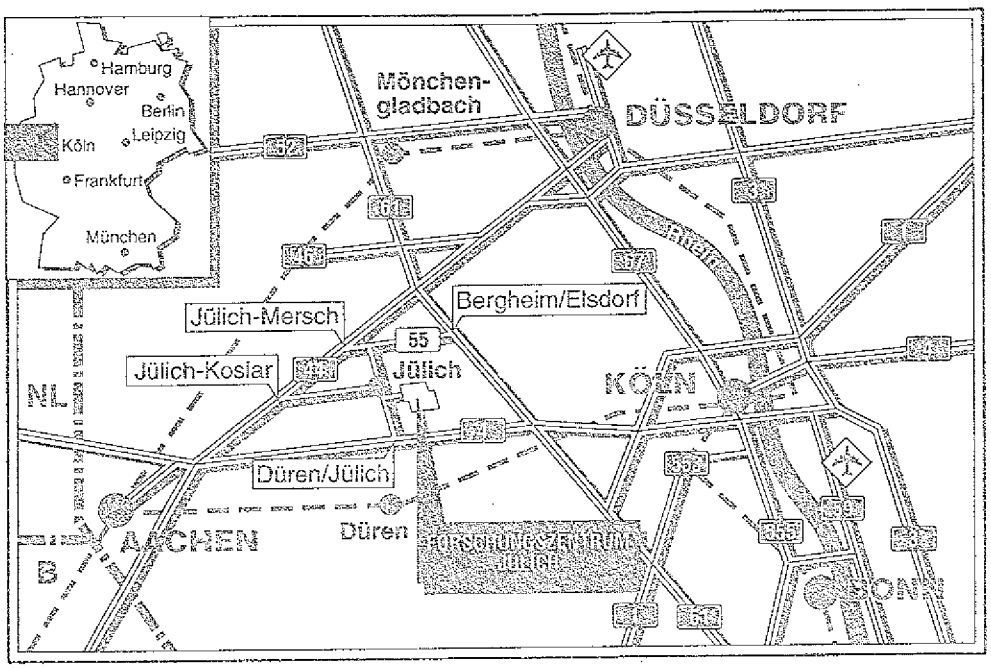
Institut für Chemische Technologie

Untersuchungen zur Eignung des Photoelektrischen Aerosolsensors (PAS) als Instrument der „on line"- und „in situ"-Überwachung von PAH- und NPAH-haltigen Verbrennungsaerosolen

Achim Zajc



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2455
ISSN 0366-0885
Institut für Chemische Technologie Jül-2455
D 290 (Diss. Universität Dortmund)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Untersuchungen zur Eignung des Photoelektrischen Aerosolsensors (PAS) als Instrument der „on line"- und „in situ"-Überwachung von PAH- und NPAH-haltigen Verbrennungsaerosolen

Achim Zajc

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von September 1988 bis März 1991 im Rahmen einer Kooperation der Universität Dortmund und dem Institut für Chemische Technologie des Forschungszentrums Jülich im Bereich der thermischen Behandlung und Lagerung chemotoxischer Sonderabfälle.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Nießner für die Anregung zu dieser Arbeit, ihre stete Förderung und seine wertvollen Ratschläge.

Herrn Prof. Dr. E. Merz danke ich sehr herzlich, daß er diese Arbeit an seinem Institut ermöglichte, sowie für seine wissenschaftliche Betreuung.

Mein weiterer Dank gilt Herrn Dr. H. Hackfort für die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit, Herrn Dr. E. Uhlig für die Überlassung seines Laborwirbelschichtofens, sowie für die Einweisung in die verfahrenstechnische Vorgehensweise bei den Experimenten an dem Laborwirbelschichtofen, Herrn Dipl. Ing. J. Borchardt für die Unterstützung bei den chemischen Analysen und Herrn B. Severit für die Hilfe bei den Meßreihen an der Verbrennungsanlage.

Weiter gilt mein ganz besonderer Dank Herrn Dr. K. Reisinger für die ausgezeichnete Hilfe bei der Entwicklung des analytischen Aufarbeitungsverfahrens, sowie für die hervorragende Zusammenarbeit mit Herrn W. Leymann.

Schließlich danke ich allen Mitarbeitern des Instituts, der Zentralwerkstatt für Glastechnik, die auf vielfältige Weise zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

1.1 Vorkommen und Wirksamkeit der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAHs) und nitropolyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (NPAHs)

Die steigende Verunreinigung der Umwelt mit organischen Substanzen ist in den Blickpunkt des öffentlichen Interesses gerückt. Eine wichtige Stoffklasse der organischen Verunreinigungen stellen die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (engl.: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)) und deren nitrierte Derivate, die nitropolyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (NPAHs) dar. Vielen Substanzen dieser Stoffklasse wird aufgrund von Tierexperimenten und epidemologischen Untersuchungen ein kanzerogenes und mutagenes Potential zugesprochen [1 - 6].

PAHs und NPAHs werden durch unterschiedlichste Quellen an die Umgebung abgegeben. Die Emittenten von PAHs und NPAHs kann man in natürliche und anthropogene Quellen unterteilen. Die wichtigsten natürlichen Quellen stellen Wald- und Savannenbrände [7 - 10], geologische Phänomene (Vulkane), sowie biologische Umwandlungen dar [11 - 13].

