



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Vienna University of Technology

.....
Unterschrift (Betreuer)

Diplomarbeit

Herausforderungen an die PAK Analyse in Feinstaubproben aus Österreich

Ausgeführt am Institut für
Chemische Technologien und Analytik
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von
Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Anneliese Kasper-Giebl und
Univ.Ass. Mag. Dr.techn. Magdalena Kistler

durch

Denise Taussig, BSc

Pausingergasse 37

1140 Wien

Wien, am 04.07.2017

.....
Unterschrift (Student)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die mich während meiner Diplomarbeit und meines kompletten Studiums begleitet, motiviert und unterstützt haben:

Zuerst gebührt mein Dank Frau Prof. Anne Kasper-Giebl für das Ermöglichen der Durchführung dieser interessanten Arbeit in ihrer Arbeitsgruppe und vor allem für ihre fachliche und persönliche Betreuung.

Ebenso möchte ich mich herzlich bei Frau Dr. Magda Kistler bedanken, die mir mit großer Hilfsbereitschaft, Unterstützung und wichtigen Anregungen zur Seite stand.

Beide haben mit konstruktiven Ideen, zahlreichen Besprechungen und viel Geduld maßgeblich dazu beigetragen, dass diese Arbeit in dieser Form vorliegt.

Ein weiterer Dank gilt meinem Freund, meinen Freundinnen und Freunden sowie meiner Schwester für den emotionalen Rückhalt und das entspannende Freizeitbeisammensein.

Abschließend möchte ich mich besonders bei meinen Eltern bedanken, die mir das gesamte Studium überhaupt ermöglicht haben, stets ein offenes Ohr für meine Sorgen hatten und immer an mich und meinen Erfolg geglaubt haben.

Kurzfassung

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) sind typische Bestandteile von Schwebstaub und aufgrund ihrer Toxizität gewinnt deren Konzentrationsbestimmung zunehmend an Bedeutung bezüglich der Luftverschmutzung. [1]

Oftmals treten PAKs in der Umwelt als komplexe Gemische mehrerer verschiedener PAKs auf und viele davon werden als kanzerogen eingestuft. Die Exposition kann aber auch andere Gesundheitsschäden hervorrufen.

PAKs sind in der Atmosphäre gasförmig oder partikelgebunden vorhanden, aber auch im Boden oder in Gewässern. Ebenso können Lebensmittel PAK Belastungen aufweisen, insbesondere wenn sie geräuchert oder über offenem Feuer gegrillt wurden. [2]

Hauptsächlich entstehen sie bei unvollständigen Verbrennungsprozessen von organischem Material wie Holz, Kohle etc. Meistens werden sie der Beheizung von Wohnraum und Industriefeuerungsanlagen und der zunehmenden Motorisierung der Gesellschaft zugeordnet. Als Leitsubstanz in der Bestimmung der Umweltbelastung durch PAKs wird vor allem Benzo(a)pyren (BaP) herangezogen. Das Immissionsschutzgesetz-Luft (IG-L), in dem der dauerhafte Schutz der menschlichen Gesundheit als übergeordnetes Ziel festgesetzt wurde, schreibt einen Grenzwert für BaP von $1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ als Jahresmittelwert vor.

Die Norm DIN EN 15549 [3] dient als Grundlage zur einheitlichen Vorgehensweise zur Bestimmung von BaP Konzentrationen, lässt aber dennoch große Wahlmöglichkeiten hinsichtlich des Analysenverfahrens (GC-MS und HPLC) und der Probenvorbereitung, was die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zwischen verschiedenen Labors maßgeblich beeinflusst. Aus diesem Grund wurden im Zuge dieser Arbeit mögliche Unterschiede, die sich aus der Extraktion mit verschiedenen Lösemitteln (LM) ergeben, untersucht. Die verwendeten Solvents bzw. Solventgemische im Verhältnis 1:1 waren Aceton:n-Hexan, DCM:c-Hexan, c-Hexan, n-Hexan und Toluol. Es wurde jeweils ein definiertes LM-Volumen von 5 ml für die Ultraschallextraktion eingesetzt und anschließend über GC-MS (*HP 6890 Series GC und HP 5973 Series MS*) analysiert. Die Auswertung erfolgte stets über externe und interne Kalibration unter Verwendung eines Surrogat- bzw. Recoverystandards (RSTD – d_{12} -Per, deuteriertes Perylen) und internen Standards (ISTD – d_{12} -BaP, deuteriertes Benzo(a)pyren).

Die Doppelbestimmungen zeigten gut reproduzierbare Ergebnisse innerhalb einer Probe. Die LM Aceton:n-Hexan, DCM:c-Hexan und Toluol erzielten die höchsten Extraktionswerte. c-Hexan und n-Hexan scheinen mit der verwendeten Methode als alleiniges Extraktionsmittel ungeeignet, da die Extraktionseffizienz zu gering ausfiel.

Außerdem wurden Proben aus Niederösterreich auf BaP analysiert, um die derzeitige Immissionssituation zu erfassen. Die Untersuchung zeigte, dass an allen untersuchten Stationen der gesetzlich festgelegte Grenzwert eingehalten wurde. Im Vergleich mit den Zahlen aus den Vorjahren konnte sogar ein Rückgang festgestellt werden.

Weiters wurde auch ein Pilotversuch zur Stabilität von Filterproben während der Lagerung unter verschiedenen Bedingungen (gefroren, Raumtemperatur, RT+Licht) durchgeführt. Dabei konnte kein deutlicher PAK-Abbau bemerkt werden, stattdessen wurde ein ähnlicher Trend fast aller Filter beobachtet. Um die Lagerfähigkeit von Filterproben vollständig beschreiben zu können, sind allerdings noch weitere Versuche zu diesem Thema notwendig.

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are typical compounds present in particulate matter and due to their toxicity the determination of their concentrations is of great interest in terms of atmospheric pollution control. [1]

Usually PAHs occur as complex mixtures of numerous different PAHs and several types have been identified as being carcinogenic. The exposure to PAHs may also have other harmful health effects. They are present in the atmosphere, gaseous or particle bound in particulate matter, but in soil or water as well. Even foods can be contaminated with PAHs, especially when smoked or barbecued over naked flame. [2]

Predominantly they are formed during incomplete combustion of organic material such as wood, coal, etc. They are mainly associated to residential and industrial heating and a rising motorisation of the population. As a marker in atmospheric control the five-ring-PAH Benzo(a)pyrene (BaP) is defined. The immission control act (IG-L) determined a maximum level for BaP concentration with $1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ as annual average. The standard DIN EN 15549 [3] serves as basic model for consistent analytical procedures to measure BaP concentrations, but leaves wide choices in sample preparation and measurement, which in turn has a significant influence on the reproducibility of results between laboratories.

Therefore, probable differences resulting from extraction with different solvents have been investigated. The used solvents or solvent mixes (ratio 1:1) were Acetone:n-Hexane, DCM:c-Hexane, c-Hexane, n-Hexane and Toluene. For the ultrasound extraction a defined volume of 5 ml of each solvent was used and subsequently analysed by GC-MS (*HP 6890 Series GC and HP 5973 Series MS*). The evaluation was carried out by external and internal calibration using a surrogate or recovery standard (RSTD – d_{12} -Per, deuterated Perylene) and an internal standard (ISTD – d_{12} -BaP, deuterated Benzo(a)pyrene).

The double determinations of the filter samples showed reliable results within a sample. The solvents Acetone:n-Hexane, DCM:c-Hexane und Toluene achieved the highest concentration values of the extraction. c-Hexane and n-Hexane seem to be less appropriate as a solvent for extraction, due to their low extraction efficiency.

In addition, samples from Lower Austria were analysed to observe the current immission situation. The results show that the maximum level set by law was not exceeded on any examined site. In comparison to the values of past years even a reduction could be noticed.

Furthermore, a pilot experiment was carried out to examine the stability of filter samples during storage under different storage conditions (frozen, room temperature, RT+light). A degradation of PAHs could not be observed, instead an equal trend for nearly all filters has been noted. For detailed description of storability of filter samples, further investigations on this topic are necessary.

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|----------------------|---|
| A | Abundance (Intensität) |
| BaP | Benzo(a)pyren |
| BeP | Benzo(e)pyren |
| BG | Bestimmungsgrenze |
| BW | Blindwert |
| cHex | Cyclohexan |
| d ₁₂ -BaP | deutertes Benzo(a)pyren |
| d ₁₂ -Per | deutertes Perylen |
| DCM | Dichloromethan |
| EC | elementarer Kohlenstoff |
| ERM | European Reference Material |
| FID | Flammenionisationsdetektor |
| GC-MS | Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie |
| HPLC | High Pressure Liquid Chromatography |
| ISTD | interner Standard |
| LM | Lösemittel |
| m/z | Masse-zu-Ladungszahl-Verhältnis |
| MMP | Monatsmischprobe(n) |
| n.d. | nicht detektierbar |
| NÖ | Niederösterreich |
| numbis | Niederösterreichisches Umwelt-, Beobachtungs- und Informations-System |
| NWG | Nachweisgrenze |
| OC | organischer Kohlenstoff |
| PAK | Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe |
| PM ₁₀ | Particulate Matter (Feinstaub) ≤ 10 µg |
| PTFE | Polytetrafluorethylen |
| RSTD | Recoverystandard |
| STDABW | Standardabweichung |
| TP | Tagesprobe |

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|---------------|
| Danksagung | II |
| Kurzfassung | III |
| Abstract | IV |
| 1. Zielsetzung | - 1 - |
| 2. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe | - 2 - |
| 2.1 Entstehung von PAKs | - 2 - |
| 2.2 Eigenschaften | - 2 - |
| 2.3 Immissionsüberwachung | - 4 - |
| 3. Methodenbeschreibung | - 6 - |
| 3.1 Probenvorbereitung..... | - 6 - |
| 3.2 Analyse | - 8 - |
| 3.3 Herstellung der Standards..... | - 12 - |
| 3.1 Referenzmaterial | - 13 - |
| 3.2 Standardabweichung, Nachweisgrenze, Bestimmungsgrenze | - 14 - |
| 3.3 Probleme | - 17 - |
| 4. Durchgeführte Projekte & Ergebnisse..... | - 18 - |
| 4.1 Analyse von Benzo(a)pyren in Filterproben aus NÖ nach der Norm DIN EN 15549..... | - 18 - |
| 4.1.1 Ergebnisse..... | - 20 - |
| 4.2 Untersuchung des Einflusses verschiedener Lösemittel auf die Extraktionseffizienz von Benzo(a)pyren..... | - 23 - |
| 4.2.1 Ergebnisse..... | - 27 - |
| 4.3 Untersuchung der Stabilität von partikulär gebundenen PAKs während mehrmonatiger Lagerung | - 37 - |
| 4.3.1 Ergebnisse..... | - 38 - |
| 5. Zusammenfassung & Ausblick | - 40 - |
| 5.1 Methode..... | - 40 - |
| 5.2 Projekte | - 40 - |
| Literaturverzeichnis | - 42 - |
| Abbildungsverzeichnis | - 44 - |
| Tabellenverzeichnis | - 45 - |
| 6. Anhang..... | - 46 - |

1. Zielsetzung

Diese Diplomarbeit beschäftigt sich mit den Herausforderungen der Analyse von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Feinstaubproben aus Österreich. Einerseits wurden für diese Arbeit Proben aus vier Standorten des niederösterreichischen Luftgütemessnetzes (Kematen an der Ybbs, Schwechat, St. Pölten Europaplatz und Stockerau) auf Benzo(a)pyren (BaP) analysiert, um die derzeitige Immissionsituation zu erfassen.

Die Analyse von BaP in Feinstaubproben zur Überwachung des gültigen Grenzwertes von $1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ kann auf unterschiedliche Weise durchgeführt werden.

Die entsprechende Norm DIN EN 15549 (Luftbeschaffenheit - Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Benzo(a)pyren in Luft [3]) lässt große Wahlmöglichkeiten hinsichtlich des Analysenverfahrens (z.B. GC-MS oder HPLC) sowie der Probenvorbereitung (z.B. Ultraschall-Extraktion) zu.

Andererseits wurden mögliche Unterschiede, die sich aus der Probenvorbereitung durch Verwendung verschiedener Lösemittel für die Extraktion von BaP von beladenen Staubfiltern ergeben, untersucht. Im Zuge dessen wurden auch Glas- und Quarzfaserfilter verglichen, die beide als gängige Filtertypen im österreichischen Immissionsmessnetz zur Probenahme von Feinstaub verwendet werden.

Ebenfalls wurde der Einfluss der unterschiedlichen Lösemittel auf die Extraktionseffizienz von BaP über ein festes Referenzmaterial (SRM 1649a Urban Dust und ERM CZ-100 PM10-like dust) überprüft.

In Ergänzung zu diesen analytischen Fragestellungen wurden außerdem Versuche durchgeführt, um die Stabilität der partikulär gebundenen PAKs während der Lagerung von Filterproben und deren Extrakten zu überwachen.

2. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) erlangen immer mehr und mehr wissenschaftliche Beachtung. Sie sind ubiquitär vorkommende Schadstoffe in der Atmosphäre, im Wasser und im Boden, die kanzerogene sowie mutagene Eigenschaften aufweisen. [5]

Zahlreiche PAKs sind nachweislich kanzerogen, da sie bei der Metabolisierung im Körper zu äußerst reaktiven Verbindungen epoxidiert werden und diese Epoxide sehr leicht mit der DNA reagieren können. Dies kann zur Beeinträchtigung der Fortpflanzung oder zu Erbgutveränderungen und schließlich zu Krebs führen. Aufgrund ihrer Toxizität und Fähigkeit zur Bioakkumulation gefährden PAKs die Gesundheit von Mensch und Tier. Zusätzlich stellen sie aufgrund ihrer Persistenz und Anreicherung in der Umwelt ein großes Problem dar.

2.1 Entstehung von PAKs

PAKs entstehen vorwiegend bei unvollständigen Verbrennungsprozessen von organischem Material (z. B. Kohle, Heizöl, Kraftstoff, Holz, Tabak). Sie gelangen mit den Abgasen hauptsächlich in die Luft, werden aber über Deposition auch in den Boden oder ins Wasser eingetragen. Hauptquellen stellen die Beheizung von Wohnräumen und Industrieanlagen mit festen Brennstoffen sowie die zunehmende Motorisierung der Gesellschaft dar. Neben diesen anthropogen verursachten Prozessen können sie auch natürlichen Ursprungs (z.B. Waldbrand, Vulkanausbruch) resultieren. [3], [4]

Da sie natürliche Bestandteile von Kohle und Erdöl sind, reichern sie sich im Bitumen an und damit erzeugte Produkte, wie z.B. Asphalt und Teer, weisen einen hohen PAK Anteil auf.

In Nahrungsmitteln können ebenfalls beträchtliche Mengen an PAKs, z.B. beim Verarbeiten von Getreideprodukten oder Pflanzenölen, Räuchern oder Grillen von Fleisch und Fisch über offener Flamme, angereichert werden. [3]

2.2 Eigenschaften

Chemisch gesehen beschreiben PAKs organische Verbindungen, die aus mindestens zwei miteinander verbundenen, aromatischen und in einer Ebene liegenden Ringsystemen bestehen. Sie sind apolar, lipophil und meist farblos, wobei einige auch Fluoreszenz zeigen.

Der Grundbaustein für PAKs ist das Benzol. Der einfachste PAK ist zudem das Naphthalin.

Mit zunehmender Anzahl der kondensierten Ringe nimmt die Flüchtigkeit und Löslichkeit ab. Grob können sie in höhermolekulare sowie niedermolekulare PAKs eingeteilt werden.

Höhermolekulare PAKs, also PAKs mit vier oder mehr Ringen, kommen überwiegend partikulär gebunden vor, da sie im Feinstaub z.B. an Rußpartikel adsorbieren und so in die Umgebung geraten. Einige Vertreter dieser Unterteilung sind in Abbildung 1 zu sehen.

Niedermolekulare PAKs liegen hauptsächlich gasförmig oder gelöst vor. [5] In Abbildung 2 sind Beispiele dafür angeführt.

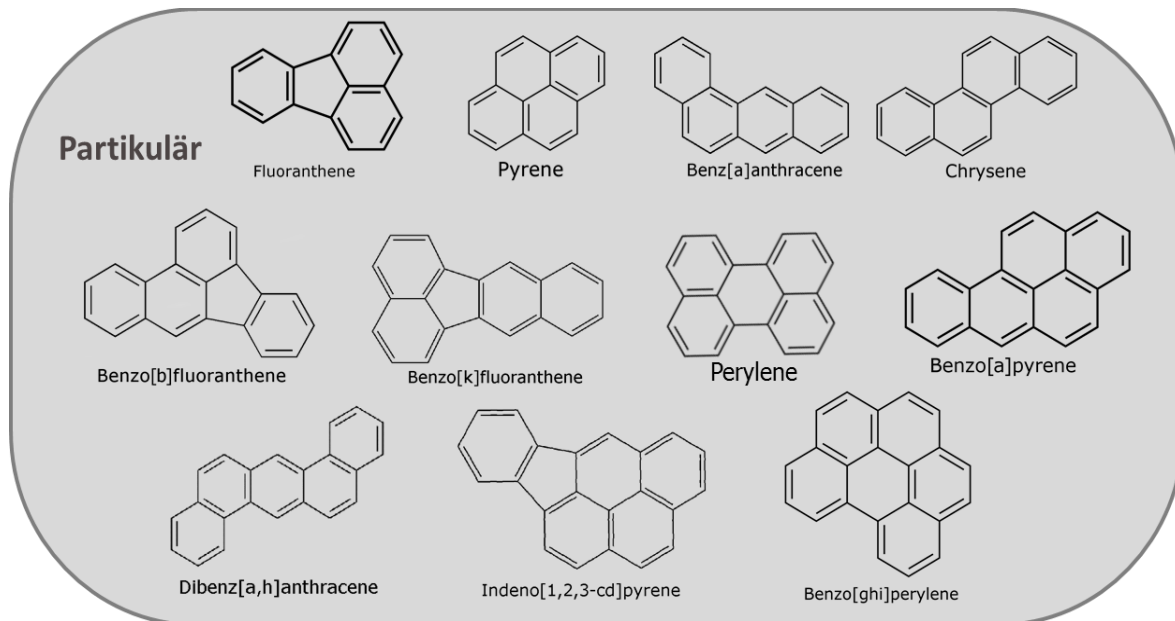


Abbildung 1: einige Vertreter höhermolekularer PAKs

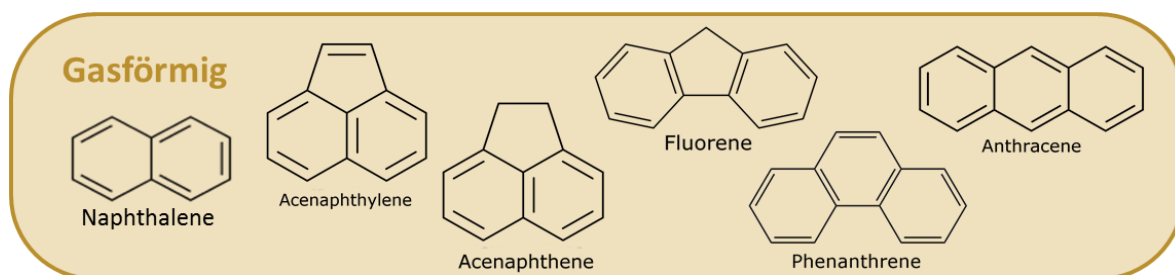


Abbildung 2: einige Vertreter niedermolekularer PAKs

Atmosphärische Reaktionsprozesse, denen PAKs unterliegen, sind einerseits photochemischer Abbau sowie Reaktionen mit Stickstoffoxiden, Salpetersäure, Schwefeloxiden, Schwefelsäure, Ozon und Hydroxyl-Radikalen. [2]

Deshalb können PAKs auch als Derivate auftreten, vorwiegend mit den Substituenten Stickstoff als Nitro-PAKs, Sauerstoff in Form von Oxo-PAKs oder Schwefel als Thio-PAKs (siehe Abbildung 3).

Die Photooxidation von PAKs wird hauptsächlich bei Vorhandensein von Radikalen wie z.B. Hydroxid (OH), Nitrat (NO₃) und Ozon (O₃) in Luft und Wasser initiiert. Nitro-PAKs werden leicht durch die Reaktion von zwei- bis vier-Ring-PAKs mit reaktiven Verbindungen in der Atmosphäre wie NO₃ gebildet. [2]

Mehreren Studien zufolge können PAK-Derivate sogar eine höhere Toxizität aufweisen als die ursprünglich unsubstituierten PAKs selbst. [7], [8]

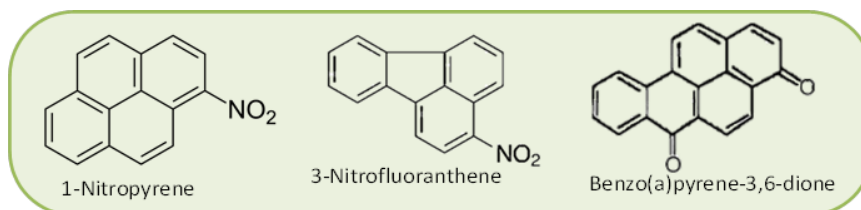


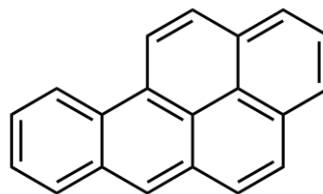
Abbildung 3: PAK Derivate mit N oder O

2.3 Immissionsüberwachung

In der Umwelt kommen PAKs häufig als komplexe Gemische aus mehr als hundert verschiedenen PAK-Verbindungen vor, weshalb meist nur einige davon analytisch erfasst werden können. Demzufolge hat die amerikanische Bundesumweltbehörde *Environmental Protection Agency* (EPA) in den 80er Jahren 16 PAKs in die Liste der wichtigsten Umweltschadstoffe (*Priority Pollutants*) aufgenommen, die seither häufig stellvertretend für die ganze Stoffgruppe analysiert werden. 2006 hat die *International Agency for Research on Cancer* (IARC) 12 PAKs als erwiesen krebserregend neu beurteilt. Außerdem hat die *Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit* (EFSA) 8 PAKs als krebserregend eingestuft, wenn diese mit der Nahrung aufgenommen werden. [3]

Als Leitsubstanz der PAKs gilt vor allem Benzo(a)pyren (BaP, siehe Abbildung 4), das in der Bestimmung der Umweltbelastung durch PAKs in Österreich als Referenz dient. Auch bei der Lebensmittelüberwachung wird BaP stellvertretend als Markersubstanz für die PAK Belastung von Nahrungsmitteln (maximal $5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) überprüft. [9]

BaP wird als besonders gefährlich eingestuft, da es als erbgutverändernd, fortpflanzungsschädigend und entwicklungsschädigend angesehen wird sowie nachweislich Krebs verursacht.



