschiede der TSP-Konzentration ( $\sim 10\%$ ) viel niedriger als die der PAH-Konzentration (bis zu  $\sim 60\%$ ). Bei allen LVS-Meßkampagnen zeigen die PAH(5,6) und BaP dabei eine negative Korrelation mit dem Ozon-VMV, das jeweils für das

Sammelintervall gemittelt wurde. Die annähernd lineare Abhängigkeit für die PAH(5,6) ( $R = -0.93$ ,  $n = 19$ ) ist in Abbildung 4-12a und für das BaP ( $R = -0.85$ ,  $n = 19$ ) in Abbildung 4-12b dargestellt.

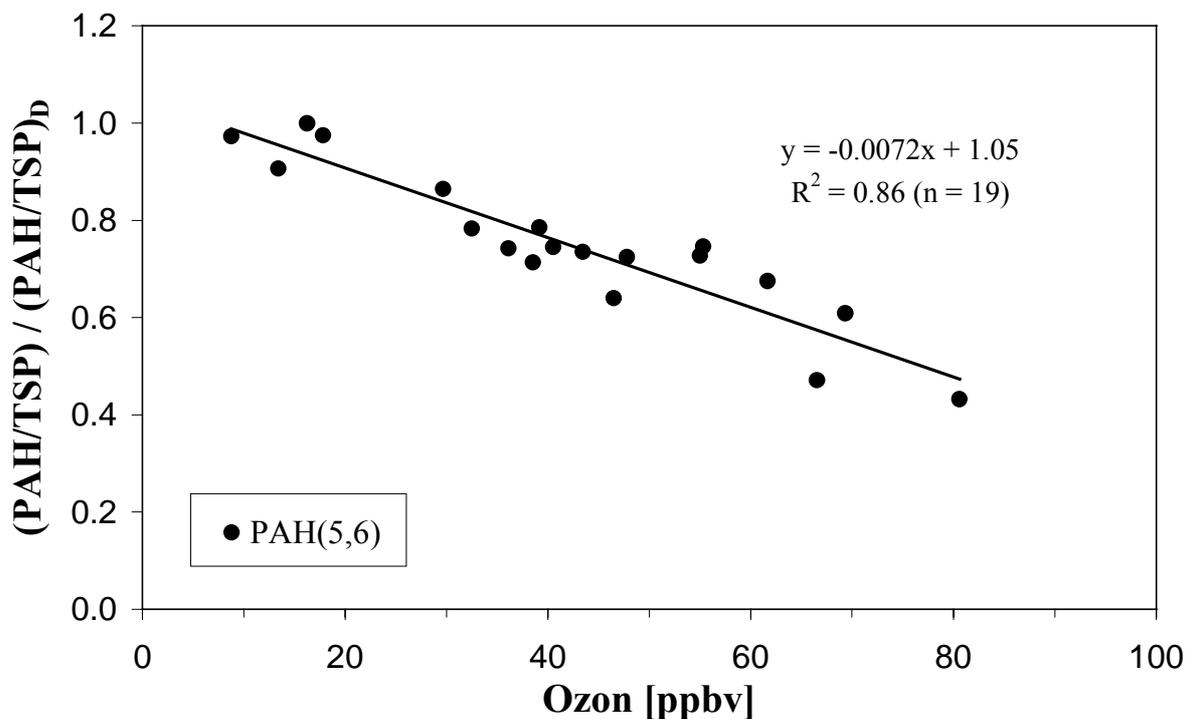


Abbildung 4-12a: Verhältnis  $(PAH/TSP)/(PAH/TSP)_D$  von PAH(5,6) (Messkampagnen LKP-2, LKP-3, LKP-4, IWC-2) aufgetragen gegen Ozon:  $(1 - (PAH/TSP)/(PAH/TSP)_D)$  entspricht dem Anteil an PAH-Verlust auf dem Filter.

Außer für BbF und BkF wurden auch ähnliche Ergebnisse für DBahA, BghiP und IND erhalten, die  $(PAH/TSP)/(PAH/TSP)_D$ -Verhältnisse zwischen 0.5 und 1.1 aufwiesen. Die beobachtete lineare Abnahme der Verhältnisse für die PAH(5,6) mit ansteigendem Ozon-VMV stimmt sehr gut mit einer zur fast gleichen Zeit durchgeführten Studie vom UMEG in Karlsruhe überein. Dort wurde im Winter 2001/2002 der Abbau von BaP durch zusätzliche Zugabe von Ozon zum gesammelten Umgebungsluftvolumen untersucht ( $R = -0.89$ ;  $n = 13$ , s. Abbildung 12b) (Creutzmacher & Huber, 2002a; Creutzmacher & Huber, 2002b). Die Abweichung des Verhältnisses von 1 ( $1 - (PAH/TSP)/(PAH/TSP)_D$ ) entspricht dem Anteil an PAH-Verlust auf dem Filter durch die Reaktion mit oxidativen Spurengasen, der bei der Probenahme mit dem Diffusionsdenuder beseitigt wurde (Filterreaktion-Artefakt).

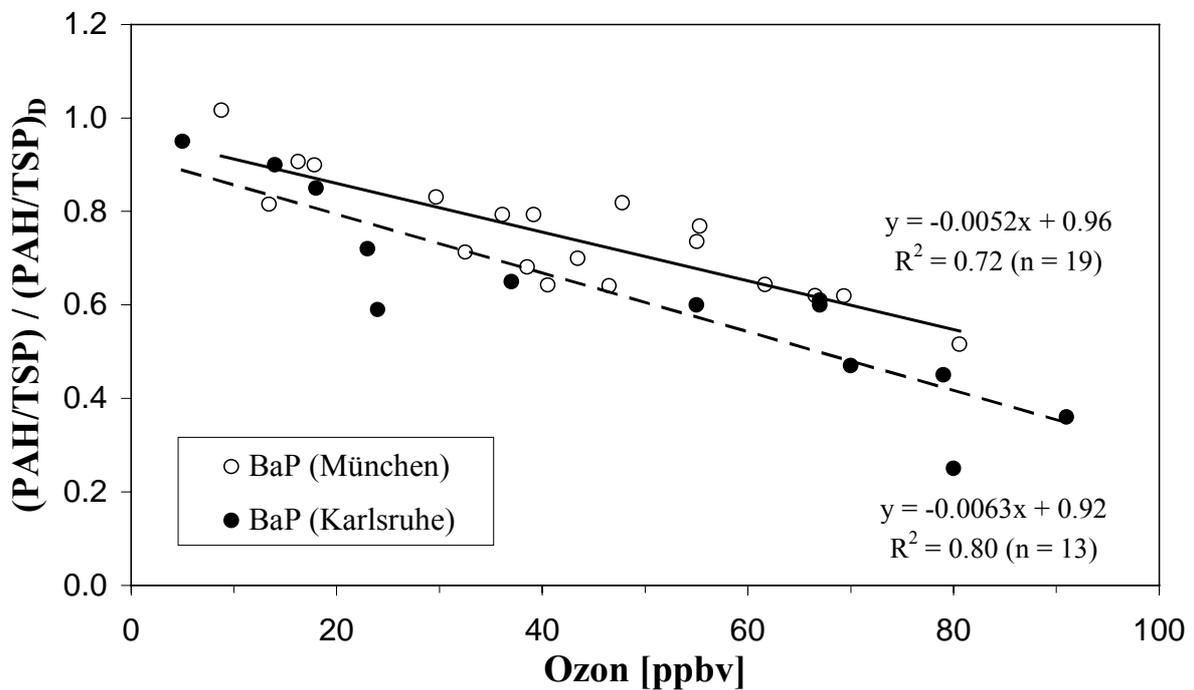


Abbildung 4-12b: Verhältnis  $(PAH/TSP)/(PAH/TSP)_D$  von BaP (Meßkampagnen LKP-2, LKP-3, LKP-4, IWC-2 in München; Karlsruhe (Creutzmacher & Huber, 2002a; Creutzmacher & Huber, 2002b)) aufgetragen gegen Ozon:  $(1 - (PAH/TSP)/(PAH/TSP)_D)$  entspricht dem Anteil an PAH-Verlust auf dem Filter.

Aus diesem Grund wurden die Mengen an PAH(5,6) und BaP auf Aerosolpartikeln, die bei einem Ozon-VMV von 30 - 50 ppbv ohne Denuder gesammelt wurden, um bis zu ~ 30 % unterschätzt. Für Proben, die unter den selben Bedingungen bei höheren Ozon-VMV (70 - 80 ppbv) im Juli und August 2002 gesammelt wurden, ergaben sich Konzentrationen, die bis zu 100 % von den mit Denuder erhaltenen Werten abweichen, obwohl das Sammelintervall teilweise nur bei 1 - 2 Tagen lag. Das wahre Ausmaß der Filterreaktion-Artefakte liegt aber sogar noch höher, da der benutzte Diffusionsdenuder die reaktiven Spurengase nur annähernd vollständig entfernt (Durchbruch von  $O_3$  und  $NO_2$  von bis zu 5 %), und somit nicht erwartet werden kann, daß alle möglichen Filterreaktionen durch den Denuder unterdrückt werden. Auf jeden Fall müssen die PAH-Meßergebnisse dieser Kampagne und auch der meisten früheren Untersuchungen als unteres Limit betrachtet werden, da sie in Abhängigkeit von den Probenahmebedingungen und der Konzentration an Spurengasen bis zu einem Faktor 2 unter-

---

halb der tatsächlichen Konzentration liegen können.

Die in dieser Arbeit (LVS-Meßkampagnen) und in der Studie aus Karlsruhe (Creutzmacher & Huber, 2002b) beobachteten  $(\text{BaP}/\text{TSP})/(\text{BaP}/\text{TSP})_{\text{D}}$ -Verhältnisse erreichen ähnliche Werte, obwohl das Experiment an zwei verschiedenen Standorten, mit unterschiedlichen Denudertypen, Probensammlern und Sammelintervallen (1 - 14 Tagen) durchgeführt wurde. Außerdem zeigen alle gefitteten Geraden in Abbildung 4-12b und die analogen Geraden der anderen PAH(5,6) (außer BbF und BkF) fast die gleichen Steigungen und schneiden die Ordinate innerhalb eines Bereichs von  $\pm 5\%$ . Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse spricht dafür, daß die gefitteten Geraden aus Abbildung 4-12b universell anwendbar sind, um den Verlust von BaP und anderen gemessenen PAH(5,6) während der Probenahme ohne Denuder abzuschätzen. Der scheinbar vernachlässigbare Einfluß der verschiedenen Sammelintervalle im Bereich von 1 - 14 Tagen stimmt gut mit früheren Experimenten überein, die zeigten, daß PAH-Moleküle an der Oberfläche sehr effizient innerhalb von Minuten bis Stunden oxidiert werden, während die Moleküle innerhalb des Probenmaterials vor weiterem Abbau geschützt bleiben (Pöschl *et al.*, 2001). In dieser Arbeit wurden die Werte der einzelnen Meßkampagnen nicht korrigiert, da die unkorrigierten Daten einen viel besseren Vergleich mit früheren Studien liefern, die ebenfalls ohne Denuder und ohne Korrekturen gemacht wurden. Die generelle Anwendbarkeit der vorgestellten quantitativen Korrektur von Filterreaktion-Artefakten muß noch durch weitere Ergebnisse bestätigt werden.

Die in Kombination mit Denuder gesammelten LVS-Filterproben weisen eine ähnliche negative Korrelation zwischen PAH(5,6) und Ozon auf wie die Proben ohne Denuder, wobei die Korrelationskoeffizienten für die Denuderproben sogar ein wenig niedriger sind ( $R < -0.8$ ,  $n = 19$ ). Die Tatsache, daß sich die Unterdrückung der Filterreaktion kaum auf die negative Korrelation mit Ozon ausgewirkt hat, weist eindeutig darauf hin, daß der chemische Abbau der PAH(5,6) und BaP auf Aerosolpartikeln in der Atmosphäre (s. Abschnitt 4.2.1.2) sowie bei der Filterprobenahme eine überaus wichtige Rolle spielt. Dieser Befund paßt auch sehr gut zu den Ergebnissen, die mit dem Strömungsrohr (s. auch Abschnitt 4.3) erhalten wurden. Diese zeigen, daß BaP und andere partikelgebundene PAH schnell durch Oberflächenreaktionen mit Ozon abgebaut werden (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000; Pöschl *et al.*, 2001).

Neben Ozon können natürlich auch andere atmosphärische Oxidantien wie  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$  und OH, die auch fast vollständig durch den Denuder entfernt werden, zum chemische Abbau der PAH beitragen (Halsall *et al.*, 1994; Panther *et al.*, 1999; Shimmo *et al.*, 2002; Bertram *et al.*, 2001). Jedoch wurde für  $\text{NO}_2$  und den PAH, wie aus Abbildung 4-13 ersichtlich, keine

signifikante Korrelation gefunden, was mit Berichten übereinstimmt, die die Geschwindigkeit der Bildung von hoch mutagenen und kanzerogenen nitrierten PAH (Nitro-PAH) (Pitts *et al.*, 1978) um viele Größenordnungen langsamer einstufen als die Reaktion mit Ozon (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000; Pöschl *et al.*, 2001; Pöschl, 2002). Andererseits ist das OH- und das NO<sub>3</sub>-Radikal viel reaktiver als O<sub>3</sub>. Aber deren Vorkommen ist an das Vorhandensein von Ozon gekoppelt, da diese vorwiegend durch Photolyse von O<sub>3</sub> beziehungsweise durch die Reaktion von NO<sub>2</sub> mit O<sub>3</sub> gebildet werden. Die Laborexperimente (s. Abschnitt 4.3 und Pöschl *et al.*, 2001) und die Feldmessungen (s. Bsp. Abbildung 4-11) zeigen, daß Ozon als repräsentative Tracer-Substanz für die Stärke der PAH(5,6)-Oxidation in der Atmosphäre geeignet ist, auch wenn der tatsächliche Reaktionsmechanismus noch durch andere reaktive Zwischenprodukte (OH, NO<sub>3</sub>, etc.) beeinflusst werden kann.

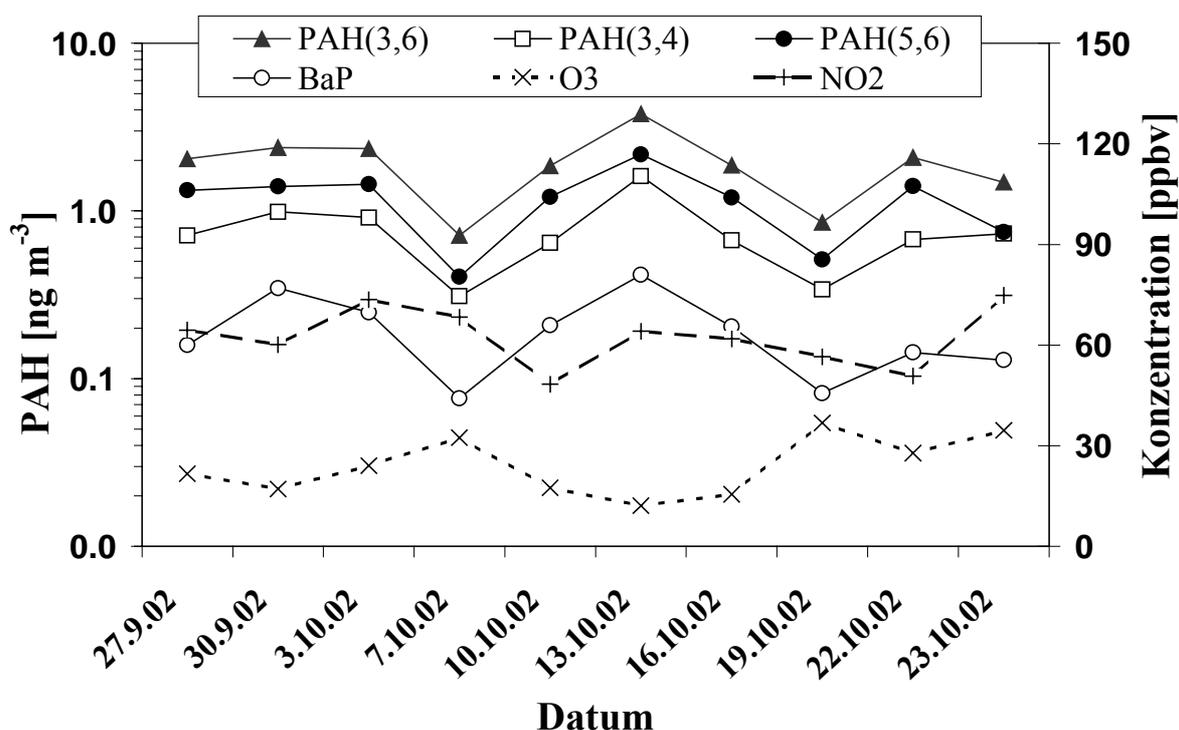


Abbildung 4-13: PAH-Massenkonzentrationen, Ozon- und NO<sub>2</sub>-VMV während der Meßkampagne IWC-3 (September-Oktober 2002) am IWC (HVS-Sammelintervall: 1 - 4 Tage, Dreifachmessung der Filterproben, relative STABW: < 5 %).

Bei den semivolatilen PAH(3,4) wurden ebenfalls durch den Denuder bedingte Effekte beobachtet, aber die Verhältnisse ( $0.76 \pm 0.20$ ) zeigten keinerlei negative Korrelation mit dem Ozon ( $R < -0.5$ ,  $n = 19$ ). Ein Grund könnte in der Überlagerung der Filterreaktion mit dem Phasenübergang zwischen Gas- und Partikelphase liegen. In der Tat können nicht nur der Phasenübergang der PAH(3,4), sondern auch der chemische Abbau der PAH(5,6) und BaP genauso durch andere Parameter wie durch die Konzentration von Ozon oder anderen Photooxidantien hervorgerufen werden. Die Temperatur und die relative Feuchtigkeit können einerseits einen Einfluß auf die Reaktivität (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000; Creutzmacher & Huber, 2002a; Creutzmacher & Huber, 2002b; Pöschl *et al.*, 2001; Pitts *et al.*, 1986; Kamens *et al.*, 1988; McDow *et al.*, 1995), aber auch auf die Abbaueffizienz des mit Aktivkohle gefüllten Diffusionsdenuders ausüben (Pöschl *et al.*, 2001). Schließlich wurden mehr oder weniger stark ausgeprägte Antikorrelationen für die  $(\text{PAH/TSP})/(\text{PAH/TSP})_D$ -Verhältnisse der PAH(5,6) und BaP mit T und RH während der Kampagne LKP-3 (Juli-August 2002,  $-0.9 < R < -0.8$ ,  $n = 5$ ) festgestellt. Die dazugehörige PAH(5,6)-Massenkonzentration wies keine signifikante Korrelation mit T und RH ( $-0.6 < R < -0.7$ ,  $n = 5$ ) auf. Ebenso konnten negative Korrelationen zwischen dem Verhältnis von PAH(5,6) und RH (nicht aber mit T) im Winter/Frühjahr (Februar-April 2002, IWC-2,  $R = -0.79$ ,  $n = 8$ ) und zwischen dem PAH(3,4)-Verhältnis und RH im Sommer (LKP-3,  $R = -0.87$ ,  $n = 5$ ) gefunden werden. Für eine detailliertere Aufklärung dieser und anderer Effekte, die beim chemischen Abbau der PAH während der Probenahme und in der Atmosphäre eingebunden sind, sind noch weitere umfassende Untersuchungen erforderlich.

#### **4.2.1.4 PAH-Konzentrationen im ländlichen und hochalpinen Aerosol**

In der Tabelle 4-13 sind die MW und STABW der einzelnen PAH-Massenkonzentrationen für alle HVS-Meßkampagnen am LKP, IWC auf dem Hohenpeissenberg (HP) und der Zugspitze (ZS) angegeben. Hierbei wurden alle Massenkonzentrationen mit dem Normvolumen (Gasvolumen bei NTP = 0°C, 1013 mbar) berechnet. Die Meßwerte der PAH(3,4) und PAH(5,6) stehen wie schon in Abschnitt 4.2.1.1 (Probenahme-Artefakte) erwähnt für die untere Grenze der in dem Probenvolumen vorkommenden Menge. In den Abbildungen 4-14 und 4-15 sind als Beispiel Chromatogramme vom HP und von der ZS zu sehen.

*Tabelle 4-13: Meßkampagnen am LKP, IWC, auf dem Hohenpeissenberg (HP) und der Zugspitze (ZS) (MW ± STABW, bezogen auf das Normvolumen).*

Meßkampagne	LKP-1	IWC-3	HP	ZS-1	ZS-2	ZS-3
Zeitraum	19.04. - 05.07.2001	24.09. - 23.10.2002	16.05. - 21.09.2002	12.08. - 13.11.2001	03.04. - 03.05.2002	30.10. - 26.11.2002
Methode	HVS	HVS	HVS	HVS	HVS	HVS
Probenanzahl	27	10	49	17	5	9
T (°C)	16.1 ± 3.8	8.9 ± 2.2	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.
RH [%]	62.2 ± 13.2	79.2 ± 8.6	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.
PM2.5 (µg m <sup>-3</sup> )	22.3 ± 6.4	11.8 ± 6.3	11.2 ± 4.5	5.0 ± 2.5	6.0 ± 2.8	2.6 ± 1.2
TC (µg m <sup>-3</sup> )	11.2 ± 3.6	3.0 ± 1.3	1.8 ± 1.2	1.1 ± 0.7	n.v.	0.4 ± 0.3
EC (µg m <sup>-3</sup> )	6.0 ± 3.4	1.3 ± 0.5	0.5 ± 0.3	0.3 ± 0.2	n.v.	n.v.
PAH(3,6) (pg m <sup>-3</sup> )	2317 ± 694	1944 ± 864	266 ± 146	84 ± 40	243 ± 115	224 ± 104
PAH(3,4) (pg m <sup>-3</sup> )	1628 ± 594	760 ± 367	136 ± 68	49 ± 27	136 ± 106	154 ± 64
PAH(5,6) (pg m <sup>-3</sup> )	689 ± 402	1174 ± 608	130 ± 102	35 ± 15	107 ± 49	70 ± 44
PHE (pg m <sup>-3</sup> )	265 ± 131	107 ± 69	43 ± 32	17 ± 9	26 ± 18	67 ± 28
ANT (pg m <sup>-3</sup> )	62 ± 31	13 ± 7	2.5 ± 5.4	1.2 ± 1.5	2.9 ± 3.6	1.5 ± 2.4
FLT (pg m <sup>-3</sup> )	422 ± 197	167 ± 79	26 ± 12	11 ± 5	35 ± 24	24 ± 11
PYR (pg m <sup>-3</sup> )	495 ± 186	223 ± 149	35 ± 17	12 ± 9	51 ± 41	46 ± 22
BaA (pg m <sup>-3</sup> )	189 ± 55	118 ± 58	16 ± 11	3.2 ± 2.7	8.7 ± 6.6	4.2 ± 3.6
CHR (pg m <sup>-3</sup> )	195 ± 61	132 ± 59	11 ± 9	5.0 ± 3.4	13 ± 8	11 ± 6
BbF (pg m <sup>-3</sup> )	173 ± 50	235 ± 113	23 ± 12	7.7 ± 2.8	20 ± 12	17 ± 8
BkF (pg m <sup>-3</sup> )	61 ± 26	98 ± 49	9 ± 6	1.8 ± 1.7	8.7 ± 4.8	0.9 ± 1.1
BaP (pg m <sup>-3</sup> )	83 ± 34	201 ± 110	21 ± 10	4.7 ± 1.6	12 ± 8	8.5 ± 5.6
DBahA (pg m <sup>-3</sup> )	40 ± 62	41 ± 28	4 ± 11	0.4 ± 0.9	3.3 ± 3.5	< 0.3
BghiP (pg m <sup>-3</sup> )	199 ± 157	267 ± 97	33 ± 44	13 ± 11	31 ± 14	23 ± 24
IND (pg m <sup>-3</sup> )	132 ± 3102	343 ± 163	38 ± 30	7.4 ± 2.8	32 ± 17	21 ± 13
PAH(3,4)/PAH(5,6) (pg/ng)	3.0 ± 1.6	0.6 ± 0.2	1.4 ± 0.5	1.4 ± 0.8	1.5 ± 0.6	2.5 ± 0.7
PAH(3,4)/PM2.5 (pg/µg)	79 ± 37	68 ± 20	14 ± 10	11 ± 6	22 ± 13	68 ± 29
PAH(5,6)/PM2.5 (pg/µg)	31 ± 15	105 ± 34	13 ± 11	8.5 ± 5.1	21 ± 12	31 ± 17
PAH(3,4)/TC (pg/µg)	146 ± 51	264 ± 113	146 ± 74	64 ± 42	n.v.	891 ± 487
PAH(5,6)/TC (pg/µg)	60 ± 36	404 ± 149	160 ± 114	53 ± 45	n.v.	417 ± 291
PAH(3,4)/EC (pg/µg)	238 ± 67	652 ± 461	416 ± 255	180 ± 162	n.v.	n.v.
PAH(5,6)/EC (pg/µg)	104 ± 63	965 ± 571	425 ± 268	146 ± 144	n.v.	n.v.

n.v.: nicht verfügbar

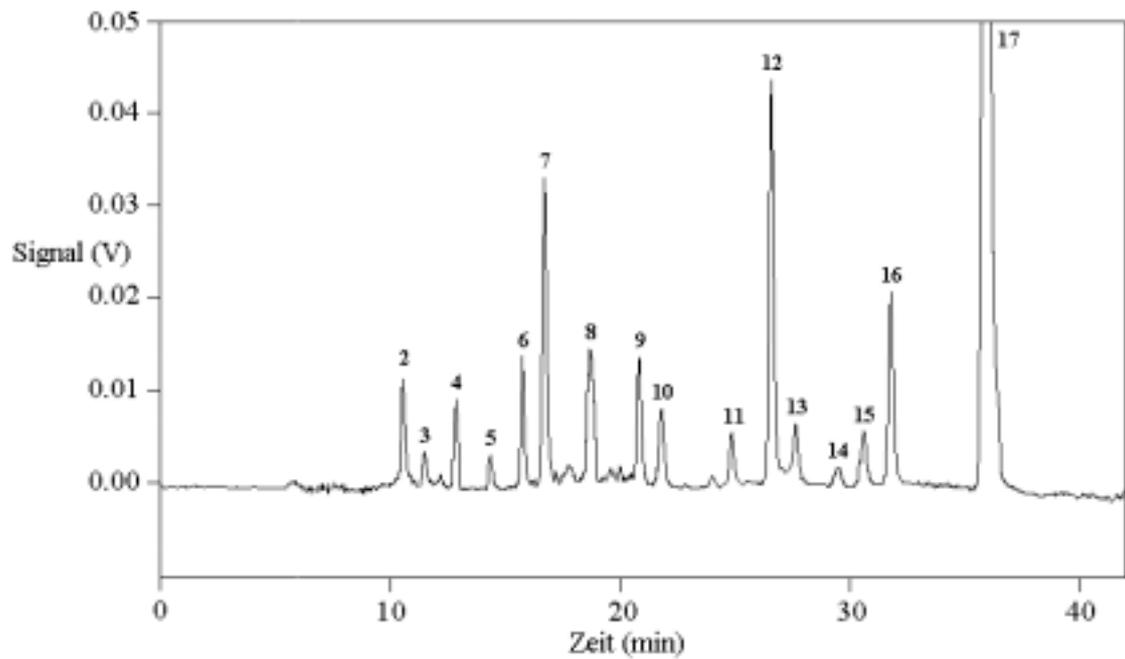


Abbildung 4-14: Chromatogramm einer Realprobe vom Hohenpeissenberg (HP, 17.07. - 20.07.2002): Peak-Numerierung siehe Abschnitt 3.6.2.1.

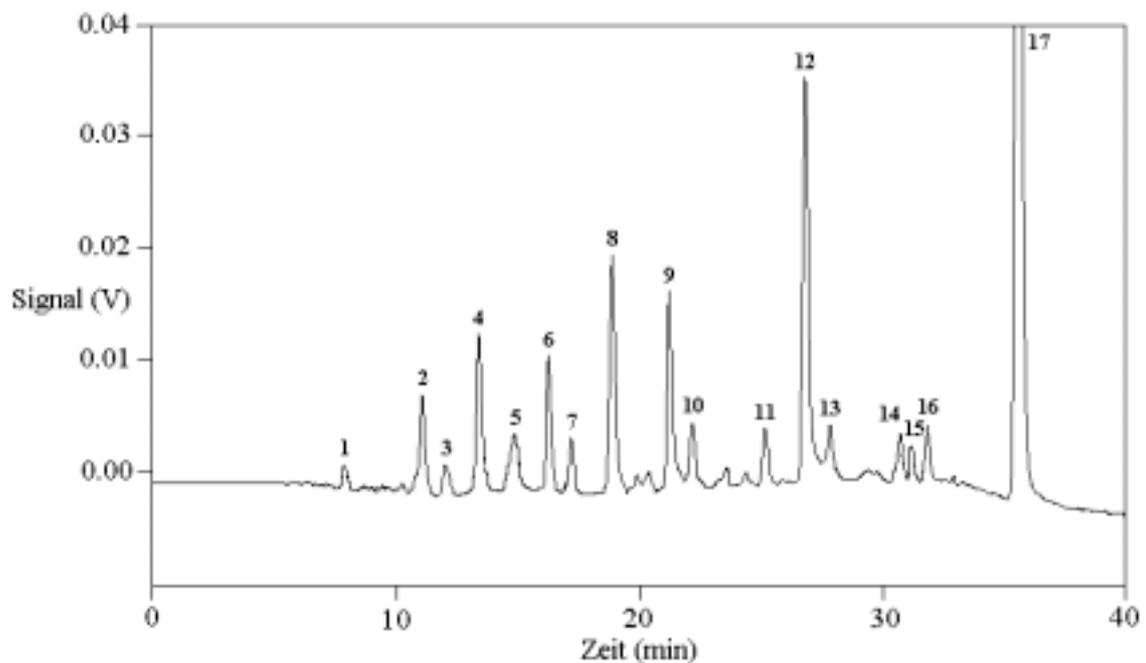


Abbildung 4-15: Chromatogramm einer Realprobe von der Zugspitze (ZS-2, 09.04. - 15.04. 2002): Peak-Numerierung siehe Abschnitt 3.6.2.1.

Die mittlere Massenkonzentration der PAH(3,6) ist auf dem HP ( $266 \text{ pg m}^{-3}$ ) etwa um einen Faktor 8 - 9 niedriger als am LKP ( $2317 \text{ pg m}^{-3}$ ) und am IWC ( $1944 \text{ pg m}^{-3}$ ). Die Werte am HP liegen im Frühjahr 2 mal höher als im Sommer und Herbst. Die PAH(3,4)-Werte am HP ( $136 \text{ pg m}^{-3}$ ) liegen um einen Faktor 12 niedriger als am LKP ( $1628 \text{ pg m}^{-3}$ ) und nur um einen Faktor 6 niedriger als am IWC ( $760 \text{ pg m}^{-3}$ ). Die PAH(5,6)-Konzentration hingegen beträgt am HP ( $130 \text{ pg m}^{-3}$ ) nur 5 mal weniger als am LKP ( $689 \text{ pg m}^{-3}$ ), aber insgesamt 10 mal weniger als am IWC ( $1174 \text{ pg m}^{-3}$ ). Die Gründe für diese PAH-Verteilung an beiden städtischen Standorten wurden schon in den Abschnitten 4.2.1.1 und 4.2.1.2 genauer diskutiert.

Auf der ZS ( $84 - 243 \text{ pg m}^{-3}$ ) liegen die mittleren Massenkonzentrationen der PAH(3,6) je nach Jahreszeit um einen Faktor 3 niedriger oder nur knapp unter der gemessenen Konzentration am HP ( $266 \text{ pg m}^{-3}$ ). Sie sind aber 10 - 15 mal niedriger als die Werte, die bei den Messungen in der Stadt München ( $1944 - 2317 \text{ pg m}^{-3}$ ) erhalten wurden. Der Unterschied zwischen Winter und Sommer auf der ZS kann bis zu einem Faktor 3 hoch sein. Ein ähnliches Verhalten konnte auch für die PAH(3,4) und PAH(5,6) festgestellt werden, wobei im Sommer in der Stadt oftmals 30 mal höhere Werte für die PAH(3,4) am LKP und für die PAH(5,6) am IWC gemessen wurden.

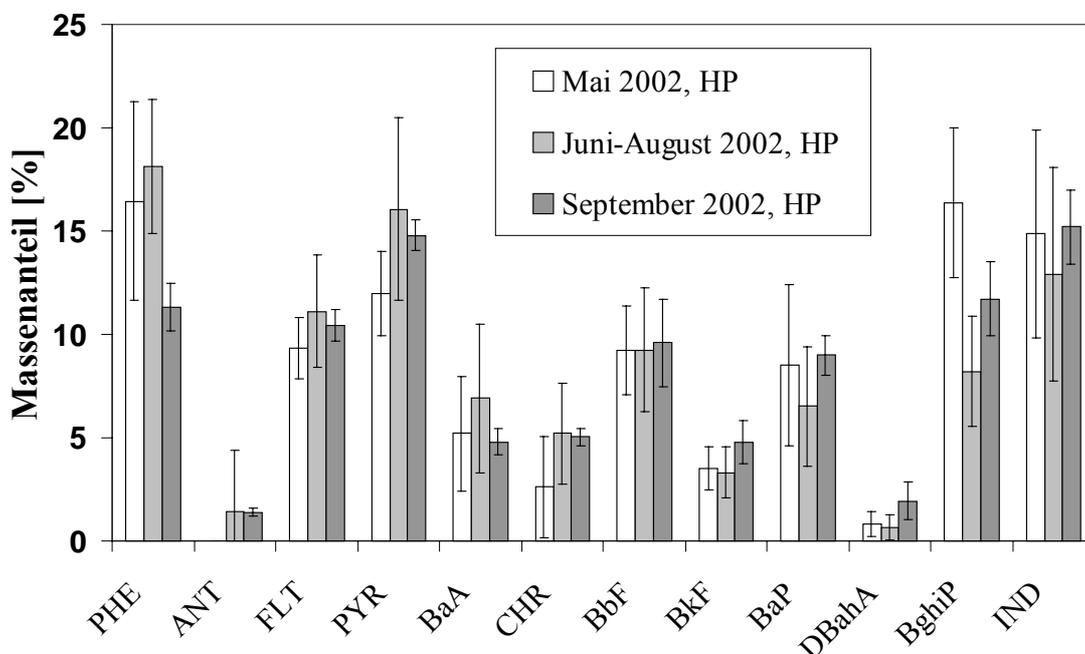


Abbildung 4-16a: Relative Verteilung der PAH für verschiedene Jahreszeiten und Meßkampagnen auf dem HP (MW  $\pm$  STABW).

Die Abbildungen 4-16a und b zeigen die relativen Verteilungen der einzelnen Verbindungen bezogen auf die Gesamtmasse der PAH(3,6) für die verschiedenen Jahreszeiten und Meßkampagnen auf dem HP und der ZS.

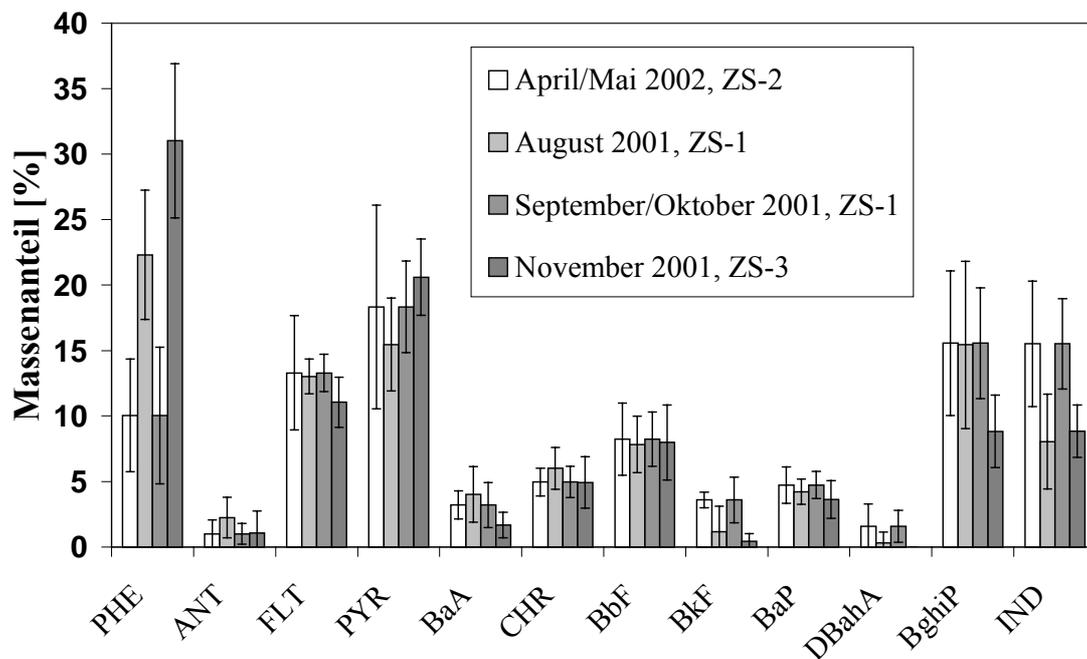


Abbildung 4-16b: Relative Verteilung der PAH für verschiedene Jahreszeiten und Meßkampagnen auf der ZS (MW  $\pm$  STABW).

Auf dem HP dominieren im Frühjahr PHE und BghiP, im Sommer PHE und PYR und im Herbst PYR und das IND.

Auf der ZS liegen die Anteile von PYR, BghiP und IND im Frühjahr und Herbst am höchsten, während PHE den Sommer und Winter dominiert.

In Abbildung 4-17 ist der zeitliche Verlauf der Meßkampagne am HP dargestellt. Die Meßwerte der Einzelproben vom HP sind im Anhang 6.2 aufgelistet. Von Mai bis September zeigen die PAH(3,4) und PAH(5,6) sowie BaP die gleichen zeitlichen Schwankungen, wobei die Massenkonzentrationen im Sommer bis auf einen Anstieg am 11.07.02 ein sichtbares Minimum aufweisen. Dieser hohe Wert könnte durch eine lokale Emission von Verbrennungsaerosolen verursacht worden sein.

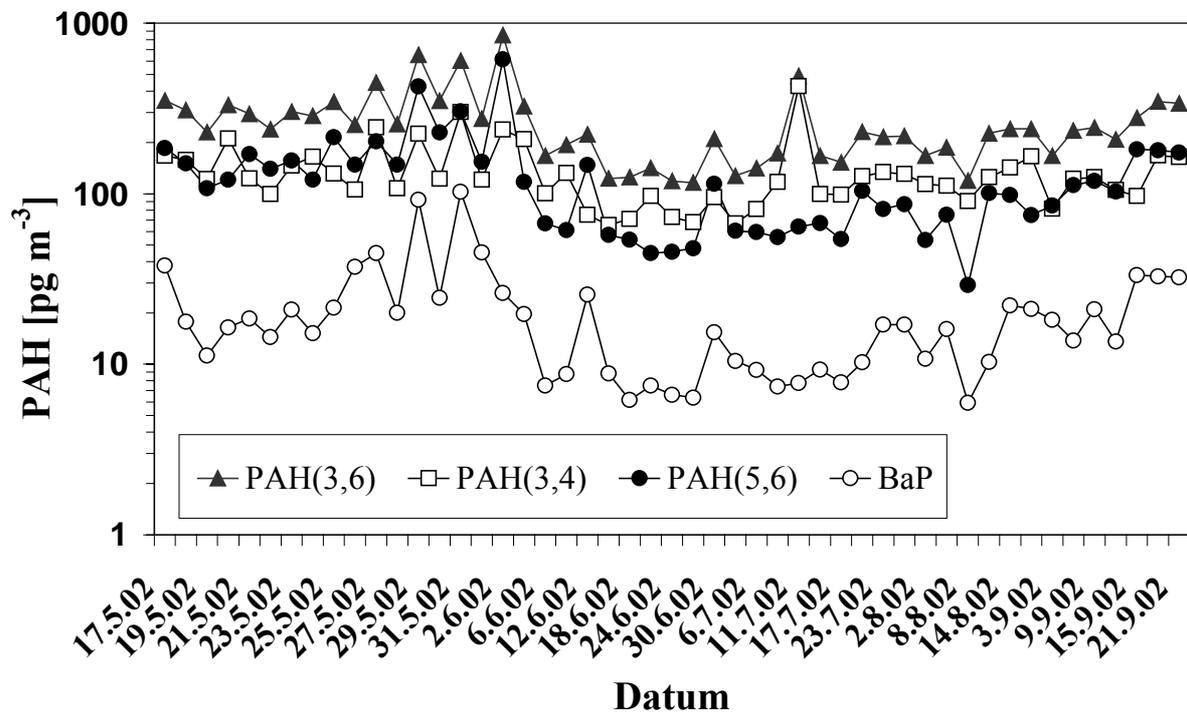


Abbildung 4-17: PAH-Massenkonzentrationen während der Meßkampagne HP (Mai-September 2002) auf dem Hohenpeissenberg (HVS-Sammelintervall: 1 - 3 Tage, Dreifachmessung der Filterproben, relative STABW: < 5 %).

Ein Hinweis ist die ansteigende Konzentration der PAH(3,4), während die PAH(5,6) auf dem gleichen Niveau bleiben. Im gleichen Zeitraum nahm zusätzlich auch das EC/TC-Verhältnis von 25 % auf rund 70 % zu. Der Wert für das Konzentrationsverhältnis PAH(3,4)/ PAH(5,6) stieg von Frühjahr bis Sommer von ca. 0.9 bis 2.0, bis er schließlich im Winter wieder auf den ursprünglichen Wert absank.

Das Massenverhältnis PAH(3,4)/PM<sub>2.5</sub> am HP ( $14 \text{ pg } \mu\text{g}^{-1}$ ) lag deutlich unter dem Verhältnis vom LKP ( $79 \text{ pg } \mu\text{g}^{-1}$ ) und IWC ( $68 \text{ pg } \mu\text{g}^{-1}$ ). Das PAH(5,6)/PM<sub>2.5</sub>-Verhältnis war am HP ( $13 \text{ pg } \mu\text{g}^{-1}$ ) um einen Faktor 3 niedriger als am LKP ( $31 \text{ pg } \mu\text{g}^{-1}$ ) und sogar 9 mal so niedrig wie am IWC ( $105 \text{ pg } \mu\text{g}^{-1}$ ). Auch die Differenzen der PAH(5,6)-Masse im Verhältnis zu TC und EC muß noch herausgestellt werden. Die Werte für PAH(5,6)/TC und PAH(5,6)/EC lagen immer 2 - 3 mal unter denen vom IWC, aber trotzdem um einen Faktor 3 - 4 höher als am LKP in München. Diese Unterschiede in den PAH-Meßwerten können auf verschiedene Emissionsquellen in der Ortschaft Hohenpeissenberg und Umgebung und auf den atmosphä-

rischen Transport von belasteten Luftmassen aus dem Raum München zurückgeführt werden. Wie schon am LKP und IWC über die Pearson-Korrelationsanalyse festgestellt wurde, ist auch hier keines der untersuchten PAH als Tracer für eine zuverlässige und genaue quantitative Abschätzung der PAH(3,4), PAH(5,6) oder PAH(3,6)-Massenkonzentration geeignet. Die bei diesem ländlichen Probenahmestandort erhaltenen PAH-Konzentrationen stimmen sehr gut mit den vor kurzem gemessenen Konzentrationen in Küstenregionen (Dachs *et al.*, 2002; Gigliotti *et al.*, 2000) und in der ländlichen Region (Fernandez *et al.*, 2002) überein.

Der jahreszeitliche, aber nicht chronologische Verlauf der PAH-Massenkonzentrationen während der einzelnen Meßkampagnen auf der ZS ist in Abbildung 4-18 angegeben. Die Meßwerte der Einzelproben von der ZS sind im Anhang 6.2 aufgelistet.

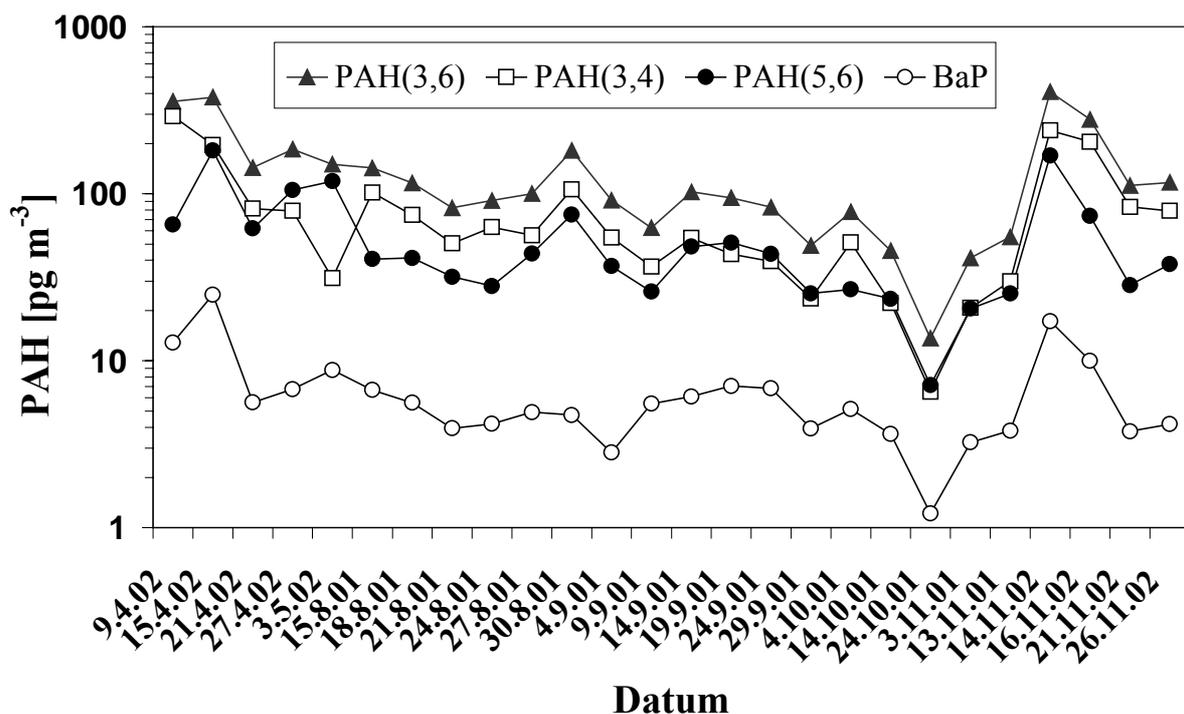


Abbildung 4-18: PAH-Massenkonzentrationen während der Meßkampagnen ZS-1, ZS-2 und ZS-3 (April-November 2001/2002) auf der Zugspitze (Schneefernerhaus, 2650 m, HVS-Sammelintervall: 2 - 10 Tage, Dreifachmessung der Filterproben, relative STABW: < 5 %).

---

Im Konzentrationsverlauf von April bis November ist eine deutliche Abnahme der PAH(3,4) und der PAH(5,6) von Frühjahr bis zum Herbst um etwa einen Faktor 5 zu verzeichnen. Bis zum Winter steigt die PAH-Konzentration dann wieder an. Zusätzlich liegt die PAH(3,4)-Konzentration im Winter und im Frühjahr teilweise 3 mal so hoch wie die PAH(5,6)-Konzentration.

Das PAH(3,4)/PM<sub>2.5</sub>-Verhältnis auf der ZS stieg vom Sommer bis zum Winter von 10 pg  $\mu\text{g}^{-1}$  bis auf 90 pg  $\mu\text{g}^{-1}$ . PAH(5,6)/PM<sub>2.5</sub> hingegen nahm von August bis November nur von 5 pg  $\mu\text{g}^{-1}$  auf 30 ng  $\mu\text{g}^{-1}$  zu. Diese Werte lagen damit im Sommer ungefähr bei dem Jahres-Durchschnittswert vom HP, während im Winter das Niveau vom IWC oder LKP erreicht wurde. Ähnlich verhielt es sich mit PAH(3,4)/TC und PAH(5,6)/TC, wobei hier sogar im Winter bei den PAH(3,4) ein 4-fach so hohes Verhältnis beobachtet wurde als in München. Ein ganz anderes Ergebnis wurde für die Massenverhältnisse PAH(3,4)/EC und PAH(5,6)/EC im Sommer erhalten, die im gleichen Bereich wie am LKP in München lagen. Im Winter waren diese Werte nicht verfügbar. Die mit München vergleichbaren Werte im Winter und Frühjahr sind großteils eine Folge der zu dieser Zeit auf dem Zugspitzplateau und den umgebenden Berghängen stattfindenden Skisaison. Der regelmäßige Betrieb von Schneeraupen auf den Skipisten führt dabei zu erheblichen lokalen frischen Emissionen von Dieselpartikeln, die sehr hohe PAH(3,4)-Konzentrationen verursachen können. Als weitere Effekt kann auch der Transport von verschmutzten Luftmassen aus Stadtgebieten wie München eine Rolle spielen. Im Herbst und vor allem im Sommer führt der Luftaustausch mit der freien Troposphäre (ab 3 km Höhe) dazu, daß auf der ZS nur sehr niedrige PAH-Konzentrationen gemessen werden.

In hochalpiner Luft waren Messungen von PAH zuvor nur in einer Studie durchgeführt worden, nämlich im hochalpinen Aerosol der spanischen Pyrenäen und in den Österreichischen Alpen (Fernandez *et al.*, 2002). Die in diese Arbeit gefundenen PAH-Konzentrationen stimmen sehr gut mit denen auf dem Gossenkölle (Österreich, 2413 m) und dem Redó (Spanien, 2240 m) gemessenen Mengen überein (0.1 - 0.5 ng m<sup>-3</sup>).

#### 4.2.1.5 Nitro-PAH-Konzentrationen im städtischen, ländlichen und hochalpinen Aerosol

Die PAH können in der Atmosphäre wie in Abschnitt 4.2.1.3 beschrieben durch Reaktion mit  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ , etc. auf den Aerosolpartikeln zu Nitro-PAH umgewandelt werden. Da diese nitrierten Derivate der PAH für fast 50 % der gesamten Mutagenität der Gas- und Partikelphase in der Atmosphäre verantwortlich gemacht werden, sind diese mit zu einer der wichtigsten zu untersuchenden Verbindungsklasse geworden (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000). Aus diesem Grund wurden auch die Nitro-PAH in dieser Arbeit an drei verschiedenen Probenahmestandorten bestimmt. Hierbei wurde auch die in dieser Arbeit entwickelte HPLC-FLD Methode (s. Abschnitt 3.6.2.3) verwendet, um sehr niedrige Konzentrationen im pg-Bereich messen zu können.

In den Tabelle 4-14a und b sind die MW und Standardabweichungen der Nitro-PAH-Massenkonzentrationen (berechnet mit dem Normvolumen) für die Meßkampagnen am IWC, auf dem HP und auf der ZS aufgelistet. Die Meßwerte der Einzelproben sind in Anhang 6.1 nachzuschlagen. Zusätzlich sind auch die Werte für die PAH angegeben, da die Zeiträume der Probenahme Ausschnitte aus den bisher diskutierten Kampagnen darstellen und der Vergleich zwischen den Nitro-PAH- und PAH-Konzentrationen im folgenden genauer betrachtet werden soll. In den Abbildungen 4-19, 4-20 und 4-21 sind jeweils Chromatogramme vom IWC, HP und der ZS als Beispiel abgebildet. Der Ausdruck Nitro-PAH(3,6) steht für die Summe der 12 untersuchten Nitro-PAH mit 3 - 6 aromatischen Ringen. Analog zu den PAH(3,4) und PAH(5,6) (s. Abschnitt 4.2.1.1) symbolisieren Nitro-PAH(3,4) die nitrierten PAH mit 3 und 4 aromatischen Ringen. Da mit dem 6-Nitro-Benzo[*a*]pyren (6-NBaP) nur ein 5/6-Ring Nitro-PAH bestimmt wurde, ist auf die Klassifizierung Nitro-PAH(5,6) verzichtet worden. Ebenso sind in der Tabelle die Konzentrationen von PM<sub>2.5</sub>, TC und EC zu finden. Wie schon in den vorigen Abschnitten erwähnt, können die Werte für die Nitro-PAH wegen der nicht mit einbezogenen Probenahme-Artefakte nur als untere Grenze betrachtet werden. Die Bildung der Nitro-PAH während der Probenahme auf dem Filter kann unter Berücksichtigung früherer Studien auf weniger als 1 % geschätzt werden (Pitts *et al.*, 1982; Arey *et al.*, 1988b; Kamens *et al.*, 1994; Dimashki *et al.*, 2000).

Im Durchschnitt liegt die Nitro-PAH-Konzentration auf der ZS (3 - 24  $\text{pg m}^{-3}$ ) um einen Faktor 20 niedriger als in München (170 - 250  $\text{pg m}^{-3}$ ). Am ländlichen Standort HP (22 - 102  $\text{pg m}^{-3}$ ) ist die Nitro-PAH-Konzentration 5 mal höher als auf der Zugspitze.

*Tabelle 4-14a: Meßkampagnen (Nitro-PAH) am IWC, auf dem HP und der ZS (MW ± STABW, bezogen auf das Normvolumen).*

Meßkampagne	IWC-3	HP	ZS-3
Zeitraum	24.09. - 23.10.2002	28.08. - 15.09.2002	30.10. - 26.11.2002
Methode	HVS	HVS	HVS
Probenanzahl	10	5	9
PM2.5 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	11.8 ± 6.3	15.3 ± 5.5	2.6 ± 1.2
TC ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	2.7 ± 1.2	3.3 ± 1.9	0.4 ± 0.3
EC ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	1.2 ± 0.4	1.1 ± 0.5	n.v.
Nitro-PAH(3,6) ( $\text{pg m}^{-3}$ )	211 ± 95	57 ± 38	10.4 ± 6.6
Nitro-PAH(3,4) ( $\text{pg m}^{-3}$ )	155 ± 42	42 ± 26	6.8 ± 3.7
1-NNAP ( $\text{pg m}^{-3}$ )	6.4 ± 6.2	< 0.02	< 0.04
2-NNAP ( $\text{pg m}^{-3}$ )	19 ± 18	< 0.02	< 0.03
2-NFLU ( $\text{pg m}^{-3}$ )	3.6 ± 3.0	< 0.01	< 0.02
9-NANT ( $\text{pg m}^{-3}$ )	17 ± 13	< 0.05	0.8 ± 1.6
9-NPHE ( $\text{pg m}^{-3}$ )	12 ± 6	2.9 ± 2.3	0.8 ± 1.1
1-NPYR ( $\text{pg m}^{-3}$ )	22 ± 6	6.6 ± 3.9	2.2 ± 0.7
3-NFLT ( $\text{pg m}^{-3}$ )	3.7 ± 5.3	< 0.01	20.3 ± 0.5
7-NBaA ( $\text{pg m}^{-3}$ )	22 ± 16	6.6 ± 8.4	< 0.08
6-NCHR ( $\text{pg m}^{-3}$ )	54 ± 8	18 ± 13	2.1 ± 1.7
6-NBaP ( $\text{pg m}^{-3}$ )	57 ± 13	16 ± 12	3.5 ± 3.4
1,3-DNPYR ( $\text{pg m}^{-3}$ )	16 ± 5	4.0 ± 1.6	0.1 ± 0.1
1,6-DNPYR ( $\text{pg m}^{-3}$ )	4.8 ± 3.4	3.0 ± 1.8	0.6 ± 0.5
PAH(3,6) ( $\text{pg m}^{-3}$ )	1944 ± 864	229 ± 41	224 ± 104
PAH(3,4) ( $\text{pg m}^{-3}$ )	760 ± 367	116 ± 29	154 ± 64
PAH(5,6) ( $\text{pg m}^{-3}$ )	1174 ± 608	113 ± 38	70 ± 44
PHE ( $\text{pg m}^{-3}$ )	107 ± 69	28 ± 12	67 ± 28
ANT ( $\text{pg m}^{-3}$ )	13 ± 7	8 ± 13	1.5 ± 2.4
FLT ( $\text{pg m}^{-3}$ )	167 ± 79	23 ± 4	24 ± 11
PYR ( $\text{pg m}^{-3}$ )	223 ± 149	34 ± 7	46 ± 22
BaA ( $\text{pg m}^{-3}$ )	118 ± 58	12 ± 6	4.2 ± 3.6

n.v.: nicht verfügbar

*Tabelle 4-14b: Meßkampagnen (Nitro-PAH) am IWC, IWC, auf dem HP und der ZS (MW ± STABW, bezogen auf das Normvolumen).*

Meßkampagne	IWC-3	HP	ZS-3
Zeitraum	24.09. - 23.10.2002	28.08. - 15.09.2002	30.10. - 26.11.2002
Methode	HVS	HVS	HVS
Probenanzahl	10	5	9
CHR (pg m <sup>-3</sup> )	132 ± 59	11 ± 5	11 ± 6
BbF (pg m <sup>-3</sup> )	235 ± 113	20 ± 4	17 ± 8
BkF (pg m <sup>-3</sup> )	98 ± 49	10 ± 8	0.9 ± 1.1
BaP (pg m <sup>-3</sup> )	201 ± 110	22 ± 7	8.5 ± 5.6
DBahA (pg m <sup>-3</sup> )	41 ± 28	4 ± 10	< 0.3
BghiP (pg m <sup>-3</sup> )	267 ± 97	25 ± 11	23 ± 24
IND (pg m <sup>-3</sup> )	343 ± 163	33 ± 12	21 ± 13
Nitro-PAH(3,6)/PAH(3,6) (ng/ng)	0.14 ± 0.04	0.27 ± 0.25	0.05 ± 0.01
Nitro-PAH(3,4)/PAH(3,4) (ng/ng)	0.28 ± 0.01	0.36 ± 0.21	0.05 ± 0.02
1-NPYR/PYR (ng/ng)	0.14 ± 0.05	0.21 ± 0.07	0.06 ± 0.02
6-NBaP/BaP (ng/ng)	0.39 ± 0.19	0.82 ± 0.79	0.52 ± 0.13
1-NPYR/Nitro-PAH(3,6) (ng/ng)	0.10 ± 0.01	0.12 ± 0.03	0.27 ± 0.06
6-NBaP/Nitro-PAH(3,6) (ng/ng)	0.27 ± 0.06	0.26 ± 0.05	0.31 ± 0.03
Nitro-PAH(3,6)/PM2.5 (pg/µg)	24 ± 9	4.0 ± 2.4	4.9 ± 3.4
Nitro-PAH(3,4)/PM2.5 (pg/µg)	15 ± 6	2.9 ± 1.8	3.2 ± 1.9
PAH(3,6)/PM2.5 (pg/µg)	172 ± 49	17 ± 7	99 ± 43
PAH(3,4)/PM2.5 (pg/µg)	67 ± 20	9.0 ± 4.5	68 ± 29
Nitro-PAH(3,6)/TC (pg/µg)	90 ± 32	23 ± 16	61 ± 43
Nitro-PAH(3,4)/TC (pg/µg)	58 ± 19	17 ± 11	41 ± 28
PAH(3,6)/TC (pg/µg)	668 ± 251	119 ± 83	1308 ± 759
PAH(3,4)/TC (pg/µg)	264 ± 113	62 ± 43	891 ± 487
Nitro-PAH(3,6)/EC (pg/µg)	207 ± 102	63 ± 41	n.v.
Nitro-PAH(3,4)/EC (pg/µg)	134 ± 53	46 ± 30	n.v.
PAH(3,6)/EC (pg/µg)	1617 ± 1020	297 ± 158	n.v.
PAH(3,4)/EC (pg/µg)	652 ± 461	155 ± 86	n.v.

n.v.: nicht verfügbar

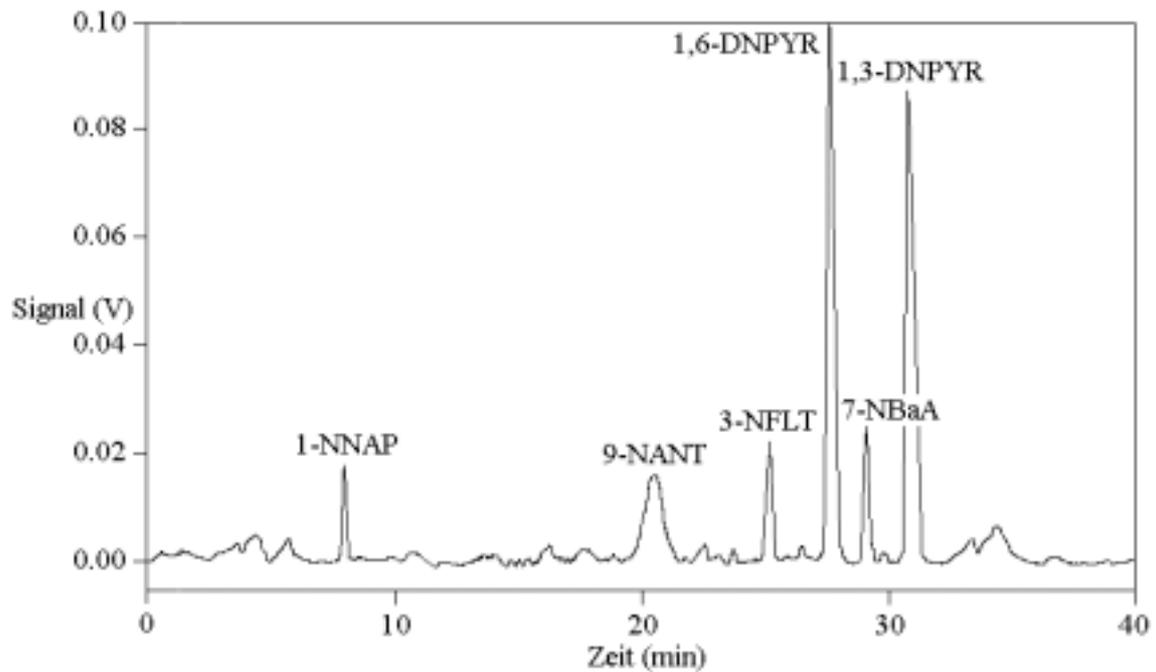


Abbildung 4-19: Chromatogramm einer Realprobe am IWC (Wellenlängenprogramm B, IWC-3, 16.10. - 19.10.2002): Peak-Namen s. Abschnitt 3.6.2.3.

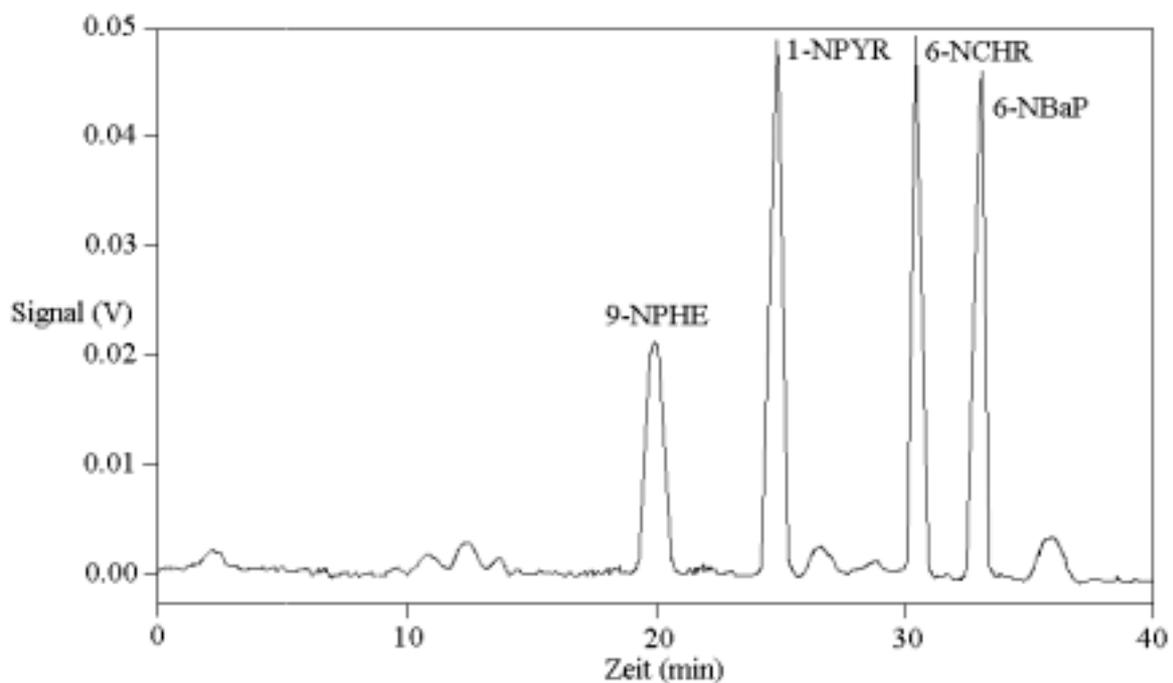


Abbildung 4-20: Chromatogramm einer Realprobe vom HP (Wellenlängenprogramm A, HP, 9.9. - 15.10.2002): Peak-Namen s. Abschnitt 3.6.2.3.

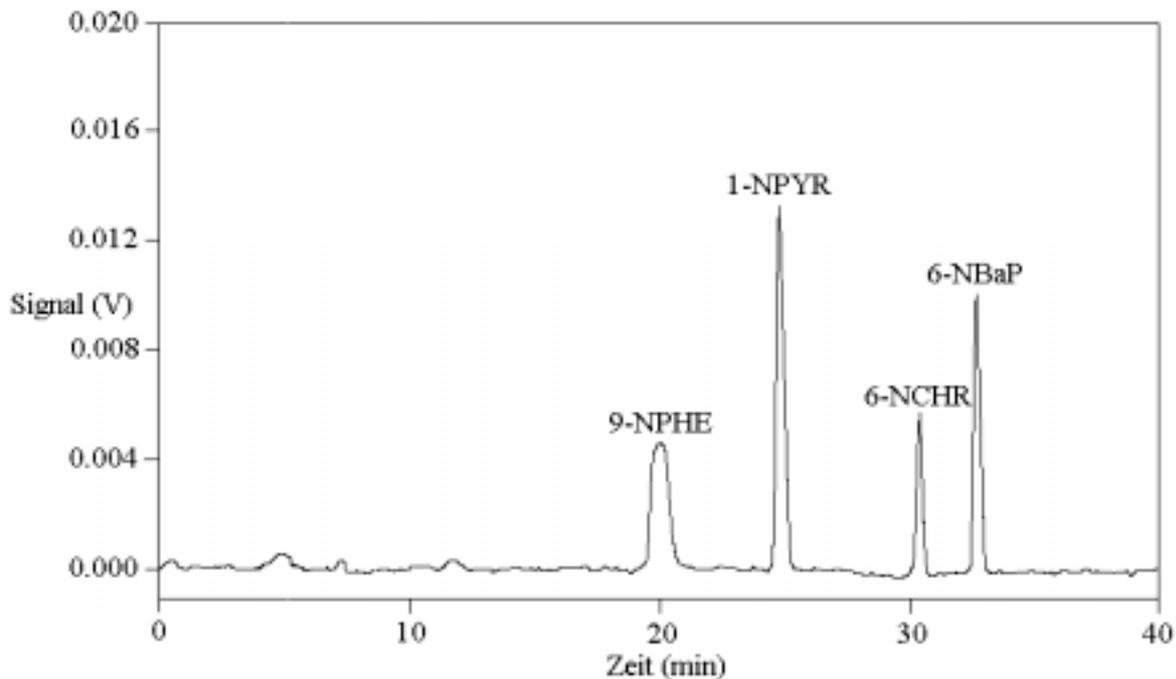


Abbildung 4-21: Chromatogramm einer Realprobe von der ZS (Wellenlängenprogramm A, Zugspitze-3, 10.11. - 12.11.2002): Peak-Namen s. Abschnitt 3.6.2.3.

Die Zeitreihen Nitro-PAH(3,6), PAH(3,6), 6-NBaP und BaP von der ZS, dem HP und dem IWC sind in den Abbildungen 4-22, 4-23 und 4-24a und b dargestellt. Die deutlich verschiedenen Trends der PAH und Nitro-PAH sprechen für unterschiedliche Hauptemissionsquellen und Abbaumechanismen für diese zwei Substanzklassen, obwohl beide vorwiegend durch Verbrennungsprozesse emittiert werden und sich chemisch nur wenig voneinander unterscheiden. Auf der Zugspitze wurden kurzzeitige Schwankungen für alle Analyten beobachtet, was sich auf ändernde meteorologische Bedingungen (Transport und Deposition) und auf die Anwesenheit von lokalen Quellen (s. Abschnitt 4.2.1.4) zurückführen läßt (hohes PAH/TC-Verhältnis, niedrige PAH-Nitrierung). Auffällig ist die Parallelität in den Konzentrationsverläufen von PAH(3,6), BaP und bei Nitro-PAH(3,6) und 6-NBaP.

Auf dem HP erkennt man einen deutlichen Abfall der Nitro-PAH im September, während die PAH ihr Niveau halten. Die Nitro-PAH- und PAH-Konzentrationen werden hier durch Transport von belasteten Luftmassen aus dem Münchner Raum beeinflusst (s. Abschnitt 4.2.1.4), was zu einer Dominanz gealterter Verbrennungsaerosole (niedriges PAH/PM<sub>2.5</sub> und PAH/TC-Verhältnis, hohe PAH-Nitrierung) führt.

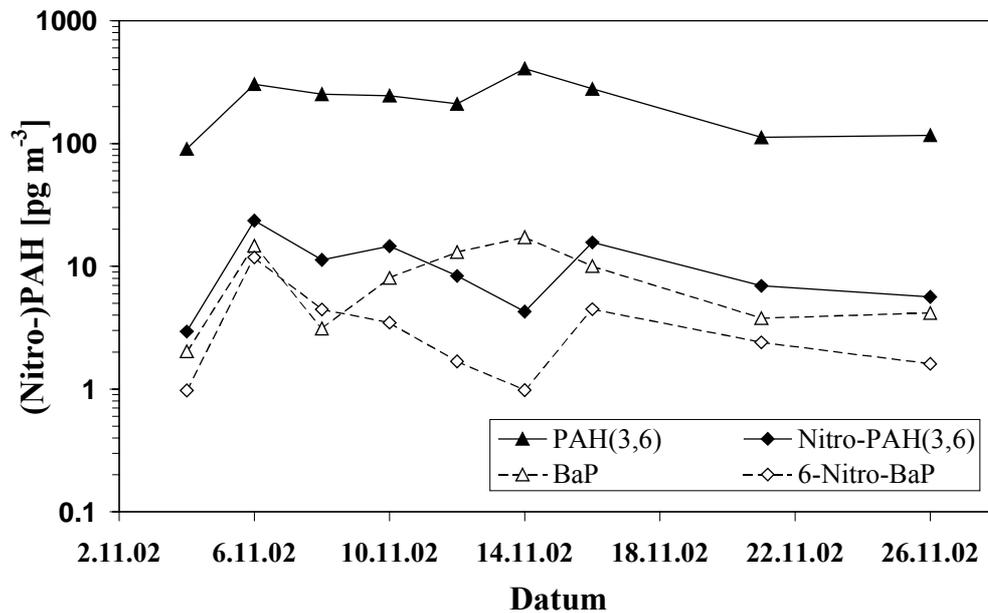


Abbildung 4-22: Nitro-PAH- und PAH-Massenkonzentrationen auf der ZS (November 2002; Schneefernerhaus, 2650 m, HVS-Sammelintervall: 2 - 10 Tage, Dreifachmessung der Filterproben, relative STABW: < 5 %).

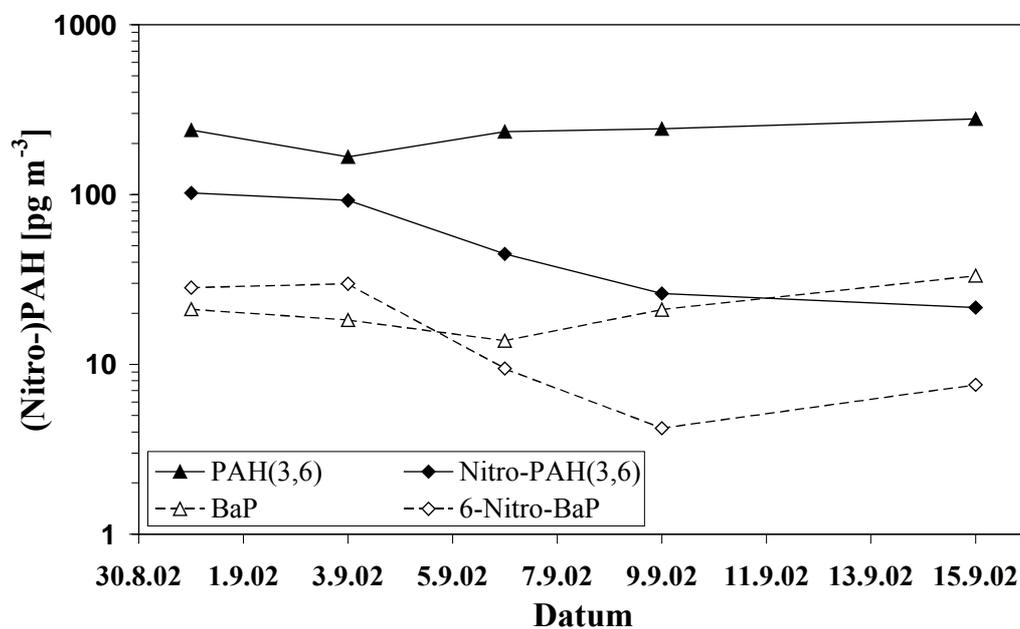


Abbildung 4-23: Nitro-PAH- und PAH-Massenkonzentrationen auf dem HP (August - September 2002; HVS-Sammelintervall: 1 - 3 Tage, Dreifachmessung der Filterproben, relative STABW: < 5 %).

In München ist die Konzentration der Nitro-PAH(3,6) über den ganzen Zeitraum konstant. Dagegen zeigen die PAH(3,6), PAH(3,4) und die PAH(5,6) eine negative Korrelation mit dem Ozon ( $R < -0.8$ ,  $n = 10$ ), gemessen an der Lothstrasse in München (s. Abbildung 4-13 und 4-24a). Wie schon in den Abschnitten 4.2.1.2 und 4.2.1.3 gezeigt worden ist, können die partikelgebundenen PAH sehr effizient durch die atmosphärische Photochemie und Filterreaktionen mit  $O_3$  abgebaut werden.

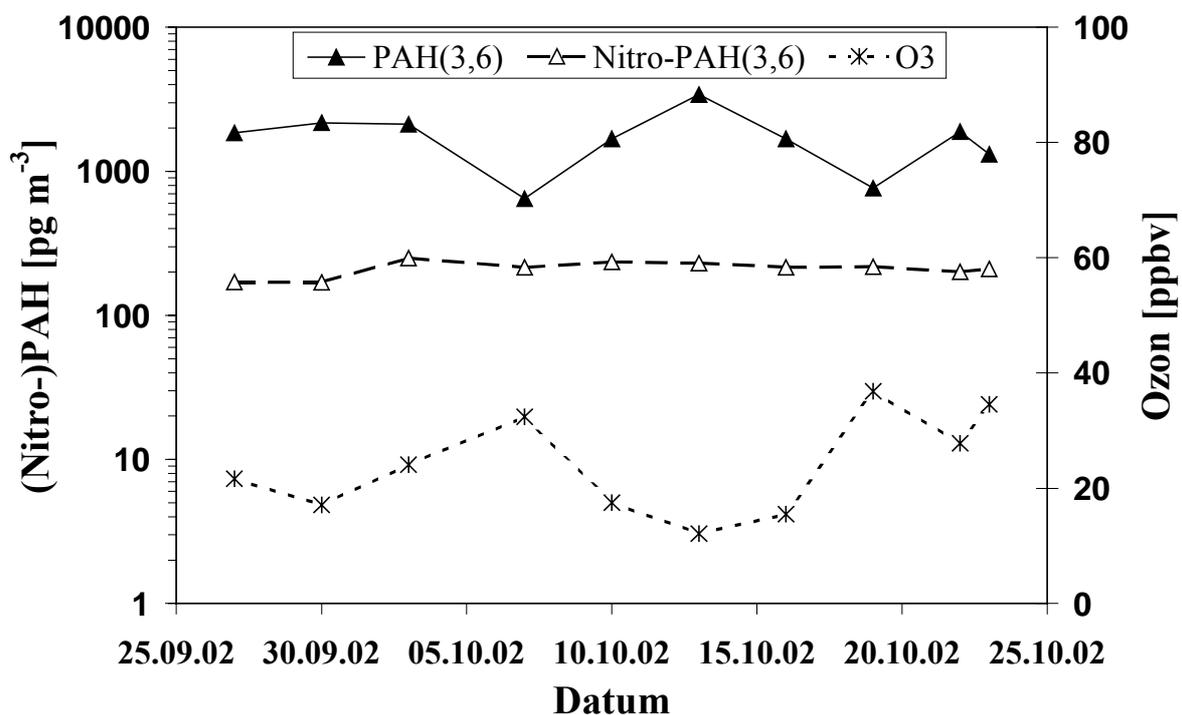


Abbildung 4-24a: Nitro-PAH- und PAH-Massenkonzentrationen und Ozon-VMV am IWC (September-Oktober 2002 HVS-Sammelintervall: 1 - 4 Tage, Dreifachmessung der Filterproben, relative STABW: < 5 %).

Scheinbar ist das 6-NBaP gegenüber Ozon weniger reaktiv als das BaP. Bei niedrigen Ozon-VMV ist die BaP-Konzentration 8 mal höher als die von 6-NBaP, während beide bei hohen Ozongehalten fast die gleiche Konzentration besitzen. Die relativ kleinen Schwankungen von 6-NBaP (max. Faktor 2, s. Abbildung 4-24b) folgen dem Trend des Stickstoffdioxid-VMV, welches neben dem Luftmeßcontainer am LKP bestimmt wurde. Diesen Effekt kann man auf ähnliche Emissionsquellen, atmosphärische Photochemie oder Filterreaktionen zurückführen.