Eine anthropogene Quelle, der Tabakrauch, beinhaltet ein besonderes Gefährdungspotential aufgrund des direkten Eintrages des Tabakrauches in die Lunge. So konnte ein signifikanter Zusammenhang zwischen den Rauchgewohnheiten und dem Auftreten von Lungenkarzinomen festgestellt werden [14 - 17]. Die emittierte PAH-Konzentration kann durch Additive zum Tabak, wie Alkalinitrate, reduziert werden [18, 19]. Jedoch ist die Reduktion der PAH-Emissionen unter anderem auf eine vermehrte Bildung von NPAHs zurückzuführen [20].

Eine weitere PAH- und NPAH-Quelle stellen die Abgase von Otto- und Dieselmotoren dar [21 - 28]. Jedoch können die PAH- und NPAH-Emissionen der Ottomotoren durch den Einsatz des geregelten Dreiwege-Katalysators erheblich reduziert werden [29]. Für den Dieselmotor zeichnet sich ebenfalls eine Möglichkeit zur Reduktion des PAH- und NPAH-Ausstosses durch den Einsatz von Katalysatoren und Dieselrußfiltern ab [30 - 31].

Als wichtigste Quellen für die PAH- und NPAH-Bildung sind die Verbrennung und Pyrolyse von organischem Material [33], z. B. Hausbrand [34 - 36], industrielle Erzeugung von Energie mittels fossiler Brennstoffe [37 - 41] und thermische Beseitigung von Reststoffen, sei es

Haus- oder Sondermüll [42 - 44], sowie die Herstellung von Produkten auf Kohle- und Erdölbasis zu nennen [45 - 50].

PAHs und NPAHs sind in der Atmosphäre entweder auf Partikeln adsorbiert oder befinden sich in der Gasphase [51 - 54]. Die Affinität der PAHs und NPAHs zur Partikeloberfläche ist vom Dampfdruck und der Struktur der jeweiligen PAHs und NPAHs abhängig. So verschiebt sich das Adsorptionsgleichgewicht mit zunehmender Ringzahl und abnehmender Temperatur zur Partikelphase [55]. Der Hauptanteil (ca. 70-90%) der PAHs und NPAHs ist bei Umgebungstemperatur auf Submikronpartikeln angereichert [56 - 58].

Aufgrund der Oberflächenanreicherung der PAHs und NPAHs auf Submikronpartikeln und der langen Aufenthaltszeit dieser Partikel in der Atmosphäre, können PAHs und NPAHs durch meteorologische Einflüsse weit vom Entstehungsort verfrachtet werden [59 - 61]. Auf diese Weise können PAH- und NPAH-Konzentrationen z. B. in Seen akkumulieren [62 - 64] und innerhalb der Gewässer weitertransportiert werden [65, 66]. Ein anderer Weg des Eintrages von PAHs und NPAHs in Boden, Wasser und Pflanzen ist die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung [67], sowie Deponiesickerwässer PAH-kontaminierter Reststoffe, z. B. Gießereiformsande [68].

Die zahlreichen natürlichen und anthropogenen Quellen und Transportmechanismen machen ein ubiquitäres Vorkommen, in wechselnden Konzentrationen, der PAHs und NPAHs in allen Umweltmatrices, wie Boden [69 - 73], Wasser [74 - 77] und Luft [78], deutlich.

Der Mensch nimmt PAHs und NPAHs durch Hautresorption [79], über die Atmung (Inhalation) [80 - 82] und die Nahrungskette [83 - 85] auf. Die Hautresorption stellt mengenmäßig den unbedeutendsten Eintrag in den Menschen. Die Aufnahme z. B. von Benzo(a)pyren durch die Nahrungskette beträgt je nach Wohnlage zwischen 30 und 1000 mg/Kopf und Jahr (Tabelle 1). Aus der Tabelle wird deutlich, daß die Aufnahme von PAHs durch gegrillte Lebensmittel häufig überbewertet wird.

Die wichtigste Inkorporation der PAHs und NPAHs beim Menschen erfolgt durch die Atmung des Menschen. Ein Erwachsener atmet im Durchschnitt 10.000 bis 20.000 Liter Luft an einem Tag [81]. Die Atmungsluft ist mit gasförmigen und partikelgebundenen potentiellen Schadstoffen kontaminiert, die auf diese Weise in den Respirationstrakt des Menschen gelangen. Gerade die Submikronteilchen haben sehr lange Aufenthaltszeiten (zwischen Tagen und Jahren) innerhalb der Lunge [87], so daß die Schadstoffe, wie PAHs und NPAHs, von den Partikeln abgelöst und vom Körper aufgenommen werden können [88, 89].