Benzo[a]pyrene

Abbildung 4: Benz(a)pyren

Durch das Immissionsschutzgesetz-Luft (IG-L) ist seit dem Jahr 2013 ein Grenzwert für BaP festgelegt. Genau definiert ist dieser Grenzwert mit $1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ als Jahresmittelwert. Der Jahresmittelwert wird als durchschnittlicher Gesamtgehalt in der PM₁₀-Fraktion auf Basis von Monatsmischproben berechnet. Für die Monatsmischproben können die Tagesfilterproben jedes 3. Tages herangezogen werden.

Das IG-L als Bundesgesetz stellt eine Grundlage zur Regelung der Luftreinhaltung in Österreich und zur Umsetzung einschlägiger europäischer Richtlinien dar.

Es zielt auf den dauerhaften Schutz der Gesundheit des Menschen, des Tier- und Pflanzenbestandes vor schädlichen Luftschadstoffen sowie die vorsorgliche Verringerung der Immissionen von Luftschadstoffen ab. Außerdem sieht es die Bewahrung der besten mit nachhaltiger Entwicklung verträglichen Luftqualität und ihrer Verbesserung durch geeignete Maßnahmen in Gebieten vor, die schlechtere Werte aufweisen als die festgelegten Immissionsgrenz- oder -zielwerte. [6]

Trotz dieser gesetzlichen Rahmenbedingungen und erheblicher Fortschritte in der europäischen und der österreichischen Luftreinhaltungspolitik sind Mensch und Umwelt nach wie vor Feinstaubbelastungen ausgesetzt, die als gesundheitsgefährdend einzustufen sind.

Das Luftgütemessnetz des jeweiligen Bundeslandes hat somit die Aufgabe, die Überwachung des Grenzwertes zu gewährleisten, wofür eine systematische Erhebung von Staubfilterproben zu erfolgen hat, die anschließend zu analysieren sind.

Die damit verbundenen Anforderungen, als auch jene an die anschließende Analyse von BaP durch ein Labor, sind über die Norm DIN EN 15549 (Luftbeschaffenheit - Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Benzo(a)pyren in Luft [13]) bestimmt.

In Österreich werden BaP Konzentrationen derzeit an 30 Standorten gemessen.

Ein täglicher Luftgütebericht mit Werten zu anderen Luftschadstoffen, wie z.B. PM10, Ozon, NO₂, SO₂, und CO, an der jeweiligen Messstelle kann online auf der Plattform des Messnetzes bzw. des Umweltbundesamts abgerufen werden. Die Ergebnisse für die Grenzwertüberwachung von BaP werden in jährlichen Berichten veröffentlicht.

Die Luftbelastung kann erheblichen räumlichen und zeitlichen Schwankungen unterliegen, die für PAKs, v.a. für BaP, dank der gesetzlich festgelegten Routineüberwachung gut beobachtet werden und trendmäßig den Jahreszeiten bzw. meteorologischen Ereignissen zugeordnet werden können.

Insbesondere in Ballungszentren können die Konzentrationen von Schadstoffen oftmals erhöht sein und kurzfristige Grenzwertüberschreitungen verursachen. [2]

Während in den Sommermonaten meist geringe bis sehr geringe Konzentrationen gemessen werden, können hingegen während der Wintermonate höhere Konzentrationen festgestellt werden. Diese treten hauptsächlich aufgrund des vermehrten Betriebs von Industriefeuerungsanlagen sowie Wohnraumbeheizung auf und können auch auf die niedrigeren Außenlufttemperaturen und das verminderte Sonnenlichtangebot zurückgeführt werden, die photolytisch sowie chemolytisch bedingte Abbauprozesse verlangsamen oder ausbleiben lassen. [2] Eine weitere Ursache stellt die verminderte Durchmischung der Luftmassen im Winter dar.

Generell kann es sich bei den Konzentrationsunterschieden zwischen Sommer- und Wintermonaten um ungefähr eine ganze Größenordnung handeln.

3. Methodenbeschreibung

3.1 Probenvorbereitung

Die Probenfilter werden zuerst mit dem Recoverystandard (RSTD, 50 μl deuteriertem Perylen (d_{12} -Per) mit einer Konzentration von $25 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) in einer Glaspetrischale dotiert und nach Überführung der Filtersegmente oder Filterstanzen in ein Probengefäß mit dem Solventgemisch aus c-Hexan und Dichlormethan (DCM), im Verhältnis 1:1, über Ultraschall-Extraktion für 30 min extrahiert (veranschaulicht in Abbildung 5). Danach wird der Extrakt in ein neues Probengefäß für das nachfolgende Eindampfen überführt und die Filtrückstände werden umgehend identisch ein zweites Mal extrahiert.



Abbildung 5: Probenröhrchen mit Filtern und Solventgemisch sowie Probengefäße im Ultraschallbad

Die gewonnenen Extrakte werden anschließend vereint und mit dem internen Standard (ISTD, 50 μl deuteriertem Benzo(a)pyren (d_{12} -BaP) mit einer Konzentration von $10 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) versetzt. Im nächsten Schritt wird der vereinigte Extrakt unter Stickstoff-Begasung im Wasserbad bei 37°C mit dem *TurboVap II* (Abbildung 6) auf ein definiertes Volumen von ca. 500 μl eingengt und sofort mittels GC-MS analysiert.



Abbildung 6: TurboVap II von der Firma Biotage

Die anschließende Quantifizierung basiert auf einer Kombination von internem und externem Kalibrationsverfahren.

Zusätzlich wird bei jeder Probenmessserie außerdem ein zertifiziertes Referenzmaterial (ERM CZ-100) zur Kontrolle mitaufgearbeitet und vermessen (siehe 3.1 *Referenzmaterial*).

Enthält der Extrakt für die Analyse störende Feststoffpartikel (wie z.B. 1649a Urban Dust und ERM CZ-100), muss dieser zuerst direkt nach der Extraktion zentrifugiert und über einen Spritzenvorsatzfilter (Chromafil®Xtra H-PTFE-45/25, Macherey-Nagel) gereinigt werden.

Genau handelt es sich hierbei um einen Spritzenvorsatzfilter mit einer hydrophilen PTFE-Membran und Porengröße von 0,20 µm, der sowohl für polare als auch apolare Proben eingesetzt werden kann. Eine Darstellung solcher Spritzenfilter wird in Abbildung 7 gezeigt.



Abbildung 7: Spritzenvorsatzfilter Chromafil®Xtra H-PTFE-45/25, Macherey-Nagel

Die Verwendung von Spritzenvorsatzfiltern ist eine gängige Methode um ungelöste, suspendierte Partikel vom Extrakt abzutrennen, da diese bei der Analyse das GC Inlet sowie die GC Säule verunreinigen und deren Lebensdauer drastisch herabsetzen können.

Der durch die Verwendung von Spritzenvorsatzfiltern zustande kommende Einfluss in Bezug auf die zu analysierenden Substanzen wurde bereits in mehreren vorherigen Arbeiten untersucht. Dort wurde gezeigt, dass Filter mit geringer Beladung geringere Variation als andere aufwiesen. [7], [8]

3.2 Analyse

Das verwendete Gerät ist ein *HP 6890 Series Gaschromatograph* mit einem *HP 7683 Series Injektor*, gekoppelt an einen *HP 5973 Quadrupol-Massenspektrometer*, über den die anschließende Detektion erfolgt (siehe Abbildung 8).



Abbildung 8: *HP 6890 Series GC* mit *HP 7683 Series Injektor*, gekoppelt an *HP 5973 Quadrupol-MS*

Für die Trennung wird eine desaktivierte Vorsäule (Ultimate Plus FS, $ID = 0,25$ mm, Agilent) mit einer analytischen Kapillartrennsäule (DB-5 MS, $ID = 0,25$ mm, Agilent) im temperierbaren Ofenraum vom Gaschromatographen kombiniert eingesetzt. Das innere, apolare Säulenbettmaterial der Trennsäule, bestehend aus einem Phenyl-Aryl-Polymer, stellt die stationäre Phase dar, an jener die Trennung von Substanzgemischen durch unterschiedliche Wechselwirkungen stattfindet.

Als mobile Phase, dem sogenannten Trägergas, wird Helium 5.0 (Messer) verwendet, das permanent die Säule durchströmt um eine inerte Atmosphäre zu erzeugen. Mittels $10 \mu\text{l}$ Glasspritze im Injektor wird $1 \mu\text{l}$ der zu analysierenden Substanz aus dem Probengefäß aufgenommen und durch ein Septum direkt in den Inlet Liner (Single-Taper, $900 \mu\text{l}$, Agilent) injiziert, wo das Substanzgemisch schlagartig verdampft wird. Die Probenaufgabe erfolgt gepulst und splitlos um die geringe Analytkonzentrationen möglichst verlustfrei auf die Säule zu bringen.

Die Analyten werden dann vom Trägergas durch die Säule transportiert und wechselwirken dort je nach Art der Analyten mit dem apolaren Säulenmaterial. Abhängig von deren physikalisch-chemischen Eigenschaften haben sie eine charakteristische Mobilität und werden deshalb unterschiedlich lang an der Säule zurückgehalten bevor sie durch die Transferline zur Ionenquelle des MS gelangen. Dadurch können komplexe Stoffgemische aufgetrennt werden und es ergeben sich verschiedene Retentionszeiten als charakteristische Größe für die einzelnen Komponenten. Durch Elektronenstoßionisation (EI) werden die Analyten ionisiert und anschließend über den Quadrupol-Massenanalysator nach Masse-zu-Ladungszahl-Verhältnis (m/z) selektiv getrennt. Damit die generierten Ionen ungehindert beweglich sein können, freie Ionen und Elektronen überhaupt erzeugt werden können sowie

der Detektor nicht übersättigt wird und dadurch die Empfindlichkeit der Messung erhöht wird, herrscht in der ganzen MS-Einheit ein Hochvakuum.

Am nachstehenden Detektor werden die Intensitäten der Ionen registriert und als elektrische Signale dem Datensystem übermittelt, das aus den erhaltenen Informationen die entsprechenden Chromatogramme erstellt.

Mithilfe des GC-MS sind sowohl qualitative Analysen von Substanzgemischen möglich, als auch quantitative Analysen, da sich die Flächen unter den erzeugten Signalpeaks proportional zu den eingetragenen Mengen der Substanz verhalten.

Vor Beginn der Messung der vorbereiteten Probensequenz wird die Säule ausgeheizt, in dem diese für 15 min auf eine Temperatur von 300 °C erhitzt wird. Zwischen den einzelnen Probenmessungen wird stets ein Reinigungsschritt durchgeführt, bei dem ein der Analysenmethode ähnlicher Programmzyklus mit reinem Solvent (c-Hexan) abläuft.

Jede Probe wird zweimal direkt hintereinander injiziert und gemessen.

Zur Bedienung des GC-MS wird die Software Agilent *MSD ChemStation Build 275 - Instrument Control #1 /Enhanced* verwendet. Für die Auswertung der Messdaten kommt die zugehörige Software Agilent *MSD ChemStation Instrument #1 Data Analysis* zum Einsatz.

Die PAKs (v.a. BaP) der untersuchten Proben wurden mit der nachstehend beschriebenen Methode im SIM-Modus (selected ion monitoring), bei dem nur ausgewählte m/z-Verhältnisse detektiert werden, gemessen. Die ausgewählten m/z-Verhältnisse sind in Tabelle 1 mit den zugehörigen PAK-Verbindungen und ungefähren Retentionszeiten aufgelistet.

Im Zuge einer vorhergehenden Beschäftigung hinsichtlich Methodenoptimierung wurde die damals verwendete Methode für die ausschließliche Routineanalyse von PAKs (v.a. BaP) angepasst bzw. ersetzt. Einerseits waren die Anforderung an die Methode eine schnelle aber zuverlässige Messung von PAKs erzielen zu können. Andererseits sollten möglichst viele PAKs damit erfasst werden können und dessen Peaks sollten sich nicht nur gut vom Untergrund abheben, sondern ebenfalls über eine hohe Auflösung ($\geq 1,0$) gut voneinander unterscheidbar bzw. trennbar sein, besonders im Falle gleicher m/z-Verhältnisse oder ähnlicher Retentionszeiten. Weiters sollte eine möglichst niedrige Nachweisgrenze des Analysensystems erzielt werden können.

Durch Veränderung des Temperaturprogramms und anderer Einstellungen der MS-Quelle konnte eine Messmethode erstellt werden, die solche Anforderungen gut kombiniert. Die Messdauer wurde dadurch von damals 45 min auf 19,60 min verkürzt. Außerdem stiegen die Signalintensitäten der Peaks um den Faktor 2. Nachteile, die sich daraus ergaben sind, dass dadurch die Systemkomponenten stärker beansprucht werden und nach einer fortschreitenden Anzahl an Probenmessungen eine sinkende Trennleistung und steigende Basislinie beobachtet werden kann sowie vermehrt Peaks des m/z-Verhältnisses 208 auftreten, die eine Zersetzung des Säulenmaterials anzeigen.

Die Parameter der aktuellen Messmethode wurden zum Teil aus dem Agilent Anwendungsblatt „*Synchronous SIM/Scan Low-Level PAH Analysis using the Agilent Technologies 6890/5975 inert GC/MSD*“ [13] entnommen. Einige Parameter davon sind in Tabelle 2 angeführt. In Abbildung 9 ist der Temperaturverlauf der aktuell genutzten Messmethode grafisch dargestellt und die für die Detektion ausgewählten m/z-Verhältnisse auf der Temperaturkurve nach ihren Retentionszeiten aufgetragen. Um das Filament der MS-Quelle vor zu schneller Abnutzung zu schützen wird ein Solvent Delay (vgl. Totzeit) von 4 min eingestellt, bis der Lösemittelpeak das System vollständig passiert hat.

Tabelle 1: ausgewählte Masse-zu-Ladungszahl-Verhältnisse der verwendeten SIM-Modus Messmethode

| m/z | Ion | Retentionszeit (min) | PAK-Art |
|------------|-------------------------------------|----------------------|--------------------------|
| 136 | d ₈ -Naphthalen | 4,943 | Recoverystandard |
| 188 | d ₁₀ -Phenanthren | 8,093 | Recoverystandard |
| 240 | d ₁₂ -Chrysen | 10,699 | Recoverystandard |
| 264 | d₁₂- Perylen | 12,027 | Recoverystandard |
| 264 | d₁₂-Benzo(a)pyren | 11,950 | Interner Standard |
| 128 | Naphthalen | 4,964 | 2-Ring PAK |
| 152 | Acenaphthylen | 6,497 | 3-Ring PAK |
| 154 | Acenaphthen | 6,668 | 3-Ring PAK |
| 166 | Fluoren | 7,174 | 3-Ring PAK |
| 178 | Phenanthren | 8,116 | 3-Ring PAK |
| 178 | Anthracen | 8,168 | 3-Ring PAK |
| 202 | Fluoranthen | 9,286 | 4-Ring PAK |
| 202 | Pyren | 9,507 | 4-Ring PAK |
| 228 | Benz(a)anthracen | 10,686 | 4-Ring PAK |
| 228 | Chrysen | 10,721 | 4-Ring PAK |
| 252 | Benzo(b)fluoranthen | 11,675 | 5-Ring PAK |
| 252 | Benzo(k)fluoranthen | 11,700 | 5-Ring PAK |
| 252 | Benzo(a)pyren | 11,973 | PAK Leitsubstanz |
| 252 | Benzo(e)pyren | 11,923 | 5-Ring PAK |
| 252 | Perylen | 12,050 | 5-Ring PAK |
| 276 | Indeno(1,2,3-cd)pyren | 13,137 | 6-Ring PAK |
| 276 | Benzo(g,h,i)perylen | 13,460 | 6-Ring PAK |
| 278 | Dibenz(a,h)anthracen | 13,161 | 6-Ring PAK |

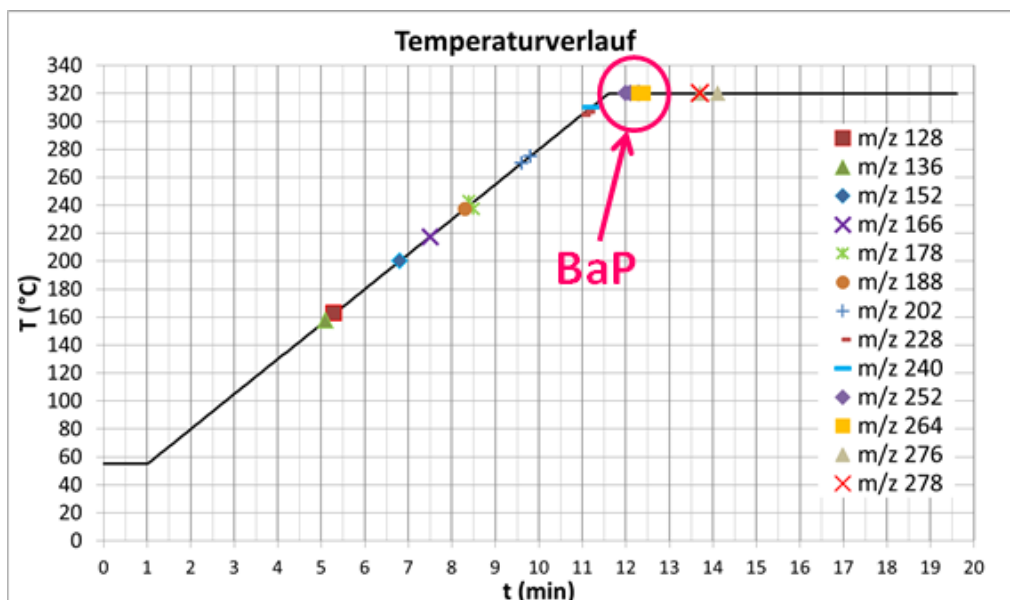


Abbildung 9: Temperaturverlauf der eingestellten Messmethode mit für die Detektion ausgewählten m/z-Verhältnisse auf der Temperaturkurve nach ihren Retentionszeiten

Tabelle 2: Parameter der eingestellten Messmethode

| GC-Parameter | |
|-------------------------|--|
| Messdauer | 19,60 min |
| Probenaufgabe | Pulsed splitless |
| Probenvolumen | 1,0 µl |
| Purge flow | 30,0 ml·min ⁻¹ |
| Saver flow | 15,0 ml·min ⁻¹ |
| Anfangstemperatur | 55,0 °C |
| Maximaltemperatur | 320,0 °C |
| Temperaturgradient | 25 °C·min ⁻¹ |
| Trägergas | Helium 5.0 |
| Vorsäule | Ultimate Plus FS deactivated, ID = 0,25 mm (Agilent) |
| Kapillarsäule | DB-5 MS, ID = 0,25 mm, L = 30 m (Agilent) |
| Säulenfluss | 1,5 ml·min ⁻¹ |
| Inlet Liner | Single-Taper, 900 µl, deactivated (Agilent) |
| Inlet Temperatur | 180 °C |
| MS-Parameter | |
| Solvent delay | 4 min |
| Quadrupol Temperatur | 180 °C |
| Quelle Temperatur | 300 °C |
| Transferline Temperatur | 280 °C |
| Zyklen | 4,87 (SIM und SCAN) |
| SIM Ions | 10,5 dwell ions |

Während das Temperaturprogramm für die Probenmessung ebenfalls in Zahlen in Tabelle 3 angegeben ist, sind die zugehörigen Werte für das Ausheizen in Tabelle 4 und für den Reinigungsschritt in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 3: Temperaturprogramm zur Methode „Probenmessung“

| Temperaturgradient | Eingestellte Temperatur | Haltezeit | Gesamtdauer |
|-------------------------|-------------------------|-----------|-------------|
| - | 550 °C | 1 min | 19,60 min |
| 25 °C·min ⁻¹ | 320 °C | 8 min | |

Tabelle 4: Temperaturprogramm zur Methode „Ausheizen“

| Temperaturgradient | Eingestellte Temperatur | Haltezeit | Gesamtdauer |
|-------------------------|-------------------------|-----------|-------------|
| - | 150 °C | 2 min | 22,00 min |
| 30 °C·min ⁻¹ | 300 °C | 15 min | |

Tabelle 5: Temperaturprogramm zur Methode „Clean“

| Temperaturgradient | Eingestellte Temperatur | Haltezeit | Gesamtdauer |
|-------------------------|-------------------------|-----------|-------------|
| - | 55 °C | 2 min | 34,25 min |
| 20 °C·min ⁻¹ | 300 °C | 20 min | |

3.3 Herstellung der Standards

Zur Herstellung der Standards diene eine bestellte Mischlösung (PAK-Mix 18 mit einer Konzentration von $100 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, Neochema), die 18 verschiedene PAKs gelöst in c-Hexan beinhaltet. Eine bestimmte Menge davon wurde 1:1 mit der vorbereiteten Lösung B gemischt, welche den Recoverystandard (RSTD, deuteriertes Perylen (d_{12} -Per) mit einer Konzentration von $100 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) enthält, um die Stammlösung (ROZ 50) zur Herstellung der verschiedenen Standards zu erhalten. Daneben wird auch eine Lösung A, die den internen Standard (ISTD, deuteriertes Benzo(a)pyren (d_{12} -BaP) mit einer Konzentration von $50 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) enthält, hergestellt.

Tabelle 6: Herstellungsschema der benötigten Ausgangslösungen

| Herstellungsschema | | | | | |
|--------------------|---------------|---------------|--------------------|--|--|
| Name | Substanz | Einwaage (mg) | Volumen (ml) | Konzentration ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) | |
| PAK-Mix 18 | 18 PAKs | - | - | 100 | |
| Lösung A | d_{12} -BaP | 0,5 | 10 | 50 | |
| Lösung B | d_{12} -Per | 0,1 | 10 | 100 | |
| | Lösung A (ml) | Lösung B (ml) | Menge PAK-Mix (ml) | Gesamt-volumen (ml) | Konzentration ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) |
| ISTD (Standards) | 10 | - | - | 10 | 50 |
| ISTD (Proben) | 2 | - | - | 10 | 10 |
| RSTD | - | 2,5 | - | 10 | 25 |
| ROZ 50 | - | 2,5 | 2,5 | 5 | 50 |

Zur Herstellung der Verdünnungsreihe der PAK-Standards wurde für jeden einzelnen Standard die entsprechende Menge an Stammlösung (ROZ 50) in einen Messkolben pipettiert, anschließend mit einer bestimmten Menge an ISTD (Standards) gespiked, um das gewünschte Verhältnis von Analyt zu ISTD (c/c_i) zu erzielen, und mit c-Hexan bis zur Markierung aufgefüllt. Beispielphaft ist das Herstellungsschema in Tabelle 7 angeführt.