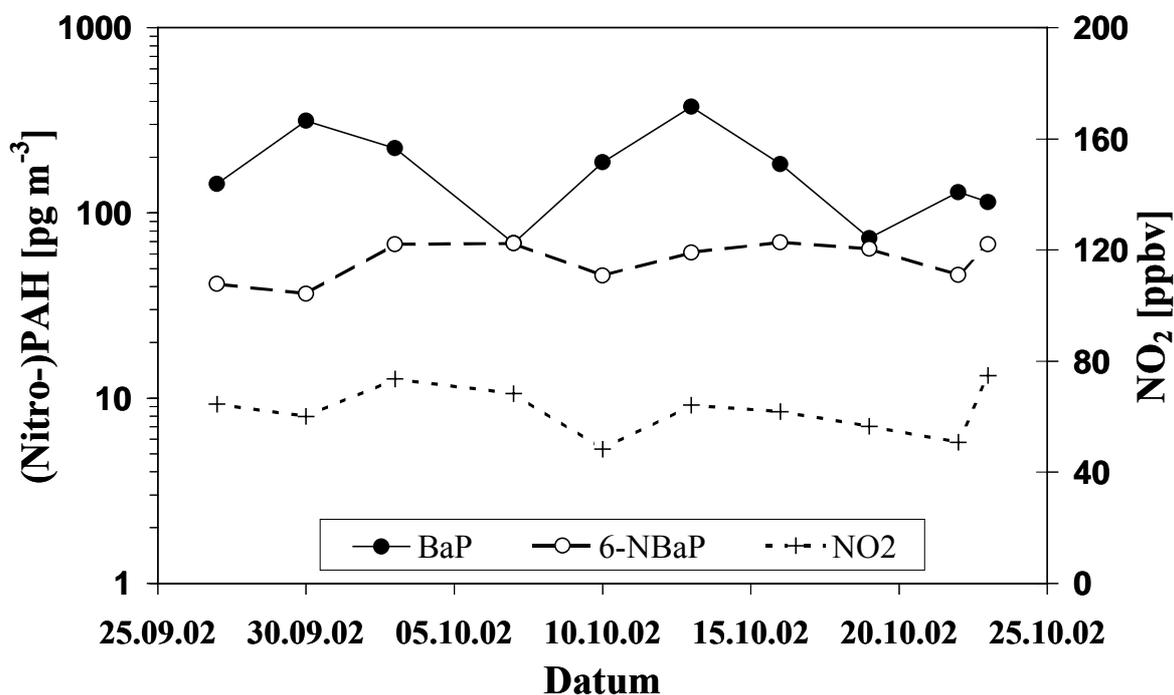


Abbildung 4-24b: 6-NBaP- und BaP-Massenkonzentrationen und NO<sub>2</sub>-VMV am IWC (September-Oktober 2002; HVS-Sammelintervall: 1 - 4 Tage, Dreifachmessung der Filterproben, relative STABW: < 5 %).

Die Korrelationskoeffizienten von 6-NBaP und Nitro-PAH(3,6) mit NO<sub>2</sub> sind sehr niedrig ( $R < -0.6$ ,  $n = 10$ ), da der Abbau der PAH mit Ozon in der Atmosphäre oder bei der Probenahme auf dem Filter sehr viel schneller ist als die Bildung der Nitro-PAH durch die Reaktion von PAH mit NO<sub>2</sub>.

Wie schon in Abschnitt 4.2.1.2 beschrieben wurde, ist das Vorkommen der PAH nicht nur durch frische Verkehrsemissionen bestimmt, sondern auch durch Heizemissionen. Die beste Erklärung für die nahezu konstante Nitro-PAH-Konzentration am IWC sind die fast konstanten lokalen Emissionen, deren Ursache die regelmäßig am Universitätsgelände (30 m Abstand) vorbeifahrenden Linienbusse sind. Diese führen wahrscheinlich aufgrund ihrer hohen NO<sub>2</sub>-Emission auch zu einer relativ gleichmäßigen Bildung von Nitro-PAH. Diese Interpretation stimmt auch sehr gut mit denen im Abschnitt 4.2.2.1 gemessenen hohen Nitro-PAH-Konzentrationen im Dieselabgaskondensat eines modernen Dieselmotors überein.

In früheren Messungen am IWC im Jahr 1996 wurden ähnliche Werte für 1-NPYR gefunden (Fröschl *et al.*, 1998; Fröschl, 1999). Die gemessenen Massenkonzentrationen von 1-NPYR

---

am Stadtrand von München stimmen aber auch sehr gut mit den Werten aus anderen Großstädten wie Neapel (Cecinato *et al.*, 2001), Birmingham, Damaskus (Dimashki *et al.*, 2000) und Houston (Wilson *et al.*, 1995) überein und liegen ebenso um einen Faktor 5 - 10 niedriger als z.B. in Kopenhagen (Feilberg *et al.*, 2001), Hong Kong (Xu & Lee, 2000), Augusta City (Librando & Fazzino, 1993), Sapporo und Tokio (Kakimoto *et al.*, 2001). In der Literatur ist bisher keine Studie bekannt, in der wie in dieser Arbeit systematisch insgesamt 12 verschiedene Nitro-PAH in atmosphärischen Aerosolproben bestimmt wurden.

Die durchschnittlichen Verhältnisse Nitro-PAH(3,6)/PAH(3,6), Nitro-PAH(3,4)/PAH(3,4) und 1-NPYR/PYR sind auf der ZS am niedrigsten (0.05 - 0.06) und auf dem HP am höchsten (0.21 - 0.36), während die Werte am IWC ungefähr dazwischen liegen (0.14 - 0.28). Bei allen Standorten war das BaP-Nitrierungsverhältnis deutlich höher (0.39 - 0.82). Auf der ZS war das 6-NBaP/BaP-Verhältnis 9 mal höher und am HP und IWC war es 3 - 4 mal höher als das 1-NPYR/PYR-Verhältnis. Dieses Ergebnis bestätigt die hohe Reaktivität von BaP, was offensichtlich zu einem hohen Nitrierungsgrad des Moleküls führt. Darin ist auch einer der Hauptgründe für das hohe toxische Potential von BaP in Aerosolpartikeln zu sehen (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

Die Werte für die Massenfraktion Nitro-PAH(3,6)PM<sub>2.5</sub> sind am HP und auf der ZS fast identisch und um einen Faktor 5 höher als am IWC. Auf der anderen Seite ist das PAH(3,6)/PM<sub>2.5</sub>-Verhältnis am HP am niedrigsten, während es auf der Zugspitze 5 mal und am IWC 10 mal höher ist. Ähnliche Ergebnisse wurden für die Nitro-PAH(3,4) und die PAH(3,4) erhalten. Im Bezug auf den Kohlenstoffgehalt zeigen die Massenfraktionen der Nitro-PAH(3,6) und PAH(3,6) am HP auch ein Minimum. Das Nitro-PAH(3,6)/TC-Verhältnis ist am IWC und auf der ZS 3 - 4 mal höher und das PAH(3,6)/TC-Verhältnis 6 - 10 mal höher.

Eine Pearson-Korrelationsanalyse hat ergeben, daß keines der untersuchten Nitro-PAH, wie auch schon die PAH, als Tracer-Substanz zur quantitativen Abschätzung der (Nitro-)PAH-Konzentrationen in München geeignet ist ( $R < 0.7$ ,  $n = 10$ ). Die Schwankungen des 6-NBaP/Nitro-PAH(3,6)-Verhältnisses sind auf jeden Fall weniger ausgeprägt als die von 1-NPYR/Nitro-PAH(3,6). An den Standorten HP und ZS zeigt hingegen das 6-NBaP eine signifikante Korrelation mit den Nitro-PAH(3,6) ( $R > 0.9$ ,  $n = 5$  und  $n = 9$ ).

#### 4.2.1.6 Tunnelstaubproben

Um die Praxistauglichkeit eines ELISAs der Arbeitsgruppe PD Dr. Knopp, der auf einem monoklonalen Antikörper aus einer immunisierten Maus basiert, zur Bestimmung des PAH-Summenwertes zu überprüfen, wurden Vergleichsmessungen der PAH-Extrakte aus den Prager Tunnelstaubproben (s. Abschnitt 3.5.3) mit HPLC-FLD durchgeführt. Die Charakterisierung des verwendeten Antikörpers mAk BaP-13 ist in früheren Arbeiten beschrieben (Suchanek *et al.*, 2001; Scharnweber *et al.*, 2001; Scharnweber, 2002). Die sechs Staubproben wurden nach Abschnitt 3.6.1.3 extrahiert und fraktioniert. Mit der HPLC-Methode wurden schließlich 12 der insgesamt 15 detektierbaren EPA-PAH quantifiziert. In Abbildung 4-25 ist ein charakteristisches Chromatogramm der Tunnelstaubprobe LT 1/98 aus dem Letna-Tunnel dargestellt. Die Abbildungen 4-26 und 4-27 zeigen die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der beiden Tunnelstaubproben aus dem Letna- und Strahov-Tunnel.

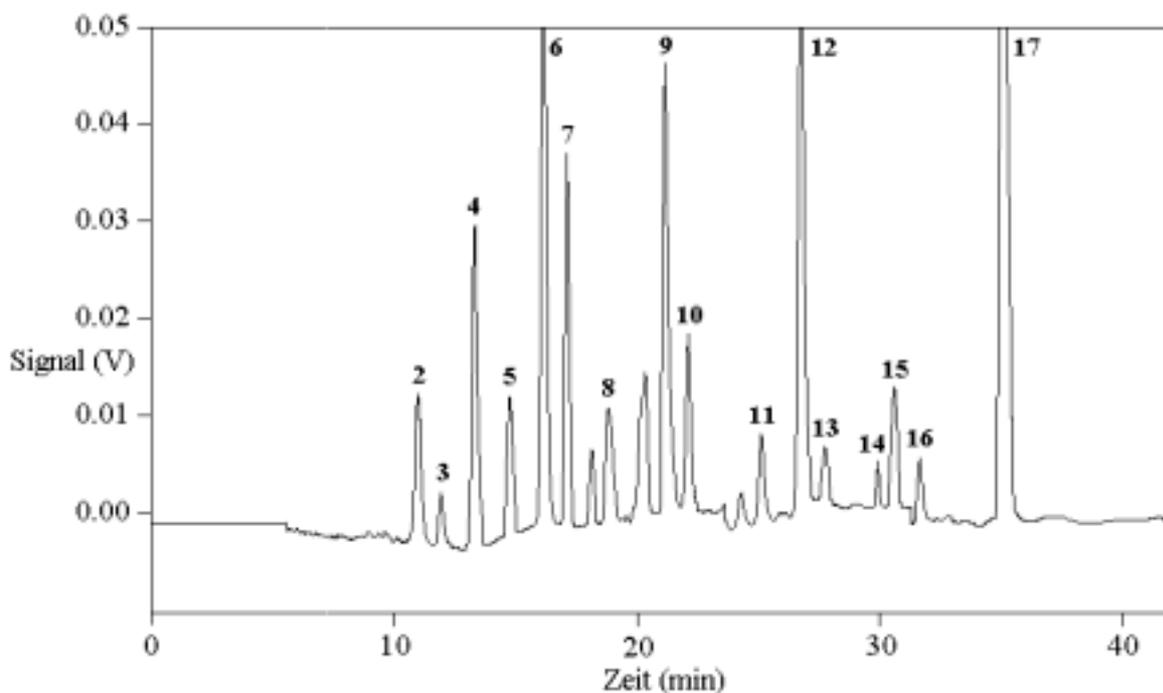


Abbildung 4-25: Chromatogramm der Tunnelstaubprobe LT 1/98 aus dem Letna-Tunnel: Peak-Numerierung siehe Abschnitt 3.6.2.1.

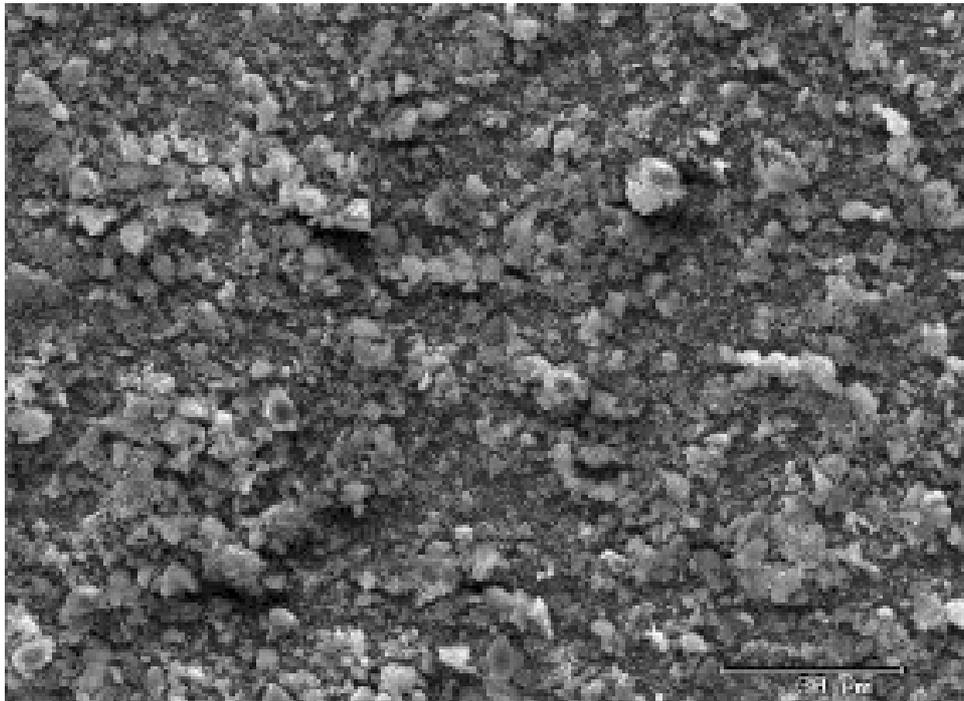


Abbildung 4-26: REM-Aufnahme der Staubpartikel aus Probe LT 1/98 (Letna-Tunnel).

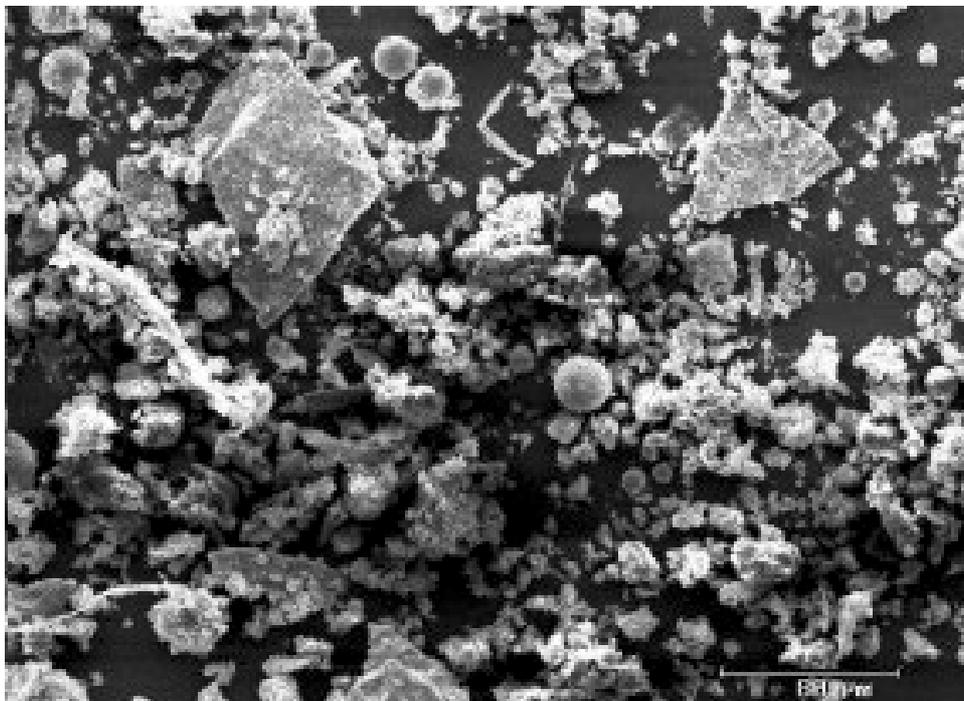


Abbildung 4-27: REM-Aufnahme der Staubpartikel aus Probe ST 1/01 (Strahov-Tunnel).

In den beiden REM-Aufnahmen ist sehr deutlich der Unterschied in der Staubpartikel-morphologie der beiden Standorte zu erkennen.

In Tabelle 4-15 sind die Massenkonzentrationen der einzelnen Prager Tunnelstaubproben aus dem Letna- und dem Strahov-Tunnel aufgelistet.

*Tabelle 4-15: Massenkonzentration der PAH im Prager Tunnelstaub (MW  $\pm$  STABW, n = 3).*

PAH	Letna-Tunnel LT 1/98 [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	Letna-Tunnel LT 4/99 [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	Letna-Tunnel LT 1/00 [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	Strahov-Tunnel ST 7/00 [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	Strahov-Tunnel ST1/01 [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	Letna-Tunnel LT 5/01 [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]
PHE	3.2 $\pm$ 0.3	4.5 $\pm$ 0.4	3.4 $\pm$ 0.3	77 $\pm$ 4.2	10 $\pm$ 0.8	1.1 $\pm$ 0.1
ANT	0.3 $\pm$ 0.0	1.0 $\pm$ 0.1	0.4 $\pm$ 0.0	3.3 $\pm$ 0.2	0.5 $\pm$ 0.0	< 0.2
FLT	6.8 $\pm$ 0.5	13 $\pm$ 1.1	8.9 $\pm$ 0.6	8.4 $\pm$ 0.5	11 $\pm$ 0.5	4.2 $\pm$ 0.3
PYR	9.9 $\pm$ 1.0	18 $\pm$ 2.1	15 $\pm$ 1.2	6.2 $\pm$ 0.3	7.7 $\pm$ 0.4	5.3 $\pm$ 0.3
BaA	1.4 $\pm$ 0.1	2.8 $\pm$ 0.1	2.3 $\pm$ 0.2	0.7 $\pm$ 0.1	1.0 $\pm$ 0.1	1.5 $\pm$ 0.2
CHR	1.7 $\pm$ 0.1	2.6 $\pm$ 0.1	2.7 $\pm$ 0.1	1.9 $\pm$ 0.1	0.2 $\pm$ 0.0	1.3 $\pm$ 0.1
BbF	2.0 $\pm$ 0.2	2.2 $\pm$ 0.2	2.7 $\pm$ 0.2	2.5 $\pm$ 0.2	1.4 $\pm$ 0.1	1.9 $\pm$ 0.2
BkF	0.7 $\pm$ 0.1	0.7 $\pm$ 0.0	0.9 $\pm$ 0.0	0.5 $\pm$ 0.0	< 0.1	0.6 $\pm$ 0.0
BaP	0.9 $\pm$ 0.1	1.3 $\pm$ 0.1	1.2 $\pm$ 0.1	< 0.1	0.5 $\pm$ 0.0	0.8 $\pm$ 0.1
DBahA	0.4 $\pm$ 0.0	0.2 $\pm$ 0.0	0.2 $\pm$ 0.0	1.4 $\pm$ 0.1	0.3 $\pm$ 0.0	0.3 $\pm$ 0.0
BghiP	3.0 $\pm$ 0.3	2.0 $\pm$ 0.1	2.7 $\pm$ 0.2	4.8 $\pm$ 0.4	0.6 $\pm$ 0.0	1.8 $\pm$ 0.1
IND	2.0 $\pm$ 0.2	1.3 $\pm$ 0.1	1.7 $\pm$ 0.1	1.3 $\pm$ 0.1	0.7 $\pm$ 0.1	1.3 $\pm$ 0.1
PAH(3,6)	32.3 $\pm$ 2.7	49.7 $\pm$ 2.9	41.8 $\pm$ 3.6	108 $\pm$ 7.5	33.8 $\pm$ 3.1	20.0 $\pm$ 1.4
PAH(3,4)	23.3 $\pm$ 1.1	42.0 $\pm$ 1.8	32.4 $\pm$ 2.5	97.5 $\pm$ 6.1	30.3 $\pm$ 2.1	13.3 $\pm$ 0.9
PAH(5,6)	9.0 $\pm$ 0.4	7.7 $\pm$ 0.3	9.4 $\pm$ 0.3	10.5 $\pm$ 0.6	3.5 $\pm$ 0.2	6.7 $\pm$ 0.5

In der Probe ST 7/00 ist dabei eine sehr hohe Phenanthrenkonzentration im Vergleich zu den anderen Staubproben festgestellt worden. Eine Erklärung für die starke Abweichung bei nur einem der 12 bestimmten EPA-PAH konnte aber bisher nicht gefunden werden.

Vergleicht man die Werte mit früheren Studien, bei denen Tunnelstaubproben untersucht wurden (s. Abbildung 4-28), so zeigen sie eine relativ gute Übereinstimmung (Neukomm *et al.*, 1975; Oda *et al.*, 2001). Nur in einem Fall wurden höhere Konzentrationen an FLT, PYR und BghiP gefunden (Smith *et al.*, 1995).

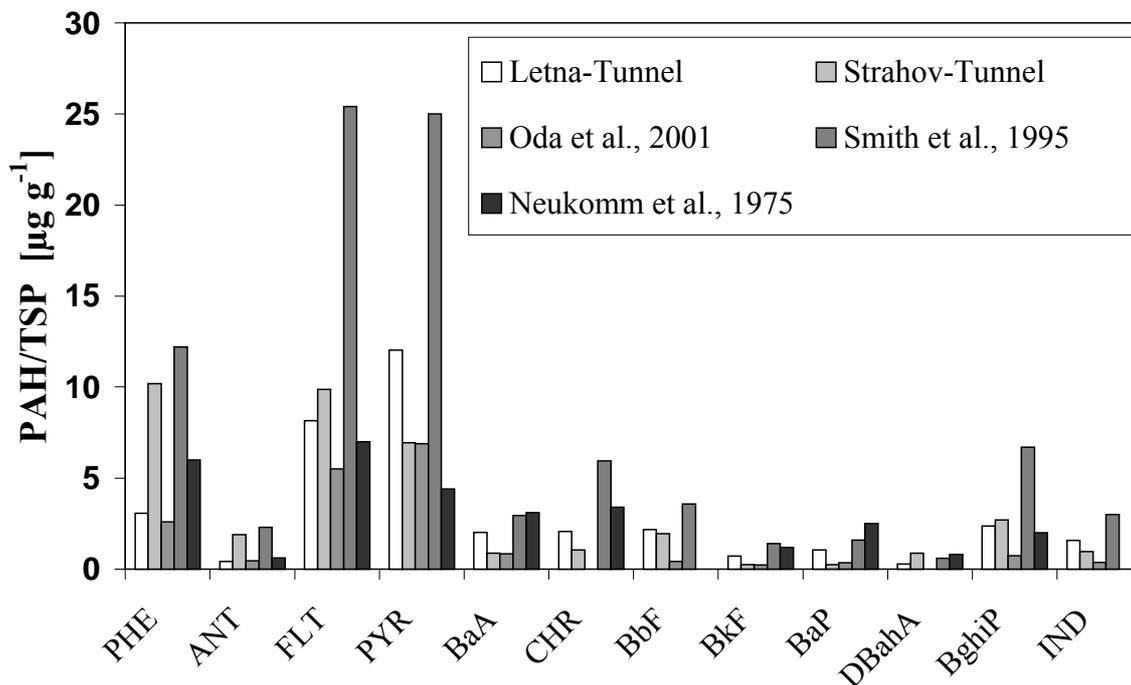


Abbildung 4-28: Vergleich der PAH-Massenkonzentrationen aus dem Letna- und Strahov-Tunnel mit früheren Studien.

In einer früheren Arbeit wurde in Chicago eine Fingerprint-Studie durchgeführt, um die Hauptquellen der PAH zu charakterisieren. Dabei wurden die Emissionen durch Kohleöfen, Holzverbrennung, Benzinmotoren, Dieselmotoren und in Straßentunneln untersucht und die jeweils typischen Mengenverhältnisse der einzelnen PAH ermittelt (Khalili *et al.*, 1995). Abbildung 4-29 zeigt eine Gegenüberstellung der prozentualen Zusammensetzung an einzelnen PAH bezogen auf die Summe der 12 PAH im Letna-Tunnel, Strahov-Tunnel und der Werte aus dieser Studie. Bis auf PHE, ANT, FLT, PYR und BghiP konnten beim Letna-Tunnel relativ gute Übereinstimmungen erzielt werden. Im Fall des Strahov-Tunnels waren große Unterschiede nur bei PHE, ANT, FLT und CHR erkennbar. Die Abweichungen vor allem bei den niedermolekularen PAH sind eventuell auf das Alter der Proben zurückzuführen, da die vermessenen Staubproben bis zu vier Jahre lang gelagert wurden. Hierbei zeigt sich auch, daß sich selbst die Zusammensetzung der beiden Prager Tunnel signifikant unterscheidet. Im Rahmen der Vergleichsmessung des PAH-Summenwertes wurden dieselben Probenextrakte mit ELISA vermessen. Die mit den beiden verschiedenen Analysetechniken erhaltenen Meßwerte ergaben letztlich eine relativ gute Korrelation ( $R = 0.82$ ,  $n = 5$ ).

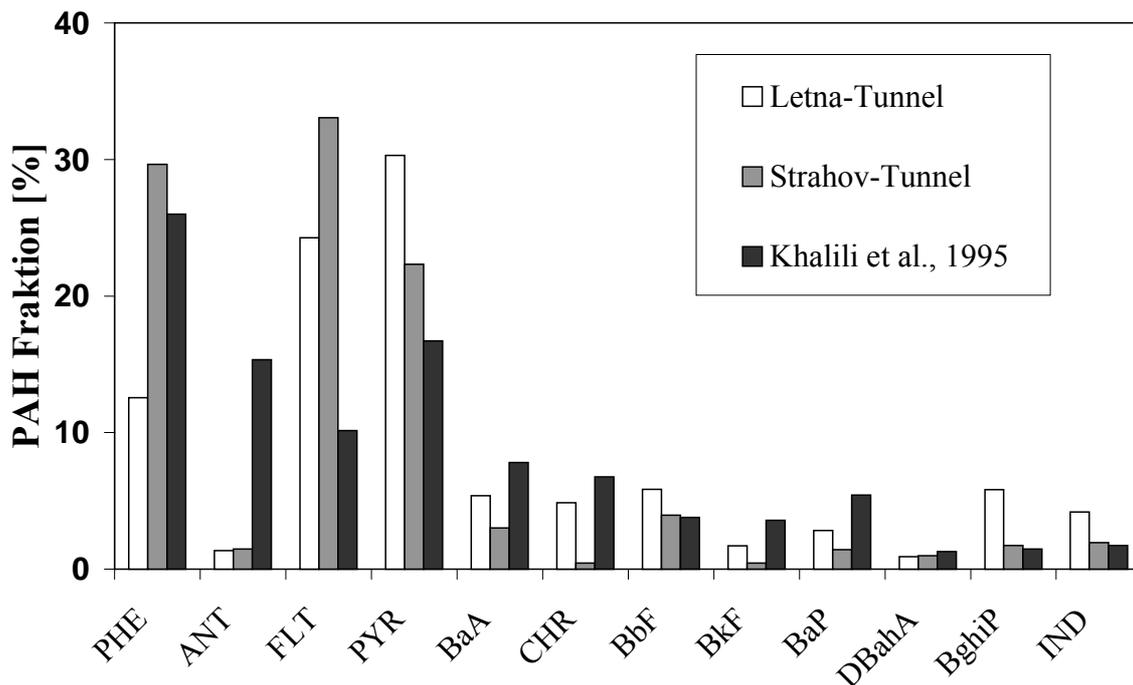


Abbildung 4-29: Vergleich der PAH-Massenfraktion aus dem Letna- und Strahov-Tunnel mit der Fingerprint-Studie von Khalili et al., 1995.

Im Durchschnitt liegen die mit HPLC-FLD bestimmten Meßwerte nur ca. 20 % über denjenigen, die sich aus den ELISA-Messungen ergeben (Matschulat, 2003). Bei einem früher durchgeführten Experiment mit Aerosolfilterproben vom Luise-Kiesselbach-Platz wurde eine deutliche Überbestimmung um den Faktor 5 mit der ELISA-Methode gefunden. Dafür wurden vor allem polare Derivate (PAC) verantwortlich gemacht, die aufgrund ihrer hohen Kreuzreaktivität in hohem Maße an der Signalbildung beteiligt sind. Bei der Aufarbeitung wurde dabei der Filter zweimal mit Dichlormethan 15 min im Ultraschall behandelt und über eine kleine Kieselgelsäule filtriert (Scharnweber *et al.*, 2001; Scharnweber, 2002). In dieser Arbeit wurden die Realproben mit Toluol/DCM/MeOH extrahiert und anschließend die PAH-Fraktion von den schwach bis stark polaren Verbindungen auf einer Kieselgelsäule abgetrennt (s. Abschnitt 3.6.1.3). Da der Antikörper mAk BaP-13 nur in der Lage ist, ein breites Spektrum verschiedener PAH zu erkennen (Scharnweber *et al.*, 2001; Scharnweber, 2002), kann er je nach Aufarbeitung zu Erstellung eines PAH-Summenparameters oder eines PAC-Summenparameters verwendet werden.

## 4.2.2 Rußproben

### 4.2.2.1 Dieselmotorenabgas

Zur Untersuchung des PAH-Abbaus durch einen Oxidationskatalysator, der an einen Partikelabscheider gekoppelt ist, wurden an einem Motorenprüfstand während des Betriebs eines Nutzfahrzeugmotors (EURO IV-Motor, 6.6 L, 228 kW) Abgasfilterproben vor und nach dem Abgasmachbehandlungssystem während der beiden Motorenprüfzyklen ESC bzw. ETC gezogen und vermessen.

Der ESC-Testzyklus (European Stationary Cycle) wurde zusammen mit dem ETC-Testzyklus (European Transient Cycle) zur Zertifizierung der Dieselmotorenabgasemissionen von Nutzfahrzeugen eingeführt. Der ESC-Zyklus ist ein stationärer Zyklus und besteht, wie in Abbildung 4-30 zu sehen ist, aus der Kombination von 3 verschiedenen Motordrehzahlen (A, B, C) und 4 Lastpunkten (25 - 100 %) und einem zusätzlichen Leerlauf. Diese 13 Modi werden innerhalb 30 Minuten durchlaufen. Die Ergebnisse der Zyklen werden in  $\text{g kWh}^{-1}$  angegeben (EU-Richtlinie 1999/96/EG).

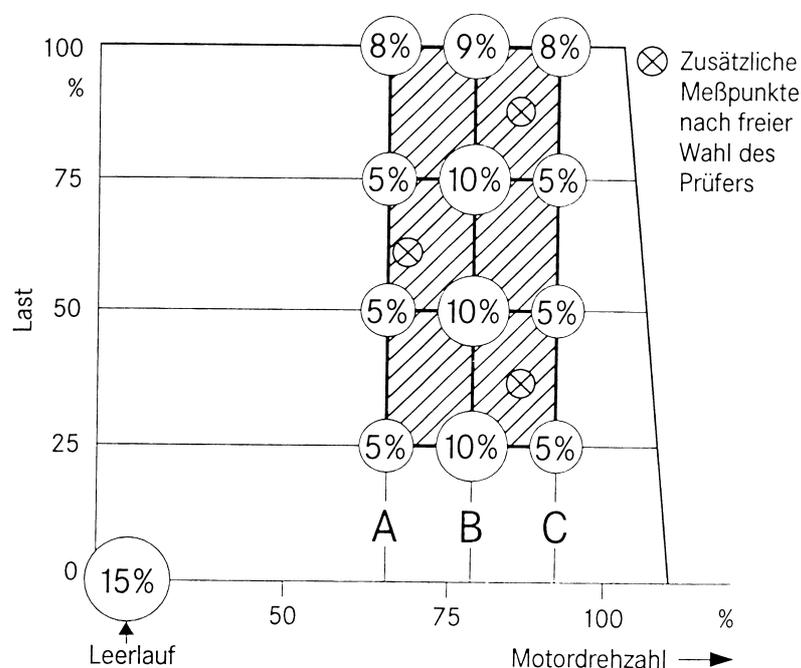


Abbildung 4-30: Schema des ESC-Testzyklus (EU-Richtlinie 1999/96/EG).

Der ETC-Zyklus ist hingegen ein transienter Zyklus, der durch schnelle Drehzahl- und Lastwechsel gekennzeichnet ist. Ebenso ist der ETC-Test durch hohe durchschnittliche Belastungen und hohe Abgastemperaturen charakterisiert. Dabei werden insgesamt drei unterschiedliche Fahrbedingungen realitätsnah simuliert, nämlich Stadt-, Land- und Autobahnfahrten (EU-Richtlinie 1999/96/EG). Die Drehzahl und das Drehmoment (in %) und die Dauer der drei Testphasen ist in Abbildung 4-31 dargestellt.

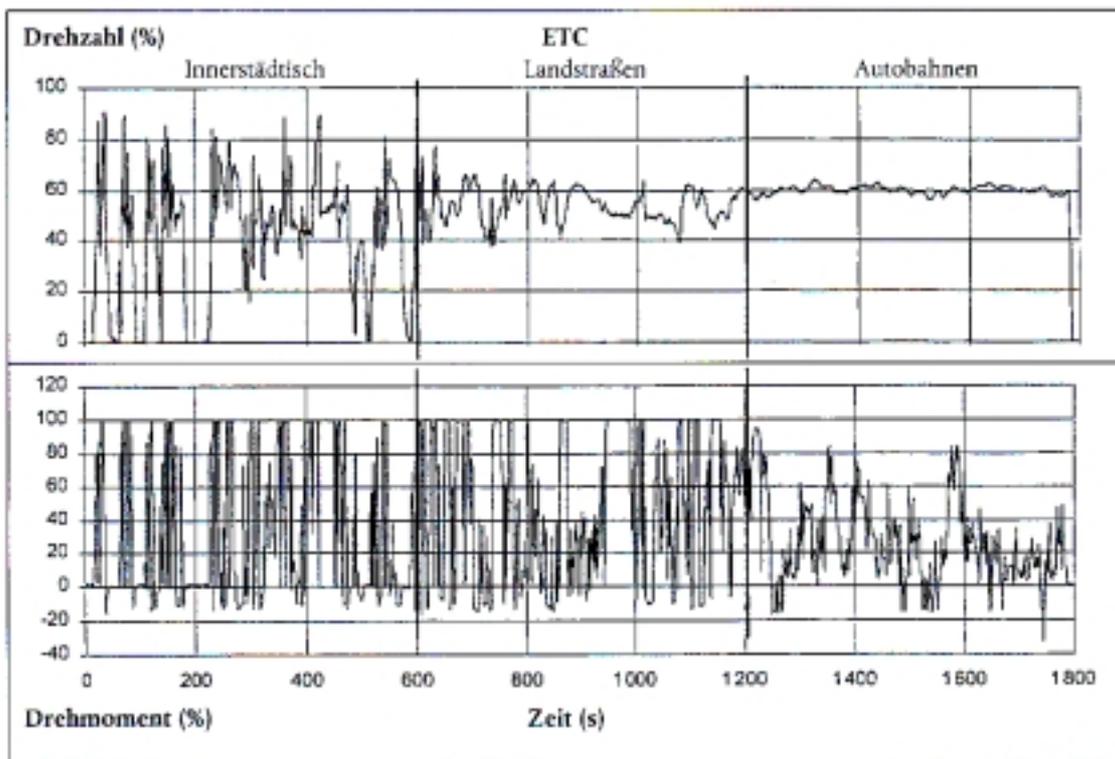


Abbildung 4-31: Schema des ETC-Testzyklus (EU-Richtlinie 1999/96/EG).

Der Abbau der PAH durch die Nachverbrennung im Oxidationskatalysator mit  $\text{NO}_2$  im ESC-Zyklus wird aus den Chromatogrammen in den Abbildungen 4-32a und b deutlich, die jeweils von einer Probe vor und nach dem Katalysator aufgenommen wurden. Die Reduktionsrate der PAH liegt im Bereich von 77 - 100 % (s. Tabelle 4-16). Die gebildete PAH-Gesamtmenge vor dem Katalysator lag bei  $16 \mu\text{g KWh}^{-1}$ . Die Reduktion der PAH im ETC-Zyklus ist in den abgebildeten Chromatogrammen 4-33a und b erkennbar. In diesem Fall liegt die Reduktionsrate bei 66 - 100 % (s. Tabelle 4-16). Die vor dem Katalysator emittierte PAH-Gesamtmenge betrug  $42 \mu\text{g KWh}^{-1}$ .

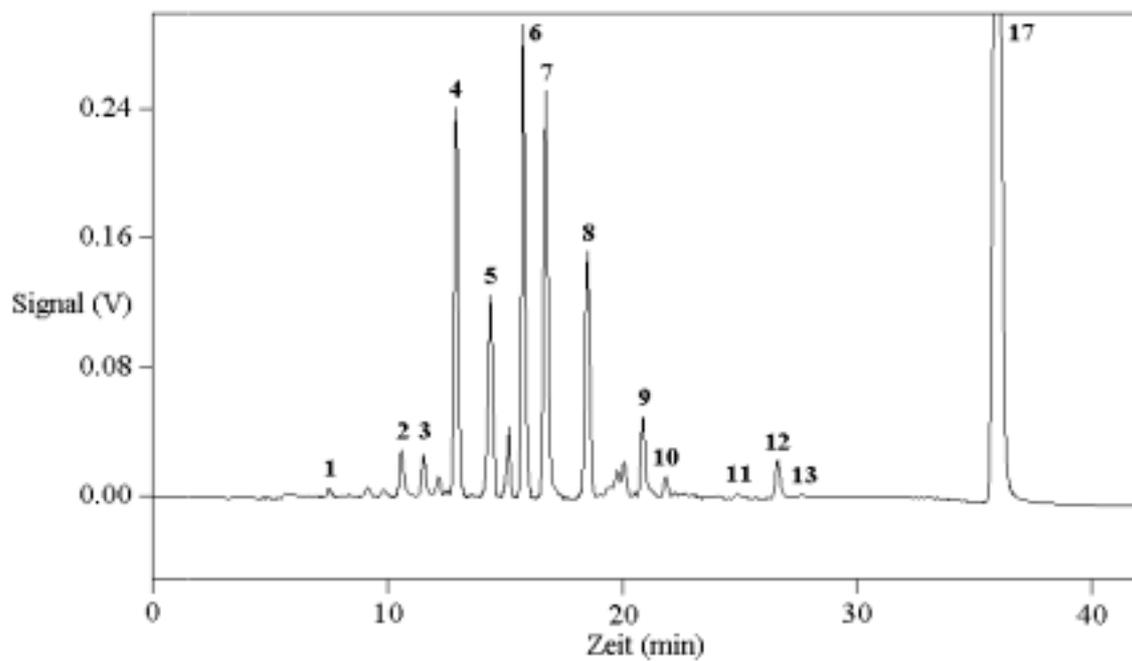


Abbildung 4-32a: Chromatogramm der Filterprobe im ESC-Zyklus vor dem Katalysator:  
Peak-Numerierung siehe Abschnitt 3.5.2.1.

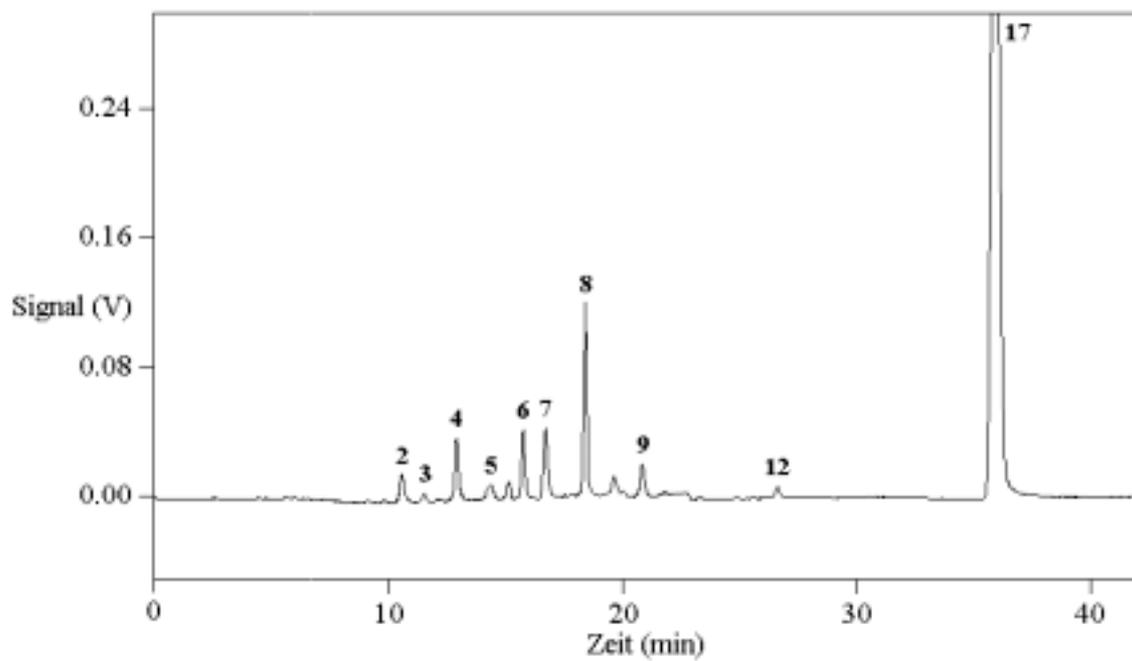


Abbildung 4-32b: Chromatogramm der Filterprobe im ESC-Zyklus nach dem Katalysator:  
Peak-Numerierung siehe Abschnitt 3.5.2.1.

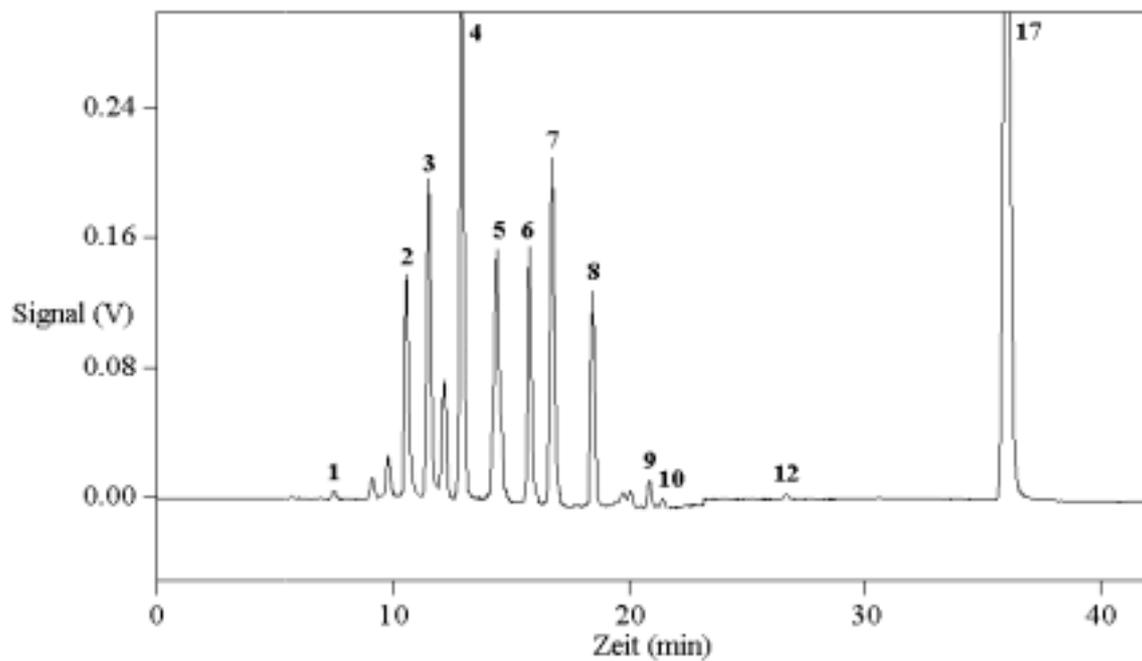


Abbildung 4-33a: Chromatogramm der Filterprobe im ETC-Zyklus vor dem Katalysator:  
Peak-Numerierung siehe Abschnitt 3.5.2.1.

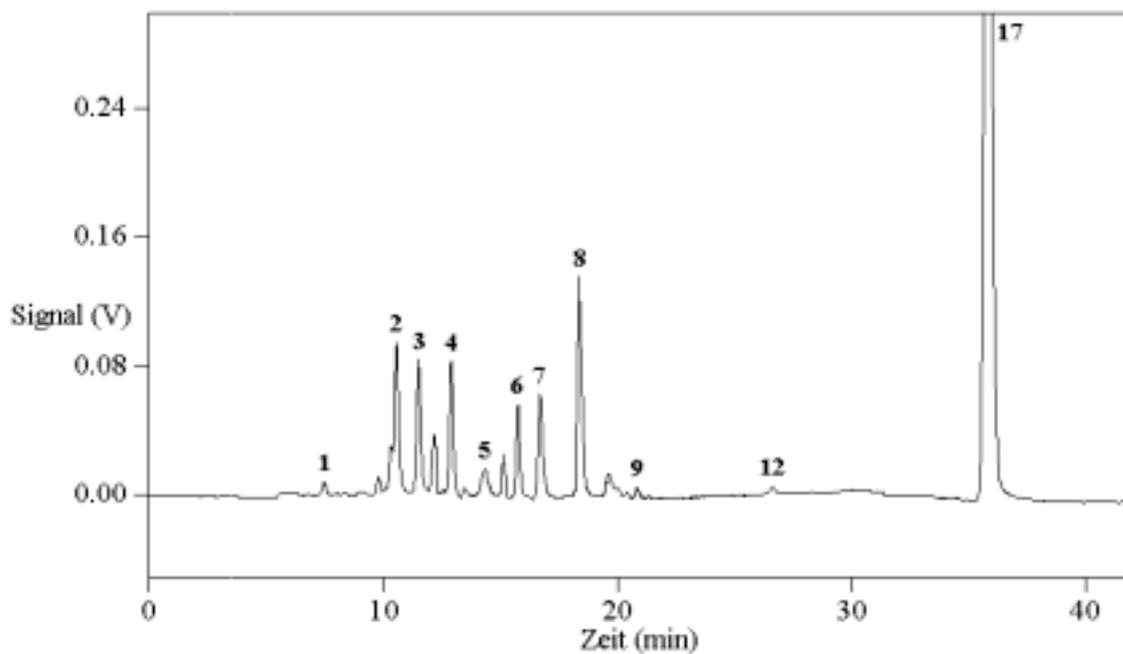


Abbildung 4-33b: Chromatogramm der Filterprobe im ETC-Zyklus nach dem Katalysator:  
Peak-Numerierung siehe Abschnitt 3.5.2.1.

Tabelle 4-16: Gebildete PAH im ESC- und ETC-Zyklus vor dem Katalysator und Reduktionsraten der PAH im ESC- und ETC-Zyklus ( $MW \pm STABW$ ,  $n = 3$ ).

PAH	ESC-Zyklus	ETC-Zyklus	Reduktionsrate [%]	
	vor Kat [ $\mu\text{g KWh}^{-1}$ ]	vor Kat [ $\mu\text{g KWh}^{-1}$ ]	ESC-Testzyklus (nach Kat)	ETC-Testzyklus (nach Kat)
PHE	$4.85 \pm 0.13$	$17.58 \pm 1.54$	$86 \pm 5$	$86 \pm 1$
ANT	$1.06 \pm 0.06$	$3.87 \pm 0.47$	$98 \pm 1$	$95 \pm 5$
FLT	$3.70 \pm 0.08$	$5.18 \pm 0.31$	$79 \pm 3$	$80 \pm 4$
PYR	$6.28 \pm 0.61$	$14.48 \pm 2.05$	$77 \pm 2$	$85 \pm 3$
BaA	$0.22 \pm 0.02$	$0.18 \pm 0.04$	$100 \pm 0$	$100 \pm 0$
CHR	$0.14 \pm 0.01$	$0.19 \pm 0.03$	$100 \pm 0$	$100 \pm 0$
BbF	$0.04 \pm 0.00$	$0.01 \pm 0.00$	$100 \pm 0$	$100 \pm 0$
BghiP	$0.03 \pm 0.00$	$0.11 \pm 0.01$	$100 \pm 0$	$66 \pm 2$
IND	$0.02 \pm 0.00$	-	$100 \pm 0$	-

Die PAH BkF, BaP und DBaA lagen bei allen Messungen entweder unter der Nachweisgrenze oder konnten gar nicht detektiert werden. Die dabei festgestellte Dominanz der PAH(3,4) bei Deselemissionen ist auch schon in früheren Studien beobachtet worden (Khalili *et al.*, 1995; Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

Bei den gebildeten Nitro-PAH vor und nach dem Oxidationskatalysator konnten insgesamt 7 verschiedene Verbindungen gemessen werden (s. Tabelle 4-17). Vor dem Oxidationskatalysator wurden nur beim ETC-Zyklus insignifikant erhöhte Werte gefunden, während im ESC-Zyklus nur geringe Mengen an 9-NPHE, 1-NPYR und 6-NBaP bestimmt werden konnten. Die nach dem Oxidationskatalysator emittierten Mengen an Nitro-PAH zeigten bei beiden Testzyklen eine Zunahme durch den Abbrandvorgang im Oxidationskatalysator, da hier der  $\text{NO}_2$ -Anteil deutlich höher ist. Nur bei 9-NPHE wurde im ESC-Zyklus eine Abnahme um 100 % beobachtet. Die größte Bildungsrate ist bei 1- und 2-NNAP festzustellen. Auch die höhermolekularen PAH, außer 1-NPYR, zeigen eine erhebliche Zunahme durch weitere Reaktionen im Oxidationskatalysator. Schließlich sollte bei den Nitro-PAH Messungen auch noch die Möglichkeit einer Artefaktbildung durch Reaktion der partikelgebundenen PAH auf dem Filter mit dem  $\text{NO}_2$  im Dieselaabgas in Betracht gezogen werden.

Tabelle 4-17: Gebildete Nitro-PAH im ESC- und ETC-Zyklus vor und nach dem Katalysator (MW  $\pm$  STABW, n = 3).

Nitro-PAH	ESC-Zyklus	ESC-Zyklus	ETC-Zyklus	ETC-Zyklus
	vor Kat	nach Kat	vor Kat	nach Kat
	[ng KWh <sup>-1</sup> ]			
1-NNAP	-	1845 $\pm$ 204	658 $\pm$ 76	6773 $\pm$ 513
2-NNAP	-	2449 $\pm$ 319	728 $\pm$ 103	2514 $\pm$ 256
2-NFLU	-	91.6 $\pm$ 11.5	-	-
9-NPHE	21.5 $\pm$ 4.7	-	-	-
1-NPYR	12.5 $\pm$ 1.9	18.8 $\pm$ 7.6	-	6.3 $\pm$ 0.7
6-NCHR	-	81.9 $\pm$ 12.5	-	118 $\pm$ 25
6-NBaP	71.3 $\pm$ 15.4	242 $\pm$ 22	72.8 $\pm$ 5.1	114 $\pm$ 13

Auf Filtermaterial aufgebrachte, reine PAH reagieren mit NO<sub>2</sub> im Zuge elektrophiler Reaktionen zu entsprechenden Nitroderivaten (Pitts *et al.*, 1978; Schuetzle *et al.*, 1983). Falls dieses auch für an Partikel adsorbierte PAH zuträfe, würden die Konzentrationen an Nitro-PAH im Abgas von Motoren aufgrund dieser Artefaktbildung vor allem bei längeren Sammelzeiten überschätzt. Erste Belege dafür, die schon vorher vermutet worden waren (Gibson *et al.*, 1981), sind mittels Messungen bestätigt worden. Die dabei gefundene Artefaktbildung bei der direkten Probenahme lag im Durchschnitt bei 18 % (Hartung & Kies, 1984; Hartung *et al.*, 1986). Für Probenahmezeiten von weniger als 45 Minuten liegt die Bildung von 1-Nitropyren bei niedrigen Sammeltemperaturen von 45°C und mit verdünntem Abgas in einem Bereich von 10 - 20 % (Schuetzle *et al.*, 1983). Neueren Untersuchungen zufolge soll die Artefaktbildung bei Dieselemissionsprobenahmen in etwa bei 0.02 bis 0.1 ng 1-NPYR pro Kubikmeter liegen und damit im Verhältnis zu den normalerweise vorhandenen Konzentrationen zwischen 1 und 20 ng m<sup>-3</sup> sehr gering ausfallen (Kamens *et al.*, 1994). Bei der hier durchgeführten Filterprobenahme muß zwar nicht wegen der Sammelzeit von 30 min, aber sehr wohl aufgrund des hohen NO<sub>2</sub>-VMV von 200 - 600 ppmv im Oxidationskatalysator bei den angegebenen Konzentration die Artefaktbildung auf dem Filter mit berücksichtigt werden. Wie später noch in Abschnitt 4.3.6 zu sehen sein wird, läßt sich der Beitrag der nachträglichen Umwandlung der PAH zu Nitro-PAH auf dem Probenahmefilter aufgrund der im

Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Filterbegasungsexperimente mit  $\text{NO}_2$  auf ca. 20 % schätzen.

#### 4.2.2.2 *Funkenruß (GfG-Ruß)*

Zum Vergleich über den möglichen PAH- und Nitro-PAH-Gehalt des Rußaerosols aus dem Funkenrußgenerator der Firma PALAS mit dem im nächsten Abschnitt 4.2.2.3 untersuchten Acetylen-Ruß, wurde nach den Abschnitten 3.3.3 und 3.6.1.3 der Ruß direkt aus dem Rußgenerator auf einem Glasfaserfilter gesammelt und analysiert. Die Abbildung 4-34 zeigt das PAH-Chromatogramm der GfG-Rußprobe.

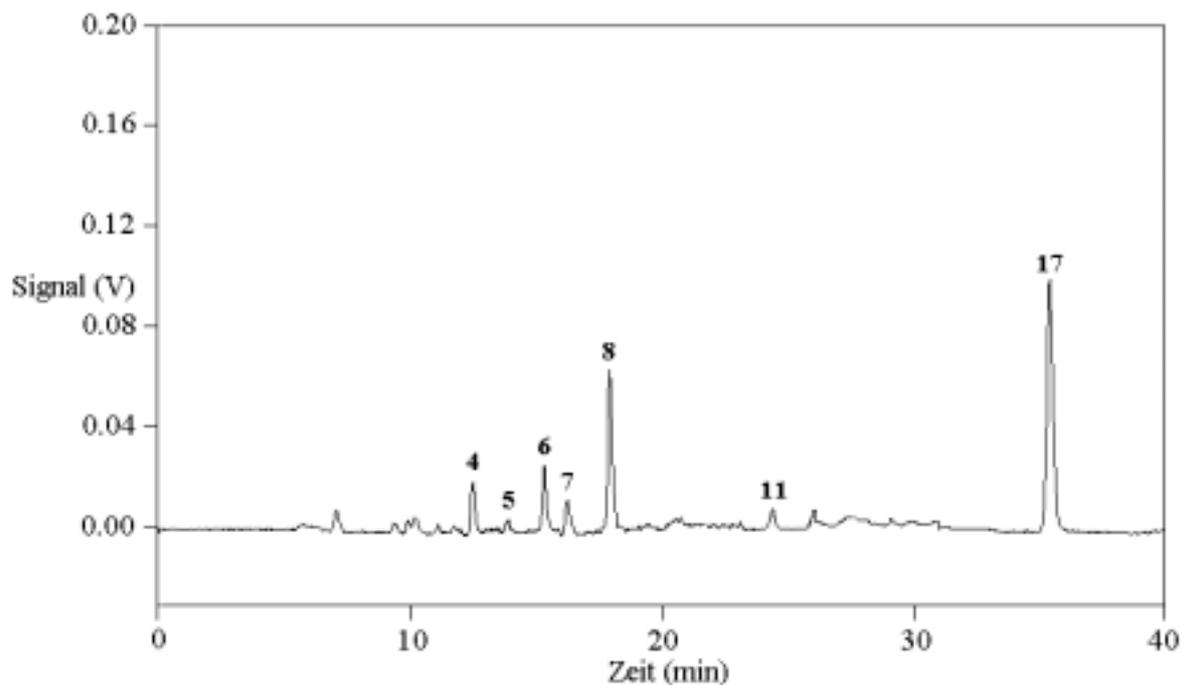


Abbildung 4-34: *Chromatogramm der GfG-Rußprobe: Peak-Numerierung siehe Abschnitt 3.6.2.1.*

In der Probe wurden nur sehr geringe Mengen an leichter flüchtigen 3- und 4-Ring PAH und BbF gefunden. Die restlichen PAH mit höher Molmasse konnten nicht nachgewiesen werden (s. Tabelle 4-18).

Tabelle 4-18: Massenkonzentration der PAH im GfG-Ruß (MW von Dreifachmessungen).

PAH	Massenkonzentration [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]
PHE	2.5
ANT	0.2
FLT	1.2
PYR	0.5
BaA	< 0.3
CHR	< 0.2
BbF	0.4
BkF	< 0.4
BaP	< 0.1
DBahA	< 0.3
BghiP	< 0.1
IND	< 0.2
PAH(3,6)	4.8
PAH(3,4)	4.4
PAH(5,6)	0.4

Dies stellt auch ein wichtiges Ergebnis für die Kinetikexperimente im Strömungsrohr dar, weil damit zweifelsfrei gezeigt wurde, dass der reine GfG-Ruß aus dem Funkengenerator kein BaP enthält.

Beim Bildungsprozess der Rußpartikel im Funkengenerator lagern sich nur kleine Mengen der bei der Verdampfung des Graphits gebildeten volatilen niedermolekularen PAH nach der Abkühlung auf der Oberfläche des Rußaerosols an. Die restlichen gebildeten PAH wachsen zu größeren Molekülen an und bilden durch Kondensation aus der Gasphase sphärische Primärpartikel, die dann durch Koagulation zu Rußagglomeraten (s. Abbildung 4-35) umgewandelt werden (Niessner, 1986; Schwyn *et al.*, 1988; Helsper *et al.*, 1993; Evans *et al.*, 2003). Beim Wachstum können scheinbar auch kleine Mengen an PAH-Molekülen entstehen oder sie bilden sich in der Gasphase und kondensieren nachträglich auf den Rußpartikeln auf.

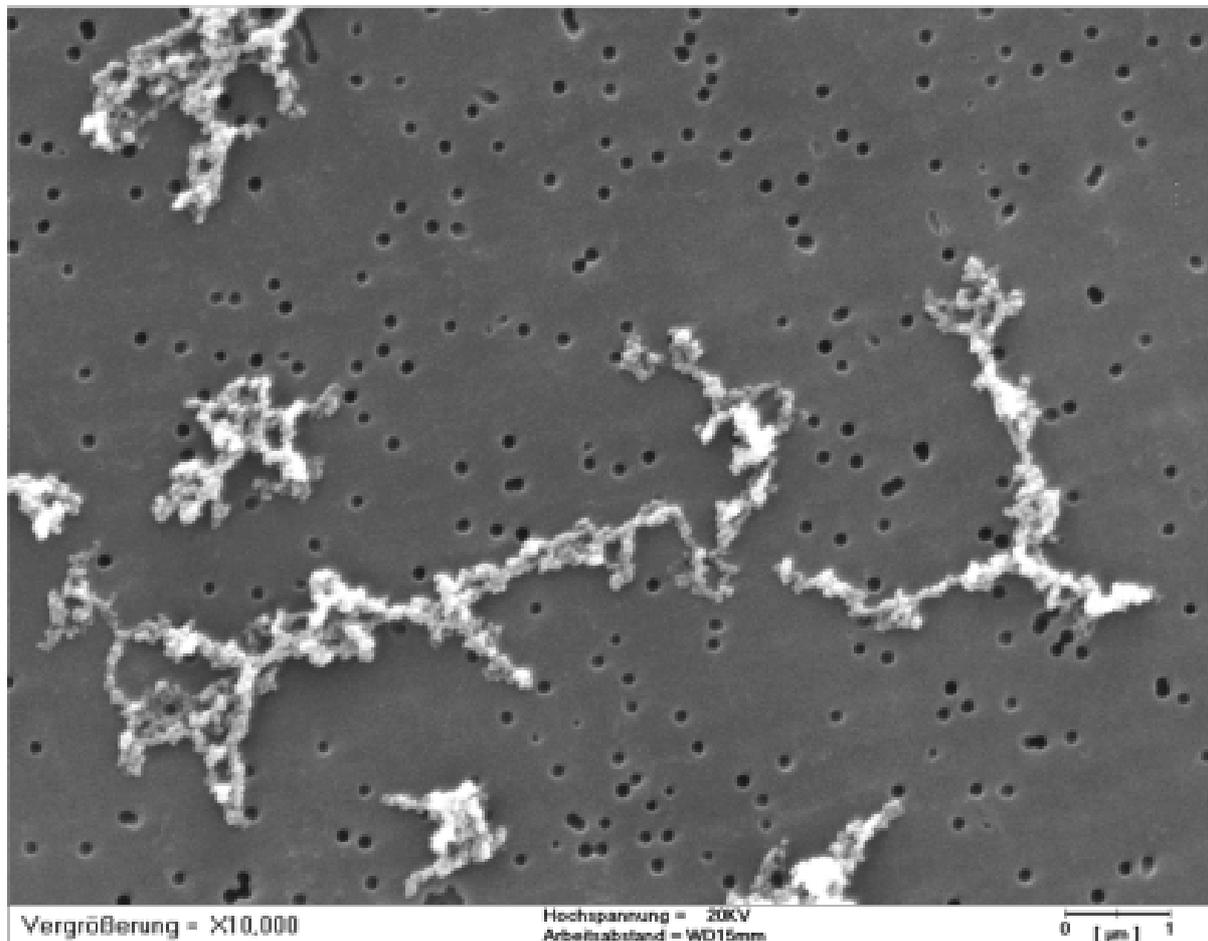


Abbildung 4-35: REM-Aufnahme der GfG-Rußagglomerate.

Die Chromatogramme A und B (s. Abschnitt 3.6.2.3) der Nitro-PAH-Messungen sind in den Abbildungen 4-36 und 4-37 zu sehen. Es wurden dabei nur kleine Mengen an 1-NPYR, 6-NCHR, 1,3-DNPYR und 1,6-DNPYR gefunden (s. Tabelle 4-19).

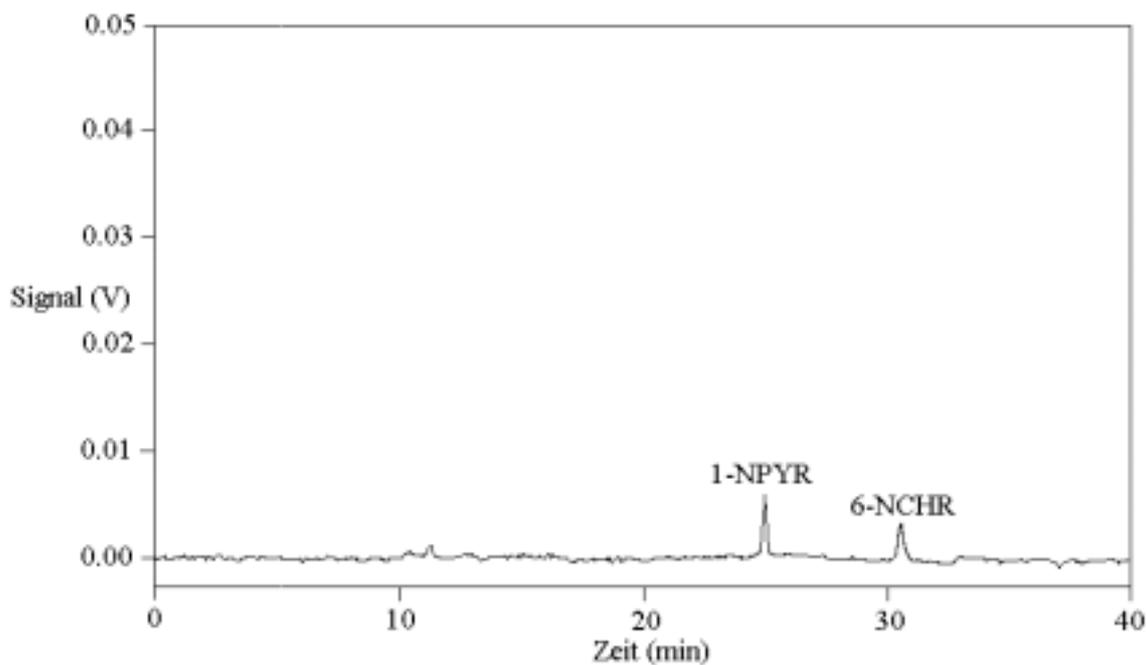


Abbildung 4-36: Chromatogramm A der GfG-Rußprobe (Wellenlängenprogramm A, Peak-Namen s. Abschnitt 3.6.2.3).

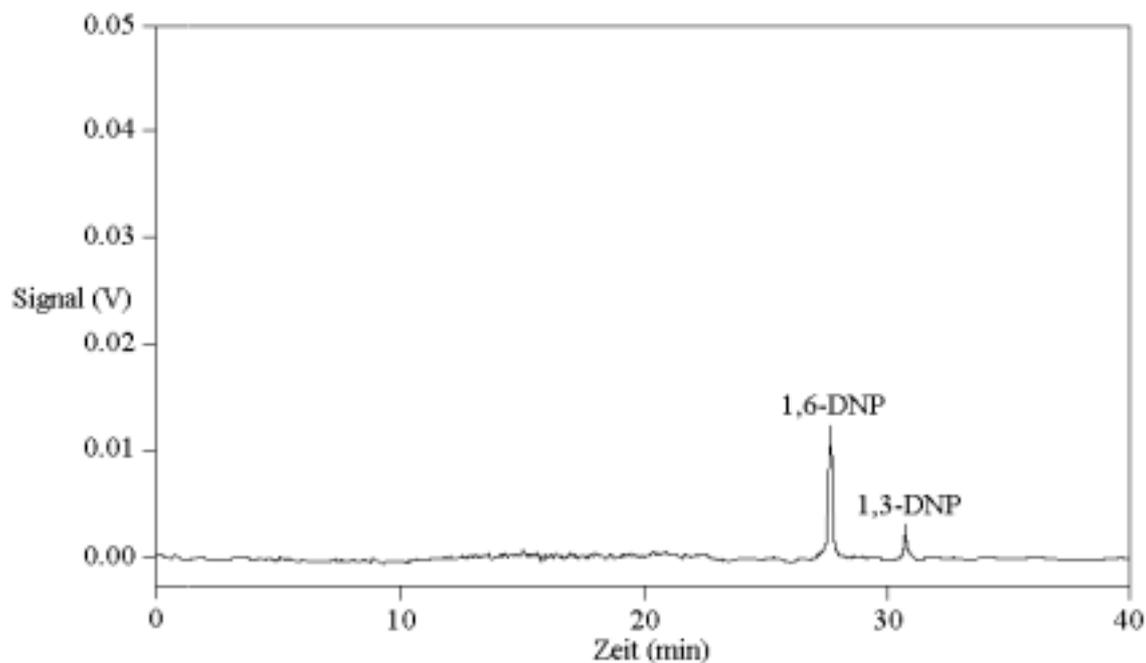


Abbildung 4-37: Chromatogramm B der GfG-Rußprobe (Wellenlängenprogramm B, Peak-Namen s. Abschnitt 3.6.2.3).

*Tabelle 4-19: Massenkonzentration der Nitro-PAH im GfG-Ruß (MW von Dreifachmessungen).*

Nitro-PAH	Massenkonzentration [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]
1-NNAP	< 0.04
2-NNAP	< 0.03
2-NFLU	< 0.02
9-NANT	< 0.08
9-NPHE	< 0.04
1-NPYR	0.32
3-NFLT	< 0.02
1,6-DNPYR	0.71
6-NCHR	0.30
1,3-DNPYR	0.23
6-NBaP	< 0.02
7-BBaA	< 0.08
Nitro-PAH(3,6)	1.56
Nitro-PAH(3,4)	1.56

Die sehr geringen Mengen an Nitro-PAH entstehen wahrscheinlich durch die Reaktion von im Funkenplasma erzeugten Pyren und Chrysen mit Stickstoff und Sauerstoff, die selbst im hochreinen Argon immer noch im ppmv-Bereich vorkommen.

#### 4.2.2.3 Acetylen-Ruß

Der sogenannte Acetylen-Ruß wurde durch die Erzeugung eines laserinduzierten Plasmas in einer Acetylen/Argon-Atmosphäre hergestellt (Spanner *et al.*, 1994). Zur Klärung der Frage, ob durch Immunisierung mit diesem Acetylen-Ruß Antikörper gegen PAH gebildet werden, wurde ein Kaninchen immunisiert. Das resultierende Antiserum wird gegenwärtig in der Arbeitsgruppe PD Dr. Knopp ausführlich charakterisiert. Erste Messungen ergaben dabei Kreuzreaktivitäten gegenüber verschiedenen PAH und Nitro-PAH (Matschulat, 2003). Aus diesem Grund wurde dann der Ruß nach Abschnitt 3.6.1.3 aufgearbeitet und auf den Gehalt an PAH- und Nitro-PAH analysiert. Das PAH-Chromatogramm der Acetylen-Rußprobe ist in Abbildung 4-38 dargestellt.

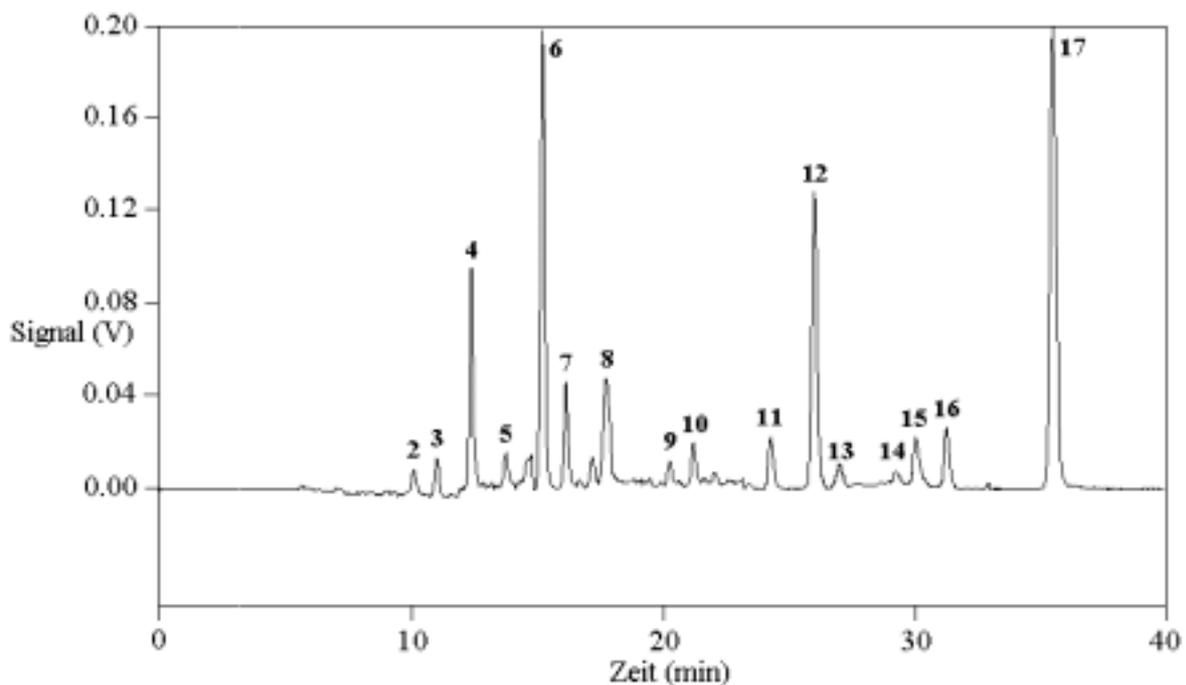


Abbildung 4-38: Chromatogramm der Acetylen-Rußprobe: Peak-Numerierung siehe Abschnitt 3.6.2.1.

Die Acetylen-Rußprobe zeigte im Vergleich zum PALAS-Ruß eindeutig einen höheren Anteil an PAH, wobei sogar alle 12 untersuchten PAH in der Probe vorhanden waren (s. Tabelle 4-20).

Tabelle 4-20: Massenkonzentration der EPA-PAH im Acetylen-Ruß (MW von Dreifachmesungen).

PAH	Massenkonzentration [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]
PHE	7.1
ANT	0.4
FLT	9.1
PYR	3.6
BaA	0.3
CHR	0.2
BbF	1.7
BkF	0.6
BaP	0.4
DBahA	0.3
BghiP	2.0
IND	2.9
PAH(3,6)	28.6
PAH(3,4)	20.7
PAH(5,6)	7.9

Die Bildung von PAH in einer Acetylen-Flamme mit Sauerstoff wurde schon vor 36 Jahren beschrieben (Long & Tompkins, 1967). Dabei wurden PHE, ANT, FLT, PYR und CHR gefunden, wobei PYR die größte Konzentration aufwies. In dieser Untersuchung handelt es sich aber um Ruß der in einer Acetylen-Argon-Atmosphäre entstanden ist. Aber schon in der damaligen Charakterisierung des Acetylen-Rußes wurde davon berichtet, daß größere Mengen an Kohlenwasserstoffen zu erwarten wären (Spanner *et al.*, 1994). Es existieren auch Vorschläge zum Mechanismus der PAH-Entstehung, die von Acetylen und dabei gebildeten C<sub>2</sub>-Radikalen ausgehen, aus denen durch bimolekulare Wachstumsreaktionen (Polymerisation) und Zyklisierung PAH gebildet werden (Klingenberg *et al.*, 1991; Homann, 1998; Richter & Howard, 2000).

In den Abbildungen 4-39 und 4-40 sind die Chromatogramme A und B (s. Abschnitt 3.6.2.3) der Nitro-PAH-Messungen abgebildet. Es wurden geringe Mengen an 1-NPYR, 1,6-DNPYR und 6-NBaP gefunden. Auffällig war der relativ hohe Wert für 9-Nitro-Anthracen und die erhöhten Mengen an 9-NPHE und 7-NBaA (s. Tabelle 4-21).

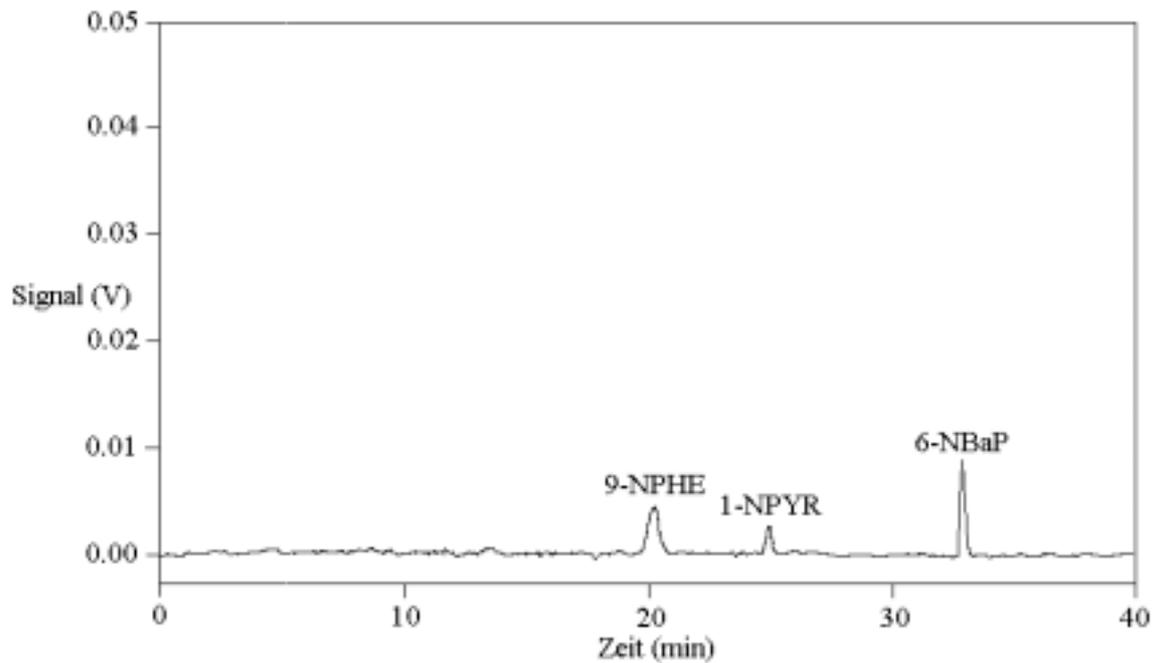


Abbildung 4-39: Chromatogramm A der Acetylen-Rußprobe (Wellenlängenprogramm A, Peak-Namen s. Abschnitt 3.6.2.3).

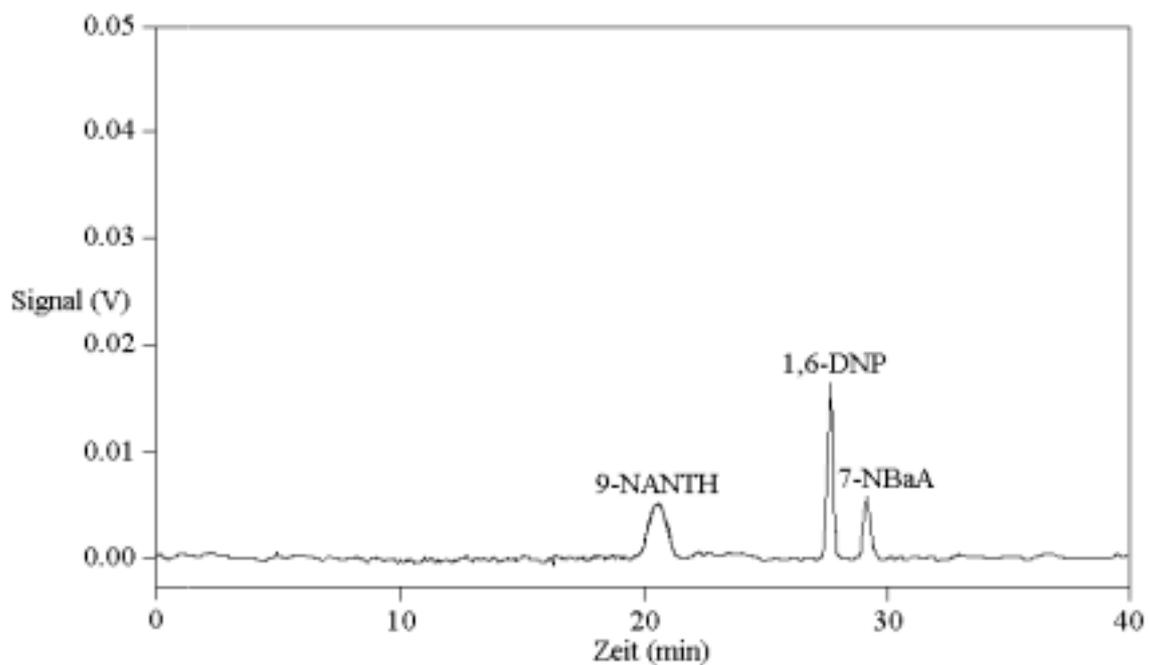


Abbildung 4-40: Chromatogramm B der Acetylen-Rußprobe (Wellenlängenprogramm B, Peak-Namen s. Abschnitt 3.6.2.3).