Tabelle 1: Schätzwerte zur Aufnahme von Benzo(a)pyren in µg/Kopf und Jahr [86]

	ehemalige DDR [µg/Kopf]	Ungarn [µg/Kopf]	Österreich [µg/Kopf]
Gemüse:			
Ballungsgebiete	611,5	378,4	76
ländl. Gebiete	57,6	111,8	8
Obst:			
Ballungsgebiete	93,5	117,1	12
ländl. Gebiete	8,8	62,3	1
Cereolienprod.:			
Ballungsgeb.	169,5	73,4	25
ländl. Gebiete	31,4	73,4	5
Geräuchertes (Fisch, Fleisch, Käse)	20,6	6,4	2
Öle, Fette, Margarine	33,4	17,3	10
Grillgut	3,2	-	<1
Kaffe, Tee	1,2	9,6	?
Trinkwasser, Getränke	14,8	-	<1
Summe:			
maximal	957	612	ca. 130
minimal	180	290	ca. 30

Nach der Inkorporation der PAHs und NPAHs wirken diese nicht als ultimative Kanzerogene bzw. Mutagene. Die eigentlichen Metaboliten werden durch den enzymatischen Abbau der PAHs und NPAHs gebildet [90, 91]. Das größte kanzerogene Potential wird den PAHs mit vier bis sechs Benzolringen zugeordnet [92]. Für die NPAHs ist eine solche Klassifizierung nicht möglich, hier entscheidet über die mutagene Wirkung die Substitutionsstelle am PAH-Gerüst und der Substitutionsgrad [90]. Jedoch zeigen die einzelnen PAHs und NPAHs, trotz struktureller Ähnlichkeiten, höchst unterschiedliche Bioaktivitäten, so daß eine Erfassung der einzelnen PAHs und NPAHs unabdingbar ist.

1.2 Bildung der PAHs und NPAHs während Verbrennungsprozessen

PAHs und NPAHs werden, wie im vorherigen Kapitel dargelegt, bevorzugt während der Verbrennung oder Pyrolyse von organischem Material gebildet. Die Bildungsmechanismen für PAHs und NPAHs sind noch nicht vollständig untersucht und geklärt. Jedoch gibt es einige Ansätze zur Lösung dieser Problematik. So unterteilt M. Zander [93] die Bildung von PAHs durch Verbrennung und Pyrolyse in drei Abschnitte:

1. Verknüpfung kleiner aliphatischer Radikale zu hydroaromatischen Verbindungen mittlerer Molekülgröße
2. Überführung der hydroaromatischen Verbindungen in Vollaromaten
3. Bildung größerer PAHs aus kleinen PAHs.

Bereits 1956 wurde von G. M. Badger [94] eine Verknüpfung von Acetylenradikalen, der sogenannte Acetylen-Mechanismus, für die Bildung von Benzo(a)pyren vorgeschlagen (Abbildung 1). Der theoretisch abgeleitete Mechanismus konnte in der nachfolgenden Zeit experimentell bestätigt werden [95, 96], ist aber nur als einer von vielen Bildungswegen anzusehen.

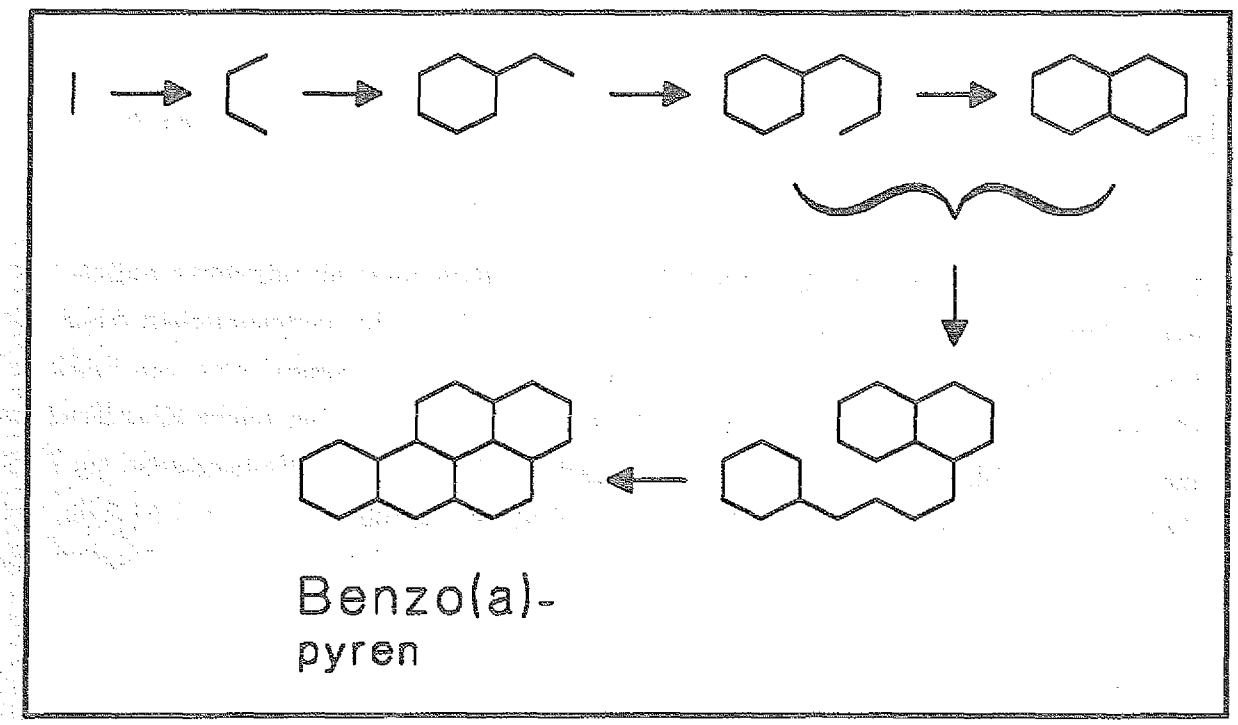


Abbildung 1: Benzo(a)pyren-Bildung nach Badger [94] (zur Vereinfachung wurden die Doppelbindungen weggelassen)

Der Primärschritt zur pyrolytischen Bildung von PAHs in der Gasphase stellt immer die Bildung freier Radikale durch Wasserstoffabstraktion von den Ausgangskohlenwasserstoffen dar. Die Reaktionen der freien Radikale sind nicht durch Aktivierungsenergien, sondern durch Diffusion kontrolliert, so daß eine Vielzahl von primären PAHs gebildet werden [97]. Viele der primär gebildeten PAHs sind instabil und nehmen an Folgereaktionen teil. Folglich ist das PAH-Profil im Verbrennungsabgas konstant [98].