Tabelle 7: Herstellungsschema der verschiedenen Standards

| Standard | Menge ROZ (ml) | Menge ISTD (Standard) (ml) | Volumen (ml) | Verhältnis c/c_i |
|----------|----------------|----------------------------|--------------|--------------------|
| 0,25a | 0,01 | 0,75 | 5 | 0,013 |
| 0,25 | 0,01 | 0,5 | 5 | 0,02 |
| 0,5a | 0,02 | 0,65 | 5 | 0,03 |
| 0,5 | 0,02 | 0,5 | 5 | 0,04 |
| 1,25 | 0,05 | 0,5 | 5 | 0,1 |
| 2,5 | 0,1 | 0,5 | 5 | 0,2 |
| 5 | 0,2 | 0,5 | 5 | 0,4 |
| 10 | 0,4 | 0,5 | 5 | 0,8 |
| 15 | 0,6 | 0,5 | 5 | 1,2 |
| 25 | 1,0 | 0,5 | 5 | 2,0 |
| 35 | 1,4 | 0,5 | 5 | 2,8 |
| 42,5 | 1,7 | 0,5 | 5 | 3,4 |
| 50 | 2,0 | 0,5 | 5 | 4,0 |

Die verschiedenen Standards wurden dann in die GC Vials mit 200 µl Glasinsert überführt und können so direkt über GC-MS gemessen werden. Für spätere Messungen können sowohl die vorbereiteten als auch die vermessenen Standards in den GC Vials tiefgekühlt im Gefrierfach aufbewahrt werden, wenn das durchgestochene Septum getauscht wurde, um die Dichtheit des Gefäßes zu gewährleisten und somit den Verlust an Analyt zu verhindern.

3.1 Referenzmaterial

Bei jeder Probenmessserie wird zusätzlich ein zertifiziertes Referenzmaterial (ERM® CZ-100, PM10-like dust, Sigma Aldrich) zur internen Kontrolle und Qualitätssicherung mitaufgearbeitet und vermessen.

Hierbei handelt es sich um ein von der Europäischen Kommission (Institut für Referenzmaterialien und Messungen) herausgegebenes festes Referenzmaterial mit bekannter PAK Zusammensetzung, das zur Qualitätssicherung von Luftproben in Europa verwendet werden soll und die PM10- Fraktion in Partikelgröße sowie Gehalt und Typ der Analyten widerspiegelt. [9]

Zu sehen ist das Referenzmaterial ERM® CZ-100 in Abbildung 10 (links).

Um einen konstanten Wassergehalt zu gewährleisten, wurde die Referenzprobe vor dem Einwiegen für 48 Stunden im Wägeraum bei konstanter Luftfeuchte ($50 \pm 5 \%$) und konstanter Temperatur ($20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) äquilibriert. Anschließend wurden mindestens 50 mg des Pulvers in eine Glaseprouvette eingewogen und wie in Abschnitt 3.1 *Probenvorbereitung* beschrieben extrahiert, gereinigt und eingengt.

Die Soll-Wertkonzentration für das Referenzmaterial ERM® CZ-100 wird mit $0,72 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (entspricht $0,72 \text{ ng}\cdot\text{mg}^{-1}$) angegeben.

Außerdem wurde ein früher verwendetes aber abgelaufenes Referenzmaterial (SRM 1649a Urban Dust, NIST) aus dem Restbestand der TU Wien analysiert. Die Soll-Wertkonzentration für dieses Standardreferenzmaterial wurde mit $2,509 \pm 0,087 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (entspricht $2,509 \pm 0,087 \text{ ng}\cdot\text{mg}^{-1}$) aufgelistet. Ebenfalls in Abbildung 10 (rechts) wird das Referenzmaterial SRM 1649a Urban Dust gezeigt. In der Norm DIN EN 15549 [3] von 2008 wird es explizit als empfohlenes Referenzmaterial angeführt, obwohl es streng genommen eine unterschiedliche Matrix, wie sie in realen Luftproben vorkommt, aufweist.



Abbildung 10: Referenzmaterial - ERM-CZ100 (links), 1649a Urban Dust (rechts)

3.2 Standardabweichung, Nachweisgrenze, Bestimmungsgrenze

Das verwendete Analyseverfahren sollte in regelmäßigen Zeitabständen einer Qualitätskontrolle unterzogen werden um eine zuverlässige Qualitätssicherung zu gewährleisten. Dies kann in Form von interner Überprüfung durch wiederholte Analysen von zertifizierten Referenzmaterialien oder durch die Teilnahme an Ringversuchen mit anderen Labors stattfinden. Auf diese Weise können Präzision und Richtigkeit der Methodik laufend sichergestellt werden. [18]

Die Nachweisgrenze (NWG) ist per Definition „die kleinste nachzuweisende Menge des Analyten in einer Probe [...]“. [15] Normalerweise wird sie durch Mehrfachmessung des Blindwerts (BW) ermittelt, wie es auch in der Norm DIN EN 15549 [3] zur BaP Bestimmung beschrieben wird. Aufgrund der hohen statistischen Unsicherheit die sich bei der Bestimmung der NWG ergibt, wird zusätzlich eine Bestimmungsgrenze (BG) der Methode angegeben. Diese beschreibt die kleinste Menge Gehalt einer Probe, die bei vorgegebener statistischer Sicherheit und maximal zugelassener relativer Abweichung quantitativ bestimmbar ist. [19]

Da in den vorhandenen Blindwertfilterproben der jeweiligen Projekte, die nachstehend in *4. Durchgeführte Projekte & Ergebnisse* beschrieben werden, die Peaks für BaP nicht sinnvoll identifiziert und integriert werden konnten, wurde jeweils ein gering konzentrierter Standard (meistens Std 0,25) mehrmals vermessen und für die Ermittlung der NWG und BG herangezogen. Zunächst wurde unter Berücksichtigung der Peakflächen (A) und der Standardkonzentration der BaP Gehalt pro Probe (ng) und die zugehörige Standardabweichung (STDABW) berechnet. Dann wurde die STDABW für n=6 Messungen mit dem Studentfaktor $t=2,015$ für einen 95 %-Vertrauensbereich für die NWG bzw. $t=4,032$ für einen 99,5 %-Vertrauensbereich für die BG multipliziert, mit den angegebenen Umrechnungsparametern auf die Gesamtfilterfläche hochgerechnet und durch das gemittelte Luftvolumen dividiert, um die jeweilige NWG bzw. BG in $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ zu erhalten.

In Tabelle 8, Tabelle 9 und Tabelle 10 sind die Daten zu Mehrfachmessungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten hinsichtlich des Reinigungszustandes des Systems angeführt. Insbesondere sind die NWGs bzw. BGs aller Systemzustände mit allen verschiedenen Probenparametern berechnet worden um einen besseren Vergleich der Werte darstellen zu können.

Da bei Proben, welche die zu analysierende Substanz enthalten, die Standardabweichung allein durch die manuelle Integration bereits höher ausfällt als das in BW Proben bestimmbare Rauschen, stellen die hier berechneten Werte für die NWG und BG ein ausreichend strenges Kriterium dar.

Zusätzlich ergibt sich eine unterschiedliche NWG bzw. BG aufgrund der Bezugnahme auf die verschiedenen Filterparameter.

Ein weiterer wichtiger und großer Einflussfaktor ist der Zustand des Messsystems. Bei Vergleich der STDABW für BaP/Probe (ng) erkennt man, dass die STDABW nach einer großen Anzahl an Messungen größer wird. Dadurch steigt auch in weiterer Folge die NWG bzw. BG, was in Tabelle 8 und Tabelle 10 zu sehen ist. Ist das System allerdings frisch gereinigt kann die NWG bzw. BG deutlich herabgesetzt werden, wie man aus Tabelle 9 ablesen kann.

Tabelle 8: Mehrfachmessung von Std 0,25 am 25.01.2017 – ungereinigter Systemzustand

| 25.01.2017 | A_ISTD | A_RSTD | A_BaP | BaP/Probe (ng) |
|---|----------|---------|--|----------------|
| 025_1 | 17271197 | 845082 | 486472 | 166,34 |
| 025_2 | 16836630 | 904041 | 508621 | 172,12 |
| 025_3 | 15782481 | 926985 | 486257 | 173,82 |
| 025_4 | 17886314 | 969970 | 544252 | 172,74 |
| 025_5 | 16093877 | 1029434 | 495327 | 173,73 |
| MW | 16774100 | 935102 | 504186 | 171,75 |
| STDABW | 766035 | 62046 | 21627 | 2,78 |
| | 4,57 % | 6,64 % | 4,29 % | 1,62 % |
| NWG (ng·m ⁻³) für Lagerversuch | 0,064 | | BG (ng·m ⁻³) für Lagerversuch | 0,128 |
| NWG (ng·m ⁻³) für NÖ Proben | 0,030 | | BG (ng·m ⁻³) für NÖ Proben | 0,059 |
| NWG (ng·m ⁻³) für Monatsmischproben | 0,078 | | BG (ng·m ⁻³) für Monatsmischproben | 0,157 |
| NWG (ng·m ⁻³) für Tagesproben | 0,130 | | BG (ng·m ⁻³) für Tagesproben | 0,260 |

Tabelle 9: Mehrfachmessung von Std 0,25 am 01.03.2017 – große Systemreinigung

| 01.03.2017 | A_ISTD | A_RSTD | A_BaP | BaP/Probe (ng) |
|---|----------|---------|--|----------------|
| 025_1 | 61551942 | 3380240 | 1825982 | 46,48 |
| 025_2 | 62996812 | 3964810 | 1854531 | 45,98 |
| 025_3 | 35685666 | 2588022 | 1057658 | 46,42 |
| 025_4 | 34051970 | 2786797 | 1008675 | 46,39 |
| 025_5 | 28575278 | 2038040 | 798463 | 42,63 |
| 025_6 | 24686868 | 2290737 | 698549 | 43,42 |
| MW | 41258089 | 2841441 | 1207310 | 45,22 |
| STDABW | 15290801 | 654242 | 463590 | 1,73 |
| | 37,06 % | 23,03 % | 38,40 % | 3,82 % |
| NWG (ng·m ⁻³) für Lagerversuch | 0,040 | | BG (ng·m ⁻³) für Lagerversuch | 0,080 |
| NWG (ng·m ⁻³) für NÖ Proben | 0,018 | | BG (ng·m ⁻³) für NÖ Proben | 0,037 |
| NWG (ng·m ⁻³) für Monatsmischproben | 0,049 | | BG (ng·m ⁻³) für Monatsmischproben | 0,098 |
| NWG (ng·m ⁻³) für Tagesproben | 0,081 | | BG (ng·m ⁻³) für Tagesproben | 0,162 |

Tabelle 10: Mehrfachmessung von Std 0,25 am 01.06.2017 – minimale Systemreinigung

| 01.06.2017 | A_ISTD | A_RSTD | A_BaP | BaP/Probe (ng) |
|---|-----------|---------|--|----------------|
| 025_1 | 92671188 | 6664077 | 3859696 | 79,31 |
| 025_2 | 91275758 | 5797731 | 3836446 | 79,99 |
| 025_3 | 108563273 | 6474900 | 4543367 | 79,67 |
| 025_4 | 100971120 | 6746634 | 4430898 | 83,28 |
| 025_5 | 108126954 | 6149327 | 5201113 | 78,43 |
| 025_6 | 113765574 | 5493731 | 5052873 | 84,23 |
| MW | 102562311 | 6221067 | 4487399 | 80,82 |
| STDABW | 8369014 | 456488 | 524917 | 2,15 |
| | 8,16 % | 7,34 % | 11,70 % | 2,66 % |
| NWG (ng·m ⁻³) für Lagerversuch | 0,049 | | BG (ng·m ⁻³) für Lagerversuch | 0,099 |
| NWG (ng·m ⁻³) für NÖ Proben | 0,023 | | BG (ng·m ⁻³) für NÖ Proben | 0,046 |
| NWG (ng·m ⁻³) für Monatsmischproben | 0,061 | | BG (ng·m ⁻³) für Monatsmischproben | 0,121 |
| NWG (ng·m ⁻³) für Tagesproben | 0,100 | | BG (ng·m ⁻³) für Tagesproben | 0,201 |

Selbst in der Norm werden mögliche Einflussfaktoren, die zur Messunsicherheit beitragen, aufgelistet. Darunter fallen neben Probenahmeparametern, die Masse an BaP selbst und die Stabilität des Analyten, Drift des Messsignals während den Kalibrationen, Wiederfindungsrate, Konzentration von ISTD im Extrakt und die Selektivität.

Ein gut gereinigtes und gewartetes System gibt bei Probenmengen, die dem üblichen Betrieb in Messnetzen entspricht, eine NWG von 0,02 ng·m⁻³, was die Vorgabe der Norm DIN EN 15549 [3] einer NWG kleiner als 0,04 ng·m⁻³ erfüllt.

Nach der Analyse von mehr als 40 bis 50 Messungen, abhängig von der Probenzusammensetzung, kann die NWG deutlich schlechter werden. Deshalb ist die regelmäßige Reinigung von großer Bedeutung, was im nachfolgenden Punkt näher beschrieben wird.

Unabhängig von der geringen STDABW bei der Mehrfachmessung von Std 0,25, die sich im Bereich von 1,62 % und 3,82 % bewegte, wurde für die Filter und das Referenzmaterial im Extraktionsversuch die Reproduzierbarkeit über die Mehrfachinjektion eines höheren Standards (Std 10) mit einer STDABW von 15 % ermittelt.

3.3 Probleme

Immer wieder ergaben sich Probleme v.a. beim Auswerten, wenn bereits zu viele Messungen gelaufen waren. Diese äußerten sich einerseits darin, dass die Trennung der Peaks von ISTD (d_{12} -BaP) und RSTD (d_{12} -Per) zunehmend schlechter wurde und die Auflösung der Peaks von 1,1 bzw. 0,9 auf bis zu 0,1 absank. Das war bei den Standards von Std 0,25a bis oftmals Std 2,5 aber auch bei Proben wahrzunehmen, da die Peaks von ISTD (d_{12} -BaP) und RSTD (d_{12} -Per) zusammenfielen und nicht mehr deutlich voneinander trennbar waren, was eine Peakintegration der Chromatogramme und in weiterer Folge die Berechnung der Konzentrationswerte unmöglich machte, da diese für die Berechnung aufgrund des Kombinationsverfahrens von interner und externer Kalibration unerlässlich sind.

Andererseits sanken die Peakintensitäten stark, was eine kleinere Peakfläche verursacht und somit zu einem unterbefundigen Konzentrationswert führte. Weiters traten Schwierigkeiten bei der Identifizierung des BaP Peak von Proben auf, da dieser eng beieinander mit zwei weiteren Peaks von BeP sowie Per auftritt und dessen Fläche nicht mehr genau bestimmbar war.

Da diese Probleme allerdings erst bei der Auswertung auffielen, konnten sie weder schnell noch einfach behoben werden, da dies eine Wiederholung der Messung erforderte, die erst nach dem Putzen bzw. Teiletausch des GC-MS-Systems erfolgen konnte.

Abhilfe schaffen kann somit nur die laufende Reinigung bzw. der Tausch von Verbrauchskomponenten des GC-MS-Systems, was geschätzt spätestens nach der Messung von 40 bis 50 Proben, wiederum abhängig von der Probenzusammensetzung, geschehen sollte.

Außerdem wurde während der vorübergehenden Nutzung eines deuterierten PAK-Mix (d_{12} -Naphtalen, d_{12} -Phenanthren, d_{12} -Chrysen und d_{12} -Per) als RSTD herausgefunden, dass z.B. d_{12} -Chr sich ähnlich wie d_{12} -Per verhält. Das bedeutet, dass d_{12} -Chr anstatt d_{12} -Per eingesetzt werden könnte und so das Zusammenfallen der Peaks von ISTD mit RSTD vermieden werden könnte, da d_{12} -Chr bei dem m/z-Verhältnis 240 erscheint, anstatt bei 264 wie d_{12} -BaP und d_{12} -Per. Dies würde die Auswertung selbst bei vielen Probenmessungen deutlich erleichtern und ein notwendiges Reinigen des Systems eventuell hinauszögern lassen, sofern der Peak für BaP in den Proben noch gut erkennbar ist.

Um normkonform zu bleiben, müsste dann allerdings d_{12} -Chr als ISTD und d_{12} -BaP als Surrogatstandard (RSTD) eingesetzt werden. Die Norm schreibt nämlich vor, dass als Surrogatstandard ein deuterierter 5-Ring PAK verwendet werden soll. [3]

4. Durchgeführte Projekte & Ergebnisse

4.1 Analyse von Benzo(a)pyren in Filterproben aus NÖ nach der Norm DIN EN 15549

Zur Überwachung des gültigen Grenzwertes von $1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ für BaP als Jahresmittelwert und um die derzeitige Immissionssituation zu erfassen, wurden Filterproben aus vier Standorten des niederösterreichischen Luftgütemessnetzes (Kematen an der Ybbs, Schwechat, St. Pölten Europaplatz und Stockerau) auf BaP analysiert.



Abbildung 11: Überblick der ausgewählten Messstationen, Kartendaten © 2017 GeoBasis-DE/BKG (©2009), Google [20]

Die Probenahme erfolgte alle 3 Tage über das gesamte Jahr 2016 auf Glasfaserfiltern durch die beauftragende Abteilung Anlagentechnik (BD4), Fachbereich Luftgüteüberwachung vom Amt der NÖ Landesregierung.

Die Filterproben wurden als 16 mm Stenzen in Form von Monatsmischproben über jeweils zwei Monate in beschrifteten Polypropylen (PP) Petrischalen am 01.03.2017 der TU Wien übermittelt. Zusätzlich wurde ein Filterblindwert (BW) geliefert, ein Feldblindwert wurde jedoch nicht bereitgestellt. Insgesamt lagen demnach 25 Proben (inkl. BW) zur Analyse vor. Die erhaltenen 16 mm Stenzen der stärker belegten Wintermonatsmischproben wurden teilweise zusätzlich gestanzt, indem aus jeder Stanze der erhaltenen Mischprobe eine weitere Stanze mit 12 mm ausgeschnitten wurde. Während die Mischproben mit den 12 mm Aliquoten für die vorliegenden Analysen extrahiert wurden, wurde der restliche Probenteil als Rückstellprobe aufgehoben. Beispielhaft ist dies in Abbildung 12 zu sehen.

Bei den anderen Filterproben wurde die komplette Filterstanze für die Analyse eingesetzt. Welche Zweimonatsmischprobe in welcher Größe zur Analyse herangezogen wurde sowie weitere Angaben zu den Filterflächen und Probenvolumina, die in der Folge auch für die Umrechnung der Ergebnisse verwendet wurden, sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

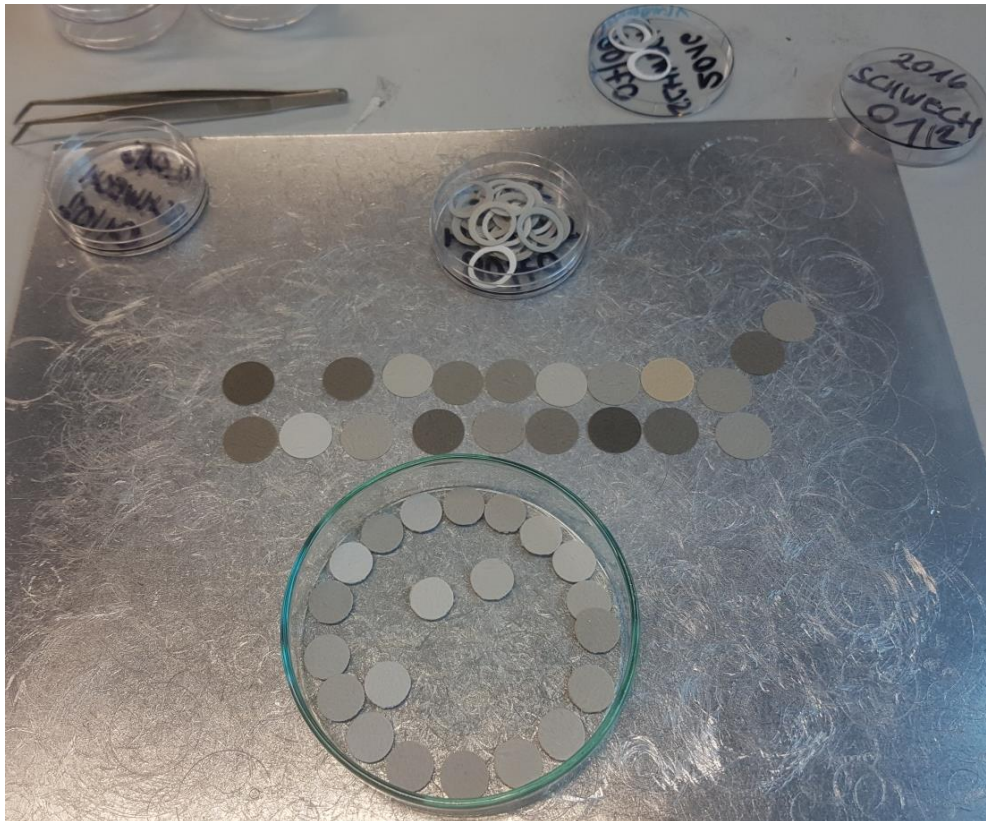


Abbildung 12: Stanzanlagen der Filterproben im Vergleich 12 mm und 16 mm

Tabelle 11. Angaben zu den verwendeten Filterflächen und Probenvolumina der Mischproben

| Mischprobe 2016 | | Jan/ Feb | Mär/ Apr | Mai/ Jun | Jul/ Aug | Sep/ Okt | Nov/ Dez | BW |
|---|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------|
| Stanzen- anzahl | Kematen | 20 | 20 | 20 | 21 | 20 | 21 | 17 |
| | Schwechat | | | | | | | |
| | St. Pölten | | | | | | | |
| | Stockerau | | | | | | | |
| Stanzen \varnothing (mm) | Kematen | 12 | 16 | | | | 16 | 8 |
| | Schwechat | 16 | | | | | | |
| | St. Pölten | 12 | | | | | | |
| | Stockerau | 12 | | | | | | |
| Filterfläche ausgestanzt (cm ²) | Kematen | 22,6 | 40,2 | | 42,2 | 40,2 | 40,2 | 34,2 |
| | Schwechat | 40,2 | | | | | | |
| | St. Pölten | 22,6 | | | | | | |
| | Stockerau | 22,6 | | | | | | |
| Gesamtfilter- fläche (cm ²) | Kematen | 153,9 | | | | | | |
| | Schwechat | | | | | | | |
| | St. Pölten | | | | | | | |
| | Stockerau | | | | | | | |
| Durchschnitt- liches Luftvolumen (m ³) | Kematen | 716,2 | 721,3 | 729,0 | 729,9 | 724,3 | 712,6 | 721,5 |
| | Schwechat | 713,6 | 719,5 | 728,8 | 729,2 | 721,1 | 707,3 | |
| | St. Pölten | 717,5 | 722,7 | 731,0 | 731,8 | 725,3 | 714,0 | |
| | Stockerau | 713,4 | 719,1 | 728,6 | 728,4 | 721,7 | 709,3 | |

Bis zur Extraktion wurden die gelieferten Proben in den PP Petrischalen tiefgekühlt und dunkel gelagert.