*Tabelle 4-21: Massenkonzentration der Nitro-PAH im Acetylen-Ruß (MW von Dreifachmesungen).*

Nitro-PAH	Massenkonzentration [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]
1-NNAP	< 0.02
2-NNAP	< 0.02
2-NFLU	< 0.01
9-NANT	7.50
9-NPHE	1.43
1-NPYR	0.26
3-NFLT	< 0.01
1,6-DNPYR	0.41
6-NCHR	< 0.01
1,3-DNPYR	< 0.02
6-NBaP	0.70
7-BBaA	2.58
Nitro-PAH(3,6)	12.9
Nitro-PAH(3,4)	12.2

Die relativ geringen Massenkonzentrationen an Nitro-PAH entstehen, wie schon in Abschnitt 4.2.2.2 erläutert, durch die Reaktion von im Laserplasma erzeugten PAH mit den im Argon als Verunreinigungen enthaltenen Stickstoff und Sauerstoff.

#### **4.2.2.4 Dieselruß-Standard SRM 1650a**

Zum Vergleich mit den realen Dieselrußproben (s. Abschnitt 4.2.2.1), mit Werten aus der Literatur und zur Überprüfung der HPLC-FLD (Wiederfindungen, s. Abschnitt 4.2) wurde auch das Standard-Referenz-Material SRM 1650a untersucht. In den Tabellen 4-22a und b sind die Massenkonzentrationen der PAH und Nitro-PAH für eine Dieselrußprobe aus Abschnitt 4.2.2.1 und den NIST-Standard SRM 1650a aufgelistet. Die Konzentrationen von den PAH (64 - 105 % Wiederfindung) und 2-NFLU, 1-NPYR, 7-NBaA und 6-NBaP (80 - 90 % Wiederfindung) stimmen sehr gut mit den zertifizierten Werten überein.

Tabelle 4-22a: Massenkonzentrationen der PAH in der realen Dieseruprobe (ESC-Zyklus nach Kat) und im NIST-Standard SRM 1650a (MW  $\pm$  STABW von 3 Proben).

PAH	Dieseru	SRM 1650a	
	(ESC-Zyklus nach Kat)	Analysezertifikat	
	( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
PHE	66 $\pm$ 3	64 $\pm$ 6.7	68.4 $\pm$ 8.5
ANT	1.9 $\pm$ 0.8	1.4 $\pm$ 0.1	1.5 $\pm$ 0.6
FLT	74 $\pm$ 7	52.3 $\pm$ 7.7	49.9 $\pm$ 2.7
PYR	140 $\pm$ 8	49.9 $\pm$ 6.0	47.5 $\pm$ 2.7
BaA	< 0.8	6.4 $\pm$ 0.8	6.3 $\pm$ 0.7
CHR	< 0.7	13.4 $\pm$ 1.3	14.5 $\pm$ 0.8
BbF	< 0.7	9.6 $\pm$ 0.8	8.8 $\pm$ 0.6
BkF	< 1.2	2.7 $\pm$ 0.3	2.6 $\pm$ 0.3
BaP	< 0.4	1.4 $\pm$ 0.1	1.3 $\pm$ 0.4
DbahA	< 1.1	0.6 $\pm$ 0.1	0.9 $\pm$ 0.2
BghiP	< 0.5	4.2 $\pm$ 0.6	6.5 $\pm$ 0.9
IND	< 0.7	4.2 $\pm$ 0.4	5.6 $\pm$ 0.5
PAH(3,6)	282 $\pm$ 9.5	210 $\pm$ 12.3	214
PAH(3,4)	282 $\pm$ 9.5	187 $\pm$ 10.1	188
PAH(5,6)	< 4.6	22.7 $\pm$ 0.8	25.7

Vor kurzem haben Untersuchungen des Nitro-PAH-Gehaltes von SRM 1650a mit GC-NICI-MS (Bamford *et al.*, 2003; Bezabeh *et al.*, 2003) gezeigt, daß ähnliche Konzentration wie in dieser Arbeit nur bei 1-NPYR und 6-NBaP gefunden wurden (s. Tabelle 22b). Für 2-NFLU und 7-NBaA wurden aber signifikant niedrigere Werte als im Analysezertifikat angegeben gemessen.

In den GC-NICI-MS-Studien sind im Vergleich zu den Meßwerten in dieser Arbeit für die meisten anderen nicht im NIST-Standard zertifizierten Nitro-PAH höhere Massenkonzentrationen gefunden worden.

*Tabelle 4-22b: Massenkonzentrationen der Nitro-PAH in einer realen Dieselrußprobe (ESC-Zyklus nach Kat) und im NIST-Standard SRM 1650a (MW  $\pm$  STABW von 3 Proben).*

Nitro-PAH	Dieselruß	SRM 1650a		
	(ESC-Zyklus nach Kat) ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Analysenzertifikat ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Bezabeh <i>et al.</i> , 2003; Bamford <i>et al.</i> , 2003 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
1-NNAP	177 $\pm$ 43	< 0.04	n.v.	0.086 $\pm$ 0.002
2-NNAP	236 $\pm$ 15	0.14 $\pm$ 0.03	n.v.	0.238 $\pm$ 0.003
2-NFLU	8.80 $\pm$ 3.94	0.24 $\pm$ 0.01	0.27	0.046 $\pm$ 0.004
9-NANT	< 0.24	0.93 $\pm$ 0.15	n.v.	6.08 $\pm$ 0.20
9-NPHE	< 0.11	0.13 $\pm$ 0.02	n.v.	0.510 $\pm$ 0.010
1-NPYR	1.81 $\pm$ 1.02	16.1 $\pm$ 1.2	19 $\pm$ 2	18.3 $\pm$ 0.3
3-NFLT	< 0.06	< 0.03	n.v.	0.065 $\pm$ 0.008
6-NCHR	7.87 $\pm$ 2.49	< 0.03	n.v.	0.044 $\pm$ 0.003
7-NBaA	< 0.23	2.23 $\pm$ 0.13	2.8	0.995 $\pm$ 0.068
6-NBaP	23.3 $\pm$ 8.0	1.44 $\pm$ 0.06	1.6	1.44 $\pm$ 0.05
1,3-DNPYR	< 0.11	< 0.05	n.v.	0.044 $\pm$ 0.009
1,6-DNPYR	< 0.05	< 0.03	n.v.	0.085 $\pm$ 0.006
Nitro-PAH(3,6)	455 $\pm$ 74	21.1 $\pm$ 0.9	23.7	27.9
Nitro-PAH(3,4)	432 $\pm$ 61	19.7 $\pm$ 1.1	22.1	26.5

n.v.: nicht verfügbar

Bei 1-NNAP, 2-NNAP, 3-NFLT, 6-NCHR und 1,3-DNPYR lagen die mit GC-NICI-MS bestimmten Konzentrationen bis zu 100 % über den mit HPLC-FLD gemessenen oder nicht detektierten (unterhalb der NWG) Werten. Die in dieser Untersuchung gefundenen Mengen an 9-NPHE, 9-NANT und 1,6-DNPYR unterscheiden sich um den Faktor 3 - 6. Scheinbar ist eines oder mehrere der folgenden Probleme in den verschiedenen Studien bei der Analyse der Nitro-PAH in SRM 1650a (Ultraschall-, Soxhletextraktion, etc.; HPLC-FLD oder GC-NICI-MS) aufgetreten: Als Möglichkeiten kommen hierbei entweder chemischer Abbau oder die nachträgliche Bildung von Nitro-PAH durch thermische und photochemische Reaktionen vor,

---

während und nach der Probenaufbereitung in Betracht. Weitere Aspekte wären die nicht vollständige Extraktion der Nitro-PAH aus den untersuchten Rußproben und die ungenügende Selektivität der verwendeten Trennung und Detektionsmethode. Berücksichtigt man aber die Experimente mit dem gespiktem GfG-Ruß (s. Tabelle 4-10 in Abschnitt 4.2) und dem Rußstandard SRM 1650a, kann man feststellen, daß die HPLC-FLD-Meßergebnisse als untere Grenze des tatsächlichen Nitro-PAH-Gehaltes angesehen werden können, wobei die Werte für 2-NFLU und 7-NBaA vielleicht durch Überbestimmung oder durch Interferenzen mit anderen Substanzen zustande gekommen sind. Grundsätzlich läßt sich anmerken, daß für die Zertifizierung des NIST-Standards 1650a noch weitere Experimente durchgeführt werden müssen, um diese Unsicherheiten aufzuklären.

Die Dieselrußprobe nach dem Abgasnachbehandlungssystem (ESC-Zyklus nach Kat, s. Abschnitt 4.2.2.1) enthält höhere Mengen an 6-NBaP, 1-NNAP und 2-NNAP, aber eine viel niedrigere Konzentration an 1-NPYR als der Rußstandard SRM 1650a. Ebenso kommen sehr große Mengen an 3-Ring-PAH und PYR in dieser Dieselrußprobe vor, während die anderen PAH unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Hier übt sicherlich die Emissionsquelle (Dieselmotor) und die Art der Abgasnachbehandlung einen starken Einfluß auf die PAH- und Nitro-PAH-Konzentration aus. Diese hohe Variabilität der polyzyklischen aromatischen Verbindungen muß in die Erforschung der Toxizität und der möglichen Gesundheitseffekte von Dieselpartikeln miteinbezogen werden. Außerdem kann der NIST-Standard 1650a nach den hier vorgestellten Ergebnissen nicht als repräsentativer Dieselrußstandard betrachtet werden.

---

## 4.3 Reaktionskinetik der Oxidation und Nitrierung von PAH

### 4.3.1 Charakterisierung des Reaktionssystems mit Aerosolströmungsrohr

Um den Verlauf der Wasserdampfkonzentration, der Ozon- und Stickstoffdioxidkonzentration bzw. des Ozon- und Stickstoffdioxid-VMV und der Partikelanzahlkonzentration im Reaktionssystem (Reaktionsbedingungen) zu verfolgen, wurden wiederholt Messungen an den Meßstellen 1 - 6 durchgeführt (s. Abschnitt 3.2.1). Zusätzlich wurde die Massenkonzentration, Größenverteilung und die BaP-Oberflächenbelegung der Rußpartikel bestimmt.

#### 4.3.1.1 Wasserdampfkonzentration

Im trockenen Reaktionssystem O<sub>3</sub> war die absolute Feuchte (Wasserdampfkonzentration) bei den Meßstellen 1 - 6 wie schon in den früheren Untersuchungen (Schauer, 2000; Letzel, 2000; Letzel *et al.*, 2002) durchwegs < 0.1 g kg<sup>-1</sup> (< 1 % RH). Messungen an der Meßstelle 7 nach dem Glasfaserfilter ergaben eine absolute Feuchte von 0.6 g kg<sup>-1</sup> (3.9 % RH).

Charakteristische Wasserdampfkonzentrationen, die bei den Experimenten mit Ozon und erhöhter Luftfeuchtigkeit (O<sub>3</sub> / 40 % H<sub>2</sub>O) gemessen wurden, sind in Tabelle 4-23 aufgelistet. Der Wert für die absolute Feuchte im Strömungsrohr bewegte sich dabei im Bereich von 6.9 - 8.2 g kg<sup>-1</sup> (37 - 43 % RH), je nach Temperatur des Reaktionssystems.

Die Wasserdampfkonzentrationen, die bei den Experimenten mit Ozon und Stickstoffdioxid (O<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub> / 25 % H<sub>2</sub>O) gemessen wurden, sind in Tabelle 4-24 aufgeführt. Der Wert für die absolute Feuchte im Reaktor lag im Bereich von 4.1 - 4.7 g kg<sup>-1</sup> (22 - 24 % RH). Ähnliche Werte wurden auch in vorangegangenen Kinetikversuchen mit Ozon und niedriger Luftfeuchte (O<sub>3</sub> / 25% H<sub>2</sub>O, 17 - 28 % RH) gefunden (Schauer, 2000; Letzel, 2000; Letzel *et al.*, 2002).

In den beiden Scrubbern erfolgte eine Abnahme der Feuchte um ca. 15 % bei niedriger Wasserdampfkonzentration und um ca. 20 % bei erhöhter Wasserdampfkonzentration durch die Adsorption von Wasser.

*Tabelle 4-23: Wasserdampfkonzentration im Reaktionssystem mit erhöhter Luftfeuchtigkeit (~ 40 % H<sub>2</sub>O).*

Meßstelle	T = 26.2 °C	
	Abs. F. [g/kg]	(RH [%])
<u>1c</u>	14.7	(95)
<u>2</u>	8.2	(39.4)
<u>3</u>	8.2	(39.4)
<u>4</u>	8.2	(39.6)
<u>5</u>	7.2	(34.1)
<u>6</u>	6.6	(31.6)
<u>7</u>	6.3	(30.4)

*Tabelle 4-24: Wasserdampfkonzentration im Reaktionssystem mit niedriger Luftfeuchtigkeit (~ 25 % H<sub>2</sub>O).*

Meßstelle	T = 23.6 °C	
	Abs. F. [g/kg]	(RH [%])
<u>1c</u>	14.7	(95)
<u>2</u>	4.3	(23.6)
<u>3</u>	4.2	(23.7)
<u>4</u>	4.3	(13.8)
<u>5</u>	3.7	(20.4)
<u>6</u>	3.8	(20.5)
<u>7</u>	3.7	(21.2)

#### **4.3.1.2 Ozon-VMV im Reaktionssystem O<sub>3</sub> / 40 % H<sub>2</sub>O**

Die Meßwerte für das Reaktionssystem O<sub>3</sub> / 40 % H<sub>2</sub>O sind in Tabelle 4-25 und Abbildung 4-41 aufgeführt und graphisch dargestellt.

Tabelle 4-25: Ozon-VMV im Reaktionssystem  $O_3 / 40 \% H_2O$  ( $7.9 \text{ g kg}^{-1}$  abs. F.).

Meßstelle	Ozonmischungsverhältnis [ppmv]			
<u>1</u>	0.174	0.364	0.853	1.937
<u>2</u>	0.086	0.181	0.425	0.966
<u>3</u>	0.087	0.180	0.426	0.964
<u>4</u>	0.080	0.138	0.328	0.843
<u>5</u>	0.042	0.079	0.199	0.471
<u>6</u>	0.008	0.017	0.045	0.108

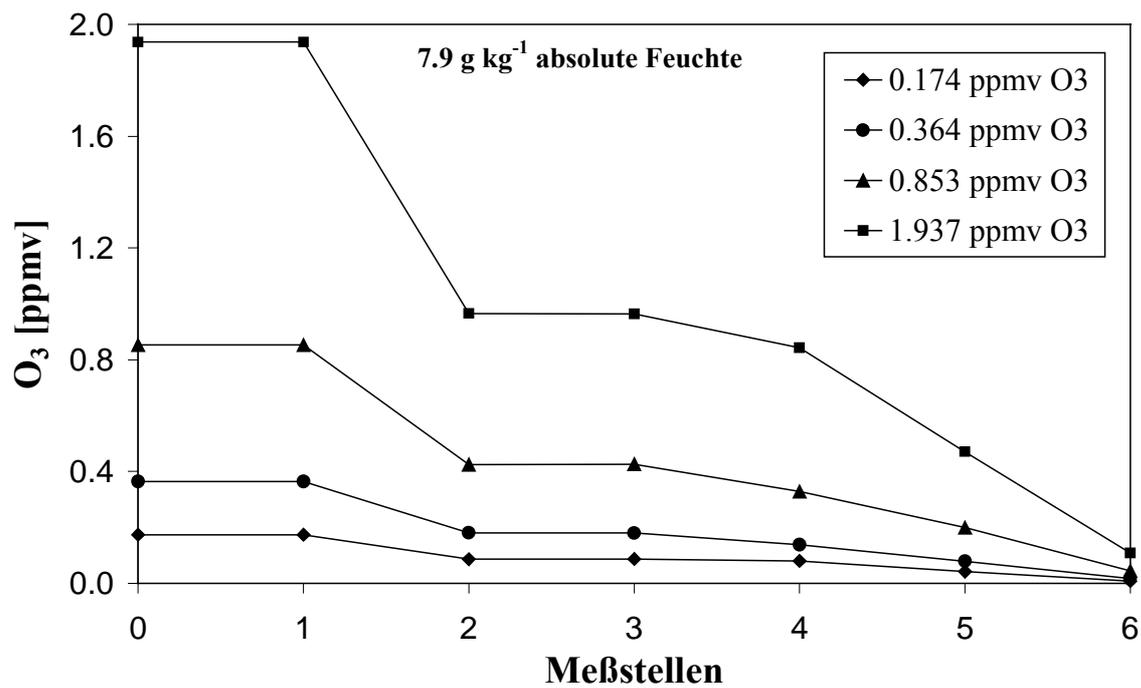


Abbildung 4-41: Verlauf des Ozon-VMV im Reaktionssystem  $O_3 / 40 \% H_2O$  ( $7.9 \text{ g kg}^{-1}$  abs. F.).

Im Reaktionssystem  $O_3 / 40 \% H_2O$  ( $6.8 - 8.2 \text{ g kg}^{-1}$  absolute Feuchte) wurde das hinter der Hg-Lampe gemessene Ozon-VMV nach Vermischung mit dem Aerosolstrom annähernd halbiert. Im Strömungsrohr herrschten zwischen Rohreingang und Probenahmestutzen die für die kinetische Messungen konstanten Verhältnisse.

Die gleichen Bedingungen wurden auch in früheren Kinetikmessungen mit Ozon ohne Wasserdampf ( $O_3, < 0.1 \text{ g kg}^{-1}$  absolute Feuchte) beobachtet (Schauer, 2000; Letzel, 2000; Letzel *et al.*, 2002). Der durch den Tygon<sup>®</sup>-Schlauch und die beiden Scrubber bedingte Ozonabbau ist in Tabelle 4-26a angegeben, die Abbaueffizienz dieser Komponenten in Tabelle 4-26b. Insgesamt betrug die Abbaueffizienz bis zum Glasfaserfilter 88 - 91 %.

Bei Experimenten mit geringerer Luftfeuchte ( $O_3 / 25 \% H_2O$ ,  $2.7 - 4.2 \text{ g kg}^{-1}$  abs. F.) lag die Abbaueffizienz bei 94 - 96 % und im trockenen System ( $O_3, < 0.1 \text{ g kg}^{-1}$  abs. F.) bei 95 - 100 % (Schauer, 2000; Letzel, 2000; Letzel *et al.*, 2002). Der Ozonabbau in den beiden Scrubbern nimmt mit ansteigender Luftfeuchtigkeit ab, was durch verstärkte Adsorption von Wasser an der Oberfläche der Aktivkohle verursacht wird.

Tabelle 4-26a: Ozonabbau im Reaktionssystem  $O_3 / 40 \% H_2O$  ( $7.9 \text{ g kg}^{-1}$  abs. F.).

Meßstelle	Restozon [%] (feuchtes System, $7.9 \text{ g kg}^{-1}$ abs. F.)
<u>4</u>	76 - 93
<u>5</u>	43 - 49
<u>6</u>	9- 12

Tabelle 4-26b: Ozonabbaueffizienz einzelner Systemkomponenten.

System- komponente (Meßstellen)	Abbaueffizienz $O_3$ [%] (feuchtes System, $7.9 \text{ g kg}^{-1}$ abs. F.)
Tygon-Schlauch ( <u>3</u> → <u>4</u> )	8 - 24
Scrubber 1 ( <u>4</u> → <u>5</u> )	39 - 48
Scrubber 2 ( <u>5</u> → <u>6</u> )	77 - 81

### 4.3.1.3 Stickstoffdioxid-VMV im Reaktionssystem $\text{NO}_2$

Die Meßwerte für das trockene System mit Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) sind in Tabelle 4-27 und Abbildung 4-42 gezeigt. Der NO-Anteil lag typischerweise bei ca. 10 - 20 ppbv.

Tabelle 4-27: Stickstoffdioxidmischungsverhältnisse im Reaktionssystem  $\text{NO}_2$ .

Meßstelle	Stickstoffdioxidmischungsverhältnis [ppmv]				
<u>1</u>	0.185	0.468	0.625	1.100	2.100
<u>2</u>	0.097	0.243	0.319	0.563	1.062
<u>3</u>	0.098	0.240	0.317	0.560	1.064
<u>4</u>	0.077	0.194	0.261	0.453	0.881
<u>5</u>	0.024	0.065	0.090	0.166	0.308
<u>6</u>	0.010	0.031	0.038	0.077	0.152

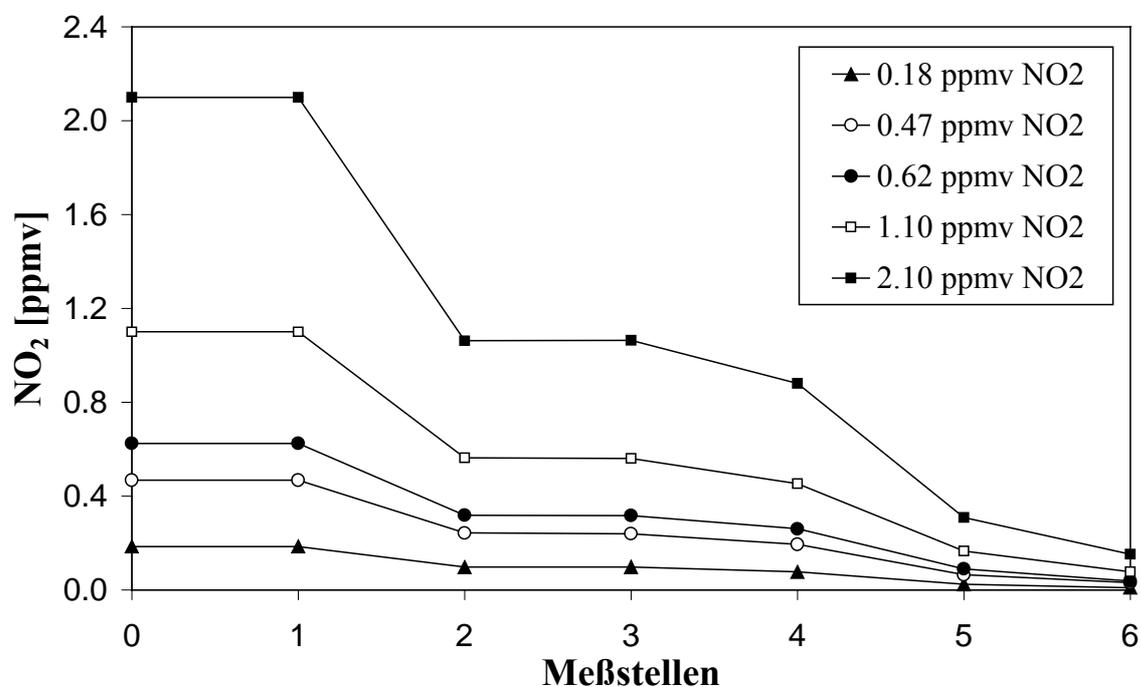


Abbildung 4-42: Verlauf des  $\text{NO}_2$ -VMV im Reaktionssystem  $\text{NO}_2$ .

Bei der Reaktion im Reaktionssystem mit NO<sub>2</sub> betrug das NO<sub>2</sub>-VMV durch die Vermischung der beiden Volumenströme von BaP/Rußaerosol (2.6 l min<sup>-1</sup>) und NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (2.8 l min<sup>-1</sup>) im Strömungsrohr (Meßstelle 2) etwa die Hälfte der eingestellten Konzentration an der Meßstelle 1d. Im Strömungsrohr herrschten wiederum konstante Bedingungen analog zum System mit Ozon. Der Stickstoffdioxidabbau, der schon im Tygon<sup>®</sup>-Probenahmeschlauch beginnt und sich in den beiden Scrubbern fortsetzt, ist in den Tabellen 4-28a und 4-28b charakterisiert. Insgesamt betrug die Effizienz des Stickstoffdioxidabbaus 85 - 90 %.

*Tabelle 4-28a: Stickstoffdioxidabbau im Reaktionssystem NO<sub>2</sub>.*

Meßstelle	Reststickstoffdioxid [%] (trockenes System)
<u>4</u>	78 - 83
<u>5</u>	24 - 30
<u>6</u>	10- 15

*Tabelle 4-28b: Stickstoffdioxidabbaueffizienz einzelner Systemkomponenten.*

System- komponente (Meßstellen)	Abbaueffizienz NO <sub>2</sub> [%] (trockenes System)
Tygon-Schlauch ( <u>3</u> → <u>4</u> )	17 - 22
Scrubber 1 ( <u>4</u> → <u>5</u> )	63 - 69
Scrubber 2 ( <u>5</u> → <u>6</u> )	52 - 59

#### **4.3.1.4 Ozon- und Stickstoffdioxid-VMV im Reaktionssystem O<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub> / (25 % H<sub>2</sub>O)**

Die Meßwerte der Ozon-, Stickstoffdioxid- und Stickstoffmonoxid-VMV für das Reaktionssystem O<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub> sind im Anhang 6.4 aufgeführt. In den Abbildungen 4-43 a und b ist jeweils ein Verlauf für Ozon und Stickstoffdioxid beispielhaft gezeigt.

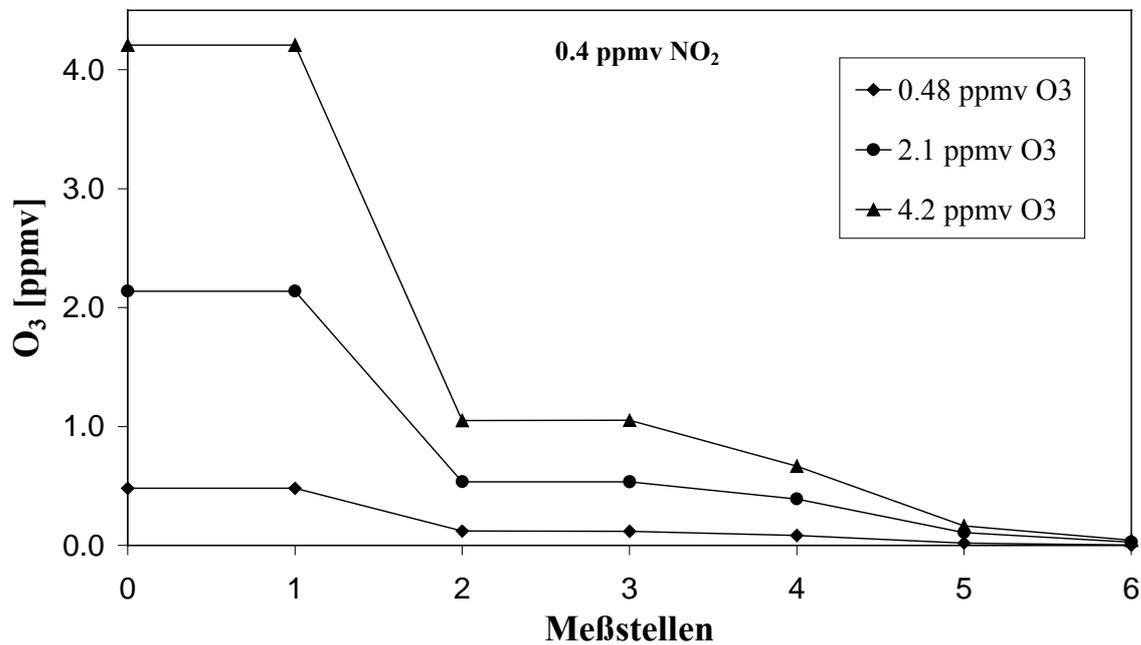


Abbildung 4-43a: Verlauf des Ozon-VMV im ternären Reaktionssystem  $O_3/NO_2$  (0.4 ppmv  $NO_2$ , trocken).

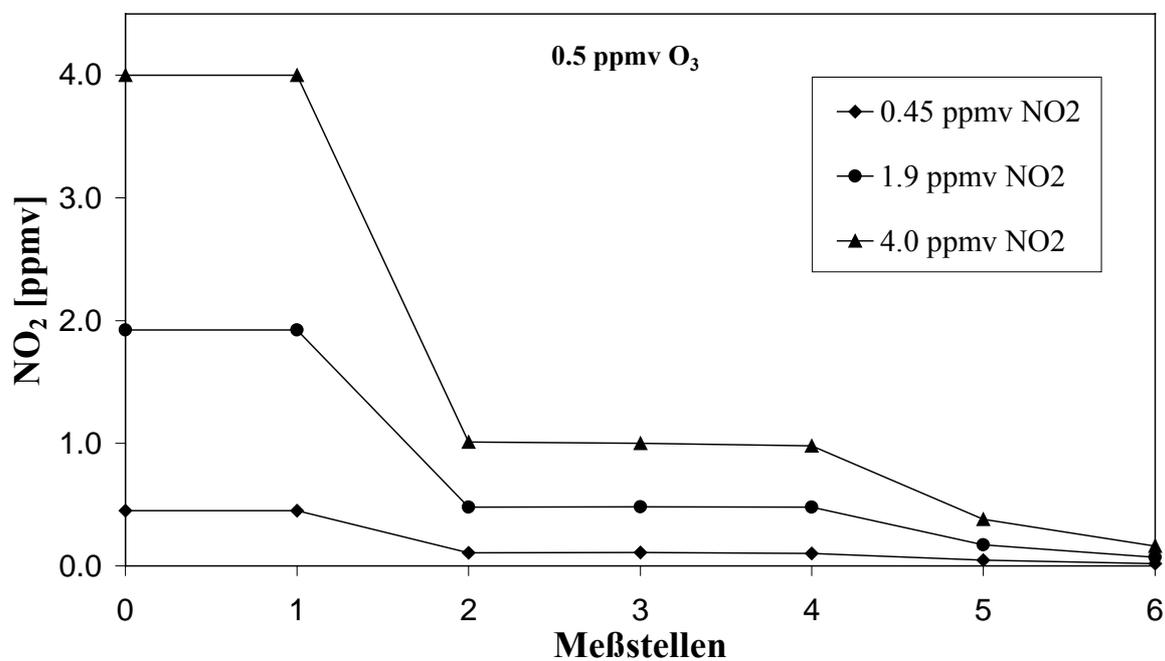


Abbildung 4-43b: Verlauf des Stickstoffdioxidmischungsverhältnisses im ternären Reaktionssystem  $O_3/NO_2$  (0.5 ppmv  $O_3$ , trocken).

Die Meßwerte für die Ozon-, Stickstoffdioxid- und Stickstoffmonoxid-VMV sind für das Reaktionssystem  $O_3 / NO_2 / 25 \% H_2O$ , ( $4.1 - 4.7 \text{ g kg}^{-1}$  abs. F.) im Anhang 6.4 aufgelistet. In den Abbildungen 4-44 a und b ist jeweils ein Verlauf für Ozon und Stickstoffdioxid abgebildet.

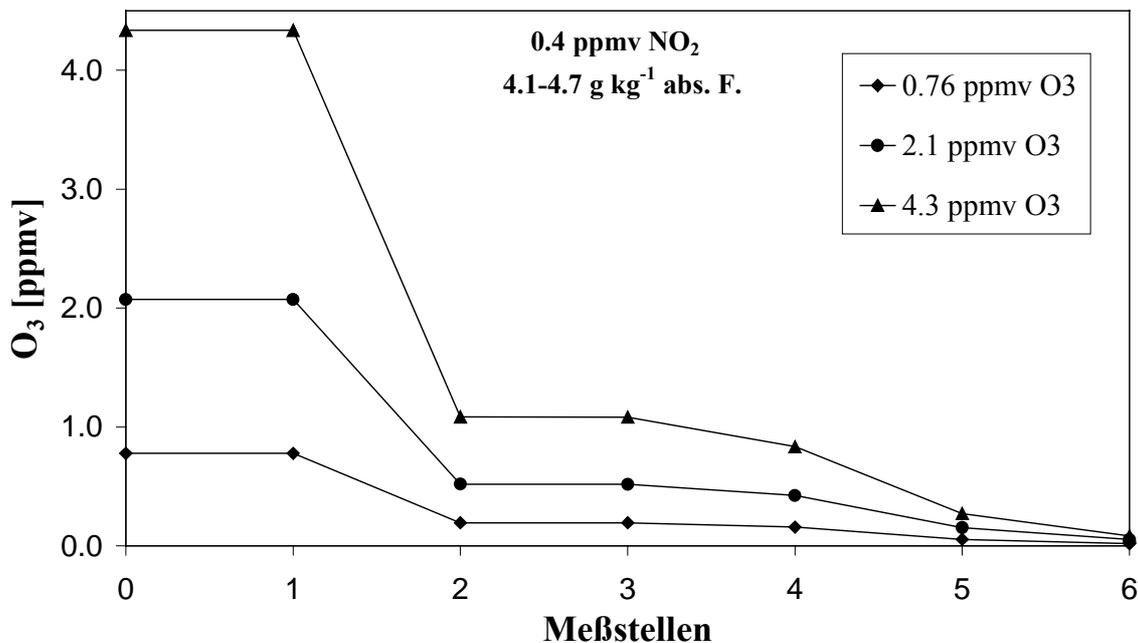


Abbildung 4-44a: Verlauf des Ozon-VMV im Reaktionssystem  $O_3 / NO_2 / 25 \% H_2O$  ( $0.4 \text{ ppmv NO}_2$ ,  $4.1 - 4.7 \text{ g kg}^{-1}$  abs. F.).

In beiden Reaktionssystemen betrug das hinter dem Generator gemessene Ozon-VMV nach Vermischung des Sauerstoffstroms ( $1.3 \text{ l min}^{-1}$ ) mit dem  $NO_2/N_2$ -Strom ( $1.4 \text{ l min}^{-1}$ ) und dem Aerosolstrom ( $2.6 \text{ l min}^{-1}$ ) nur noch etwa ein Viertel des VMV an Meßstelle 1b. Die gleichen Bedingungen waren für das Stickstoffdioxid-VMV zu beobachten. Im Strömungsrohr herrschten auch hier konstante Verhältnisse analog zu den bisher vorgestellten Reaktionssystemen. Der nachfolgende Ozon- und Stickstoffdioxidabbau in dem Tygon<sup>®</sup>-Schlauch und den beiden Scrubbern ist in den Tabellen 4-29 a-b und 4-30 a-b charakterisiert.

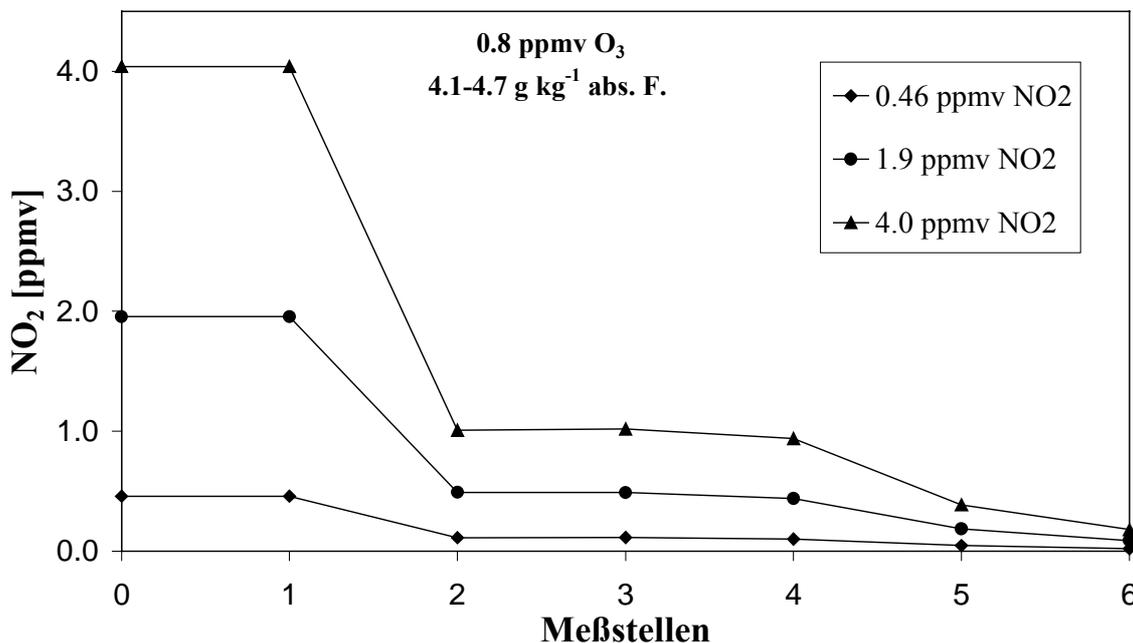


Abbildung 4-44b: Verlauf des NO<sub>2</sub>-VMV im Reaktionssystem O<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub> / 25 % H<sub>2</sub>O (0.8 ppmv O<sub>3</sub>, 4.1 - 4.7 g kg<sup>-1</sup> abs. F.).

Tabelle 4-29a: Ozonabbau in den Reaktionssystemen O<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub>/25 % H<sub>2</sub>O.

Meßstelle	Restozon [%] (O <sub>3</sub> /NO <sub>2</sub> -System)	Restozon [%] (O <sub>3</sub> /NO <sub>2</sub> /25 % H <sub>2</sub> O-System)
<u>4</u>	60 - 83	77 - 82
<u>5</u>	15 - 20	25 - 30
<u>6</u>	2 - 6	7 - 10

Tabelle 4-29b: Ozonabbaueffizienz einzelner Systemkomponenten.

System- komponente (Meßstellen)	Abbaueffizienz O <sub>3</sub> [%] (O <sub>3</sub> /NO <sub>2</sub> -System)	Abbaueffizienz O <sub>3</sub> [%] (O <sub>3</sub> /NO <sub>2</sub> /25 % H <sub>2</sub> O-System)
Tygon-Schlauch ( <u>3</u> → <u>4</u> )	17 - 40	18 - 23
Scrubber 1 ( <u>4</u> → <u>5</u> )	71 - 79	63 - 68
Scrubber 2 ( <u>5</u> → <u>6</u> )	74 - 86	64 - 70

*Tabelle 4-30a: Stickstoffdioxidabbau in den Reaktionssystemen O<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O.*

Meßstelle	Reststickstoffdioxid [%] (O <sub>3</sub> / NO <sub>2</sub> -System)	Reststickstoffdioxid [%] (O <sub>3</sub> / NO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O-System)
<u>4</u>	82 - 99	79 - 99
<u>5</u>	27 - 42	28 - 42
<u>6</u>	10 - 20	12 - 20

*Tabelle 4-30b: Stickstoffdioxidabbaueffizienz einzelner Systemkomponenten.*

System- komponente (Meßstellen)	Abbaueffizienz NO <sub>2</sub> [%] (O <sub>3</sub> / NO <sub>2</sub> -System)	Abbaueffizienz NO <sub>2</sub> [%] (O <sub>3</sub> / NO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O-System)
Tygon-Schlauch ( <u>3</u> → <u>4</u> )	0-17	1 - 21
Scrubber 1 ( <u>4</u> → <u>5</u> )	58 - 72	53 - 73
Scrubber 2 ( <u>5</u> → <u>6</u> )	53 - 63	41 - 63

Insgesamt betrug die Abbaueffizienz im Reaktionssystem O<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub> für Ozon 94 - 98 % und für Stickstoffdioxid 80 - 90 %. Im Reaktionssystem O<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub> / 25 % H<sub>2</sub>O wurden Effizienzen von 90 - 93 % für den Ozonabbau und 80 - 88 % für den Stickstoffdioxidabbau erreicht.

#### **4.3.1.5 Partikelkonzentration und Größenverteilung**

Die Anzahlkonzentration des BaP-belegten Rußaerosols im Reaktionssystem war in allen Meßreihen in einem Bereich von  $(1.5 \pm 0.3) \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$  (Pöschl *et al.*, 2001). Die genaue Charakterisierung des Verlaufs der Partikelanzahlkonzentration ist ausführlich in früheren Arbeiten beschrieben (Schauer, 2000; Letzel, 2000; Letzel *et al.*, 2002).

Die Partikelmassenkonzentration wurde durch coulometrische Kohlenstoffbestimmung von Modellrußaerosolfilterproben aus dem Reaktionssystem bestimmt (s. Abschnitt 3.4.1). Für die mittlere Kohlenstoffmasse pro Partikel,  $m_p$ , ergab sich daraus ein Durchschnittswert von  $(1.19 \pm 0.14) \times 10^{-16} \text{ g}$  (Schauer, 2000; Letzel, 2000; Pöschl *et al.*, 2001).

---

Die Partikelgrößenverteilung im Reaktionssystem wurde mit einem Differential Mobility Particle Sizer (DMPS) charakterisiert (s. Abschnitt 3.1.1). Die Größenverteilung der Rußpartikel verhielt sich im trockenen und feuchten Reaktionssystem analog. So nahm der mittlere Durchmesser  $d_g$  vom Agglomerationsgefäß des Rußgenerators ( $d_g = 78 \text{ nm}$ ;  $\sigma_g = 1.7$ ; s. Abb. 3-2) bis zum Einlaß des Strömungsrohres um  $8 \text{ nm}$  ( $\sigma_g = 1.7$ ) und bis zum Filterhalter um weitere  $5 \text{ nm}$  ( $\sigma_g = 1.7$ ) zu (Schauer, 2000; Letzel, 2000; Pöschl *et al.*, 2001).

#### **4.3.1.6 BaP-Oberflächenbelegung der Modellrußaerosolpartikel**

Die Belegung der Modellrußaerosolpartikel mit BaP vor Beginn der Reaktion bzw. die Ausgangsoberflächenkonzentration von BaP  $[\text{BaP}]_s$  wurde unter Standardoberflächenbelegung bei einer BaP-Ölbadtemperatur  $80 \text{ °C}$  ermittelt (Schauer, 2000). Die mittlere Gesamtzahl der am Probenfilter abgeschiedenen Aerosolpartikel hatte einen Wert von  $3 \times 10^9$ . Die mittlere BaP-Belegung zu Reaktionsbeginn betrug demnach  $4 \times 10^{-18} \text{ g}$  bzw.  $9 \times 10^3$  Moleküle pro Partikel (Schauer, 2000). Daraus ergibt sich eine BaP-Monolagen-Oberflächenkonzentration von  $(1.8 \pm 0.3) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  (Pöschl *et al.*, 2001).

#### **4.3.1.7 Reaktionszeit**

Zur Ermittlung der Reaktionszeit wurde die mittlere Verweilzeit der Rußpartikel zwischen dem Ozon-Ringspaltmischer und dem Ozonscriber 1 gemessen. Zur Versuchsdurchführung sei auf die Originalarbeit verwiesen (Schauer, 2000). Für sechs Positionen des Probenahmestutzens (0 cm, 5 cm, 10 cm, 25 cm, 50 cm, 75 cm) wurden diese Experimente jeweils 2 - 3 Mal durchgeführt. Die Veränderung der Reaktionszeit mit der Position des Probenahmestutzens ist direkt durch die Steigung der Verweilzeit-Ausgleichsgeraden in Abb. 4-45 gegeben.

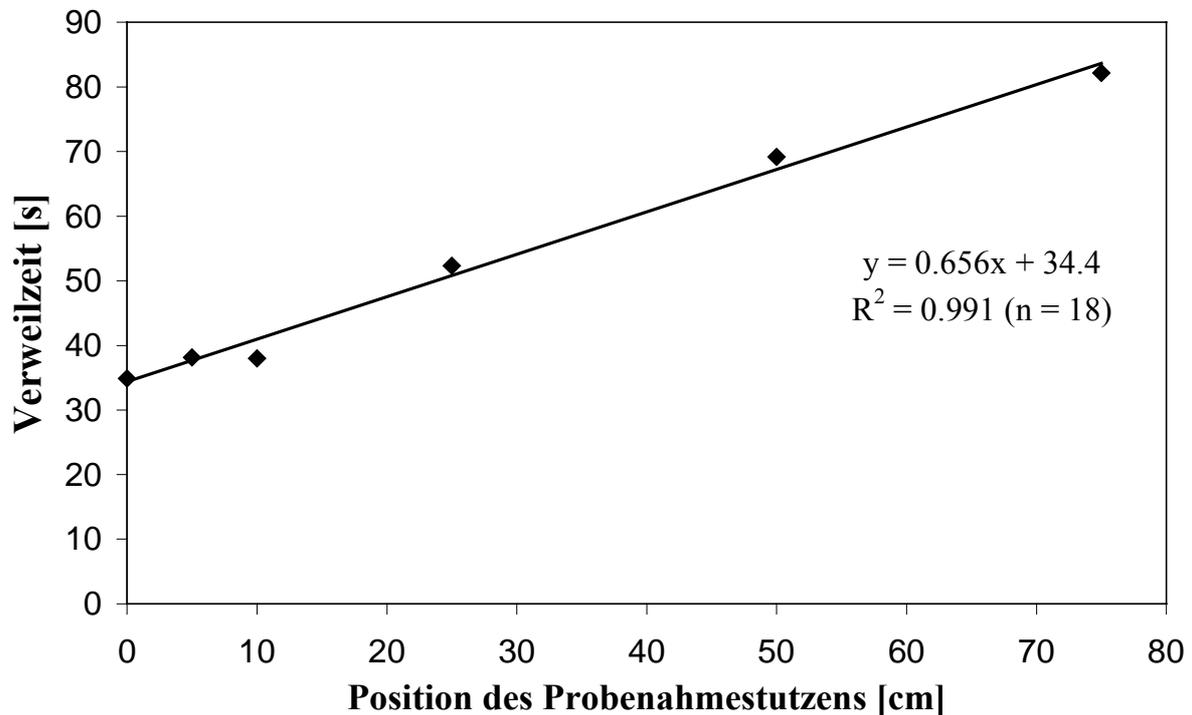


Abbildung 4-45: Verweilzeitmessung (Meßstelle 4).

Zur Bestimmung der Reaktionszeit bei Position 0 cm mußte der Wert des y-Achsenabschnitts der Ausgleichsgeraden durch Abzug der CNC-Totzeit (mittlere Verweilzeit in den Schlauchverbindungen und CNC-Ansprechzeit) und durch Addition der effektiven Reaktionszeiten in den Ozonscrubbern und am Glasfaserfilter korrigiert werden. Dabei wurden die mittlere Verweilzeit der Aerosolpartikel in den jeweiligen Systemkomponenten und die verschiedenen Restozongehalte der einzelnen Reaktionssysteme berücksichtigt. Auf der Basis dieser Daten ergibt folgender funktioneller Zusammenhang zwischen der Reaktionszeit  $t_R$  und der Position des Probenahmestutzens im Strömungsrohr  $p$  für die unterschiedlichen Reaktionssysteme mit  $O_3$ ,  $NO_2$  und  $H_2O$ :

$$t_R \text{ [s]} = 0.66 \text{ [s/cm]} \times p \text{ [cm]} + d_0 \text{ [s]} \quad (4.1)$$

Die jeweiligen effektiven Reaktionszeiten (y-Achsenabschnitt)  $d_0$  nach dem Strömungsrohr sind für die einzelnen Reaktionssysteme in Tabelle 4-31 aufgelistet.

Tabelle 4-31: Wert des y-Achsenabschnitts  $d_0$  für die einzelnen Reaktionssysteme.

Reaktionssystem	$d_0$ [s]
O <sub>3</sub> <sup>a</sup>	26
O <sub>3</sub> / 25% H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	26
O <sub>3</sub> / 40% H <sub>2</sub> O	46
NO <sub>2</sub>	39
O <sub>3</sub> / NO <sub>2</sub>	39
O <sub>3</sub> / NO <sub>2</sub> / 25% H <sub>2</sub> O	42

<sup>a</sup> Pöschl *et al.*, 2001; Letzel, 2000.

### 4.3.2 Ozonadsorption an den Modellrußaerosolpartikeln

Schon in der Diplomarbeit (Schauer, 2000; Letzel, 2000) wurde gezeigt, daß sich der Verlust von Ozon aus der Gasphase in den Strömungsrohrexperimenten durch eine Langmuir-Isotherme beschreiben läßt. Diese Ozonadsorption stellt bei der hier untersuchten Reaktion auch einen reversiblen und nicht, wie oft in der Literatur berichtet, nur einen irreversiblen Prozess mit folgender Oberflächenoxidation oder katalytischen Abbau (Stephens *et al.*, 1986; Fendel *et al.*, 1995; Smith, Chughthai, 1996; Kamm *et al.*, 1999) dar.

Der Ozon-Gasphasenverlust  $[O_3]_L$  durch die Wechselwirkung mit den Funkenrußpartikeln wurde, bedingt durch die unterschiedlichen Mischungsverhältnisse der einzelnen Spurengase in den verschiedenen Reaktionssystemen, bei unterschiedlichen Sauerstoff-Flüssen gemessen. Um den Einfluß auf den Ozon-Gasphasenverlust  $[O_3]_L$  zu untersuchen, wurde bei einem Ozon-VMV von 620 ppbv der Anteil von O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> im Gemisch N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> zwischen 0.5 l min<sup>-1</sup> und 3 l min<sup>-1</sup> variiert. In Abbildung 4-46 ist der Ozon-Gasphasenverlust gegen den O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>-Fluß aufgetragen. Die dabei erhaltenen Ozon-Gasphasenverluste zeigen unter diesen Bedingungen keine signifikanten Trends oder Unterschiede. Die Variation des Sauerstoffanteils scheint das Ergebnis der Ozonadsorptionsexperimente demnach nicht zu beeinflussen.

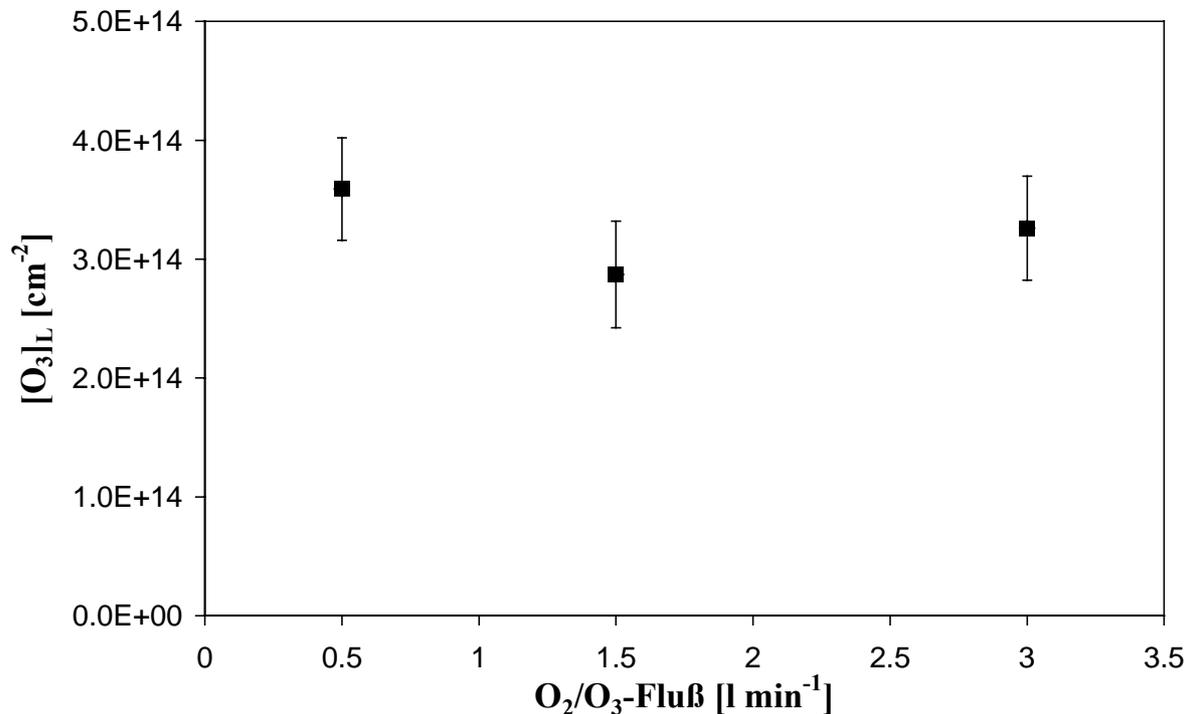


Abbildung 4-46: Ozon-Gasphasenverlust  $[O_3]_L$  (Moleküle pro Flächeneinheit) bei unterschiedlichen  $O_2/O_3$ -Flüssen (MW  $\pm$  STABW,  $n = 3$ ).

Die Messungen in der Diplomarbeit ergaben beim Übergang vom Reaktionssystem  $O_3$  zum feuchten Reaktionssystem  $O_3 / 25\% H_2O$  eine Verminderung des Ozon-Gasphasenverlustes, der durch die kompetitive Adsorption von  $O_3$  und  $H_2O$  verursacht wird. Erhöht man nun den relativen Anteil der Luftfeuchtigkeit auf 40 % RH, so wäre eine weitere Abnahme der Ozonadsorption zu erwarten. In Abbildung 4-47 ist aber ein ganz anderes Verhalten zu beobachten. Der Kurvenverlauf bei 40 % RH (gestrichelte Linie) zeigt wieder einen deutlich steileren Anstieg, was neben der Adsorption auch auf eine zusätzliche Absorption im Wasserfilm auf der Rußpartikeloberfläche hindeutet. Bisher wurde der Adsorptionsprozeß in diesem Fall durch die Langmuir-Isotherme beschrieben (Schauer, 2000; Letzel, 2000; Pöschl *et al.*, 2001):

$$[O_3]_L = \frac{[SS]_s K_{O_3} [O_3]}{1 + K_{O_3} [O_3] + K_{H_2O} [H_2O]} \quad (4.2)$$

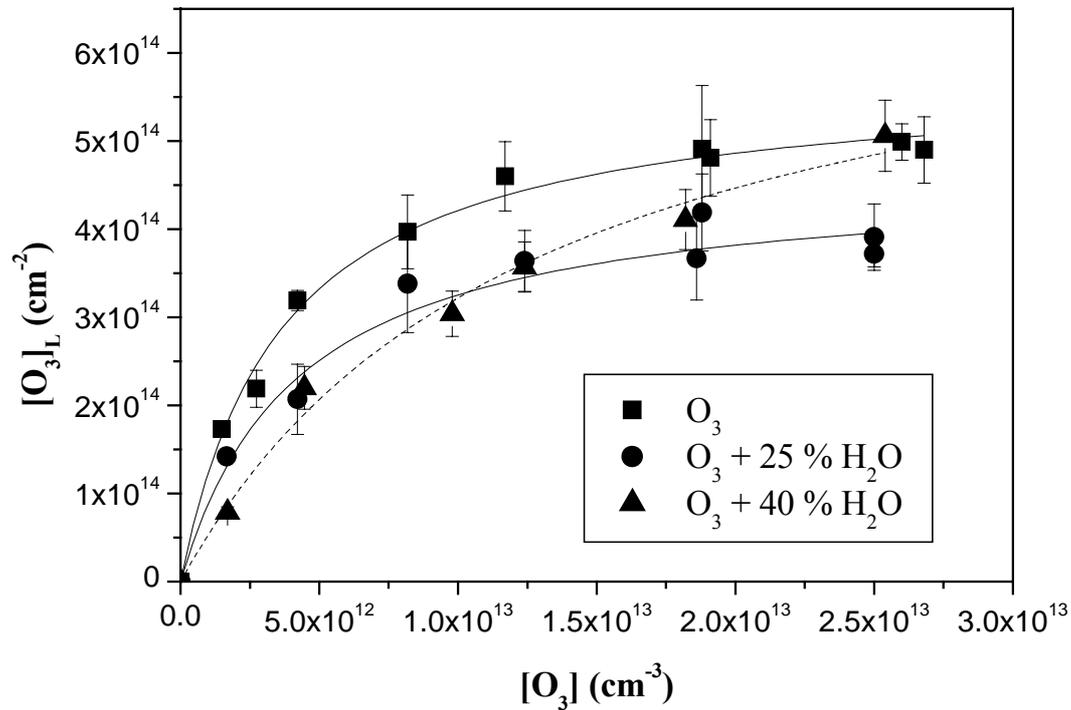


Abbildung 4-47: Partikelbezogener Ozon-Gasphasenverlust  $[O_3]_L$  (Moleküle pro Flächeneinheit) aufgetragen gegen die Ozon-Gasphasenkonzentration im Reaktionssystem  $O_3$ ,  $O_3 / 25\% H_2O$  und  $O_3 / 40\% H_2O$  (MW  $\pm$  STABW,  $n = 3$ ).

Um  $[SS]_S$ , die Oberflächenkonzentration der Adsorptionsplätze, und die Langmuir-Adsorptions-Gleichgewichtskonstanten  $K_{H_2O}$  (cm<sup>3</sup>) zu bestimmen, wurde unter Annahme einer Langmuir-Isotherme eine nichtlineare Kurvenanpassung der Gleichung 4.2 an die  $[O_3]_L$ - $[O_3]$ -Wertepaare durchgeführt. Die Konzentration des Wasserdampfs  $[H_2O]$  wurde für 25 % RH auf  $1.7 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> und für 40 % RH auf  $2.8 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> berechnet. Der Wert der Langmuir-Gleichgewichtskonstante  $K_{O_3}$  beträgt dabei  $2.8 \times 10^{-13}$  cm<sup>3</sup> (Schauer, 2000; Letzel, 2000; Pöschl *et al.*, 2001). Die Ergebnisse dieser Kurvenanpassung (Marquardt-Algorithmus; Origin 6.0) sind in Tabelle 4-32 zusammengefasst ( $R^2 > 0.97$ ,  $n = 9$  und  $n = 7$ ). Als Fitparameter P1 und P2 wurden dabei die Ausdrücke  $[SS]_S \times K_{O_3}$  und  $K_{H_2O} \times [H_2O]$  gewählt.

Tabelle 4-32: Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenanpassung (Marquardt-Algorithmus; Origin 6.0) für den Ozon-Gasphasenverlust bei den Reaktionssystemen  $O_3$ ,  $O_3$  / 25 %  $H_2O$  und  $O_3$  / 40 %  $H_2O$  (Wert  $\pm$  STABW).

Reaktionssystem (RH)	[SS] <sub>s</sub> ( $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ )	$K_{H_2O}$ ( $10^{-17} \text{ cm}^3$ )
$O_3$ (< 1 % RH)	$5.8 \pm 0.4$ ( $5.7 \pm 0.1$ ; Pöschl <i>et al.</i> , 2001)	-
$O_3$ / 25 % $H_2O$	$4.6 \pm 0.3$ (Pöschl <i>et al.</i> , 2001)	$0.1 \pm 0.1$ (Pöschl <i>et al.</i> , 2001)
$O_3$ / 40 % $H_2O$	$7.3 \pm 0.6$	$0.9 \pm 0.4$

Der deutliche Anstieg der Oberflächenkonzentration der Adsorptionsplätze  $[SS]_s$  und der Adsorptions-Gleichgewichtskonstanten von Wasser  $K_{H_2O}$  zeigt, daß neben der Adsorption eventuell auch eine mögliche Absorption von Ozon-Molekülen weiterhin berücksichtigt werden muß. Zur exakten Beschreibung dieses Verhaltens sind weitere Experimente auch bei höheren Luftfeuchten erforderlich.

Im Reaktionssystem  $O_3$  /  $NO_2$  liegen zwei potentielle Reaktionspartner nebeneinander vor. Hier lautet die Formel für die Langmuir-Isotherme analog zu Gleichung 4.2 folgendermaßen:

$$[O_3]_L = \frac{[SS]_s K_{O_3} [O_3]}{1 + K_{O_3} [O_3] + K_{NO_2} [NO_2]} \quad (4.3)$$

Der Ozon-Gasphasenverlust ist für das Reaktionssystem  $O_3$  und  $O_3$  /  $NO_2$  für drei verschiedene  $NO_2$ -VMV in Abbildung 4-48 dargestellt.

Schließlich wurde wiederum eine nichtlineare Kurvenanpassung der Gleichung (4.3) an die  $[O_3]_L$ - $[O_3]$ -Wertepaare durchgeführt. Die Werte für die  $NO_2$ -Konzentration lagen hierbei für 100 ppbv bei  $2.48 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , für 500 ppbv bei  $1.24 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  und für 1 ppmv bei  $2.48 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Die Ergebnisse dieser Kurvenanpassung sind in Tabelle 4-33 aufgelistet ( $R^2 > 0.95$ ,  $n = 5$ ). Als Fitparameter P1 und P2 wurden die Ausdrücke  $[SS]_s \times K_{O_3}$  und  $K_{NO_2} [NO_2]$  festgesetzt.

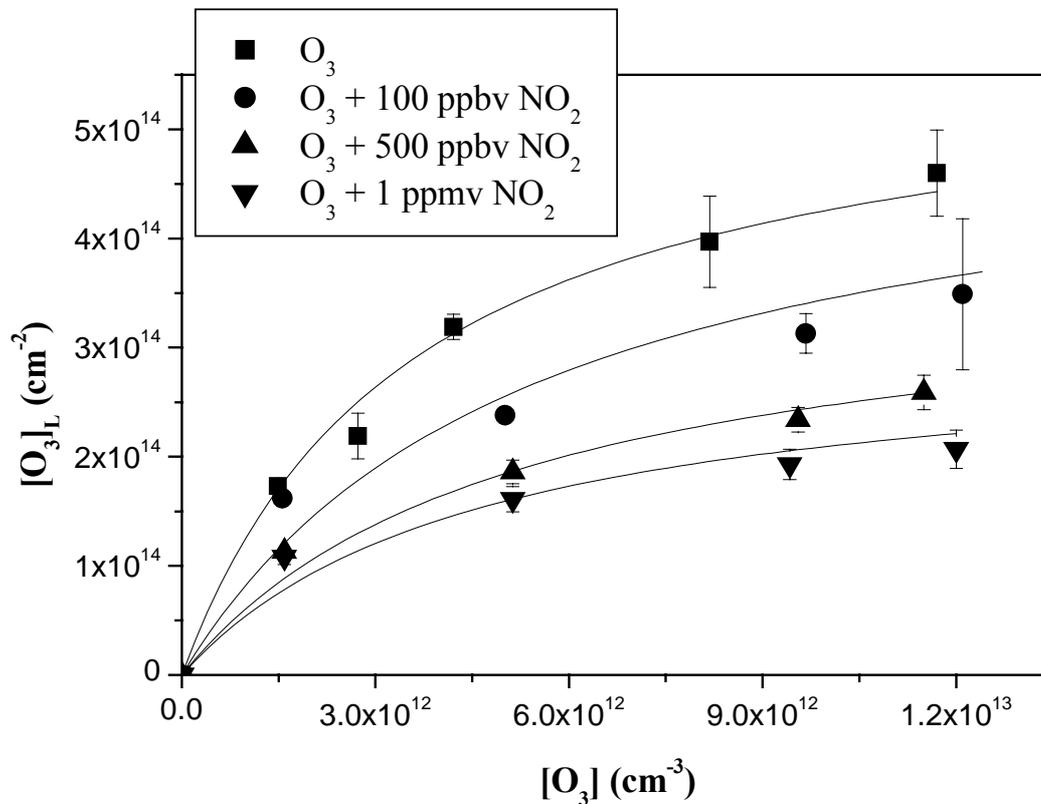


Abbildung 4-48: Partikelbezogener Ozon-Gasphasenverlust  $[O_3]_L$  (Moleküle pro Flächeneinheit) aufgetragen gegen die Ozon-Gasphasenkonzentration im Reaktionssystem  $O_3$  und  $O_3/NO_2$  bei 100 ppbv, 500 ppbv und 1 ppmv  $NO_2$  ( $MW \pm STABW$ ,  $n = 3$ ).

Tabelle 4-33: Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenanpassung (Marquardt-Algorithmus; Origin 6.0) für den Ozon-Gasphasenverlust bei den Reaktionssystemen  $O_3$  und  $O_3/NO_2$  bei 100 ppbv, 500 ppbv und 1 ppmv  $NO_2$  (Wert  $\pm$  Standardfehler).

Reaktionssystem ( $NO_2$ -VMV)	[SS] <sub>s</sub> ( $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ )	$K_{NO_2}$ ( $\text{cm}^3$ )
$O_3$ (0 ppbv)	$5.8 \pm 0.1$ ( $5.7 \pm 0.1$ ; Pöschl <i>et al.</i> , 2001)	-
$O_3/NO_2$ (100 ppbv)	$5.3 \pm 0.6$	$2.0 \pm 0.5 \times 10^{-13}$
$O_3/NO_2$ (500 ppbv)	$3.7 \pm 0.1$	$3.5 \pm 0.9 \times 10^{-14}$
$O_3/NO_2$ (1 ppmv)	$3.1 \pm 0.2$	$1.2 \pm 0.4 \times 10^{-14}$

Es handelt sich hierbei wie bei den Versuchen mit Wasserdampf um kompetitive Adsorption von  $O_3$  und  $NO_2$ . Die relativ stark nach unten abweichenden Werte von  $[SS]_S$  und  $K_{NO_2}$  bei 500 ppbv und 1 ppmv  $NO_2$  weisen darauf hin, daß bei einem steigenden  $NO_2$ -VMV der Einfluß der Reaktion zwischen  $O_3$  und  $NO_2$  und dem dadurch gebildeten  $NO_3$  und  $N_2O_5$  zunimmt, so daß für den hier beobachteten flachen Kurvenverlauf die Intermediat-Bildung mit einbezogen werden muß.

Besonders deutlich wird dies auch durch die Messungen im Reaktionssystem  $O_3 / NO_2 / 25 \% H_2O$  gezeigt. Hier wird zur Näherung ebenso wie in den vorangegangenen Reaktionssystemen die Gleichung wie folgt formuliert:

$$[O_3]_L = \frac{[SS]_S K_{O_3} [O_3]}{1 + K_{O_3} [O_3] + K_{NO_2} [NO_2] + K_{H_2O} [H_2O]} \quad (4.4)$$

Der Verlauf der Langmuir-Kurven für die Reaktionssysteme  $O_3$ ,  $O_3 / 25 \% H_2O$  und  $O_3 / NO_2 / 25 \% H_2O$  mit 1 ppmv  $NO_2$  ist in Abbildung 4-49 angedeutet. Die extrem flache Kurve für das Reaktionssystem  $O_3 / 1 ppmv NO_2 / 25 \% H_2O$  bestätigt die vorher gezogenen Schlüsse im Reaktionssystem  $O_3 / NO_2$  bei hohen  $NO_2$ -VMV in Abbildung 4-48. Bei der nichtlinearen Kurvenanpassung der Gleichung 4.4 an die  $[O_3]_L$ - $[O_3]$ -Wertepaare wurde festgestellt, daß es beim Reaktionssystem nicht mehr möglich ist mit den drei Fitparametern  $P1 = [SS]_S K_{O_3}$ ,  $P2 = K_{NO_2} [NO_2]$  und  $P3 = K_{H_2O} [H_2O]$ , eine Langmuir-Isotherme zu erhalten. Die Ergebnisse dieser Kurvenanpassung sind in Tabelle 4-34 angegeben ( $R^2 > 0.83$ ,  $n = 5$ ).

Das komplexe Reaktionssystem  $O_3 / NO_2 / 25 \% H_2O$  mit 1 ppmv  $NO_2$  weicht deutlich von einer reinen Langmuir-Adsorption ab. In Abbildung 4-49 ist eindeutig ein schwach gekrümmter Kurvenverlauf erkennbar, der fast schon einen linearen Verlauf annimmt. Ein Langmuir-Fit war nur möglich, als die Fitparameter  $P2$  und  $P3$  zu einem Parameter  $P2$  zusammengefasst wurden. Hier ergaben sich dann für  $[SS]_S$  und  $P2$  die Werte  $2.9 \pm 0.3 \times 10^{14}$  und  $0.62 \pm 0.15$ , die aber nach der vorgestellten Methode nicht interpretierbar sind.

In diesem Reaktionsgemisch können sich zahlreiche reaktive Intermediate wie  $NO_3$ ,  $N_2O_5$ ,  $HNO_2$  und  $HNO_3$  bilden, die alle zusammen ihren Beitrag zum BaP-Abbau auf dem Rußaerosolpartikel leisten. Aus diesem Grund wäre es hier wichtig, einen neuen Ansatz für die Beschreibung der Reaktionskinetik zu suchen, der auch diese Reaktionen mit einschließt (s. Diskussion in Abschnitt 4.3.3.2).

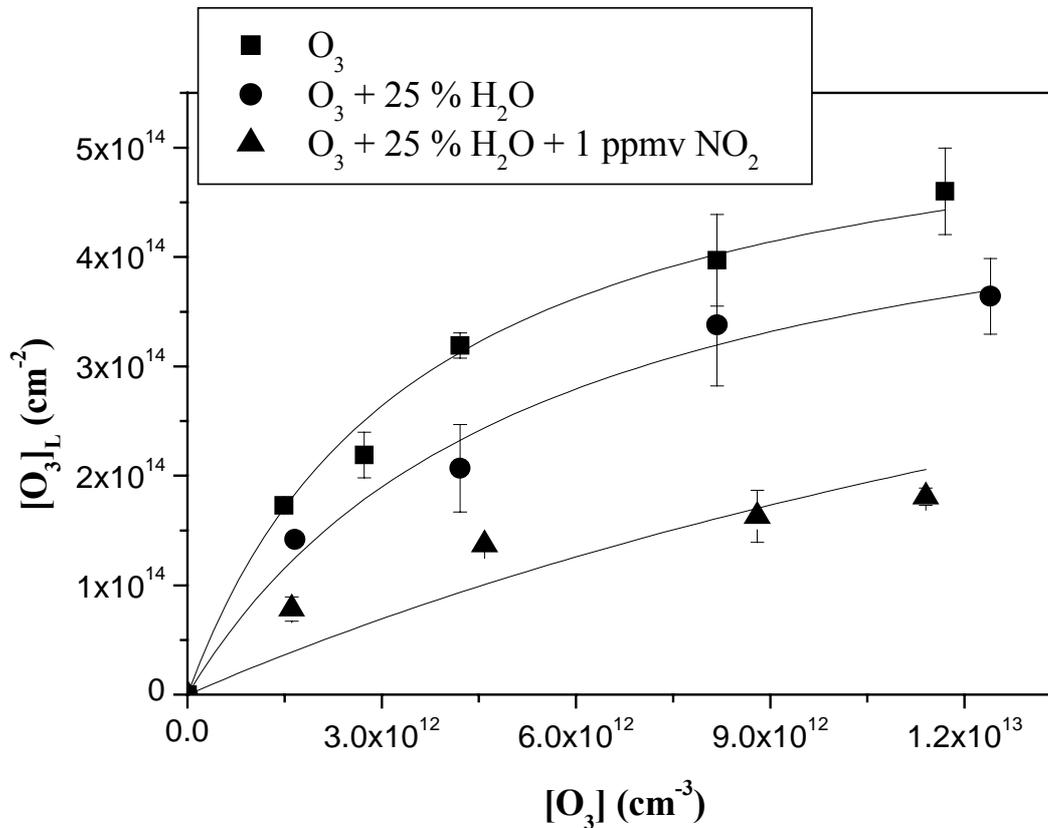


Abbildung 4-49: Partikelbezogener Ozon-Gasphasenverlust  $[O_3]_L$  (Moleküle pro Flächeneinheit) aufgetragen gegen die Ozon-Gasphasenkonzentration im Reaktionssystem  $O_3$ ,  $O_3 / 25\% H_2O$  und  $O_3 / NO_2 / 25\% H_2O$  (MW  $\pm$  STABW,  $n = 3$ ).

Tabelle 4-34: Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenanpassung (Marquardt-Algorithmus; Origin 6.0) für den Ozon-Gasphasenverlust bei den Reaktionssystemen  $O_3$  und  $O_3 / 25\% H_2O$  und  $O_3 / NO_2 / 25\% H_2O$  (Wert  $\pm$  Standardfehler).

Reaktionssystem	[SS] <sub>s</sub> ( $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ )	$K_{H_2O}$ ( $10^{-17} \text{ cm}^3$ )	$K_{NO_2}$ ( $10^{-14} \text{ cm}^3$ )
$O_3$	$5.8 \pm 0.2$ ( $5.7 \pm 0.1$ ; Pöschl <i>et al.</i> , 2001)	-	-
$O_3 / 25\% H_2O$	$5.3 \pm 0.4$	$0.3 \pm 0.1$	-
$O_3 / NO_2 / 25\% H_2O^*$	$6.9 \pm 0.7^*$	$3.6 \pm 4.3^*$	$1.6 \pm 2.1^*$

\*mit P1, P2 und P3 gefittet; ergibt keine Langmuir-Isotherme.

### 4.3.3 Abbau von BaP im Aerosolströmungsrohr

Zur Charakterisierung der Oberflächenreaktion von BaP auf Modellrußaerosolpartikeln mit Ozon, Stickstoffdioxid und Wasser wurden insgesamt 36 Kinetikmeßreihen bei verschiedenen Ozon-, Stickstoffdioxid- und Wasserdampfkonzentrationen durchgeführt. In diesen Meßreihen lag der BaP-Oberflächen-Belegungsgrad  $\theta_{\text{BaP},0}$  zu Reaktionsbeginn durchwegs bei ca. 0.2 Monolagen (BaP-Ölbadtemperatur von 80 °C; s. Abschnitt 3.1.1). Die Ozon- und NO<sub>2</sub>-VMV wurden zwischen 0 und 1 ppmv variiert, und die absolute Feuchte lag entweder unter 0.1 g kg<sup>-1</sup> oder wurde konstant bei 4 - 5 g kg<sup>-1</sup> oder 7 - 8 g kg<sup>-1</sup> gehalten (s. Abschnitt 4.1.1). In jeder Reihe wurden bei 5 verschiedenen Positionen des Stutzens Aerosolprobenahmen durchgeführt, wobei für jeden Meßpunkt drei Filterproben gezogen wurden. Probenahmedauer und -fluß betragen jeweils 5 min und 4.5 l min<sup>-1</sup> (Probenahmenvolumen 22.5 l). Zu Beginn und am Ende jeder einzelnen Filterprobenahme wurde die Partikelanzahlkonzentration an Meßstelle 1a gemessen und gemittelt. Am Anfang jeder Meßreihe wurde bei Position 0 cm ein „Anfangsnulldwert“ ohne Ozon bestimmt (Hg-Lampe ausgeschaltet). Danach wurde die Hg-Lampe eingeschaltet, das Ozonmischungsverhältnis auf einen konstanten Wert eingestellt (Abweichungen < 5 %) und Probenahmen bei verschiedenen Positionen durchgeführt. Die Reihenfolge lautete 0 cm, 50 cm, 100 cm, 75 cm und 25 cm. Abschließend wurde in jedem Fall noch ein „Endnulldwert“ (Position 0 cm, Hg-Lampe ausgeschaltet) bestimmt (Schauer, 2000; Letzel, 2000).

Sämtliche Aerosolfilterproben wurden auf BaP analysiert, wie in Abschnitt 3.5.2.2 beschrieben.

Durch Korrektur der BaP-Peakfläche auf 100 % Wiederfindung, Umrechnung in Konzentrationseinheiten anhand der Kalibrationsgeraden, Multiplikation mit dem Probenvolumen, Division durch die Gesamtzahl der am Filter abgeschiedenen Partikel und durch die mittlere Partikeloberfläche ( $S_p = 6.3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^2$ ) wurde die mittlere BaP-Oberflächenkonzentration  $[\text{BaP}]_{\text{S},0}$  der Aerosolpartikel berechnet. Für jeden Meßpunkt wurde  $[\text{BaP}]_{\text{S}}$  als MW der drei Filterproben berechnet, wobei die relative STABW allgemein zwischen 2 % und 15 % lag, meist bei 5 %.

Die Differenz der BaP-Oberflächenkonzentrationen von Anfangs- und Endnulldwert lag aufgrund von Temperaturänderungen im Reaktionssystem (Tagesgang der Raumtemperatur) allgemein zwischen 0 und 20 %, meist bei ca. 10 %. Um systematische Abweichungen zu korrigieren, wurde diese Differenz bei sämtlichen Meßreihen durch die Anzahl der Meß-

punkte  $n - 1$  dividiert. Das dadurch erhaltene Inkrement wurde unter Annahme eines linearen Trends kumulativ den  $[\text{BaP}]_s$ -Werten des zweiten bis letzten Meßpunkts zugeschlagen, so daß der Endnullwert dem Anfangsnulldwert angeglichen wurde (Schauer, 2000; Letzel, 2000). Für jede Meßreihe wurde der natürliche Logarithmus der solcherart korrigierten Zahlenwerte von  $[\text{BaP}]_s$  gegen die für das jeweilige Reaktionssystem korrigierte Reaktionszeit (s. Abschnitt 4.4.1.7) aufgetragen. Die Meßreihen OF1 (0 ppmv  $\text{O}_3$ , ~ 40 % RH) und ON14 (1.04 ppmv  $\text{O}_3$ , 523 ppbv  $\text{NO}_2$ ) sind beispielhaft in den Abbildungen 4-50 und 4-51 dargestellt, entsprechende Diagramme für die anderen Meßreihen der einzelnen Reaktionssysteme sind im Anhang in Abschnitt 6.5 zusammengefaßt (Abb. 6-1 bis 6-34).

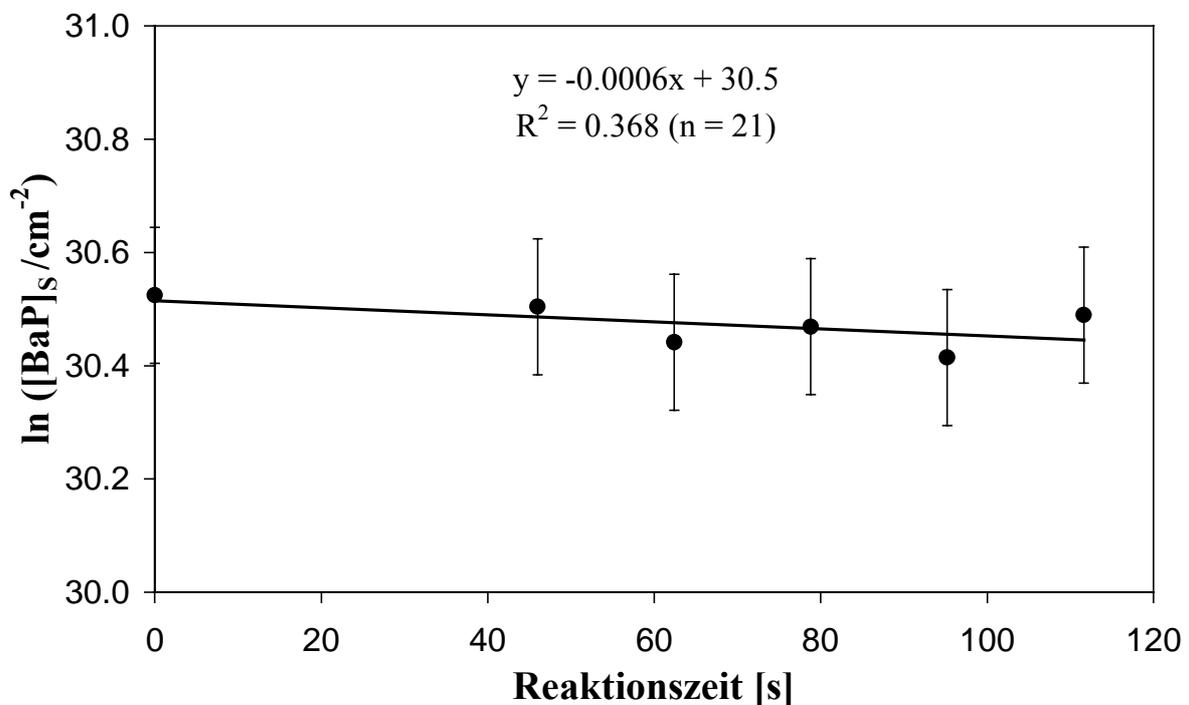


Abbildung 4-50: Meßreihe OF1 (0 ppmv  $\text{O}_3$ , ~ 40 % RH).