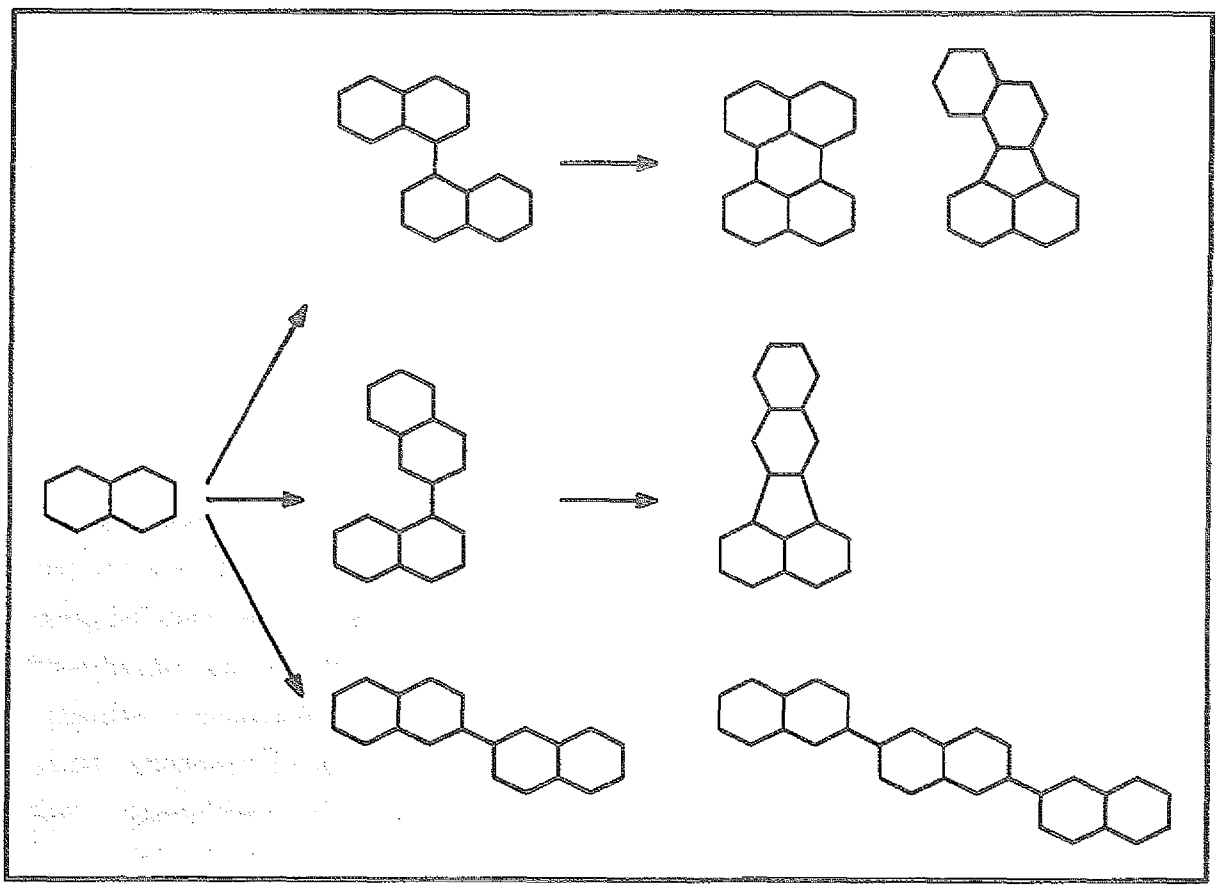


Abbildung 2: Gasphasenpyrolyse von Naphthalin bei 750°C [99, 100] (zur Vereinfachung wurden die Doppelbindungen weggelassen)

Als Beispiel für die Verknüpfung kleiner PAHs zu großen PAHs sei hier die Gasphasenpyrolyse von Naphthalin bei 750°C (Abbildung 2) genannt [99, 100]. Bei einer Pyrolysetemperatur unterhalb 700°C bilden sich neben den unsubstituierten auch die substituierten PAHs, vor allem die Methylderivate [101]. Oberhalb 750°C findet Wasserstoff-Abstraktion vorwiegend an der Methylgruppe und anschließende Dimerisierung sowie intramolekulare Dehydrocyclisierung zum unsubstituierten PAH statt [99, 100]. Die Konzentration und Verteilung der alkylierten PAHs können in Abhägigkeit von Temperatur und Aufenthaltszeit in der Verbrennungszone stark differieren [102, 103].