Alle Proben wurden anschließend nach normgerechter Probenvorbereitung, wie bereits im vorherigen Punkt 3.1 *Probenvorbereitung* und 3.2 *Analyse* beschrieben, mit GC-MS auf BaP analysiert.

Zu jeder Probenmessserie wurde ein zertifiziertes Referenzmaterial (ERM CZ-100) vorbereitet und vermessen.

4.1.1 Ergebnisse

Der ermittelte BaP Gehalt des Extraktes wurde auf die GesamtfILTERfläche hochgerechnet und anschließend durch das gemittelte Luftvolumen dividiert, um die mittlere BaP Konzentration in der Außenluft zu erhalten (gemäß Umrechnungsparameter in Tabelle 11).

Die Ergebnisse der Zweimonatsmischproben für BaP sind in Tabelle 12 angegeben.

Daraus wurde alsdann für jeden einzelnen Standort der entsprechende Jahresmittelwert gebildet und ebenso in Tabelle 12 eingetragen. Alle Ergebnisse beruhen auf Zweifachmessung und sind mit dem Blindwert korrigiert.

Die Wiederfindungsrate betrug im Mittel 96 % und lag mit einer Ausnahme (49%) im Bereich zwischen 85 % und 127 %. Die Nachweisgrenze (NWG) wurde gemäß der Norm DIN EN 15549 berechnet und betrug $0,02 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (Konfidenzintervall 95 %). Die Bestimmungsgrenze (BG) betrug $0,04 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (Konfidenzintervall 99,5 %).

Bei Werten kleiner als die NWG wurde der Wert für die halbe NWG bzw. bei kleiner als die BG jener für die halbe BG zur Jahresmittelwertbildung eingesetzt.

Die Berechnung der NWG bzw. BG erfolgte über mehrfache Messung des geringsten Standards (Std. 0,25) und nicht über die Feldblindwerte, da keine Feldblindwerte zur Verfügung standen.

Tabelle 12: Konzentrationswerte für BaP an den einzelnen Stationen

| Mischproben 2016 | BaP ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) | | | |
|------------------------------|---------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | Kematen | Schwechat | St. Pölten | Stockerau |
| Jan/Feb | 0,78 | 0,46 | 0,87 | 0,80 |
| Mär/Apr | 0,10 | 0,25 | 0,26 | 0,31 |
| Mai/Jun | < NWG | < NWG | < NWG | < NWG |
| Jul/Aug | < BG | < BG | < BG | < BG |
| Sep/Okt | 0,13 | 0,18 | 0,19 | 0,22 |
| Nov/Dez | 0,54 | 1,48 | 0,81 | 1,20 |
| Jahresmittelwert 2016 | 0,26 | 0,41 | 0,36 | 0,43 |

Die Überprüfung ergab somit, dass im Jahresmittel der Zielwert von $1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ für BaP an allen Stationen eingehalten wurde. Die Werte liegen im Bereich von 0,26 bis $0,43 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ deutlich unterhalb des Grenzwertes.

Während in den Wintermonaten eher höhere Konzentrationen für BaP wahrscheinlich aufgrund von Wohnraumbeheizung festgestellt werden konnten, wurden während der Sommermonate hingegen geringe bis sehr geringe Konzentrationen, die mitunter unterhalb der BG oder NWG liegen, gemessen.

Diese Ergebnisse scheinen plausibel, da es im Sommer keine Emissionsquellen durch Wohnraumbeheizung gibt und eine bessere Durchmischung der Luft stattfindet. Außerdem kann es aufgrund höherer Außenlufttemperaturen und vermehrtem Sonnenangebot zu photochemischen Abbauprozessen kommen. [2]

In Abbildung 13 ist der Zeittrend der BaP Konzentrationswerte der Zweimonatsmischproben an den Stationen dargestellt.

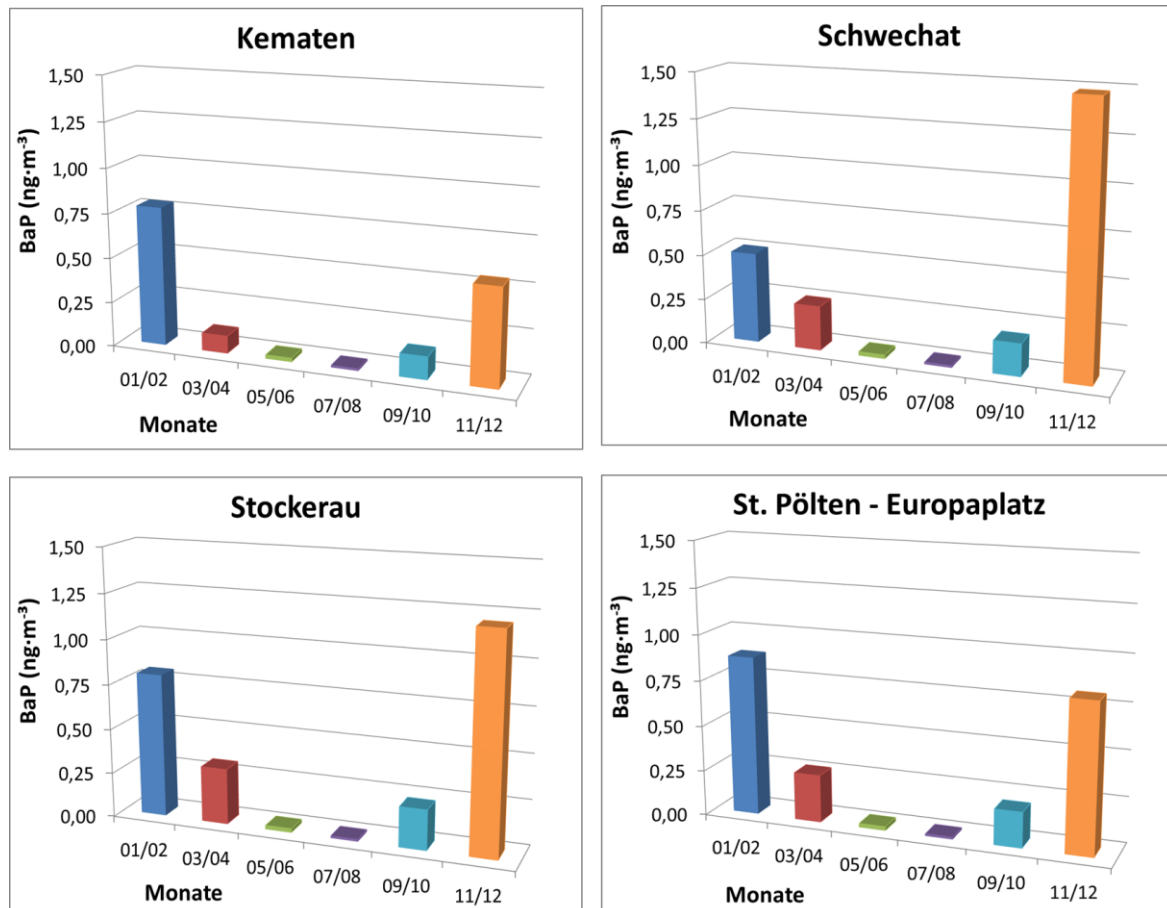


Abbildung 13: Jahreszeitlicher Verlauf der Konzentrationswerte von BaP an den Messstellen in NÖ

Einfach zu erkennen sind die typisch niedrigen Konzentrationen während der Sommermonate, im Gegensatz zu den stärker belasteten Wintermonaten.

Die für 2016 ermittelten BaP Jahresmittelwerte wurden zusätzlich mit jenen aus den vergangenen Jahren verglichen. Die Jahresmittelwerte der vergangenen Jahre von 2012 bis 2016 sind in Tabelle 13 aufgelistet.

Der Verlauf der Jahresmittelwerte an den einzelnen Stationen in den letzten Jahren wurde in Abbildung 14 auch visualisiert. Dies verschafft einen schnellen Überblick über die Entwicklung bzw. Schwankungen der Messwerte von Jahr zu Jahr. Daraus kann sogar eine geringe Reduktion der Jahresmittelwerte von 2016 im Vergleich zu den Vorjahren festgestellt werden.

Die Daten von 2012 bis 2015 wurden den veröffentlichten numbis Publikationen der Jahresberichte zur Luftgütemessung in NÖ entnommen, weil nur jene aus 2016 selbst analysiert wurden.

Tabelle 13: Jahresmittelwerte der BaP Konzentration in NÖ von 2012 bis 2016, * [10]

| Jahr | BaP (ng·m ⁻³) | | | |
|-------|---------------------------|-----------|------------|-----------|
| | Kematen | Schwechat | St. Pölten | Stockerau |
| 2012* | 0,24 | 0,50 | 0,46 | 0,54 |
| 2013* | 0,38 | 0,60 | 0,42 | 0,54 |
| 2014* | 0,49 | 0,47 | 0,40 | 0,84 |
| 2015* | 0,33 | 0,49 | 0,41 | 0,48 |
| 2016 | 0,26 | 0,41 | 0,36 | 0,43 |

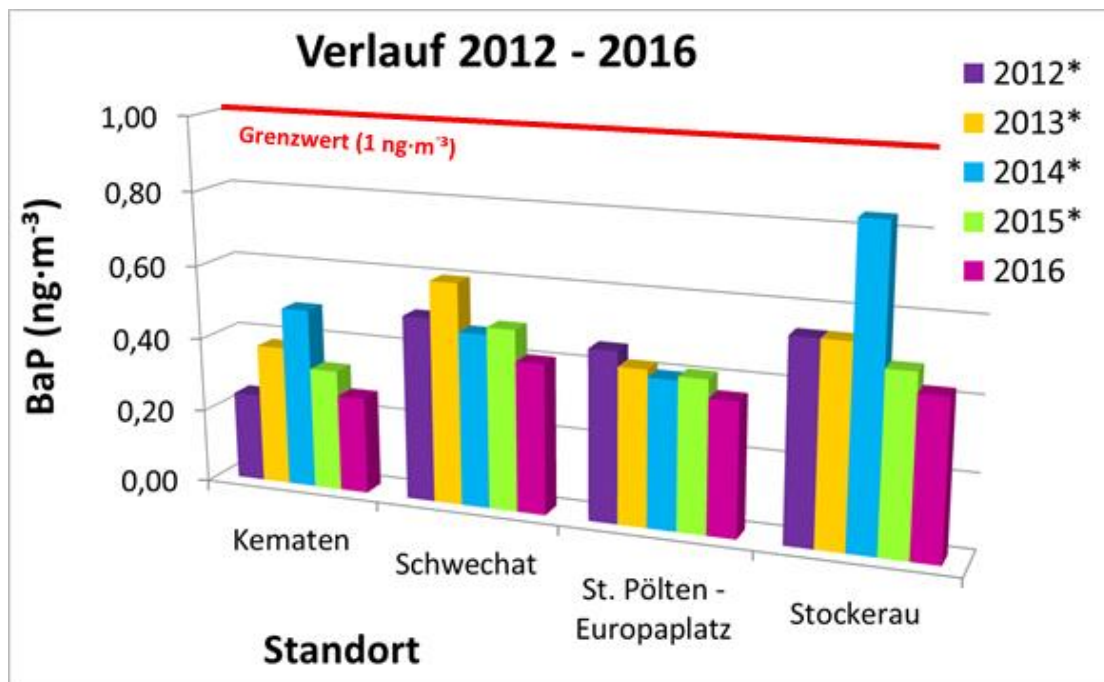


Abbildung 14: Zeitlicher Trend der Belastung mit BaP an NÖ Messtationen, * [10]

Die verwendeten Kalibrationen zur Berechnung der Wiederfindung (d_{12} -Per) sowie der BaP Konzentrationen ist in Abbildung 27 unter 6. Anhang zu sehen.

4.2 Untersuchung des Einflusses verschiedener Lösemittel auf die Extraktionseffizienz von Benzo(a)pyren

Die entsprechende Norm DIN EN 1554 [3] ist nicht restriktiv, hinsichtlich des Analysenverfahrens (GC-MS oder HPLC) sowie der Probenvorbereitung (z.B. Ultraschallextraktion), sondern lässt große Wahlmöglichkeiten zur Bestimmung der BaP Konzentration in der Luft zu.

Das gab den Anstoß ein Bund-Bundesländer Projekt zu starten zwischen dem Umweltbundesamt als Auftragnehmer und der TU Wien sowie der Abteilung für Umweltschutz der oberösterreichischen Landesregierung als Sub-Auftragnehmer bzw. Projektpartner, die Analysen durchführen.

Dabei wurden mögliche Unterschiede, die sich aus der Probenvorbereitung durch Verwendung verschiedener Lösemittel für die Extraktion von BaP von beladenen Staubfiltern ergeben, untersucht. Im Zuge dessen wurden auch Glas- und Quarzfaserfilter verglichen, die beide als gängige Filtertypen im österreichischen Immissionsmessnetz zur Probenahme von Feinstaub verwendet werden.

Ebenfalls wurde der Einfluss der unterschiedlichen Lösemittel auf die Extraktionseffizienz von BaP über ein festes Referenzmaterial (SRM 1649a Urban Dust und ERM CZ-100) überprüft.

Für die Extraktion der Filterproben sowie des Referenzmaterials an der TU Wien kamen folgende Lösemittel bzw. Lösemittelkombinationen zum Einsatz, die in Tabelle 14 aufgelistet sind. Jedes Labor analysierte mit dem eigenen bestehenden Analysenverfahren. Auch die Probenvorbereitung wurde beibehalten, allerdings mit den verschiedenen organischen Solvents. Im Labor des Umweltbundesamts wird HPLC mit vorheriger Ultraschallextraktion (US) genutzt, bei der OÖ Landesregierung GC-MS mit beschleunigter Lösemittellextraktion (ASE) und an der TU Wien GC-MS mit Ultraschallextraktion (US).

Tabelle 14: an der TU Wien eingesetzte Solvenzien

| (I) Monatsmischproben | (II) Tagesproben | (III) SRM 1649a | (IV) ERM CZ-100 |
|-------------------------|------------------|-------------------------|-----------------|
| Aceton : n-Hexan (1: 1) | | Aceton : n-Hexan (1: 1) | |
| DCM : c-Hexan (1:1) | | DCM : c-Hexan (1:1) | |
| c-Hexan | | c-Hexan | |
| Toluol | | Toluol | |
| - | | n-Hexan | |

In Tabelle 15 sind die Polaritäten und Siedepunkte zu den jeweils verwendeten LM angeführt. [22] Dabei ist zu erkennen, dass c-Hexan die geringste Polarität und DCM bzw. Aceton die höchste Polarität besitzt. Da es sich bei PAKs generell um apolare Substanzen handelt, liegt daher die Folgerung nahe, dass sich apolare Lösemittel für die Extraktion am besten eignen. Allerdings ist auch die Probenmatrix zu berücksichtigen. Die Literatur besagt, dass die Extraktion von PAKs aus Bodenproben mit Aceton bei oberflächlich gering belasteten Proben eingesetzt wird. Auch die Kombination von Hexan-Aceton (apolar/polar) erzielt dort hohe Extraktionsraten. [22]

In der Norm wird explizit empfohlen bei Ultraschallextraktion entweder DCM oder Toluol einzusetzen, die sich hinsichtlich der Polarität mit einerseits 0,099 für Toluol und 0,309 für DCM recht deutlich unterscheiden. [3]

Die niedrigste Siedetemperatur besitzt DCM, die höchste Toluol, was in Bezug auf den Zeitaufwand der Probenverdampfung von Interesse sein kann.

Tabelle 15: Polarität und Siedepunkt der verwendeten LM, [23]

| Lösungsmittel | Polarität (E_T^N) | Siedepunkt (°C) |
|---------------|-----------------------|-----------------|
| c-Hexan | 0,006 | 80,8 |
| n-Hexan | 0,009 | 68,7 |
| Toluol | 0,099 | 110,6 |
| DCM | 0,309 | 39,6 |
| Aceton | 0,355 | 56,1 |

Die Probenvorbereitung an der TU Wien erfolgte nach dem bereits beschriebenen Schema (in 3. Methodenbeschreibung) mit den obengenannten Lösemitteln. Die anschließende Analyse wurde (wie in 3.2 Analyse beschrieben) mittels GC-MS durchgeführt. Ebenso erfolgte die Quantifizierung über interne und externe Kalibration.

Eine Überblickstabelle zum Versuchsaufbau des Lösemittel-Versuchs ist in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16: Versuchsaufbau Lösemittel-Versuch

| Labor | Umweltbundesamt | TU Wien | Oberösterreich |
|---|----------------------------|------------------------------------|---|
| Lösungsmittel (LM) | a) Aceton:n-Hexan | a) Aceton:n-Hexan | |
| | b) Toluol | b) Toluol | |
| | | c) DCM:c-Hexan | |
| | | d) c-Hexan | d) c-Hexan |
| | | e) n-Hexan | |
| Extraktionsverfahren | Ultraschallextraktion (US) | Ultraschallextraktion (US) | Beschleunigte Lösemittlextraktion (ASE) |
| Analyseverfahren | HPLC-FID | GC-MS | GC-MS |
| Low Volume Filter (Glasfaserfilter, Monatsmischproben) | | | |
| MMP VI | LM a), b) jeweils n=1 | LM a), b), c), d) n=1 | |
| MMP VM | | | |
| MMP WO | | | |
| MMP Z | | | |
| BW Filter | | | |
| High-Volume Filter (Quarzfaserfilter, Tagesproben) | | | |
| GDB | LM a), b) jeweils n=2 | LM a), b), c), d) n=2 LM e) n=1 | LM d) jeweils n=2 |
| GO | | | |
| GS_2401 | | | |
| GS_1702 | | | |
| GS_2702 | | | |
| BW Filter | | | |
| SRM 1649a Urban Dust | LM a), b) jeweils n=2 | LM a), b), c), d) n=2 LM e) n=1 | LM d) jeweils n=2 |
| ERM CZ-100 | | | |

Um eine optimale Vergleichbarkeit der Extraktionen und Analysen sicherzustellen, wurden beide Arbeitsschritte in zeitlicher Abstimmung mit dem Umweltbundesamt ausgeführt.

Für die Untersuchungen kamen einerseits Glasfaserfilter zum Einsatz, die in Form von Monatsmischproben (MMP) beprobt wurden. Andererseits wurden auch Quarzfaserfilter, die in Form von Tagesproben (TP) beprobt wurden, analysiert.

Es handelte sich dabei um einen Blindwertfilter und 5 Monatsmischproben, die jeweils mit 4 verschiedenen Lösemitteln (Aceton:n-Hexan, Toluol, DCM:c-Hexan und c-Hexan ausgenommen n-Hexan), sowie um einen Blindwertfilter und 5 Tagesproben, die jeweils mit allen 5 verschiedenen Lösemitteln extrahiert wurden.

Zusätzliche Daten zu den Filterproben befinden sich unter 6. Anhang in Tabelle 28 und Tabelle 29.

Von den TP wurden zwei niedrig, eine mittel und zwei stark beladene Filtertagesproben an drei verschiedenen Messstationen aus dem Probenpool zwischen Jänner und März 2017 ausgewählt.

Für alle Lösemittel wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt, außer für c-Hexan bei den Monatsmischproben und n-Hexan bei den Tagesproben. Von den Monatsmischproben wurde dazu jeweils die Hälfte der Stanzenanzahl einer Probe zufällig ausgewählt. Für das Endergebnis wurden die Werte der Doppelbestimmung anschließend gemittelt. Es ist nochmals darauf hinzuweisen, dass die beiden Einzelbestimmungen nicht auf identem Probenmaterial beruhen und erst der Mittelwert den Monatsmittelwert ergibt. In Abbildung 15 sind die Monatsmischproben zu sehen. Insgesamt wurden demnach 42 Monatsmischproben inkl. BW und 54 Tagesproben inkl. BW analysiert.



Abbildung 15: Monatsmischproben (MMP)

Dabei sind immer 30 oder 31 Stanzen mit 8 mm in einer Monatsmischprobe enthalten. Der Gesamtdurchmesser war 47 mm, die belegte Fläche etwa 38,5 mm.

Abbildung 16 zeigen die ausgewählten Tagesfilter und den BW. Der Gesamtdurchmesser dieser Filter betrug 150 mm.

Diese Filter wurden jeweils mittels einer zuvor mit Milli-Q-Wasser gereinigten Schneidelehre und Cutter (Abbildung 16) in 16 Teile geschnitten, wovon jeweils die gegenüberliegenden Filtersegmente eine Probe für die Doppelbestimmung bildeten. Jeweils zwei Proben à zwei Filtersegmente wurden ans Umweltbundesamt sowie eine Probe an das Labor der OÖ Landesregierung geliefert und demnach verblieben 5 Proben für die eigenen Analysen. In Abbildung 17 sind die zugeschnittenen und aufgeteilten Filter zu sehen.