Da Ozon und Stickstoffdioxid selbst in der Meßreihe mit dem geringsten von Null verschiedenen Volumenmischungsverhältnis in hohem Überschuß gegenüber BaP vorliegen ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ :  $\sim 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , BaP:  $\sim 1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ), ändert sich deren Konzentrationen während des Reaktionsverlaufs praktisch nicht.

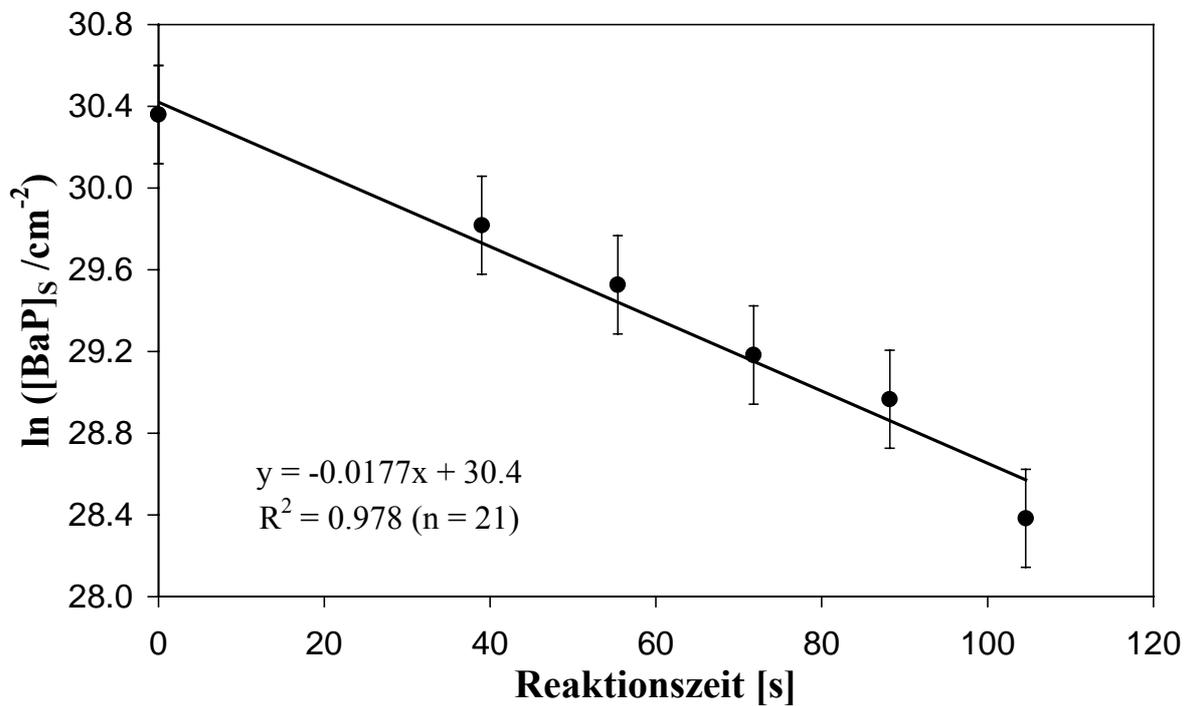


Abbildung 4-51: Meßreihe ON14 (1.04 ppmv O<sub>3</sub>, 523 ppbv NO<sub>2</sub>).

Hiermit sind die Bedingungen der Isolationsmethode erfüllt und die beiden Konzentrationen können als Konstante in den Ratenkoeffizienten mit einbezogen werden. So gilt für den Ratenkoeffizienten  $r_s$  der aus Adsorption und Oberflächenreaktion zusammengesetzten Reaktion (Atkins, 1990; Logan; 1997):

$$-d[\text{BaP}]_s/dt = r_s = k_{1,m} [\text{BaP}]_s \quad (4.5)$$

Durch Umstellung und Trennung der Variablen und nach Integration beider Seiten erhält man folgende Gleichung:

$$\ln [\text{BaP}]_s = -k_{1,m} t \quad (4.6)$$

Die logarithmische Auftragung von  $[\text{BaP}]_s$  gegen die Reaktionszeit  $t$  zeigt einen linearen Trend. Dadurch kann man feststellen, daß die Reaktion erster Ordnung bezüglich BaP ist. Der Absolutbetrag der Ausgleichsgeradensteigung entspricht einem Ratenkoeffizienten pseudo-

erster Ordnung,  $k_{1,m}$  ( $s^{-1}$ ). Die Ausgleichsgeraden in den Abbildungen 4-50 und 4-51 und 6-1 bis 6-34 und der Standardfehler der Geradensteigung wurden durch lineare Regression nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt (Excel 2000) (Squires, 1971). Dabei wurde auf eine Gewichtung der Meßpunkte verzichtet und angenommen, daß nur die y-Werte fehlerbehaftet sind. Das Quadrat des Pearson'schen Korrelationskoeffizienten,  $R^2$ , nahm bei sämtlichen Meßreihen mit höheren Ozon-VMV Werte nahe Eins an, wodurch das Vorliegen einer linearen Abhängigkeit zwischen  $\ln [BaP]_s$  und der Reaktionszeit bestätigt wurde. Hingegen gingen die Werte für  $R^2$  in den Meßreihen ohne Ozon gegen Null, was auf einen sehr geringen Einfluß von ozonunabhängigen BaP-Verlusten hinweist. Für die weitere Auswertung und Interpretation der Meßergebnisse wurde schließlich noch der Wandverlustkoeffizient  $k_{1,w}$ , der durch die jeweiligen Nullgeraden (0 ppmv  $O_3$ , 0 ppmv  $NO_2$ ) der Reaktionssysteme erhalten wurde, vom beobachteten Ratenkoeffizienten  $k_{1,m}$  abgezogen (Schauer, 2000; Letzel, 2000; Pöschl *et al.*, 2001):

$$k_1 = k_{1,m} - k_{1,w} \quad (4.7)$$

Die korrigierten Ratenkoeffizienten pseudo-erster Ordnung,  $k_1$  repräsentieren direkt den chemischen Abbau von BaP durch Ozon oder durch Ozon und Stickstoffdioxid. Sie werden in den folgenden Abschnitten 4.4.3.1 und 4.4.3.2 weiter diskutiert und sind in den Tabellen 4-35, 4-37, 4-38 und 4-40 aufgelistet.

Da der Reaktionsmechanismus der Reaktion von BaP mit Ozon aus einem sehr schnell eingestellten Adsorptionsgleichgewicht und einer langsam ablaufenden Oberflächenreaktion zwischen adsorbiertem Ozon und BaP als ratenlimitierenden Schritt besteht, ergibt sich der BaP-Abbau aus folgender Oberflächenreaktionsrate  $r_s$  ( $cm^{-2} s^{-1}$ ):

$$r_s = k_{2,s} [O_3] [BaP] \quad (4.8)$$

$k_{2,s}$  ist dabei der Oberflächenreaktions-Ratenkoeffizient zweiter Ordnung und  $[O_3]$  das Ozon-VMV. Der Ratenkoeffizient pseudo-erster Ordnung des erhaltenen BaP-Abbaus  $k_1$  im Reaktionssystem  $O_3 / 40\% H_2O$  kann analog zur früheren Studie (Schauer, 2000; Letzel, 2000; Pöschl *et al.*, 2001) interpretiert werden als

$$k_1 = \frac{k_{2,s} [SS]_s K_{O_3} [O_3]}{1 + K_{O_3} [O_3] + K_{H_2O} [H_2O]} \quad (4.9)$$

Für einen konstanten Wert der Oberflächenkonzentration der Adsorptionsplätze  $[SS]_s$  ergibt das Produkt  $k_{2,s} [SS]_s$  den maximalen BaP-Abbauratenkoeffizienten pseudo-erster Ordnung bei hohen Ozon-VMV ( $\theta_{O_3} \rightarrow 1$ ),  $k_{1,\infty}$  ( $s^{-1}$ ) (Pöschl *et al.*, 2001).

Im Reaktionssystem  $O_3 / NO_2$  ist der Ratenkoeffizient pseudo-erster Ordnung in Analogie zu vorher wie folgt definiert:

$$k_1 = \frac{k_{2,s} [SS]_s K_{O_3} [O_3]}{1 + K_{O_3} [O_3] + K_{NO_2} [NO_2]} \quad (4.10)$$

$[NO_2]$  ist hierbei die Stickstoffdioxidkonzentration und  $K_{NO_2}$  die Langmuir-Adsorptions-Gleichgewichtskonstante ( $cm^3$ ) für  $NO_2$ .

Unter Beteiligung von drei auf der Partikeloberfläche adsorbierten gasförmigen Substanzen (Reaktionssystem  $O_3 / NO_2 / 25 \% H_2O$ ) ergibt sich

$$k_1 = \frac{k_{2,s} [SS]_s K_{O_3} [O_3]}{1 + K_{O_3} [O_3] + K_{NO_2} [NO_2] + K_{H_2O} [H_2O]} \quad (4.11)$$

Dabei ist bisher außer acht gelassen, daß in den beiden Reaktionssystemen  $O_3 / NO_2$  und  $O_3 / NO_2 / 25 \% H_2O$  noch zusätzliche chemische Reaktionen ablaufen können, die zur Bildung zusätzlicher reaktiver Substanzen wie  $NO_3$ ,  $N_2O_5$ ,  $HNO_2$  und  $HNO_3$  auf der Oberfläche der Rußaerosolpartikel führen. Dadurch entsteht ein relativ komplexes Reaktionssystem, bei dessen genaueren Analyse in Zukunft noch einige Modifizierungen der bisher vorgestellten Gleichungen zur Beschreibung der Reaktionskinetik vorgenommen werden müssen (s. Abschnitt 4.3.2). Die dabei eingeschlossenen Reaktionen sind letztendlich in der Lage sowohl die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit und den Reaktionsmechanismus wie auch das zugehörige Adsorptionsverhalten von Ozon (Langmuir, BET, etc.) erheblich zu beeinflussen. Die weitere Auswertung erfolgt weiterhin unter der Annahme des bisher vorgestellten Reaktionsmechanismus einer schnellen reversiblen Adsorption (Langmuir) von  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $H_2O$  und einer nachfolgenden langsamen Oberflächenreaktion zwischen BaP und  $O_3$ ,  $NO_3$ , etc., der trotzdem die Verhältnisse im Strömungsrohr sehr gut beschreibt.

#### 4.3.3.1 Reaktionssystem mit Ozon und Wasserdampf (~ 40 % RH)

Die Reaktionsbedingungen und die gemessenen Ratenkoeffizienten pseudo-erster Ordnung,  $k_1$ , sind für die Meßreihen im Reaktionssystem  $O_3 / 40\% H_2O$  (OF) in Tabelle 4-35

zusammengefaßt (Meßreihen OF1 bis OF6). In Abbildung 4-52 sind die korrigierten Ratenkoeffizienten pseudo-erster Ordnung  $k_{1,c}$  des Reaktionssystems  $O_3 / 40 \% H_2O$  gegen das Ozon-VMV im Strömungsrohr aufgetragen. Zum Vergleich sind auch die Daten des Reaktionssystems  $O_3 / 25 \% H_2O$ , die aus einer früheren Arbeit stammen (Schauer, 2000; Letzel, 2000), dargestellt.

Tabelle 4-35: Reaktionsbedingungen und Ratenkoeffizienten  $k_{1,m}$  und  $k_1$  der Meßreihen im Reaktionssystem  $O_3 / 40\% H_2O$  (OF2-OF6).

Meßreihe	$O_3$ Mst. 2 [ppbv]	T Ölbad [°C]	T Abzug [°C]	Rest $O_3$ Mst. 6 [%]	Abs. Feuchte [g kg <sup>-1</sup> ]	Raten- koeffizient $k_{1,m}$ [s <sup>-1</sup> ]	Standard- fehler von $k_1$ [%]	Korr. Raten- koeffizient $k_1$ [s <sup>-1</sup> ]
OF1	0	80.2	23.8	0	6.9	0.0006	64.3	0
OF2	83	80.2	26.2	8	8.2	0.0036	6.1	0.0030
OF3	152	80.2	24.5	9	7.2	0.0056	15.9	0.0050
OF4	379	80.2	24.8	11	7.2	0.0071	5.7	0.0065
OF5	664	80.2	24.4	10	7.2	0.0082	5.6	0.0076
OF6	1019	80.1	24.4	12	7.1	0.0102	4.1	0.0096

Wird dabei wie in der früheren Studie die in der Atmosphärenchemie übliche Datenauswertung und Interpretation für eine Stoßreaktion vorgenommen (Schauer, 2000; Letzel, 2000; Pöschl *et al.*, 2001), so erhält man auch hier die scheinbaren Reaktionswahrscheinlichkeiten  $\gamma$ , die mit zunehmenden Ozon-VMV wie im Reaktionssystem  $O_3 / 25 \% H_2O$  von  $\sim 6 \times 10^{-6}$  auf  $\sim 2 \times 10^{-6}$  abnehmen. Die Reaktion des auf Ruß adsorbierten BaP mit Ozon läuft somit offensichtlich nicht als elementarer Stoßprozeß ab. Die Ergebnisse sprechen auch hier für einen Reaktionsmechanismus, der sich aus der reversiblen Adsorption von Ozonmolekülen an der Partikeloberfläche und einer nachfolgenden Oberflächenreaktion mit BaP zusammensetzt (Schauer, 2000; Letzel, 2000; Pöschl *et al.*, 2001; Pöschl, 2002).

Um den maximalen Ratenkoeffizienten  $k_{1,\infty}$  für den BaP-Abbau und die Adsorptions-Gleichgewichtskonstante  $K_{H_2O}$  zu bestimmen, wurde für die Daten aus dem feuchten Reaktionssystem je eine nichtlineare Kurvenanpassung der Gleichung (4.9) an die  $k_1$ -[ $O_3$ ]-Wertepaare in Abbildung 4-52 durchgeführt. Die Ergebnisse der Kurvenanpassung sind in Tabelle 4-36 zusammengefaßt ( $R^2 > 0.97$ ,  $n = 6$ ).

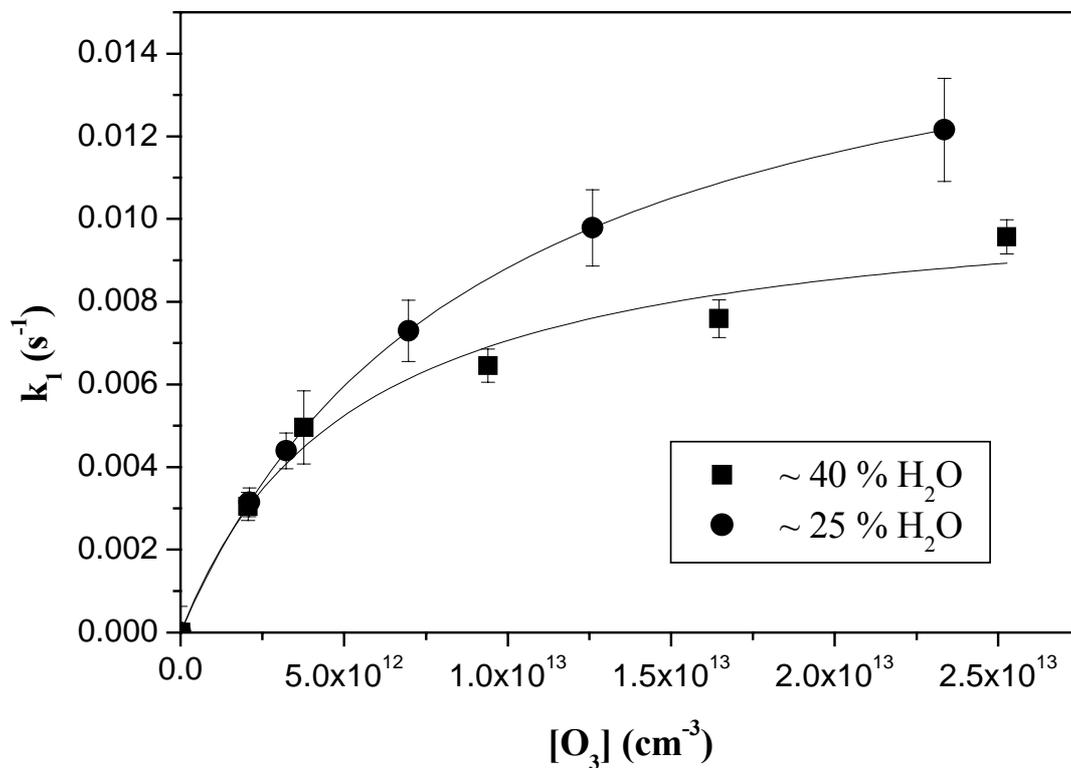


Abbildung 4-52: Auftragung von  $k_1$  der Reaktionssysteme  $O_3 / 40\% H_2O$  und  $O_3 / 25\% H_2O$  gegen das Ozon-VMV im Strömungsrohr.

Tabelle 4-36: Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenanpassung (Marquardt-Algorithmus; Origin 6.0) für den BaP-Abbau in den Reaktionssystemen  $O_3 / 25\% H_2O$  und  $O_3 / 40\% H_2O$  (Wert  $\pm$  Standardfehler).

Reaktionssystem	$k_{1,\infty}$ (s <sup>-1</sup> )	$K_{H_2O}$ (10 <sup>-17</sup> cm <sup>3</sup> )
$O_3 / 25\% H_2O$	$0.017 \pm 0.001$ ( $0.016 \pm 0.001$ ; Pöschl et al., 2001)	$0.9 \pm 0.1$ ( $2.1 \pm 0.4$ ; Pöschl et al., 2001)
$O_3 / 40\% H_2O$	$0.011 \pm 0.001$	$0.2 \pm 0.1$

---

Als Fitparameter P1 und P2 wurden die Ausdrücke  $k_{2,S} \times [SS]_S \times K_{O_3}$  und  $K_{H_2O} \times [H_2O]$  festgesetzt. Der langsamere Abbau von BaP (Abnahme von  $k_{1,\infty}$ ) bei Anstieg der Luftfeuchtigkeit (25 %  $\rightarrow$  40 %  $H_2O$ ) zeigt, daß die Adsorption von Ozon durch die kompetitive Adsorption von Wasser auf der Oberfläche der Partikel weiter stark verringert wird. In früheren Messungen konnte der gleiche, aber nicht so ausgeprägte Effekt zwischen trockenem Reaktionssystem  $O_3$  und feuchten Reaktionssystem  $O_3 / 25\% H_2O$  festgestellt werden (Schauer, 2000; Letzel, 2000; Pöschl *et al.*, 2001; Pöschl, 2002). Im Vergleich zum Reaktionssystem  $O_3$  liegen die Werte der einzelnen Ratenkoeffizienten in Abhängigkeit vom Ozon-VMV bei 40 % Luftfeuchtigkeit um 30 - 50 % niedriger.

Der Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf den Abbau von PAH durch Ozon wurde ebenfalls schon bei anderen Studien untersucht. Diese waren aber bisher auf die Begasung PAH-beschichteter Filter oder von gesammelten Aerosolpartikeln beschränkt und haben somit keinen direkten Bezug auf die heterogene Gasphasenreaktion in der Atmosphäre, die in dieser Arbeit erstmals unter simulierten Bedingungen ausgiebig untersucht wurde. Die Begasung erfolgte dabei mit 200 ppbv Ozon und 1 - 50 % RH. Für PYR, FLT, BaA und Benzo[*e*]pyren wurden in den Experimenten ein sehr viel niedrigerer Abbau bei einer Luftfeuchtigkeit von 50 % (0 - 6 % Umsatz) als bei 1 % (9 - 68 % Umsatz) erzielt. 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 BaP erhielten sie jedoch in beiden Fällen nur einen geringen Einfluß (50 bzw. 40 % Umsatz). Für atmosphärische Partikelproben wurde ein ähnlicher Umsatz (0 - 70 %) erhalten, aber kein eindeutiger Einfluß der Luftfeuchtigkeit. Dies wurde dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit zugeschrieben, der mehr durch Adsorption von Wasser auf den Filtern als direkt auf der Partikeloberfläche bewirkt wird (Pitts *et al.*, 1986). Dieser Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Reaktivität von PAH(5,6) konnte schon während den Untersuchungen der Probenahme-Artefakte bei Realmessungen in Abschnitt 4.2.1.3 bestätigt werden.

Im Gegensatz hierzu ergaben Experimente mit Holzrauchpartikeln in Freilandkammern aus Teflon, die dem Sonnenlicht ausgesetzt waren, eine Zunahme der Abbaurate von PAH bei Anstieg der Luftfeuchtigkeit (Kamens *et al.*, 1988; McDow *et al.*, 1995). Dieser entgegengesetzte Effekt kann zum einen durch die andere Oberflächenbeschaffenheit der Holzrauchpartikel und zum anderen vor allem durch die zusätzliche Photolyse bewirkt werden. Diese Partikel bestehen im allgemeinen an der Oberfläche aus flüssigen und organischen Stoffen (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000; Kamens *et al.*, 1988), in denen Wasser wie auch Ozon gelöst

bzw. absorbiert werden können, und damit einer direkten Adsorption an der Partikeloberfläche entzogen werden. BaP-Moleküle, die sich in oder unter einer solchen Schicht befinden, können nicht direkt mit dem Ozon reagieren wie freie Oberflächenmoleküle, was zu einer Erhöhung ihrer Halbwertszeit auf dem Aerosolpartikeln führt (Pöschl, 2002). Der Einfluß von flüssigen organischen oder wässrigen Filmen und dessen Zusammensetzung auf den Abbau von partikelgebundenen PAH oder anderen Substanzen durch reaktive Spurengase in der Atmosphäre muß in Zukunft noch viel stärker berücksichtigt werden. Die Auswirkungen von organischen und wässrigen Filmen auf die Atmosphärenchemie von Partikeln wurde mittlerweile schon in einigen Studien untersucht (Cheung *et al.*, 2000; Facchini *et al.*, 2000; Moise & Rudich, 2000; Seidl, 2000; Yoshitake, 2000).

Natürlich können sich die Halbwertszeiten von BaP durch zusätzliche Reaktionen, wie Photolyse oder Reaktion mit anderen Oxidantien wie OH, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etc. auch verkürzen. Im folgenden werden im Hinblick auf diesen Aspekt die Ergebnisse der Kinetikexperimente mit O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O diskutiert.

#### 4.3.3.2 Reaktionssystem mit Ozon, Stickstoffdioxid und Wasserdampf (~ 25 % RH)

Die Reaktionsbedingungen und Ratenkoeffizienten  $k_1$  des BaP-Abbaus im Reaktionssystem NO<sub>2</sub> (N) sind in Tabelle 4-37 zusammengefaßt (Meßreihen N1 bis N3). Die Meßreihe N3 (582 ppmv NO<sub>2</sub>, ~ 25 % RH) ist beispielhaft in Abbildungen 4-53 zu sehen.

Tabelle 4-37: Reaktionsbedingungen und Ratenkoeffizienten  $k_{1,m}$  und  $k_1$  der Meßreihen im Reaktionssystem NO<sub>2</sub> (N1-N3).

Meßreihe	NO <sub>2</sub> Mst. 2 [ppbv]	T Ölbad [°C]	T Abzug [°C]	Rest NO <sub>2</sub> Mst. 6 [%]	Abs. Feuchte [g kg <sup>-1</sup> ]	Raten- koeffizient $k_{1,m}$ [s <sup>-1</sup> ]	Standard- fehler von $k_1$ [%]	Korr. Raten- koeffizient $k_1$ [s <sup>-1</sup> ]
N1	563	80.2	26.1	61	< 0.1	-0.0007	118	0
N2	1002	80.2	25.0	123	< 0.1	0.0003	214	0
N3	582	80.2	25.7	69	4.7	0.0001	36.0	0

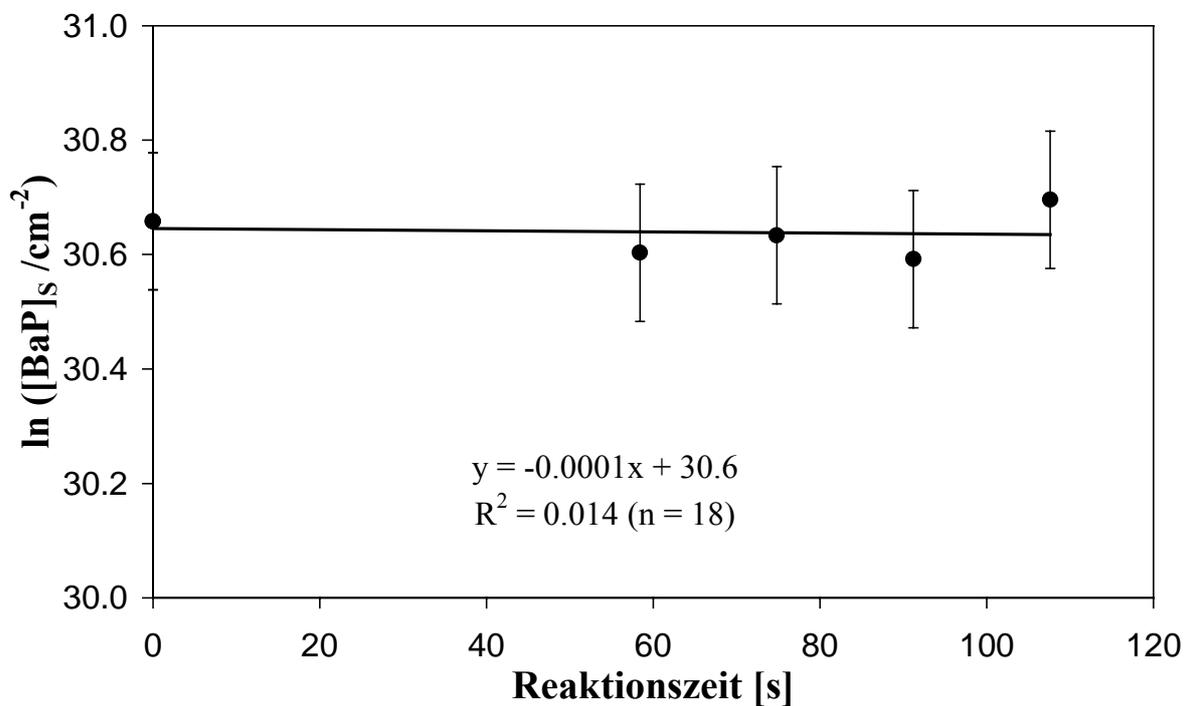


Abbildung 4-53: Meßreihe N3 (582 ppmv NO<sub>2</sub>, ~25 % RH).

Wie man eindeutig an den Ratenkoeffizienten erkennen kann, findet im Strömungsrohr kein signifikanter BaP-Abau durch NO<sub>2</sub> statt. Die Reaktion ist für das Zeitfenster von max. 108 s und einer VMV von 1 ppmv NO<sub>2</sub> zu langsam. Selbst eine Luftfeuchtigkeit von ~ 25 % RH (4.7 g kg<sup>-1</sup> abs. F.) führt trotz der dabei möglichen zusätzlichen Bildung von HNO<sub>3</sub> zu keiner sichtbaren Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Reaktionsbedingungen und Ratenkoeffizienten  $k_1$  des BaP-Abbaus im Reaktionssystem O<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub> (ON) sind in Tabelle 4-38 aufgelistet (Meßreihen ON1 bis ON19). Ein Vergleich der Ratenkoeffizienten  $k_1$  bei einem bestimmten Ozon-VMV und ansteigendem NO<sub>2</sub>-VMV zeigt trotz der zuvor in den Adsorptionsexperimenten (s. Abschnitt 4.3.2) festgestellten kompetitiven Adsorption von O<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> einen langsamen und stetigen linearen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit des BaP-Abbaus (s. Abbildung 4-54). Die gestrichelten Linien deuten dabei den möglichen abnehmenden Verlauf der Ratenkoeffizienten an, der sich nach Modellrechnungen (Ammann *et al.*, 2003) wie bei Wasser unter Einfluß der kompetitiven Adsorption ergeben würde.

*Tabelle 4-38: Reaktionsbedingungen und Ratenkoeffizient  $k_{1,m}$  und  $k_{1,c}$  der Meßreihen im Reaktionssystem  $O_3/NO_2$  (ON1-ON19).*

Meß- reihe	$O_3$ Mst. 2 [ppbv]	$NO_2$ Mst. 2 [ppbv]	T Ölbad [°C]	T Abzug [°C]	Rest $O_3$ Mst. 6 [%]	Rest $NO_2$ Mst. 6 [%]	Abs. Feuchte [g kg <sup>-1</sup> ]	Raten- koeff. $k_{1,m}$ [s <sup>-1</sup> ]	Stand. fehler von $k_1$ [%]	Korr. Raten- koeff. $k_1$ [s <sup>-1</sup> ]
ON1	0	0	80.2	24.7	0	0	< 0.1	0.0006	95.1	0
ON2	161	98	80.2	25.2	3	10	< 0.1	0.0085	6.4	0.0079
ON3	160	267	80.2	23.4	3	11	< 0.1	0.0096	12.2	0.0090
ON4	172	497	80.2	24.0	2	10	< 0.1	0.0103	22.3	0.0097
ON5	167	743	80.2	23.1	5	12	< 0.1	0.0109	12.4	0.0103
ON6	160	1080	80.2	23.6	6	14	< 0.1	0.0119	10.9	0.0113
ON7	314	112	80.2	25.3	5	10	< 0.1	0.0084	10.4	0.0078
ON8	321	250	80.2	25.0	3	12	< 0.1	0.0100	10.1	0.0094
ON9	310	524	80.2	23.7	4	12	< 0.1	0.0113	5.1	0.0107
ON10	305	747	80.2	24.9	6	14	< 0.1	0.0124	16.1	0.0118
ON11	306	1003	80.2	25.7	6	16	< 0.1	0.0133	9.0	0.0127
ON12	1064	111	80.2	26.5	5	12	< 0.1	0.0128	9.2	0.0122
ON13	1030	266	80.2	24.3	4	15	< 0.1	0.0173	8.1	0.0167
ON14	1044	523	80.2	25.3	6	15	< 0.1	0.0177	6.7	0.0170
ON15	1044	758	80.2	25.7	6	17	< 0.1	0.0176	8.3	0.0171
ON16	1069	1040	80.2	24.6	7	16	< 0.1	0.0214	6.3	0.0208
ON17	58	256	80.2	25.2	2	9	< 0.1	0.0044	9.2	0.0038
ON18	469	272	80.2	25.8	6	11	< 0.1	0.0125	4.6	0.0119
ON19	615	648	80.1	21.9	5	14	< 0.1	0.0193	15.2	0.0187

Die Zunahme des BaP-Abbaus ist vermutlich auf die Bildung der reaktiven Intermediate  $NO_3$  und  $N_2O_5$  zurückzuführen, die sich bei einer Dunkelreaktion mit  $O_3$  in der Gasphase und vor allem auf der Partikeloberfläche bilden (Atkinson, 2000; Jacob, 2000; Jenkin & Clemitshaw, 2000; Finlayson-Pitts & Pitts, 2000). Bei Licht kann diese Reaktion nicht ablaufen, da das  $NO_3$ -Radikal sehr leicht photolytisch gespalten wird.

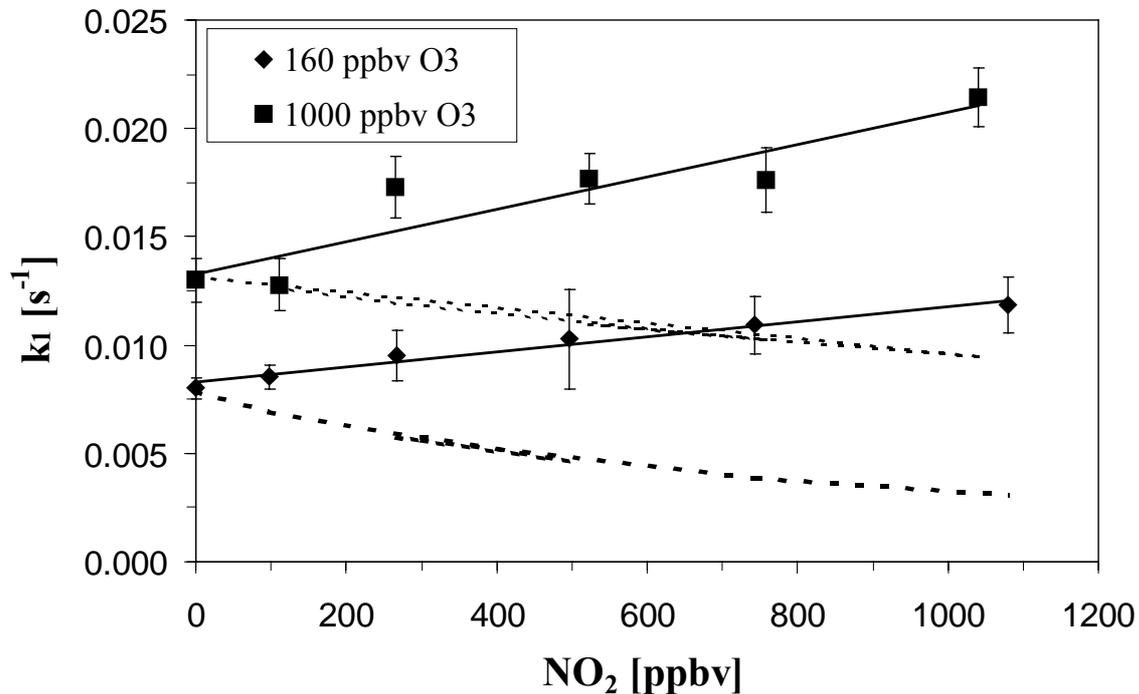


Abbildung 4-54: Ratenkoeffizienten pseudo-erster Ordnung  $k_1$  für den BaP-Abbau bei 160 und 1000 ppbv Ozon, durchgezogene Linie: Meßdaten, gestrichelte Linie: Modellrechnung mit kompetitiver Adsorption (Amman et al., 2003).

Betrachtet man die Ratenkoeffizienten  $k_1$  in Abhängigkeit vom Ozon (s. Abbildung 4-55), ergibt sich ein etwas anderes Bild. Die nichtlineare Kurvenanpassung der Gleichung (4.10) an die  $k_1$ -[O<sub>3</sub>]-Wertepaare ergibt das in Tabelle 4-39 angegebene Ergebnis ( $R^2 > 0.95$ ,  $n = 5$ ). Als Fitparameter P1 und P2 wurden die Ausdrücke  $k_{2,S} \times [\text{SS}]_S \times K_{\text{O}_3}$  und  $K_{\text{NO}_2} \times [\text{NO}_2]$  ausgewählt.

Dabei ist eine deutliche Steigerung des maximalen Ratenkoeffizienten  $k_{1,\infty}$  für den BaP-Abbau von 100 ppbv auf 250 ppbv  $\text{NO}_2$  zu erkennen. Danach kann man keinen signifikanten Unterschied mehr bis 1 ppmv  $\text{NO}_2$  feststellen. Nur der Wert für  $K_{\text{NO}_2}$  sinkt nach einem starken Anstieg von 100 ppbv auf 250 ppbv  $\text{NO}_2$  um eine ganze Größenordnung. Der Kurvenverlauf weist auch dementsprechend nach einem steilen Anstieg am Anfang (0-200 ppbv  $\text{O}_3$ ) einen weiteren flachen Anstieg bei höheren Ozon-VMV auf. Dieses Verhalten deutet schon auf den angesprochenen zusätzlichen Einfluß der gebildeten reaktiven Intermediate  $\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  hin, die nachweislich den Reaktionsmechanismus des BaP-Abbaus auf der Partikeloberfläche beeinflussen können.

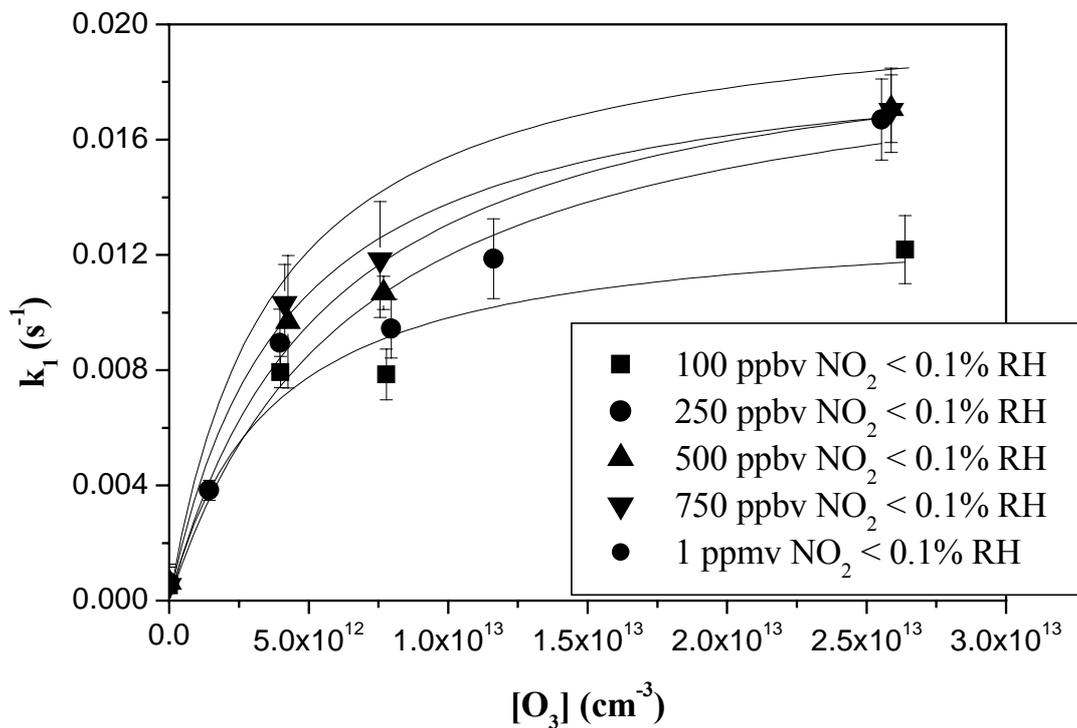


Abbildung 4-55: Auftragung von  $k_1$  des Reaktionssystems  $O_3 / NO_2$  gegen das Ozon-VMV im Strömungsrohr.

Tabelle 4-39: Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenanpassung (Marquardt-Algorithmus; Origin 6.0) für den BaP-Abbau im Reaktionssystem  $O_3 / NO_2$  (Wert  $\pm$  Standardfehler).

Reaktionssystem ( $NO_2$ -VMV)	$k_{1,\infty}$ ( $s^{-1}$ )	$K_{NO_2}$ ( $cm^3$ )
$O_3$ (0 ppbv)	$0.015 \pm 0.001$ (Pöschl <i>et al.</i> , 2001)	-
$O_3 / NO_2$ (100 ppbv)	$0.013 \pm 0.002$	$3.1 \pm 0.6 \times 10^{-13}$
$O_3 / NO_2$ (250 ppbv)	$0.020 \pm 0.002$	$1.4 \pm 0.1 \times 10^{-13}$
$O_3 / NO_2$ (500 ppbv)	$0.020 \pm 0.002$	$4.8 \pm 0.7 \times 10^{-14}$
$O_3 / NO_2$ (750 ppbv)	$0.019 \pm 0.001$	$8.6 \pm 0.9 \times 10^{-15}$
$O_3 / NO_2$ (1 ppmv)	$0.021 \pm 0.001$	$1.1 \pm 0.4 \times 10^{-15}$

Nun kann man wie schon beim Reaktionssystem  $O_3$  einen Schritt weiter gehen und das feuchte Reaktionssystem mit  $O_3$  und  $NO_2$  betrachten. Die Reaktionsbedingungen und Ratenkoeffizienten  $k_1$  des BaP-Abbaus im Reaktionssystem  $O_3 / NO_2 / 25\% H_2O$  (ONF) sind in Tabelle 4-40 zusammengefaßt (Meßreihen ONF1 bis ONF9).

Tabelle 4-40: Reaktionsbedingungen und Ratenkoeffizient  $k_{1,m}$  und  $k_1$  der Meßreihen im Reaktionssystem  $O_3 / NO_2 / 25\% H_2O$  (ONF1-ONF9).

Meßreihe	$O_3$ Mst. 2 [ppbv]	$NO_2$ Mst. 2 [ppbv]	T Ölbad [°C]	T Abzug [°C]	Rest $O_3$ Mst. 6 [%]	Rest $NO_2$ Mst. 6 [%]	Abs. Feuchte [g kg <sup>-1</sup> ]	Raten- koeff. $k_{1,m}$ [s <sup>-1</sup> ]	Stand. fehler von $k_1$ [%]	Korr. Raten- koeff. $k_1$ [s <sup>-1</sup> ]
ONF1	0	0	80.2	24.4	0	0	4.2	0.0002	80.7	0
ONF2	176	111	80.1	23.8	7	13	4.2	0.0045	4.2	0.0043
ONF3	175	249	80.1	24.8	7	12	4.2	0.0053	11.6	0.0051
ONF4	168	516	80.2	25.0	9	10	4.4	0.0057	9.9	0.0055
ONF5	171	734	80.2	25.5	10	15	4.6	0.0061	7.8	0.0059
ONF6	170	983	80.2	23.5	11	18	4.1	0.0070	5.6	0.0068
ONF7	72	254	80.2	26.0	6	12	4.6	0.0041	8.2	0.0039
ONF8	332	238	80.2	24.0	8	14	4.2	0.0099	3.1	0.0097
ONF9	534	236	80.2	24.9	10	15	4.4	0.0118	5.5	0.0116

Der Vergleich der beiden Reaktionssysteme in Abbildung 4-56 zeigt einen eindeutigen Unterschied bei den jeweiligen Ratenkoeffizienten. Dabei weisen beide Geraden den gleichen Anstieg mit zunehmenden  $NO_2$ -VMV auf. Die Reaktion im Reaktionssystem  $O_3 / NO_2 / 25\% H_2O$  ist durch die kompetitive Adsorption von  $O_3$ ,  $NO_2$  und  $H_2O$  bestimmt, was im Vergleich zum trockenen System zu einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit führt.

In Abbildung 4-57 läßt sich bei der Auftragung der Ratenkoeffizienten  $k_1$  gegen das Ozon-VMV ein eindeutiger Trend beim Übergang vom Reaktionssystem  $O_3$  bis zum Reaktionssystem  $O_3 / NO_2 / 25\% H_2O$  erkennen. Wenn im Strömungsrohr nur Ozon als Reaktionspartner zur Verfügung steht, so ergibt der bisher bekannte Verlauf einer Langmuir-Adsorptionsisotherme. Wenn  $NO_2$  und Wasser hinzugefügt werden, so erhält man schließlich einen annähernd linearen Kurvenverlauf (s. Dreieck-Symbole in Abbildung 4-57). Dieser Verlauf konnte schon bei den Experimenten zum Ozon-Gasphasenverlust beobachtet werden.

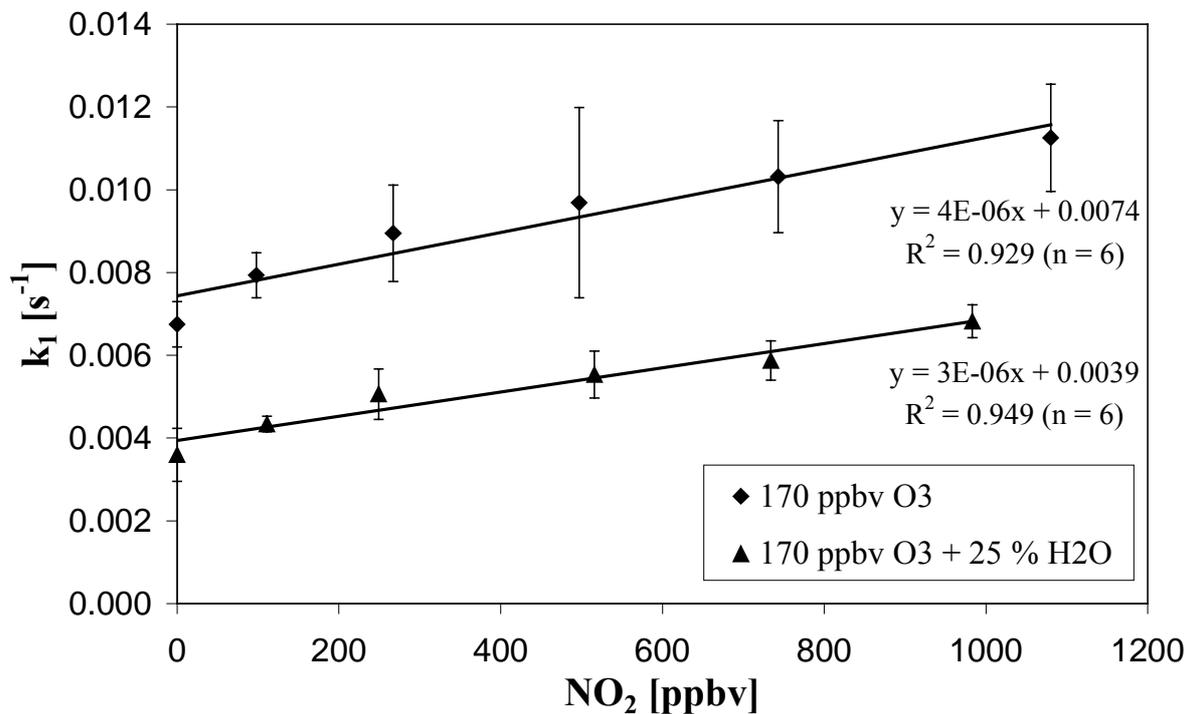


Abbildung 4-56: Auftragung von  $k_1$  bei 170 ppbv  $\text{O}_3$  im trockenen ( $< 1\%$  RH) und feuchten Reaktionssystem ( $\sim 25\%$  RH) gegen das  $\text{NO}_2$ -VMV im Aerosolströmungsrohr.

Dort führte eine nichtlineare Kurvenanpassung auch zu einer fast linearen Regressionskurve (s. Abschnitt 4.3.2). Die Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenanpassung zum BaP-Abau in den Reaktionssystemen  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3 / \text{NO}_2$  und  $\text{O}_3 / \text{NO}_2 / 25\% \text{H}_2\text{O}$  (250 ppbv  $\text{NO}_2$ ) nach Gleichung (4.10) und (4.11) sind in Tabelle 4-41 angegeben ( $R^2 > 0.96$ ,  $n = 8$  und  $n = 6$ ). Die Ausdrücke für die Fitparameter lauteten  $P1 = [\text{SS}]_S \times K_{\text{O}_3}$ ,  $P2 = K_{\text{NO}_2} \times [\text{NO}_2]$  und  $P3 = K_{\text{H}_2\text{O}} \times [\text{H}_2\text{O}]$ .

Der Reaktionsmechanismus schließt neben der schnellen reversiblen Adsorption von  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  aus der Gasphase auch eine schnelle Reaktion zwischen den Reaktionspartnern  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit ein. Die erzeugten Oxidantien  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HNO}_2$ , und  $\text{HNO}_3$  reagieren schließlich mit dem BaP auf der Oberfläche des Rußpartikels. Zur endgültigen Klärung und Bestätigung dieses Reaktionsmechanismus sind aber in der Zukunft noch weitere Untersuchungen (Messungen der Konzentrationsverläufe der reaktiven Intermediate, etc.) erforderlich.

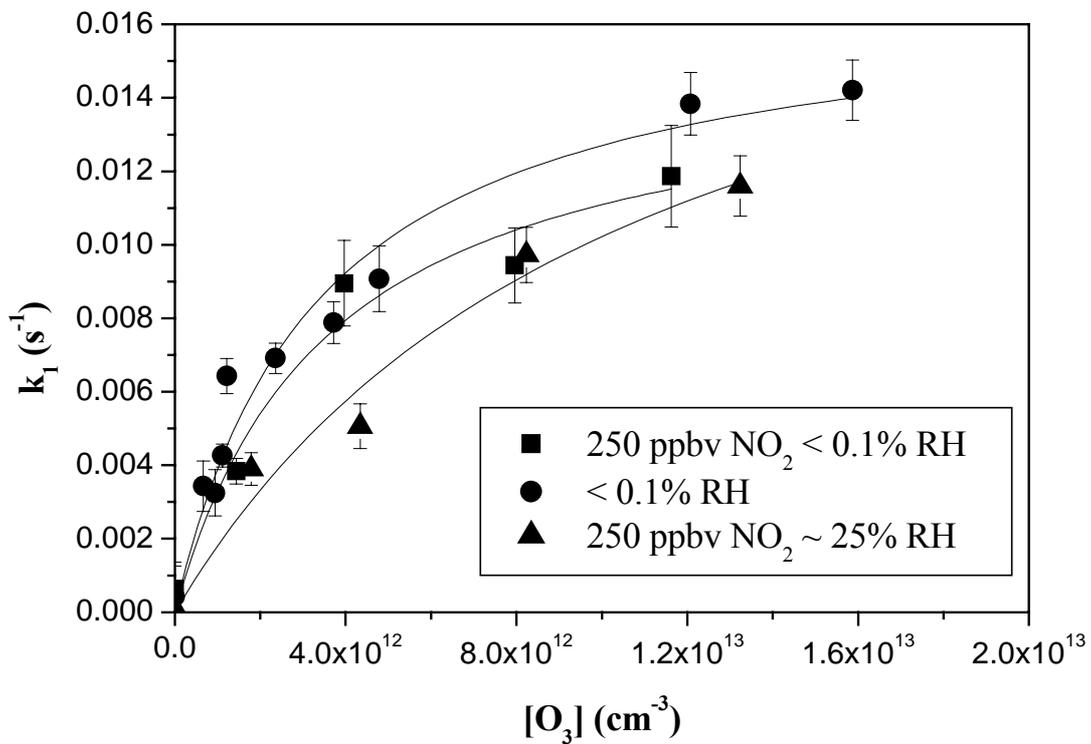


Abbildung 4-57: Auftragung von  $k_1$  der Reaktionssysteme  $O_3$ ,  $O_3 / NO_2$  und  $O_3 / NO_2 / 25\% H_2O$  (250 ppbv  $NO_2$ ) gegen das Ozon-VMV im Strömungsrohr.

Tabelle 4-41: Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenanpassung (Marquardt-Algorithmus; Origin 6.0) für den BaP-Abbau im Reaktionssystem  $O_3 / NO_2$  (Wert  $\pm$  Standardfehler).

Reaktionssystem	$k_{1,\infty}$ ( $s^{-1}$ )	$K_{NO_2}$ ( $10^{-13} cm^3$ )	$K_{H_2O}$ ( $10^{-17} cm^3$ )
$O_3$	$0.018 \pm 0.002$ ( $K_{O_3} = 3.0 \cdot 10^{-13} cm^3$ )	-	-
$O_3 / NO_2$ (250 ppbv)	$0.020 \pm 0.002$	$1.4 \pm 0.1$	-
$O_3 / NO_2$ (250 ppbv) / 25 % $H_2O$ *	$0.021 \pm 0.002^*$	$1.6 \pm 0.3^*$	$0.6 \pm 0.2^*$

\*mit P1, P2 und P3 gefittet; ergibt keine Langmuir-Isotherme.

#### 4.3.4 Bildung von Oxy- und Nitro-BaP im Aerosolströmungsrohr

Zur Untersuchung der Produktbildung im Strömungsrohr wurden 4 h lang Filterproben unter den Bedingungen der Reaktionssysteme  $O_3$ ,  $O_3 / 25\% H_2O$ ,  $NO_2$ ,  $O_3 / NO_2$  und  $O_3 / NO_2 / 25\% H_2O$  (s. Abschnitt 3.2.1) gezogen. Das VMV der Reaktionsgase lag immer bei 1 ppmv und der Probenahmestutzen im Strömungsrohr wurde auf 100 cm (maximale Reaktionszeit) eingestellt. Die Partikelanzahlkonzentration lag durchwegs bei  $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ . Die Proben wurden nach der Methode in Abschnitt 3.6.1.2 aufgearbeitet und jeweils die beiden Dichlormethan-Fractionen und die Methanol-Fraktion mit HPLC-APCI-TOF-MS vermessen.

In Abbildung 4-58 ist das Chromatogramm der zweiten DCM-Fraktion des Reaktionssystems  $O_3$  abgebildet, in Abbildung 4-59 das Chromatogramm der MeOH-Fraktion.

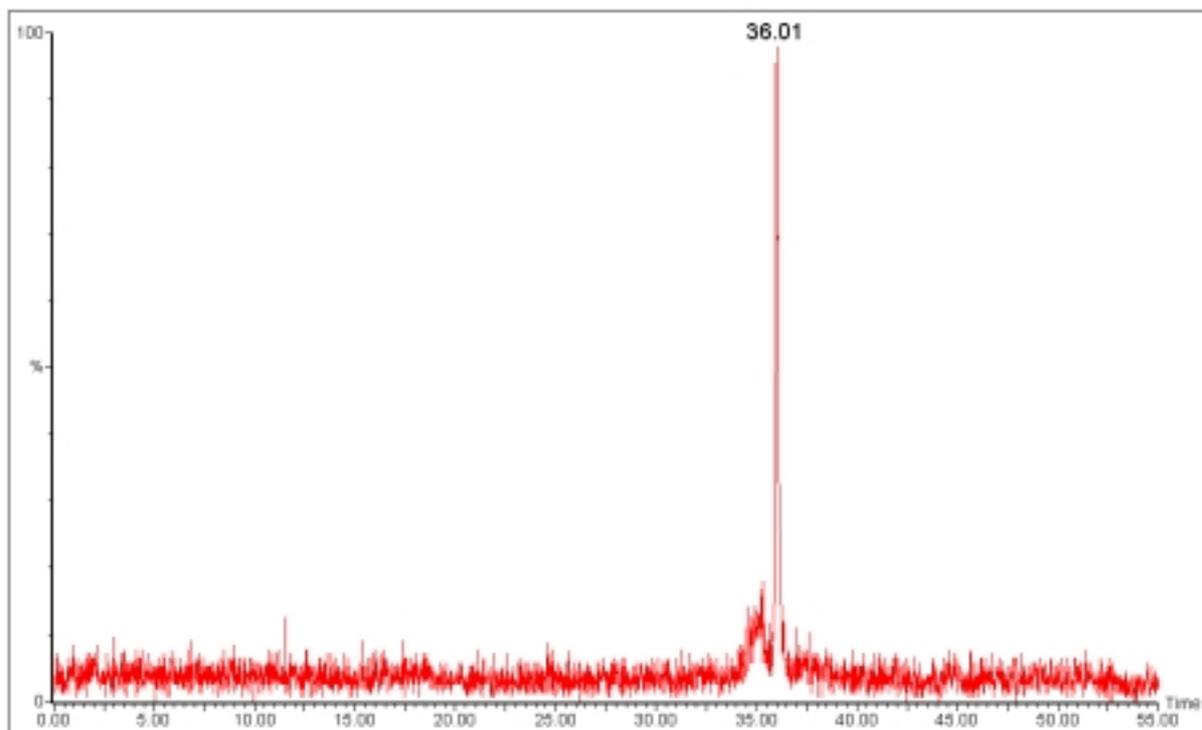


Abbildung 4-58: Zweite DCM-Fraktion des Reaktionssystems  $O_3$ .

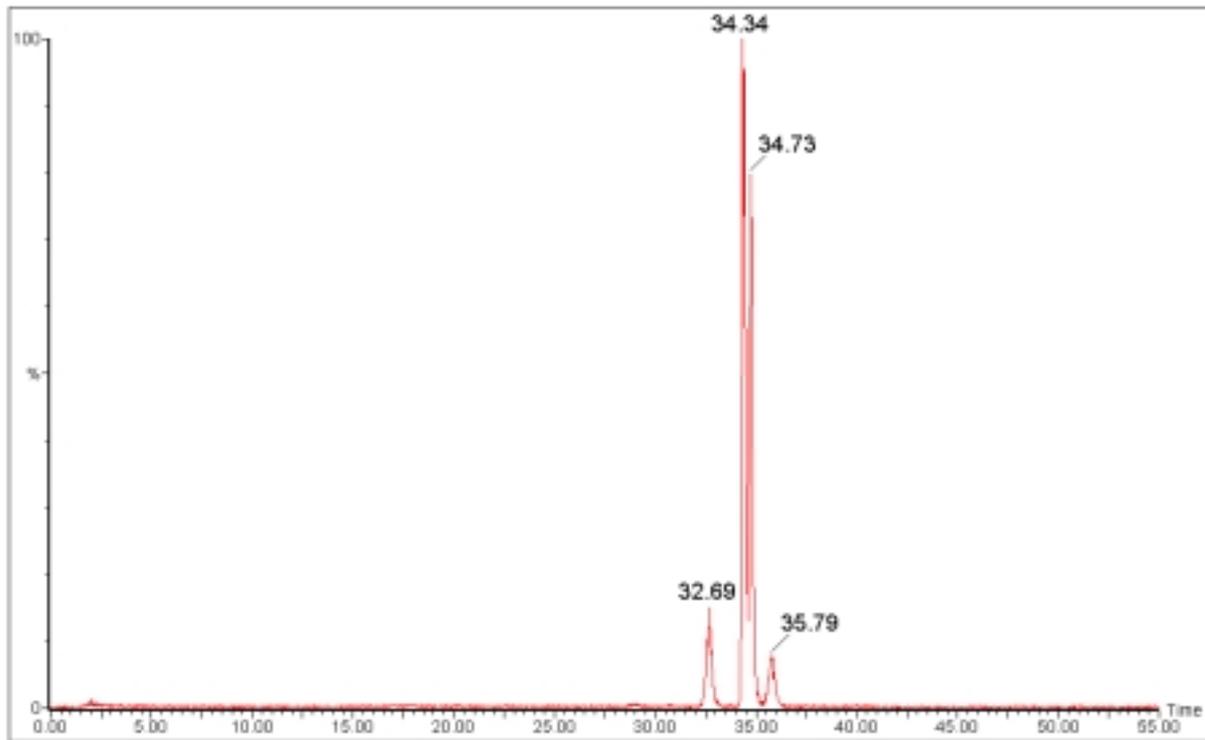


Abbildung 4-59: MeOH-Fraktion des Reaktionssystems  $O_3$ .

Bei der Substanz in der zweiten DCM-Fraktion bei 36.0 Minuten handelt es sich um das Benzo[*a*]pyren-6,12-dion, während in der Methanol-Fraktion bei 34.3 und 34.7 Minuten das Benzo[*a*]pyren-1,6- und Benzo[*a*]pyren-3,6-dion gefunden wurden. Der Peak bei 32.7 min entspricht einem Hydroxy-Benzo[*a*]pyren. Die Verbindung bei 35.8 min konnte leider nicht bestimmt werden. Identifiziert wurden die Dione über die Massenspektren und Retentionszeiten der jeweiligen Standardsubstanzen. Die drei Produkte wurden ebenso im Reaktionssystem  $O_3 / 25\% H_2O$  gefunden, wobei die relativen Mengen hier ungefähr um einen Faktor 2 niedriger lagen. Diese Befunde bestätigen Messungen aus einer früheren Diplomarbeit mit einem HPLC-UV-System (Letzel, 1998), bei denen auch die beiden BaP-dione der Methanol-Fraktion als Produkte der Abbaureaktion von monodispersen BaP-beschichteten Rußaerosol mit  $O_3$  im Strömungsrohr identifiziert wurden.

Bei der Reaktion des BaP mit  $NO_2$  auf den Rußaerosolpartikeln im Strömungsrohr konnte, wie aufgrund der in Abschnitt 4.3.3.2 beschriebenen Reaktionskinetik erwartet, kein 6-NBaP nachgewiesen werden, da hier aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit der gewählte

Zeitraumen von 105 s offenbar nicht ausreichte, um das Abbauprodukt in nachweisbarer Menge zu detektieren.

Dagegen konnte im Reaktionssystem  $O_3 / NO_2$  das 6-NBaP in der ersten DCM-Fraktion als Reaktionsprodukt in geringen Mengen eindeutig identifiziert werden (s. Abbildung 4-60). In einer 4-h-Filterprobe wurden nach Aufarbeitung gemäß Abschnitt 3.6.1.3 und Messung mittels HPLC-FLD insgesamt 3.1 ng an 6-NBaP gefunden.

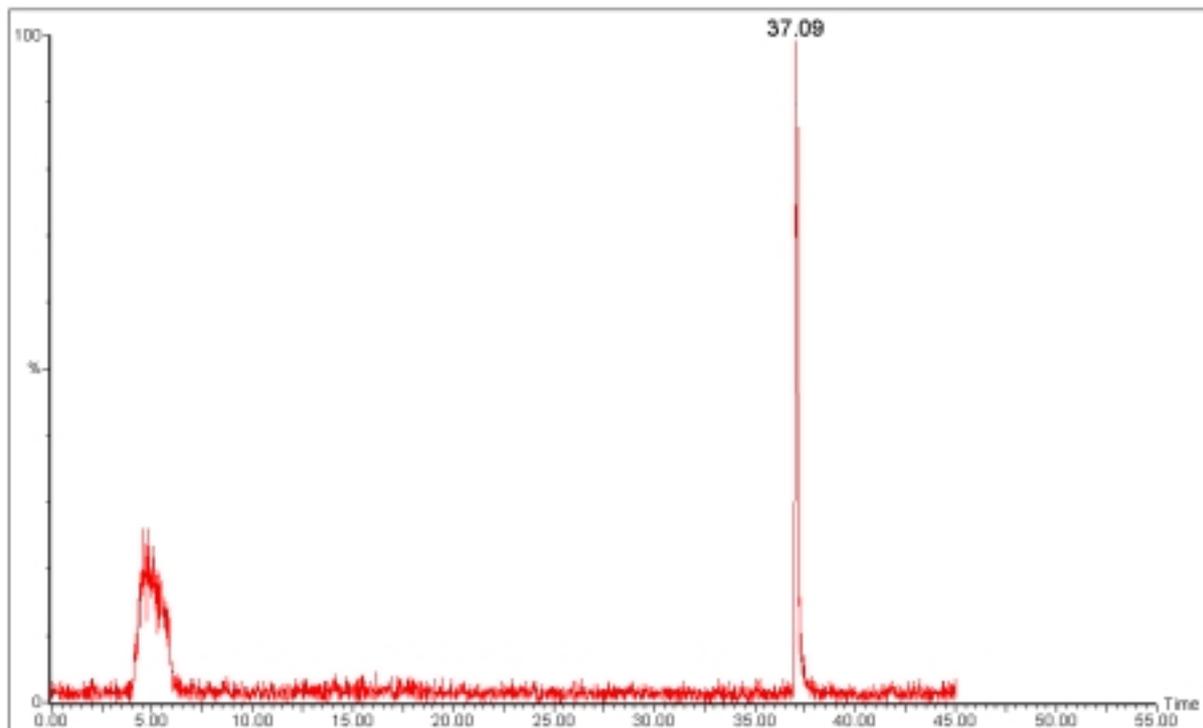


Abbildung 4-60: Erste DCM-Fraktion des Reaktionssystems  $O_3 / NO_2$ .

Im gleichen Experiment wurden auch die drei BaP-dione qualitativ nachgewiesen, die bei dieser heterogenen Oberflächenreaktion mengenmäßig immer noch die Hauptprodukte darstellen.

Im Reaktionssystem  $O_3 / NO_2 / 25 \% H_2O$  wurde ebenfalls eine 4-h-Filterprobe untersucht und ergab eine Ausbeute von 8.5 ng 6-NBaP, die damit mehr als doppelt so hoch liegt wie im Reaktionssystem  $O_3 / NO_2$ . Hier zeigt sich wie schon bei den Kinetikexperimenten im Aerosolströmungsrohr (s. Abschnitt 4.3.3.2), daß eine mögliche Bildung von  $HNO_3$  im Aerosolströmungsrohr zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führt.

### 4.3.5 AIDA-Aerosolkammerexperimente

Um die Reaktion von auf Ruß adsorbierten PAH mit Ozon unter simulierten Realbedingungen der Troposphäre zu untersuchen, wurden die zwei in Abschnitt 3.3 beschriebenen Dieselrußexperimente innerhalb von 4 Tagen in der AIDA-Aerosolkammer im Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Dabei wurde im Experiment Nr. 1 fünfmal und im Experiment Nr. 2 zweimal Ozon eingeleitet und u.a. der Verlauf des Ozon-VMV und der PAH-Konzentration verfolgt. Da es sich dabei auch um ein Beschichtungsexperiment handelte, wurde in beiden Fällen mehrmals  $\alpha$ -Pinen zugegeben, dessen Oxidationsprodukte auf dem Ruß zu einer organischen Beschichtung kondensieren. In der Abbildung 4-61 und 4-62 ist der Konzentrationsverlauf der PAH(3,6) und der Partikelanzahl für die jeweiligen Experimente dargestellt.

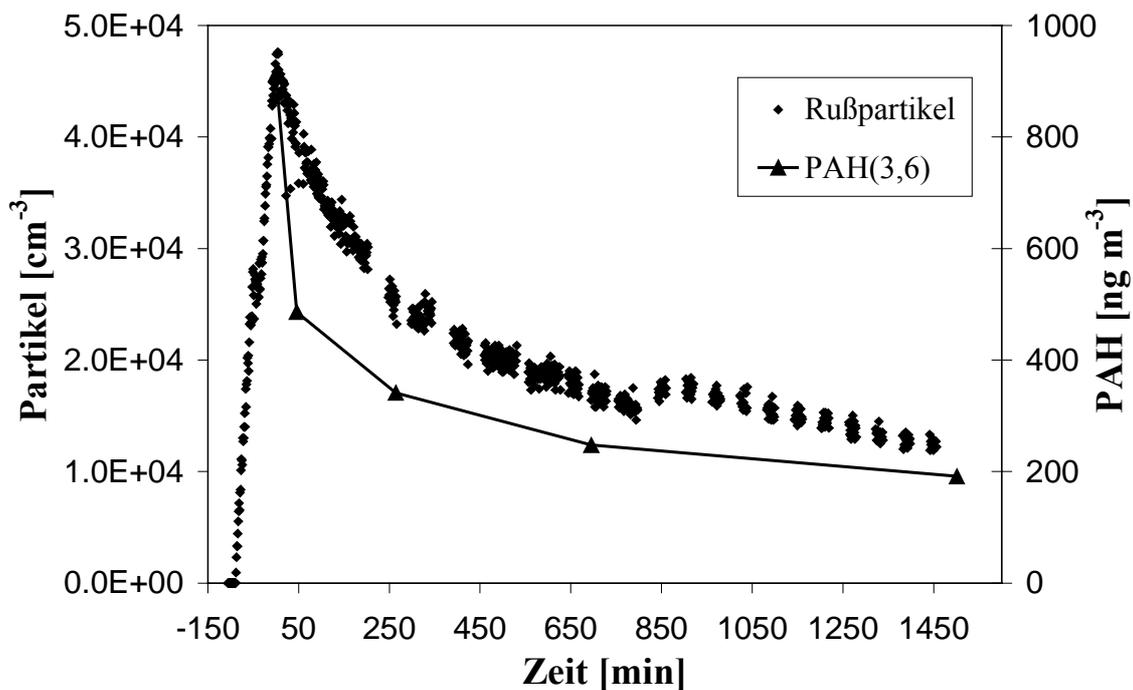


Abbildung 4-61: Konzentrationsverlauf der PAH(3,6) und der Rußpartikel in Experiment Nr. 1.

Für die Zeitpunkte der Filterproben ist der mittlere Zeitpunkt angegeben, da die Probenahme 80 - 90 min dauerte. Die Filterprobe am Aerosoleinlaß ist nicht ohne weiteres mit den folgenden Messungen zu vergleichen, da sie nur 12 Minuten der deutlich längeren Einleitezeitdauer

betraff und die eingeleitete Rußmenge durch zyklische Schwankungen des Oxidationskatalysators nicht konstant war (Saathoff, 2003).

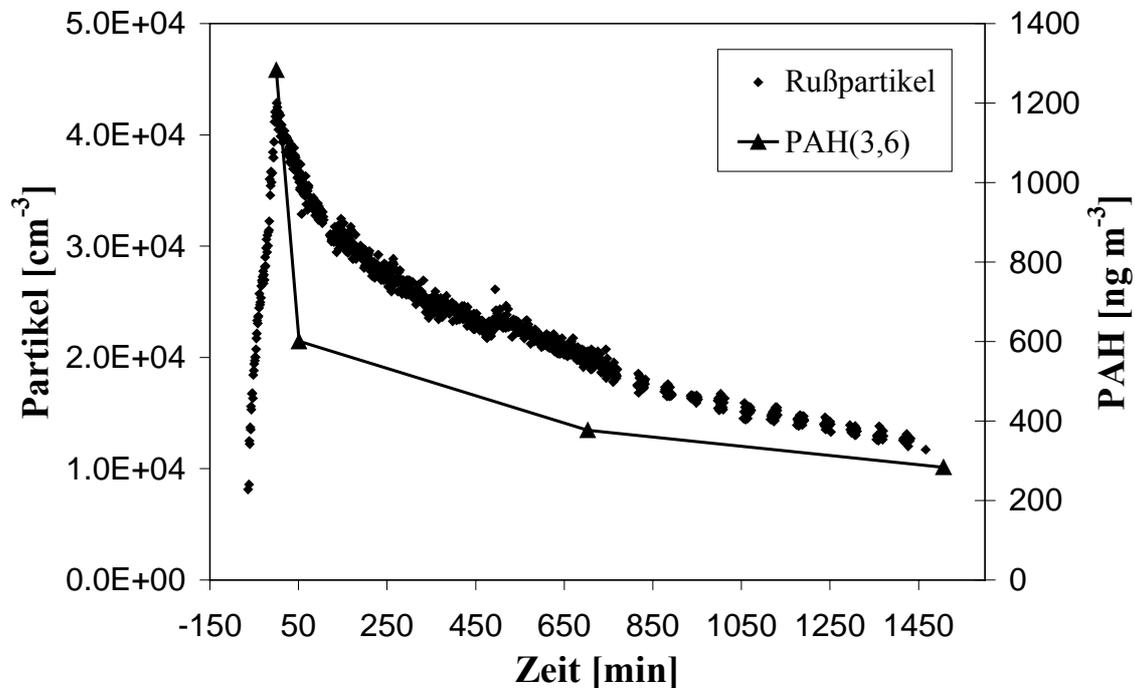


Abbildung 4-62: Konzentrationsverlauf der PAH(3,6) und der Rußpartikel in Experiment Nr. 2.

Die Abnahme der PAH(3,6) in Experiment Nr. 1 im Vergleich zu Experiment Nr. 2 während der ersten Ozoneinleitung resultiert aus einer vermehrten Probenahme aus dem Reaktionssystem vor und nach der Zuleitung. Der Rückgang der Partikelanzahl im Verlauf der beiden Dieselrußexperimente ist nicht nur auf Wand und Sedimentationsverluste zurückzuführen, sondern im wesentlichen auch auf Agglomerationsvorgänge (Koagulation). Durch mathematische Näherungen ist es möglich solche Prozesse abzuschätzen. Am Forschungszentrum Karlsruhe wurde ein Computersimulationsprogramm (COSIMA) entwickelt und verifiziert, mit dessen Hilfe homogene und heterogene chemische Prozesse an Agglomeratpartikeln beschrieben werden können (Kamm *et al.*, 1999; Naumann, 2003). Dabei wurden gute Übereinstimmungen zwischen berechneten und experimentell ermittelten Anzahl- und Massenkonzentrationen von Rußpartikeln in dem AIDA-Behälter erreicht (Naumann, 2003).

Die Partikelverluste müssen natürlich auch in geringem Ausmaß während des restlichen Experiments mit berücksichtigt werden. Die Partikelanzahlkonzentration stellt auf jeden Fall keine geeignete Vergleichsgröße dar, da sie, wie gerade vorher erwähnt, neben den Partikelverlusten vor allem am Anfang durch die Koagulation dominiert wird. Die Verluste durch die Probenahme können aber durch die Normierung auf den anfangs zugegebenen Tracer  $\text{SF}_6$  herausgefiltert werden.

Wenn man nun unter diesem Gesichtspunkt den Einfluß des Ozons auf den PAH-Abbau betrachtet, zeigen die PAH(3,4) in beiden Experimenten eine Abnahme (s. Abbildungen 4-63 und 4-64), wobei der Abbau in Experiment 1 durch die höheren Ozon-VMV etwas größer ist.

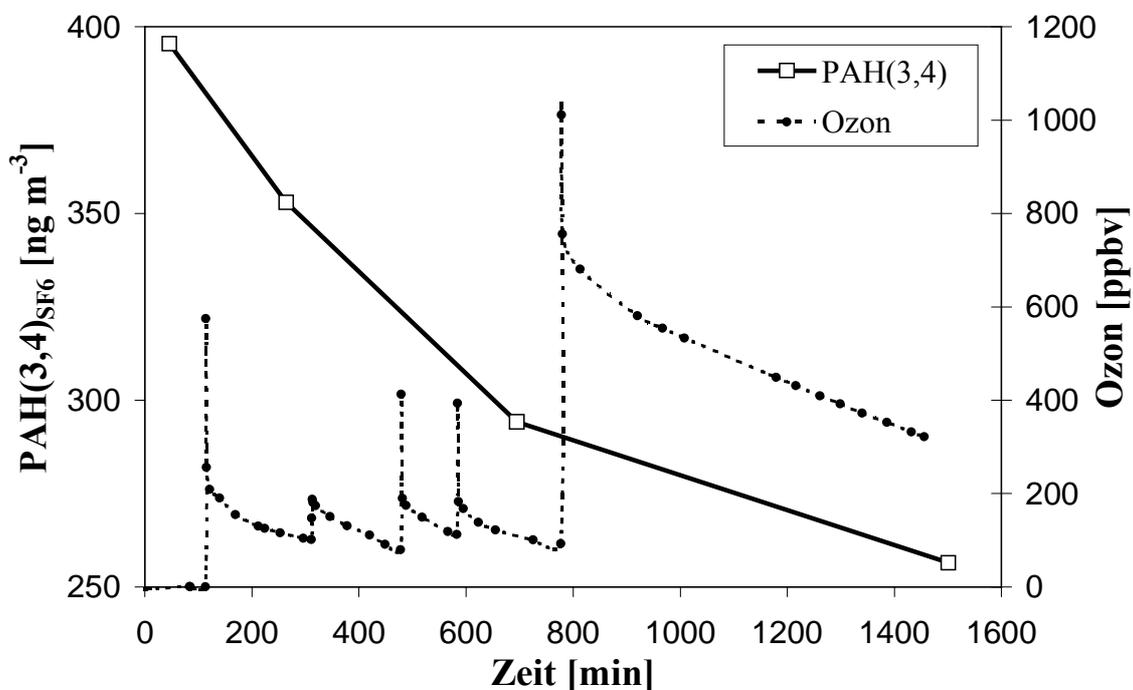


Abbildung 4-63: Konzentrationsverlauf der PAH(3,4) und des Ozons in Experiment Nr. 1 (Normierung auf  $\text{SF}_6$ ).

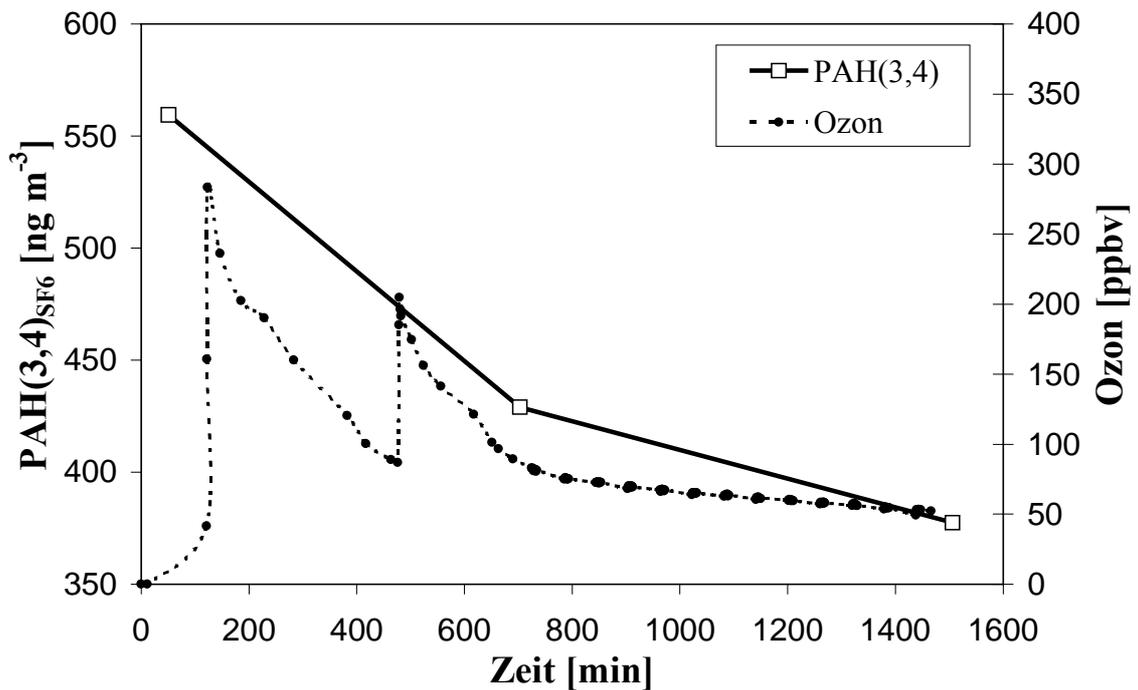


Abbildung 4-64: Konzentrationsverlauf der PAH(3,4) und des Ozons in Experiment Nr. 2 (Normierung auf SF<sub>6</sub>).