Die Mechanismen zur Bildung von NPAHs bei Verbrennung und Pyrolyse sind weitaus ungeklärter als die PAH-Bildungsmechanismen. Eine Möglichkeit der NPAH-Bildung in der Verbrennungszone könnte die Reaktion von phenylischen Radikalen mit Stickstoffdioxid sein [104]. Nach heutigen Erkenntnissen ist die Transformation von bereits gebildeten PAHs und Stickstoffdioxid oder salpetriger Säure zu NPAHs der wichtigste Bildungsmechanismus [105]. Diese Reaktionen können sowohl in der Gasphase als auch auf der Partikeloberfläche erfolgen [106 - 108].

Die Bildung von PAHs und NPAHs während der Verbrennung steht mit fünf technischen Gegebenheiten in einem komplexen und vielschichtigem Zusammenhang [109]:

1. Chemische Zusammensetzung des Brennstoffes
2. Temperaturverteilung über den Reaktor
3. Verweilzeit und Durchmischung im Reaktor
4. Sauerstoff/Brennstoff-Verhältnis
5. Reaktive oder adsorbierende Stellen im Abgassystem, die PAHs adsorbieren oder konvertieren

Allgemein läßt sich sagen, daß jeder Brennstoff mit Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen PAHs bildet, jedoch wird die PAH-Bildung durch ungesättigte und bereits cyclisierte Kohlenwasserstoffe im Brennstoff begünstigt [102, 110]. Gerade bei den Dieselabgasen ist gezeigt worden, daß ein erheblicher Anteil der emittierten PAHs aus unverbranntem Dieselbrennstoff stammen [111]. In der Abbildung 3 ist ein allgemeines Schema zur Verdeutlichung des Zusammenhanges zwischen der Pyrosynthese und Überleitung von PAHs aus dem Brennstoff dargestellt. Heterocyclische polyaromatische Verbindungen werden ebenfalls emittiert, wenn in dem Brennstoff Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen vorhanden sind [112, 113].

Die Temperaturverteilung über den Reaktor während der Verbrennung sollte möglichst homogen sein. Eine inhomogene Temperaturverteilung führt zu kalten Stellen an der Reaktorwand und kalten Strähnen in dem Schüttgut. Diese Bedingungen begünstigen die PAH-Bildung.

Die Verweilzeit ist ein erheblicher Faktor für einen guten Ausbrand des Brennstoffes zu Kohlendioxid und Wasser [114]. Jedoch kann man die Verweilzeit nicht beliebig lang wählen, da dieses wiederum zu einer inhomogenen Temperaturverteilung führt. Ebenso wichtig wie die Verweilzeit ist eine gute Durchmischung von Sauerstoff und dem Brennstoff zur Minimierung von Schadstoffemissionen [115].

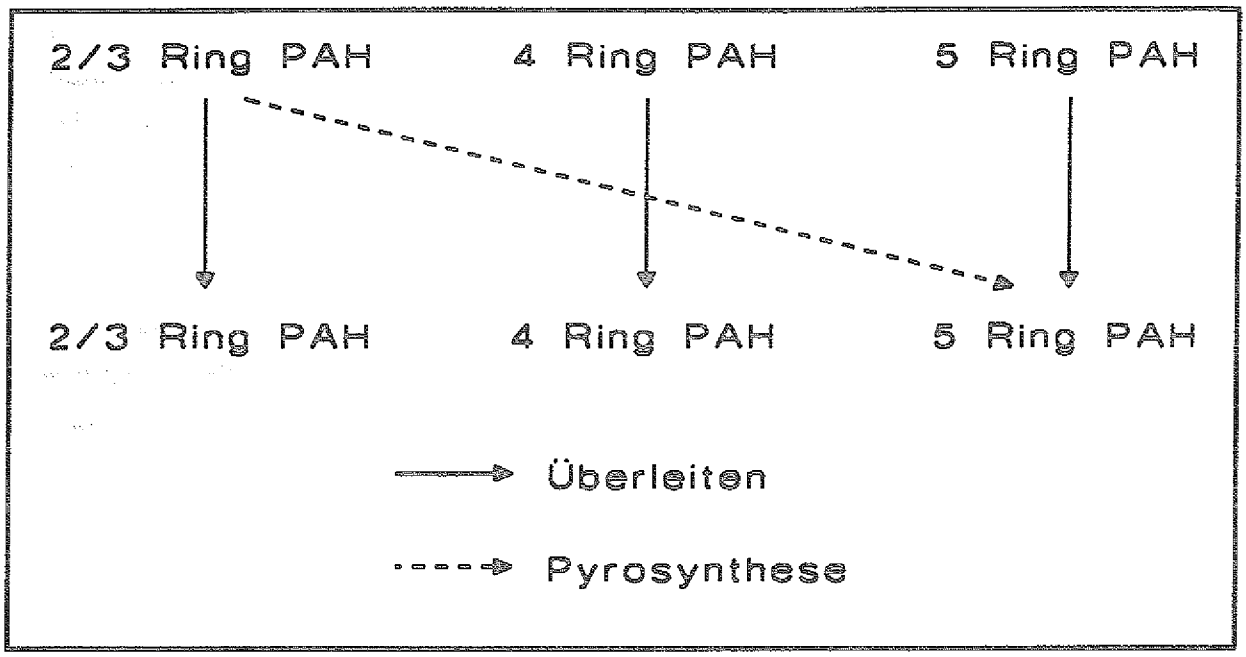


Abbildung 3: Zusammenhang zwischen Pyrosynthese und Überleitung von PAHs [111]

Das Verhältnis Luft zu Brennstoff hat einen erheblichen Einfluß auf die Bildung von PAHs [116]. Die PAH-Emissionen können durch eine Erhöhung des Sauerstoffangebotes stark reduziert werden. Jedoch wird dadurch die Verbrennungstemperatur gesenkt, die Abgasmenge und Stickoxid-Emission erhöht.