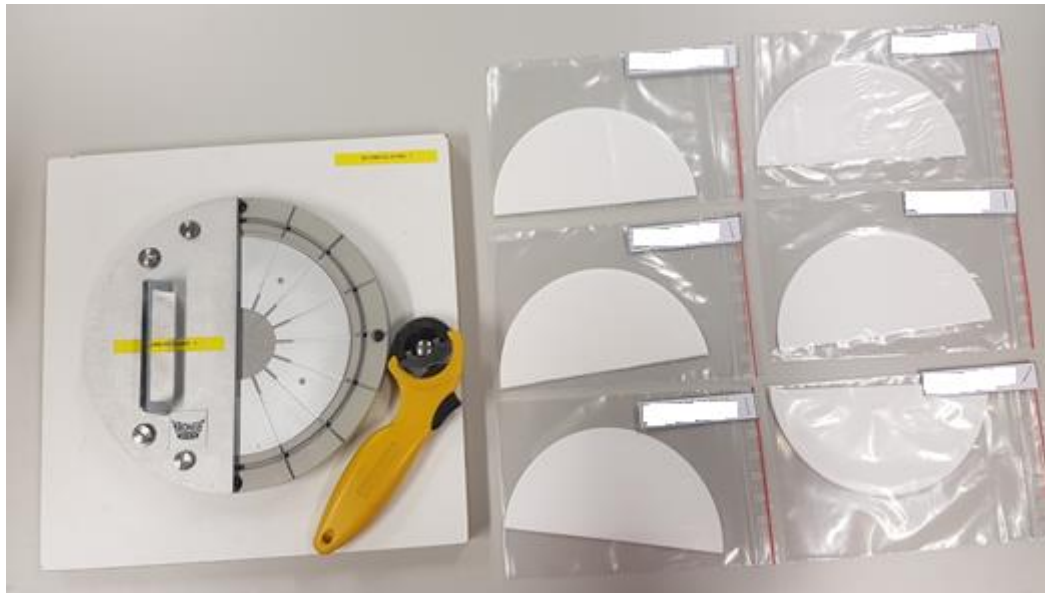


Abbildung 16: ausgewählte Tagesfilterproben

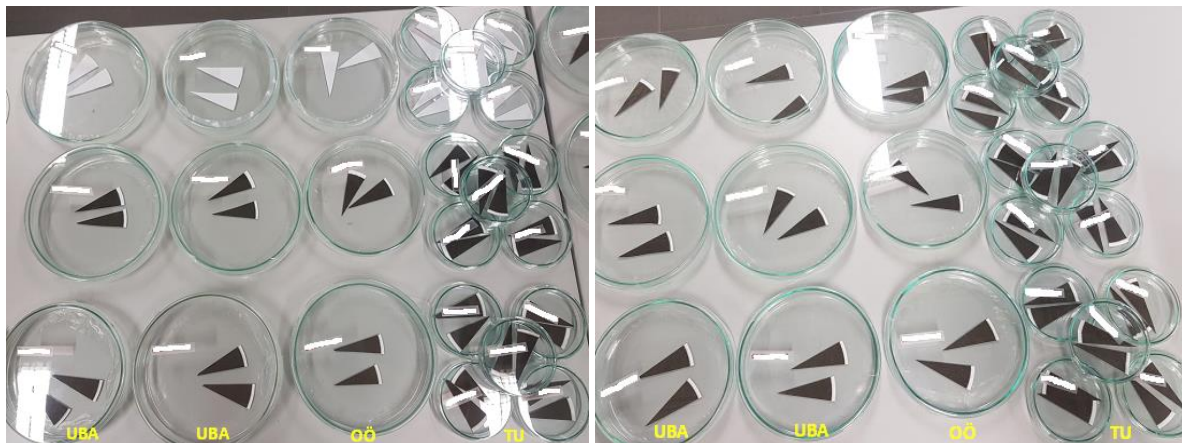


Abbildung 17: geschnittene Tagesfilter

Das aktuelle Referenzmaterial ERM CZ-100 wurde von jedem Labor selbst bestellt.

Das abgelaufene, aber noch original verschlossene Referenzmaterial SRM 1649a Urban Dust (NIST) aus dem Restbestand der TU Wien wurde geöffnet und dessen Inhalt nach der Homogenisierung zur Verteilung an alle Projektpartner für die Analysen gedrittelt.

Die Referenzmaterialien wurden bereits unter *3.1 Referenzmaterial* in Abbildung 10 dargestellt.

Zusätzlich wurden die Tagesproben auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff (OC) und elementarem Kohlenstoff (EC) analysiert. Da besonders durch diese Komponenten ein Einfluss der Extraktionseffizienz zu vermuten wäre, fiel dieser Effekt bei den Tagesproben im Vergleich zu den Monatsmischproben deutlich mehr ins Gewicht und würde besser zu erkennen sein.

Diese Analysen erfolgten mit einem thermo-optischen Verfahren mit dem *OCEC Analyzer, Sunset Laboratory Inc.* durch Dr. Magda Kistler. Dazu wurde ein Filteraliquot, unter Einhaltung eines definierten Temperaturprogramms (EUSAAR), zunächst in einer inerten, später in einer oxidierenden Atmosphäre verbrannt. Der Kohlenstoffgehalt des Gaststroms wurde anschließend über einen Flammenionisationsdetektor (FID) quantifiziert.

4.2.1 Ergebnisse

Die Analyse für die Extraktion der Filterproben mit den verschiedenen Lösemitteln erzielte ein plausibles Resultat. Die Ergebnisse sind als Zahlenwerte den folgenden Tabellen (Tabelle 17 für die MMP, Tabelle 18 für die TP, Tabelle 19 für das Referenzmaterial und Tabelle 20 für das Referenzmaterial 2. Durchgang) zu entnehmen.

Tabelle 17: Ergebnisse für die Monatsmischproben (MMP)

| MMP und Blindwertfilter | | | | |
|--------------------------------|--------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Lösemittel | Probe | BaP (ng·m⁻³) | BG (ng·m⁻³) | NWG (ng·m⁻³) |
| TU_Aceton:n-Hexan | BW_03 | n.d. | 0,08 | 0,04 |
| TU_c-Hexan | BW_06 | n.d. | 0,08 | 0,04 |
| TU_DCM:c-Hexan | BW_05 | n.d. | 0,08 | 0,04 |
| TU_Toluol | BW_04 | n.d. | 0,08 | 0,04 |
| TU_Aceton:n-Hexan | KA_03 | 2,74 | 0,08 | 0,04 |
| TU_c-Hexan | KA_06 | 1,99 | 0,08 | 0,04 |
| TU_DCM:c-Hexan | KA_05 | 2,41 | 0,08 | 0,04 |
| TU_Toluol | KA_04 | 2,48 | 0,08 | 0,04 |
| TU_Aceton:n-Hexan | VI_03 | 2,77 | 0,08 | 0,04 |
| TU_c-Hexan | VI_06 | 2,44 | 0,08 | 0,04 |
| TU_DCM:c-Hexan | VI_05 | 2,46 | 0,08 | 0,04 |
| TU_Toluol | VI_04 | 2,61 | 0,08 | 0,04 |
| TU_Aceton:n-Hexan | VM_03 | 1,01 | 0,08 | 0,04 |
| TU_c-Hexan | VM_06 | 0,48 | 0,08 | 0,04 |
| TU_DCM:c-Hexan | VM_05 | 0,91 | 0,08 | 0,04 |
| TU_Toluol | VM_04 | 0,93 | 0,08 | 0,04 |
| TU_Aceton:n-Hexan | WO_03 | 6,80 | 0,08 | 0,04 |
| TU_c-Hexan | WO_06 | 3,67 | 0,08 | 0,04 |
| TU_DCM:c-Hexan | WO_05 | 5,45 | 0,08 | 0,04 |
| TU_Toluol | WO_04 | 6,47 | 0,08 | 0,04 |
| TU_Aceton:n-Hexan | Z_03 | 16,17 | 0,08 | 0,04 |
| TU_c-Hexan | Z_06 | 11,78 | 0,08 | 0,04 |
| TU_DCM:c-Hexan | Z_05 | 15,35 | 0,08 | 0,04 |
| TU_Toluol | Z_04 | 16,23 | 0,08 | 0,04 |

Tabelle 18: Ergebnisse für die Tagesproben (TP)

| Tagesproben und Blindwertfilter | | | | |
|---------------------------------|--------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| Lösemittel | Probe | BaP (ng·m ⁻³) | BG (ng·m ⁻³) | NWG (ng·m ⁻³) |
| TU_Aceton:n-Hexan | BW_05_a | n.d. | 0,16 | 0,08 |
| TU_Aceton:n-Hexan | BW_05_b | n.d. | 0,16 | 0,08 |
| TU_c-Hexan | BW_07_a | n.d. | 0,16 | 0,08 |
| TU_c-Hexan | BW_07_b | n.d. | 0,16 | 0,08 |
| TU_DCM:c-Hexan | BW_08_a | n.d. | 0,16 | 0,08 |
| TU_DCM:c-Hexan | BW_08_b | n.d. | 0,16 | 0,08 |
| TU_n-Hexan | BW_01_a | n.d. | 0,16 | 0,08 |
| TU_Toluol | BW_06_a | n.d. | 0,16 | 0,08 |
| TU_Toluol | BW_06_b | n.d. | 0,16 | 0,08 |
| TU_Aceton:n-Hexan | GDB_05_a | 3,00 | 0,16 | 0,08 |
| TU_Aceton:n-Hexan | GDB_05_b | 3,31 | 0,16 | 0,08 |
| TU_c-Hexan | GDB_07_a | 0,88 | 0,16 | 0,08 |
| TU_c-Hexan | GDB_07_b | 1,33 | 0,16 | 0,08 |
| TU_DCM:c-Hexan | GDB_08_a | 2,95 | 0,16 | 0,08 |
| TU_DCM:c-Hexan | GDB_08_b | 2,00 | 0,16 | 0,08 |
| TU_n-Hexan | GDB_01_a | 0,97 | 0,16 | 0,08 |
| TU_Toluol | GDB_06_a | 2,14 | 0,16 | 0,08 |
| TU_Toluol | GDB_06_b | 2,22 | 0,16 | 0,08 |
| TU_Aceton:n-Hexan | GO_05_a | 7,13 | 0,16 | 0,08 |
| TU_Aceton:n-Hexan | GO_05_b | 6,79 | 0,16 | 0,08 |
| TU_c-Hexan | GO_07_a | 2,49 | 0,16 | 0,08 |
| TU_c-Hexan | GO_07_b | 2,43 | 0,16 | 0,08 |
| TU_DCM:c-Hexan | GO_08_a | 5,70 | 0,16 | 0,08 |
| TU_DCM:c-Hexan | GO_08_b | 5,03 | 0,16 | 0,08 |
| TU_n-Hexan | GO_01_a | 4,02 | 0,16 | 0,08 |
| TU_Toluol | GO_06_a | 5,41 | 0,16 | 0,08 |
| TU_Toluol | GO_06_b | 6,00 | 0,16 | 0,08 |
| TU_Aceton:n-Hexan | GS_2401_05_a | 2,53 | 0,16 | 0,08 |
| TU_Aceton:n-Hexan | GS_2401_05_b | 2,64 | 0,16 | 0,08 |
| TU_c-Hexan | GS_2401_07_a | 0,78 | 0,16 | 0,08 |
| TU_c-Hexan | GS_2401_07_b | 0,80 | 0,16 | 0,08 |
| TU_DCM:c-Hexan | GS_2401_08_a | 2,00 | 0,16 | 0,08 |
| TU_DCM:c-Hexan | GS_2401_08_b | 2,05 | 0,16 | 0,08 |
| TU_n-Hexan | GS_2401_01_a | 1,41 | 0,16 | 0,08 |
| TU_Toluol | GS_2401_06_a | 1,67 | 0,16 | 0,08 |
| TU_Toluol | GS_2401_06_b | 1,52 | 0,16 | 0,08 |
| TU_Aceton:n-Hexan | GS_1702_05_a | 5,27 | 0,16 | 0,08 |
| TU_Aceton:n-Hexan | GS_1702_05_b | 5,40 | 0,16 | 0,08 |
| TU_c-Hexan | GS_1702_07_a | 3,29 | 0,16 | 0,08 |
| TU_c-Hexan | GS_1702_07_b | 3,23 | 0,16 | 0,08 |
| TU_DCM:c-Hexan | GS_1702_08_a | 4,76 | 0,16 | 0,08 |
| TU_DCM:c-Hexan | GS_1702_08_b | 5,25 | 0,16 | 0,08 |
| TU_n-Hexan | GS_1702_01_a | 4,12 | 0,16 | 0,08 |

| | | | | |
|-------------------|--------------|------|------|------|
| TU_Toluol | GS_1702_06_a | 5,23 | 0,16 | 0,08 |
| TU_Toluol | GS_1702_06_b | 5,62 | 0,16 | 0,08 |
| TU_Aceton:n-Hexan | GS_2702_05_a | 2,23 | 0,16 | 0,08 |
| TU_Aceton:n-Hexan | GS_2702_05_b | 2,80 | 0,16 | 0,08 |
| TU_c-Hexan | GS_2702_07_a | 2,29 | 0,16 | 0,08 |
| TU_c-Hexan | GS_2702_07_b | 2,03 | 0,16 | 0,08 |
| TU_DCM:c-Hexan | GS_2702_08_a | 2,85 | 0,16 | 0,08 |
| TU_DCM:c-Hexan | GS_2702_08_b | 3,05 | 0,16 | 0,08 |
| TU_n-Hexan | GS_2702_01_a | 2,18 | 0,16 | 0,08 |
| TU_Toluol | GS_2702_06_a | 3,18 | 0,16 | 0,08 |
| TU_Toluol | GS_2702_06_b | 3,51 | 0,16 | 0,08 |

Tabelle 19: Ergebnisse für die Referenzmaterialien

| Referenzmaterial | | | | |
|-------------------|--------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Lösemittel | Probe | BaP (ng·mg ⁻¹) | BG (ng·mg ⁻¹) | NWG (ng·mg ⁻¹) |
| TU_Aceton:n-Hexan | CZ100_I | 0,76 | 0,14 | 0,07 |
| TU_Aceton:n-Hexan | CZ100_II | 0,54 | 0,14 | 0,07 |
| TU_Toluol | CZ100_I | 0,78 | 0,14 | 0,07 |
| TU_Toluol | CZ100_II | 0,62 | 0,14 | 0,07 |
| TU_c-Hexan | CZ100_I | 0,27 | 0,14 | 0,07 |
| TU_c-Hexan | CZ100_II | 0,27 | 0,14 | 0,07 |
| TU_DCM:c-Hexan | CZ100_I | 0,60 | 0,14 | 0,07 |
| TU_DCM:c-Hexan | CZ100_II | 0,55 | 0,14 | 0,07 |
| TU_n-Hexan | CZ100_I | 0,40 | 0,14 | 0,07 |
| TU_Aceton:n-Hexan | SRM 1649a_I | 2,62 | 0,14 | 0,07 |
| TU_Aceton:n-Hexan | SRM 1649a_II | 2,70 | 0,14 | 0,07 |
| TU_c-Hexan | SRM 1649a_I | 1,78 | 0,14 | 0,07 |
| TU_c-Hexan | SRM 1649a_II | 0,91 | 0,14 | 0,07 |
| TU_DCM:c-Hexan | SRM 1649a_I | 2,64 | 0,14 | 0,07 |
| TU_DCM:c-Hexan | SRM 1649a_II | 2,62 | 0,14 | 0,07 |
| TU_Toluol | SRM 1649a_I | 2,62 | 0,14 | 0,07 |
| TU_Toluol | SRM 1649a_II | 2,74 | 0,14 | 0,07 |
| TU_n-Hexan | SRM 1649a_I | 0,92 | 0,14 | 0,07 |

Tabelle 20: Ergebnisse für die Referenzmaterialien beim 2. neuen Extraktionsdurchgang

| Referenzmaterial | | | | |
|-------------------|--------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Lösemittel | Probe | BaP (ng·mg ⁻¹) | BG (ng·mg ⁻¹) | NWG (ng·mg ⁻¹) |
| TU_Aceton:n-Hexan | CZ100_I | 0,60 | 0,14 | 0,07 |
| TU_Aceton:n-Hexan | CZ100_II | 0,61 | 0,14 | 0,07 |
| TU_Toluol | CZ100_I | 0,59 | 0,14 | 0,07 |
| TU_Toluol | CZ100_II | 0,61 | 0,14 | 0,07 |
| TU_c-Hexan | CZ100_I | 0,45 | 0,14 | 0,07 |
| TU_c-Hexan | CZ100_II | 0,46 | 0,14 | 0,07 |
| TU_DCM:c-Hexan | CZ100_I | 0,67 | 0,14 | 0,07 |
| TU_DCM:c-Hexan | CZ100_II | 0,63 | 0,14 | 0,07 |
| TU_n-Hexan | CZ100_I | 0,45 | 0,14 | 0,07 |
| TU_n-Hexan | CZ100_II | 0,46 | 0,14 | 0,07 |
| TU_Aceton:n-Hexan | SRM 1649a_I | 2,06 | 0,14 | 0,07 |
| TU_Aceton:n-Hexan | SRM 1649a_II | 1,72 | 0,14 | 0,07 |
| TU_c-Hexan | SRM 1649a_I | 0,99 | 0,14 | 0,07 |
| TU_c-Hexan | SRM 1649a_II | 0,68 | 0,14 | 0,07 |
| TU_DCM:c-Hexan | SRM 1649a_I | 1,60 | 0,14 | 0,07 |
| TU_DCM:c-Hexan | SRM 1649a_II | 1,67 | 0,14 | 0,07 |
| TU_Toluol | SRM 1649a_I | 1,95 | 0,14 | 0,07 |
| TU_Toluol | SRM 1649a_II | 1,78 | 0,14 | 0,07 |
| TU_n-Hexan | SRM 1649a_I | 1,44 | 0,14 | 0,07 |
| TU_n-Hexan | SRM 1649a_II | 1,02 | 0,14 | 0,07 |

Zur Veranschaulichung wurden die Ergebnisse in Abbildung 18 für die MMP, in Abbildung 20 für die TP und in Abbildung 21 für die Referenzmaterialien grafisch dargestellt. Die eingezeichneten Fehlerbalken zeigen die möglich auftretenden systematischen oder statistischen Abweichungen der Messwerte. Sie wurden als STDABW von 15 % durch Mehrfachmessung von Std 10 bestimmt. In Tabelle 21 sind die prozentuellen Abweichungen vom MW der jeweiligen LM pro Standort für die MMP angegeben. Die MW wurden jeweils nur aus den Ergebnissen für die LM Aceton:n-Hexan, Toluol und DCM:c-Hexan gebildet, da diese aufgrund der Fehlerbalken äquivalent erscheinen.

Bei Betrachtung der Diagramme fällt auf, dass trendmäßig innerhalb derselben Probe meist das LM-Gemisch Aceton:n-Hexan den höchsten Konzentrationswert liefert, knapp gefolgt von Toluol und dann DCM:c-Hexan. Mit c-Hexan werden deutlich zu geringe Konzentrationswerte erzielt, was darauf schließen lässt, dass es als alleiniges Extraktionsmittel eher ungeeignet ist. Die Doppelbestimmung eines Filters zeigt eine gute Reproduzierbarkeit der Extraktionen.

Bei Vergleich der Abbildung 18 mit Abbildung 19 ist ersichtlich, dass die zufällige Teilung der MMP für die Doppelbestimmung jeder Probe zu ähnlichen Ergebniswerten führte und dadurch die resultierenden Mittelwerte bei Gegenüberstellung der verschiedenen Lösemittel sehr nah beieinander liegen. Selbst für c-Hexan kann diese Tatsache bei der geringer belasteten MMP VI beobachtet werden.

Seitens der Norm DIN EN 15549 [3] ist es zulässig, den Monatsmittelwert mit mindestens jeder 3. Tagesprobe zu bilden.

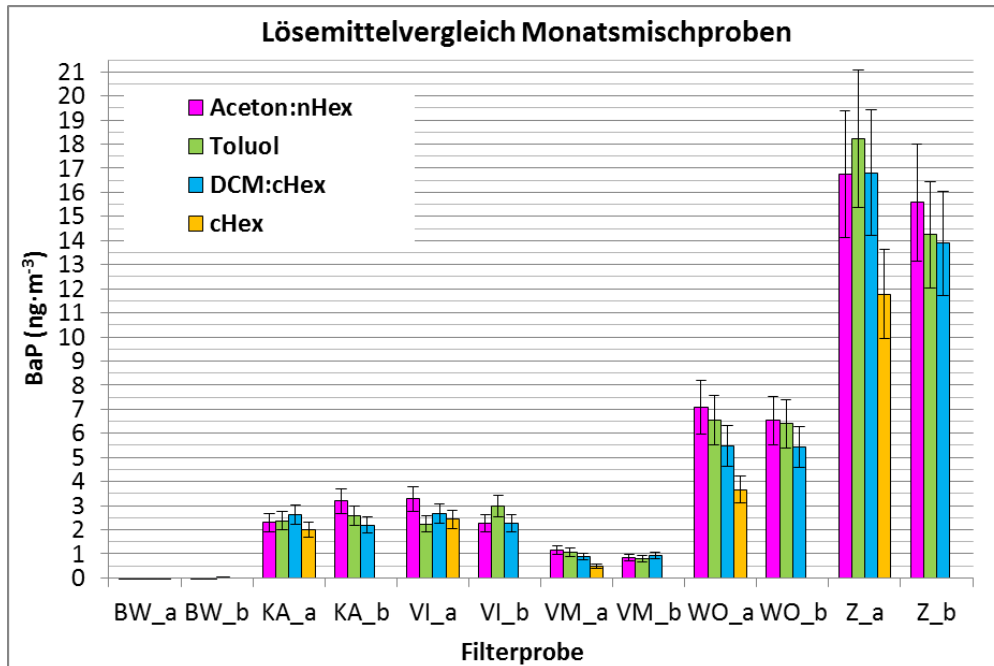


Abbildung 18: BaP Konzentrationen der MMP mit verschiedenen LM - Doppelbestimmung

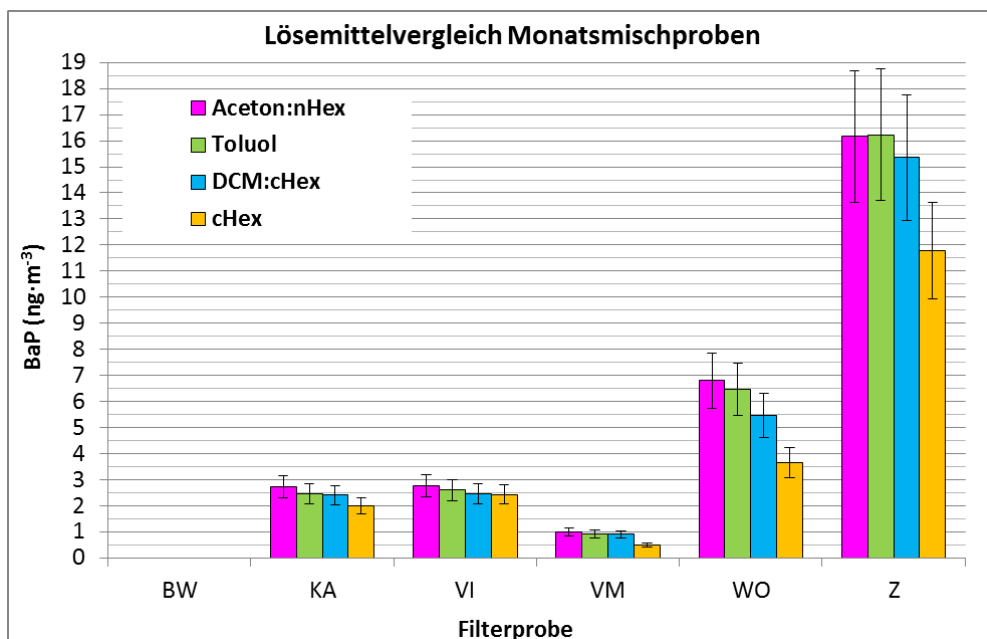


Abbildung 19: BaP Konzentrationen der MMP mit verschiedenen LM – MW

Aus den prozentuellen Abweichungen (siehe Tabelle 21) erkennt man, dass das LM Toluol mit -0,1 % bis +3,7 % im Vergleich zu DCM:c-Hexan mit -3,6 % bis -12,6 % und Aceton:n-Hexan mit +1,6 % bis +9,0 %, die geringsten Schwankungen aufweist. Außerdem ist ersichtlich, dass Aceton:n-Hexan tendenziell überschätzt, DCM:c-Hexan tendenziell unterschätzt. c-Hexan besitzt mit -6,5 % bis zu -49,1 % die größte Streuung.