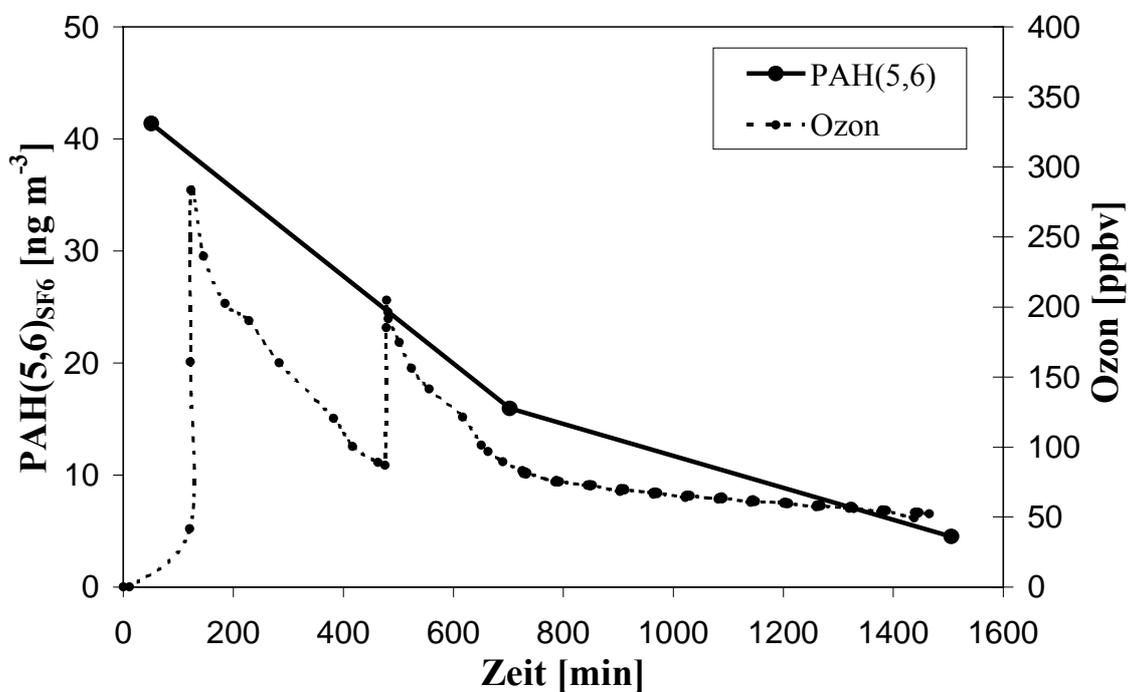


Abbildung 4-65: Konzentrationsverlauf der PAH(5,6) und des Ozons in Experiment Nr. 2 (Normierung auf SF<sub>6</sub>).

Für die reaktiveren PAH(5,6) in Experiment Nr. 2 kann man erkennen, daß ein signifikanter Abbau zwischen den ersten beiden Probenahmen stattfindet (s. Abbildung 4-65). Die Abnahmekurve der PAH(5,6) in Experiment 1 ist nach dem durch die Probenahme bedingten starken Abfall nur noch sehr schwach ausgeprägt, sodaß hier ein geringerer Abbau durch Ozon festgestellt werden kann (s. Abbildung 4-66).

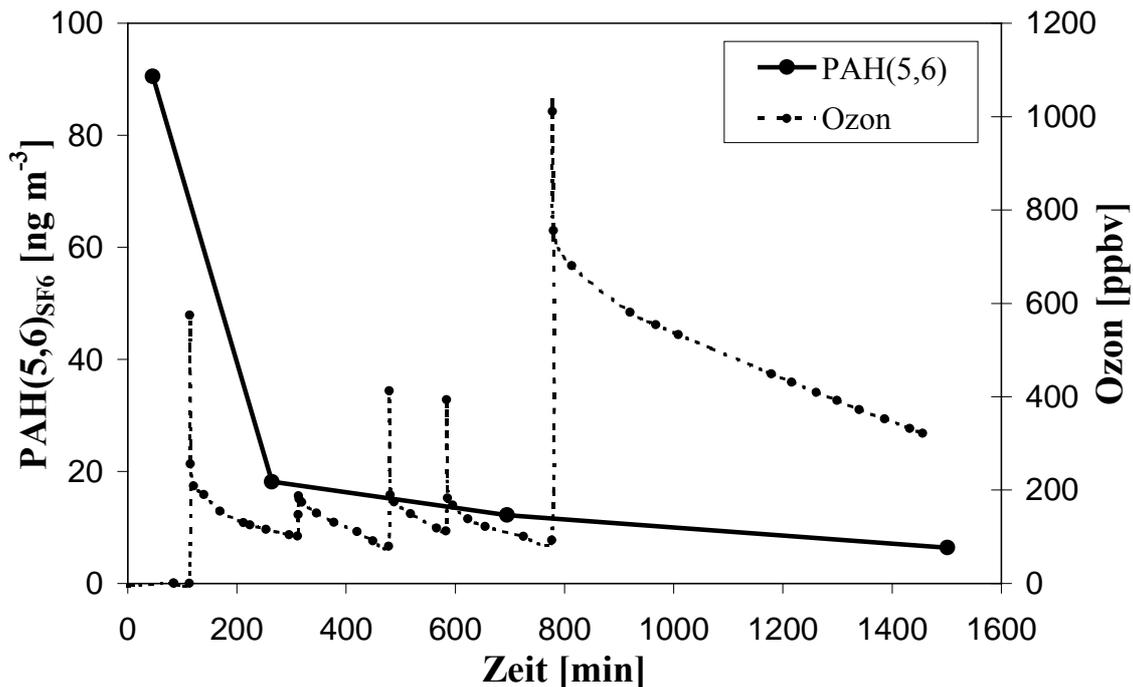


Abbildung 4-66: Konzentrationsverlauf der PAH(5,6) und des Ozons in Experiment Nr. 1 (Normierung auf SF<sub>6</sub>).

Ein Grund liegt darin, daß in diesem Experiment mehrmals  $\alpha$ -Pinen zugegeben wurde, das zu einer Beschichtung der Dieselrußpartikel und einer Erhöhung der Partikel-Hydrophilie führt. Dieser Beschichtungsvorgang in Experiment Nr.1 läßt sich sehr gut an der Zunahme des Anteils an organischen Kohlenstoffs (OC) verfolgen, während die Menge an elementarem Kohlenstoff (EC) konstant bleibt (s. Abbildung 4-67).

Dadurch wird der Zugang der Ozonmoleküle zur den an der Oberfläche der Partikel angelagerten PAH erschwert und erniedrigt damit deren Abbaurate. Das Ozon muß erst durch diese gebildete Grenzschicht hindurch diffundieren, um mit den PAH eine Reaktion eingehen zu können.

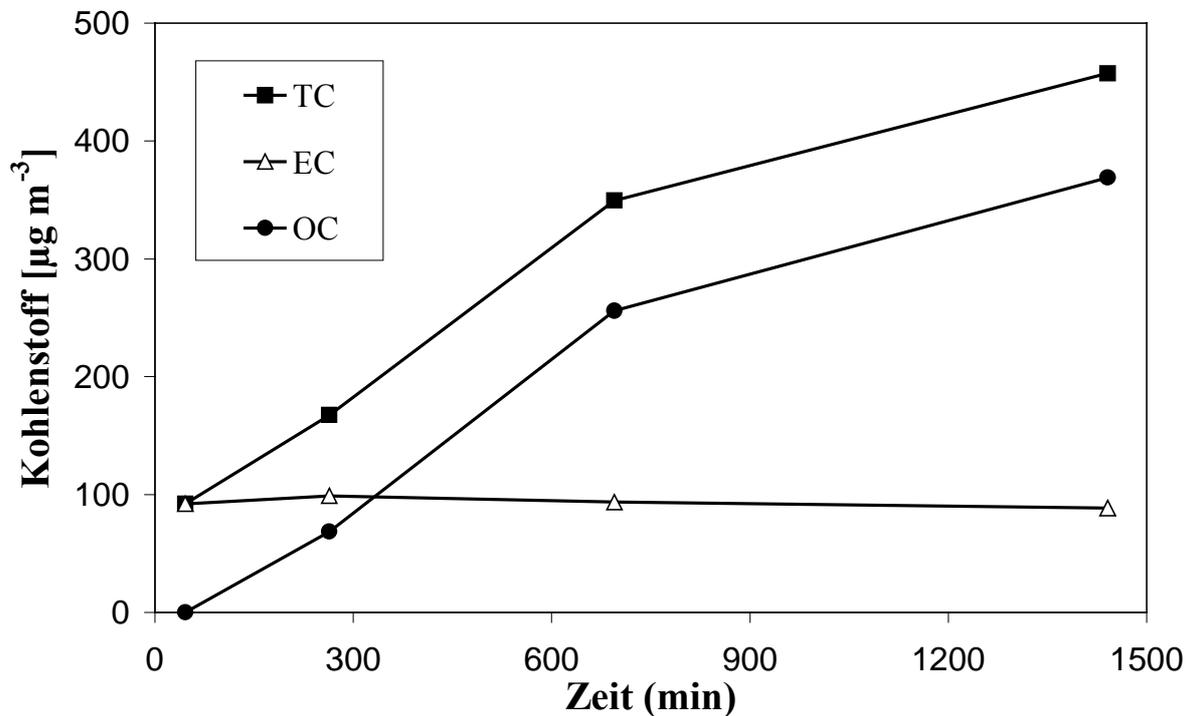


Abbildung 4-67: Konzentrationsverlauf des Gesamtkohlenstoffs (TC), elementaren Kohlenstoffs (EC) und des organischen Kohlenstoffs (OC) in Experiment Nr.1.

Betrachtet man das reaktivste PAH(5,6), das BaP, in Experiment 1, so erkennt man nach der ersten starken Abnahme durch die Reaktion mit Ozon eine deutlich geringere Abnahme trotz Erhöhung des Ozon-VMV, was auf die gerade erwähnte Beschichtung der Partikel mit Produkten der  $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse zurückzuführen ist (s. Abbildung 4-68). Der anschließende Überschuss an zugegebenen Ozon führt dann wiederum zu einer sichtbaren Steigerung der BaP-Abbaureaktion. In Experiment 2 führt die zweimalige Ozonzugabe zum vollständigen Abbau des in wesentlich geringeren Mengen vorhandenen BaP (s. Abbildung 4-69).

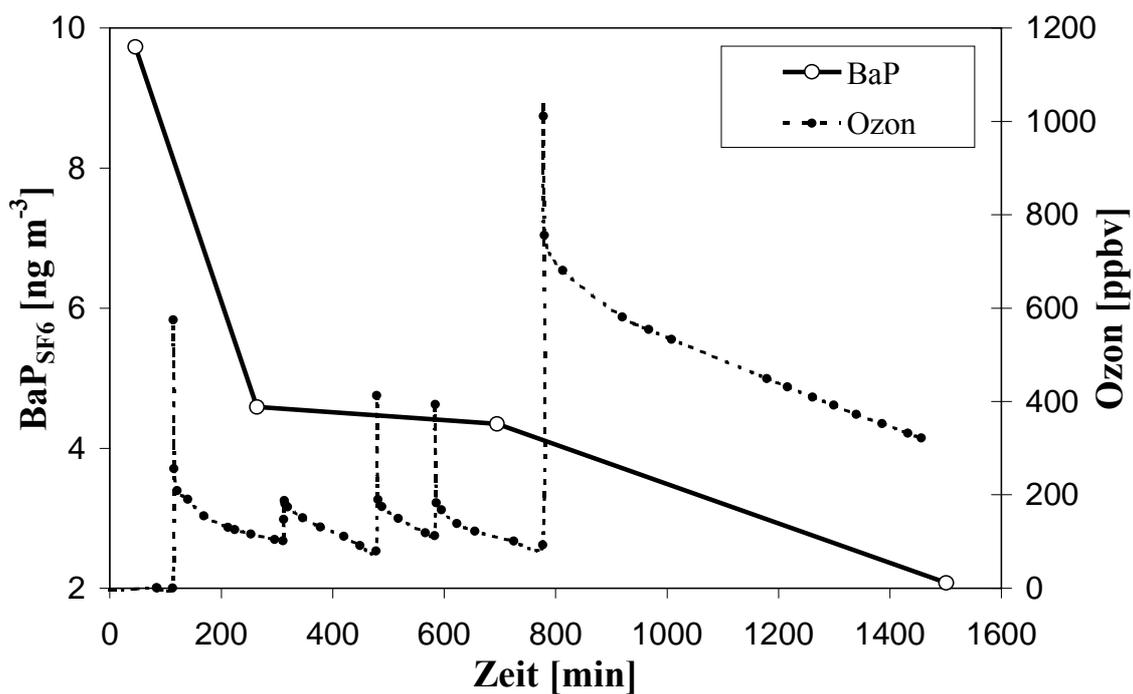


Abbildung 4-68: Konzentrationsverlauf des BaP und Ozons in Experiment 1 (Normierung auf  $SF_6$ ).

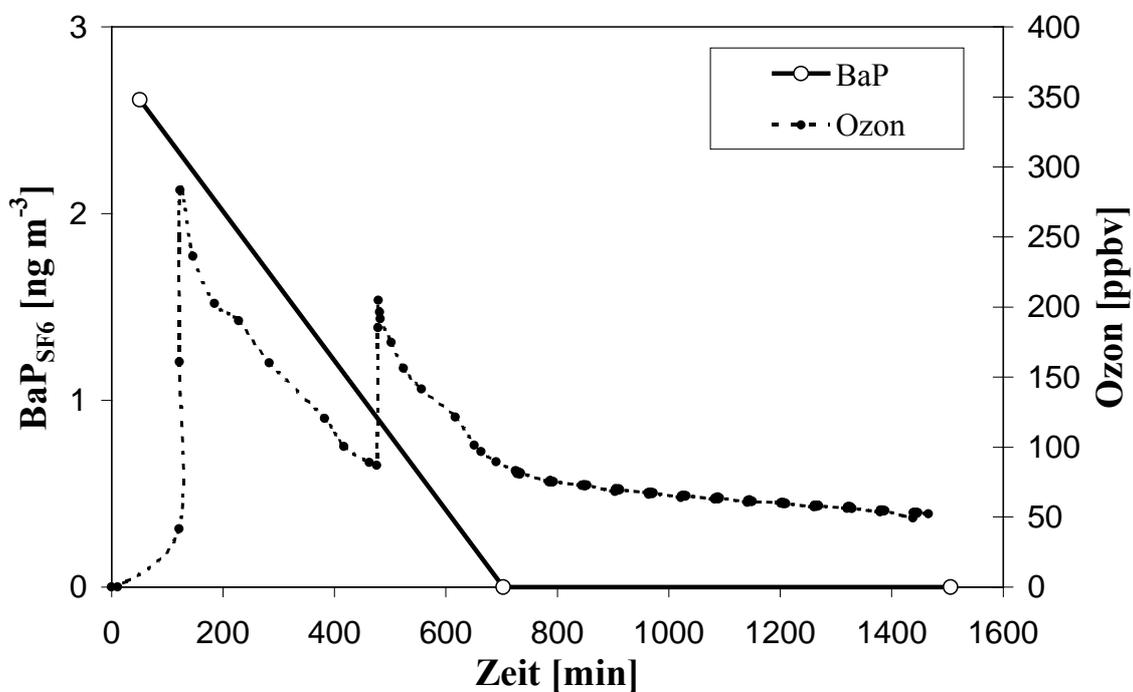


Abbildung 4-69: Konzentrationsverlauf des BaP und Ozons in Experiment 2 (Normierung auf  $SF_6$ ).

In den Tabellen 4-42 und 4-43 sind geschätzte Ratenkoeffizienten  $k_{1,m}$  für PAH(3,6), PAH(3,4), PAH(5,6), BaP, BbF und BghiP aufgelistet.

*Tabelle 4-42: Ratenkoeffizienten  $k_{1,m}$  für den Zeitraum zwischen Filterprobe Q2 und O6 (46 - 695 s) und zwischen Filterprobe Q6 und Q2 (695 - 1506 s) in Exp. 1.*

PAH	$k_{1,m}$ (Q2 → Q6)	$k_{1,m}$ (Q6 → Q2)
	[min <sup>-1</sup> ]	[min <sup>-1</sup> ]
BbF	0.00116	n.v.
BaP	0.00109	0.00092
BghiP	0.00274	0.00001
PAH(3,6)	0.00067	0.00019
PAH(3,4)	0.00045	0.00017
PAH(5,6)	0.00279	0.00080

*Tabelle 4-43: Ratenkoeffizienten  $k_{1,m}$  für den Zeitraum zwischen Filterprobe Q4 und O6 (51 - 703 s) und zwischen Filterprobe Q6 und Q8 (703 - 1506 s) in Exp. 2.*

PAH	$k_{1,m}$ (Q4 → Q6)	$k_{1,m}$ (Q6 → Q8)
	[min <sup>-1</sup> ]	[min <sup>-1</sup> ]
BbF	0.00007	0.00070
BaP	0.00147	n.v.
BghiP	0.00336	n.v.
PAH(3,6)	0.00046	0.00019
PAH(3,4)	0.00041	0.00016
PAH(5,6)	0.00146	0.00157

Die Werte liegen im Vergleich mit den Strömungsrohrexperimenten trotz der viel höheren Ozon-VMV um einen Faktor 100 niedriger, was vermutlich auf langsame Reaktions- und Diffusionsprozesse im Partikelinneren zurückzuführen, die bei den lange andauernden Kammerexperimenten eine wesentlich größere Rolle spielen als in den durch Oberflächenprozesse dominierten Strömungsrohrexperimenten. Aber dabei läßt sich auch die hohe Reaktivität der PAH(5,6) im Gegensatz zu den PAH(3,4) erkennen. Vor allem zeigen die Werte in Tabelle 4-42 nochmals sehr deutlich den Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit bei Beschichtung der Rußpartikel mit den Produkten der  $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse.

### 4.3.6 Filterreaktionen der PAH

Neben den Denuder-Experimenten mit Realproben, bei denen ein signifikanter Abbau der PAH auf dem Filter durch die Spurengase festgestellt werden konnte (s. Abschnitt 4.2.1.3), wurden auch Filterbegasungsexperimente im Labor durchgeführt (s. Abschnitt 3.3). Wenn man die PAH-belegten Filter unter Realbedingungen mit einem Gemisch aus O<sub>3</sub> (99 ppbv) und NO<sub>2</sub> (85 ppbv) begast, erkennt man bei fast allen PAH(5,6) einen signifikanten Abbau mit der Begasungsdauer (s. Abb. 4-70).

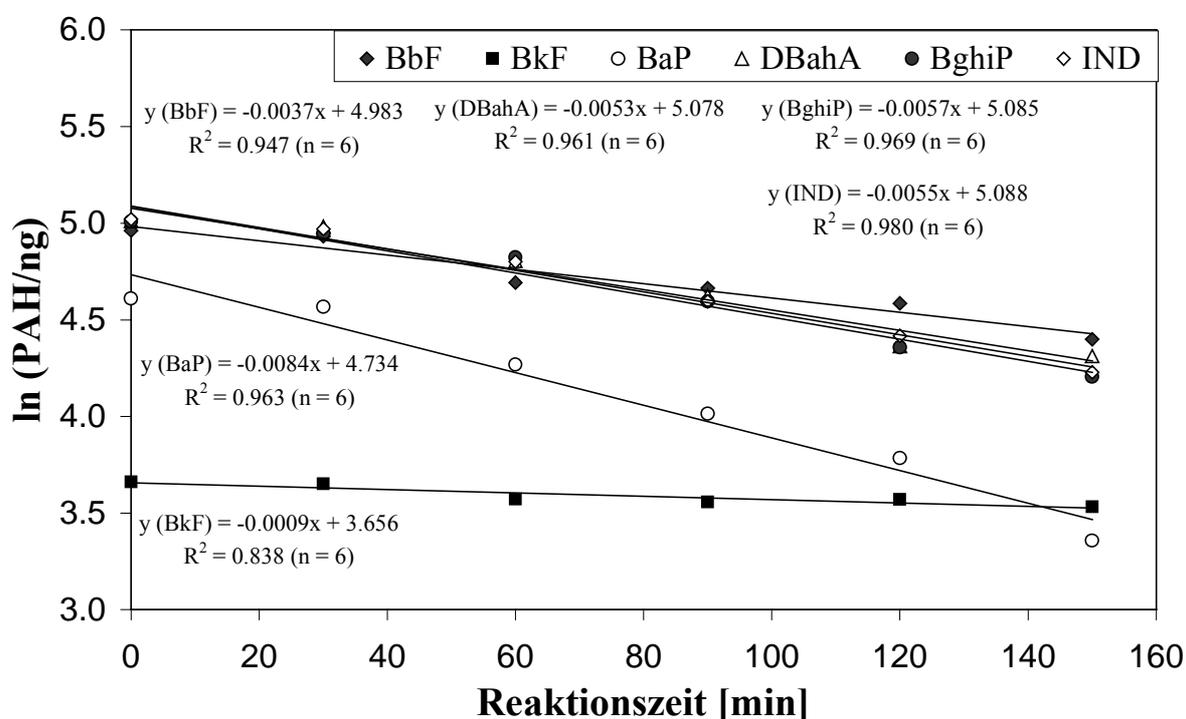


Abbildung 4-70: PAH-Abbau auf dem Glasfaserfilter durch Begasung mit einem Gemisch aus 99 ppbv O<sub>3</sub> und 85 ppbv NO<sub>2</sub>.

Das BkF wird jedoch nicht abgebaut. Die Reihenfolge in der Reaktivität für die Reaktion von PAH(5,6) mit O<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> kann also folgendermaßen zusammengefasst werden (Reihenfolge mit abnehmender Reaktivität): BaP >> BghiP > IND = DBahA = BbF >> BkF. Dabei überrascht vor allem die hohe Reaktivität von IND, die im Widerspruch zu der bisher veröffentlichten Reaktivitäts-Skala steht, bei der diese Verbindung im Bereich der Benzofluoranthene angesiedelt ist (Nielsen, 1984a; Finlayson & Pitts, 2000). Vergleicht man den Ratenkoeffi-

zienten  $k_{1,m}$  von BaP ( $k_{1,m} = 0.0084 \text{ min}^{-1}$ ) mit dem aus den Strömungsrohrexperimenten (161 ppbv  $\text{O}_3$ , 98 ppbv  $\text{NO}_2$ ,  $k_{1,m} = 0.5120 \text{ min}^{-1}$ ), so erkennt man eine signifikant niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit auf dem Glasfaserfilter. Unabhängig von der Oberfläche (Rußpartikel, Glasfaserfilter) bestimmen hier die unterschiedlichen Reaktionsmechanismen die Reaktionsgeschwindigkeit. Die PAH(3,4) zeigen nur eine geringe Reduktion im Bereich von 10 - 25 %. Bei der Begasung der PAH auf dem Filter mit unterschiedlichen  $\text{NO}_2$ -VMV ergibt sich ein ähnliches Bild (s. Abbildung 4-71).

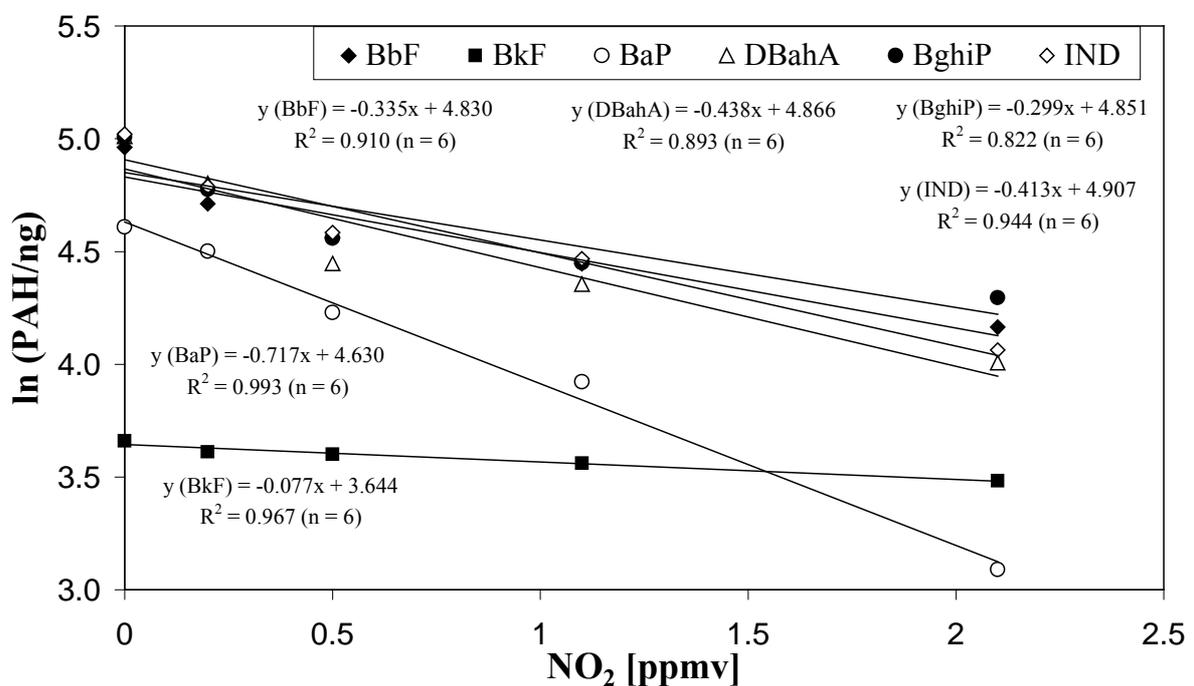


Abbildung 4-71: PAH-Abbau auf dem Glasfaserfilter durch Begasung mit unterschiedlichen  $\text{NO}_2$ -VMV.

Wie schon vorher bei der Reaktion mit  $\text{O}_3$  und  $\text{NO}_2$  bestätigt, zeigt das BkF hier nur einen sehr geringen Abbau ( $k_1 = 0.077 \text{ ppmv}^{-1}$ ). Bei der Gruppe der vier PAH(5,6) BghiP, IND, DBahA und BbF fällt nur das BghiP im Gegensatz zu vorher aus der Reihe, da es mit  $\text{NO}_2$  eine deutlich geringere Reaktivität als die anderen drei PAH zeigt. BaP ist wiederum wie erwartet das reaktivste PAH(5,6) ( $k_1 = 0.717 \text{ ppmv}^{-1}$ ). Bei den Strömungsrohrexperimenten konnte kein signifikanter BaP-Abbau festgestellt werden (s. Abschnitt 4.3.3.2). Bei der Begasung der PAH auf dem Filter mit  $\text{NO}_2$  spielt offensichtlich die katalytische Wirkung der

Oberfläche des Glasfaserfilters eine wichtige Rolle (Lee & Schuetzle, 1983; Finlayson & Pitts, 2000).

Betrachtet man hingegen das realitätsnahe BaP-belegte Modellrußaerosol aus Abschnitt 4.3.3, so erhält man bei der Begasung mit NO<sub>2</sub> (und O<sub>3</sub>) die in Abbildung 4-72 gezeigten Abbaugeraden.

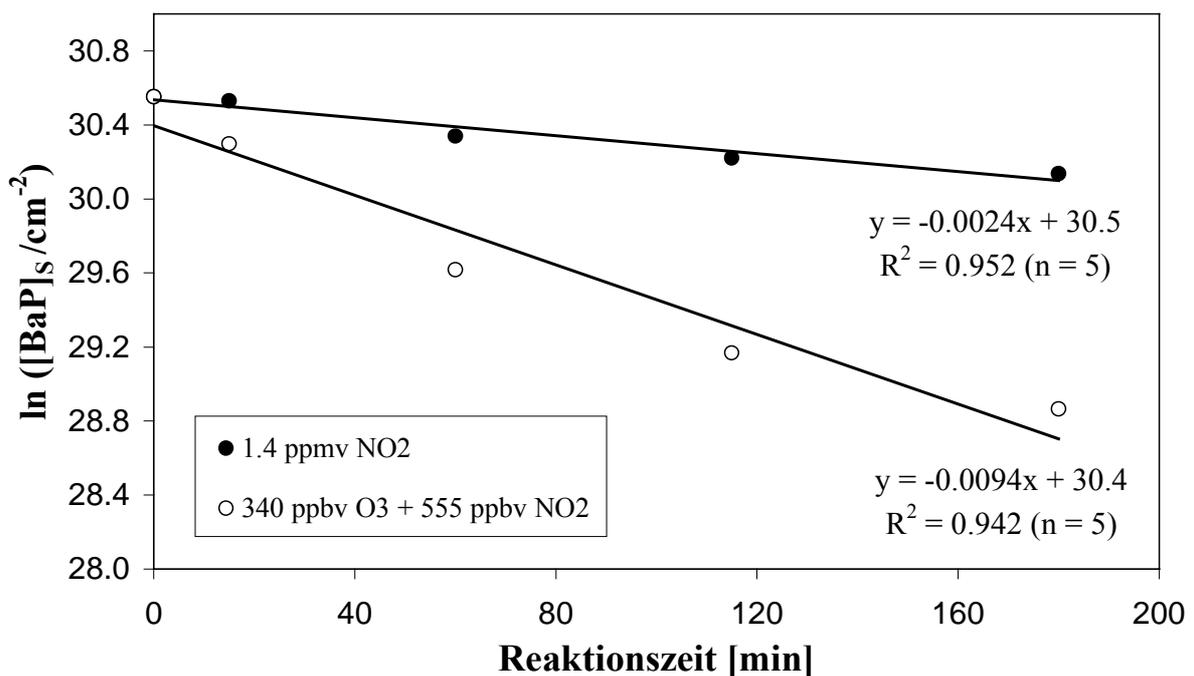


Abbildung 4-72: PAH-Abbau auf dem Glasfaserfilter durch Begasung mit unterschiedlichen NO<sub>2</sub>-VMV.

Bei der Reaktion von BaP mit dem Gemisch aus O<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> erkennt man einen deutlich stärkeren Abbau. Dieser Effekt beruht, wie schon bei den Strömungsrohrexperimenten erläutert, auf der zusätzlichen Bildung der reaktiven Intermediate NO<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, die aufgrund ihrer hohen Reaktivität gegenüber aromatischen Verbindungen zu einer signifikanten Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit führen. Der Wert des Ratenkoeffizienten von BaP ( $k_{1,m} = 0.0094 \text{ min}^{-1}$ ) ist auch hier deutlich niedriger als im Strömungsrohrexperiment. Bei den BaP-belegten Glasfaserfiltern ergibt sich trotz der deutlich geringeren O<sub>3</sub>- und NO<sub>2</sub>-VMV ein ähnlich hoher Ratenkoeffizient ( $k_{1,m} = 0.0084 \text{ min}^{-1}$ ), was einerseits auf die schon erwähnte

katalytische Wirkung der Glasfaserfilteroberfläche und andererseits die abschirmende Wirkung der auf dem Filter abgeschiedenen Rußpartikel zurückzuführen ist.

Mit dem gleichen Experiment wurde auch die Bildung des Reaktionsproduktes 6-NBaP mittels HPLC-APCI-TOF-MS gemessen. In den Abbildungen 4-73 und 4-74 ist der zeitliche Verlauf der Oberflächenkonzentrationen von BaP und 6-NBaP-Molekülen dargestellt.

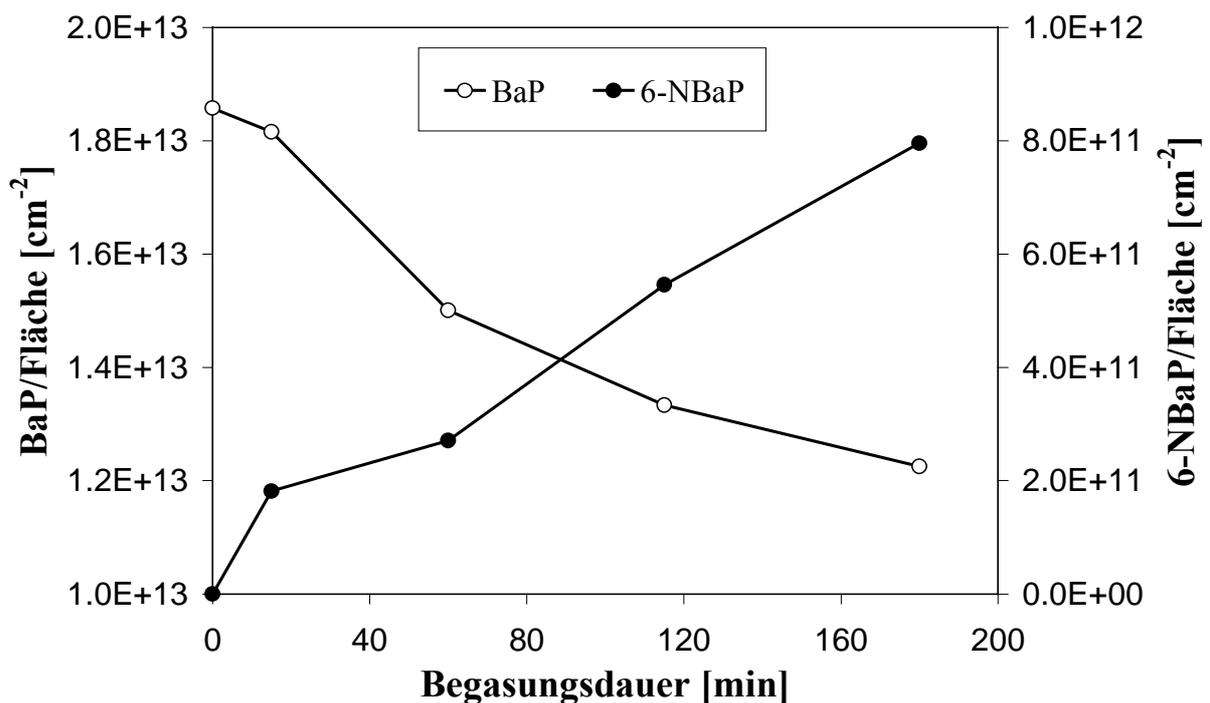


Abbildung 4-73: Konzentrationsverlauf von BaP und 6-NBaP bei Begasung mit 1.4 ppmv  $\text{NO}_2$ .

Bei der Reaktion mit  $\text{NO}_2$  entsteht dabei mehr 6-NBaP als bei der Begasung mit dem Gemisch aus Ozon und Stickstoffdioxid, obwohl die Abnahme der BaP-Konzentration um einen Faktor 2 - 3 geringer ausfällt. Die gemessene hohe Reduktion von BaP bei der Reaktion mit  $\text{O}_3$  und  $\text{NO}_2$  ist hauptsächlich durch die Bildung einer großen Menge an weiteren Oxidationsprodukten (OH-BaP, BaP-dione, etc.) bedingt, die hier nicht weiter bestimmt wurden. Der Anteil des gebildeten 6-Nitro-BaP, bezogen auf die BaP-Ausgangskonzentration, lag nach 3 h Begasungsdauer immerhin bei 2 - 4 %.

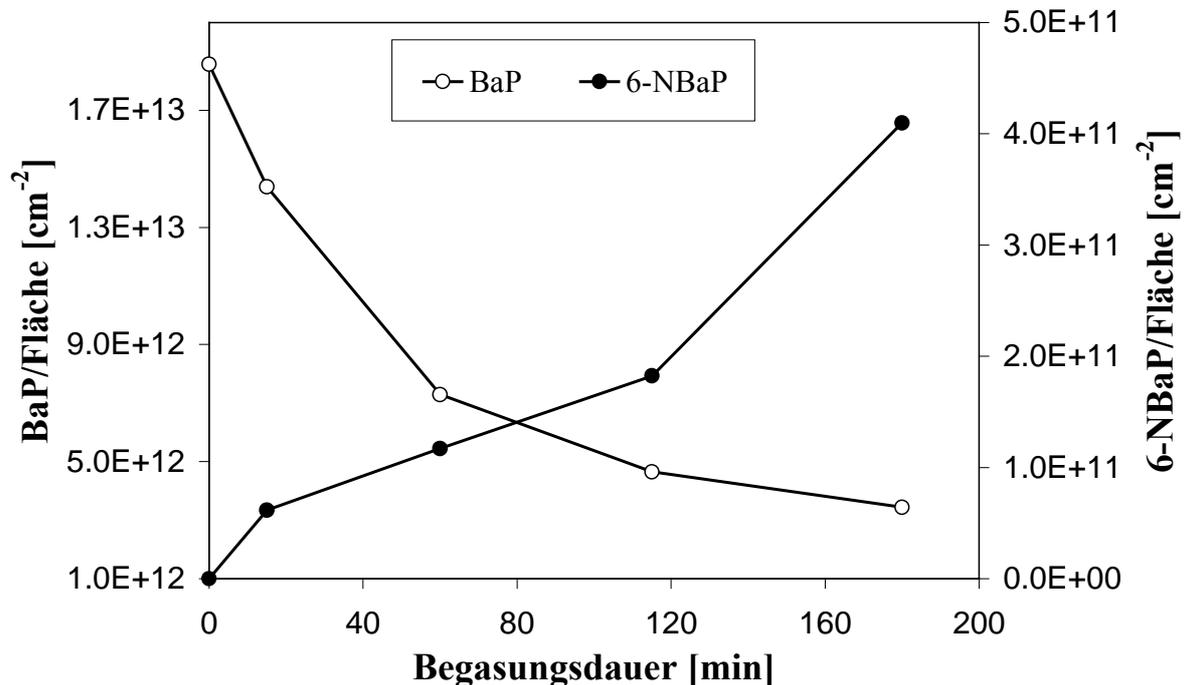


Abbildung 4-74: Konzentrationsverlauf von BaP und 6-NBaP bei Begasung mit 341 ppbv  $O_3$  und 555 ppbv  $NO_2$ .

Um diese Reaktionen von BaP mit Ozon und Stickstoffdioxid auf dem Glasfaserfilter genauer zu betrachten, wurde semiquantitativ die Bildung der BaP-dione und des 6-NBaP unter verschiedenen Bedingungen (Rußbelegung, Befeuchtung, Licht,  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $O_3 + NO_2$ ) verfolgt.

Bei der Begasung mit Ozon (2 ppmv) werden mit Rußbelegung deutlich mehr BaP-dione gebildet als ohne Ruß. Die Mengen der 1,6- und 3,6-BaP-dione liegen um einen Faktor 5, die des BaP-6,12-dions nur um den Faktor 2 höher. Bei der Reaktion mit Stickstoffdioxid wird sogar mit Ruß bis achtmal so viel 6-NBaP gebildet. Zur Verdeutlichung wurde ein Zeitverlauf der 6-NBaP-Konzentration mit und ohne Ruß aufgenommen (s. Abbildung 4-75), der diese Aussage verdeutlicht. Auch hier liegt der Anteil des mit Rußbelegung gebildeten 6-NBaP bezogen auf die BaP-Ausgangskonzentration (1 mg) nach 3 h Begasungsdauer bei ca. 2 %.

Setzt man die Filter und das Extrakt während der Aufarbeitung Licht aus, wird das sehr lichtempfindliche 6-Nitro-BaP vorwiegend zum BaP-1,6- und BaP-3,6-dion abgebaut.

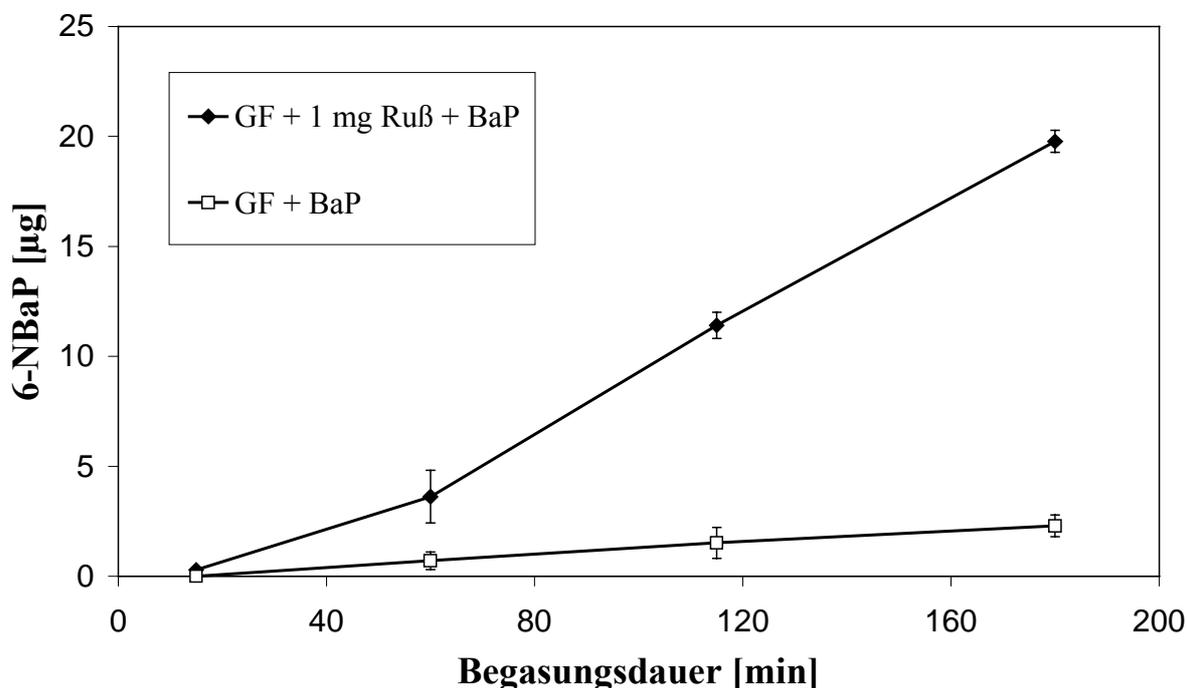


Abbildung 4-75: Konzentrationsverlauf von 6-NBaP bei Begasung mit 1.4 ppmv NO<sub>2</sub> mit und ohne Ruß auf dem Glasfaserfilter (GF) (MW ± STABW, n = 3).

Es entstehen nur sehr geringe Mengen an BaP-6,12-dion. Das liegt daran, daß die Kohlenstoffatome 1 und 3 in der Reihe der ansteigenden Para-Stabilisierungsenergie die bevorzugten Reaktionszentren darstellen (Bailey, 1982; Streitwieser, 1991).

Vergleicht man den trockenen und feuchten Filter werden mehr BaP-dione unter feuchten Bedingungen gebildet und im Gegensatz dazu mehr 6-NBaP unter trockenen Bedingungen.

Bei den Begasungsexperimenten mit O<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> (s. Abschnitt 3.3.2 und 3.3.3) wurden im Gegensatz zu den Strömungsrohrexperimenten (Abschnitt 4.3.4) ausschließlich nur die BaP-dione gefunden, da in Gemischen aus Nitro- und Oxy-BaP auf dem Filter das 6-NBaP sehr schnell zu den stabileren Dionen abgebaut wird. Zusätzlich wurden noch zwei andere Produkte identifiziert, nämlich das Hydroxy-BaP und eine bisher unbekannte Verbindung. Das Chromatogramm, das mit HPLC-APCI-TOF-MS im negativen APCI-Modus bei diesem Versuch von der Methanol-Fraktion erhalten wurde, ist in Abbildung 4-76 abgebildet.

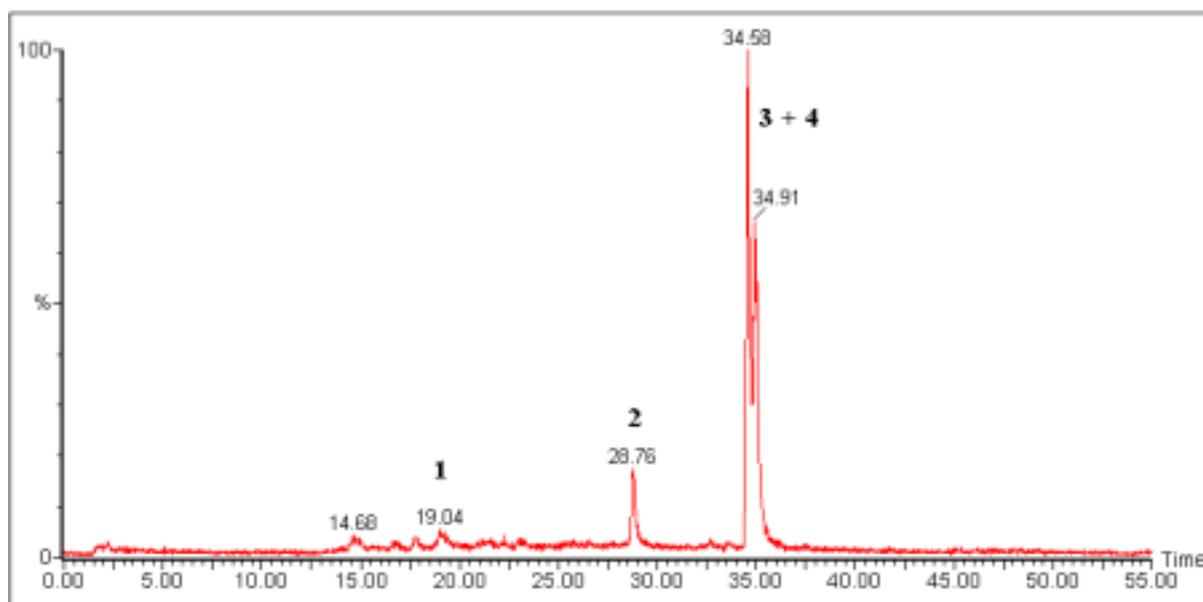


Abbildung 4-76: APCI-MS-Chromatogramm der Methanol-Fraktion des Begasungsexperimentes BaP + O<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub> (1.1 ppmv O<sub>3</sub>, 0.8 ppmv NO<sub>2</sub>).

Die Fragmentierungen der Peaks 2, 3 und 4 und die dazugehörigen Retentionszeiten liefern die gleichen Resultate wie in einer vorausgegangenen Studie (Letzel *et al.*, 1999a; Letzel *et al.*, 2001). Bei Peak 2 handelt es sich um ein Hydroxy-Benzo[*a*]pyren und bei den Peaks 3 und 4 um das Benzo[*a*]pyren-1,6- und -3,6-dion. Peak 1 kann als nitriertes Derivat eines Benzo[*a*]pyren-dions interpretiert werden. Das zugehörige Massenspektrum ist in Abbildung 4-77 und die vorgeschlagene Fragmentierung in Abbildung 4-78 dargestellt.

Das Molekülion [M]<sup>-</sup> m/z 327 mit 15 % Intensität zeigt eine Abspaltung von NO (m/z 30), woraus das Fragment-Ion bei m/z 297 [M-NO]<sup>-</sup> resultiert. Das nachfolgend gebildete Fragment [M-NO-CO]<sup>-</sup> m/z 269 kann durch die Eliminierung von CO (m/z 28) erklärt werden. Eine andere Möglichkeit ist die direkte Abspaltung von NO<sub>2</sub> (m/z 46) aus dem Molekülion gefolgt von einer Protonenaufnahme, was zur Bildung des stabilen BaP-dions (m/z 282) führt.

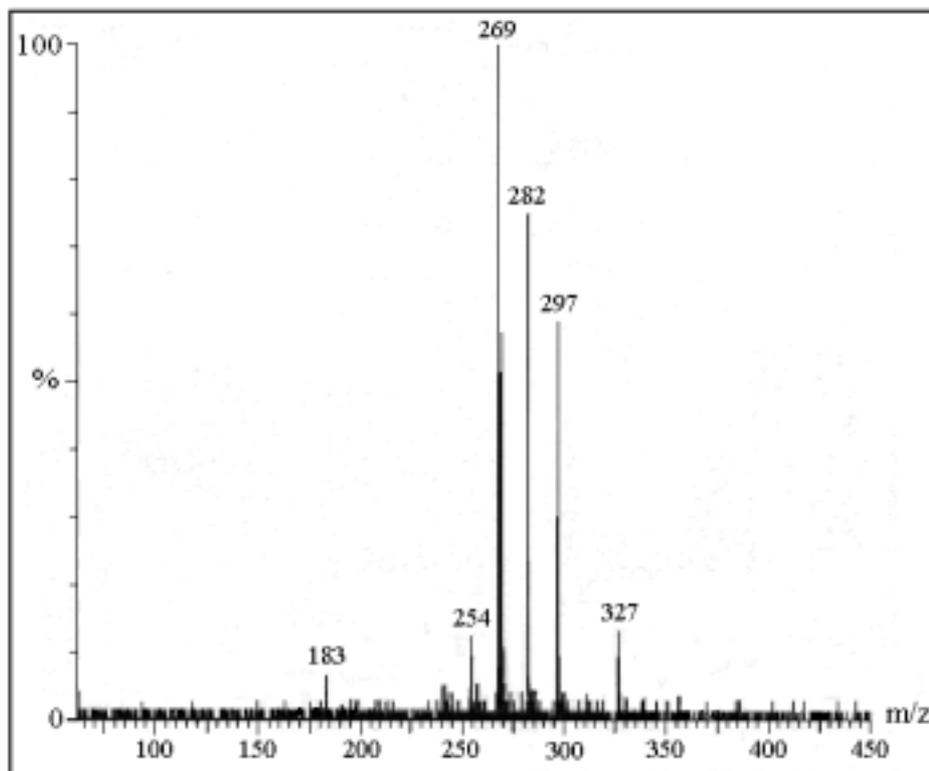


Abbildung 4-77: APCI-MS-Spektrum der unbekanntten Verbindung **1** in der Methanol-Fraktion des Begasungsexperimentes BaP + O<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub> (negativer APCI-Modus, FV = 30 V).

Diese bisher nicht bekannte Fragmentierung wurde schon bei einer früheren Untersuchung (Letzel, 2000) bei 3-Methyl-4-nitrophenol beobachtet. Dieses BaP-dion zeigt dann noch ein weiteres Fragment-Ion [M+H-NO<sub>2</sub>-CO]<sup>-</sup> (CO-Abspaltung), das auch vielfach in früheren Studien detektiert wurde (Koeber *et al.*, 1997; Letzel *et al.*, 1999a; Letzel, 2000; Letzel *et al.*, 2001). Im Vergleich zu den BaP-dionen (3 + 4) ist die Retentionszeit für das Nitrochinon **1** wesentlich kürzer, obwohl die Molekülmasse ansteigt. Dieses Verhalten ist auf die zunehmende Anzahl und Polarität der funktionellen Gruppen zurückzuführen. Dieser Effekt wurde schon in früheren Untersuchungen entdeckt, in der das wesentlich polarere Benzo[*a*]pyren-*r7,t8*-dihydro-dihydroxy-*t9,10*-epoxid auch eine Abnahme der Retentionszeit aufwies (Letzel, 2000; Letzel *et al.*, 2001).

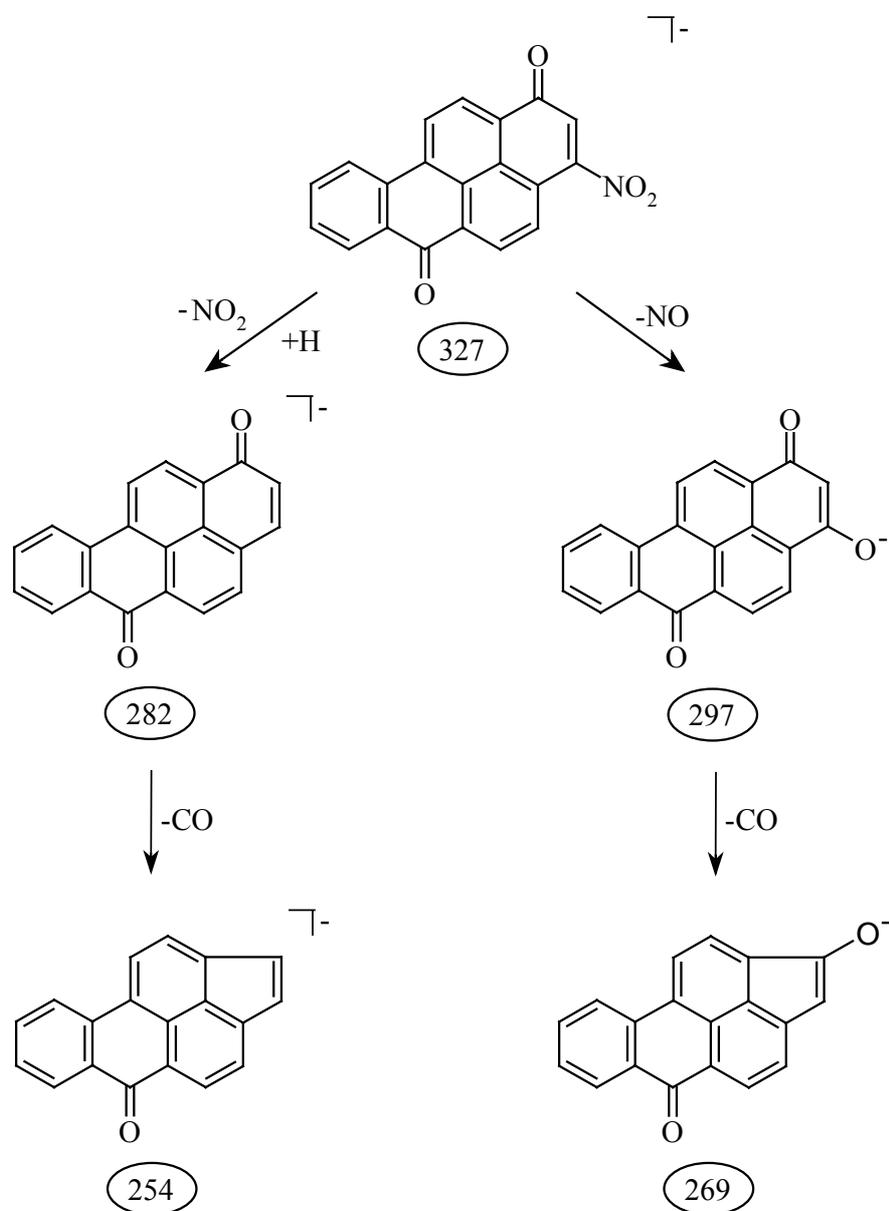


Abbildung 4-78: Vorgeschlagener Fragmentierungsweg des nitrerten BaP-dions (negativer APCI-Modus,  $FV = 30\text{ V}$ ).

In Anlehnung an frühere Arbeiten (Letzel, 2000; Letzel *et al.*, 2001) kann folgende Elutionsreihenfolge für PAH und deren oxidierte und nitrierte Derivate aufgestellt werden (Reihenfolge mit zunehmender Retentionszeit):  $\text{PAH}(\text{NO}_2)(=\text{O})_2 < \text{PAH}(\text{OH})_2 < \text{PAH}(\text{OH}) < \text{PAH}(\text{NO}_2) \approx \text{PAH}(=\text{O})_2$ . Da bisher keine Standardsubstanzen erhältlich waren, um diese

Hypothese zu beweisen, unterstützen die massenspektrometrischen und chromatographischen Daten immerhin eine vorläufige Identifizierung des BaP-nitrochinons.

Bisher gab es nur eine Veröffentlichung, in der die mögliche Bildung von Nitrochinonen aufgrund ihrer hohen mutagenen Aktivität erwähnt wird (Pitts, 1983). Dabei wurden Anthrachinon, Benz[*a*]anthracen-7,12-dion und Benzanthron auf Filtern mit NO<sub>2</sub> im Dunkeln begast, aber es wurden keine Nitrochinone gefunden. Daraus wurde gefolgert, daß Nitrochinone auf anderem Wege entstehen, z.B. durch Photooxidation von Dinitro-PAH. Das Filterbegastungsexperiment zeigt aber erstmals, daß die Bildung über eine Reaktion der PAH, hier im speziellen Fall des BaP, mit O<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> verlaufen kann. In der Atmosphäre spielen natürlich auch noch Photooxidantien wie NO<sub>3</sub>- und OH-Radikale eine wichtige Rolle. Aber bisher ist auch der genaue Mechanismus dieser Reaktion weitgehend unbekannt, sodaß in Zukunft weitere Untersuchungen in dieser Richtung von Interesse sind.

## 5 Zusammenfassung

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) sind in der Umwelt weit verbreitet und besitzen aufgrund ihres toxischen Potentials eine hohe Bedeutung im Wasser, in Lebensmitteln und vor allem in der Lufthygiene. Durch die heterogene Reaktion mit oxidativen Spurengasen wie Ozon und  $\text{NO}_2$  auf der Oberfläche von Ruß- und anderen Verbrennungsaerosolpartikeln können PAH abgebaut und partiell oxidierte oder nitrierte Derivate (Oxy- und Nitro-PAH) gebildet werden. Letztere stellen aufgrund ihrer hohen Mutagenität einen wichtigen Gesundheitsrisikofaktor dar.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine universelle Methode zur Analyse von PAH und Nitro-PAH in Aerosolen entwickelt und auf Umweltproben, Rußproben und synthetische Rußproben aus dem Labor angewandt. Dabei wurde auch mit einem Denuder-Experiment der Einfluß von Probenahme-Artefakten bzw. Filterreaktionen auf die Meßergebnisse quantifiziert. Ein weiterer Schwerpunkt lag in der Untersuchung der Kinetik der Reaktion von partikelgebundenen PAH, insbesondere Benzo[*a*]pyren (BaP), mit Ozon,  $\text{NO}_2$  und Wasserdampf.

### *PAH- und Nitro-PAH-Analytik*

Die Analytik der jeweils 12 untersuchten EPA-PAH und Nitro-PAH wurde durch Hochleistungs-Flüssigchromatographie mit einer Kieselsäure-Umkehrphase und einem Fluoreszenzdetektor durchgeführt. Bei der Trennung der PAH wurde eine  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{18}$ -Mischphase und für die Nitro-PAH eine phenylmodifizierte HPLC-Säule verwendet. Für die Detektion der Nitro-PAH wurden zwei verschiedene Wellenlängenprogramme benötigt. Die Nachweisgrenzen der HPLC-Methode lag für die PAH bei  $0.5 - 3 \mu\text{g l}^{-1}$  ( $0.1 - 0.8 \text{ ng}$ ) und für die Nitro-PAH bei  $32 - 483 \text{ ng l}^{-1}$  ( $6 - 97 \text{ pg}$ ).

Die Umweltproben wurden am Luise-Kiesselbach-Platz (LKP) in München, am Institut für Wasserchemie und chemische Balneologie in Großhadern (IWC), auf dem Hohenpeissenberg (HP) und auf der Zugspitze (ZS) gesammelt und auf PAH und Nitro-PAH analysiert. Die mittlere Massenkonzentration der PAH war am LKP ( $1.9 - 5.0 \text{ ng m}^{-3}$ ) fast doppelt so hoch wie am IWC ( $0.8 - 2.9 \text{ ng m}^{-3}$ ). Vergleiche mit früheren Meßkampagnen in München zeigen eine stetige Abnahme der PAH-Konzentration von 1980 bis 1993 um fast eine ganze Größenordnung und einen weniger starken Rückgang seit diesem Zeitpunkt.

---

Die PAH-Massenkonzentration ist auf dem HP ( $266 \text{ pg m}^{-3}$ ) etwa um einen Faktor 8 - 9 niedriger als am LKP. Auf der Zugspitze (ZS) ( $84 - 243 \text{ pg m}^{-3}$ ) liegen die Werte der PAH je nach Jahreszeit um einen Faktor 3 niedriger oder nur knapp unter der gemessenen Konzentration am HP. Sie sind aber 10 - 15 mal niedriger als die Werte, die bei den Messungen in der Stadt München erhalten wurden. Bei dieser Messung handelt es um die zweite PAH-Studie, die bisher in hochalpiner Luft durchgeführt wurde.

Die Nitro-PAH-Konzentration liegt im Durchschnitt auf der ZS ( $3 - 24 \text{ pg m}^{-3}$ ) um einen Faktor 20 niedriger als in München ( $170 - 250 \text{ pg m}^{-3}$ ). Am ländlichen Standort HP ( $22 - 102 \text{ pg m}^{-3}$ ) ist die Nitro-PAH-Konzentration 5 mal höher als auf der ZS. Diese Studie ist die erste Untersuchung, in der systematisch insgesamt 12 verschiedene Nitro-PAH in atmosphärischen Aerosolproben bestimmt wurden. Zusätzlich wurden zum ersten Mal Nitro-PAH in einer hochalpinen Region nachgewiesen.

Ein Großteil der zeitlichen Schwankungen und örtlichen Unterschiede kann auf verschiedene bzw. wechselnde Emissionsquellen zurückgeführt werden, aber auch andere Einflussfaktoren wie z.B. der chemische Abbau durch atmosphärische Spurengase spielen eine wichtige Rolle. Systematische Korrelationsanalysen mit einer Reihe von meteorologischen Parametern und Parametern für die Luftqualität (Konzentrationen von PM<sub>2.5</sub>, TSP, TC, EC, OC, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, SO<sub>2</sub>, CO, T, RH) ergaben, daß das Vorkommen der PAH am LKP durch verkehrsbedingte Emissionen bestimmt wird, während am IWC auch andere Faktoren wie Heizungsemissionen eine große Rolle spielen. Die Einflussfaktoren Feuchtigkeit und Temperatur bestimmen dabei nicht nur den Phasenübergang der PAH(3,4) zwischen Gas- und Partikelphase, sondern auch die bei der Probenahme auf den Filtern adsorbierte Menge an PAH. Bei allen Meßkampagnen am LKP und IWC zeigten die PAH(5,6) und das BaP eine negative Korrelation mit dem reaktiven Spurengas Ozon ( $R < -0.9$ ,  $n = 27$ ), welches offensichtlich den chemischen Abbau der PAH(5,6) in der Atmosphäre wesentlich beeinflusst. Die Korrelationskoeffizienten von 6-NBaP und Nitro-PAH(3,6) mit NO<sub>2</sub> sind sehr niedrig ( $R < -0.6$ ,  $n = 10$ ), da der Abbau der PAH mit Ozon sehr viel schneller ist als die Bildung der Nitro-PAH durch die Reaktion von PAH mit NO<sub>2</sub>. Am IWC herrschen nahezu konstante Nitro-PAH-Konzentrationen. Die Ursache sind wahrscheinlich die regelmäßig am Universitätsgelände (30 m Abstand) vorbeifahrenden Linienbusse, die aufgrund ihrer hohen NO<sub>2</sub>-Emission auch zu einer relativ gleichmäßigen Bildung von Nitro-PAH führen können.

Die Unterschiede in den PAH- und Nitro-PAH-Meßwerten am HP können auf verschiedene Emissionsquellen in der Ortschaft Hohenpeissenberg und Umgebung und auf den atmosphä-

rischen Transport von belasteten Luftmassen aus dem Raum München zurückgeführt werden, was zu einer Dominanz gealterter Verbrennungsaerosole (hohe PAH-Nitrierung) führt.

Die deutlich verschiedenen Trends der PAH und Nitro-PAH auf der ZS sprechen für unterschiedliche Hauptemissionsquellen und Abbaumechanismen für diese zwei Substanzklassen, obwohl beide vorwiegend durch Verbrennungsprozesse emittiert werden und sich chemisch nur wenig voneinander unterscheiden. Die mit München vergleichbaren PAH-Daten im Winter und Frühjahr sind großteils eine Folge der zu dieser Zeit auf dem Zugspitzplateau und den umgebenden Berghängen stattfindenden Skisaison. Der regelmäßige Betrieb von Schneeraupen auf den Skipisten führt dabei zu erheblichen lokalen frischen Emissionen von Dieselpartikeln, die sehr hohe PAH(3,4)-Konzentrationen verursachen können. Als weitere Effekt kann auch der Transport von verschmutzten Luftmassen aus Stadtgebieten wie München eine Rolle spielen. Im Herbst und vor allem im Sommer führt der Luftaustausch mit der freien Troposphäre (ab 3 km Höhe) dazu, daß auf der ZS nur sehr niedrige PAH-Konzentrationen gemessen werden.

Zur Bestimmung der möglichen Probenahme-Artefakte durch Filterreaktion der PAH während der Probenahme wurden LVS-Experimente mit einem vorgeschalteten Diffusionsdenuder durchgeführt. Bei den Messungen mit parallelen Filterproben mit und ohne Denuder wurde festgestellt, daß bei einem Ozon-VMV von 30 - 50 ppbv die PAH-Massenkonzentration bis zu ~ 30 % und für Proben, die unter den selben Bedingungen bei höheren Ozon-VMV (70 - 80 ppbv) gezogen wurden, um bis zu 100 % unterschätzt werden kann. Die in dieser Arbeit (LVS-Meßkampagnen) erhaltenen Werte wurden zu gleichen Zeit auch in einer davon unabhängigen Studie in Karlsruhe bestätigt, obwohl das Experiment an zwei verschiedenen Standorten, mit unterschiedlichen Denudertypen, Probensammlern und Sammelintervallen durchgeführt wurde. Die gute Übereinstimmung der beiden Ergebnisse spricht dafür, daß die Funktionsvorschrift der gefitteten Geraden universell anwendbar ist, um den Verlust von BaP und anderen gemessenen PAH(5,6) während der Probenahme ohne Denuder abzuschätzen. Ebenso sollte darauf geachtet werden, daß vor allem die Bestimmung von Oxy-PAH bei Aerosolproben, die ohne Denuder gezogen wurden, wegen dieser Probenahme-Artefakte problematisch sein kann. Hierzu müßten weitere Untersuchungen zur je nach Ozon-VMV gebildeten Menge an Oxy-PAH auf dem Filter durchgeführt werden, um die gemessenen Werte nach unten zu korrigieren.

Diese Filterreaktion der PAH(5,6) konnte auch in Laborversuchen bestätigt werden. Es wurde ein signifikanter Abbau bei der Begasung mit O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> und einer Mischung aus O<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub>

festgestellt. Die in diesem Rahmen durchgeführten Experimente zur Produktbildung zeigten, daß bei der Reaktion von BaP mit NO<sub>2</sub> wesentlich mehr 6-NBaP als bei der Begasung mit dem Gemisch aus Ozon und Stickstoffdioxid entsteht, während bei der Begasung mit Ozon ausschließlich BaP-dione als Hauptprodukte gebildet werden. Dabei wurde auch mit Rußbelegung eine deutlich höhere Bildungsrate an BaP-dionen und 6-NBaP beobachtet als ohne Ruß.

Als weitere Umweltprobe wurden Tunnelstaubproben von 2 Prager Tunneln auf den PAH-Anteil hin untersucht. Hierbei zeigte sich, daß sich die PAH-Zusammensetzung der beiden Tunnel signifikant unterscheidet. Aber im Vergleich mit einer früheren Fingerprint-Studie konnten überwiegend gute Übereinstimmungen in den für Straßentunnel typischen Mengenverhältnissen der einzelnen PAH erzielt werden.

Zusätzlich wurden an einem Motorenprüfstand während des Betriebs eines Nutzfahrzeugmotors Dieselmotorenabgas-Filterproben vor und nach einem Abgasnachbehandlungssystem während der beiden Motorenprüfzyklen ESC bzw. ETC gezogen und vermessen. Die Reduktionsrate der im ESC-Zyklus gebildeten PAH ( $16 \mu\text{g KWh}^{-1}$ ) liegt im Bereich von 77 - 100 %. Im ETC-Zyklus hat die Reduktion der PAH ( $42 \mu\text{g KWh}^{-1}$ ) einen Wert von 66 - 100 %. Bei den Nitro-PAH wurden vor dem Oxidationskatalysator nur beim ETC-Zyklus erhöhte Werte gefunden, während im ESC-Zyklus nur geringe Mengen an 9-NPHE, 1-NPYR und 6-NBaP bestimmt werden konnten. Die nach dem Oxidationskatalysator emittierten Mengen an Nitro-PAH zeigen bei beiden Testzyklen eine Zunahme durch den Abbrandvorgang im Oxidationskatalysator, da hier der NO<sub>2</sub>-Anteil deutlich höher ist. Die größte Bildungsrate ist bei 1- und 2-NNAP festzustellen. Bei der hier durchgeführten Filterprobenahme muß aufgrund des hohen NO<sub>2</sub>-Volumenmischungsverhältnisses von 200 - 600 ppmv im Oxidationskatalysator bei den angegebenen Konzentration die Artefaktbildung von ca. 20 % auf dem Filter mit berücksichtigt werden. Ein Vergleich einer ESC-Filterprobe nach dem Oxidationskatalysator mit dem Dieselruß-Standard SRM 1650a ergab, daß der Dieselruß eine höhere Mengen an 6-NBaP und 1-NNAP und 2-NNAP, aber eine viel niedrigere Konzentration an 1-NPYR als der Rußstandard enthält. Ebenso kommen sehr große Mengen an 3-Ring-PAH und PYR in der Dieselrußprobe vor, während die anderen PAH unterhalb der Nachweisgrenze liegen, was sicherlich auf die Emissionsquelle (Dieselmotor) und die Art der Abgasnachbehandlung zurückzuführen ist. Der NIST-Standard 1650a kann auf jeden Fall nicht als repräsentativer Dieselrußstandard betrachtet werden.

Bei den zur Messung verwendeten synthetischen Rußproben handelte es sich um Rußaerosols aus dem Funkenrußgenerator der Firma PALAS (GfG-Ruß) und um einen sogenannten Acetylen-Ruß, der durch die Erzeugung eines laserinduzierten Plasmas in einer Acetylen/Argon-Atmosphäre hergestellt wurde. Beim GfG-Ruß wurden nur vereinzelt PAH und Nitro-PAH in sehr geringen Mengen gefunden, während im Acetylen-Ruß doch alle 12 PAH und immerhin 6 Nitro-PAH gut nachzuweisen waren. Ein wichtiges Ergebnis für die Kinetikexperimente im Strömungsrohr war, daß der reine GfG-Ruß aus dem Funkengenerator kein BaP enthält.

#### *PAH-Reaktivität*

Zur Untersuchung der Kinetik des Abbaus von BaP auf Funkenrußaerosolpartikeln durch  $O_3$ ,  $NO_2$  und Wasserdampf wurde das verwendete Reaktionssystem ausreichend charakterisiert. Schließlich wurden Kinetik-Meßreihen in einem Aerosolströmungsrohr mit einem variabel verstellbaren Probenahmeschlitten bei Reaktionszeiten von 26 - 106 s durchgeführt. Die heterogene Reaktion verläuft über einen komplexen Mechanismus mit schneller reversibler Adsorption von  $O_3$  auf der Partikeloberfläche und einer nachfolgenden Oberflächenreaktion zwischen adsorbierten Ozon und BaP. Der adsorptionsbedingte Verlust von Gasphasenozon war unabhängig von der BaP-Oberflächenbelegung der Funkenrußgeneratorpartikel und vollzog sich auf einer kürzeren Zeitskala als der BaP-Abbau ( $< 10$  s). Bei Zunahme der Luftfeuchtigkeit ( $0 \rightarrow 25$  % RH) und bei Steigerung der  $NO_2$ -VMV ( $0 \rightarrow 0.1 \rightarrow 0.5 \rightarrow 1$  ppmv  $NO_2$ ) nahm der Gasphasenozonverlust ab, was auf kompetitive Adsorption von Ozon und Wasserdampf bzw. von Ozon und  $NO_2$  zurückzuführen ist. Bei einer weiteren Steigerung der Luftfeuchtigkeit auf 40 % RH kam es zu einer Zunahme des Gasphasenozonverlustes bei höheren Ozon-VMV. Dieses Verhalten kann neben der Adsorption auf der Partikeloberfläche auch durch zusätzliche Absorption von Ozon-Molekülen im Wasserfilm der Rußpartikel erklärt werden. Bei Hinzufügen von Luftfeuchtigkeit ( $\sim 25$  % RH) zum Reaktionssystem mit Ozon und 1 ppmv  $NO_2$  kam es aufgrund der erwarteten kompetitiven Adsorption von Ozon,  $NO_2$  und Wasserdampf zu einem weiteren Rückgang des Gasphasenozonverlustes.

Betrachtet man sie BaP-Abbauraten, so findet man eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Luftfeuchtigkeit ( $0 \rightarrow 25 \rightarrow 40$  % RH). Bei Zugabe von  $NO_2$  hingegen zeigt sich eine signifikante Steigerung des BaP-Abbaus auf Rußaerosolpartikeln. Dies spricht für einen zusätzlichen Einfluß der gebildeten reaktiven Intermediate  $NO_3$  und  $N_2O_5$ , die den Reaktionsmechanismus des BaP-Abbaus auf der Partikeloberfläche beeinflus-

sen können. Wenn im Strömungsrohr nur Ozon und Wasserdampf oder Ozon und NO<sub>2</sub> als Reaktionspartner zur Verfügung steht, so ergibt der Verlauf einer Langmuir-Adsorptionsisotherme. Wenn NO<sub>2</sub> und Wasser hinzugefügt werden, so erhält man schließlich einen annähernd linearen Kurvenverlauf, aber auch einen leichten Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit bei geringen Ozon-VMV im Vergleich mit dem Reaktionssystem O<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub>. Der Reaktionsmechanismus schließt neben der schnellen reversiblen Adsorption von O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O aus der Gasphase vermutlich auch die Bildung reaktiver Zwischen- und Nebenprodukte wie NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HNO<sub>2</sub>, und HNO<sub>3</sub> ein, die zur Nitrierung bzw. Oxidation von BaP an der Rußoberfläche beitragen können. Zur vollständigen Aufklärung des Reaktionsmechanismus sind noch weitere Untersuchungen erforderlich (z.B. Quantifizierung reaktiver Intermediate).

Unter Annahme eines Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmechanismus wurden folgende Werte für die Oberflächenkonzentration von Adsorptionsplätzen [SS]<sub>s</sub> bestimmt:  $(5.8 \pm 0.1) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  bei O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> / 25 % H<sub>2</sub>O und O<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub> (100 ppbv);  $(7.3 \pm 0.6) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  bei O<sub>3</sub> / 40 % H<sub>2</sub>O und O<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub> / 25 % H<sub>2</sub>O;  $(3.7 \pm 0.1) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  bei O<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub> (250 - 1000 ppbv). Die maximalen BaP-Abbauratenkoeffizienten  $k_{1,\infty}$  betragen:  $(0.015 \pm 0.001) \text{ s}^{-1}$  für O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> / 25 % H<sub>2</sub>O und O<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub> (100 ppbv);  $(0.011 \pm 0.001) \text{ s}^{-1}$  für O<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O (40 % RH);  $(0.020 \pm 0.002) \text{ s}^{-1}$  für O<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub> (250 - 1000 ppbv) und O<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub> / 25 % H<sub>2</sub>O. Die Langmuir-Adsorptions-Gleichgewichtskonstante für Ozon  $K_{O_3}$  wurde mit  $(2.8 \pm 0.2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3$  für alle untersuchten Reaktionssysteme als konstant angenommen. Die Langmuir-Adsorptions-Gleichgewichtskonstante für Wasser  $K_{H_2O}$  lag für O<sub>3</sub> / 25 % H<sub>2</sub>O bei  $(0.9 \pm 0.1) \times 10^{-13} \text{ cm}^3$ , für O<sub>3</sub> / 40 % H<sub>2</sub>O bei  $(0.2 \pm 0.1) \times 10^{-13} \text{ cm}^3$  und für O<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub> / 25 % H<sub>2</sub>O bei  $(0.6 \pm 0.2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3$ . Für die Langmuir-Adsorptions-Gleichgewichtskonstante von NO<sub>2</sub> wurden folgende Werte bestimmt:  $(2.0 \pm 0.5) \times 10^{-13} \text{ cm}^3$  bei O<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub> (100 - 250 ppbv);  $(4.8 \pm 0.7) \times 10^{-14} \text{ cm}^3$  bei O<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub> (500 ppbv);  $(1.2 \pm 0.4) \times 10^{-14} \text{ cm}^3$  bei O<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub> (750 - 1000 ppbv);  $(1.6 \pm 0.3) \times 10^{-13} \text{ cm}^3$  bei O<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub> / 25 % H<sub>2</sub>O.

Der Abbau von PAH auf Dieselruß durch Ozon wurde auch in Aerosolkammerexperimenten (AIDA) am Forschungszentrum Karlsruhe untersucht. Dabei zeigten die PAH(5,6) wiederum eine viel höhere Reaktivität als die PAH(3,4), und ein signifikanter Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit bei Beschichtung der Rußpartikel mit den Produkten der  $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse konnte nachgewiesen werden. Die in den Kammerexperimenten beobachteten PAH-Abbauraten lagen insgesamt deutlich unter den Werten (Faktor 100) der Strömungsrohrexperimente. Dies ist vermutlich auf langsame Reaktions- und Diffusionsprozesse im Partikelinneren zu-

---

rückzuführen, die bei den lange andauernden Kammerexperimenten eine wesentlich größere Rolle spielen als in den durch Oberflächenprozesse dominierten Strömungsrohrexperimenten. Schließlich wurden noch weitere Experimente zur Produktbildung von Nitro- und Oxy-PAH durchgeführt. Die Nachweisgrenzen des HPLC-APCI-TOF-MS lagen für 6-NBaP und 1-NPYR im Extrakt bei  $0.6 \mu\text{g l}^{-1}$  und  $0.8 \mu\text{g l}^{-1}$ , was zeigt, dass diese Methode nicht für Realmessungen verwendet werden kann, wo sehr viel niedriger Nachweisgrenzen benötigt werden. Aber sie ist sehr wohl zur Identifizierung von unbekanntem Produkten der Ozonierung und Nitrierung von PAH geeignet. Zur Untersuchung der Produktbildung im Strömungsrohr wurden 4 h Filterproben der Reaktionssysteme  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3 / 25 \% \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3 / \text{NO}_2$  und  $\text{O}_3 / \text{NO}_2 / 25 \% \text{H}_2\text{O}$  vermessen. Es wurde gezeigt, dass in den Reaktionssystemen  $\text{O}_3$  und  $\text{O}_3 / 25 \% \text{H}_2\text{O}$  während der Reaktion von BaP mit Ozon im Aerosolströmungsrohr das BaP-1,6-dion, BaP-3,6-dion und BaP-6,12-dion gebildet werden. In den Reaktionssystemen  $\text{O}_3 / \text{NO}_2$  und  $\text{O}_3 / \text{NO}_2 / 25 \% \text{H}_2\text{O}$  konnte neben diesen ebenfalls vorhandenen Hauptprodukten geringe Mengen an 6-NBaP detektiert werden. Bei der Reaktion des BaP mit  $\text{NO}_2$  auf den Rußaerosolpartikeln im Strömungsrohr konnte, wie aufgrund der Reaktionskinetik erwartet, kein 6-NBaP nachgewiesen werden. Bei den Begasungsexperimenten mit  $\text{O}_3$  und  $\text{NO}_2$  wurden noch zwei andere Produkte gefunden, nämlich das Hydroxy-BaP und eine bisher unbekannte Verbindung, die aufgrund des Massenspektrums und der Retentionszeit als BaP-nitrochinon identifiziert wurde. Damit konnte die Bildung von Nitrochinonen durch Reaktion von PAH mit atmosphärischen Photooxidantien erstmals experimentell bestätigt werden.

## 6 Anhang

### 6.1 Massenspektrometrische Daten

Tabelle 6-1: Oxy-PAH mit Molekülmasse und MS-Signale im negativen APCI-Detektionsmodus (intensivste Signale sind fett, MS-Signale  $FV \geq 60$  V sind kursiv gedruckt).

Substanz	Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	MS-Signale im negativen Detektionsmodus [m/z]
<i>Säuren</i>		
Benzoessäure	122	<b>121</b> , 93, 77
3-Methyl-Benzoessäure	136	<b>135</b> , 121, 107
Phenyllessigsäure	136	<b>135</b> , 121, 93, <b>91</b> , 77, 65
1-Naphthoesäure	172	<b>171</b> , 143, 127, 115
2-Naphthoesäure	172	<b>171</b> , 143, <b>127</b> , 116
1-Pyrensäure	246	<b>245</b> , 217, 202, 201
<i>Lactone</i>		
Coumarin	146	177, <b>145</b> , 117
4-Oxa-benzo[def]chrysen-5-on	270	301, 286, <b>285</b> , 271, 269, <b>243</b> , 215
<i>Hydroxide</i>		
Phenol	94	<b>93</b> , 65
2-Methyl-Phenol	108	215, <b>107</b>
3-Methyl-Phenol	108	215, 123, <b>107</b>
4-Methyl-Phenol	108	123, <b>107</b>
2,4-Dimethyl-Phenol	122	136, <b>121</b>
2,6-Dimethyl-Phenol	122	<b>121</b>
2-Chlor-Phenol	128	<b>127</b> , 91
4-Chlor-Phenol	128	<b>127</b> , 92

Tabelle 6-2: Oxy-PAH mit Molekülmasse und MS-Signale im negativen APCI-Detektionsmodus (intensivste Signale sind fett, MS-Signale  $FV \geq 60$  V sind kursiv gedruckt).