Die Adsorption der PAHs auf Partikeln und Wänden, sowie die Transformation der PAHs durch Stickoxide führt zu Problemen bei der Vergleichbarkeit der Ergebnisse unterschiedlicher Verbrennungssysteme. Die Problematik ist darin begründet, daß diese Phänomene Funktionen der Temperatur und der Stickoxidkonzentrationen sind und so prozeßbedingte Parameter darstellen [109].

1.3 Probenahme und Bestimmungsverfahren von PAHs und NPAHs

Die Probenahme und Anreicherung der PAHs und NPAHs aus Luft und Verbrennungsabgasen muß unter Berücksichtigung der Verteilung zwischen Partikel- und Gasphase geschehen [117]. Häufig wird zur Erfassung der gesamten PAH- und NPAH-Konzentrationen zum einen eine Kombination zur Anreicherung der Gasphase und zum anderen der Partikelphase eingesetzt. Die Sammelverfahren für PAHs und NPAHs kann man nach ihren Einsatzgebieten unterteilen. So unterscheidet man Emissions- von Imissionstechniken.

Bei Imissionsmessungen kommen, je nach Konzentration, zwei unterschiedliche Sammeltechniken zum Einstz, zum einen die "high volume sampler" [118, 119] und zum anderen "low volume sampler" [120, 121]. Als "high volume sampler" werden Probenahmesysteme mit einem Probevolumen zwischen 400 m^3/24h und 2000 m^3/24h bezeichnet. Die Probenahmesysteme unter 400 m^3/24h werden in die Kategorie der "low volume sampler" eingestuft [122].

Diese Technik der Probenahme hat gerade bei leicht verdampfbaren Verbindungen, wie PAHs und NPAHs mit drei und vier Ringen, den Nachteil von Verdampfungsverlusten aufgrund der langen Probenahmezeit und der hohen Strömungsgeschwindigkeit [123]. Um diesem Effekt endgegenzutreten wird häufig ein imprägnierter Filter [124 - 126], oder eine Kombination von Filter und Adsorptionsröhrchen [127], gefüllt mit Tenax [128, 129], XAD-2 [130 - 132], oder Polyurethanschaum [133 - 135] eingesetzt.

Eine weitere Schwierigkeit stellen chemische Reaktionen auf dem Sammelmedium dar. So werden bereits gesammelte PAHs zu Oxy- und Nitroderivaten oxidiert [136 - 139]. Diese Reaktionen sind unvermeidbar und hängen von der Probenahmetemperatur und -dauer ab [140, 141]. Dies verdeutlicht ebenfalls die Schwierigkeit NPAH-Emissionen zu quantifizieren, da ein Teil der bestimmten NPAH-Konzentration ein Produkt einer Artefaktbildung sein kann. Nach D. Schützle et al. ist bei einer Probenahmetemperatur von 43°C und -dauer von 23 min mit ca. 20% Artefakt bei der Quantifizierung von 1-Nitropyren zu rechnen [142].

Eine besondere Methode in der Imissionstechnik für gasförmige Stoffe, die Diffusiontrennrohre (Denuder), ist frei von Artefakten. Hierbei werden Denuder mit einer selektiv sorbierenden Substanz, wie elementares Nickel, Thalliumacetat und Vakuumfett, verwendet [143 - 145].

Im Emissionsbereich werden prinzipiell dieselben Sammeltechniken angewendet [146]. Jedoch sind häufig die PAH- und NPAH-Konzentrationen so hoch, daß kurze Probenahmezeiten trotz hoher Verdünnungen von 10 : 1 (Verdünnungsluft : Abgas) ausreichen [147, 148]. Somit werden keine "high volume sampler" eingesetzt. Die hohe Verdünnung, die ein Altern des Abgases bewirkt und reaktive Spezien in der Aerosolphase umwandeln läßt, führen zu einer Minimierung der Artefakte [149].

Der Probenahme schließt sich die Extraktion des Sammelmediums an. Die Filter und Adsorbentien werden mit unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln (Acetonitril, Dichlormethan, n-Heptan, Cyclohexan, Benzol, Toluol und Lösungsmittelgemischen) unter Rückfluß [150], im Soxhlet [151 - 154] und Ultraschallbad [155 - 158] extrahiert.

In der Regel werden bei der Extraktion der Sammelmedien mit Toluol die höchsten Extraktionsausbeuten erziehlt. Eine beinahe ebenso effiziente Methode stellt die der Extraktion der PAHs mit einem Cyclohexan/Dichlormethan-Gemisch (4/1) in einer Mikro-Soxhletapparatur dar [159]. Die Ultraschallbadextraktion hat den Vorteil einer kurzen Extraktionszeit, (zwischen 10 und 60 min), jedoch ist ihre Anwendbarkeit auf relativ einfache Matrices und durch niedrigere Extraktionsausbeuten beschränkt [160].