Tabelle 21: prozentuelle Abweichungen der LM für die MMP

| | BaP_MW* (ng·m ⁻³) | Abweichungen der jew. LM zu BaP_MW* (%) | | | |
|----|----------------------------------|---|--------|-------------|---------|
| | | Aceton:n-Hexan | Toluol | DCM:c-Hexan | c-Hexan |
| KA | 2,54 | +7,8 % | -2,5 % | -5,3 % | -21,6 % |
| VI | 2,61 | +6,1 % | -0,1 % | -5,9 % | -6,5 % |
| VM | 0,95 | +6,2 % | -2,0 % | -4,3 % | -49,1 % |
| WO | 6,24 | +9,0 % | +3,7 % | -12,6 % | -41,3 % |
| Z | 15,92 | +1,6 % | +2,0 % | -3,6 % | -26,0 % |
| | MW | +6,1 % | +0,2 % | -6,3 % | -28,9 % |

(*Bildung des MW mit LM Aceton:n-Hexan, Toluol und DCM:c-Hexan ausgenommen c-Hexan)

Der bereits zuvor erläuterte Trend der Extraktionseffizienz kann bei Vergleich mit den Ergebnissen der TP als auch der Referenzmaterialien bestätigt werden.

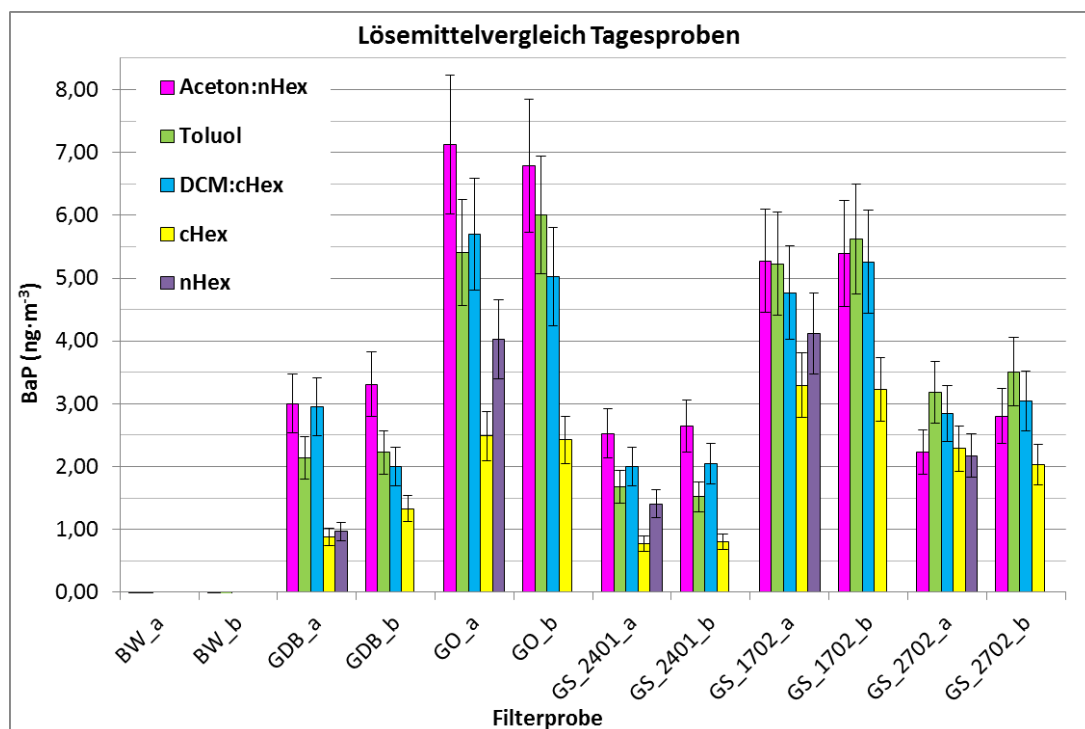


Abbildung 20: BaP Konzentrationen der TP mit verschiedenen LM

Für beide Referenzmaterialien, sowohl SRM 1649a Urban Dust als auch ERM CZ-100 liegen die LM Aceton:n-Hexan, Toluol und DCM:c-Hexan gut reproduzierbar knapp beieinander. Die Soll-Wertkonzentration für das Referenzmaterial ERM CZ-100 wird mit 0,72 mg·kg⁻¹ (entspricht 0,72 ng·mg⁻¹) angegeben und wird unter Berücksichtigung der Standardabweichung mit den LM Aceton:n-Hexan, Toluol und DCM:c-Hexan auch reproduzierbar erzielt.

Die Soll-Wertkonzentration für das Standardreferenzmaterial wurde mit $2,509 \pm 0,087 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (entspricht $2,509 \pm 0,087 \text{ ng}\cdot\text{mg}^{-1}$) aufgelistet, die mit den LM Aceton:n-Hexan, Toluol und DCM:c-Hexan unter Berücksichtigung der Standardabweichung ebenfalls getroffen wurde, trotz des überschrittenen Ablaufdatums des Referenzmaterials. Mit den LM c-Hexan und n-Hexan wurden bei beiden Referenzmaterialien deutlich zu geringe Konzentrationswerte erreicht.

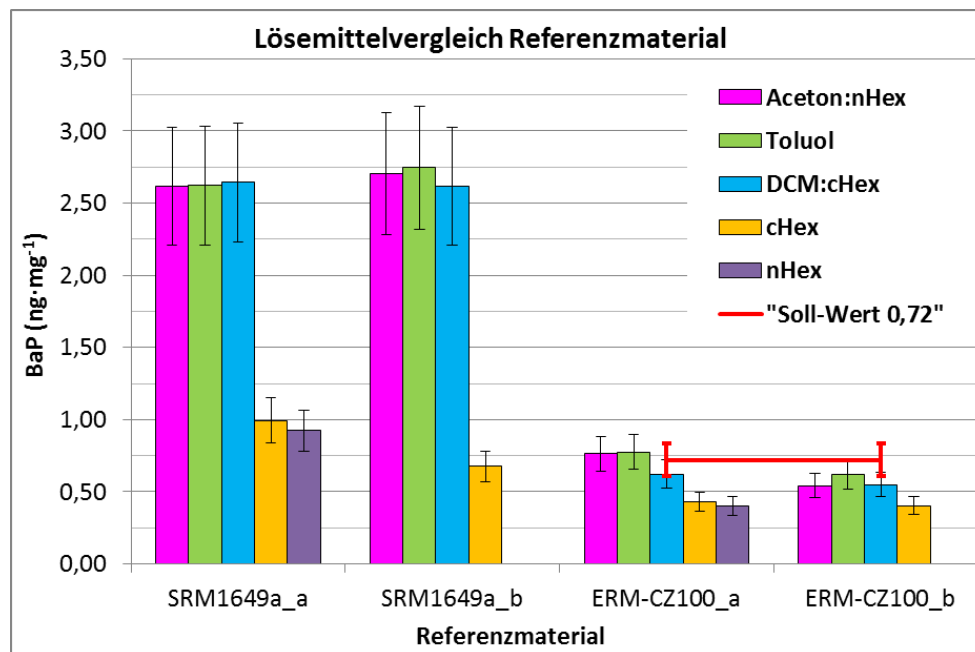


Abbildung 21: BaP Konzentrationen der Referenzmaterialien mit verschiedenen LM

In Tabelle 22 sind die prozentuellen Abweichungen vom MW der jeweiligen LM pro Standort für die TP angegeben. Hier sieht man wiederum, dass im Mittel das LM DCM:c-Hexan mit -4,5 %, gefolgt von Toluol mit -5,4 % und Aceton:n-Hexan mit +9,9 % die geringsten Schwankungen aufweist. c-Hexan und n-Hexan schwanken mit -48,4 % bzw. -34,0 % am größten, was nachfolgend auch beim Referenzmaterial zu sehen ist und für c-Hexan bereits bei den MMP erkannt wurde.

Tabelle 22: prozentuelle Abweichungen der LM für die TP

| | BaP_MW* (ng·m ⁻³) | Abweichungen der jew. LM zu BaP_MW* (%) | | | | |
|-----------|----------------------------------|---|---------------|---------------|----------------|----------------|
| | | Aceton:n-Hexan | Toluol | DCM:c-Hexan | c-Hexan | n-Hexan |
| GDB_a | 2,70 | +11,3 % | -20,7 % | +9,4 % | -67,2 % | -64,2 % |
| GDB_b | 2,51 | +31,8 % | -11,5 % | -20,3 % | -47,2 % | |
| GO_a | 6,08 | +17,2 % | -11,0 % | -6,3 % | -59,1 % | -33,8 % |
| GO_b | 5,94 | +14,3 % | +1,1 % | -15,4 % | -59,2 % | |
| GS_2401_a | 2,07 | +22,2 % | -19,0 % | -3,2 % | -62,3 % | -31,8 % |
| GS_2401_b | 2,07 | +27,7 % | -26,6 % | -1,1 % | -61,2 % | |
| GS_1702_a | 5,09 | +3,6 % | +2,7 % | -6,4 % | -35,3 % | -19,1 % |
| GS_1702_b | 5,42 | -0,5 % | +3,6 % | -3,1 % | -40,4 % | |
| GS_2702_a | 2,76 | -18,9 % | +15,5 % | +3,4 % | -16,9 % | -21,0 % |
| GS_2702_b | 3,12 | -10,1 % | +12,4 % | -2,2 % | -34,9 % | |
| | MW | +9,9 % | -5,4 % | -4,5 % | -48,4 % | -34,0 % |

(*Bildung des MW mit LM Aceton:n-Hexan, Toluol und DCM:c-Hexan ausgenommen c-Hexan und n-Hexan)

Tabelle 23 zeigt die prozentuellen Abweichungen vom MW der jeweiligen LM für das Referenzmaterial. Daraus ist ersichtlich, dass im Mittel das LM Aceton:n-Hexan mit +0,3 % die geringsten Schwankungen zeigt. Knapp dahinter liegen Toluol mit +4,4 % und DCM:c-Hexan mit -4,7 %. c-Hexan und n-Hexan reihen sich mit einer enormen Unterschätzung von -53,5 % und -54,6 % deutlich hinter die anderen LM.

Tabelle 23: prozentuelle Abweichungen der LM für das Referenzmaterial

| | BaP_MW* (ng·m ⁻³) | Abweichungen der jew. LM zu BaP_MW* (%) | | | | |
|-------------|----------------------------------|---|---------------|---------------|----------------|----------------|
| | | Aceton:n-Hexan | Toluol | DCM:c-Hexan | c-Hexan | n-Hexan |
| SRM1649a_a | 2,63 | -0,4 % | -0,2 % | +0,7 % | -32,2 % | -64,8 % |
| SRM1649a_b | 2,69 | +0,5 % | +2,1 % | -2,6 % | -66,1 % | |
| ERM-CZ100_a | 0,72 | +5,9 % | +7,6 % | -13,5 % | -62,9 % | -44,3 % |
| ERM-CZ100_b | 0,57 | -5,0 % | +8,3 % | -3,4 % | -52,6 % | |
| | MW | +0,3 % | +4,4 % | -4,7 % | -53,5 % | -54,6 % |

(*Bildung des MW mit LM Aceton:n-Hexan, Toluol und DCM:c-Hexan ausgenommen c-Hexan und n-Hexan)

Bei Gegenüberstellung der Ergebnisse für die Monatsmischproben und die Tagesproben kann bei Zweitgenannten ein höherer Schwankungsbereich innerhalb einer Probe festgestellt werden. Als Ursache dafür werden auftretende Matrixeinflüsse der Filter vermutet, die bei den Tagesproben stärker ins Gewicht fallen als bei den Monatsmischproben, da diese tagesabhängig stärker schwanken als im Monatsmittel.

Auch die unterschiedliche Färbung der Extrakte der verschiedenen LM deutet auf eine unterschiedliche Extraktionseffizienz der LM hin, was in Abbildung 22 beispielhaft festgehalten wurde. Die Färbung steht nicht in direkter Verbindung mit der Extraktion von BaP, sondern anderer Komponenten. Dadurch wird eventuell die Löslichkeit von BaP zusätzlich beeinflusst. Besonders deutlich waren diese Färbungen bei der Extraktion des Referenzmaterials zu erkennen.

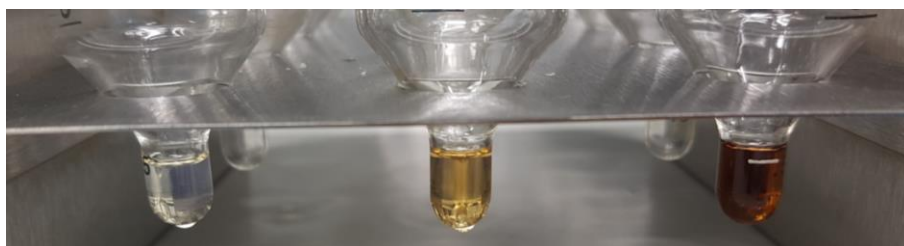


Abbildung 22: unterschiedliche Färbung der Referenzmaterial-Extrakte (c-Hexan – links, Aceton:n-Hexan – Mitte, DCM:c-Hexan – rechts)

Mitunter sind wahrscheinlich auch die unterschiedlichen Polaritäten der LM ein Grund dafür. Bei Gegenüberstellung zweier voneinander unabhängigen Extraktionsdurchgänge (siehe Abbildung 23) des Referenzmaterials ist die zuvor beschriebene Tendenz der LM ebenfalls erkennbar. Die einzige große Abweichung zwischen den separaten Extraktionsdurchgängen ist beim SRM 1649a in Form von geringer erzielten Konzentrationswerten beim 2. Durchgang zu sehen. Mit dem ERM CZ-100 wurden allerdings wieder reproduzierbar ähnliche Konzentrationswerte im Sollwertbereich erhalten.

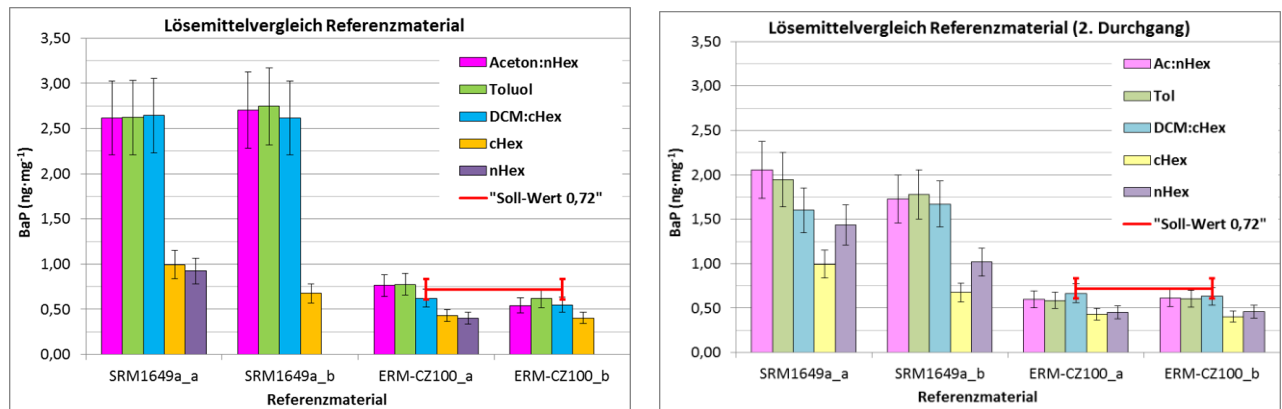


Abbildung 23: Gegenüberstellung zweier separater Extraktionsdurchgänge

Die Wiederfindungsrate betrug im Mittel 84 % und lag im Bereich zwischen 43 % und 185 %. Für die MMP ergab sich eine NWG von 0,049 ng·m⁻³ und BG von 0,098 ng·m⁻³. Bei den TP war die NWG 0,081 ng·m⁻³ und die BG 0,162 ng·m⁻³. Die NWG für das Referenzmaterial betrug 0,069 ng·mg⁻¹ und die BG 0,139 ng·mg⁻¹.

Die verwendeten Kalibrationen zur Berechnung der Wiederfindung (d₁₂-Per) sowie der BaP Konzentrationen sind in Abbildung 28 und Abbildung 29 unter 6. Anhang einzusehen.

In Tabelle 24 sind die Ergebnisse der OCEC-Analyse von den Tagesfilterproben eingetragen. Die grafische Darstellung ist in Abbildung 24 zu sehen. Die grafische Gegenüberstellung der OCEC-Analyse, BaP-Analyse sowie der Massenbelegung (PM) ist in Abbildung 25 abgebildet. Bei der OCEC-Analyse stimmen die steigenden OC-Gehalte mit ansteigenden PM-Gehalten überein, während die EC-Gehalte annähernd gleich bleiben. Bei Vergleich der BaP Konzentrationen mit den PM bzw. OC-Gehalten ist erkennbar, dass die BaP Konzentrationen in 3 von 5 Fällen, nämlich bei den Filtern GS_2702, GS_1702 und GO, mit zunehmendem PM bzw. OC-Gehalt ebenfalls ansteigen.

Das lässt darauf schließen, dass hohe BaP Konzentrationen mit einem hohen OC-Gehalt in Verbindung stehen können. Ist dies nicht der Fall, wäre die BaP Konzentration unabhängig von der umgebenden Matrix und das unterschiedliche Löseverhalten hinge von anderen zu bestimmenden Einflussfaktoren ab. Wie in Tabelle 22 ersichtlich, ist der Schwankungsbereich der Proben GS_2702 und GS_1702, die einen auf die Gesamtmasse bezogen hohen EC-Anteil besitzen, kleiner als jener der anderen Proben mit niedrigem EC-Anteil. Daher konnte die bisherige Vermutung, dass ein hoher EC-Anteil an der Gesamtmasse die Extraktionseffizienz, also die Unterschiede zwischen den einzelnen LM, stärker beeinflussen könnte, nicht bestätigt werden.

Tabelle 24: Messergebnisse über OCEC Analyzer, Sunset Laboratory Inc. (EUSAAR)

| Probe | OC (µg·m ⁻³) | OC/Gesamtmasse (%) | EC (µg·m ⁻³) | EC/Gesamtmasse (%) |
|---------|--------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------|
| GS_2702 | 11,1 | 42,9 | 2,4 | 9,4 |
| GS_1702 | 16,9 | 38,5 | 2,8 | 6,4 |
| GS_2401 | 25,4 | 27,0 | 1,9 | 2,0 |
| GDB | 28,9 | 27,2 | 2,2 | 2,0 |
| GO | 31,0 | 28,7 | 2,5 | 2,4 |

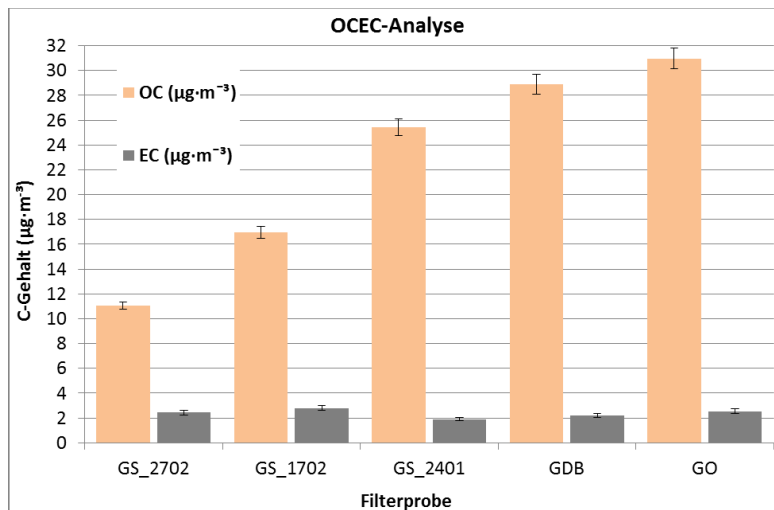


Abbildung 24: Darstellung der OCEC-Analyse von den Tagesfilterproben

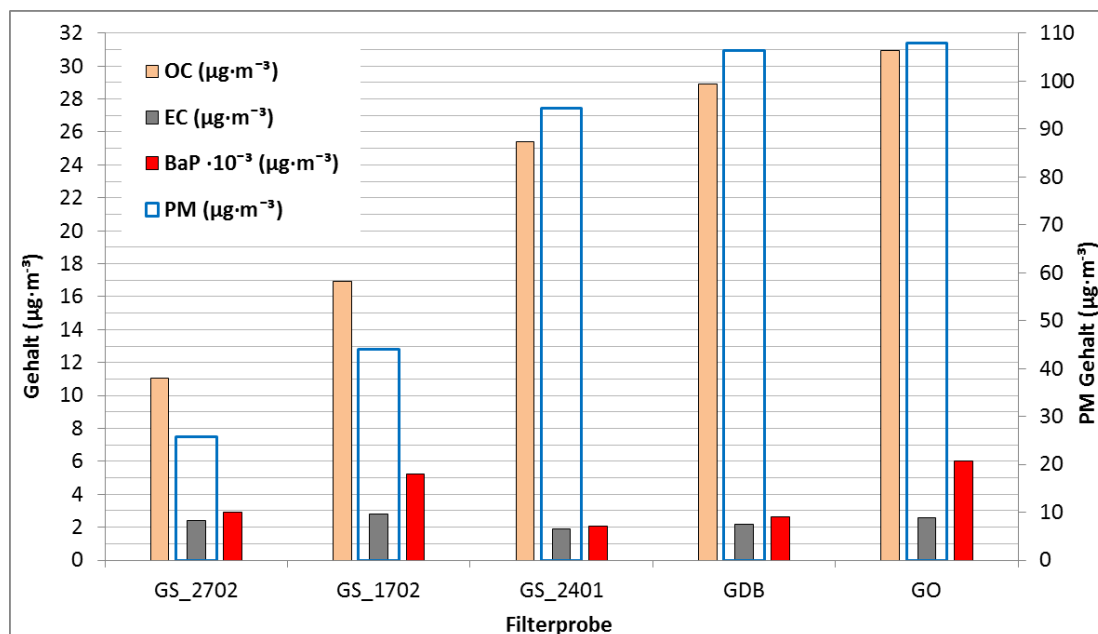


Abbildung 25: Gegenüberstellung der PM, OC, EC und BaP Gehalte

Ein anderer Einflussfaktor für die Extraktionseffizienz stellt deutlich die Polarität der LM dar. Entgegen der Annahme eines besseren Extraktionsverhaltens aufgrund der ähnlichen Polarität, wurde im Fall für die apolaren LM c-Hexan und n-Hexan eine meist zu geringe Extraktionseffizienz beobachtet. Das etwas stärker polare LM Toluol und die LM-Gemische mit stark polaren LM erzielten dagegen bessere Extraktionsausbeuten.