Substanz	Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	MS-Signale im negativen Detektionsmodus [m/z]
<i>Hydroxide</i>		
2,3,5-Trimethyl-Phenol	136	<b>135</b> , 120
2,3,6-Trimethyl-Phenol	136	<b>135</b> , 120
2,4,6-Trimethyl-Phenol	136	<b>135</b>
2-Nitro-Phenol	139	<b>138</b> , 122, 108
4-Nitro-Phenol	139	<b>138</b> , 108
4-Chloro-3-Methyl-Phenol	142	<b>141</b>
3-Methyl-4-Nitro-Phenol	153	305, <b>152</b> , 136, 122
5-Methyl-2-Nitro-Phenol	153	<b>152</b> , 136, 122, 106
4-Methyl-2-Nitro-Phenol	153	<b>152</b> , 136, 122, 118, 108
2,4-Dichlor-Phenol	162	<b>161</b> , 125
2,4-Dinitro-Phenol	184	<b>183</b> , 167, 153, 137, 109
2,4,6-Trichlor-Phenol	196	<b>195</b> , 159, 123
6-Methyl-2,4-Dinitro-Phenol	198	<b>197</b> , 181, 180, 167, 151, 150, 137, 123, 122, 109
Pentachlor-Phenol	266	<b>265</b> , 229, 195, 167
1-Naphthol	144	<b>143</b> , 115
2-Naphthol	144	<b>143</b> , 115
1-Hydroxy-Phenanthren	194	<b>193</b> , 165
2-Hydroxy-Phenanthren	194	<b>193</b> , 165
3-Hydroxy-Phenanthren	194	<b>193</b> , 165
9-Hydroxy-Phenanthren	194	208, <b>193</b> , 168
1-Hydroxy-Pyren	218	<b>217</b>
3-Hydroxy-Benzo[ <i>a</i> ]pyren	268	<b>267</b>
8-Hydroxy-Benzo[ <i>a</i> ]pyren	268	<b>267</b>

Tabelle 6-3: Oxy-PAH mit Molekülmasse und MS-Signale im negativen APCI-Detektionsmodus (intensivste Signale sind fett, MS-Signale  $FV \geq 60$  V sind kursiv gedruckt).

Substanz	Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	MS-Signale im negativen Detektionsmodus [m/z]
<i>Diketone</i>		
<i>p</i> -Chinon	108	<b>108</b>
1,4-Naphthochinon	158	<b>158</b> , 145
1,4-Anthrachinon	208	<b>223</b> , 195, 167
Anthrachinon	208	<b>223</b> , 195, 167
Benzo[ <i>a</i> ]pyren-1,6-dion	282	<b>282</b> , 267
Benzo[ <i>a</i> ]pyren-3,6-dion	282	<b>282</b> , 267
Benzo[ <i>a</i> ]pyren-6,12-dion	282	<b>282</b> , 267
Benzo[ <i>a</i> ]pyren-7,10-dion	282	<b>282</b> , 267
<i>Gemischte funktionelle Gruppen</i>		
Salicylsäure	138	<b>137</b> , 93
<i>t</i> -Ferrulasäure	194	<b>193</b> , 178, 149, 134, 133
Benzaldehyd	106	n.d.
Vanillin	152	151, <b>136</b> , 108
2-Hydroxy-Benzaldehyd	122	<b>121</b> , 93
3-Hydroxy-Benzaldehyd	122	243, <b>121</b>
4-Hydroxy-Benzaldehyd	122	<b>121</b>
3,4-Dimethoxy-Benzaldehyd	166	<b>151</b> , 136, 121, 108
Benzoessäuremethylester	136	n.d.
Benzoessäureethylester	150	n.d.
4-Hydroxy-Benzoessäureethylester	166	<b>165</b> , 137
<i>t</i> -Zimtsäure	148	<b>147</b> , 119, 103
<i>S</i> (+)-Mandelsäure	152	<b>151</b> , 121, 107
Gallussäure	170	<b>169</b> , 125

Tabelle 6-4: Oxy-PAH mit Molekülmasse und MS-Signale im positiven APCI-Detektionsmodus (intensivste Signale sind fett, MS-Signale  $FV \geq 60$  V sind kursiv gedruckt).

Substanz	Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	MS-Signale im positiven Detektionsmodus [m/z]
<i>Säuren</i>		
Benzoessäure	122	n.d.
3-Methyl-Benzoessäure	136	167, <b>137</b>
Phenyllessigsäure	136	<b>137</b>
1-Naphthoesäure	172	n.d.
2-Naphthoesäure	172	n.d.
1-Pyrensäure	246	261, <b>247</b> , 231, 230, 229, 218, 219, 203, 202
<i>Lactone</i>		
Coumarin	146	<b>147</b> , 103, 91, 65
4-Oxa-benzo[def]chrysen-5-on	270	272, <b>271</b> , 227, 226, 215
<i>Hydroxide</i>		
Phenol	94	n.d.
2-Methyl-Phenol	108	n.d.
3-Methyl-Phenol	108	<b>109</b>
4-Methyl-Phenol	108	n.d.
2,6-Dimethyl-Phenol	122	<b>123</b> , 107, 105
2,3,5-Trimethyl-Phenol	136	<b>137</b> , 136, 121, 119, 107
2,3,6-Trimethyl-Phenol	136	<b>137</b> , 136, 119, 107
2,4,6-Trimethyl-Phenol	136	<b>137</b> , 136, 119, 107, 92
3-Methyl-4-Nitro-Phenol	153	<b>154</b> , 137
1-Naphthol	144	158, <b>145</b> , 128, 116
2-Naphthol	144	<b>158</b> , 145, 128
1-Hydroxy-Phenanthren	194	209, <b>195</b> , 166
2-Hydroxy-Phenanthren	194	209, <b>195</b> , 183, 166

Tabelle 6-5: Oxy-PAH mit Molekülmasse und MS-Signale im positiven APCI-Detektionsmodus (intensivste Signale sind fett, MS-Signale  $FV \geq 60$  V sind kursiv gedruckt).

Substanz	Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	MS-Signale im positiven Detektionsmodus [m/z]
<i>Hydroxide</i>		
3-Hydroxy-Phenanthren	194	209, <b>195</b> , 183, 166
9-Hydroxy-Phenanthren	194	209, <b>195</b> , 166, 153
1-Hydroxy-Pyren	218	233, <b>219</b> , 202, 191, 190, 189
3-Hydroxy-Benzo[a]pyren	268	283, 282, <b>269</b> , 252, 240
8-Hydroxy-Benzo[a]pyren	268	283, <b>269</b> , 255, 252, 240, 226
<i>Diketone</i>		
Benzo[a]pyren-1,6-dion	282	284, <b>283</b> , 255, 226
Benzo[a]pyren-3,6-dion	282	284, <b>283</b> , 255, 226
Benzo[a]pyren-6,12-dion	282	284, <b>283</b> , 255, 226
Benzo[a]pyren-7,10-dion	282	284, <b>283</b> , 255, 226
<i>Gemischte funktionelle Gruppen</i>		
<i>t</i> -Ferrulasäure	194	<b>195</b> , 177, 166, 149
Benzaldehyd	106	n.d.
Vanillin	152	<b>153</b>
2-Hydroxy-Benzaldehyd	122	<b>137</b> , 123
3-Hydroxy-Benzaldehyd	122	<b>137</b>
4-Hydroxy-Benzaldehyd	122	<b>137</b> , 123
3,4-Dimethoxy-Benzaldehyd	166	<b>167</b> , 139, 124
Benzoessäuremethylester	136	<b>137</b>
Benzoessäureethylester	150	<b>151</b> , 123, 105
4-Hydroxy-Benzoessäureethylester	166	<b>167</b> , 139, 121
<i>t</i> -Zimtsäure	148	163, <b>149</b> , 131, 122
<i>S</i> (+)-Mandelsäure	152	n.d.
Gallussäure	170	185, <b>171</b> , 137

## 6.2 Meßwerte der einzelnen Aerosolfilterproben

Tabelle 6-6: PAH-Meßdaten der Meßkampagne LKP-1 (19.04. - 05.07.2001, MW bezogen auf das Realvolumen).

Datum	23.4.01	26.4.01	28.4.01	30.4.01	2.5.01	4.5.01	12.5.01	14.5.01
Filter-Nr.	LKP 5	LKP 6	LKP 7	LKP 9	LKP 10	LKP 11	LKP 15	LKP 18
NAP [pg m <sup>-3</sup> ]	35.7	0.0	0.0	0.0	148.9	163.3	37.1	26.0
ACE [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	0.0	0.0	63.7	71.1	33.7	46.8
FLU [pg m <sup>-3</sup> ]	10.1	0.0	6.3	0.0	21.1	22.2	5.5	18.7
PHE [pg m <sup>-3</sup> ]	163.8	67.3	79.8	45.0	195.3	249.5	260.7	196.2
ANT [pg m <sup>-3</sup> ]	39.3	14.1	19.2	15.0	47.4	85.8	74.2	31.5
FLT [pg m <sup>-3</sup> ]	322.4	200.4	209.7	133.4	265.0	357.6	290.5	228.3
PYR [pg m <sup>-3</sup> ]	507.3	302.9	292.3	188.5	419.3	559.0	430.2	272.2
BaA [pg m <sup>-3</sup> ]	239.2	123.3	154.5	103.2	187.3	177.5	154.5	126.1
CHR [pg m <sup>-3</sup> ]	265.8	127.0	155.6	95.2	230.0	169.0	149.2	144.7
BbF [pg m <sup>-3</sup> ]	259.1	143.1	171.5	142.2	196.9	161.2	171.7	150.1
BkF [pg m <sup>-3</sup> ]	117.2	57.3	70.2	54.0	78.5	50.3	64.6	58.1
BaP [pg m <sup>-3</sup> ]	142.9	69.3	88.9	80.3	129.0	72.5	84.8	87.6
DBahA [pg m <sup>-3</sup> ]	92.0	86.9	91.2	127.7	199.3	63.9	64.5	19.7
BghiP [pg m <sup>-3</sup> ]	418.9	343.0	360.7	389.2	434.8	251.3	241.9	209.7
IND [pg m <sup>-3</sup> ]	364.4	217.1	224.6	214.1	263.6	77.6	105.8	139.2
PAH(3,6) [ng m <sup>-3</sup> ]	2.93	1.75	1.92	1.59	2.65	2.28	2.09	1.66
PAH(3,4) [ng m <sup>-3</sup> ]	1.54	0.84	0.91	0.58	1.34	1.60	1.36	1.00
PAH(5,6) [ng m <sup>-3</sup> ]	1.39	0.92	1.01	1.01	1.30	0.68	0.73	0.66

Tabelle 6-7: PAH-Meßdaten der Meßkampagne LKP-1 (19.04. - 05.07.2001, MW bezogen auf das Realvolumen).

Datum	17.5.01	20.5.01	22.5.01	24.5.01	26.5.01	28.5.01	30.5.01	3.6.01
Filter-Nr.	LKP 20	LKP 24	LKP 25	LKP 26	LKP 27	LKP 28	LKP 29	LKP 30
NAP [pg m <sup>-3</sup> ]	38.9	56.2	9.4	10.7	65.8	90.7	67.1	39.5
ACE [pg m <sup>-3</sup> ]	42.3	38.4	20.8	33.2	60.0	63.3	90.3	40.5
FLU [pg m <sup>-3</sup> ]	18.9	16.9	13.6	14.5	23.5	26.3	35.7	20.9
PHE [pg m <sup>-3</sup> ]	255.2	154.9	140.1	163.6	219.7	286.9	451.5	182.1
ANT [pg m <sup>-3</sup> ]	57.0	35.8	37.8	42.8	49.2	65.6	99.6	37.0
FLT [pg m <sup>-3</sup> ]	356.2	249.5	202.7	247.4	291.4	326.8	545.0	320.7
PYR [pg m <sup>-3</sup> ]	444.7	369.3	290.0	316.0	401.7	493.4	715.4	459.5
BaA [pg m <sup>-3</sup> ]	137.0	157.7	96.5	134.1	127.5	156.1	188.8	175.8
CHR [pg m <sup>-3</sup> ]	133.0	160.5	107.9	132.0	124.3	145.2	188.3	182.9
BbF [pg m <sup>-3</sup> ]	108.9	159.9	100.2	147.0	110.6	132.0	121.8	161.7
BkF [pg m <sup>-3</sup> ]	34.1	62.2	31.3	53.7	34.7	41.6	34.1	65.7
BaP [pg m <sup>-3</sup> ]	48.9	78.6	48.7	79.1	53.4	62.1	56.1	77.9
DBahA [pg m <sup>-3</sup> ]	5.0	12.4	1.1	22.8	2.9	5.2	1.5	9.1
BghiP [pg m <sup>-3</sup> ]	73.8	103.1	79.1	176.4	81.4	88.4	57.6	116.8
IND [pg m <sup>-3</sup> ]	52.1	81.2	50.4	117.1	49.1	51.4	39.0	87.7
PAH(3,6) [ng m <sup>-3</sup> ]	1.71	1.63	1.19	1.63	1.55	1.85	2.50	1.88
PAH(3,4) [ng m <sup>-3</sup> ]	1.38	1.13	0.88	1.04	1.21	1.47	2.19	1.36
PAH(5,6) [ng m <sup>-3</sup> ]	0.32	0.50	0.31	0.60	0.33	0.38	0.31	0.52

Datum	7.6.01	9.6.01	11.6.01	13.6.01	15.6.01	17.6.01	20.6.01	2.7.01
Filter-Nr.	LKP 33	LKP 34	LKP 35	LKP 36	LKP 37	LKP 38	LKP 39	LKP 47
NAP [pg m <sup>-3</sup> ]	202.8	0.0	88.9	91.5	22.4	47.3	53.1	38.8
ACE [pg m <sup>-3</sup> ]	95.4	9.8	44.5	91.5	18.5	28.5	52.5	48.3
FLU [pg m <sup>-3</sup> ]	42.6	15.0	22.0	31.6	16.0	14.4	22.8	28.4
PHE [pg m <sup>-3</sup> ]	468.3	207.1	203.2	383.6	109.4	122.2	348.0	278.7
ANT [pg m <sup>-3</sup> ]	103.2	59.6	43.8	80.9	31.1	26.1	85.2	68.0
FLT [pg m <sup>-3</sup> ]	739.6	437.3	394.2	596.9	150.6	189.1	738.5	468.7
PYR [pg m <sup>-3</sup> ]	762.0	534.4	500.2	529.2	186.0	182.3	394.5	393.9
BaA [pg m <sup>-3</sup> ]	213.2	162.4	153.7	230.5	72.2	75.7	178.2	182.5
CHR [pg m <sup>-3</sup> ]	229.5	153.1	153.8	277.2	75.2	103.3	146.5	173.2
BbF [pg m <sup>-3</sup> ]	151.5	120.6	126.4	180.2	71.9	74.2	138.9	146.5
BkF [pg m <sup>-3</sup> ]	49.1	37.8	45.6	63.1	17.7	22.7	50.4	49.0
BaP [pg m <sup>-3</sup> ]	64.9	54.9	65.7	33.8	31.5	24.2	68.8	68.7
DBahA [pg m <sup>-3</sup> ]	6.8	4.2	10.1	2.3	6.9	0.0	4.0	7.5
BghiP [pg m <sup>-3</sup> ]	69.1	76.6	94.8	113.1	68.6	53.6	73.8	98.4
IND [pg m <sup>-3</sup> ]	77.7	71.6	74.2	96.8	41.7	39.5	92.9	75.4
PAH(3,6) [ng m <sup>-3</sup> ]	2.93	1.92	1.87	2.59	0.86	0.91	2.32	2.01
PAH(3,4) [ng m <sup>-3</sup> ]	2.52	1.55	1.45	2.10	0.62	0.70	1.89	1.57
PAH(5,6) [ng m <sup>-3</sup> ]	0.42	0.37	0.42	0.49	0.24	0.21	0.43	0.45

Tabelle 6-8: PAH-Meßdaten der Meßkampagnen LKP-1 (19.04. - 05.07.2001), LKP-2 (19.11. - 18.12.2001) und LKP-3 (12.07. - 02.08.2002) (MW bezogen auf das Realvolumen).

Datum	3.7.01	4.7.01	5.7.01	22.11.01	25.11.01	30.11.02	8.12.01
Filter-Nr.	LKP 48	LKP 49	LKP 50	LKP 1a	LKP 1b	LKP 1c	LKP 1d
NAP [pg m <sup>-3</sup> ]	31.2	16.3	69.3	835.3	699.2	0.0	0.0
ACE [pg m <sup>-3</sup> ]	32.9	35.6	66.6	340.9	340.2	55.5	76.6
FLU [pg m <sup>-3</sup> ]	25.1	17.3	23.7	144.4	169.1	47.1	45.0
PHE [pg m <sup>-3</sup> ]	246.9	158.1	196.7	462.1	528.0	234.3	407.2
ANT [pg m <sup>-3</sup> ]	51.2	36.3	27.3	93.4	141.3	49.0	63.9
FLT [pg m <sup>-3</sup> ]	473.0	294.4	271.7	447.4	387.0	250.2	429.8
PYR [pg m <sup>-3</sup> ]	451.2	241.9	233.1	1018.1	449.1	260.0	441.2
BaA [pg m <sup>-3</sup> ]	212.5	129.8	99.9	342.5	268.9	328.8	318.2
CHR [pg m <sup>-3</sup> ]	205.8	116.4	151.6	425.5	230.8	301.5	358.3
BbF [pg m <sup>-3</sup> ]	159.2	101.4	89.0	547.4	433.2	568.9	562.1
BkF [pg m <sup>-3</sup> ]	49.2	31.6	23.6	198.3	133.6	215.5	206.8
BaP [pg m <sup>-3</sup> ]	72.7	50.2	27.7	280.1	257.8	323.0	255.8
DBahA [pg m <sup>-3</sup> ]	6.6	4.7	0.0	811.7	58.3	107.9	124.1
BghiP [pg m <sup>-3</sup> ]	105.4	79.0	76.2	2619.1	601.8	611.3	628.7
IND [pg m <sup>-3</sup> ]	74.6	56.7	52.2	459.4	382.1	568.9	642.5
PAH(3,6) [ng m <sup>-3</sup> ]	2.11	1.30	1.25	7.71	3.87	3.82	4.44
PAH(3,4) [ng m <sup>-3</sup> ]	1.64	0.98	0.98	2.79	2.01	1.42	2.02
PAH(5,6) [ng m <sup>-3</sup> ]	0.47	0.32	0.27	4.92	1.87	2.40	2.42

Datum	19.7.02	26.7.02	29.7.02	30.7.02	2.8.02
Filter-Nr.	F1_9	F1_10	F1_11	F1_12	F1_13
NAP [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	825.0	0.0	0.0	0.0
ACE [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	117.6	0.0	0.0	153.5
FLU [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	74.5	0.0	195.3	67.3
PHE [pg m <sup>-3</sup> ]	130.9	412.9	269.4	1583.3	524.5
ANT [pg m <sup>-3</sup> ]	25.1	0.0	0.0	0.0	0.0
FLT [pg m <sup>-3</sup> ]	270.7	343.5	324.2	1004.8	556.3
PYR [pg m <sup>-3</sup> ]	458.5	543.2	415.0	851.4	548.0
BaA [pg m <sup>-3</sup> ]	154.3	175.7	225.1	394.4	165.6
CHR [pg m <sup>-3</sup> ]	153.0	134.7	116.9	0.0	126.3
BbF [pg m <sup>-3</sup> ]	152.6	194.6	178.5	311.6	141.8
BkF [pg m <sup>-3</sup> ]	48.4	57.7	86.2	0.0	47.9
BaP [pg m <sup>-3</sup> ]	73.5	74.6	182.6	227.2	77.6
DBahA [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BghiP [pg m <sup>-3</sup> ]	256.5	212.8	658.5	290.7	109.4
IND [pg m <sup>-3</sup> ]	34.0	134.8	306.2	0.0	0.0
PAH(3,6) [ng m <sup>-3</sup> ]	1.76	2.28	2.76	4.66	2.30
PAH(3,4) [ng m <sup>-3</sup> ]	1.19	1.61	1.35	3.83	1.92
PAH(5,6) [ng m <sup>-3</sup> ]	0.56	0.67	1.41	0.83	0.38

Tabelle 6-9: PAH-Meßdaten der Meßkampagnen IWC-2 (01.02. - 05.04.2002), IWC-1 (12.04. - 19.04.2001) und IWC-3 (24.09. - 23.10.2002) (MW bezogen auf das Realvolumen).

Datum	1.2.02	15.2.02	22.2.02	8.3.02	15.3.02	22.3.02	29.3.02	5.4.02
Filter-Nr.	F1_1	F1_2	F1_3	F1_4	F1_5	F1_6	F1_7	F1_8
NAP [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	36.5	0.0	0.0	0.0	163.6	0.0	0.0
ACE [pg m <sup>-3</sup> ]	151.8	59.2	65.7	26.8	0.0	124.1	41.6	29.3
FLU [pg m <sup>-3</sup> ]	54.9	22.6	51.3	14.6	0.0	43.9	32.6	25.8
PHE [pg m <sup>-3</sup> ]	342.9	161.2	261.5	82.4	218.7	185.5	251.9	57.9
ANT [pg m <sup>-3</sup> ]	40.7	15.6	51.3	11.5	22.7	0.0	29.5	0.0
FLT [pg m <sup>-3</sup> ]	218.7	238.6	325.5	120.9	263.2	216.5	432.3	171.8
PYR [pg m <sup>-3</sup> ]	208.8	286.6	320.8	123.0	253.2	204.1	428.3	168.4
BaA [pg m <sup>-3</sup> ]	111.4	150.5	147.4	92.8	172.4	91.6	206.4	80.0
CHR [pg m <sup>-3</sup> ]	98.7	143.2	171.2	94.8	180.5	114.6	200.0	110.1
BbF [pg m <sup>-3</sup> ]	224.7	316.8	349.0	247.7	389.8	286.6	385.0	227.3
BkF [pg m <sup>-3</sup> ]	104.7	128.6	148.6	102.7	162.2	114.3	161.3	100.0
BaP [pg m <sup>-3</sup> ]	147.8	254.0	223.5	159.0	271.3	165.9	259.5	139.5
DBahA [pg m <sup>-3</sup> ]	113.0	103.3	151.4	111.3	184.0	133.9	167.3	116.1
BghiP [pg m <sup>-3</sup> ]	414.8	583.3	813.3	522.6	944.5	618.8	677.1	509.8
IND [pg m <sup>-3</sup> ]	371.2	461.9	563.2	433.0	717.5	492.0	589.3	419.9
PAH(3,6) [ng m <sup>-3</sup> ]	2.40	2.84	3.53	2.10	3.78	2.62	3.79	2.10
PAH(3,4) [ng m <sup>-3</sup> ]	1.02	1.00	1.28	0.53	1.11	0.81	1.55	0.59
PAH(5,6) [ng m <sup>-3</sup> ]	1.38	1.85	2.25	1.58	2.67	1.81	2.24	1.51

Datum	14.4.01	16.4.01	18.4.01	19.4.01	27.9.02	30.9.02	3.10.02
Filter-Nr.	1	2	3	4	GH 2	GH 3	GH 5
NAP [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	30.3	0.0	52.3	0.0	0.0	0.0
ACE [pg m <sup>-3</sup> ]	18.2	15.6	5.2	34.1	10.7	72.7	18.7
FLU [pg m <sup>-3</sup> ]	11.3	8.9	6.3	17.5	2.1	28.1	3.5
PHE [pg m <sup>-3</sup> ]	31.8	46.4	30.6	64.4	63.7	104.0	119.6
ANT [pg m <sup>-3</sup> ]	7.4	11.4	5.8	11.2	8.8	8.9	17.2
FLT [pg m <sup>-3</sup> ]	53.6	70.0	54.8	80.2	131.0	213.6	184.8
PYR [pg m <sup>-3</sup> ]	82.4	95.2	93.1	108.3	244.8	240.5	196.8
BaA [pg m <sup>-3</sup> ]	36.4	32.8	35.1	50.6	91.4	172.6	138.6
CHR [pg m <sup>-3</sup> ]	36.8	29.2	35.3	61.3	107.1	157.9	164.2
BbF [pg m <sup>-3</sup> ]	78.2	72.2	81.4	81.7	188.4	285.7	277.2
BkF [pg m <sup>-3</sup> ]	36.7	30.6	37.3	33.6	84.3	103.2	123.1
BaP [pg m <sup>-3</sup> ]	56.0	51.9	56.2	57.9	143.5	314.6	223.7
DBahA [pg m <sup>-3</sup> ]	57.2	42.1	65.7	57.5	56.8	3.5	43.0
BghiP [pg m <sup>-3</sup> ]	167.2	123.0	188.9	152.0	275.7	244.0	289.2
IND [pg m <sup>-3</sup> ]	139.4	97.3	156.4	102.6	453.5	320.9	345.8
PAH(3,6) [ng m <sup>-3</sup> ]	0.78	0.70	0.84	0.86	1.85	2.17	2.12
PAH(3,4) [ng m <sup>-3</sup> ]	0.25	0.29	0.25	0.38	0.65	0.90	0.82
PAH(5,6) [ng m <sup>-3</sup> ]	0.53	0.42	0.59	0.49	1.20	1.27	1.30

Tabelle 6-10: PAH-Meßdaten der Meßkampagnen IWC-3 (24.09. - 23.10.2002, MW bezogen auf das Realvolumen) und HP (16.05. - 21.09.2002) (MW bezogen auf das Normvolumen).

Datum	7.10.02	10.10.02	13.10.02	16.10.02	19.10.02	22.10.02	23.10.02
Filter-Nr.	GH 6	GH 7	GH 9	GH 10	GH 11	GH 12	GH 13
NAP [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ACE [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	10.6	0.0	3.3	0.0	3.6	53.5
FLU [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	2.2	18.2	0.0	0.0	0.0	2.5
PHE [pg m <sup>-3</sup> ]	50.3	60.5	197.7	54.5	46.1	60.5	208.4
ANT [pg m <sup>-3</sup> ]	6.7	7.1	22.8	0.9	12.5	11.7	18.7
FLT [pg m <sup>-3</sup> ]	72.7	135.4	300.2	125.8	51.8	127.3	159.5
PYR [pg m <sup>-3</sup> ]	79.1	153.8	525.0	179.9	68.0	171.5	151.2
BaA [pg m <sup>-3</sup> ]	34.2	98.1	188.6	119.2	49.0	119.3	49.8
CHR [pg m <sup>-3</sup> ]	37.2	127.3	218.5	119.6	76.8	120.4	61.9
BbF [pg m <sup>-3</sup> ]	80.3	195.4	391.3	258.8	71.6	254.2	112.7
BkF [pg m <sup>-3</sup> ]	33.1	101.1	171.2	68.3	35.3	117.3	47.0
BaP [pg m <sup>-3</sup> ]	68.8	187.9	374.3	183.5	73.2	129.5	114.4
DBahA [pg m <sup>-3</sup> ]	8.6	41.2	73.8	35.2	29.4	69.1	7.4
BghiP [pg m <sup>-3</sup> ]	67.6	241.3	375.0	249.6	154.8	321.0	181.8
IND [pg m <sup>-3</sup> ]	106.8	329.7	571.3	285.4	95.4	377.6	201.4
PAH(3,6) [ng m <sup>-3</sup> ]	0.65	1.68	3.41	1.68	0.76	1.88	1.31
PAH(3,4) [ng m <sup>-3</sup> ]	0.28	0.58	1.45	0.60	0.30	0.61	0.65
PAH(5,6) [ng m <sup>-3</sup> ]	0.37	1.10	1.96	1.08	0.46	1.27	0.66

Datum	17.5.02	18.5.02	19.5.02	20.5.02	21.5.02	22.5.02	23.5.02	24.5.02
Filter-Nr.	HP 2	HP 3	HP 4	HP 5	HP 6	HP 7	HP 8	HP 9
NAP [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	0.0	0.0	45.2	0.0	0.0	0.0
ACE [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	21.6	20.9	32.9	53.8	17.8	46.4	26.0
FLU [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	7.9	9.3	13.9	12.6	8.0	9.0	12.6
PHE [pg m <sup>-3</sup> ]	37.9	58.4	26.1	85.3	48.2	27.4	61.1	80.3
ANT [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
FLT [pg m <sup>-3</sup> ]	39.0	23.3	18.1	33.8	31.4	28.7	33.3	29.0
PYR [pg m <sup>-3</sup> ]	40.7	38.9	24.8	58.9	37.2	35.2	31.1	36.7
BaA [pg m <sup>-3</sup> ]	23.1	32.1	47.0	11.3	6.3	8.0	9.4	19.0
CHR [pg m <sup>-3</sup> ]	26.6	5.1	6.1	21.6	0.0	0.0	11.4	0.0
BbF [pg m <sup>-3</sup> ]	31.3	28.2	17.0	23.9	33.5	30.9	32.4	30.1
BkF [pg m <sup>-3</sup> ]	10.7	12.0	4.3	9.6	12.1	8.5	11.1	10.5
BaP [pg m <sup>-3</sup> ]	37.9	17.7	11.2	16.4	18.5	14.4	20.9	15.2
DBahA [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BghiP [pg m <sup>-3</sup> ]	42.7	45.4	37.4	71.2	47.0	44.7	52.8	33.6
IND [pg m <sup>-3</sup> ]	62.3	47.5	37.8	0.0	59.8	41.4	39.5	31.6
PAH(3,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	352.3	308.6	229.8	331.9	294.1	239.2	302.9	285.9
PAH(3,4) [pg m <sup>-3</sup> ]	167.4	157.8	122.1	210.8	123.1	99.3	146.3	164.9
PAH(5,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	184.9	150.8	107.7	121.1	170.9	139.9	156.6	121.0

Tabelle 6-11: PAH-Meßdaten der Meßkampagnen HP (16.05. - 21.09.2002, MW bezogen auf das Normvolumen).

Datum	25.5.02	26.5.02	27.5.02	28.5.02	29.5.02	30.5.02	31.5.02	1.6.02
Filter-Nr.	HP 10	HP 11	HP 12	HP 13	HP 14	HP 15	HP 16	HP 18
NAP [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	22.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ACE [pg m <sup>-3</sup> ]	9.6	0.0	13.9	0.0	0.0	9.1	163.7	20.5
FLU [pg m <sup>-3</sup> ]	13.9	0.0	9.6	0.0	0.0	8.8	33.1	11.7
PHE [pg m <sup>-3</sup> ]	54.1	36.9	145.7	35.3	39.6	41.2	156.6	55.3
ANT [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
FLT [pg m <sup>-3</sup> ]	27.9	21.6	31.7	24.7	50.9	31.5	56.2	31.7
PYR [pg m <sup>-3</sup> ]	38.4	31.7	43.6	27.3	71.2	38.2	63.7	27.2
BaA [pg m <sup>-3</sup> ]	10.6	6.1	12.3	10.1	31.4	11.5	11.4	6.9
CHR [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	9.3	11.3	10.1	31.8	0.0	13.2	0.0
BbF [pg m <sup>-3</sup> ]	29.9	20.2	31.3	29.8	61.1	38.0	28.6	38.7
BkF [pg m <sup>-3</sup> ]	12.3	8.4	13.2	16.1	26.2	14.4	10.6	9.5
BaP [pg m <sup>-3</sup> ]	21.5	37.2	44.7	20.0	91.9	24.5	102.6	45.2
DBahA [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	12.9	0.0	23.4	16.7	6.8	0.0
BghiP [pg m <sup>-3</sup> ]	81.2	38.8	50.9	41.9	124.5	67.4	75.4	27.7
IND [pg m <sup>-3</sup> ]	69.4	43.1	50.1	40.6	99.3	67.5	79.5	32.9
PAH(3,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	345.3	253.5	447.7	255.9	651.2	350.8	604.5	275.1
PAH(3,4) [pg m <sup>-3</sup> ]	131.0	105.8	244.5	107.5	224.9	122.4	301.1	121.0
PAH(5,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	214.3	147.8	203.2	148.4	426.3	228.4	303.4	154.1

Datum	2.6.02	3.6.02	6.6.02	9.6.02	12.6.02	15.6.02	18.6.02	21.6.02
Filter-Nr.	HP 19	HP 20	HP 21	HP 22	HP 23	HP 24	HP 25	HP 27
NAP [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	51.7	65.5	73.7	0.0	13.7	0.0
ACE [pg m <sup>-3</sup> ]	12.6	23.7	17.1	55.5	13.8	7.3	9.1	6.2
FLU [pg m <sup>-3</sup> ]	11.0	16.8	5.2	9.3	4.2	4.7	3.2	5.5
PHE [pg m <sup>-3</sup> ]	63.7	48.2	42.1	52.6	24.2	21.6	25.2	23.8
ANT [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	4.8	8.2	0.0	0.0	0.0	6.7
FLT [pg m <sup>-3</sup> ]	66.7	53.0	20.6	23.8	17.1	13.6	16.0	20.3
PYR [pg m <sup>-3</sup> ]	49.9	50.0	20.3	27.3	15.8	16.5	18.3	28.8
BaA [pg m <sup>-3</sup> ]	19.0	19.1	5.2	8.4	7.5	6.1	4.4	6.8
CHR [pg m <sup>-3</sup> ]	38.1	38.0	7.1	12.4	10.6	7.7	7.3	10.5
BbF [pg m <sup>-3</sup> ]	47.2	34.4	13.1	14.4	20.1	14.5	13.3	14.4
BkF [pg m <sup>-3</sup> ]	17.1	11.8	4.7	5.6	7.8	5.5	4.8	5.3
BaP [pg m <sup>-3</sup> ]	26.2	19.6	7.5	8.7	25.6	8.8	6.2	7.5
DBahA [pg m <sup>-3</sup> ]	64.5	0.0	2.2	2.0	7.1	0.0	0.0	0.0
BghiP [pg m <sup>-3</sup> ]	272.8	10.3	20.8	14.3	36.6	8.9	9.9	4.1
IND [pg m <sup>-3</sup> ]	183.8	40.9	18.6	15.9	50.2	19.5	19.8	13.5
PAH(3,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	848.9	325.3	167.0	193.6	222.7	122.7	125.0	141.6
PAH(3,4) [pg m <sup>-3</sup> ]	237.3	208.3	100.1	132.7	75.3	65.4	71.1	96.9
PAH(5,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	611.6	117.1	67.0	60.9	147.4	57.3	53.9	44.7

Tabelle 6-12: PAH-Meßdaten der Meßkampagnen HP (16.05. - 21.09.2002, MW bezogen auf das Normvolumen).

Datum	24.6.02	27.6.02	30.6.02	3.7.02	6.7.02	10.7.02	11.7.02	14.7.02
Filter-Nr.	HP 28	HP 29	HP 30	HP 31	HP 32	HP 33	HP 35	HP 36
NAP [pg m <sup>-3</sup> ]	19.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	133.5	0.0
ACE [pg m <sup>-3</sup> ]	6.5	6.4	5.4	3.4	8.9	38.9	170.3	22.7
FLU [pg m <sup>-3</sup> ]	4.7	5.2	3.3	4.3	6.1	8.6	33.4	7.7
PHE [pg m <sup>-3</sup> ]	22.8	17.4	21.8	14.2	23.4	36.2	137.9	32.5
ANT [pg m <sup>-3</sup> ]	5.6	0.0	0.0	0.0	5.5	6.1	0.0	5.5
FLT [pg m <sup>-3</sup> ]	15.8	17.6	23.7	17.2	16.5	12.6	23.5	14.4
PYR [pg m <sup>-3</sup> ]	16.3	17.6	20.7	21.6	18.3	15.3	34.1	16.0
BaA [pg m <sup>-3</sup> ]	3.5	4.6	10.3	6.6	7.3	40.1	209.3	24.8
CHR [pg m <sup>-3</sup> ]	8.9	10.9	19.1	7.4	10.2	7.1	22.0	6.6
BbF [pg m <sup>-3</sup> ]	16.1	14.8	30.4	16.3	16.0	11.6	8.9	17.0
BkF [pg m <sup>-3</sup> ]	4.7	5.1	11.7	5.5	6.2	5.6	0.0	6.7
BaP [pg m <sup>-3</sup> ]	6.6	6.4	15.4	10.4	9.3	7.4	7.7	9.3
DBahA [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	5.3	0.0	1.3	0.0	0.0	0.0
BghiP [pg m <sup>-3</sup> ]	4.7	5.4	21.7	9.0	8.1	14.2	14.0	12.1
IND [pg m <sup>-3</sup> ]	13.5	16.1	29.6	19.3	18.7	16.9	33.3	22.2
PAH(3,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	118.5	115.9	209.7	127.5	140.9	173.0	490.8	167.1
PAH(3,4) [pg m <sup>-3</sup> ]	72.9	68.1	95.5	67.0	81.3	117.2	426.8	99.8
PAH(5,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	45.6	47.9	114.2	60.5	59.6	55.8	64.0	67.4

Datum	17.7.02	20.7.02	23.7.02	26.7.02	2.8.02	5.8.02	8.8.02	11.8.02
Filter-Nr.	HP 37	HP 38	HP 39	HP 40	HP 42	HP 43	HP 44	HP 45
NAP [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ACE [pg m <sup>-3</sup> ]	18.7	39.1	21.8	6.8	9.3	11.4	7.1	14.4
FLU [pg m <sup>-3</sup> ]	7.4	9.5	3.6	0.0	1.9	0.7	0.0	1.3
PHE [pg m <sup>-3</sup> ]	35.5	43.0	56.5	18.5	48.6	37.3	27.8	24.1
ANT [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	6.4	1.3	1.2	0.0	0.0	0.0	1.5
FLT [pg m <sup>-3</sup> ]	18.1	22.6	30.2	20.6	21.4	20.8	14.1	16.6
PYR [pg m <sup>-3</sup> ]	17.1	22.0	30.8	75.6	33.7	40.9	44.9	72.1
BaA [pg m <sup>-3</sup> ]	20.0	23.5	4.9	7.4	3.4	5.4	1.7	3.9
CHR [pg m <sup>-3</sup> ]	7.9	9.0	10.2	7.2	6.6	6.8	2.0	6.9
BbF [pg m <sup>-3</sup> ]	13.5	19.2	21.1	18.6	14.2	14.7	5.6	11.0
BkF [pg m <sup>-3</sup> ]	5.4	7.0	8.3	9.0	6.2	7.4	0.0	4.5
BaP [pg m <sup>-3</sup> ]	7.8	10.2	17.0	17.1	10.8	16.0	5.9	10.3
DBahA [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BghiP [pg m <sup>-3</sup> ]	7.8	24.2	14.1	15.4	10.1	18.5	10.0	10.7
IND [pg m <sup>-3</sup> ]	19.6	41.1	20.8	26.6	12.3	18.5	7.5	64.2
PAH(3,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	152.8	230.3	215.3	217.4	167.4	186.4	119.6	225.7
PAH(3,4) [pg m <sup>-3</sup> ]	98.7	126.5	133.8	130.6	113.7	111.3	90.5	125.0
PAH(5,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	54.1	103.7	81.4	86.8	53.6	75.1	29.1	100.7

Tabelle 6-13: PAH-Meßdaten der Meßkampagnen HP (16.05. - 21.09.2002) und ZS-1 (12.08. - 13.11.2001) (MW bezogen auf das Normvolumen).

Datum	14.8.02	31.8.02	3.9.02	6.9.02	9.9.02	12.9.02	15.9.02	18.9.02
Filter-Nr.	HP 48	HP 49	HP 50	HP 51	HP 52	HP 53	HP 56	HP 57
NAP [pg m <sup>-3</sup> ]	22.7	0.0	0.0	0.0	0.0	6.0	2.9	0.0
ACE [pg m <sup>-3</sup> ]	12.4	7.8	3.9	3.3	1.6	13.8	3.1	6.3
FLU [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	3.4	0.0	1.1	4.7	0.7	2.8
PHE [pg m <sup>-3</sup> ]	22.7	45.2	23.7	38.1	23.0	22.5	13.4	26.7
ANT [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	33.7	1.9	8.6	2.6	2.0	1.4	5.4
FLT [pg m <sup>-3</sup> ]	27.7	20.5	17.9	24.9	28.8	22.5	23.4	38.1
PYR [pg m <sup>-3</sup> ]	68.1	41.2	26.2	35.6	38.4	37.2	25.7	52.7
BaA [pg m <sup>-3</sup> ]	13.2	15.8	4.8	7.7	20.2	9.8	13.0	21.0
CHR [pg m <sup>-3</sup> ]	10.4	8.8	6.9	7.5	12.0	11.2	20.0	23.8
BbF [pg m <sup>-3</sup> ]	21.3	20.7	17.7	17.2	24.7	16.3	26.0	49.4
BkF [pg m <sup>-3</sup> ]	6.2	5.7	8.0	6.0	14.7	5.6	21.7	21.9
BaP [pg m <sup>-3</sup> ]	22.2	21.1	18.2	13.8	21.0	13.6	33.3	32.8
DBahA [pg m <sup>-3</sup> ]	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	25.8	10.8
BghiP [pg m <sup>-3</sup> ]	19.7	12.9	17.1	29.4	26.1	32.2	31.3	31.5
IND [pg m <sup>-3</sup> ]	26.9	14.4	24.1	45.6	32.3	35.3	43.8	33.1
PAH(3,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	240.3	240.1	166.7	234.3	243.9	208.1	278.7	347.1
PAH(3,4) [pg m <sup>-3</sup> ]	142.1	165.3	81.5	122.3	125.0	105.1	96.9	167.7
PAH(5,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	98.2	74.8	85.2	112.0	118.9	103.0	181.8	179.4

Datum	21.9.02	15.8.01	18.8.01	21.8.01	24.8.01	27.8.01	30.8.01
Filter-Nr.	HP 58	2	3 (QF)	4	5	6 (QF)	7
NAP [pg m <sup>-3</sup> ]	0.00	66.4	0.0	43.1	57.8	30.1	77.1
ACE [pg m <sup>-3</sup> ]	12.02	28.2	14.3	20.0	19.0	16.8	27.3
FLU [pg m <sup>-3</sup> ]	6.77	6.9	3.1	5.4	5.3	3.9	6.8
PHE [pg m <sup>-3</sup> ]	53.73	34.1	23.7	22.5	24.7	21.4	23.3
ANT [pg m <sup>-3</sup> ]	2.98	4.6	3.3	2.9	2.8	0.0	0.0
FLT [pg m <sup>-3</sup> ]	32.77	20.7	15.2	10.5	13.1	13.5	19.4
PYR [pg m <sup>-3</sup> ]	49.56	25.3	17.9	10.7	13.8	11.2	40.0
BaA [pg m <sup>-3</sup> ]	12.73	8.9	6.8	0.0	4.5	3.1	8.2
CHR [pg m <sup>-3</sup> ]	12.17	8.3	8.0	3.8	4.2	7.1	15.6
BbF [pg m <sup>-3</sup> ]	25.83	11.4	9.5	8.9	5.6	10.3	10.4
BkF [pg m <sup>-3</sup> ]	11.35	0.0	4.6	0.0	0.0	4.0	0.0
BaP [pg m <sup>-3</sup> ]	32.33	6.7	5.6	3.9	4.2	4.9	4.7
DBahA [pg m <sup>-3</sup> ]	4.25	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BghiP [pg m <sup>-3</sup> ]	43.29	14.2	12.2	12.7	12.0	16.1	52.5
IND [pg m <sup>-3</sup> ]	57.39	8.5	9.3	6.2	6.2	8.4	7.3
PAH(3,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	338.4	142.70	116.00	82.31	91.08	100.09	181.39
PAH(3,4) [pg m <sup>-3</sup> ]	163.9	102.0	74.7	50.5	63.1	56.4	106.4
PAH(5,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	174.4	40.7	41.3	31.8	28.0	43.7	75.0

Tabelle 6-14: PAH-Meßdaten der Meßkampagnen ZS-1 (12.08. - 13.11.2001) und ZS-2 (03.04. - 03.05.2002) (MW bezogen auf das Normvolumen).

Datum	4.9.01	9.9.01	14.9.01	19.9.01	24.9.01	29.9.01	4.10.01	14.10.01
Filter-Nr.	8	9 (QF)	10	11	12	13	14 (QF)	15
NAP [pg m <sup>-3</sup> ]	14.66	12.3	23.0	9.5	6.2	15.4	0.0	4.4
ACE [pg m <sup>-3</sup> ]	11.69	9.9	11.6	5.8	7.4	7.6	8.5	3.9
FLU [pg m <sup>-3</sup> ]	4.01	2.7	3.1	1.9	3.4	3.1	3.2	1.6
PHE [pg m <sup>-3</sup> ]	21.29	15.4	19.9	11.8	8.0	9.3	22.7	6.0
ANT [pg m <sup>-3</sup> ]	2.73	0.0	1.9	1.5	0.9	0.0	0.0	0.5
FLT [pg m <sup>-3</sup> ]	11.18	8.3	12.8	11.4	11.9	8.0	10.7	6.5
PYR [pg m <sup>-3</sup> ]	12.52	6.3	13.7	10.2	11.4	3.8	9.6	5.6
BaA [pg m <sup>-3</sup> ]	3.10	2.2	2.2	4.4	2.7	0.0	2.8	1.4
CHR [pg m <sup>-3</sup> ]	3.97	4.5	3.8	4.2	4.5	2.4	5.3	2.1
BbF [pg m <sup>-3</sup> ]	5.05	5.4	9.6	10.5	11.3	6.6	6.7	5.6
BkF [pg m <sup>-3</sup> ]	0.00	2.6	2.6	3.2	3.3	0.0	2.9	1.7
BaP [pg m <sup>-3</sup> ]	2.82	5.5	6.1	7.1	6.8	3.9	5.1	3.6
DBahA [pg m <sup>-3</sup> ]	1.98	0.0	2.4	2.7	0.0	0.0	0.0	0.0
BghiP [pg m <sup>-3</sup> ]	12.75	6.7	19.9	18.7	10.5	7.5	6.6	6.0
IND [pg m <sup>-3</sup> ]	14.26	5.7	7.7	8.8	11.7	7.2	5.4	6.4
PAH(3,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	91.6	62.6	102.64	94.51	83.04	48.93	77.90	45.60
PAH(3,4) [pg m <sup>-3</sup> ]	54.8	36.7	54.3	43.5	39.4	23.6	51.1	22.1
PAH(5,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	36.9	26.0	48.3	51.0	43.7	25.3	26.8	23.5

Datum	24.10.01	3.11.01	13.11.01	9.4.02	15.4.02	21.4.02	27.4.02
Filter-Nr.	16	17	18	1 (2002)	3 (2002)	4 (2002)	6 (2002)
NAP [pg m <sup>-3</sup> ]	20.67	0.0	0.0	0.0	23.6	0.0	0.0
ACE [pg m <sup>-3</sup> ]	5.41	1.7	2.8	0.0	12.8	4.3	0.0
FLU [pg m <sup>-3</sup> ]	1.58	0.6	0.9	0.0	4.0	2.7	0.0
PHE [pg m <sup>-3</sup> ]	4.43	4.6	9.8	46.3	39.7	24.5	17.9
ANT [pg m <sup>-3</sup> ]	0.00	0.0	0.0	8.7	3.3	2.4	0.0
FLT [pg m <sup>-3</sup> ]	2.09	6.2	8.0	61.8	58.8	22.5	21.0
PYR [pg m <sup>-3</sup> ]	0.00	4.8	5.5	138.0	56.1	23.4	25.3
BaA [pg m <sup>-3</sup> ]	0.00	1.9	2.5	16.5	15.1	3.2	5.3
CHR [pg m <sup>-3</sup> ]	0.00	3.3	4.1	20.3	23.4	5.5	9.6
BbF [pg m <sup>-3</sup> ]	1.32	5.6	7.3	19.3	40.6	9.8	12.2
BkF [pg m <sup>-3</sup> ]	0.00	2.4	3.1	9.9	16.5	4.7	6.7
BaP [pg m <sup>-3</sup> ]	1.22	3.2	3.8	12.8	24.9	5.6	6.8
DBahA [pg m <sup>-3</sup> ]	0.00	0.0	0.0	0.0	7.5	2.6	0.0
BghiP [pg m <sup>-3</sup> ]	2.56	4.6	5.7	10.7	39.7	21.5	40.8
IND [pg m <sup>-3</sup> ]	2.04	4.7	5.5	12.7	52.1	17.8	39.1
PAH(3,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	13.7	41.3	55.20	357.13	377.81	143.61	184.72
PAH(3,4) [pg m <sup>-3</sup> ]	6.5	20.7	29.9	291.6	196.5	81.5	79.1
PAH(5,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	7.1	20.5	25.3	65.5	181.3	62.1	105.6

Tabelle 6-15: PAH-Meßdaten der Meßkampagnen ZS-2 (03.04. - 03.05.2002) und ZS-3 (30.10. - 26.11.2002) (MW bezogen auf das Normvolumen).

Datum	3.5.02	4.11.02	6.11.02	8.11.02	10.11.02	12.11.02	14.11.02
Filter-Nr.	7 (2002)	SX-2	SX-3	SX-4	SX-5	SX-6	SX-7
NAP [pg m <sup>-3</sup> ]	0.00	24.3	420.7	0.0	0.0	0.0	0.0
ACE [pg m <sup>-3</sup> ]	0.00	11.8	0.0	29.6	0.0	0.0	0.0
FLU [pg m <sup>-3</sup> ]	0.00	9.4	23.5	17.9	17.0	0.0	14.1
PHE [pg m <sup>-3</sup> ]	0.00	33.8	90.0	66.2	83.8	55.8	93.2
ANT [pg m <sup>-3</sup> ]	0.00	3.0	5.8	0.0	0.0	0.0	0.0
FLT [pg m <sup>-3</sup> ]	9.85	9.9	37.4	37.0	27.7	21.1	38.9
PYR [pg m <sup>-3</sup> ]	12.27	19.9	51.5	61.9	55.9	37.4	80.4
BaA [pg m <sup>-3</sup> ]	3.35	0.0	10.2	4.4	2.9	2.3	10.3
CHR [pg m <sup>-3</sup> ]	5.80	3.9	15.6	16.0	8.9	19.1	16.3
BbF [pg m <sup>-3</sup> ]	17.44	6.4	25.0	27.7	18.3	27.2	19.1
BkF [pg m <sup>-3</sup> ]	5.80	0.0	2.5	0.0	0.0	2.2	1.8
BaP [pg m <sup>-3</sup> ]	8.80	2.0	14.7	3.1	8.0	13.1	17.3
DBahA [pg m <sup>-3</sup> ]	6.16	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BghiP [pg m <sup>-3</sup> ]	40.91	5.2	25.6	8.5	19.6	18.0	84.4
IND [pg m <sup>-3</sup> ]	39.97	6.3	25.8	27.4	20.0	13.9	46.9
PAH(3,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	150.3	90.42	304.11	252.25	245.28	210.23	408.54
PAH(3,4) [pg m <sup>-3</sup> ]	31.3	70.5	210.5	185.5	179.3	135.8	239.1
PAH(5,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	119.1	19.9	93.6	66.8	65.9	74.4	169.4

Datum	16.11.02	21.11.02	26.11.02
Filter-Nr.	SX-8	SX-9	SX-10
NAP [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	116.7
ACE [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	0.0
FLU [pg m <sup>-3</sup> ]	21.5	8.6	9.4
PHE [pg m <sup>-3</sup> ]	106.3	42.1	31.1
ANT [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	5.0
FLT [pg m <sup>-3</sup> ]	21.8	12.5	13.7
PYR [pg m <sup>-3</sup> ]	68.2	21.3	21.2
BaA [pg m <sup>-3</sup> ]	3.0	2.3	2.4
CHR [pg m <sup>-3</sup> ]	5.7	5.4	5.7
BbF [pg m <sup>-3</sup> ]	11.0	7.8	11.2
BkF [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	1.8
BaP [pg m <sup>-3</sup> ]	10.0	3.8	4.2
DBahA [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	0.0
BghiP [pg m <sup>-3</sup> ]	21.9	9.8	9.3
IND [pg m <sup>-3</sup> ]	30.7	7.1	11.4
PAH(3,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	278.5	112.0	116.91
PAH(3,4) [pg m <sup>-3</sup> ]	204.9	83.6	79.1
PAH(5,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	73.6	28.4	37.9

*Tabelle 6-16: Nitro-PAH-Meßdaten der Meßkampagnen IWC-3 (24.09. - 23.10.2002) und ZS-3 (30.10. - 26.11.2002) (MW bezogen auf das Normvolumen).*

Datum	27.09.02	30.09.02	3.10.02	7.10.02	10.10.02	13.10.02	16.10.02
Filter-Nr.	GH 2002/1	GH 2002/2	GH 2002/3	GH 2002/4	GH 2002/5	GH 2002/6	GH 2002/7
1-NNAP [pg m <sup>-3</sup> ]	19.8	0.0	8.4	0.0	4.1	1.0	6.4
2-NNAP [pg m <sup>-3</sup> ]	57.7	49.7	14.8	11.2	6.0	8.1	6.5
2-NFLU [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	11.0	3.3	5.6	2.9	2.9	2.2
9-NANT [pg m <sup>-3</sup> ]	7.3	47.2	26.7	7.0	21.4	19.2	5.8
9-NPHE [pg m <sup>-3</sup> ]	9.7	0.0	13.0	22.9	11.7	17.6	11.8
1-NPYR [pg m <sup>-3</sup> ]	15.4	9.7	23.8	18.1	29.4	20.3	26.0
3-NFLT [pg m <sup>-3</sup> ]	18.4	0.0	3.9	1.7	1.9	1.7	2.2
1,6-DNPYR [pg m <sup>-3</sup> ]	1.8	0.0	4.6	4.7	5.0	5.1	4.4
6-NCHR [pg m <sup>-3</sup> ]	55.2	58.8	60.4	48.6	44.7	62.0	44.9
1,3-DNPYR [pg m <sup>-3</sup> ]	20.7	6.3	15.4	18.7	19.5	14.0	17.9
6-NBaP [pg m <sup>-3</sup> ]	41.3	36.6	67.7	68.4	45.9	61.1	69.5
7-NBaA [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	31.8	19.6	52.1	26.7	31.0
NPAH(3,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	169.9	169.7	250.5	215.2	234.5	230.7	215.8
NPAH(3,4) [pg m <sup>-3</sup> ]	128.6	133.1	182.8	146.7	188.7	169.6	146.2

Datum	19.10.02	22.10.02	23.10.02	4.11.02	6.11.02	8.11.02
Filter-Nr.	GH 2002/8	GH 2002/9	GH 2002/10	SX-2	SX-3	SX-4
1-NNAP [pg m <sup>-3</sup> ]	6.6	4.7	13.2	0.0	0.0	0.0
2-NNAP [pg m <sup>-3</sup> ]	11.2	18.9	7.8	0.0	0.0	0.0
2-NFLU [pg m <sup>-3</sup> ]	2.1	2.0	3.9	0.0	0.0	0.0
9-NANT [pg m <sup>-3</sup> ]	15.5	8.1	6.4	0.0	3.2	0.0
9-NPHE [pg m <sup>-3</sup> ]	11.2	8.8	14.2	0.0	3.0	0.0
1-NPYR [pg m <sup>-3</sup> ]	29.9	21.6	21.2	1.1	1.8	2.1
3-NFLT [pg m <sup>-3</sup> ]	1.1	3.3	3.2	0.0	1.0	0.0
1,6-DNPYR [pg m <sup>-3</sup> ]	4.2	5.0	13.2	0.3	0.7	1.0
6-NCHR [pg m <sup>-3</sup> ]	63.4	56.3	45.0	0.6	2.1	3.8
1,3-DNPYR [pg m <sup>-3</sup> ]	11.2	20.7	16.5	0.0	0.0	0.0
6-NBaP [pg m <sup>-3</sup> ]	64.1	46.3	67.6	1.0	11.8	4.4
7-NBaA [pg m <sup>-3</sup> ]	14.9	28.5	18.7	0.0	0.0	0.0
NPAH(3,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	217.7	200.7	209.9	2.9	23.6	11.3
NPAH(3,4) [pg m <sup>-3</sup> ]	153.6	154.4	142.3	2.0	11.7	6.8

Tabelle 6-17: Nitro-PAH-Meßdaten der Meßkampagnen ZS-3 (30.10. - 26.11.2002) und HP (28.08. - 15.09.2002) (MW bezogen auf das Normvolumen).

Datum	10.11.02	12.11.02	14.11.02	16.11.02	21.11.02	26.11.02
Filter-Nr.	SX-5	SX-6	SX-7	SX-8	SX-9	SX-10
1-NNAP [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2-NNAP [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2-NFLU [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9-NANT [pg m <sup>-3</sup> ]	4.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9-NPHE [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	2.0	0.0	1.2	0.0	1.0
1-NPYR [pg m <sup>-3</sup> ]	2.5	2.3	1.8	3.7	2.5	1.7
3-NFLT [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	0.0	1.1	0.0	0.3
1,6-DNPYR [pg m <sup>-3</sup> ]	0.8	0.6	1.5	0.2	0.1	0.1
6-NCHR [pg m <sup>-3</sup> ]	3.7	1.7	0.0	5.0	1.5	0.8
1,3-DNPYR [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.2
6-NBaP [pg m <sup>-3</sup> ]	3.5	1.7	1.0	4.5	2.4	1.6
7-NBaA [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NPAH(3,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	14.6	8.3	4.3	15.7	6.9	5.6
NPAH(3,4) [pg m <sup>-3</sup> ]	11.1	6.7	3.3	11.2	4.5	4.0

Datum	31.8.02	3.9.02	6.9.02	9.9.02	15.9.02
Filter-Nr.	HAZE 49	HAZE 50	HAZE 51	HAZE 52	HAZE 56
1-NNAP [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2-NNAP [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2-NFLU [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9-NANT [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9-NPHE [pg m <sup>-3</sup> ]	6.0	0.0	4.2	1.8	2.6
1-NPYR [pg m <sup>-3</sup> ]	8.2	12.1	6.8	3.2	2.7
3-NFLT [pg m <sup>-3</sup> ]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1,6-DNPYR [pg m <sup>-3</sup> ]	4.4	4.4	4.2	1.1	1.0
6-NCHR [pg m <sup>-3</sup> ]	32.0	31.1	15.4	8.9	4.3
1,3-DNPYR [pg m <sup>-3</sup> ]	3.1	6.6	4.6	2.4	3.3
6-NBaP [pg m <sup>-3</sup> ]	28.3	29.8	9.5	4.2	7.6
7-NBaA [pg m <sup>-3</sup> ]	20.3	8.3	0.0	4.4	0.0
NPAH(3,6) [pg m <sup>-3</sup> ]	102.3	92.3	44.6	26.1	21.6
NPAH(3,4) [pg m <sup>-3</sup> ]	74.0	62.5	35.2	21.9	14.0

### 6.3 Pearson-Korrelationsmatrizes (R-Werte) von einzelnen Meßkampagnen am LKP und IWC

Tabelle 6-18: Pearson-Korrelationsmatrix (R-Werte, Meßkampagne LKP-1, HVS, Frühjahr und Sommer, 19.04. - 05.07.2001).

	PM2.5	TC	EC	OC	PAH(3,6)	PAH(3,4)	PAH(5,6)	BaP	O <sub>3</sub>	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	CO	T
TC	0.83												
EC	0.68	0.91											
OC	0.78	0.77	0.43										
PAH(3,6)	0.76	0.79	0.84	0.41									
PAH(3,4)	0.59	0.79	0.89	0.33	0.79								
PAH(5,6)	0.71	0.52	0.49	0.36	0.60	-0.02							
BaP	0.75	0.58	0.57	0.36	0.64	0.12	0.87						
O <sub>3</sub>	0.27	-0.19	-0.35	0.16	-0.32	-0.11	-0.73	-0.75					
NO <sub>x</sub>	0.18	0.25	0.31	0.02	0.57	0.55	0.20	0.23	-0.54				
SO <sub>2</sub>	0.51	0.27	0.23	0.15	0.65	0.46	0.46	0.56	0.04	0.79			
CO	0.17	0.19	0.17	0.03	0.45	0.46	0.14	0.25	-0.13	0.83	0.67		
T	0.30	0.31	0.10	0.44	-0.48	-0.28	-0.47	-0.35	0.47	0.11	0.06	0.13	
RH	-0.56	-0.36	-0.09	-0.56	0.59	0.54	0.22	-0.15	-0.54	-0.20	-0.44	-0.22	-0.72

Tabelle 6-19: Pearson-Korrelationsmatrix (R-Werte, Meßkampagne LKP-1, LVS, Frühjahr, 19.04. - 30.05.2001).

	PM2.5	TC	EC	OC	PAH(3,6)	PAH(3,4)	PAH(5,6)	BaP	O <sub>3</sub>	T
TC	0.22									
EC	0.85	0.98								
OC	0.07	0.76	0.88							
PAH(3,6)	0.40	0.59	0.44	0.54						
PAH(3,4)	0.43	0.59	0.80	0.61	0.96					
PAH(5,6)	0.70	0.51	0.68	0.39	0.93	0.38				
BaP	0.60	0.73	0.80	0.72	0.97	0.77	0.84			
O <sub>3</sub>	-0.58	-0.56	-0.62	-0.72	-0.40	0.62	-0.79	-0.92		
T	0.76	0.43	-0.43	0.60	-0.40	-0.72	-0.22	0.33	0.86	
RH	-0.60	-0.63	0.50	-0.78	-0.22	-0.79	0.29	-0.44	-0.94	-0.92

*Tabelle 6-20: Pearson-Korrelationsmatrix (R-Werte, Meßkampagne LKP-1, LVS, Sommer, 30.05. - 05.07.2001).*

	PM2.5	TC	EC	OC	PAH(3,6)	PAH(3,4)	PAH(5,6)	BaP	O <sub>3</sub>	T
TC	0.75									
EC	0.76	0.89								
OC	0.48	0.80	0.44							
PAH(3,6)	0.60	0.44	0.65	0.09						
PAH(3,4)	0.58	0.52	0.87	0.18	0.99					
PAH(5,6)	0.55	0.59	0.67	0.28	0.82	-0.33				
BaP	0.39	0.03	0.78	0.43	0.92	0.52	0.90			
O <sub>3</sub>	-0.42	-0.62	-0.39	-0.27	-0.66	0.60	-0.89	-0.92		
T	0.19	0.11	-0.13	0.45	-0.74	-0.87	-0.29	0.58	0.68	
RH	-0.47	-0.25	-0.19	-0.40	-0.34	-0.83	0.44	-0.31	-0.66	-0.78

*Tabelle 6-21: Pearson-Korrelationsmatrix (R-Werte, Meßkampagne IWC-3, HVS, Herbst, 24.09. - 23.10.2002).*

	PM2.5	TC	EC	OC	PAH(3,6)	PAH(3,4)	PAH(5,6)	BaP	O <sub>3</sub>	T
TC	0.45									
EC	0.07	0.78								
OC	0.56	0.95	0.45							
PAH(3,6)	0.86	0.50	0.25	0.52						
PAH(3,4)	0.86	0.41	0.21	0.49	0.95					
PAH(5,6)	0.82	0.54	0.73	0.51	0.98	-0.72				
BaP	0.82	0.48	0.71	0.50	0.90	0.67	0.94			
O <sub>3</sub>	-0.24	-0.41	-0.43	-0.33	-0.79	-0.70	-0.82	-0.83		
T	-0.34	0.14	0.03	0.16	-0.43	-0.71	-0.35	0.11	0.49	
RH	-0.24	-0.37	-0.26	-0.35	-0.29	-0.23	0.17	-0.29	-0.40	-0.68

*Tabelle 6-22: Pearson-Korrelationsmatrix (R-Werte, Meßkampagne LKP-3, LVS, Sommer, ohne Denuder, 12.07. - 02.08.2002).*

	TSP	TC	EC	OC	PAH(3,6)	PAH(3,4)	PAH(5,6)	BaP	O <sub>3</sub>	T
TC	0.99									
EC	0.83	0.84								
OC	0.99	0.98	0.88							
PAH(3,6)	0.08	0.26	0.77	0.20						
PAH(3,4)	0.22	0.64	0.98	0.59	0.90					
PAH(5,6)	0.78	0.83	0.61	0.96	0.40	-0.04				
BaP	0.51	0.31	0.77	-0.37	0.93	0.67	0.70			
O <sub>3</sub>	-0.53	-0.87	-0.48	-0.84	-0.11	0.27	-0.82	-0.80		
T	0.49	-0.97	0.69	-0.95	-0.69	-0.87	-0.23	0.50	0.58	
RH	-0.29	0.22	0.34	-0.16	-0.67	-0.89	0.32	-0.37	-0.59	-0.82

*Tabelle 6-23: Pearson-Korrelationsmatrix (R-Werte, Meßkampagne LKP-3, LVS, Sommer, mit Denuder, 12.07. - 02.08.2002).*

	TSP	TC	EC	OC	PAH(3,6)	PAH(3,4)	PAH(5,6)	BaP	O <sub>3</sub>	T
TC	0.95									
EC	0.76	0.80								
OC	0.98	0.93	0.85							
PAH(3,6)	0.53	0.41	0.72	0.25						
PAH(3,4)	0.63	0.70	0.94	0.67	0.85					
PAH(5,6)	0.82	0.87	0.54	0.92	0.64	-0.44				
BaP	0.26	0.19	0.81	0.49	0.87	0.71	0.95			
O <sub>3</sub>	-0.91	-0.83	-0.36	-0.75	-0.05	0.45	-0.85	-0.82		
T	0.77	-0.95	-0.62	-0.86	-0.66	-0.91	-0.20	0.74	0.58	
RH	-0.63	-0.50	-0.56	-0.06	-0.56	-0.87	0.07	-0.60	-0.59	-0.82

*Tabelle 6-24: Pearson-Korrelationsmatrix (R-Werte, Meßkampagne IWC-2, LVS, Winter und Frühjahr, ohne Denuder, 15.02. - 05.04.2002).*

	TSP	TC	EC	OC	PAH(3,6)	PAH(3,4)	PAH(5,6)	BaP	O <sub>3</sub>	T
TC	0.70									
EC	0.21	0.61								
OC	0.71	0.98	0.38							
PAH(3,6)	0.62	0.18	0.30	0.11						
PAH(3,4)	0.56	0.30	0.45	0.19	0.92					
PAH(5,6)	0.61	0.25	0.82	0.03	0.95	-0.74				
BaP	0.63	0.08	0.77	0.22	0.97	0.82	0.97			
O <sub>3</sub>	-0.38	-0.72	0.09	-0.68	-0.83	-0.73	-0.81	-0.83		
T	0.76	0.66	0.31	0.56	-0.87	-0.85	-0.77	-0.81	0.55	
RH	0.48	0.73	0.38	0.61	0.37	0.39	0.31	0.30	-0.48	-0.55

*Tabelle 6-25: Pearson-Korrelationsmatrix (R-Werte, Meßkampagne IWC-2, LVS, Winter und Frühjahr, mit Denuder, 15.02. - 05.04.2002).*

	TSP	TC	EC	OC	PAH(3,6)	PAH(3,4)	PAH(5,6)	BaP	O <sub>3</sub>	T
TC	0.43									
EC	0.61	0.88								
OC	0.15	0.92	0.47							
PAH(3,6)	0.41	0.03	0.45	0.18						
PAH(3,4)	0.45	0.34	0.34	0.17	0.93					
PAH(5,6)	0.54	0.39	0.79	0.53	0.95	-0.75				
BaP	0.49	0.42	0.83	0.58	0.93	0.78	0.95			
O <sub>3</sub>	0.44	-0.11	-0.69	-0.48	-0.77	-0.71	-0.86	-0.85		
T	0.69	0.68	0.59	0.37	-0.94	-0.95	-0.82	-0.78	0.55	
RH	-0.40	-0.69	-0.58	-0.38	0.38	0.53	0.21	0.28	-0.48	-0.55

*Tabelle 6-26: Pearson-Korrelationsmatrix der Denuder-Verhältnisse (R-Werte, Meßkampagne LKP-3, LVS, Sommer, 12.07. - 02.08.2002).*

	PAH/ PAH <sub>Denuder</sub>	PAH(3/4)/ PAH(3/4) <sub>Denuder</sub>	PAH(5/6)/ PAH(5/6) <sub>Denuder</sub>	BaP/ BaP <sub>Denuder</sub>	O <sub>3</sub>	T
PAH(3/4)/PAH(3/4) <sub>Denuder</sub>	0.89					
PAH(5/6)/PAH(5/6) <sub>Denuder</sub>	0.17	-0.27				
BaP/BaP <sub>Denuder</sub>	-0.33	0.49	0.67			
O <sub>3</sub>	0.31	0.09	-0.84	-0.86		
T	0.26	0.64	-0.84	-0.82	0.58	
RH	-0.39	-0.87	-0.80	-0.77	0.59	0.82

*Tabelle 6-27: Pearson-Korrelationsmatrix der Denuder-Verhältnisse (R-Werte, Meßkampagne IWC-2, LVS, Winter und Frühjahr, 15.02. - 05.04.2002).*

	PAH/ PAH <sub>Denuder</sub>	PAH(3/4)/ PAH(3/4) <sub>Denuder</sub>	PAH(5/6)/ PAH(5/6) <sub>Denuder</sub>	BaP/ BaP <sub>Denuder</sub>	O <sub>3</sub>	T
PAH(3/4)/PAH(3/4) <sub>Denuder</sub>	0.82					
PAH(5/6)/PAH(5/6) <sub>Denuder</sub>	0.61	0.07				
BaP/BaP <sub>Denuder</sub>	0.55	0.46	0.79			
O <sub>3</sub>	-0.82	-0.47	-0.89	-0.85		
T	-0.03	0.25	-0.37	-0.58	0.55	
RH	0.23	-0.32	-0.79	-0.61	0.48	0.55

## 6.4 Reaktionsbedingungen im System O<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O

Tabelle 6-28: Ozon-, Stickstoffdioxid- und Stickstoffmonoxid-VMV im System O<sub>3</sub> / NO<sub>2</sub> (<0.1 g kg<sup>-1</sup> abs. F.).

a)

Meßstelle	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NO	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NO	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NO
	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]
<u>1</u>	0.480	0.452	0.064	0.536	1.924	0.084	0.556	4.000	0.118
<u>2</u>	0.121	0.108	0.016	0.134	0.480	0.021	0.139	1.010	0.030
<u>3</u>	0.120	0.110	0.016	0.133	0.481	0.021	0.137	1.000	0.029
<u>4</u>	0.085	0.104	0.009	0.088	0.478	0.014	0.084	0.980	0.020
<u>5</u>	0.021	0.046	0.008	0.021	0.172	0.015	0.024	0.381	0.027
<u>6</u>	0.003	0.020	0.006	0.004	0.072	0.012	0.005	0.164	0.020

b)

Meßstelle	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NO	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NO	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NO
	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]
<u>1</u>	2.140	0.364	0.025	2.132	1.932	0.027	2.036	4.160	0.037
<u>2</u>	0.537	0.091	0.006	0.533	0.485	0.007	0.506	1.030	0.010
<u>3</u>	0.535	0.092	0.006	0.534	0.483	0.007	0.509	1.040	0.010
<u>4</u>	0.391	0.090	0.005	0.444	0.401	0.004	0.367	1.020	0.009
<u>5</u>	0.109	0.038	0.004	0.094	0.165	0.010	0.079	0.367	0.017
<u>6</u>	0.029	0.018	0.004	0.024	0.070	0.010	0.018	0.153	0.016

c)

Meßstelle	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NO	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NO	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NO
	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]
<u>1</u>	4.208	0.432	0.004	4.280	2.032	0.008	4.080	4.160	0.040
<u>2</u>	1.050	0.110	0.001	1.069	0.508	0.003	1.023	1.040	0.011
<u>3</u>	1.052	0.108	0.001	1.070	0.510	0.002	1.020	1.040	0.010
<u>4</u>	0.667	0.089	0.001	0.647	0.488	0.001	0.646	1.030	0.010
<u>5</u>	0.165	0.031	0.001	0.169	0.139	0.004	0.182	0.315	0.004
<u>6</u>	0.044	0.014	0.002	0.034	0.051	0.005	0.037	0.126	0.006

Tabelle 6-29: Ozon-, Stickstoffdioxid- und Stickstoffmonoxid-VMV im System  $O_3/NO_2/H_2O$   
(4.1 - 4.7 g kg<sup>-1</sup> abs. F.).

a)

Meßstelle	O <sub>3</sub> [ppmv]	NO <sub>2</sub> [ppmv]	NO [ppmv]	O <sub>3</sub> [ppmv]	NO <sub>2</sub> [ppmv]	NO [ppmv]	O <sub>3</sub> [ppmv]	NO <sub>2</sub> [ppmv]	NO [ppmv]
<u>1</u>	0.780	0.460	0.016	0.776	1.956	0.042	0.736	4.040	0.077
<u>2</u>	0.196	0.114	0.004	0.194	0.491	0.011	0.184	1.010	0.019
<u>3</u>	0.195	0.115	0.004	0.194	0.489	0.011	0.186	1.020	0.020
<u>4</u>	0.159	0.102	0.003	0.154	0.440	0.007	0.148	0.940	0.010
<u>5</u>	0.056	0.048	0.011	0.055	0.188	0.014	0.051	0.387	0.026
<u>6</u>	0.019	0.023	0.010	0.019	0.090	0.013	0.017	0.181	0.021

b)

Meßstelle	O <sub>3</sub> [ppmv]	NO <sub>2</sub> [ppmv]	NO [ppmv]	O <sub>3</sub> [ppmv]	NO <sub>2</sub> [ppmv]	NO [ppmv]	O <sub>3</sub> [ppmv]	NO <sub>2</sub> [ppmv]	NO [ppmv]
<u>1</u>	2.072	0.404	0.008	1.988	2.020	0.024	2.004	3.960	0.041
<u>2</u>	0.520	0.100	0.003	0.497	0.505	0.006	0.501	0.990	0.010
<u>3</u>	0.518	0.101	0.002	0.498	0.507	0.005	0.502	0.990	0.010
<u>4</u>	0.425	0.083	0.001	0.398	0.427	0.003	0.401	0.882	0.005
<u>5</u>	0.154	0.035	0.003	0.145	0.169	0.004	0.144	0.376	0.010
<u>6</u>	0.054	0.018	0.004	0.050	0.076	0.004	0.051	0.176	0.009

c)

Meßstelle	O <sub>3</sub> [ppmv]	NO <sub>2</sub> [ppmv]	NO [ppmv]	O <sub>3</sub> [ppmv]	NO <sub>2</sub> [ppmv]	NO [ppmv]	O <sub>3</sub> [ppmv]	NO <sub>2</sub> [ppmv]	NO [ppmv]
<u>1</u>	4.336	0.360	0.004	4.140	2.048	0.008	4.164	4.040	0.040
<u>2</u>	1.085	0.092	0.001	1.037	0.512	0.002	1.041	1.010	0.012
<u>3</u>	1.084	0.090	0.002	1.035	0.514	0.002	1.044	1.010	0.010
<u>4</u>	0.836	0.071	0.001	0.814	0.501	0.001	0.819	1.000	0.010
<u>5</u>	0.273	0.029	0.003	0.300	0.137	0.005	0.304	0.286	0.009
<u>6</u>	0.085	0.017	0.004	0.093	0.053	0.005	0.092	0.107	0.010

## 6.5 Regressionsgeraden (Kinetik)

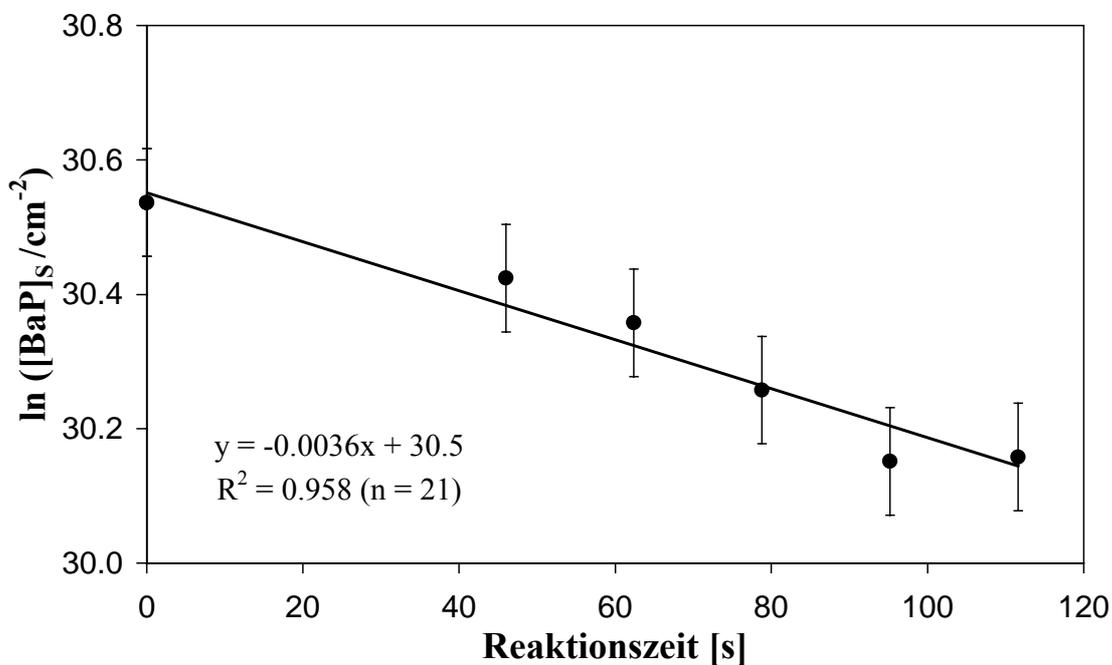


Abbildung 6-1: Meßreihe OF2 (83 ppbv  $\text{O}_3$ , ~40 % RH).