Die Thermodesorption von PAHs und NPAHs von den Adsorbentien der Probenahme erlaubt eine "on line"-Kopplung mit z. B. einem Gaschromatographen [161] und Massenspektrometrometer [162]. Damit entfallen Aufarbeitungsverluste der zu bestimmenden Komponenten, jedoch ist diese Methode auf thermisch stabile PAHs und NPAHs beschränkt.

Eine in letzter Zeit besonders in den Vordergrund gerückte Methode ist die Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid (engl.: supercritical fluid extraction (SFE)) [163, 164]. Diese Technik kann ebenfalls mit herkömmlichen chromatographischen Analysengeräten gekoppelt werden [165. 166]. Die SFE-Technik hat gegenüber der Thermodesorption den Vorteil, bei sehr niedigen Temperaturen zu arbeiten. Allerdings steht dieser Methode der hohe apparative Aufwand entgegen.

Dem Extraktionsschritt folgt in der Aufarbeitungskette die Isolierung der zu untersuchenden Substanzen von der Matrix, dem sogenannten "clean up". Dieser Schritt ist das wichtigste Glied der Kette, da er über die Reinheit des, mit dem Gaschromatograph zu untersuchenden, Extraktes und damit über die Auswertbarkeit des erhaltenen Chromatogramms entscheidet. Deshalb sollte ein "clean up"-Verfahren möglichst einfach gehalten werden. Clean up-Verfahren sind in der Literatur in großer Zahl beschrieben worden. Viele dieser sind "Vielschritt-Methoden", arbeiten mit großen Elutionsvolumina oder bedienen sich vielfach noch der semipräparativen HPLC [167 - 172].

Der klassischen Aufarbeitung von PAHs und NPAHs folgend, schließt sich nun die Auftrennung des Substanzgemisches in die Einzelkomponenten und deren Quantifizierung an. Eine häufig eingesetzte Technik zur Trennung von PAHs und NPAHs ist die Gaschromatographie (GC) [173 - 178]. Die hohe Trennleistung einer Kapillarsäule ermöglicht eine gute Trennung eines PAH/NPAH-Gemisches in einzelne PAHs und NPAHs. Für die Detektion von PAHs finden Flammenionisations- (FID) [179, 180], sowie Fluoreszenzdetektoren [181 - 184], für NPAHs "electron capture"- (ECD) [185, 186] und stickstoffselektive Detektoren (NPD) [187, 188] Anwendung. Die Identifizierung von PAHs und NPAHs geschieht anhand ihrer Retentionsindices. Bei strukturellen Ähnlichkeiten und einer großen Anzahl von Isomeren reicht eine solche Identifizierung nicht aus. Hier wird zusätzlich die Methode der GC-

Massenspektrometrie-Kopplung hinzugezogen [189 - 193]. Allerdings ist die GC im Normalfall auf die Bestimmung von PAHs bis zum Coronen beschränkt [194].

Die Hochleistungs-Flüssig-Chromatographie (engl.: high performance liquid chromatography (HPLC)) [195 - 199] ist durch Entwicklungen der letzten Jahre erheblich verbessert worden. Die HPLC bietet die Möglichkeit größere PAHs als Coronen, die Transcoronene, zu analysieren [200 - 202]. Nachteile bleiben immer noch:

1. Der hohe Lösungsmittelbedarf
2. Die hohe Qualität der Lösungsmittel (partikel- und gasfrei)
3. Die relativ kurze Lebensdauer einer HPLC-Säule.

Für die Identifizierung der einzelnen Komponenten kommen im wesentlichen Fluoreszenz- [203 - 206], UV-Detektoren [207, 208] und UV-Diodenarrays [209 - 212] zum Einsatz. Die Fluoreszenzdetektion hat den Vorteil der extrem hohen Sensitivität gegenüber PAHs. NPAHs dagegen können nur mit UV-Detektoren direkt erfaßt werden. Der Fluoreszenzdetektion von NPAHs muß entweder eine kontinuierliche oder diskontinuierliche Reduktion zum korrespondierenden Amin vorausgehen [213, 214]. Methyl-Derivate können wegen der geringen Bodenzahl einer HPLC-Säule nicht getrennt werden. Hier leistet die hochauflösende Shpol'skii-Spektrometrie wertvolle Hilfe [215].

Seit kurzem findet die Kopplung von HPLC mit GC verbreitet Anwendung [216 - 219]. Hierbei wird mittels der HPLC das Substangemisch zunächst in die verschiedenen Substanzklassen und anschließend mit der GC in die einzelnen Substanzen aufgetrennt. Für die Quantifizierung der Substanzen kommen die üblichen Detektionssysteme der GC zum Einsatz.

In der letzen Zeit geht die Entwicklung dahin, Analysenmethoden zu entwickeln, die entweder keine Probenahme oder "clean up" im klassischen Sinne oder Auftrennung mittels Chromatographie benötigen. Diese Techniken, wie Shpol'skii-Spektroskopie [220], synchrone Fluoreszenz [221], laserinduzierte Fluoreszenz [222 - 224] und Aerosolphotoemission [225], Photoakustik [226] und Ramanspektroskopie [227 - 229], befinden sich noch im Entwicklungsstadium und sind bisher nur auf einfache Matrices oder geringe Anzahl einzelner Komponenten anwendbar.