Die Kombination von apolaren und polaren LM, wie man bei Aceton:n-Hexan bzw. DCM:c-Hexan erkennen kann, scheint die Vorteile beider Komponenten zu vereinen und die Extraktionseffizienz im Gegensatz zur alleinigen Nutzung (siehe c-Hexan oder n-Hexan) deutlich zu steigern.

4.3 Untersuchung der Stabilität von partikulär gebundenen PAKs während mehrmonatiger Lagerung

Die Luftgütemessnetze haben die Aufgabe die Überwachung des BaP Grenzwertes zu gewährleisten und diese in jährlichen Berichten festzuhalten. Dafür hat eine systematische tägliche Erhebung von Staubfilterproben zu erfolgen, welche anschließend zu analysieren sind. Die Norm DIN EN 15549 [3] sieht eine Probenvorbereitung und Analyse innerhalb von 1 bis 2 Monaten ab Probenahme vor. Allerdings werden die beprobten Filter oft bis zu einem Jahr lang aufgehoben und alle Filter eines Kalenderjahres erst gemeinsam zur Analyse übermittelt. Das bedeutet, dass jeder Filter einer anderen Lagerdauer ausgesetzt ist und eventuell durch die lange Lagerung veränderte Konzentrationswerte gemessen werden.

Kenntnisse zu Abbauprozessen von PAKs, v.a. BaP, sind aus analytischer Sicht von großer Bedeutung hinsichtlich der Lagerung von Proben. Außerdem können so auftretende Fehlerquellen durch vermeintlich falsche Lagerung von Filtern, deren Extrakte oder Standard-Lösungen verringert oder sogar eliminiert werden, was wiederum die Zuverlässigkeit von Ergebnissen erhöht. [5]

In Ergänzung zu den vorherigen analytischen Fragestellungen wurden zusätzlich im Rahmen dieser Arbeit bereits Vorversuche getätigt, um die Stabilität der partikulär gebundenen PAKs während der Lagerung von Filterproben zu überprüfen. Neben der Gefrierlagerung wurde die Lagerung unter Raumtemperatur (RT) sowie RT und Licht betrachtet.

Für die Untersuchung wurden 12 Glasfaserfilter vom Laboratorium für Umweltanalytik (LUA) frisch beprobt und zur Verfügung gestellt. Davon wurden 9 Glasfaserfilter ausgewählt, von denen jeweils 3 ungefähr gleich gering, mittel und höher belegt waren. Die Filter wurden direkt bei der Abholung am 29.11.2016 ausgewogen und die zugehörigen Massen sind in Tabelle 25 angegeben. Die erhaltenen Glasfaserfilter (beprobte Fläche 140 mm) wurden mit Hilfe einer zuvor mit Milli-Q-Wasser gereinigten Schneidfläche in 8 gleich große Teile geschnitten und in Plastiksäckchen entsprechend der angegebenen Lagerbedingung aufbewahrt. Da keine Angabe zu den zu den Filtern zugehörigen Luftvolumina gemacht wurde, wurde zur Berechnung der BaP Konzentrationen für jeden Filter ein durchschnittliches Luftvolumen von 700 m³ angenommen.

Tabelle 25: Daten zu den LUA Filtern für den Lagerungsversuch

| Filterbezeichnung | Filter ges. ø (mm) | Luftvolumen (m ³) | Einwaage (mg) | Auswaage (mg) | Masse (mg) | Lagerbedingung |
|-------------------|--------------------|-------------------------------|---------------|---------------|------------|-----------------------------|
| 1560 | 140 | 700 | 1308,275 | 1323,720 | 15,445 | Eingefroren |
| 1589 | 140 | 700 | 1301,265 | 1326,635 | 25,370 | |
| 1590 | 140 | 700 | 1313,495 | 1348,500 | 35,005 | |
| 1587 | 140 | 700 | 1302,885 | 1320,405 | 17,520 | Raumtemperatur (RT) |
| 1588 | 140 | 700 | 1314,320 | 1334,260 | 19,940 | |
| 1591 | 140 | 700 | 1306,945 | 1336,075 | 29,130 | |
| 1611 | 140 | 700 | 1311,615 | 1328,055 | 16,440 | Raumtemperatur (RT) + Licht |
| 1612 | 140 | 700 | 1302,630 | 1326,375 | 23,745 | |
| 1613 | 140 | 700 | 1314,535 | 1348,025 | 33,490 | |

Jeweils ein Achtel jedes Filters wurde ungefähr jeden Monat, startend mit Dezember 2016 für 4 aufeinanderfolgende Monate auf BaP analysiert.

4.3.1 Ergebnisse

Zur besseren Veranschaulichung wurde der zeitliche Verlauf in Abbildung 26 grafisch dargestellt. Die Konzentrationswerte sind in weiterer Folge in Tabelle 26 aufgelistet.

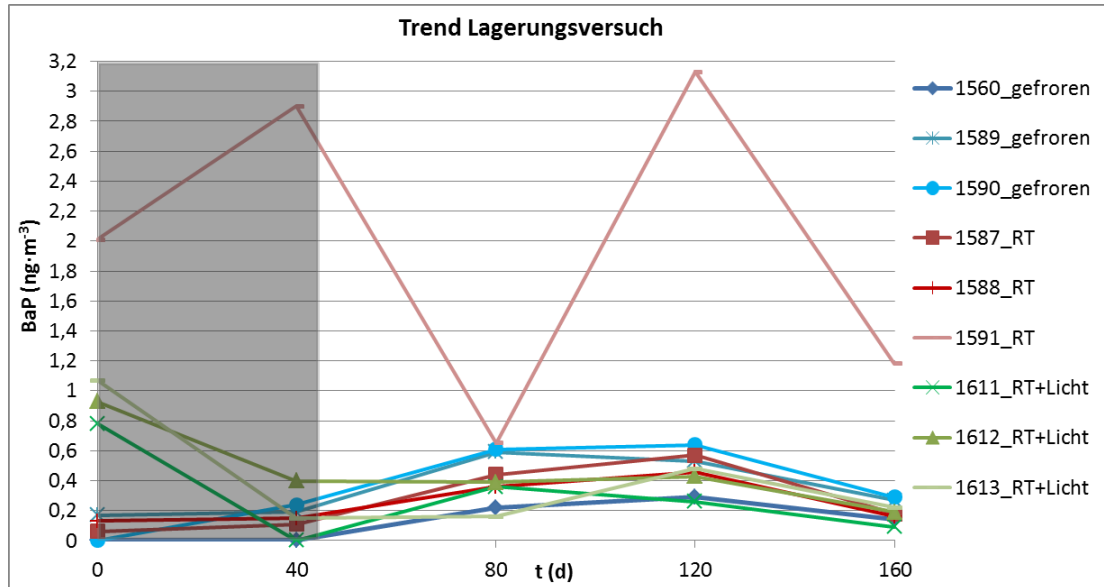


Abbildung 26: zeitlicher Verlauf des Lagerversuchs

Bei einigen Messungen wurden ab Start und nach 1 Monat negative Konzentrationswerte erhalten. Diese Tatsache ist aber zu spät erkannt worden um die Proben zeitgerecht erneut zu vermessen. Mögliche Erklärungen dafür können eine schlechte Kalibration oder ein verunreinigtes System sein. Deshalb werden diese Werte mit großer Unsicherheit betrachtet, der Bereich in grau dargestellt um darauf hinzuweisen, dass hier eventuell ein Fehler vorliegen könnte und nicht im Detail interpretiert. Betrachtet man die drei Filter 1611, 1612 und 1613, welche unter RT und Licht gelagert wurden, sieht man im Vergleich zu den anderen Filtern jedoch eine leichte Konzentrationsabnahme ab dem Startwert innerhalb des 1. Monats.

Abgesehen davon kann aber nach dem 1. Monat ein ähnlicher Trend von fast allen Filtern während der Lagerung unabhängig von der Lagerbedingung erkannt werden.

Zwischen 40 und 80 Tagen ist eine leichte Zunahme von fast allen Filtern ausgenommen 1591, 1612 und 1613 zu erkennen. Nach 120 bis 160 Tagen sieht man wiederum eine leichte Konzentrationsabnahme aller Filter.

Die markanten Abweichungen von Filter 1591 können weder einem möglichen Einflussfaktor noch einer anderen Begründung zugeordnet werden.

Tabelle 26: Messergebnisse zum Lagerversuch

| BaP | Lagerdauer (Tage) | | | | |
|---------------|-------------------|------|------|------|------|
| | 0 | 40 | 80 | 120 | 160 |
| Filter | | | | | |
| 1560 | n.d. | n.d. | 0,22 | 0,29 | 0,14 |
| 1589 | 0,17 | 0,19 | 0,59 | 0,53 | 0,27 |
| 1590 | n.d. | 0,24 | 0,61 | 0,64 | 0,29 |
| 1587 | 0,06 | 0,11 | 0,44 | 0,57 | 0,18 |
| 1588 | 0,13 | 0,15 | 0,36 | 0,46 | 0,16 |
| 1591 | 2,01 | 2,9 | 0,65 | 3,13 | 1,18 |
| 1611 | 0,78 | n.d. | 0,36 | 0,26 | 0,09 |
| 1612 | 0,93 | 0,4 | 0,39 | 0,43 | 0,19 |
| 1613 | 1,07 | 0,15 | 0,16 | 0,48 | 0,22 |

Die jeweiligen Wiederfindungsraten wurden ebenfalls tabellarisch in Tabelle 27 festgehalten und liegen für den gesamten Zeitraum zwischen 56 % und 99 %.

Tabelle 27: Wiederfindungsraten zum Lagerversuch

| Recovery | Lagerdauer (Tage) | | | | |
|---------------|-------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | 0 | 40 | 80 | 120 | 160 |
| Filter | | | | | |
| 1560 | 1,10 | 0,84 | 0,89 | 0,57 | 0,75 |
| 1589 | 1,06 | 0,83 | 0,98 | 0,56 | 0,84 |
| 1590 | 0,55 | 0,78 | 0,98 | 0,55 | 0,74 |
| 1587 | 1,02 | 0,42 | 0,87 | 0,55 | 0,83 |
| 1588 | 1,03 | 0,44 | 0,94 | 0,83 | 0,91 |
| 1591 | 0,86 | 0,44 | 0,92 | 0,55 | 0,73 |
| 1611 | 1,03 | 0,44 | 0,90 | 0,58 | 0,83 |
| 1612 | 1,03 | 0,44 | 0,94 | 0,50 | 0,78 |
| 1613 | 1,27 | 0,43 | 1,22 | 0,50 | 0,80 |
| MW | 0,99 | 0,56 | 0,96 | 0,58 | 0,80 |

Die zur Berechnung der BaP Konzentrationen verwendeten Kalibrationen sind unter *6. Anhang* aufgelistet.

Frühere Arbeiten zu diesem Thema konnten keinen Abbau der PAK Substanzen feststellen. Das bedeutet, dass die Analyse von korrekt aufbewahrten Filtern eigentlich zu zuverlässigen und glaubwürdigen Ergebnissen führen kann. [13]

Um diese Erkenntnisse sicher bestätigen zu können, sollten allerdings ausgedehntere Versuche über einen längeren Zeitraum getätigt und zusätzlich weitere PAK Substanzen beleuchtet werden. Außerdem sollten dafür gut belegte Filter eingesetzt werden, um nicht Gefahr zu laufen unterhalb des Kalibrationsbereiches zu geraten und für konstante Systembedingungen gesorgt werden.

5. Zusammenfassung & Ausblick

5.1 Methode

Die Probleme bei den Auswertungen, die durch die schlechte Trennbarkeit der Peaks von ISTD (d_{12} -BaP) und RSTD (d_{12} -Per) bei den Standards von Std 0,25a bis oftmals Std 2,5 aber auch bei Proben entstanden, wenn bereits zu viele Messungen gelaufen waren, machten die Peakintegration und weiters die Berechnung der Konzentrationswerte oftmals nicht mehr möglich. Die Auflösung der Peaks sank dabei von anfangs 1,1 bzw. 0,9 auf bis zu 0,1 ab. Zu geringe Peakintensitäten führten zu unterbefundigen Konzentrationswerten. Weitere Schwierigkeiten traten bei der Identifizierung des BaP Peaks von Proben ebenfalls nach zu vielen Messungen auf.

Diese Unzulänglichkeiten fallen allerdings erst bei der Auswertung auf und erfordern eine Wiederholung der Messung nach der kompletten Reinigung des GC-MS-Systems.

Abhilfe schaffen kann nur die laufende Reinigung bzw. der Tausch von Verbrauchskomponenten des Analysensystems, was geschätzt nach der Messung von 40 bis 50 Proben, wiederum abhängig von der Probenzusammensetzung, geschehen sollte.

Außerdem wurde festgestellt, dass d_{12} -Chr aufgrund seines d-Per-ähnlichem Verhaltens anstatt d_{12} -Per eingesetzt werden könnte um dadurch das Zusammenfallen der Peaks von ISTD mit RSTD zu vermeiden, da diese nicht mehr bei demselben m/z-Verhältnis auftreten würden. Dies würde die Auswertung selbst bei vielen Probenmessungen erleichtern und eine notwendige Reinigung des Systems eventuell hinauszögern lassen, sofern der Peak für BaP in den Proben noch gut erkennbar ist. Um normkonform zu bleiben, müsste dann allerdings d_{12} -Chr als ISTD und d_{12} -BaP als Surrogatstandard (RSTD) eingesetzt werden. Weiters wären dadurch wahrscheinlich konstantere Analysebedingungen selbst bei großen Probenchargen erzielbar.

Mit einem gut gereinigten und gewarteten System kann jedoch bei Probenmengen, die dem üblichen Betrieb in Messnetzen entspricht, eine NWG von $0,02 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ erreicht werden, was die Vorgabe der Norm DIN EN 15549 [3] einer NWG kleiner als $0,04 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ erfüllt.

5.2 Projekte

Die Analyse der Filterproben aus vier Standorten des niederösterreichischen Luftgütemessnetzes (Kematen an der Ybbs, Schwechat, St. Pölten Europaplatz und Stockerau) auf BaP ergab, dass im Jahresmittel der Zielwert von $1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ für BaP an allen Stationen eingehalten wurde. Die Werte liegen im Bereich von $0,26$ bis $0,43 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ deutlich unterhalb des Grenzwertes.

Während in den Wintermonaten höhere Konzentrationen für BaP wahrscheinlich aufgrund von Wohnraumbeheizung festgestellt werden konnten, wurden während der Sommermonate dagegen geringe bis sehr geringe Konzentrationen, die mitunter unterhalb der BG oder NWG liegen, gemessen. Das ist durchaus plausibel, da im Sommer die Emissionsquelle durch Wohnraumbeheizung wegfällt und eine bessere Durchmischung der Luft stattfindet. Außerdem kann es aufgrund höherer Außenlufttemperaturen und vermehrtem Sonnenangebot zu photochemischen Abbauprozessen kommen. [2]

Die Untersuchung der Probenvorbereitung bei Verwendung verschiedener Lösemittel für die Extraktion von BaP von beladenen Staubfiltern sowie aus Referenzmaterial führte zu zuverlässigen und glaubhaften Ergebnissen.

Die Doppelbestimmungen zeigten gut reproduzierbare Ergebnisse innerhalb einer Probe. Einzig beim Vergleich der MMP mit den TP waren bei den TP größere Schwankungen ersichtlich, wahrscheinlich aufgrund zusätzlich auftretender Matrixeinflüsse des Filtermaterials.

Beobachtet wurde, dass das etwas stärker polare LM Toluol und die LM-Gemische mit stark polaren LM, Aceton:n-Hexan sowie DCM:c-Hexan, hohe Extraktionseffizienz besitzen und damit gute Extraktionsausbeuten erzielbar sind. Entgegen der Annahme eines besseren Extraktionsverhaltens aufgrund der ähnlichen Polarität, scheinen die apolaren LM c-Hexan und n-Hexan als Extraktionsmittel bei der verwendeten Methode dagegen ungeeignet, da die Extraktionseffizienz zu gering ausfällt. Auch deren Schwankungsbereich bzw. Abweichungen von den, über die mit den LM Aceton:n-Hexan, Toluol und DCM:c-Hexan erzielten BaP Konzentrationen berechneten, MW der jeweiligen Proben liegen mit einer permanenten Unterschätzung deutlich hinter den anderen LM. Möglicherweise könnte eine Begründung dafür aus der unterschiedlichen Polarität der LM resultieren.

Bei Gegenüberstellung der OCEC-Analyse gehen die steigenden OC-Gehalte mit ansteigenden PM-Gehalten einher, während die EC-Gehalte annähernd gleich bleiben. Bei Vergleich der BaP Konzentrationen mit den PM bzw. OC-Gehalten ist erkennbar, dass die BaP Konzentrationen in 3 von 5 Fällen mit zunehmendem PM bzw. OC-Gehalt ebenfalls ansteigen. Das lässt darauf schließen, dass hohe BaP Konzentrationen mit einem hohen OC-Gehalt in Verbindung stehen können. Die bisherige Vermutung, dass der EC-Gehalt die Extraktionseffizienz, also die Unterschiede zwischen den einzelnen LM, stärker beeinflussen könnte, konnte nicht bestätigt werden, da der Schwankungsbereich der Proben mit höherem EC-Anteil kleiner als jener der Proben mit niedrigem EC-Anteil ausfiel.

Schlussfolgernd lässt sich festhalten, dass die Kombination von apolaren und polaren LM, wie man bei Aceton:n-Hexan bzw. DCM:c-Hexan erkennen kann, die Vorteile beider Komponenten vereint und die Extraktionseffizienz im Gegensatz zur alleinigen Nutzung (siehe c-Hexan oder n-Hexan) deutlich zu steigern scheint.

Über den Versuch zur Lagerstabilität konnte ein ähnlicher Trend der Filterproben unabhängig von den Lagerbedingungen wahrgenommen werden. Lediglich für die Filter, die unter RT und Licht aufbewahrt wurden, konnte innerhalb des 1. Monats ein dezenter Konzentrationsabfall registriert werden. Da zwischen Startwert und dem 1. Monat allerdings mitunter negative Konzentrationswerte wahrscheinlich aufgrund einer schlechten Kalibration gemessen wurden, werden jene Messwerte mit großer Unsicherheit betrachtet und nicht im Detail interpretiert.

Zwischen dem 2. und 3. Monat ist eine leichte Zunahme und zwischen 3. und 4. Monat wiederum eine leichte Konzentrationsabnahme von fast allen Filtern zu erkennen. Um die Erkenntnisse früherer Arbeiten, dass die Analyse von korrekt aufbewahrten Filtern eigentlich zu zuverlässigen und glaubwürdigen Ergebnissen führen kann, bestätigen zu können, sollten allerdings ausgedehntere Versuche über einen längeren Zeitraum getätigt und zusätzlich weitere PAK Substanzen beleuchtet werden.

Literaturverzeichnis

1. **A. Albinet, E. Leoz-Garziandia, H. Budzinski, E. Villenave.** Sampling precautions for the measurement of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Atmospheric Environment*. 2007, Bde. 41 (23) pp.4988-4994.
2. **Kommission "Human-Biomonitoring" des Umweltamtes.** Human-Biomonitoring. *Bundesgesundheitsbl. Nr. 10/2007 S. 1357*. [Online] März 2015. https://www.umwelt-online.de/recht/gefstoff/gen_tech/biomonitoring/naph.htm.
3. DIN EN 15549 - Luftbeschaffenheit - Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Benzo[a]pyren in Luft. s.l. : DIN Deutsches Institut für Normung, 2008. Bd. 5.
4. **Dabrowska, et al.** Stability Studies of Selected Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Different Organic Solvents and Identification of Their Transformation Products. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2008, Bde. 17 (1), p. 17-24.
5. **Bundesamt für Gesundheit (BAG) Bern.** *Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe*. Bern, Schweiz : Schweizerische Eidgenossenschaft, 2012.
6. **Felix Geldsetze, RÖMPP-Redaktion.** polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe. [Online] Thieme RÖMPP, Dezember 2009. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-16-03166>.
7. **Wikipedia.** Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, Wikipedia. [Online] Wikipedia, Februar 2017. https://de.wikipedia.org/wiki/Polycyclische_aromatische_Kohlenwasserstoffe.
8. **M. Uhl, O. Gans.** *Mögliche Risiken für die städtische Bevölkerung durch persistente organische Schadstoffe in der Luft*. Wien : Umweltbundesamt GmbH, 2007.
9. **Li-bin, et al.** Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: A review. *Journal of Environmental Sciences*. 2007, Bd. 19.
10. **C. Bergvall, R. Westerholm.** Identification and Determination of Highly Carcinogenic Dibenzopyrene Isomers in Air Particulate Samples from a Street Canyon, a Rooftop, and a Subway Station in Stockholm. *Environmental Science & Technology*. 2007, Bde. 41(3), pp.731-737.
11. **Jira, W.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in German smoked meat products. *European Food Research and Technology*. 2010, Bde. 230 (3), pp. 447-455.
12. Umwelt und Gesundheit. [Online] Wiener Umwelt Anwaltschaft, 2014. <http://wua-wien.at/umwelt-und-gesundheit/weiterfuhrende-informationen-zum-thema13/immissionsschutzgesetz-luft-igl>.
13. **Flasch, Mira.** *Diplomarbeit: Methodological issues in GC-MS determination of particle-bound PAHs in time resolved wood burning emission samples*. TU Wien : s.n., 2017.
14. **Kirchsteiger, Bernadette.** *Bachelorarbeit: Extraktionseffizienz von PAKs von Quarzfaserfiltern bei der Verwendung unterschiedlicher Lösemittel*. TU Wien : s.n., 2016.
15. **M. Szelewski, Agilent Technologies, Inc.** *Synchronous SIM/Scan Low-Level PAH Analysis using the Agilent Technologies 6890/5975 inert GC/MSD*. USA : s.n., 2005.
16. **ERM - European Reference Materials.** New ERM-CZ100 and ERM-CZ120 - quality control of ambient air. [Online] Februar 2011. http://www.erm-crm.org/news_and_events/news/Pages/2011-02-18-CZ100-120.aspx.
17. **Hebisch, et al.** Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen. [Buchverf.] H. Greim. *Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe: Luftanalysen*. s.l. : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2005.