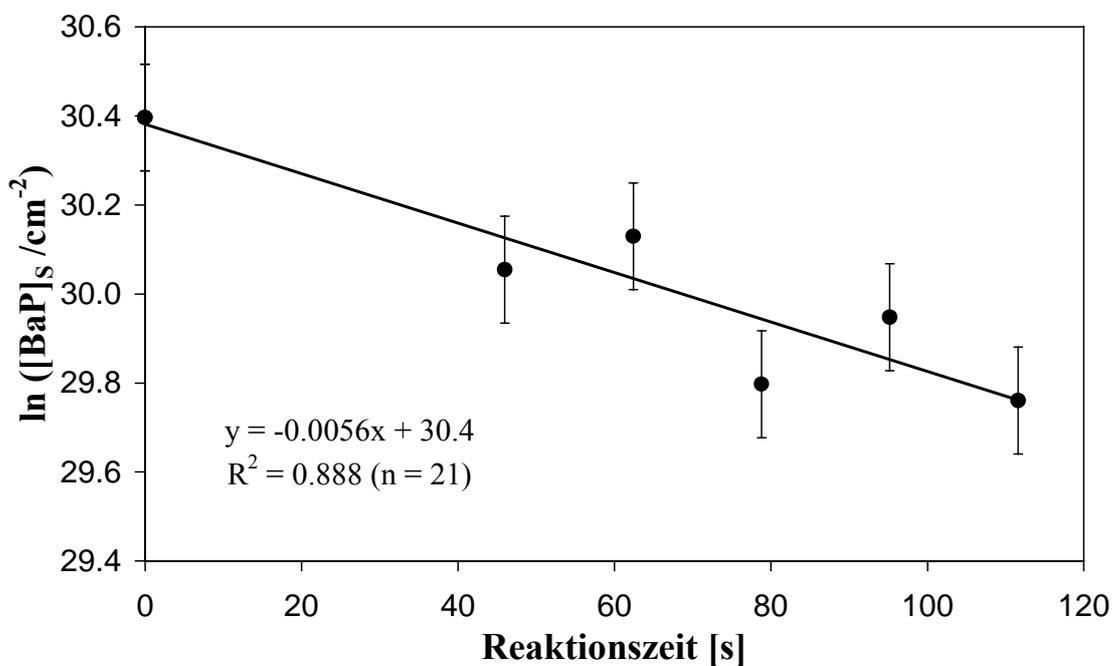


Abbildung 6-2: Meßreihe OF3 (152 ppbv  $\text{O}_3$ , ~40 % RH).

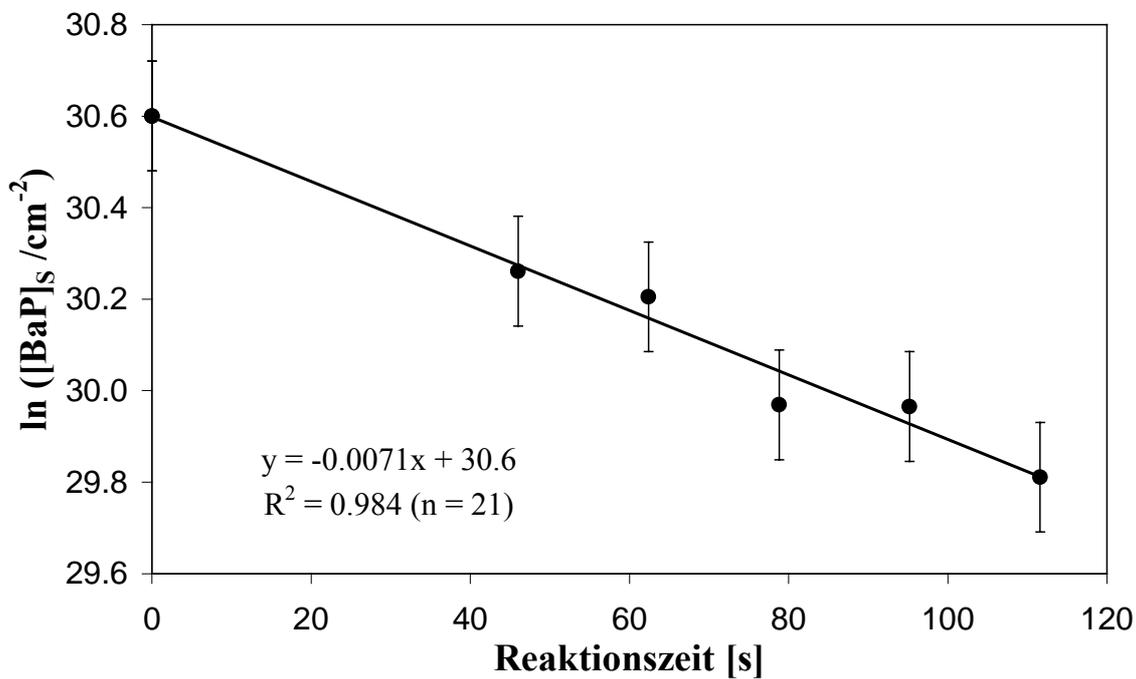


Abbildung 6-3: Meßreihe OF4 (379 ppbv  $\text{O}_3$ , ~40 % RH).

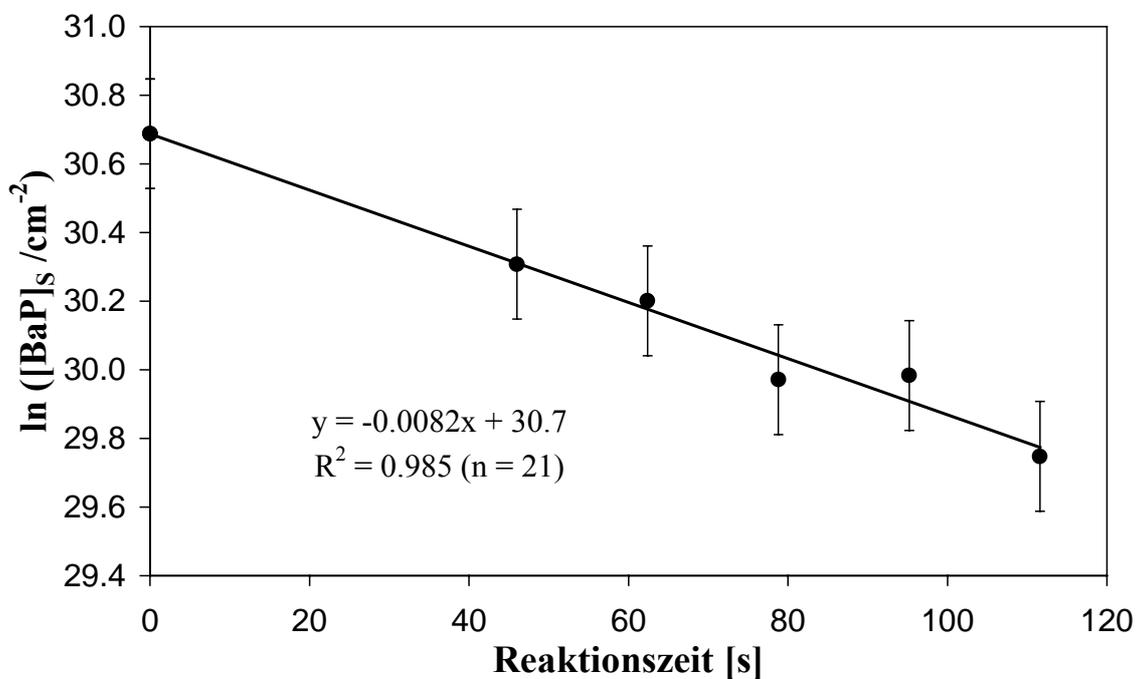


Abbildung 6-4: Meßreihe OF5 (664 ppbv  $\text{O}_3$ , ~40 % RH).

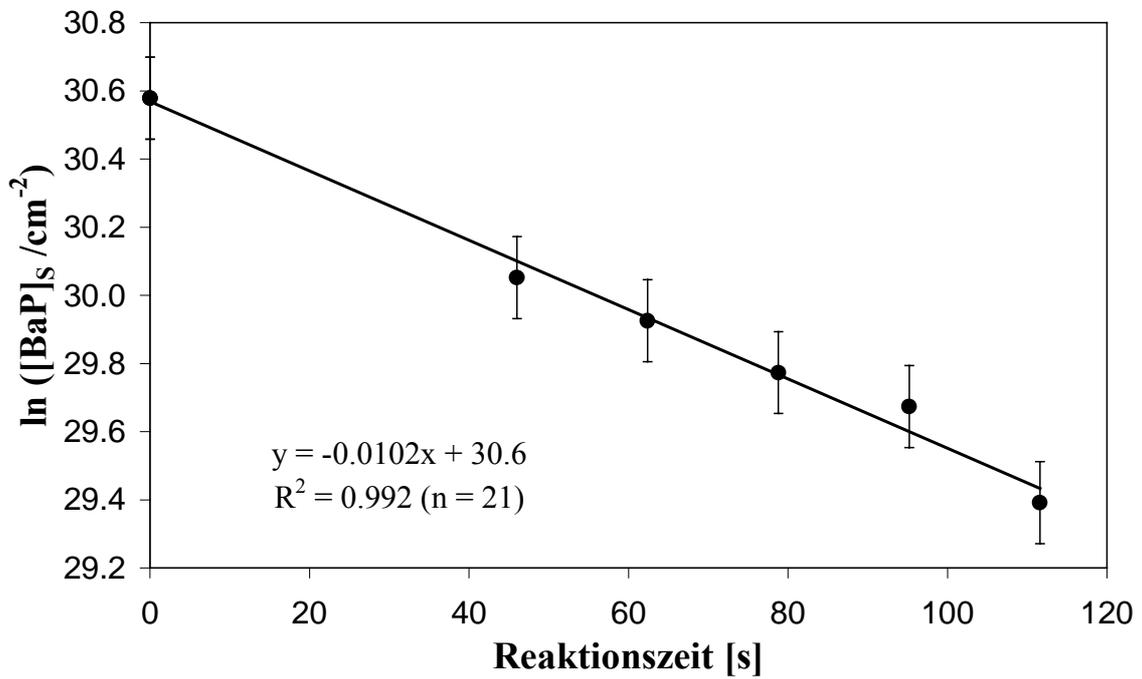


Abbildung 6-5: Meßreihe OF6 (1.02 ppmv O<sub>3</sub>, ~40 % RH).

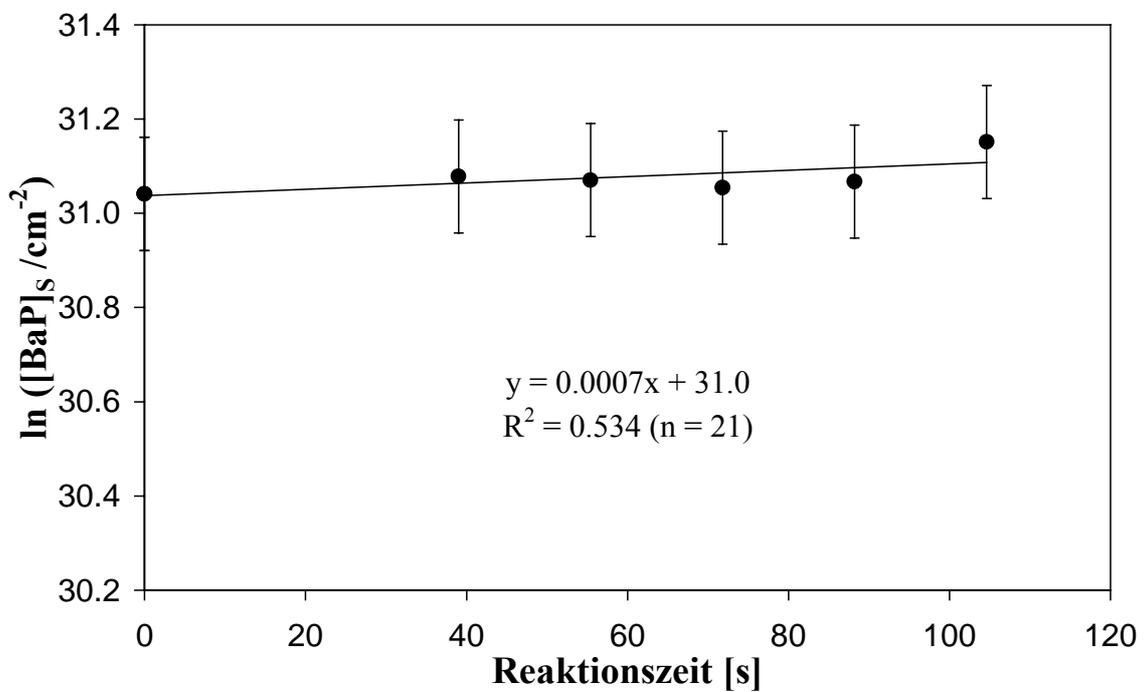


Abbildung 6-6: Meßreihe N1 (563 ppbv NO<sub>2</sub>, <1 % RH).

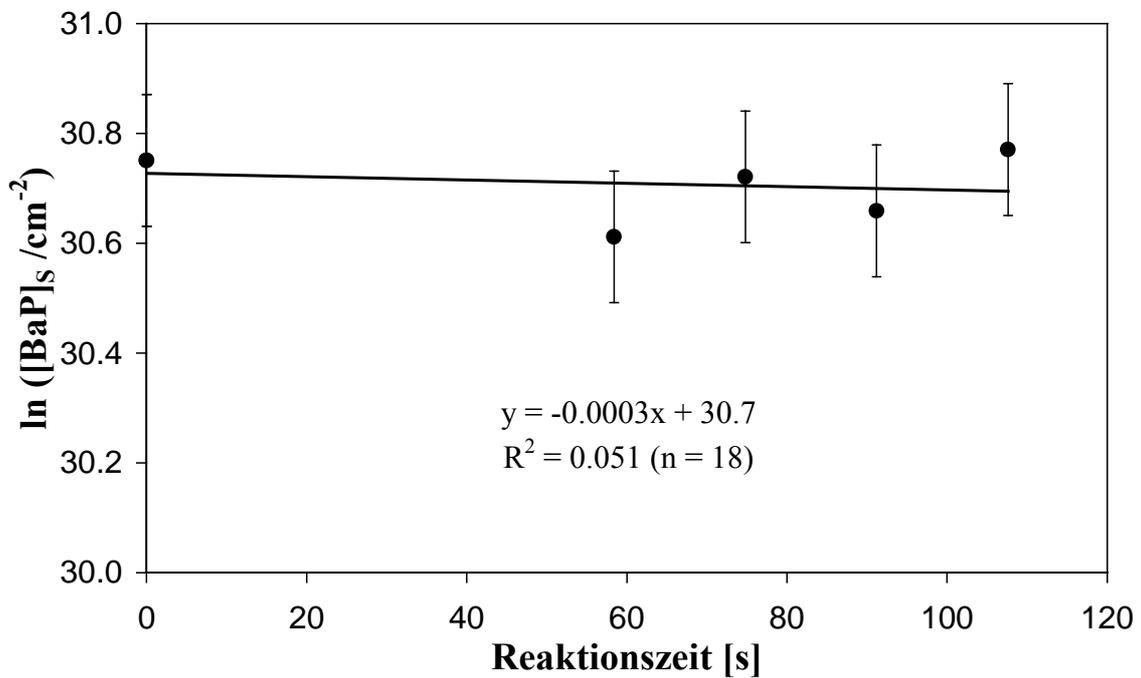


Abbildung 6-7: Meßreihe N2 (1.0 ppmv  $\text{NO}_2$ , <1 % RH).

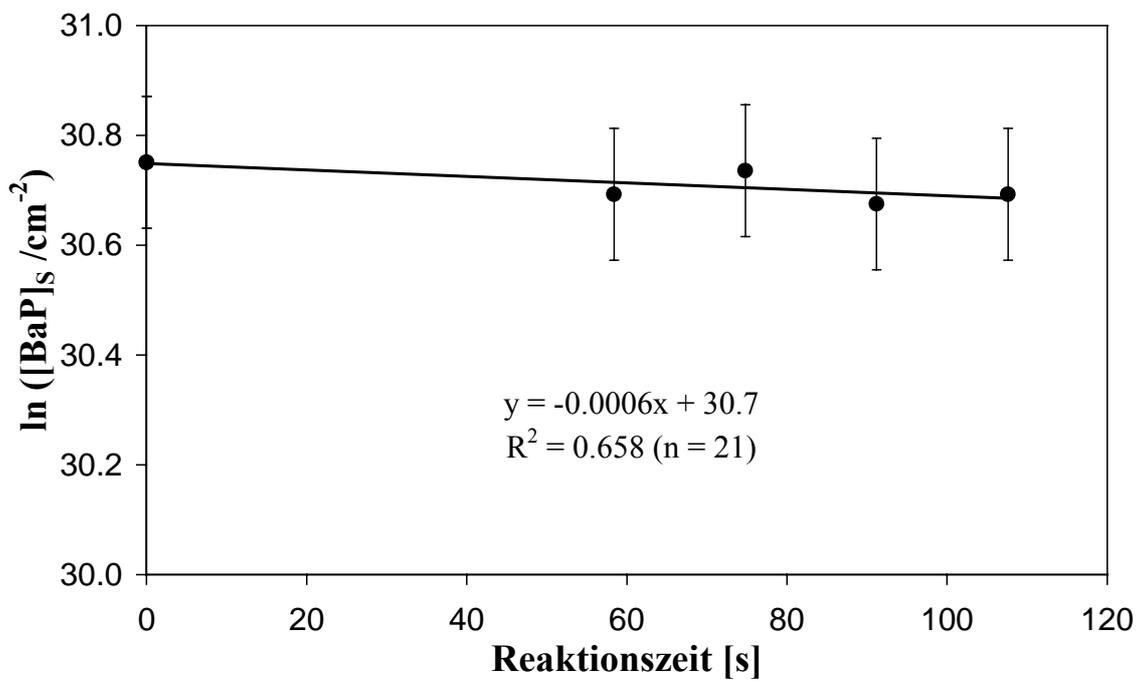


Abbildung 6-8: Meßreihe ON1 (0 ppmv  $\text{O}_3$ , 0 ppmv  $\text{NO}_2$ , <0.1 % RH).

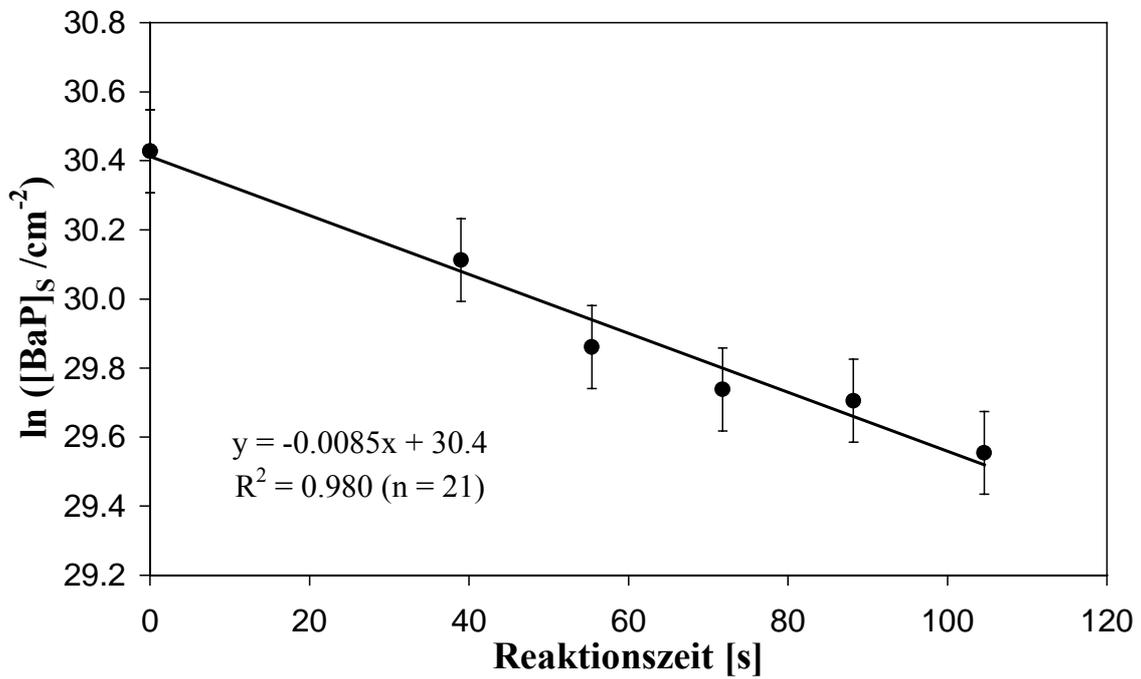


Abbildung 6-9: Meßreihe ON2 (161 ppbv  $\text{O}_3$ , 98 ppbv  $\text{NO}_2$ , <1 % RH).

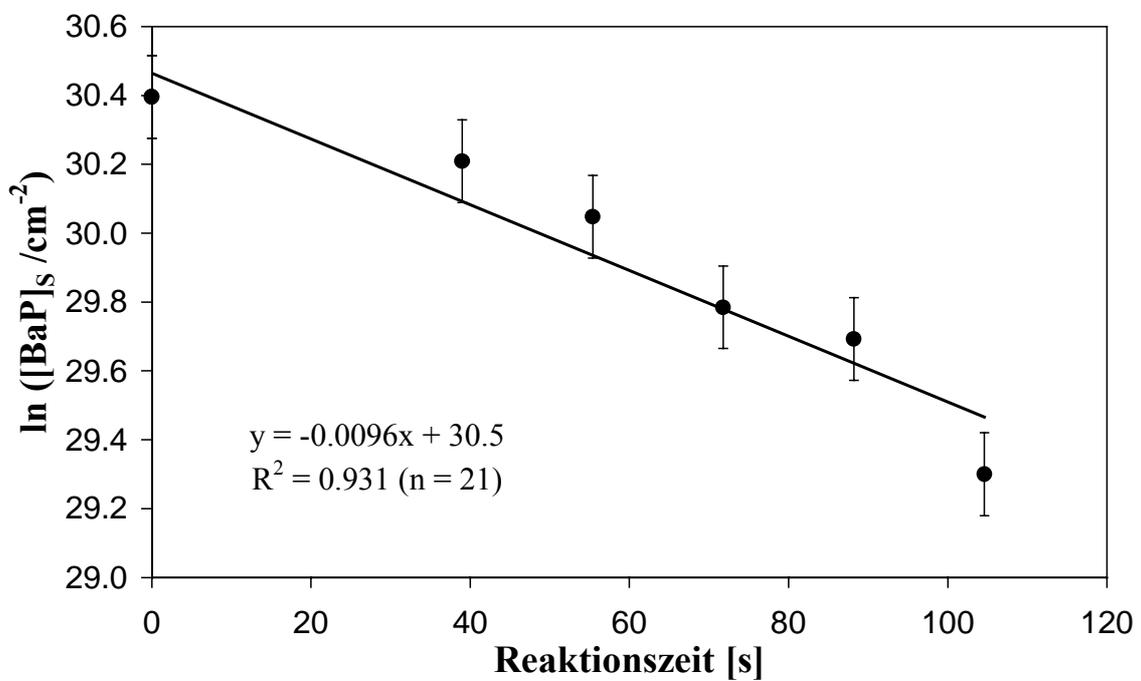


Abbildung 6-10: Meßreihe ON3 (160 ppbv  $\text{O}_3$ , 267 ppbv  $\text{NO}_2$ , <1 % RH).

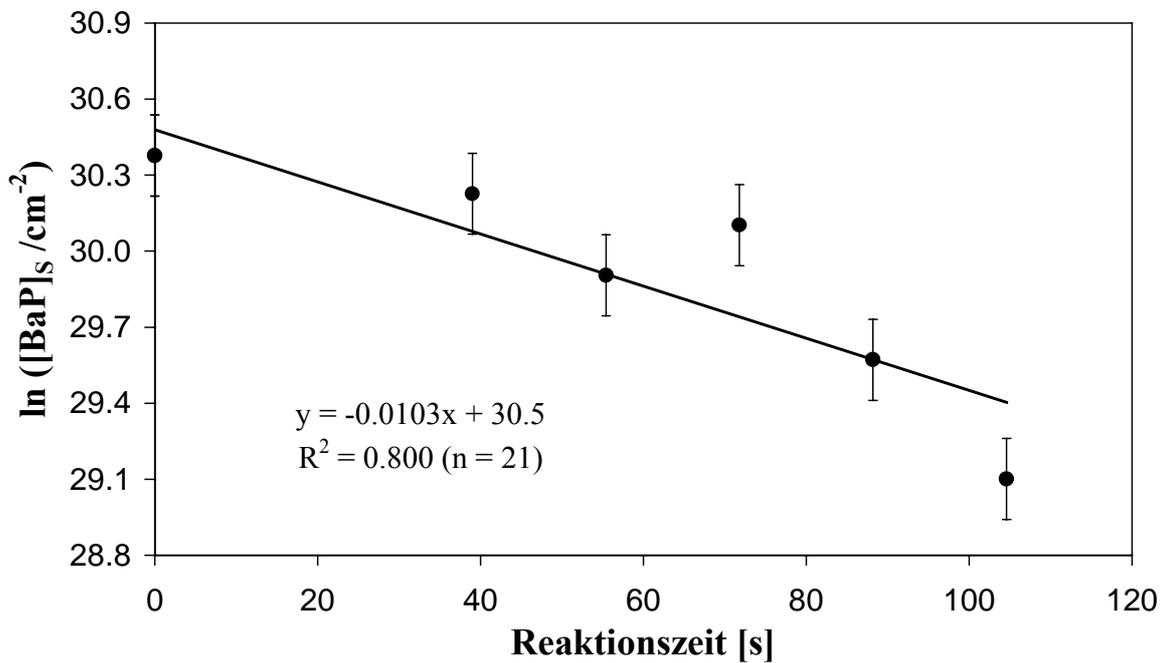


Abbildung 6-11: Meßreihe ON4 (172 ppbv  $\text{O}_3$ , 497 ppbv  $\text{NO}_2$ , <1 % RH).

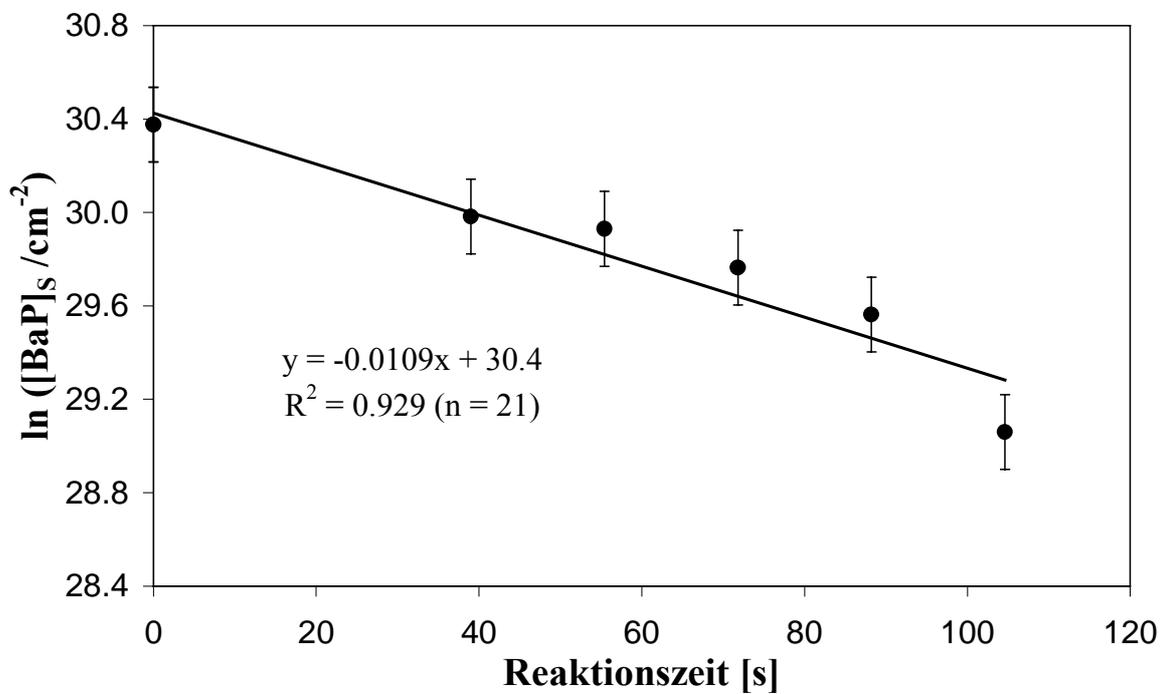


Abbildung 6-12: Meßreihe ON5 (167 ppbv  $\text{O}_3$ , 743 ppbv  $\text{NO}_2$ , <1 % RH).

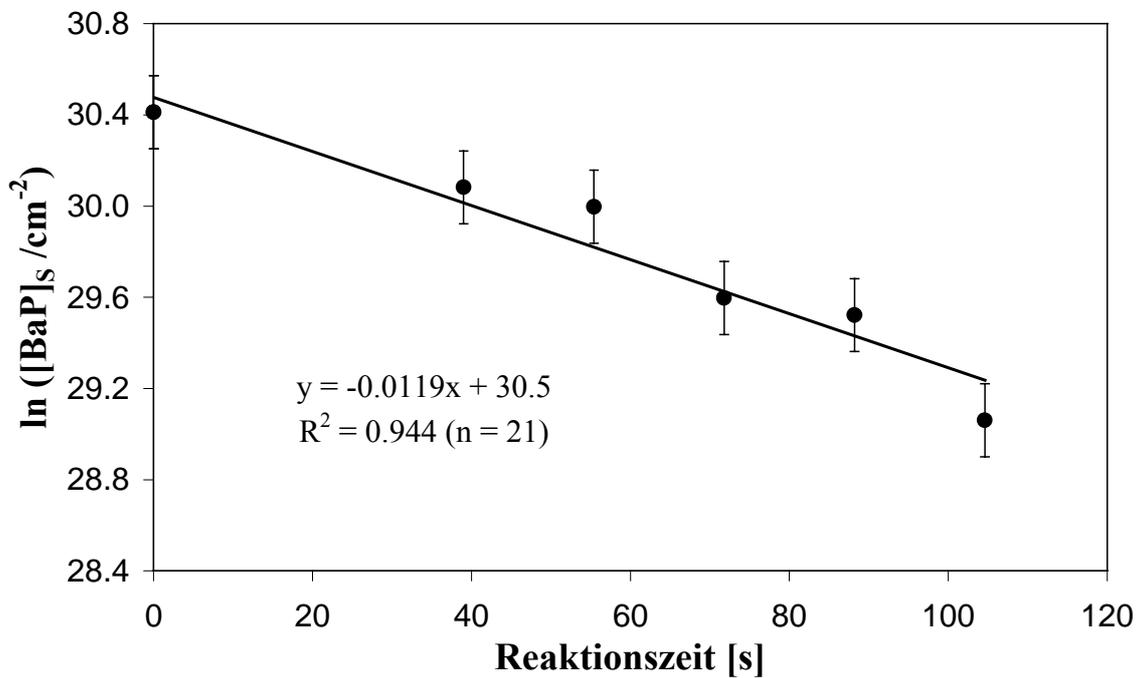


Abbildung 6-13: Meßreihe ON6 (160 ppbv  $\text{O}_3$ , 1.08 ppbv  $\text{NO}_2$ , <1 % RH).

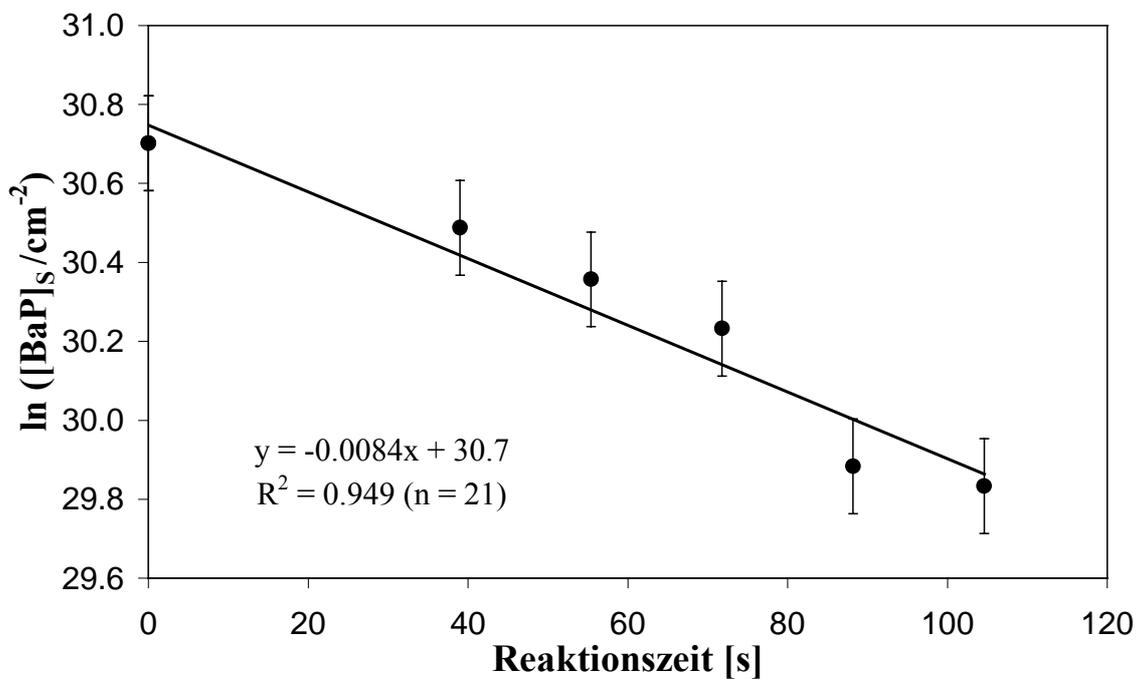


Abbildung 6-14: Meßreihe ON7 (314 ppbv  $\text{O}_3$ , 112 ppbv  $\text{NO}_2$ , <1 % RH).

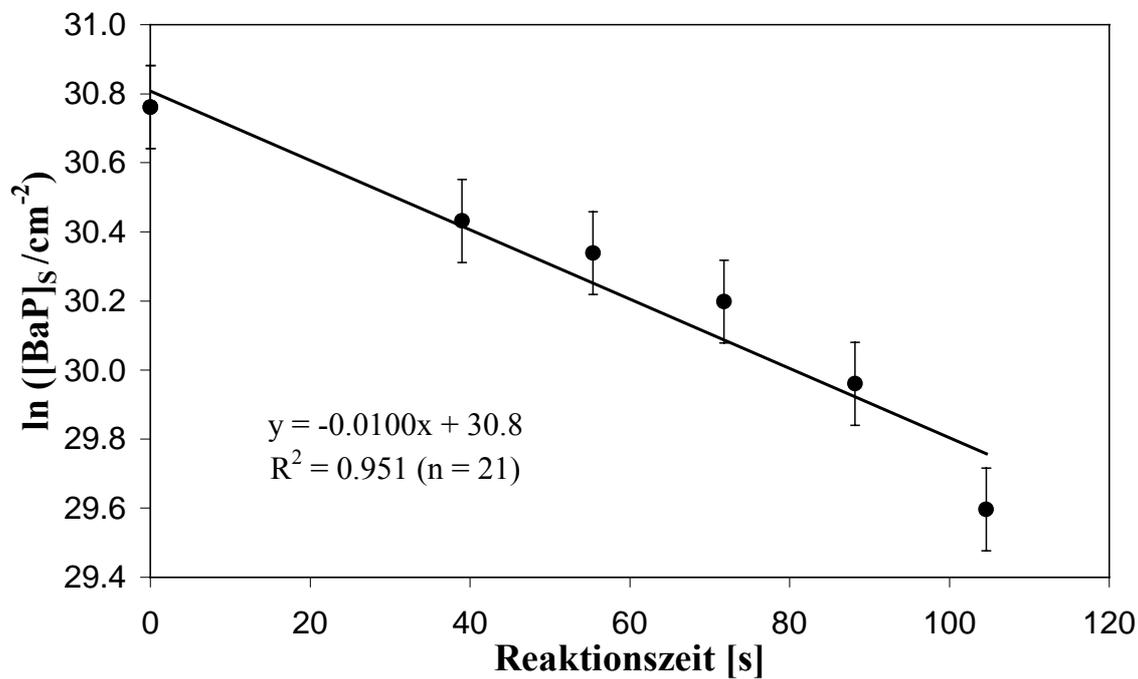


Abbildung 6-15: Meßreihe ON8 (321 ppbv  $\text{O}_3$ , 250 ppbv  $\text{NO}_2$ , < 1 % RH).

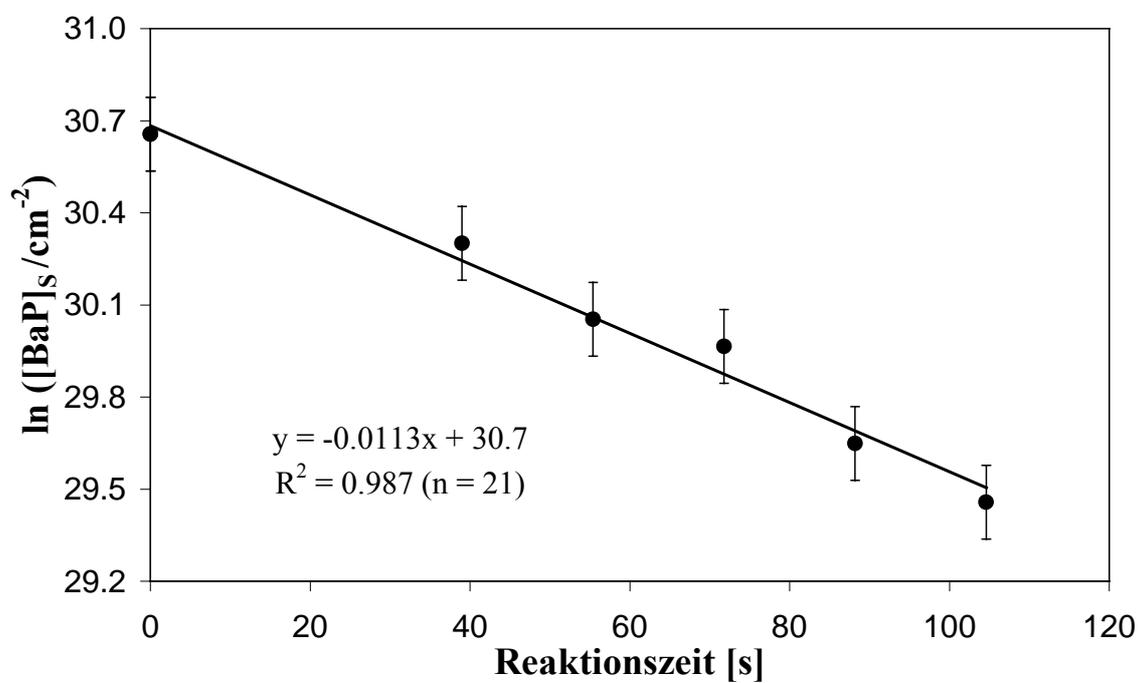


Abbildung 6-16: Meßreihe ON9 (310 ppbv  $\text{O}_3$ , 524 ppbv  $\text{NO}_2$ , < 1 % RH).

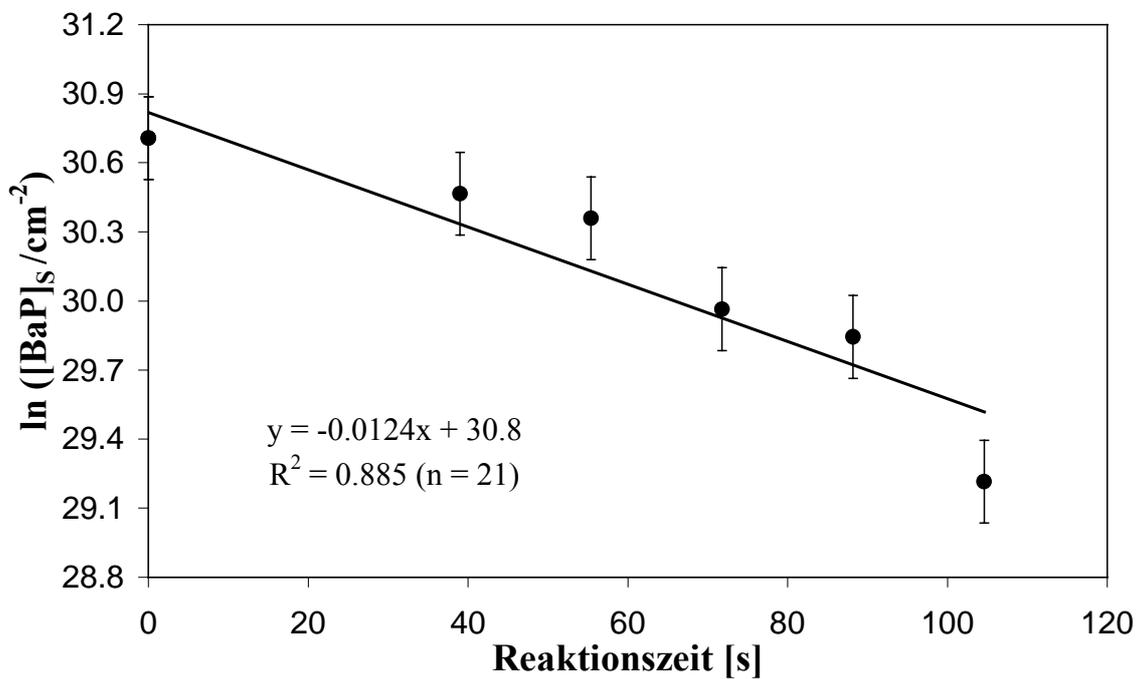


Abbildung 6-17: Meßreihe ON10 (305 ppbv O<sub>3</sub>, 747 ppbv NO<sub>2</sub>, < 1 % RH).

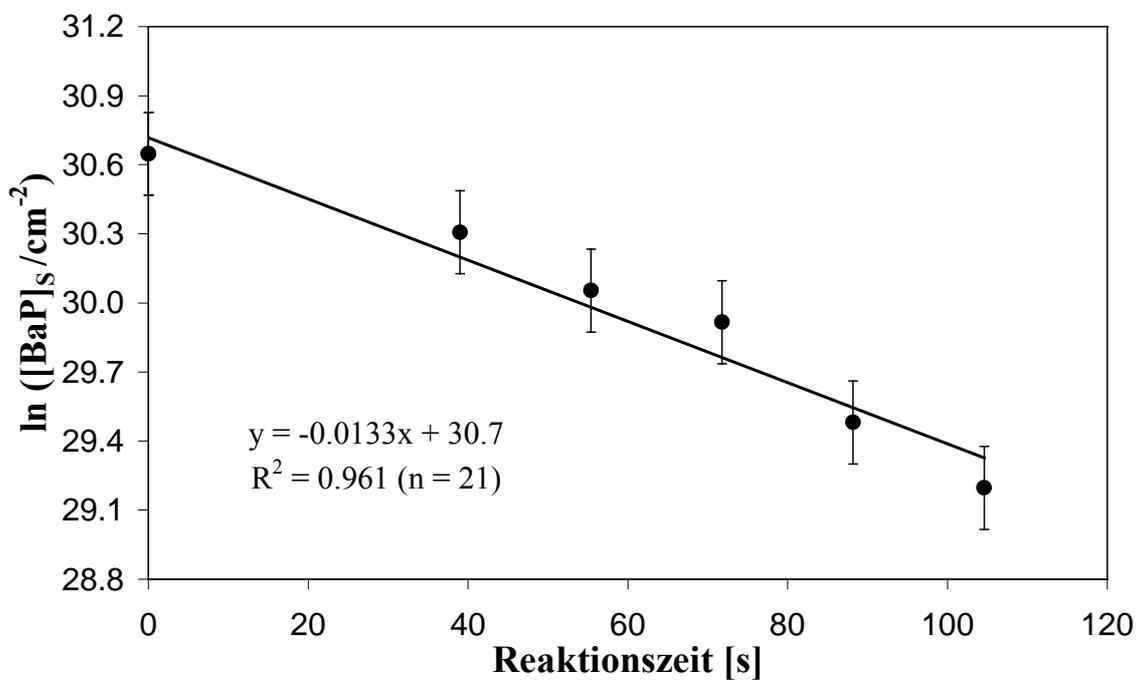


Abbildung 6-18: Meßreihe ON11 (306 ppbv O<sub>3</sub>, 1.00 ppmv NO<sub>2</sub>, < 1 % RH).

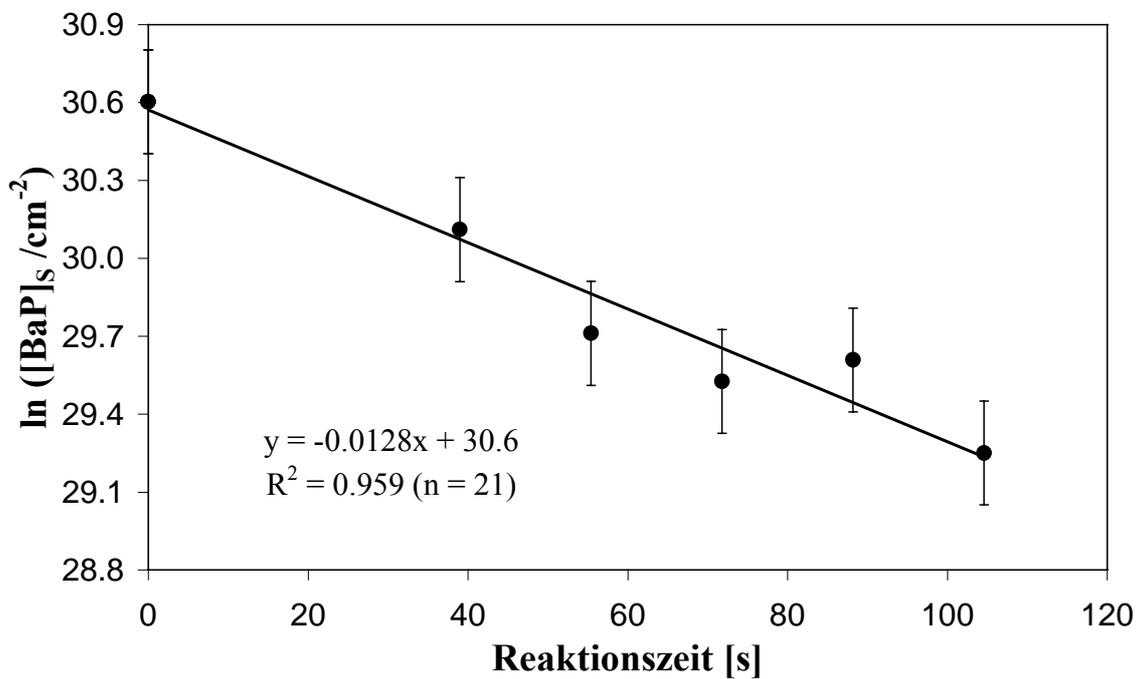


Abbildung 6-19: Meßreihe ON12 (1.06 ppmv O<sub>3</sub>, 111 ppbv NO<sub>2</sub>, <1 % RH).

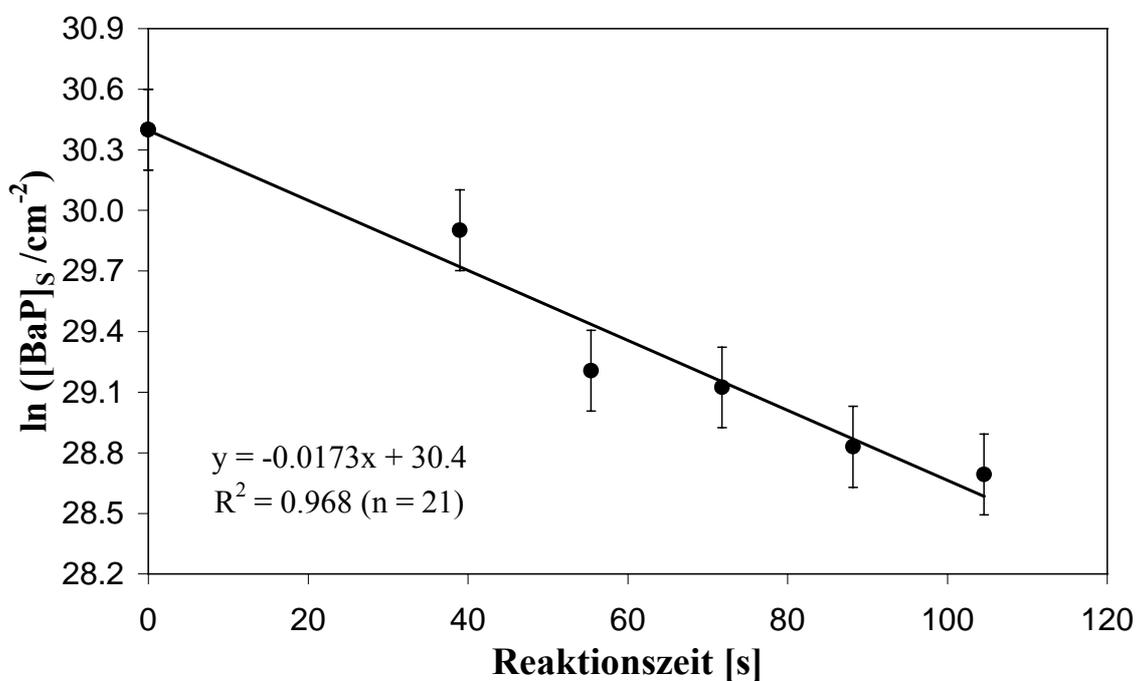


Abbildung 6-20: Meßreihe ON13 (1.03 ppmv O<sub>3</sub>, 266 ppbv NO<sub>2</sub>, <1 % RH).

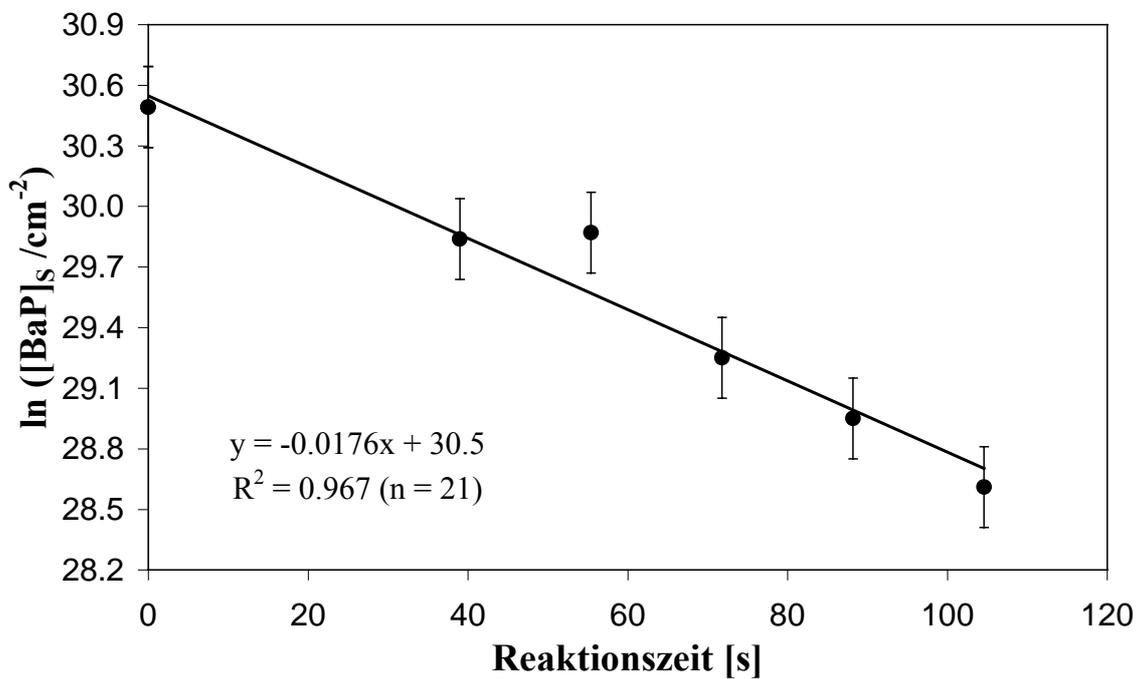


Abbildung 6-21: Meßreihe ON15 (1.04 ppmv O<sub>3</sub>, 758 ppbv NO<sub>2</sub>, <1 % RH).

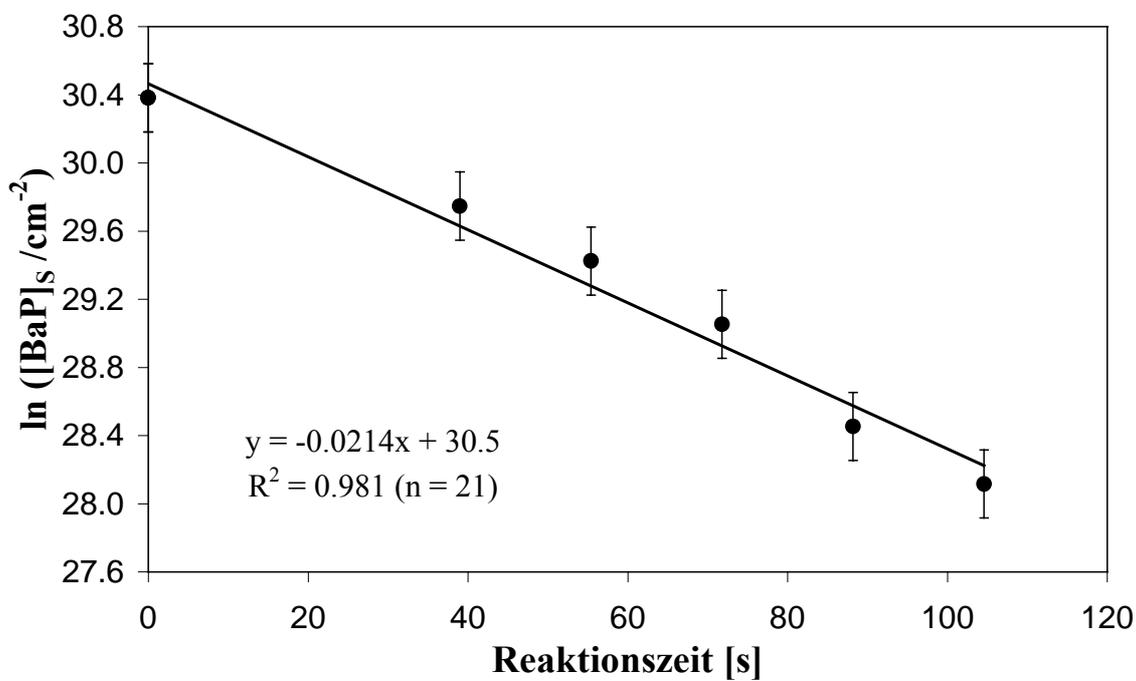


Abbildung 6-22: Meßreihe ON16 (1.07 ppmv O<sub>3</sub>, 1.04 ppmv NO<sub>2</sub>, <1 % RH).

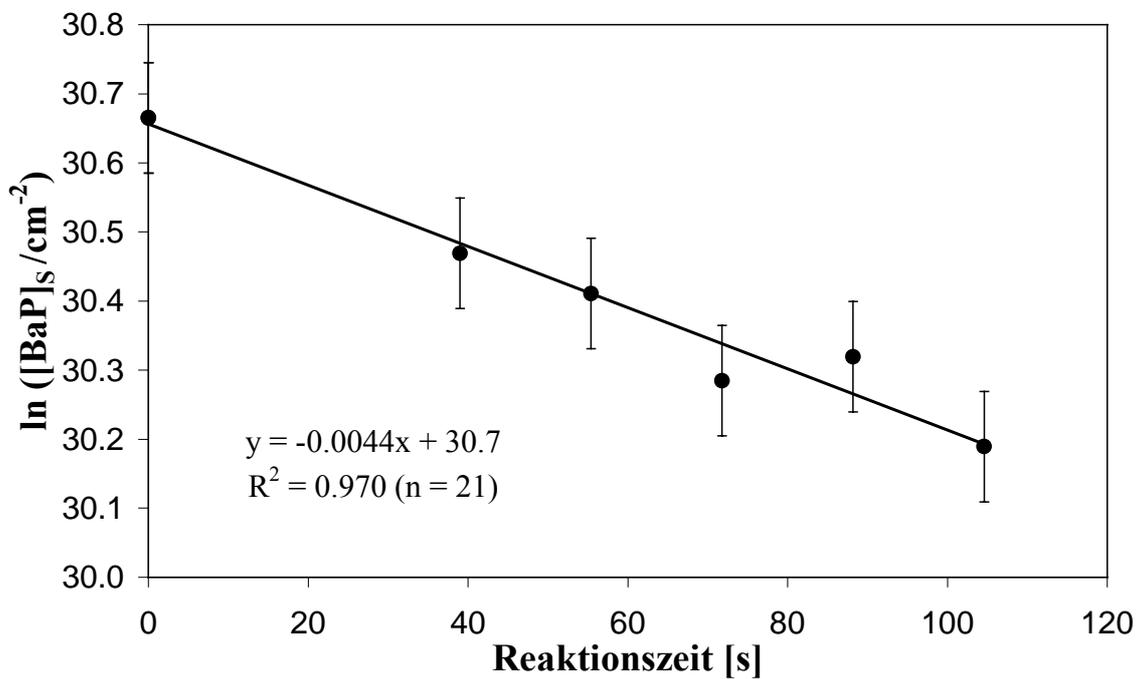


Abbildung 6-23: Meßreihe ON17 (58 ppbv  $\text{O}_3$ , 256 ppbv  $\text{NO}_2$ , < 1 % RH).

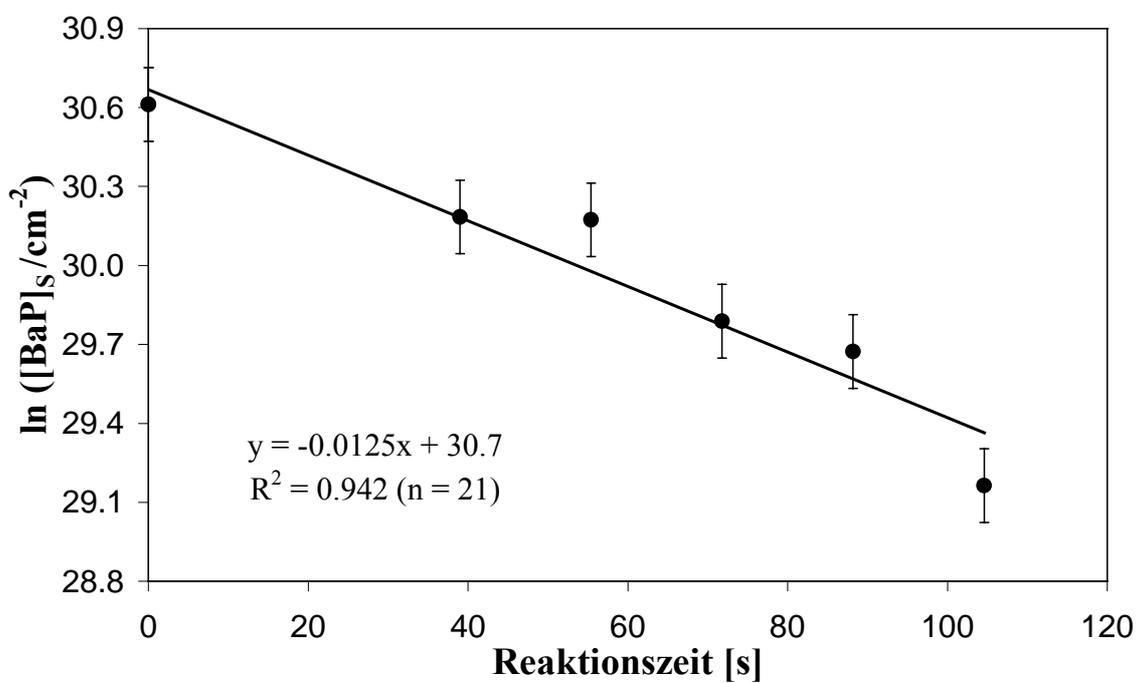


Abbildung 6-24: Meßreihe ON18 (469 ppbv  $\text{O}_3$ , 272 ppbv  $\text{NO}_2$ , < 1 % RH).

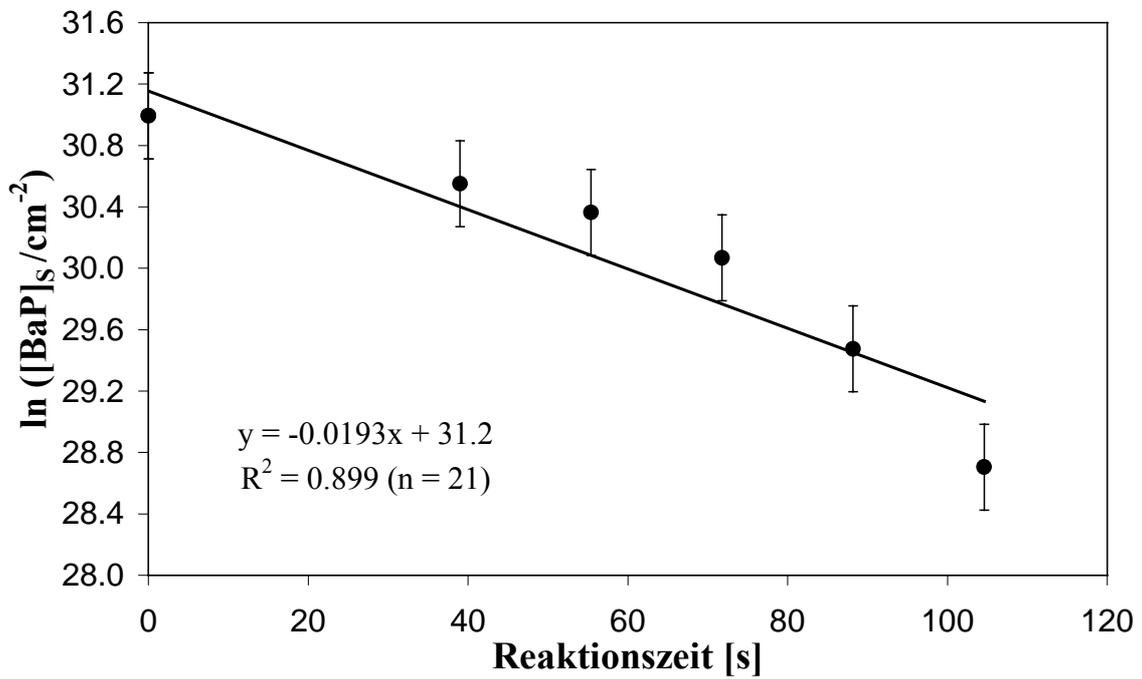


Abbildung 6-25: Meßreihe ON19 (615 ppbv  $\text{O}_3$ , 648 ppbv  $\text{NO}_2$ , < 1 % RH).

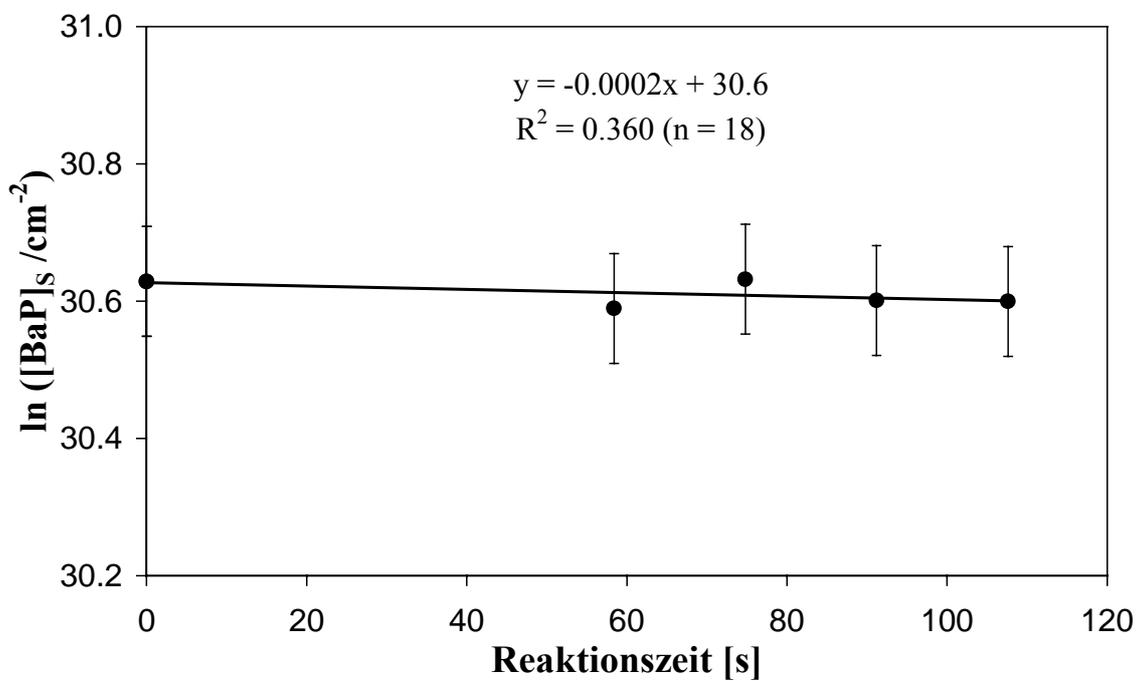


Abbildung 6-26: Meßreihe ONF1 (0 ppmv  $\text{O}_3$ , 0 ppmv  $\text{NO}_2$ , ~ 25 % RH).

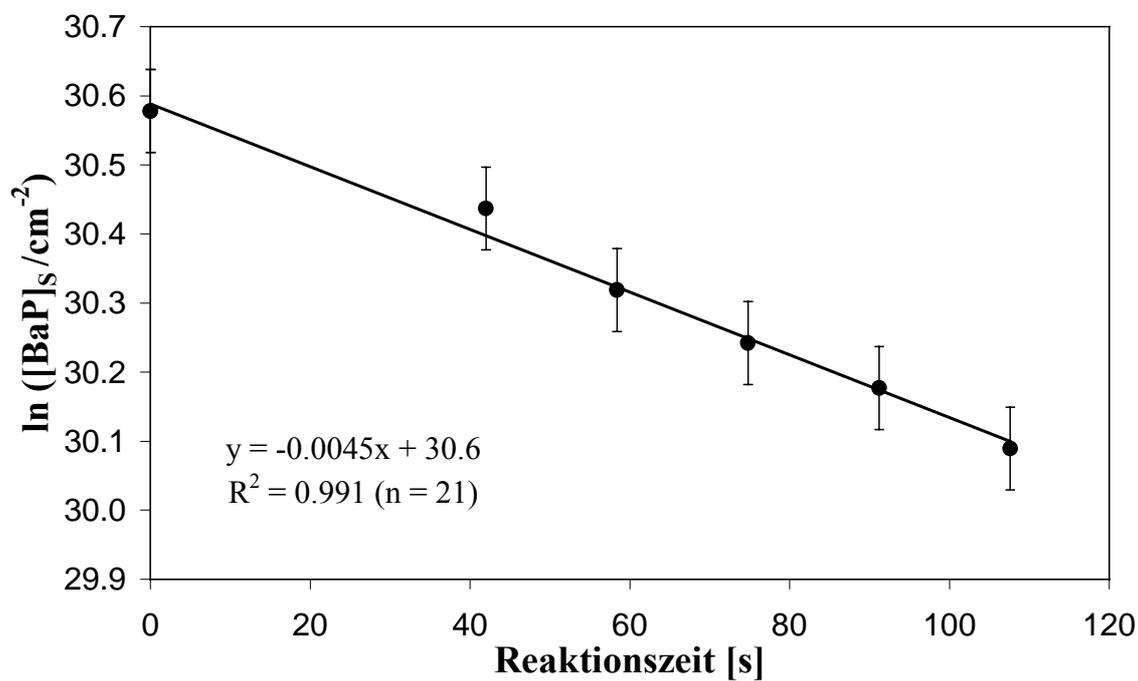


Abbildung 6-27: Meßreihe ONF2 (176 ppbv  $\text{O}_3$ , 111 ppbv  $\text{NO}_2$ , ~25 % RH).

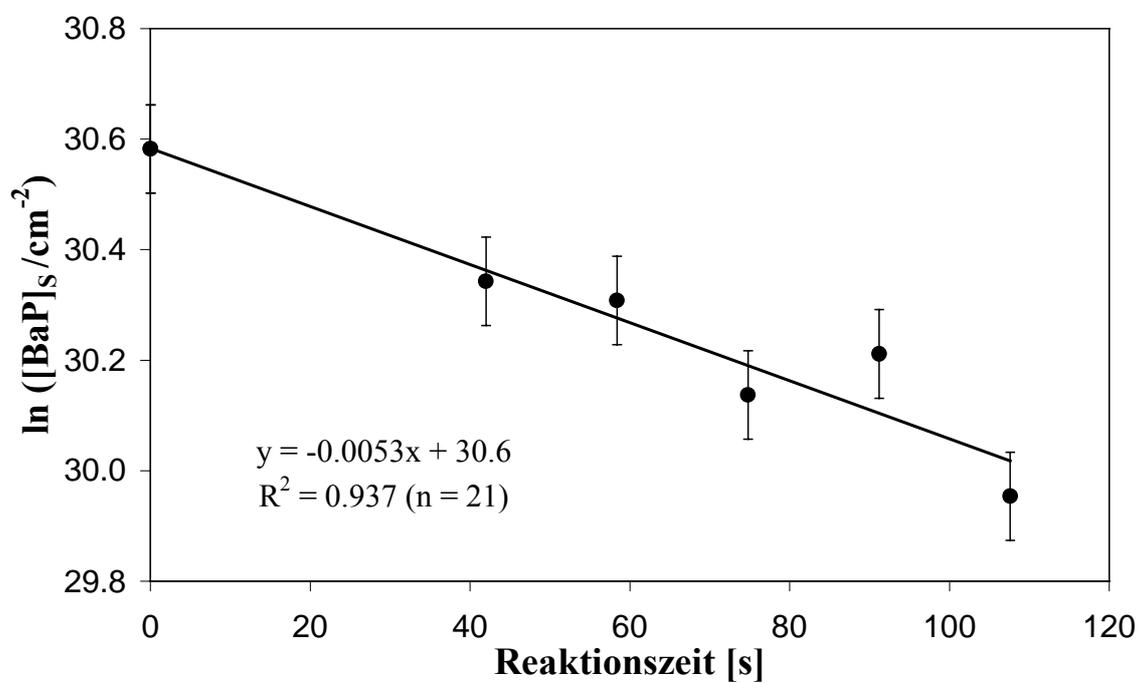


Abbildung 6-28: Meßreihe ONF3 (175 ppbv  $\text{O}_3$ , 249 ppbv  $\text{NO}_2$ , ~25 % RH).

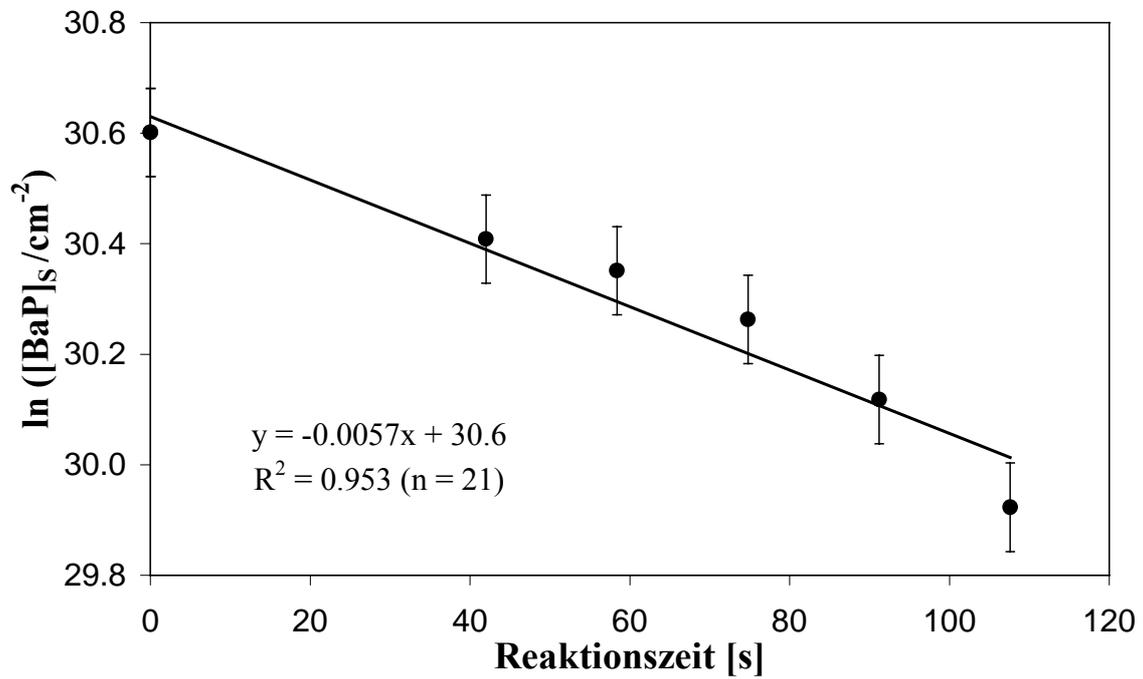


Abbildung 6-29: Meßreihe ONF4 (168 ppbv  $\text{O}_3$ , 516 ppbv  $\text{NO}_2$ , ~ 25 % RH).

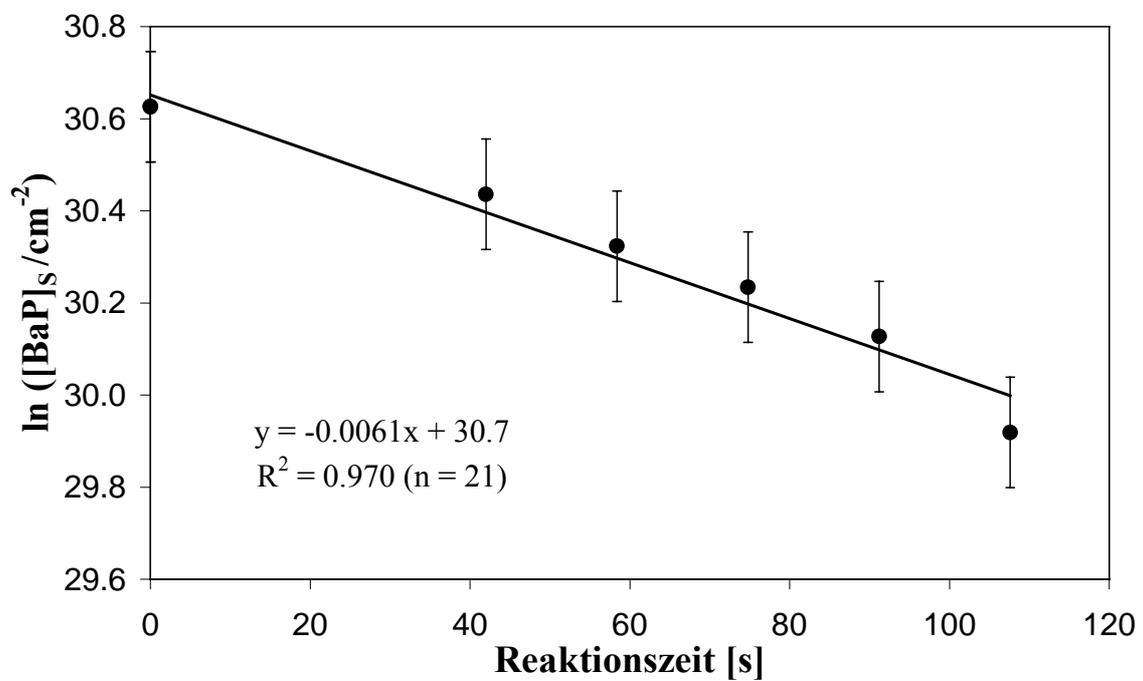


Abbildung 6-30: Meßreihe ONF5 (171 ppbv  $\text{O}_3$ , 734 ppbv  $\text{NO}_2$ , ~ 25 % RH).

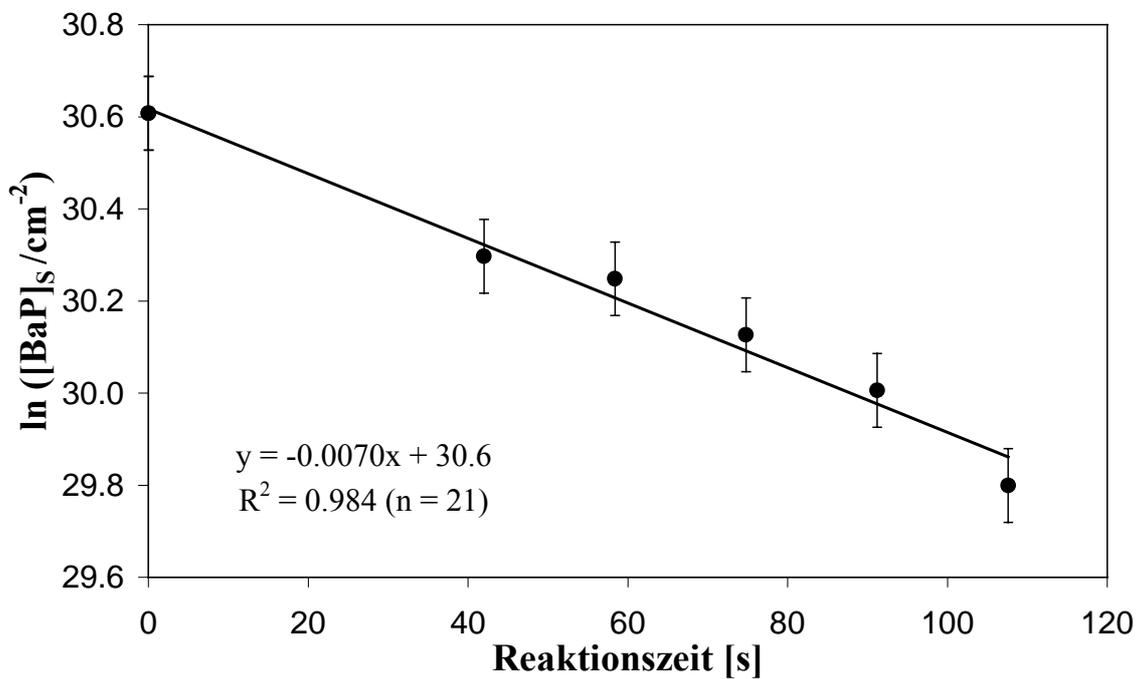


Abbildung 6-31: Meßreihe ONF6 (170 ppbv  $\text{O}_3$ , 983 ppbv  $\text{NO}_2$ , ~25 % RH).

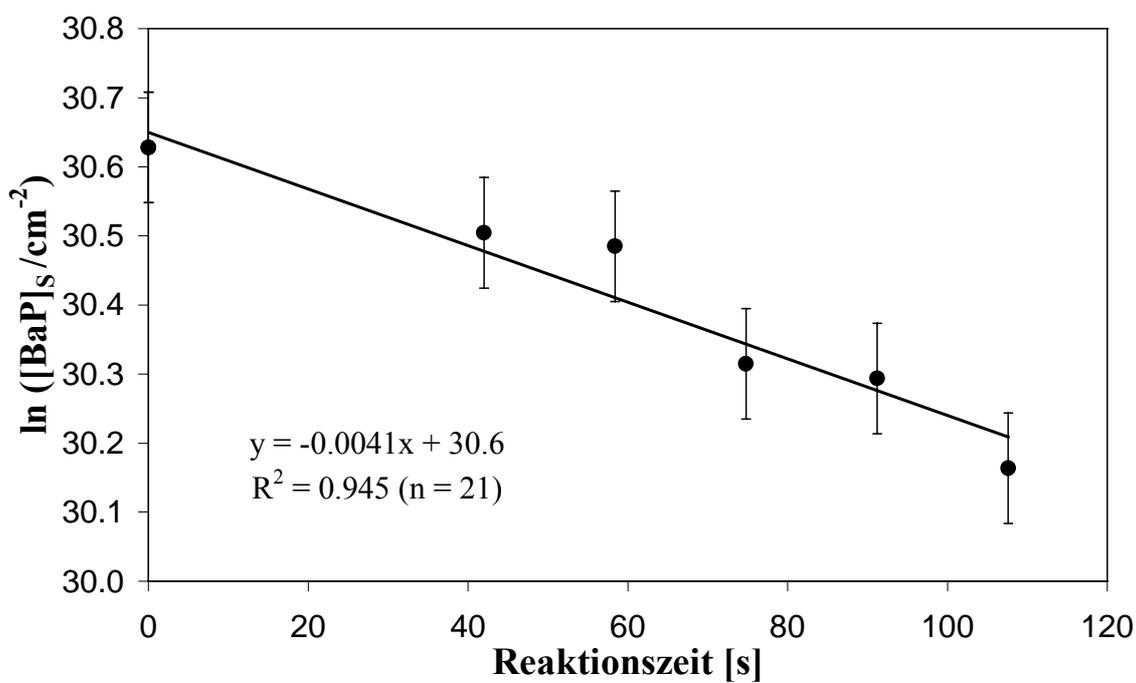


Abbildung 6-32: Meßreihe ONF7 (72 ppbv  $\text{O}_3$ , 254 ppbv  $\text{NO}_2$ , ~25 % RH).

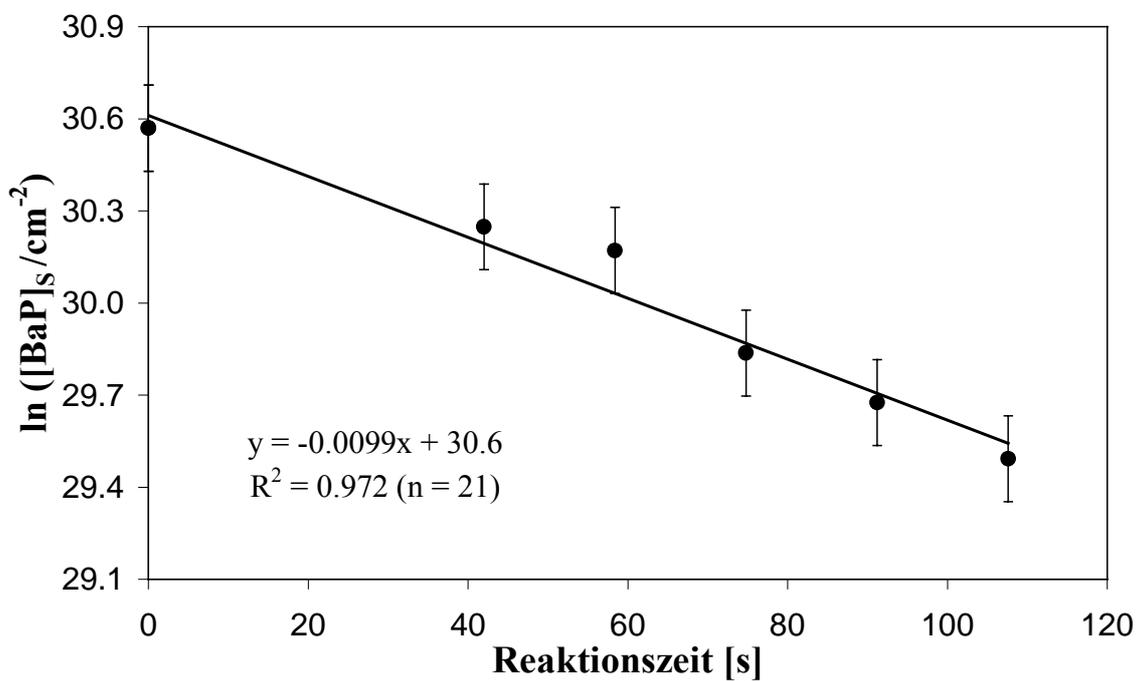


Abbildung 6-33: Meßreihe ONF8 (332 ppbv  $\text{O}_3$ , 238 ppbv  $\text{NO}_2$ , ~ 25 % RH).

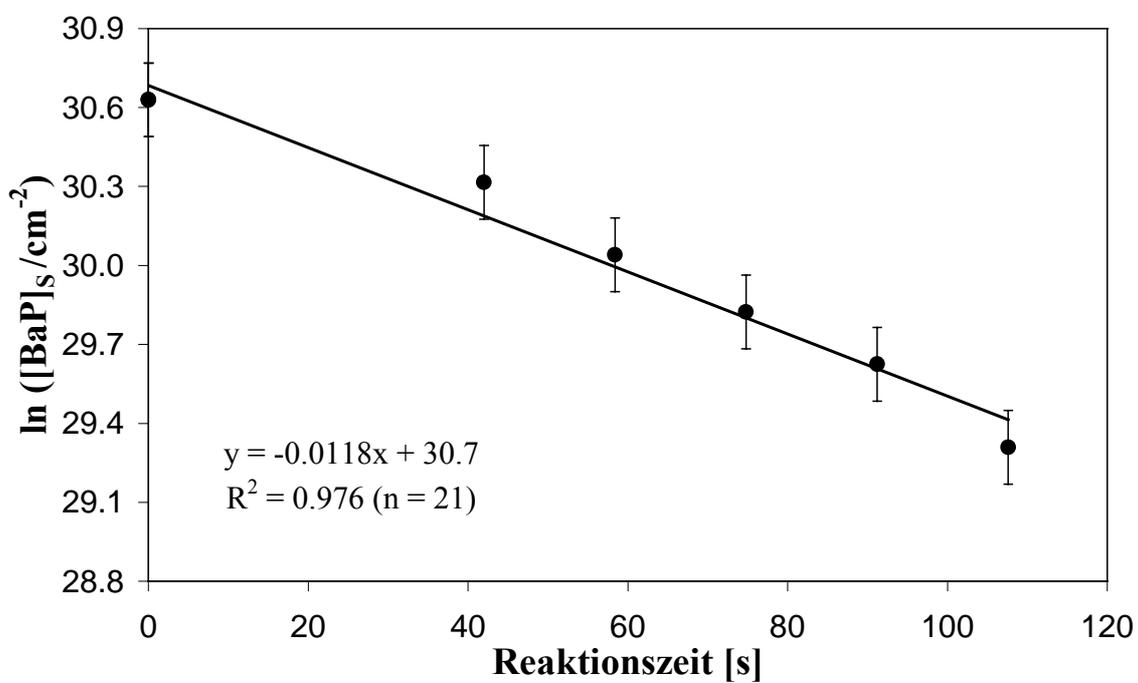


Abbildung 6-34: Meßreihe ONF9 (534 ppbv  $\text{O}_3$ , 236 ppbv  $\text{NO}_2$ , ~ 25 % RH).

## 6.6 Geräte und Chemikalien

### *HPLC-Fluoreszenz-System*

Auto-Injektor SIL-6B (Fa. Shimadzu, Kyoto, Japan)

Fluoreszenz-Detektor RF-551 (Fa. Shimadzu, Kyoto, Japan)

2 Flüssigchromatographie-Pumpen LC6A (Fa. Shimadzu, Kyoto, Japan)

Säulenofen CTO-10A (Fa. Shimadzu, Kyoto, Japan)

Säulenofen S 4110 (Fa. Sykam, Gilching)

Steuereinheit SCL-6B (Fa. Shimadzu, Kyoto, Japan)

### *HPLC-UV/VIS-System*

Auto-Injektor SIL-6B (Fa. Shimadzu, Kyoto, Japan)

Diodenarray UV-VIS-Detektor SPD-M6A (Fa. Shimadzu, Kyoto, Japan)

2 Flüssigchromatographie-Pumpen LC6A (Fa. Shimadzu, Kyoto, Japan)

Säulenofen CTO-10A (Fa. Shimadzu, Kyoto, Japan)

Steuereinheit SCL-6B (Fa. Shimadzu, Kyoto, Japan)

### *HPLC-APCI-TOF-MS-System*

APCI-Interface Z-Spray (Fa. Micromass, Manchester, GB)

Diodenarray UV-VIS-Detektor 996 (Fa. Waters, Eschborn)

Flugzeit-Massenspektrometer LCT (Fa. Micromass, Manchester, GB)

HPLC-System Separations Module 2690 (Fa. Waters, Eschborn)

Micro Splitter Valve, Flußteiler P-451 (Fa. Upchurch Scientific, Oak Harbor, WA, USA)

Spritzenpumpe Modell 11 (Fa. Harvard Apparatus, Hollistone, MA, USA)

---

### ***HPLC-APCI-Quadrupol-MS-System***

APCI-Interface HP G1947A (Hewlett-Packard, Waldbronn)  
Autosampler HP G1313A (Hewlett-Packard, Waldbronn)  
Diodenarray UV-VIS-Detektor HP G1315A (Hewlett-Packard, Waldbronn)  
Entgasungseinheit HP G1322A (Hewlett-Packard, Waldbronn)  
Massenselektiver Detektor HP G1946A (Hewlett-Packard, Waldbronn)  
Quaternäre Pumpe HP G1311A (Hewlett-Packard, Waldbronn)  
Säulenthermostat HP G1316A (Hewlett-Packard, Waldbronn)

### ***HPLC-Säulen***

HPLC-Trennsäule (125 x 3.2 mm) Envirop PP (Fa. Phenomenex, Hösbach)  
HPLC-Trennsäule (125 x 4 mm) PRONTOSIL<sup>®</sup> 120-3-PHENYL (Fa. Bischoff, Leonberg)  
HPLC-Trennsäule (125 x 4 mm) PRONTOSIL<sup>®</sup> 60-5-PHENYL (Fa. Bischoff, Leonberg)  
HPLC-Säule Nucleosil<sup>®</sup> (250 x 4 mm) 120-7C6H5 (Fa. CS, Langerwehe)  
HPLC-Säule Nucleosil<sup>®</sup> (250 x 4 mm) 100-5C6H5 (Fa. Macherey-Nagel, Düren)  
HPLC-Säule Hypersil<sup>®</sup> Phenyl2-Säule (250 x 4mm) (Fa. Thermoquest, Kleinostheim)  
Leersäule (50 x 3 mm) Ecochrome (Fa. Macherey-Nagel, Düren)

### ***Aerosolzeugung und Aerosolmessung***

Aerosol-Neutralisator (Kryptonquelle) Modell TSI 3077 (Fa. TSI, Aachen)  
Kondensationskernzähler Modell 3020 (Fa. TSI, Aachen)  
Ruß-Generator GFG 1000 (Fa. Palas, Karlsruhe)

---

### ***Gaserzeugung, Gasbefeuchtung und Konzentrationsmessung***

Analamp Power Supply (Fa. Monrovia, USA)  
Chemilumineszenzdetektor, NO<sub>x</sub>-Analysator CLD 700 AL (Fa. Eco Physics, Duernten, Schweiz)  
Datenlogger ALMEMO 2290-8 (Fa. Ahlborn, Holzkirchen)  
Hg-Lampe (185 nm) L 937-02 (Fa. Hamamatsu, Herrsching)  
Ozon-Analysator Modell O<sub>3</sub> 41M (Fa. Ansyco GmbH, Karlsruhe)  
Polierte Aluminiumzelle (Eigenbau)  
Temperatur- und Feuchtefühler FH A646 (Fa. Ahlborn, Holzkirchen)  
Umwälzbad-Thermostat Modell D8 (Fa. Haake Meßtechnik, Karlsruhe)  
UV-transparentes Suprasil<sup>®</sup>-Rohr (Fa. Schott, Mainz)  
Waschflasche mit Fritte (Fa. Schott, Mainz)

### ***Belegungseinheit***

Kerzenkolben mit Glaswicklung (Eigenbau)  
Kondensationskühler (Eigenbau)  
Ringspaltmischer (Eigenbau)  
Umwälzbad-Thermostat Modell D8 (Fa. Haake Meßtechnik, Karlsruhe)

### ***Glasgeräte***

Chromacol Clear Screw Vials 12 x 32 mm, 1.1 ml, mit Schraubkappen, mit Septen (Fa. Supelco, Bellefonte, USA)  
Dreihalskolben, 2000 ml (Fa. Schott, Mainz)  
Gewindeflaschen, 100 ml, mit Schraubkappen ohne Loch (Fa. Schott, Mainz)  
Glassäulen, LiChrolut, 8 ml (Fa. Merck, Darmstadt)  
Glastrichter auf magnetisch verschiebbaren Teflonschlitten (Eigenbau)  
Messkolben 10 ml, 20 ml, 100 ml (Fa. Brand, Wertheim)  
Pasteurpipetten 150 mm (Fa. Brand, Wertheim)  
Pipetten 10 µl / 25 µl / 100 µl / 1 ml / 5 ml / 10 ml (Fa. Brand, Wertheim)

---

Probenfläschchen, 4 ml, braun, mit Schraubkappen ohne Loch (Fa. NeoLab, Heidelberg)  
Ringspaltnischer (Eigenbau)  
Spitzkolben, 10 ml, 25 ml, 50 ml, Duranglas mit Normschliff (Fa. Roth, Karlsruhe)  
Standflasche, 1000 ml (Fa. Schott, Mainz)  
Strömungsrohr (Eigenbau)  
Total Recovery Vials, mit Glaseinsatz 950 µl, mit Schraubkappen (Fa. Waters, Eschborn)

### ***Sonstige Geräte***

Antistatischer Schlauch R-3603, 6 mm (Fa. Tygon, Ohio, USA)  
Coulomat 702 DR/C (Fa. Ströhlein, Kaarst)  
Durchflußregler VVS 0/22 (Fa. Gossen, Erlangen)  
Filterhalter (Eigenbau)  
Filter-Schneideplatte (Eigenbau)  
Fritten (PTFE), LiChrolut (Fa. Merck, Darmstadt)  
Glastrichter auf magnetisch verschiebbaren Schlitten montiert (Eigenbau)  
Glasfaserfilter GF/C, 3.7 cm und 15 cm Durchmesser (Fa. Whatman, Springfield Mill, UK)  
High-Volume Sampler Digital DHA 80 (Fa. Riemer, Hausen)  
Kondensationskernzähler Modell 3025 (Fa. TSI, Aachen)  
Kryptonquelle Modell 3077 (Fa. TSI, Aachen)  
Magnetrührer RCTbasic (Fa. IKA Labortechnik, Staufen)  
Membranpumpe VDE 0530 (Fa. Neuberger, Freiburg)  
Membran Vakuumpumpe Vakuubrand (Fa. Vakuubrand, Wertheim)  
Mikroseparator (Fa. H. Kuglstatter, Garching b. München)  
Mikrotunnel Microtroll 4 (Fa. NOVA, Schwarzenberg)  
Mikrowaage M5 (Fa. Mettler, Gießen)  
Muffelofen MR 170 E (Fa. Heraeus, Heidelberg)  
Nadelventil (Eigenbau)  
Parafilm M, 4 x 250 ft. (Fa. American National Can, Greenwich, USA)  
Quarzfaserfilter MK 360, 15 cm Durchmesser (Fa. Munktell, Grycksbo, Schweden)  
Quarzfaserfilter OR-100, 7 cm Durchmesser (Fa. Advantec, Toyo Roshi Kaisha, Ltd., Japan)  
Rotameter zur Durchflußmessung L 6.3/250-14854, L 10/400-13143, L 6.3/250-11805,

---

L 6.3/250-13296, L 10/400-15670, L 40/1600-9028, L 6.3/250-13370 (Fa. Rota Yokogawa, Ratingen)

Rotationsverdampfer Rotavapor RE 121, Wasserbad 461 (Fa. Büchi, Flawil, Schweiz)

Teflonschlauch für Ozon (Fa. Roth, Karlsruhe)

Ultraschallbad Sonorex Modell RK 510S (Fa. Bandelin, Berlin)

Vorimpaktor PM2.5 (Fa. Riemer, Hausen)

Waage AT261 (Fa. Mettler, Giessen)

### ***Chemikalien***

Acetonitril, LiChrosolv (Fa. VWR International, Darmstadt)

Aktivkohle (Scrubber), 4 - 8 mm Korngröße (Fa. Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Deisenhofen)

Anthrachinon (Fa. Merck-Schuchardt, Hohenbrunn)

1,4-Anthrachinon (PAH Research Institute, Greifenberg)

Argon 4.6 (Fa. Messer Griesheim GmbH, Krefeld)

Benzaldehyd (Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen)

Benzoessäure, p.a. (Fa. Fluka, Buchs, Schweiz)

Benzoessäureethylester (Fa. Fluka, Buchs, Schweiz)

Benzoessäuremethylester (Fa. Fluka, Buchs, Schweiz)

Benzo[*a*]pyren (B[*a*]P), > 98% (Fa. Sigma Chemical Co., St. Louis, USA)

Benzo[*a*]pyren-1,6-dion (Midwest Research Institute, Kansas City, USA)

Benzo[*a*]pyren-3,6-dion (Midwest Research Institute, Kansas City, USA)

Benzo[*a*]pyren-6,12-dion (Midwest Research Institute, Kansas City, USA)

Benzo[*a*]pyren-7,10-dion (Midwest Research Institute, Kansas City, USA)

1-Butanol, p.a. (Fa. VWR International, Darmstadt)

*p*-Chinon (Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen)

Coumarin (PAH Research Institute, Greifenberg)

Cyclohexan, LiChrosolv (Fa. VWR International, Darmstadt)

Dichlormethan, LiChrosolv (Fa. VWR International, Darmstadt)

Dieselpartikelstandard, SRM 1649a (Fa. Promochem, Wesel)

Dieselpartikelstandard, SRM 1650a (Fa. Promochem, Wesel)

---

3,4-Dimethoxy-Benzaldehyd (Fa. Merck-Schuchardt, Hohenbrunn)  
2,4-Dimethyl-Phenol (Fa. Merck, Darmstadt)  
2,6-Dimethyl-Phenol (Fa. Merck, Darmstadt)  
1,3-Dinitro-Pyren, 10 ng  $\mu\text{l}^{-1}$  in Cyclohexan (Fa. Ehrenstorfer, Augsburg)  
1,6-Dinitro-Pyren (Fa. Sigma-Aldrich, Schnellendorf)  
1,8-Dinitro-Pyren (Fa. Sigma-Aldrich, Schnellendorf)  
Ethylbenzoat (Fa. Merck-Schuchardt, Hohenbrunn)  
*t*-Ferrulasäure, 99 % (Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen)  
Gallussäure Monohydrat, purum (Fa. Fluka, Buchs, Schweiz)  
Helium 5.0 (Fa. Messer Griesheim GmbH, Krefeld)  
Hydrochinon (Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen)  
2-Hydroxy-Benzaldehyd (Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen)  
3-Hydroxy-Benzaldehyd (Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen)  
4-Hydroxy-Benzaldehyd (Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen)  
3-Hydroxy-Benzo[*a*]pyren (Midwest Research Institute, Kansas City, USA)  
8-Hydroxy-Benzo[*a*]pyren (Midwest Research Institute, Kansas City, USA)  
4-Hydroxy-Benzoesäureethylester (Fa. Fluka, Buchs, Schweiz)  
1-Hydroxy-Phenanthren (PAH Research Institute, Greifenberg)  
2-Hydroxy-Phenanthren (PAH Research Institute, Greifenberg)  
3-Hydroxy-Phenanthren (PAH Research Institute, Greifenberg)  
9-Hydroxy-Phenanthren (PAH Research Institute, Greifenberg)  
1-Hydroxy-Pyren (PAH Research Institute, Greifenberg)  
Kieselgel 60 reinst (Fa. VWR International, Darmstadt)  
*S*-(+)-Mandelsäure, 99 % (Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen)  
Methanol, LiChrosolv (Fa. VWR International, Darmstadt)  
3,4-Methoxy-Benzaldehyd (Fa. Merck-Schuchardt, Hohenbrunn)  
Methylbenzoat (Fa. Merck-Schuchardt, Hohenbrunn)  
3-Methyl-Benzoesäure (Fa. Merck-Schuchardt, Hohenbrunn)  
2-Methyl-Phenol (Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen)  
3-Methyl-Phenol (Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen)  
4-Methyl-Phenol (Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen)  
1,4-Naphthochinon (PAH Research Institute, Greifenberg)  
1-Naphthoesäure, 96 % (Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen)

---

2-Naphthoesäure, 98 % (Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen)  
1-Naphthol (Fa. Merck, Darmstadt)  
2-Naphthol (Fa. Merck, Darmstadt)  
9-Nitro-Anthracen (Fa. Promochem, Wesel)  
7-Nitro-Benz[*a*]anthracen, 10 ng  $\mu\text{l}^{-1}$  in Cyclohexan (Fa. Ehrenstorfer, Augsburg)  
1-Nitro-Benzo[*a*]pyren (Prof. Dyker, Universität Duisburg)  
3-Nitro-Benzo[*a*]pyren (Prof. Dyker, Universität Duisburg)  
6-Nitro-Benzo[*a*]pyren (Dr. Schmidt, Greifenberg)  
6-Nitro-Benzo[*a*]pyren, 10 ng  $\mu\text{l}^{-1}$  in Cyclohexan (Fa. Ehrenstorfer, Augsburg)  
6-Nitro-Chrysen, 10 ng  $\mu\text{l}^{-1}$  in Cyclohexan (Fa. Ehrenstorfer, Augsburg)  
3-Nitro-Fluoranthren, 10 ng  $\mu\text{l}^{-1}$  in Cyclohexan (Fa. Ehrenstorfer, Augsburg)  
2-Nitro-Fluoren (Fa. Promochem, Wesel)  
1-Nitro-Naphthalin, 10 ng  $\mu\text{l}^{-1}$  in Cyclohexan (Fa. Ehrenstorfer, Augsburg)  
2-Nitro-Naphthalin, 10 ng  $\mu\text{l}^{-1}$  in Cyclohexan (Fa. Ehrenstorfer, Augsburg)  
9-Nitro-Phenanthren, 10 ng  $\mu\text{l}^{-1}$  in Cyclohexan (Fa. Ehrenstorfer, Augsburg)  
1-Nitro-Pyren (Fa. Sigma-Aldrich, Schnellendorf)  
4-Oxa-benzo[*def*]chrysen-5-on (PAH Research Institute, Greifenberg)  
PAH16-Cocktail in Acetonitril, 10  $\mu\text{g} \mu\text{l}^{-1}$  (PAH Research Institute, Greifenberg)  
Phenol (Fa. Merck, Darmstadt)  
Phenyllessigsäure (Fa. Merck-Schuchardt, Hohenbrunn)  
Platin/ $\gamma$ -Aluminiumoxid, 5 % Pt (Fa. VWR International, Darmstadt)  
2-Propanol, LiChrosolv (Fa. VWR International, Darmstadt)  
1-Pyrensäure, 98 % (Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen)  
*p*-Quaterphenyl (Fa. Fluka, Buchs, Schweiz)  
Salicylsäure (Fa. Fluka, Buchs, Schweiz)  
Sauerstoff 3.5 (Fa. Messer Griesheim GmbH, Krefeld)  
Stickstoff 3.5 (Fa. Messer Griesheim GmbH, Krefeld)  
Stickstoffdioxid 1.8 in Stickstoff 5.0, 5 ppmv (Fa. Messer Griesheim GmbH, Krefeld)  
Toluol, LiChrosolv (Fa. VWR International, Darmstadt)  
2,3,5-Trimethyl-Phenol (Fa. Fluka, Buchs, Schweiz)  
2,3,6-Trimethyl-Phenol (Fa. Fluka, Buchs, Schweiz)  
2,4,6-Trimethyl-Phenol (Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen)  
Triphenylen (Fa. Ehrenstorfer, Augsburg)

Triphenylen in Cyclohexan, 10 µg/ml (Fa. Ehrenstorfer, Augsburg)

Vanillin (Fa. Merck-Schuchardt, Hohenbrunn)

Wasser Milli Q, UV-behandelt, DOC < 1 ppbv (Fa. Millipore, Eschborn)

*t*-Zimtsäure, 99 % (Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen)

### ***Datenverarbeitung und Auswertung***

CLASS-VP Chromatography Data System 4.3 (Fa. Shimadzu, Kyoto, Japan)

LabVIEW 3.1 (Fa. National Instruments, München)

MassLynx v3.3 (Fa. Micromass, Manchester, GB)

Microcal Origin 6.0 (Fa. Microcal Software Inc., Northhampton, USA)

Microsoft Excel 2000 (Fa. Microsoft)

Software Class M10A (Fa. Shimadzu, Kyoto, Japan)

---

## 7 Literatur

- Aceves, M., & Grimalt, J.O. (1993). Seasonally Dependent Size Distributions of Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Aerosols from Densely Populated Areas, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2896-2908.
- Agarwal, J.K., & Sem, G.J. (1980). Continuous Flow, Single-Particle-Counting Condensation Nucleus Counter, *J. Aerosol Sci.*, 11, 343-357.
- Alebic-Juretic, A., Cvitas, T., & Klasinc, L. (1990). Heterogeneous Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Degradation with Ozone on Silica Gel Carrier, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 62-66.
- Alebic-Juretic, A., Cvitas, T., & Klasinc, L. (2000). Kinetics of Heterogeneous Ozone Reactions, *Chemosphere*, 41, 667-670.
- Allen, J.O., Dookeran, N.M., Smith, K.A., Sarofim, A.F., Taghizadeh, J., & Lafleur, A.L. (1996). Measurement of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Size-Segregated Atmospheric Aerosols in Massachusetts, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1023-1031.
- Ammann, M., Pöschl, U., & Rudich, Y. (2003). Effects of Reversible Adsorption and Langmuir-Hinshelwood Surface Reactions on Gas Uptake by Atmospheric Particles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 351-356.
- Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R., Winer, A.M., Ramdahl, T., & Pitts, J.N. (1986). The Formation of Nitro-PAH from the Gas-Phase Reactions of Fluoranthene and Pyrene with the OH Radical in the Presence of NO<sub>x</sub>, *Atmos. Environ.*, 20, 2339-2345.
- Arey, J., Zielinska, B., Harger, P., Atkinson, R., & Winer, A.M. (1988a). The Contribution of Nitrofluoranthenes and Nitropyrenes to the Mutagenic Activity of Ambient Particulate Organic Matter Collected in Southern California, *Mutat. Res.*, 207, 45-51.
- Arey, J., Zielinska, R., Atkinson, R., & Winer, A.M. (1988b). Formation of Nitroarenes During Ambient High-Volume-Sampling, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 457-462.

- 
- Arey, J. (1998). Atmospheric Reactions of PAHs Including Formation of Nitroarenes. In: *The Handbook of Environmental Chemistry Vol.3 Part I PAHs and Related Compounds*, Neilson, A.H. (Ed.), Berlin: Springer Verlag.
- Atkins, P.W. (1990). *Physikalische Chemie*. Weinheim: Verlag Chemie.
- Atkinson, R., & Arey, J. (1994). Atmospheric Chemistry of Gas-Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Formation of Atmospheric Mutagens, *Environ. Health Persp.*, 102, 117-126.
- Atkinson, R. (2000). Atmospheric Chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>, *Atmos. Environ.*, 34, 2063-2101.
- Badger, G.M., & Spotswood, T.M. (1960). The Formation of Aromatic Hydrocarbons at High Temperatures. IX The Pyrolysis of Toluene, Ethylbenzene, Propylbenzene and Butylbenzene, *J. Chem. Soc.*, 218, 4420-4432.
- Badger, G.M. (1962). *The Chemical Basis of Carcinogenic Activity*. Springfield: Charles C. Thomas.
- Baerns, M., Hofmann, H., & Renken, A. (1987). *Chemische Reaktionstechnik*. Stuttgart: Georg Thieme Verlag.
- Bailey, P.S. (1978). *Ozonation in Organic Chemistry. Volume I Olefinic Compounds*. New York: Academic Press.
- Bailey, P.S. (1982). *Ozonation in Organic Chemistry. Volume II Nonolefinic Compounds*. New York: Academic Press.
- Beland, F.A., Heflich, R.H., Howard, P.C., Fu, P.P. (1985). The in Vitro Metabolic Activation of Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In: *Polycyclic Hydrocarbons and Carcinogenesis*. Harvey, R.G. (Ed.), ACS Symposium Series, No. 283, Washington D.C., USA: American Chemical Society.
- Bamford, H.A., Bezabeh, D.Z., Schantz, M.M., Wise, S.A., & Baker, J.E. (2003). Determination and Comparison of Nitrated-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Measured in Air and Diesel Particulate Reference Materials, *Chemosphere*, 50, 575-587.

- 
- Benner, B.A., Gordon, G.E., & Wise, S.A. (1989). Mobile Sources of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Roadway Tunnel Study, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1269-1278.
- Bertram, A.K., Ivanov, A.V., Hunter, M., Molina, L.T., & Molina M.J. (2001). The Reaction Probability of OH on Organic Surfaces of Tropospheric Interest, *J. Phys. Chem. A*, 105, 9415-9421.
- Bezabeh, D.Z., Allen, T.M., McCauley, E.M., & Kelly, P.B. (1997). Negative Ion Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 8, 630-636.
- Bezabeh, D.Z., Bamford, H.A., Schantz, M.M., & Wise, S.A. (2003). Determination of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diesel Particulate-Related Standard Reference Materials by Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry with Negative Ion Chemical Ionization, *Anal. Bioanal. Chem.*, 375, 381-388.
- Bjorseth, A. (1983). *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. New York: Dekker.
- Bliefert, C. (1997). *Umweltchemie*. Weinheim: Verlag Chemie.
- Bloch, B., & Dreifuß, W. (1921). Über die experimentelle Erzeugung von Carcinomen mit Lymphdrüsen und Lungenmetastasen durch Teerbestandteile, *Schweiz. Med. Wochenschr.*, 51, 1033-1037.
- Bonfanti, L., Careri, M., Mangia, A., Manini, P., & Maspero, M. (1996). Simultaneous Identification of Different Classes of Hydrocarbons and Determination of Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Means of Particle Beam Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, *J. Chrom. A*, 728, 359-369.
- Bunz, H., Möhler, O., Naumann, K.-H., Saathoff, H., Schöck, W., & Schurath, U. (1996). The Novel Aerosol Chamber Facility AIDA: Status and First Results, *Proceedings of the EU Symposium on the Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, Venedig 1996.

- 
- Burtscher, H. (1992). Measurement and Characteristics of Combustion Aerosols with Special Consideration of Photoelectric Charging and Charging by Flame Ions, *Aerosol Sci. & Technol.*, 23, 549-595.
- Butler, J.D., & Crossley, P. (1981). Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Soot Particles, *Atmos. Environ.*, 15, 91-94.
- Carey, F.A., & Sundberg, R.J. (1995). *Organische Chemie*. Weinheim: Verlag Chemie.
- Caricchia, A.M., Chiavarini, S., & Pezza, M. (1999). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Urban Atmospheric Particulate Matter in the City of Naples (Italy), *Atmos. Environ.*, 33, 3731-3738.
- Cecinato, A., Mabilia, R., Brachetti, A., Di Filippo, P., & Liberti, A. (2001). Nitrated-PAH in Urban Air of Italy as Indicators of Motor Vehicle Emission and Light-Induced Reactions, *Anal. Lett.*, 34, 927-936.
- Cherng, S.-H., Lin, S.T., & Lee, H. (1996). Modulatory Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on the Mutagenicity of 1-Nitropyrene: A Structure-Activity Relationship Study, *Mutat. Res.*, 367, 177-185.
- Cheung, J.L., Li, Y.Q., Boniface, J., Shi, Q., Davidovits, P., Worsnop, D.R., Jayne, J.T., & Kolb, C.E. (2000). Heterogeneous Interactions of NO<sub>2</sub> with Aqueous Surfaces, *J. Phys. Chem. A*, 104, 2655-2662.
- Chou, M.W., Haflich, R.H., Casciano, D.A., Miller, D.W., Freeman, J.P., & Evans, F.E. (1984). Synthesis, Spectral Analysis, and Mutagenicity of 1-, 3-, and 6-Nitrobenzo[a]pyrene, *J. Med. Chem.*, 27, 1156-1161.
- Chou, M.W., Wang, B., v. Tungeln, L.S., Beland, F.A., & Fu, P.P. (1987). Induction of Rat Hepatic Cytochromes P-450 by Environmental Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Biochem. Pharm.*, 36, 2449-2454.
- Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Frattoni, M., & Zacchei, P. (1995). The Ubiquitous Occurrence of Nitro-PAH of Photochemical Origin in Airborne Particles, *Ann. Chim. (Rome)*, 85, 455-469.

- 
- Coleman, P.J., Lee, R.G.M., Alcock, R.E., & Jones, K.C., (1997). Observations on PAH, PCB and PCDD/F Trends in U.K. Urban Air, 1991-1995, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2120-2124.
- Collins, J.F., Brown, J.P., Alexeef, G.V., & Salmon, A.G. (1998). Potency Equivalency Factors for Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Derivatives, *Regulat. Toxicol. Pharmacol.*, 28, 45-54.
- Cook, J.W., Hewett, C.L., & Hieger, I. (1921). The Isolation of a Cancer-Producing Hydrocarbon from Coal Tar, *J. Chem. Soc.*, 395-405.
- Cope, V.W., & Kalkwarf, D.R. (1987). Photooxidation of Selected Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Pyrenequinones Coated on Glass Surfaces, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 643-648.
- Coughlin, R.W., & Ezra, F.S. (1968). Role of Surface Acidity in the Adsorption of Organic Pollutants on the Surface of Carbon, *Environ. Sci. Technol.*, 2, 291-297.
- Creutzmacher, H., Huber, K. (2002a). Ozon-Querempfindlichkeit bei der Immissionsmessung von schwebstaubakkumuliertem Benzo[a]pyren. UMEG Bericht Nr. 33-02-2002, UMEG Karlsruhe.
- Creutzmacher, H., & Huber, K. (2002b). Ozon-Querempfindlichkeit bei der Immissionsmessung von schwebstaubakkumuliertem Benzo[a]pyren, *Gefahrstoffe - Reinhalt. Luft*, 62, 319-324.
- Crittenden, B.D., & Long, R. (1976). The Mechanism of Formation of Polynuclear Aromatic Compounds. In: *Combustion Systems in Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Chemistry, Metabolism and Carcinogenesis*. Freudenthal, R.I., Jones, P.W. (Ed.), Band 1, New York: Raven Press.
- Cruz, C.N., & Pandis, S.N. (1997). A Study of the Ability of Pure Secondary Organic Aerosols to Act as Cloud Condensation Nuclei, *Atmos. Environ.*, 31, 2205-2214.

- 
- Dachs, J., & Eisenreich, S.J. (2000). Adsorption onto Aerosol Soot Carbon Dominates Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3690-3697.
- Dachs, J., Glenn, T.R., Gigliotti, C.L., Brunciak, P., Totten, L.A., Nelson, E.D., Franz, T.P., & Eisenreich, S.J. (2002). Processes Driving the Short-Term Variability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Baltimore and Northern Chesapeake Bay Atmosphere, USA, *Atmos. Environ.*, 36, 2281-2295.
- Delgado, M.A.R., Corbella Tena, R., & Garcia Montelongo, F.J. (1999) Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Limpet Samples, *Chromatographia*, 50, 235-238.
- Dennis, M.J., Massey, R.V., McWeeny, D.J., & Knowles, M.E. (1984). Estimation of Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food, *Food Addit. Contam.*, 1, 29-37.
- De Pereira, P.A., De Andrade, J.B., & Miguel, A.H. (2001). Determination of 16 Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Particulate Matter by HRGC-MS after Extraction by Sonication, *Anal. Sci.*, 17, 1229-1231.
- Dietz, A., Heller, W.D., & Maier, H. (1991). Epidemiologic Aspects of Cancers of the Head-Neck Area, *Öffentl. Gesundheitswes.*, 53, 674-680.
- Dimashki, M., Harrad, S., & Harrison, R.M. (2000). Measurements of Nitro-PAH in the Atmosphere of Two Cities, *Atmos. Environ.*, 34, 2459-2469.
- Dušek, B., Hajšlová, J., & Kocourek, V. (2002). Determination of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Precursors in Biotic Matrices, *J. Chrom. A*, 982, 127-143.
- Eliasson, B., & Kogelschatz, U. (1991). Ozone Generation with Narrow-Band UV Radiation, *Ozone Sci. Eng.*, 13, 365-373.
- Enya, T., Suzuki, H., Watanabe, T., Hirayama, T., & Hisamatsu, Y. (1997). 3-Nitro-Benzanthrone, a Powerful Bacterial Mutagen and Suspected Human Carcinogen Found in Diesel Exhaust and Airborne Particulates, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2772-2776.

- 
- EPA (1982). *Test Method, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons - Method 610*. Cincinnati, USA: Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring and Support Laboratory.
- EU-Richtlinie 1999/96/EG des Europäischen Parlaments und des Rates, L44/1-155.
- Evans, D.E., Harrison, R.M., & Ayres, J.G. (2003). The Generation and Characterisation of Elemental Carbon Aerosols for Human Challenge Studies, *J. Aerosol Sci.*, 34, 1023-1041.
- Facchini, M.C., Decesari, S., Mircea, M., Fuzzi, S., & Loglio, G. (2000). Surface Tension of Atmospheric Wet Aerosol and Cloud/Fog Droplets in Relation to Their Organic Carbon Content and Chemical Composition, *Atmos. Environ.*, 34, 4853-4857.
- Fan, Z., Kamens, R.M., Zhang, J., & Hu, J. (1996a). Ozone - Nitrogen Dioxide - NPAH : Heterogeneous Soot Particle Reactions and Modelling NPAH in the Atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2821-2827.
- Fan, Z., Kamens, R., Hu, H., Zhang, H., & McDow, S. (1996b). Photostability of Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Combustion Soot Particles in Sunlight, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1359-1364.
- Feichter, J. (2003). Aerosole und das Klimasystem, *Physik in unserer Zeit*, 34, 72-79.
- Fendel, W., Matter, D., Burtscher, H., & Schmidt-Ott, A. (1995). Interaction between Carbon or Iron Aerosol Particles and Ozone, *Atmos. Environ.*, 29, 967-973.
- Fernandez, P., Grimalt, J.O., & Vilanova, R.M. (2002). Atmospheric Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in High Mountain Regions of Europe, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1162-1168.
- Feilberg, A., Poulsen, M.W.B., Nielsen, T., & Skov, H. (2001). Occurrence and Sources of Particulate Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air in Denmark, *Atmos. Environ.*, 35, 353-366.
- Fine, D.H., Lieb, D., & Ruffe, F. (1975). Principle of Operation of the Thermal Energy Analyzer for the Trace Analysis of Volatile and Non-Volatile N-Nitroso Compounds, *J. Chrom.*, 107, 351-357.

- 
- Finlayson-Pitts, B.J., & Pitts, J.N. (2000). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. San Diego, CA: Academic Press.
- Fröschl, B., Knopp, D., & Nießner, R. (1998). Possibilities and Limitations of an Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for the Detection of 1-Nitropyrene in Air Particulate Matter, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 360, 689-692.
- Fröschl, B., & Niessner, R. (1999). Indication for Tri- and Tetranitrobenzo[a]pyrene Formation under NO<sub>2</sub> Excess, *Fres. Environ. Bull.*, 8, 463-470.
- Fröschl, B. (1999). Bildung und Nachweis von nitrierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in realer und simulierter Atmosphäre, Dissertation, Technische Universität München.
- Fu, P.P. (1990). Metabolism of Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Drug Metab. Rev.*, 22, 209-268.
- Fu, P.P., Herreno-Saenz, D., Van Tungeln, L.S., Lay, J.O., Lai, Y-S., & Evans, F.E. (1994). DNA Adducts and Cancerogenicity of Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Environ. Health Perspect.*, 102, 31-37.
- Fu, P.P., & Herreno-Saenz, D. (1999). Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Class of Genotoxic Environmental Pollutants, *Environ. Carcino. Ecotox. Revs.*, C17, 1-43.
- Galceran, M.T., & Moyano, E. (1993). Determination of Oxygenated and Nitro-Substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by HPLC and Electrochemical Detection, *Talanta*, 40, 615-621.
- Gibson, T.L., Ricci, A.I., & Williams, R.L. (1981). Measurement of PAH, their Derivatives, and their Reactivity in Diesel Automobile Exhaust. In: *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*, Bjorseth, A., Dennis, A.J. (Ed.), Columbus, Ohio: Batelle Press.
- Gibson, T.L. (1982). Sources of Direct-Acting Nitroarene Mutagens in Airborne Particulate Matter, Environmental Science Departement, General Motor Research Laboratories, Warren, Michigan 48090, USA.

- 
- Gigliotti, C.L., Dachs, J., Nelson, E.D., Brunciak, P.A., & Eisenreich, S.J. (2000). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the New Jersey Coastal Atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3547-3554.
- Gilbert, J. (1994). The Fate of Environmental Contaminants in the Food Chain, *Sci. Total Environ.*, 143, 103-111.
- Gottwald, W. (2000) *Statistik für Anwender*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Götze, H.-J., Schneider, J., & Herzog, H.-G. (1991). Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diesel Soot by High-Performance Liquid Chromatography, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 340, 27-30.
- Graedel, T.N., & Crutzen, P.J. (1994). *Chemie der Atmosphäre: Bedeutung für Klima und Umwelt*. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag.
- Grimmer, G. (1983). *Environmental Carcinogens: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Boca Raton, USA: CRC Press.
- Grimmer, G. (1997). Eintrag, Monitoring und Bewertung der kanzerogenen Umweltbelastung durch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, *GIT - Fachzeitschr. Labor*, 1, 11-21.
- Halsall, C.J., Coleman, P.J., Davis, B.J., Burnett, V., Waterhouse, K.S., Harding-Jones, P., & Jones, K.C. (1994). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in U.K. Urban Air, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 2380-2386.
- Harrison, R.M., Smith, D.J.T., & Luhana, L. (1996). Source Apportionment of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Collected from an Urban Location in Birmingham, U.K., *Environ. Sci. Technol.*, 30, 825-832.
- Hartung, A., & Kies, H. (1984). Artefakt-Bildung während der Sammlung von Dieselpartikeln, Forschungsbericht Volkswagenwerk AG, Nr. FMT 8406 V/5, 1-27.
- Hartung, A., Schulze, J., Kies, H., & Lies, K.H. (1986). Nitroderivate der PAK als Artefakte bei der Probenahme aus dem Dieselaabgas, *Staub - Reinh. Luft*, 46, 132-135.
- Harvey, R.G. (1997). *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. New York: John Wiley & Sons.

- 
- Hayakawa, K., & Miyazaki, M. (1991). Determination of 1,3-, 1,6-, 1,8-Dinitropyrenes and 1-Nitropyrene by High Performance Liquid Chromatography with Chemiluminescence Detection, *Anal. Sci.*, 7, 1045-1048.
- Hayakawa, K., Murahashi, T., Butoh, M., & Miyazaki, M. (1995a). Determination of 1,3-, 1,6-and 1,8-Dinitropyrenes and 1-Nitropyrene in Urban Air by High-Performance Liquid Chromatography Using Chemiluminescence Detection, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 928-932.
- Hayakawa, K., Kawaguchi, Y., Murahashi, T., & Miyazaki, M. (1995b). Distribution of Nitropyrenes and Mutagenicity in Airborne Particulates Collected with an Andersen Sampler, *Mutat. Res.*, 348, 57-61.
- Hayakawa, K., Noji, K., Tang, N., Toriba, A., Kizu, R., Sakai, S., & Matsumoto, Y. (2001). A High-Performance Chromatographic System Equipped with On-Line Reducer, Clean-up and Concentrator Columns for Determination of Trace Levels of Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons in Airborne Particulates, *Anal. Chim. Acta*, 445, 205-212.
- Heintz, A., & Reinhardt, G.A. (1996). *Chemie und Umwelt*. Wiesbaden: Vieweg & Sohn.
- Heintzenberg, J. (1999). Die Rolle des Aerosols im Klimasystem, *Chemie in unserer Zeit*, 33, 158-163.
- Helsper, C., Mölter, W., Löffler, F., Wadenpohl, C., Kaufmann, S., & Wenninger, G. (1993). Investigations of a New Aerosol Generator for the Production of Carbon Aggregate Particles, *Atmos. Environ.*, 27A, 1271-1275.
- Henderson, T.R., Sun, J.D., Royer, R.E., Clark, C.R., Li, A.P., Harvey, T.M., Hunt, D.H., Fulford, J.E., Lovette, A.M., & Davidson, W.R. (1983). Triple-Quadrupole Mass Spectrometry Studies of Nitroaromatic Emissions from Different Diesel Engines, *Environ. Sci. Technol.*, 17, 443-449.
- Hinds, W.C. (1982). *Aerosol Technology: Properties, Behaviour, and Measurements of Airborne Particles*. New York: John Wiley & Sons.
- Homann, K.-H. (1998). Fulleren- und Rußbildung - Wege zu großen Teilchen in Flammen, *Angew. Chem.*, 110, 2572-2590.

- 
- Ioki, Y. (1977). Aryloxy Radicals by Photorearrangement of Nitro Compounds, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1240-1244.
- Ishii, S., Hisamatsu, Y., Inazu, K., Kobayashi, T., & Aika, K. (2000). Mutagenic Nitrated Benzo[a]pyrene Derivatives in the Reaction Product of Benzo[a]pyrene in NO<sub>2</sub>-Air in the Presence of O<sub>3</sub> or Under Photoirradiation, *Chemosphere*, 41, 1809-1819.
- Jacob, D.J. (2000). Heterogeneous Chemistry and Tropospheric Ozone, *Atmos. Environ.*, 34, 2131-2159.
- Jäger, J., & Hanus, V. (1980). Reaction of Solid Carrier-Adsorbed Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Gaseous Low-Concentrated Nitrogen Dioxide, *J. Hyg. Epidemiol. Microbiol. Immunol.*, 24, 1-12.
- Jenkin, M.E., & Clemitshaw, K.C. (2000). Ozone and Other Photochemical Pollutants: Chemical Processes Governing their Formation in the Planetary Boundary Layer, *Atmos. Environ.*, 34, 2499-2527.
- Kakimoto, H., Yokoe, H., Matsumoto, Y., Sakai, S., Kanoh, F., Murahashi, T., Akatsu, K., Toriba, A., Kizu, R., & Hayakawa, K. (2001). Considerations of Atmospheric Behaviours of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons and Inorganic Pollutants Based on Their Interrelationships, *J. Health Sci.*, 47, 385-393.
- Kamens, R.M., Guo, Z., Fulcher, J.N., & Bell, D.A. (1988). Influence of Humidity, Sunlight, and Temperature on the Daytime Decay of Polyaromatic Hydrocarbons on Atmospheric Soot Particles, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 103-108.
- Kamens, R.M., Zhi-Hua, F., Yao, Y., Chen, D., Chen, S., & Vartiainen, M. (1994). A Methodology for Modeling the Formation and Decay of Nitro-PAH in the Atmosphere, *Chemosphere*, 28, 1623-1632.
- Kamm, S., Möhler, O., Naumann, K.-H., Saathoff, H., & Schurath, U. (1999). The Heterogeneous Reaction of Ozone with Soot Aerosol, *Atmos. Environ.*, 33, 4651-4661.
- Kamm, S. (2000a). Kinetische Untersuchungen der Oxidation von luftgetragenen Rußpartikeln mittels ESR- und FTIR-Spektroskopie, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg.

- 
- Kamm, S., & Popovitcheva, O. (2000b). *Pers. Mitteilung*, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Karlsruhe.
- Karst, U. (2002). Detection Techniques for Liquid Chromatography, *Anal. Bioanal. Chem.*, 402, 27-28.
- Khalili, N.R., Scheff, P.A., & Holsen, T.M. (1995). PAH Source Fingerprints for Coke Oven, Diesel and Gasoline Engines, Highway Tunnels, and Wood Combustion Emissions, *Atmos. Environ.*, 29, 533-542.
- Klingenberg, H., Schürmann, D., & Lies, K.-H. (1991). Dieselmotorabgas - Entstehung und Messung, *VDI-Berichte*, 888, 119-131.
- Knutson, E.O., & Whitby, K.T. (1975). Aerosol Classification by Electric Mobility: Apparatus, Theory and Applications, *J. Aerosol Sci.*, 6, 443-451.
- Koch, R., & Wagner, B.O. (1995). *Umweltchemikalien*. Weinheim: Verlag Chemie.
- Koeber, R., Bayona, J.M., & Niessner, R. (1997). Analysis of Ozonolysis Products of Benzo[a]pyrene with Capillary Gas Chromatography Mass Spectrometry and Liquid Chromatography Mass Spectrometry, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 66, 313-325.
- Koeber, R. (1998). Analytik von Benzo[a]pyren-Abbauprodukten unter simulierten und realen atmosphärischen Bedingungen, Dissertation, Technische Universität München.
- Kotzick, R., Panne, U., & Niessner, R. (1996). Heterogeneous Condensation Properties of Ultrafine Soot Particles ( $20 \text{ nm} < d_p < 100 \text{ nm}$ ) after Reaction with Ozone. In: *Nucleation and Atmospheric Aerosols*, Kulmala, M., Wagner, P. (Ed.), Oxford: Pergamin Press.
- Kotzick, R., Panne, U., & Niessner, R. (1997). Changes in Condensation Properties of Ultrafine Carbon Particles Subjected to Oxidation by Ozone, *J. Aerosol Sci.*, 28, 725-735.
- Kotzick, R. (1998). Kondensationseigenschaften künstlich erzeugter und realer Rußaerosole, Dissertation, Technische Universität München.
- Kotzick, L., & Niessner, R. (1999). The Effects of Aging Processes on Critical Supersaturation Ratios of Ultrafine Carbon Aerosols, *Atmos. Environ.*, 33, 2669-2677.

- 
- Krämer, L. (1998). Anwendungen der elektrostatischen Klassierung zur physikalisch-chemischen Charakterisierung ultrafeiner Aerosolsysteme, Diplomarbeit, Technische Universität München.
- Krämer, L. (2000). *Pers. Mitteilung*, Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie, Technische Universität München.
- Kremer, M. (1998). Photosmog im Modell, *Chemie in unserer Zeit*, 32, 192-196.
- Kuo, C.-T., Chen, H.-W., & Lin, S.-T. (2003). Trace Determination of Nitrated Aromatic Hydrocarbons Using Liquid Chromatography with On-Line Electrochemical Reduction and Fluorescence Detection, *Anal. Chim. Acta*, 482, 219-228.
- Kütz, S., & Schmidt-Ott, A. (1993). Experimental Study of the Influence of Flow-Conditions on the Size-Distribution and Structure of Agglomerates, *J. Aerosol Sci.*, 24, S553-S554.
- Kwok, E.S.C.R., Atkinson, R., & Arey, J. (1994). Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the NO<sub>3</sub> Radical With Aromatic Compounds, *Int. J. Chem. Kin.*, 26, 511-525.
- LaCourse, D.L., & Jensen, T.E. (1986). Determination of 1-Nitropyrene in Extracts of Vehicle Particulate Emissions, *Anal. Chem.*, 58, 1894-1895.
- Lahaye, J. (1992). Particulate Carbon from the Gas Phase, *Carbon*, 30, 309-314.
- Lahaye, J. (1994). Mechanism of Carbon Black Formation. Correlation With the Morphology of Aggregates, *Carbon*, 32, 1319-1324.
- Lane, D.A. (1989). The Fate of Polycyclic Aromatic Compounds in the Atmosphere and During Sampling. In: *Chemical Analysis of Polycyclic Aromatic Compounds*, Vo-Dinh, T. (Ed.), New York: John Wiley & Sons.
- Lee, F., & Schuetzle, D. (1983). Sampling, Extraction, and Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons From Internal Combustion Engines. In: *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Bjorseth, A. (Ed.), New York: Dekker.

- 
- Letzel, T. (1998). Identifizierung von Abbauprodukten der Reaktion Benzo[a]pyren mit Ozon mittels HPLC und GC/MS, Diplomarbeit, Technische Universität München.
- Letzel, T., Pöschl, U., Rosenberg, E., Grasserbauer, M., & Niessner, R. (1999a). In-Source Fragmentation of Partially Oxidized Mono- and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry coupled with Liquid Chromatography, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 13, 2456-2468.
- Letzel, T., Rosenberg, E., Wissiack, R., Grasserbauer, M., & Niessner, R. (1999b). 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, *J. Chrom. A*, 855, 501-514.
- Letzel, T. (2000). Analytik partiell oxidierter polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe und Abbau von Benzo[a]pyren auf Rußaerosolpartikeln durch Ozon, Dissertation, Technische Universität München.
- Letzel, T., Pöschl, U., Wissiack, R., Rosenberg, E., Grasserbauer, M., & Niessner, R. (2001). 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, *Anal. Chem.*, 73, 1634-1645.
- Letzel, T., Schauer, C., Niessner, R., & Pöschl, U. (2002). Strömungsrohr mit mobilem Probenahmekopf: Kompaktes Reaktionssystem für toxische und korrosive Gase und Aerosole, *Chemie Ingenieur Technik*, 74, 1148-1151.
- Levinskii, S.S., Khitrovo, I.A., & Krivosheeva, L.V. (2001). Unified Procedure for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Nitro Derivatives by Low-Temperature Luminescence, *J. Anal. Chem.*, 56, 1098-1104.
- Lewis, A.C., Robinson, R.E., Bartle, K.D., & Pilling, M.J. (1995). Online Coupled LC-GC-ITD/MS for the Identification of Alkylated, Oxygenated, and Nitrated Polycyclic Aromatic Compounds in Urban Air Particulate Extracts, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1977-1981.

- 
- Lewis, A.C., Askey, S.A., Holden, K.M., Bartle, K.D., & Pilling, M.J. (1997). Online LC-GC-AED and LC-GC-MS. Multidimensional Methods for the Analysis of PAC in Fuels, Combustion Emissions, and Atmospheric Samples, *J. High Res. Chrom.*, 20, 109-114.
- Li, H., & Westerholm, R. (1994). Determination of Mono- and Di-Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by On-Line Reduction and High-Performance Liquid Chromatography with Chemiluminescence Detection, *J. Chrom. A*, 664, 177-182.
- Librando, V., Fazzino, S.D. (1993). Quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Nitro-Derivatives in Atmospheric Particulate Matter of Augusta City, *Chemosphere*, 27, 1649-1656.
- Lioy, P.J., Daisey, J.M., Greenberg, A., & Harkov, R. (1985). A Major Wintertime (1983) Pollution Episode in Northern New Jersey: Analysis of the Accumulation and Spatial Distribution of Inhalable Particulate Matter, Extractable Organic Matter and Other Species, *Atmos. Environ.*, 19, 429-436.
- Liu, B.Y.H., & Pui, D.Y.H. (1974). Electrical Neutralization of Aerosols, *J. Aerosol Sci.*, 5, 465-472.
- Liu, B.Y.H., & Pui, D.Y.H. (1975). On the Performance of the Electrical Aerosol Analyzer. *J. Aerosol Sci.*, 6, 249-264.
- Logan, S.R. (1984). Introductory Reaction Kinetics - an Unacknowledged Difficulty, *Education in Chemistry*, 21, 20-22.
- Logan, S.R. (1997). *Grundlagen der Chemischen Kinetik*. Weinheim: Wiley-Verlag Chemie.
- Long, R., & Tompkins, E.E. (1967). Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Pre-Mixed Acetylene-Oxygen Flames. *Nature*, 212, 1011-1012.
- Marr, L.C., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., Miguel, A.H., Hering, S.V., & Hammond, S.K. (1999). Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Motor Vehicle Fuels and Exhaust Emissions, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3091-3099.
- Matschulat, D. (2003). *Pers. Mitteilung*, Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie, Technische Universität München.

- 
- Matsushita, H., Goto, S., Endo, O., Lee, L.-H., & Kwai, A. (1986). Mutagenicity of Diesel Exhaust and Related Compounds. In: *Carcinogenic and Mutagenic Effects of Diesel Exhaust*, Ishinishi, N., Koizumi, A., McClellan, O., Stöber, W. (Ed.), Amsterdam: Elsevier Science Publishers.
- MacCrehan, W.A., May W.E., Yang, S.D., & Benner, B.A. (1988). Determination of Nitro Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Air and Diesel Particulate Matter Using Liquid Chromatography with Electrochemical and Fluorescence Detection, *Anal. Chem.*, 60, 194-199.
- McDow, S.R., Vartiainen, M., Sun, Q., Hong, Y., Yao, Y., & Kamens R.M. (1995). Combustion Aerosol Water Content and Its Effect on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Reactivity, *Atmos. Environ.*, 29, 791-797.
- Mersch-Sundermann, V., Mochayedi, S., Kevekordes, S., Kern, S., & Wintermann, F. (1993). The Genotoxicity of Unsubstituted and Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Anticanc. Res.*, 13, 2037-2044.
- Mersmann, A. (1980). *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden*; Springer Verlag: Berlin.
- Miguel, A.H., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., & Hering, S.V. (1998). On-Road Emissions of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon from Gasoline and Diesel Vehicles, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 450-455.
- Moise, T, & Rudich, Y (2000). Reactive Uptake of Ozone by Proxies for Organic Aerosols: Surface Versus Bulk Processes, *J. Geophys. Res.*, 105, 14667-14676.
- Moriconi, E.J., Rakoczy, B., O'Conner, W.F. (1961). Ozonolysis of Polycyclic Aromatics. VIII. Benzo[a]pyren, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 4618-4623.
- Moriwaki, H., Funasaka, K., & Uebori, M. (2000). Direct Determination of NO<sub>2</sub>-Substituted Pyrenes by Liquid Chromatography-Atmospheric Pressure Chemical Ionization-Mass Spectrometry, *Anal. Sci.*, 16, 1247-1248.
- Mücke, W., Steinmetzer, H.-C, Stumpp, J., Baumeister, W., Boneberg, R., & Vierle, O. (1991). PAK-Immissionskonzentrationen – Ergebnisse mehrjähriger Messungen polyzyk-

- 
- lischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Bayern, *UWSF-Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie*, 3, 176-179.
- Murahashi, T., & Hayakawa, K. (1997). A Sensitive Method for the Determination of 6-Nitro-Chrysene, 2-Nitro-Fluoranthene and 1-, 2- and 4-Nitropyrenes in Airborne Particulates Using High-Performance Liquid Chromatography with Chemiluminescence Detection, *Anal. Chim. Acta*, 343, 251-257.
- Murayama, M., & Dasgupta, P.K. (1996). Liquid Chromatographic Determination of Nitro-Substituted Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Sequential Electrochemical and Fluorescence Detection, *Anal. Chem.*, 68, 1226-1232.
- Naumann, K.-H. (2003). COSIMA - A Computer Program Simulating the Dynamics of Fractal Aerosols, *J. Aerosol Sci.*, im Druck.
- Neukomm, S., Vu Duc, T., & Barblan, C. (1975). Comparaison de la teneur de 14 hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les poussières sédimentées et en suspension dans l'air, le long de secteurs d'autoroute à revêtement bitumineux et cimenté (autoroute Lausanne - Geneve), *Medicine Sociale et Préventive*, 20, 65-68.
- Nielsen, T. (1983a). Isolation of Polycyclic Aromatic and Nitro Derivatives in Complex Mixtures by Liquid Chromatography, *Anal. Chem.*, 55, 286-290.
- Nielsen, T., Ramdahl, T., & Bjorseth, A. (1983b). The Fate of Airborne Polycyclic Organic Matter, *Environ. Health Perspect.*, 47, 103-114.
- Nielsen, T. (1984a). Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Towards Nitrating Species, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 157-163.
- Nielsen, T., Seitz, B., & Ramdahl, T. (1984b). Occurrence of Nitro-PAH in the Atmosphere in a Rural Area, *Atmos. Environ.*, 18, 2159-2165.
- Niessner, R. (1984). Coated Particles: Preliminary Results of Laboratory Studies on Interaction of Ammonia With Coated Sulfuric Acid Droplets or Hydrogensulfate Particles, *Sci. Total Environ.*, 36, 353-362.

- 
- Niessner, R. (1986). The Chemical Response of the Photo-Electric Aerosol Sensor (PAS) to Different Aerosol Systems, *J. Aerosol Sci.*, 17, 705-714.
- Novakov, T., & Corrigan, C.E. (1996). Cloud Condensation Nucleus Activity of the Organic Component of Biomass Smoke Particles, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2141-2144.
- Oanh, K.N.T., Reutergårdh, L.B., & Dung, N.T. (1999). Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Particulate Matter from Domestic Combustion of Selected Fuels, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2703-2709.
- Oanh, K.T.N, Reutergårdh, L.B., Dung, N.T., Yu. M.-H., Xiao, W.-X., & Co, H.X. (2000). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Airborne Particulate Matter at a Location 40 km North of Bangkok, Thailand, *Atmos. Environ.*, 34, 4557-4563.
- Oda, J., Nomura, S., Yasuhara A., & Shibamoto, T. (2001). Mobile Sources of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Roadway Tunnel, *Atmos. Environ.*, 35, 4819-4827.
- Omar, N.Y.M.J., Radzi Bin Abas, M., Ketuly, K.A., & Tahir, N.M. (2002). Concentrations of PAHs in Atmospheric Particles (PM-10) and Roadside Soil Particles Collected in Kuala Lumpur, Malaysia, *Atmos. Environ.*, 36, 247-254.
- Pandey, P.K., Patel, K.S., Lenicek, J. (1999). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Need for Assessment of Health Risks in India? Study of an Urban-Industrial Location in India, *Environ. Mon. Assess.*, 59, 287-319.
- Panther, B.C., Hooper, M.A., & Tapper, N.J. (1999). A Comparison of Air Particulate Matter and Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in some Tropical and Temperate Urban Environments, *Atmos. Environ.*, 33, 4087-4099.
- Park, S.S., Kim, Y.J., & Kang, C.H. (2002). Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Seoul, Korea, *Atmos. Environ.*, 36, 2917-2924.
- Petzold, A., & Nießner, R. (1995). Method Comparison Study on Soot-Selective Techniques, *Microchim. Acta*, 117, 215-237.

- 
- Pitts, J.N., Van Cauwenberghe, K.A., Grosjean, D., Schmid, J.P., Fitz, D.R., Belser, W.L., Knudson, G.B., & Hynds, P.M. (1978). Atmospheric Reactions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Facile Formation of Mutagenic Nitro Derivatives, *Science*, 202, 515-519.
- Pitts, J.N., Harger, W., Lokensgard, D.M., Fitz, D.R., Scorziell, G.M., & Mejia, V. (1982). Diurnal Variations in the Mutagenicity of Airborne Particulate Organic Matter in California's South Coast Air Basin, *Mutat. Res.*, 104, 35-41.
- Pitts, J.N. (1983). Formation and Fate of Gaseous and Particulate Mutagens and Carcinogens in Real and Simulated Atmospheres, *Environ. Health Perspect.*, 47, 115-140.
- Pitts, J.N. (1984). Isomeric Mononitro[a]pyrenes: Synthesis, Identification, and Mutagenic Activities, *Mutat. Res.*, 140, 81-85.
- Pitts, J.N., Sweetman, J.A., Zielinska, B., Winer, A.M., & Atkinson, R. (1985). Determination of 2-Nitrofluoranthene and 2-Nitropyrene in Ambient Particulate Organic Matter: Evidence for Atmospheric Reactions, *Atmos. Environ.*, 19, 1601-1608.
- Pitts, J.N., Paur, H.-R., Zielinska, B., Arey, J., Winer, A.M., Ramdahl, T., & Mejia, V. (1986). Factors influencing the Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Filters and Ambient POM with Ozone, *Chemosphere*, 15, 675-685.
- Pöschl, U., Letzel, T., Schauer, C., & Niessner, R. (2001). Interaction of Ozone and Water Vapor with Sparke Discharge Soot Aerosol Particles Coated with Benzo[a]pyrene: O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O Adsorption, Benzo[a]pyrene Degradation, and Atmospheric Implications. *J. Phys. Chem. A*, 105, 4029-4041.
- Pöschl, U. (2002). Formation and Decomposition of Hazardous Chemical Components Contained in Atmospheric Aerosol Particles, *J. Aerosol Med.*, 15, 203-212.
- Pott, F. (1985). Pyrolytic Emissions, Profiles of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Lung Cancer Risk-Data and Evaluation, *Staub - Reinh. Luft*, 45, 369-379.
- Pott, F. (1991). Dieselmotorabgas - Tierexperimentelle Ergebnisse zur Risikoabschätzung, *VDI Berichte*, 888, 211-244.

- 
- Pui, D.Y.H., & Liu, B.Y.H., Lundgren, D.A. (1979). *Electrical Aerosol Analyzer: Calibration and Performance. in Aerosol Measurement*. Gainesville: University Press.
- Ramdahl, T., Becher, G., & Bjorseth, A. (1982). Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Air Particles, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 861-865.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., & Poling, B.E. (1987). *The Properties of Gases and Liquids*. New York: McGraw-Hill Company.
- Richter, H., & Howard, J.B. (2000). Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Growth to Soot - a Review of Chemical Reaction Pathways, *Progress Energy Comb. Sci.*, 26, 565-608.
- Robbat, A. Jr., Corso, N.P., & Doherty, P.J. (1986). Gas Chromatographic Chemiluminescent Detection and Evaluation of Predictive Models for Identifying Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Diesel Fuel Particulate Extract, *Anal. Chem.*, 58, 2078-2084.
- Rogaski, C.A., Golden, D.M., & Williams, L.R. (1997). Reactive Uptake and Hydration Experiments on Amorphous Carbon Treated with NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 381-384.
- Rosenkranz, H.S. (1996). Mutagenic Nitroarenes, Diesel Emissions, Particulate-Induced Mutations and Cancer: An Essay on Cancer-Causation by a Moving Target, *Mutat. Res.*, 367, 65-72.
- Rothe, D. (2003). *Pers. Mitteilung*, Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie, Technische Universität München.
- Saathoff, H. (2003). *Pers. Mitteilung*, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Karlsruhe.
- Saathoff, H., Naumann, K.-H., Schnaiter, M., Schöck, W., Möhler, O., Schurath, U., Weingartner, E., Gysel, M., & Baltensperger, U. (2003). Coating of Soot and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Particles by Ozonolysis Products of  $\alpha$ -Pinene, *J. Aerosol Sci.*, im Druck.

- 
- Salmeen, I.T., Pero, A.M., Zator, R., Schuetzle, D., & Riley, T.L. (1983). AMES-Assay - Chromatograms and the Identification of Mutagens in Diesel Particle Extracts, Ford Motor Company Research, Dearborn, Michigan, USA.
- Salomon, H., Herrmann, K., & Herberg, G. (1981). Atmosphäre und Meteorologie. In: *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Umweltschutz und Arbeitssicherheit*, Band 6, Weise, E. (Ed.), Weinheim: Verlag Chemie.
- Scharnweber, T. (2002). Entwicklung immunologischer Methoden für die Analytik von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) in Umweltproben, Dissertation, Technische Universität München.
- Scharnweber, T., Knopp, D., & Niessner, R. (2001). Monoclonal Antibody to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Based on a New Benzo[a]pyrene Immunogen, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 371, 578-585.
- Schauer, C. (2000). Reaktionskinetische Untersuchung des Abbaus von Benzo[a]pyren auf Rußaerosolpartikeln durch Ozon, Diplomarbeit, Technische Universität München.
- Scheepers, P.T.J., Velders, D.D., Martens, M.H.J., Noordhoek, J., & Bos, R.P. (1994). Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Determination of Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Airborne Particulate Matter From Workplace Atmosphere, *J. Chrom. A*, 677, 107-121.
- Scheepers, P.T.J., Beenackers, M.F.M., De Lepper, A.J.G.M., & Bos, R.P. (1994). Competitive Elisa for the Metabolites of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 343, 169-170.
- Scheepers, P.T.J., Martens, M.H.J., Velders, D.D., Fijneman, P., Van Kerkhoven, M., & Noordhoek, J. (1995). 1-Nitropyrene as a Marker for the Mutagenicity of Diesel Exhaust-Derived Particulate Matter in Workplace Atmospheres, *Environ. Molec. Mutagen.*, 25, 134-147.
- Schuetzle, D. (1983). Sampling of Vehicle Emissions for Chemical Analysis and Biological Testing, *Environ. Health Perspect.*, 47, 65-80.

- 
- Schuetzle, D., & Frazer, J.A. (1986). *Factors Influencing the Emission of Vapor and Particulate Phase Components from Diesel Engines*, Amsterdam: Elsevier Science Publishers.
- Schwyn, S., Garwin, E., & Schmidt-Ott, A. (1988). Technical Note: Aerosol Generation by Spark Discharge, *J. Aerosol Sci.*, 19, 639-642.
- Seidl, W. (2000). Model for a Surface Film of Fatty Acids on Rain Water and Aerosol Particles, *Atmos. Environ.*, 34, 4917-4932.
- Seinfeld, J.H., & Pandis, S.N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons: New York.
- Sellström, U., Jansson, B., Bergman, A., & Alsberg, T. (1987). Selective and Sensitive Analysis of Nitro-PAH, *Chemosphere*, 16, 945-952.
- Sera, N., Fukuhara, K., Miata, N., & Tokiwa, H. (1994). Detection of Nitro-Azabenz[a]pyrene Derivatives in the Semi-Volatile Phase Originating from Airborne Particulate Matter, Diesel and Gasoline Vehicles, *Mutagenesis*, 9, 47-52.
- Shimmo, M., Adler, H., Hyötyläinen, T., Hartonen, K., Kulmala, M., & Riekkola, M.-L. (2002). Analysis of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by On-Line Coupled Supercritical Fluid Extraction-Liquid Chromatography-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *Atmos. Environ.*, 36, 2985-2995.
- Simó, R., Grimalt, J.O., & Albaigés, J. (1997). Loss of Unburned-Fuel Hydrocarbons From Combustion Aerosols during Atmospheric Transport, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2697-2700.
- Smith, D.M., & Chughtai, A.R. (1996). Reaction Kinetics of Ozone at Low Concentrations With n-Hexane Soot, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 101, 19607-19620.
- Smith D.J.T., Edelhauser, E.C., & Harrison, R.M. (1995). Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Concentrations in Road Dust and Soil Samples Collected in the United Kingdom and Pakistan, *Environ. Technol.*, 16, 45-53.

- 
- Smith, D.J.T., & Harrison, R.M. (1996). Concentrations, Trends and Vehicle Source Profile of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the U.K. Atmosphere, *Atmos. Environ.*, 30, 2513-2525.
- Smith, D.J.T., & Harrison, R.M. (1998). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In: *Atmospheric Particles*, Harrison, R.M. (Ed.), Chichester: John Wiley & Sons.
- Spanner, G., Schröder, H., Petzold, A., & Niessner, R. (1994). Generation of Carbon Aerosols by Fragmentation of Acetylene in a Laser-Induced Plasma, *J. Aerosol Sci.*, 25, 265-275.
- Squires, G.L. (1971). *Messergebnisse und ihre Auswertung*. Berlin: Walter de Gruyter.
- Steinmetzer, H.-C., Baumeister, W., Vierle, O. (1984). Analytical Investigation on the Contents of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Airborne Particulate Matter from two Bavarian Cities, *Sci. Total Environ.*, 36, 91-96.
- Stephens, S., Rossi, M.J., & Golden, D.M. (1986). The Heterogeneous Reaction of Ozone on Carbonaceous Surfaces, *Int. J. Chem. Kinet.*, 18, 1133-1149.
- Streitwieser, A. (1991). *Molecular Orbital Chemistry for Organic Chemists*. New York: Wiley.
- Suchanek, M., Scharnweber, T., Fisher, M., Knopp, D., & Niessner, R. (2001). Monoclonal Antibodies Specific to Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. *Folia Biologica (Praha)*, 47, 106-107.
- Suess, M.J. (1976). The Environmental Load and Cycle of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Sci. Total Environ.*, 6, 239-250.
- Tejada, S.B., Zweidinger, R.B., & Sigsby, J.B. (1986). Fluorescence Detection and Identification of Nitro Derivates of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by On-Column Catalytic Reduction to Aromatic Amines, *Anal. Chem.*, 58, 1827-1834.
- Tesseraux, I., Mach, B., & Koss, G. (1998). Flugzeugtreibstoffe und Flugzeugemissionen : Eine Risikocharakterisierung für Flughafenanwohner am Beispiel des Hamburger Flughafens, *Zentralbl. Hyg. Umweltmed.*, 201, 135-151.

- 
- Thomas, J.F., Mukai, M., & Tebbens, B.D. (1968). Fate of Airborne Benzo[a]pyrene, *Environ. Sci. Technol.*, 2, 33-39.
- Tokiwa, H., Sera, N., Nakashima, A., & Nakanishi, Y. (1994). Mutagenic and Carcinogenic Significance and the Possible Induction of Lung Cancer by Nitro Aromatic Hydrocarbons in Particulate Pollutants, *Environ. Health Perspect.*, 102, 107-110.
- Tokiwa, H., Nakanishi, Y., Sera, N., Hara, N., & Inuzuka, S. (1998). Analysis of Environmental Carcinogens Associated With the Incidence of Lung Cancer, *Toxicol. Lett.*, 99, 33-41.
- Topinka, J., Schwarz, L.R., Kiefer, F., Wiebel, F.J., Gajdos, O., Vidova, P., Dobias, L., Fried, M., Sram, R.J., & Wolff, T. (1998). DNA Adduct Formation in Mammalian Cell Cultures by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Nitro-PAH in Coke-Oven Emission Extract, *Mutat. Res.*, 419, 91-105.
- Valerio, F., Pala, M., & Borgogni, C. (1990). Studies of the Photochemical Degradation Kinetics of BaP on Different Substrates: Formation of Oxygenated Compounds, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 38, 343-349.
- Van Cauwenberghe, K., Van Vaeck, L., & Pitts, J.N. (1979). Chemical Transformations of Organic Pollutants During Aerosol Sampling, *Adv. Mass. Spectrom.*, 8B, 1499-1507.
- Van Cauwenberghe, K. (1985). Atmospheric Reactions of PAH. In: *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Bjorseth, A., Ramdahl, T. (Ed.), New York: Dekker.
- Van Houdt, J.J. (1990). Mutagenic Activity of Airborne Particulate Matter in Indoor and Outdoor Environments, *Atmos. Environ.*, 24B, 207-220.
- Van Vaeck, L., & Van Cauwenberghe, K. (1984). Conversion of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Diesel Particulate Matter Upon Exposure to PPM Levels of Ozone, *Atmos. Environ.*, 18, 323-328.
- Veigl, E., Posch, W., Lindner, W., & Tritthart, P. (1994). Selective and Sensitive Analysis of 1-Nitro-Pyrene in Diesel Exhaust Particulate Extract by Multidimensional HPLC, *Chromatographia*, 40, 199-206.

- 
- Venkataraman, C., Neegi, G., Sardar, S.B., & Rastogi, R. (2002). Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aerosol Emissions from Biofuel Combustion, *J. Aerosol Sci.*, 33, 503-518.
- VDI-Richtlinie 2465, Blatt 1 (1996). *Messen von Ruß (Immission); Chemisch-analytische Bestimmung des elementaren Kohlenstoffs nach Extraktion und Thermodesorption des organischen Kohlenstoffs*. Berlin: Beuth.
- Vierle, O., Launhardt, T., Strehler, A., Dumler-Gradl, R., Thoma, H., & Schreiner, M. (1999). Investigation of Organic Pollutants from House Heating Systems Using Biogenic Fuels and Correlations with other Exhaust Gas Components, *Anal. Chim. Acta*, 393, 131-140.
- Vincenti, M., Minero, C., Pelizetti, E., Fontana, M., & DeMaria, R. (1996). Sub-Parts-Per-Billion Determination of Nitro-Substituted Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Airborne Particulate Matter and Soil by Electron Capture-Tandem Mass Spectrometry, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 7, 1255-1265.
- Wayne, R.P. (2000). *Chemistry of Atmospheres*. Oxford: University Press.
- Westerholm, R., Christensen, A., Törnqvist, M., Ehrenberg, L., Rannug, U., Sjögren, M., Rafter, J., Soontjens, C., Almen, J., & Grägg, K. (2001). Comparison of Exhaust Emissions from Swedish Environmental Classified Diesel Fuel (MK 1) and European Program on Emissions, Fuels and Engine Technologies (EPEFE) Reference Fuel: A Chemical and Biological Characterization, With Viewpoints on Cancer Risk, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1748-1754.
- White, C.M. (1985). *Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Heidelberg: Hüthig.
- Wilson, N.K., McCurdy, T.R., & Chuang, J.C. (1995). Concentrations and Phase Distributions of Nitrated and Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air, *Atmos. Environ.*, 29, 2575-2584.
- Wingfors, H., Sjödin, A., Haglund, P., & Brorström-Lundén, E. (2001). Characterisation and Determination of Profiles of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Traffic Tunnel in Gothenburg, Sweden, *Atmos. Environ.*, 35, 6361-6369.

- 
- Wortham, H., Mouvier, G., & Masclet, P. (1992). Study of the Formation of Nitro-PAH During a High Polluted Episode in Paris, *Pollut. Atmos.*, 135, 28-34.
- Wu, C.-H., Salmeen, I., & Niki, H. (1984). Fluorescence Spectroscopic Study of Reactions Between Gaseous Ozone and Surface-Adsorbed Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 603-607.
- Xu, J., Lee, F.S.C. (2000). Quantification of Nitrated Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particulate Matter, *Anal. Chim. Acta*, 416, 111-115.
- Yamagiwa, K., & Ichigawa, K. (1916). Experimentelle Studie über die Pathogenese der Epithalgeschwulste, *Mitt. Med. Fak. Tokio*, 15, 295-344.
- Yoshitake, H. (2000). Effects of Surface Water on NO<sub>2</sub>-NaCl Reaction Studied by Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy (DRIRS), *Atmos. Environ.*, 34, 2571-2580.
- Yu, W.C., Fine, D.H., Chiu, K.S., & Biemann, K. (1984). Determination of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diesel Particulates by Gas Chromatography with Chemiluminescent Detection, *Anal. Chem.*, 56, 1158-1162.
- Zajc, A., Schäfer, O., Kühnhardt, & M., Niessner, R. (1994). Einfluss der Wechselwirkung organischer Luftschadstoffe (PAH's, PCB's) im atmosphärischen Aerosol und Niederschlag auf die Qualität oberflächennaher Grundwässer, BayFORKLIM Report, B II 10, Technische Universität München.
- Zander, M. (1980). Entstehung sowie chemische und physikalische Eigenschaften von PAH, *VDI-Berichte*, 353, 11-21.
- Zander, M. (1995). *Polycyclische Aromaten: Kohlenwasserstoffe und Fullerene*. Stuttgart: B.G. Teubner.
- Zühlke, J., Fröschl, B., Knopp, D., & Niessner, R. (1996). Immunological Detection of 1-Nitropyrene - A Possible Marker Compound for Diesel Soot, *J. Aerosol Sci.*, 27, S707-S708.

Zühlke, J., Knopp, D., & Niessner, R. (1998). Determination of 1-Nitropyrene with Enzyme-linked Immunosorbent Assay versus High-performance Column Switching Technique, *J. Chrom. A*, 807, 209-217.