18. **G. Gauglitz, M. Reichert.** ChemgaPedia, Wiley Information Services GmbH. [Online]
<http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/13/vlu/analytik/begriffe/begriffe.vlu/Page/vsc/de/ch/13/pc/analytik/begriffe/nachwgr.vscml.html>.
19. **D., Budwill und A., Seidel.** Chemgapedia, Wiley Information Services GmbH. [Online]
http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/16/bbz/bbz_addin.vlu/Page/vsc/de/ch/16/bbz/bbz_addin_nachweis.vscml/Supplement/2.html.
20. **Google.** Google Maps. [Online]
<https://www.google.at/maps/@48.2053455,15.2140959,9z/data=!3m1!4b1!4m2!6m1!1s1laKfAd0c8R1oJMwMdX7TXZR9juQ>.
21. **Mag. Elisabeth Scheicher, et al.** *Jahresberichte der Luftgütemessungen in NÖ.* St. Pölten : numbis, Referat Luftgüteüberwachung, Amt der NÖ Landesregierung, 2015.
22. **C. Reichardt, T. Welton.** *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry.* s.l. : Wiley-VCH, 2011. Bde. 4, pp. 550-552.
23. **Lau, E., Gan, S. und Ng, H.** Extraction Techniques for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils. *International Journal of Analytical Chemistry.* 2010.
24. **Roy M. Harrison, Mohammed S. Alam, Ian J. Keyte, Jianxin Yin, Christopher Stark, Alan M. Jones.** Diurnal variability of polycyclic aromatic compound (PAC) concentrations: Relationship with meteorological conditions and inferred sources. *Atmospheric Environment.* 2015, Bde. 122, pp.427-438.
25. **Pleil, et al.** Assaying particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from archived PM_{2.5} filters. *Journal of Chromatography.* 2004, Bde. 1033(1), pp.9-17.
26. **Lehto, et al.** Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in dilute aqueous solutions detected by fluorescence. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 2000, Bde. 136, p. 53-60.

Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|--------|
| Abbildung 1: einige Vertreter höhermolekularer PAKs | - 3 - |
| Abbildung 2: einige Vertreter niedermolekularer PAKs..... | - 3 - |
| Abbildung 3: PAK Derivate mit N oder O | - 3 - |
| Abbildung 4: Benz(a)pyren | - 4 - |
| Abbildung 5: Probenröhrchen mit Filtern und Solventgemisch sowie Probengefäße im Ultraschallbad..... | - 6 - |
| Abbildung 6: TurboVap II von der Firma Biotage | - 6 - |
| Abbildung 7: Spritzenvorsatzfilter Chromafil®Xtra H-PTFE-45/25, Macherey-Nagel | - 7 - |
| Abbildung 8: HP 6890 Series GC mit HP 7683 Series Injektor, gekoppelt an HP 5973 Quadrupol-MS | - 8 - |
| Abbildung 9: Temperaturverlauf der eingestellten Messmethode mit für die Detektion ausgewählten m/z-Verhältnisse auf der Temperaturkurve nach ihren Retentionszeiten .. | - 10 - |
| Abbildung 10: Referenzmaterial - ERM-CZ100 (links), 1649a Urban Dust (rechts) | - 13 - |
| Abbildung 11: Überblick der ausgewählten Messstationen, Kartendaten © 2017 GeoBasis- DE/BKG (©2009), Google [20]..... | - 18 - |
| Abbildung 12: Stanzen der Filterproben im Vergleich 12 mm und 16 mm | - 19 - |
| Abbildung 13: Jahreszeitlicher Verlauf der Konzentrationswerte von BaP an den Messstellen in NÖ..... | - 21 - |
| Abbildung 14: Zeitlicher Trend der Belastung mit BaP an NÖ Messstationen, * [10] | - 22 - |
| Abbildung 15: Monatsmischproben (MMP) | - 25 - |
| Abbildung 16: ausgewählte Tagesfilterproben | - 26 - |
| Abbildung 17: geschnittene Tagesfilter | - 26 - |
| Abbildung 18: BaP Konzentrationen der MMP mit verschiedenen LM - Doppelbestimmung - 31 - | - 31 - |
| Abbildung 19: BaP Konzentrationen der MMP mit verschiedenen LM – MW | - 31 - |
| Abbildung 20: BaP Konzentrationen der TP mit verschiedenen LM..... | - 32 - |
| Abbildung 21: BaP Konzentrationen der Referenzmaterialien mit verschiedenen LM..... | - 33 - |
| Abbildung 22: unterschiedliche Färbung der Referenzmaterial-Extrakte (c-Hexan – links, Aceton:n-Hexan – Mitte, DCM:c-Hexan – rechts)..... | - 34 - |
| Abbildung 23: Gegenüberstellung zweier separater Extraktionsdurchgänge | - 35 - |
| Abbildung 24: Darstellung der OCEC-Analyse von den Tagesfilterproben | - 36 - |
| Abbildung 25: Gegenüberstellung der PM, OC, EC und BaP Gehalte | - 36 - |
| Abbildung 26: zeitlicher Verlauf des Lagerversuchs | - 38 - |
| Abbildung 27: Kalibration für die Recoveryrate (d ₁₂ -Per) (links), Kalibration für Benzo(a)pyren (rechts) | - 46 - |
| Abbildung 28: Kalibration für Recoveryrate (d ₁₂ -Per) (links), Kalibration für Benzo(a)pyren (rechts) – Probencharge 1 | - 47 - |
| Abbildung 29: Kalibration für Recoveryrate (d ₁₂ -Per) (links), Kalibration für Benzo(a)pyren (rechts) – Probencharge 2 | - 47 - |
| Abbildung 30: Kalibrationen für Recoveryrate (d ₁₂ -Per) und Benzo(a)pyren vom 22.11.2016 für Lagerversuch - Filter ab Zeitpunkt t0 (Start) | - 47 - |
| Abbildung 31: Kalibrationen für für Recoveryrate (d ₁₂ -Per) und Benzo(a)pyren vom 25.01.2017 für Lagerversuch - Filter zum Zeitpunkt t1 (40 Tage)..... | - 47 - |
| Abbildung 32: Kalibrationen für Recoveryrate (d ₁₂ -Per) und Benzo(a)pyren vom 27.02.2017 für Lagerversuch - Filter zum Zeitpunkt t2 (80 Tage)..... | - 48 - |

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|--------|
| Tabelle 1: ausgewählte Masse-zu-Ladungszahl-Verhältnisse der verwendeten SIM-Modus Messmethode..... | - 10 - |
| Tabelle 2: Parameter der eingestellten Messmethode | - 11 - |
| Tabelle 3: Temperaturprogramm zur Methode „Probenmessung“ | - 11 - |
| Tabelle 4: Temperaturprogramm zur Methode „Ausheizen“ | - 11 - |
| Tabelle 5: Temperaturprogramm zur Methode „Clean“ | - 11 - |
| Tabelle 6: Herstellungsschema der benötigten Ausgangslösungen | - 12 - |
| Tabelle 7: Herstellungsschema der verschiedenen Standards | - 12 - |
| Tabelle 8: Mehrfachmessung von Std 0,25 am 25.01.2017 – ungereinigter Systemzustand | - 15 - |
| Tabelle 9: Mehrfachmessung von Std 0,25 am 01.03.2017 – große Systemreinigung | - 15 - |
| Tabelle 10: Mehrfachmessung von Std 0,25 am 01.06.2017 – minimale Systemreinigung | - 16 - |
| Tabelle 11. Angaben zu den verwendeten Filterflächen und Probenvolumina der Mischproben | - 19 - |
| Tabelle 12: Konzentrationswerte für BaP an den einzelnen Stationen | - 20 - |
| Tabelle 13: Jahresmittelwerte der BaP Konzentration in NÖ von 2012 bis 2016, * [10] | - 22 - |
| Tabelle 14: an der TU Wien eingesetzte Solvenzien | - 23 - |
| Tabelle 15: Polarität und Siedepunkt der verwendeten LM, [23] | - 24 - |
| Tabelle 16: Versuchsaufbau Lösemittel-Versuch..... | - 24 - |
| Tabelle 17: Ergebnisse für die Monatsmischproben (MMP) | - 27 - |
| Tabelle 18: Ergebnisse für die Tagesproben (TP)..... | - 28 - |
| Tabelle 19: Ergebnisse für die Referenzmaterialien | - 29 - |
| Tabelle 20: Ergebnisse für die Referenzmaterialien beim 2. neuen Extraktionsdurchgang | - 30 - |
| Tabelle 21: prozentuelle Abweichungen der LM für die MMP | - 32 - |
| Tabelle 22: prozentuelle Abweichungen der LM für die TP | - 33 - |
| Tabelle 23: prozentuelle Abweichungen der LM für das Referenzmaterial | - 34 - |
| Tabelle 24: Messergebnisse über <i>OCEC Analyzer, Sunset Laboratory Inc. (EUSAAR)</i> | - 35 - |
| Tabelle 25: Daten zu den LUA Filtern für den Lagerungsversuch | - 37 - |
| Tabelle 26: Messergebnisse zum Lagerversuch | - 39 - |
| Tabelle 27: Wiederfindungsraten zum Lagerversuch | - 39 - |
| Tabelle 28: Filter-Daten zur Berechnung der BaP Konzentrationen Monatsproben..... | - 46 - |
| Tabelle 29: Daten zu ausgewählten Tagesfiltern | - 46 - |
| Tabelle 30: beispielhafte Berechnung der Auflösung | - 48 - |

6. Anhang

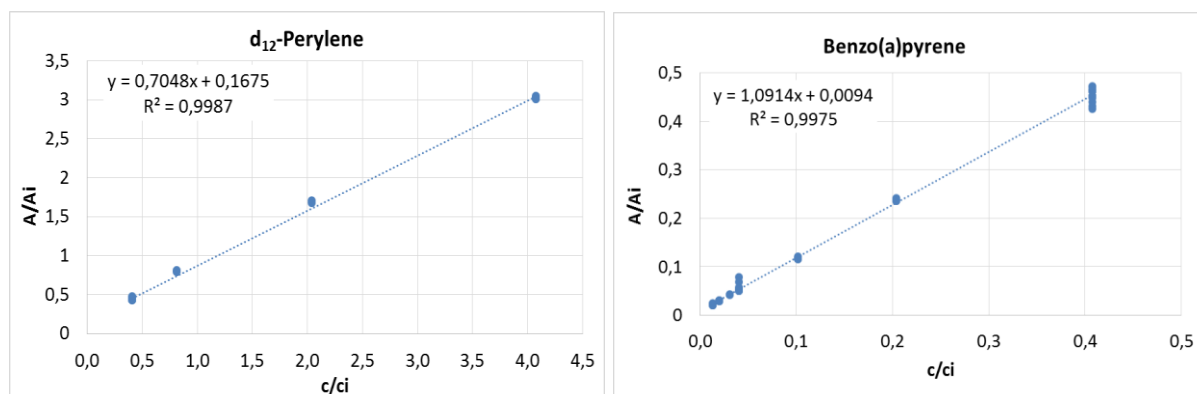


Abbildung 27: Kalibration für die Recoveryrate (d_{12} -Per) (links), Kalibration für Benzo(a)pyren (rechts)

Tabelle 28: Filter-Daten zur Berechnung der BaP Konzentrationen Monatsproben

| Monatsmischproben (Low Volume, Glasfaserfilter) | | |
|---|---------------------|---------------|
| Bezeichnung | Stanzen ϕ (mm) | Stanzenanzahl |
| BW Filter | 47 | 1 |
| MMP VI 12/11-2016 | 8 | 30 |
| MMP VM 21/11-2016 | 8 | 31 |
| MMP WO 15/12-2016 | 8 | 30 |
| MMP Zell/12-2016 | 8 | 30 |

Tabelle 29: Daten zu ausgewählten Tagesfiltern

| Tagesproben (High Volume, Quarzfaserfilter) | | | | |
|---|---------------------------|--|------------------------------|----------------|
| Bezeichnung | Filter gesamt ϕ (mm) | Massenbelegung ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) | Luftvolumen (m^3) | Größenfraktion |
| GS_2702 | 150 | 25,79 | 684,7 | PM 2,5 |
| GS_1702 | 150 | 44,06 | 691,5 | PM 2,5 |
| GS_2401 | 150 | 94,35 | 706 | PM 2,5 |
| GDB | 150 | 106,4 | 658,5 | PM 2,5 |
| GO | 150 | 107,9 | 704,1 | PM 10 |

Abbildung 28 zeigt die Kalibration für die erste Probencharge. Nach einer Systemreinigung wurde eine neue Kalibration erstellt, die in Abbildung 29 dargestellt wird.

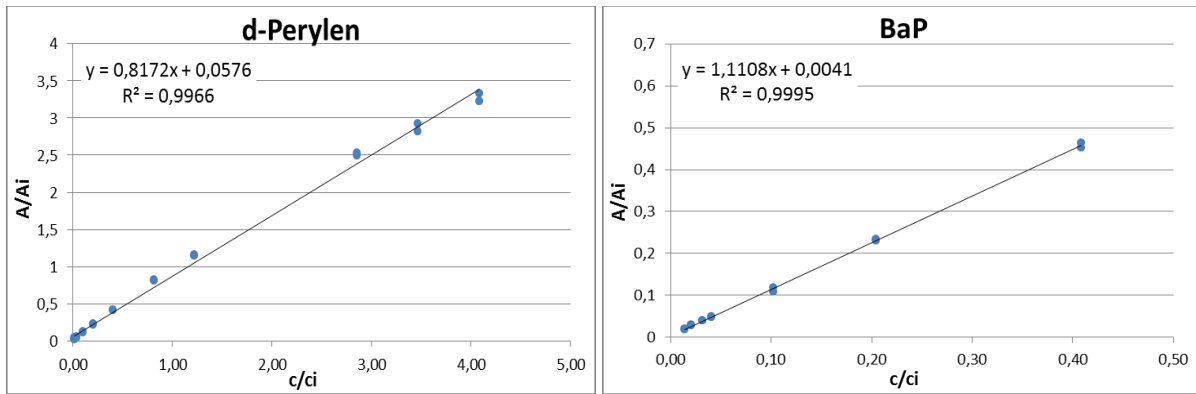


Abbildung 28: Kalibration für Recoveryrate (d₁₂-Per) (links), Kalibration für Benzo(a)pyren (rechts) – Probencharge 1

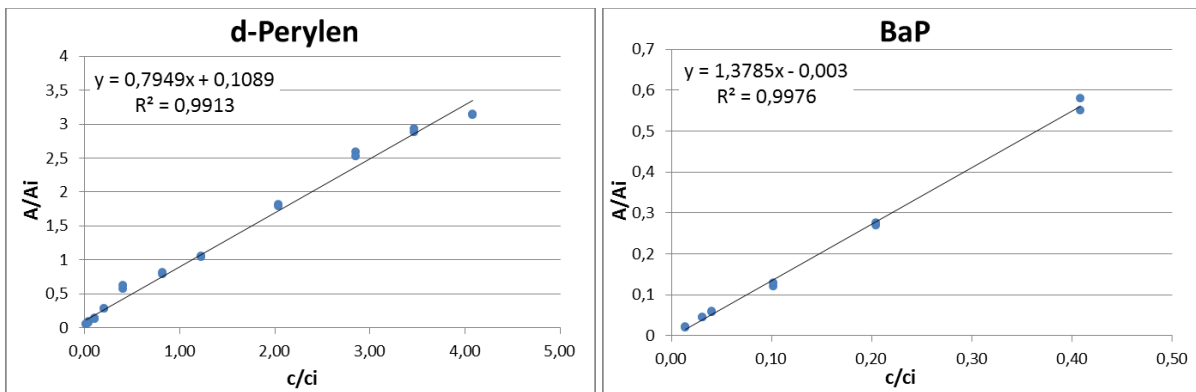


Abbildung 29: Kalibration für Recoveryrate (d₁₂-Per) (links), Kalibration für Benzo(a)pyren (rechts) – Probencharge 2

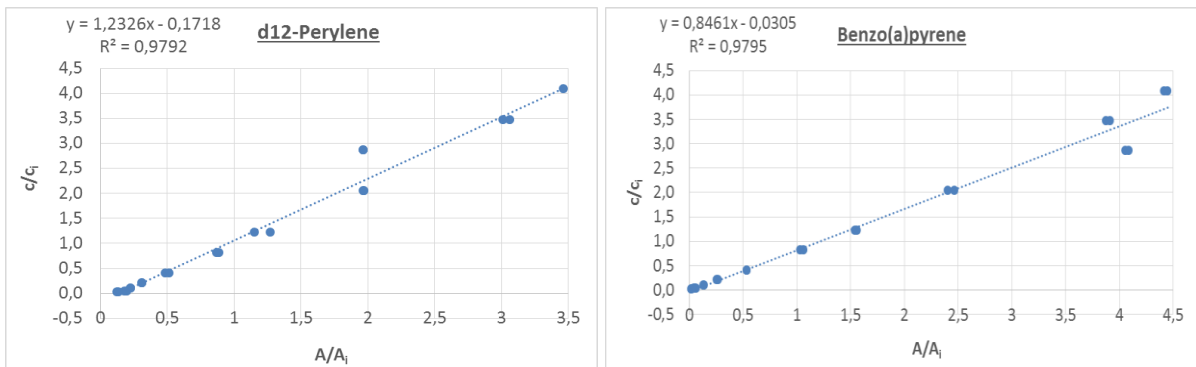


Abbildung 30: Kalibrationen für Recoveryrate (d₁₂-Per) und Benzo(a)pyren vom 22.11.2016 für Lagerversuch - Filter ab Zeitpunkt t₀ (Start)

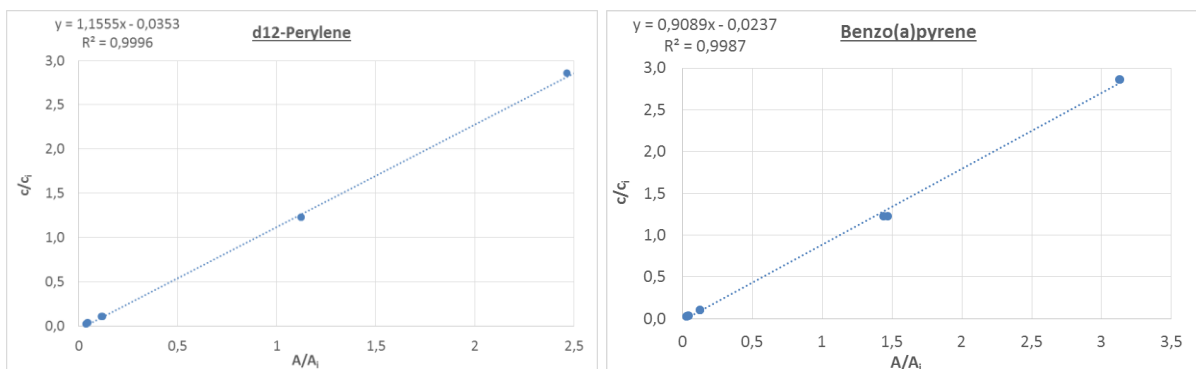


Abbildung 31: Kalibrationen für für Recoveryrate (d₁₂-Per) und Benzo(a)pyren vom 25.01.2017 für Lagerversuch - Filter zum Zeitpunkt t₁ (40 Tage)

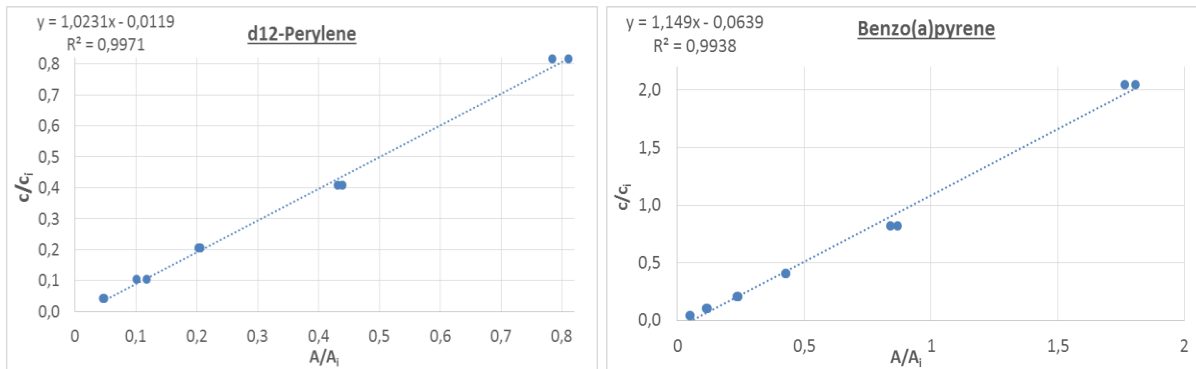


Abbildung 32: Kalibrationen für Recoveryrate (d₁₂-Per) und Benzo(a)pyren vom 27.02.2017 für Lagerversuch - Filter zum Zeitpunkt t₂ (80 Tage)

Formel 1: Berechnung der Auflösung

$$R_s = 2 \cdot \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_1 + w_2}$$

R_s ... Peakaufklärung

t_{R1} ... Retentionszeit für Peak 1, in min

t_{R2} ... Retentionszeit für Peak 2, in min

w₁ ... Peakbreite für Peak 1, in min

w₂ ... Peakbreite für Peak 2, in min

Tabelle 30: beispielhafte Berechnung der Auflösung

| Probe | Retentionszeit ISTD | Retentionszeit RSTD | Peakbreite ISTD | Peakbreite RSTD | Auflösung |
|-----------------------|------------------------|------------------------|--------------------|--------------------|-----------|
| 1588_t0 | 12,337 | 12,414 | 0,066 | 0,098 | 0,9 |
| Europaplatz_11/12 | 11,965 | 12,037 | 0,068 | 0,096 | 0,9 |
| KA_Toluol_b | 11,89 | 11,953 | 0,062 | 0,056 | 1,1 |
| GS_1702_vor Reinigung | 12,029 | 12,061 | 0,280 | 0,520 | 0,1 |