1.4 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Der Stand der Technik zur Erfassung und Quantifizierung von PAH- und NPAH-Emissionen und Immissionen ist im vorherigen Kapitel (1.3) dargelegt worden. Diese Methoden entsprechen den Techniken der klassischen analytischen Chemie und sind mit dem dazugehörigen hohen Zeit- und Materialaufwand verbunden. Das steigende Interesse und Bewußtsein der Bevölkerung und deren politischer Vertreter [230] für den Umweltschutz, sowie die Diskussion um Immissionsgrenzwerte von Benzo(a)pyren von 10 ng/m^3 [231, 232] lassen eine "on line"- und "in situ"-Bestimmung von PAHs und NPAHs nötig erscheinen. Hierbei handelt es sich um eine Echtzeiterfassung der PAH- und NPAH-Emissionen.

Die klassischen Methoden der analytischen Chemie können diesen Anspruch nicht erfüllen (hohes Probenaufkommen und zeitversetztes Analysenergebnis). Ein Lösungsansatz für dieses Problem könnte der Photoelektrische Aerosolsensor (PAS) sein [233]. Dieser Sensor basiert auf der Photoemission von PAHs und NPAHs, adsorbiert auf Submikronpartikel, und stellt somit ein "on line"- und "in situ"-Instrument dar.

Der PAS sollte im Rahmen dieser Arbeit auf seine Anwendbarkeit als "on line"- und "in situ"-Instrument für die Prozeßkontrolle von PAH- und NPAH-haltigen Verbrennungsaerosolen untersucht werden. Die Messungen wurden an einer neuartigen zweistufigen Wirbelschichtverbrennung durchgeführt [234]. Hierbei wurden Verbrennungstemperaturen, Brennstoffart und -zusammensetzung und der Ausbrand über den Lambda-Wert variiert. Parallel dazu erfolgte eine physikalische und chemische Aerosolcharakterisierung.

Die physikalische Aerosolcharakterisierung des Verbrennungsaerosols erstreckte sich auf die Bestimmung der Partikelanzahl, Anzahlgrößenverteilung und des Partikeldurchmessers. Die chemische Erfassung der PAHs und NPAHs sollte mit einem möglichst einfachen und schnellen Verfahren geschehen.

Der photoelektrische Aerosolsensor liefert ein elektrisches Signal, welches ein Summensignal aller PAHs und NPAHs ist. Dieses Signal muß mit den klassisch chemischen Techniken kalibriert werden. Dabei ist die Ermittlung einzelner PAH- und NPAH-Emissionen nur möglich, wenn die entstehenden PAHs und NPAHs, sowie die Konzentrationsverhältnisse untereinander (das sogenannte PAH-Profil) bei unterschiedlichen Verbrennungsparametern annähernd konstant bleibt.

Desweiteren mußte der Beitrag der NPAHs zum Sensorsignal untersucht und bestimmt werden. Hierfür wurde ein Kohlenstoffaerosol mit unterschiedlichen NPAHs beschichtet und das Sensorsignal gemessen. Ebenso sollte gezeigt werden, ob mit dem Sensor

Oberflächenreaktionen mit Stickoxiden von bereits adsorbiertem PAHs zum NPAHs "on line"-und "in situ"-erfaßt werden. Damit stünde eine Methode zur Verfügung, die eine artefaktfreie Untersuchung solcher Oberflächenphänomene zuließe.

Die vorliegende Arbeit hat sich zum Ziel gesetzt, eine Korrelation sowohl zwischen Brennstoff- und Verbrennungsaerosolzusammensetzung, als auch zwischen den im Verbrennungsaerosol gebildeten PAHs und NPAHs im und dem Signal des photoelektrischen Aerosolsensors herauszuarbeiten.

2. Zur Situation der thermischen Behandlung von Abfällen

Die Emissionen von Schadstoffen während der Verbrennung von Abfällen und Sonderabfällen, wie Schwermetalle und andere organischen Schadstoffe, hier sind insbesondere Dioxine und Furane zu nennen, haben zu einer Sensibilisierung der Bevölkerung und deren politischen Vertreter geführt. So ist in letzter Zeit nicht die Technik zur Abfallbeseitigung als solche, sondern die Umweltrelevanz dieser Anlagen in den Mittelpunkt der öffenlichen Diskussionen geraten [235 - 239]. Neben der umweltrelevanten Entsorgung hat die Abfallentsorgung als Zielsetzung, Rückstände verwertbar zu machen und den Abfall als Brennstoff für Heizkraftwerke einzusetzen [240 - 242].

Das Abfallaufkommen wird in der Bundesrepublick Deutschland (ohne das Gebiet der ehemaligen DDR) von 1987 bis zum Jahre 2000 um 60% zunehmen [243]. Aufgrund begrenzter Deponieflächen ist damit ein Entsorgungskonzept unter Beteiligung thermischer Abfallbehandlung unabdingbar. Für die thermische Abfallbehandlung werden gegenwärtig zwei Verfahren eingesetzt, zum einen die Pyrolyse [244 - 247] und zum anderen die Hochtemperaturverbrennung [248 - 250]. Die Pyrolyse konnte die anfangs in diese Technik gesetzten Erwartungen nicht erfüllen, so daß die Hochtemperaturverbrennung an Bedeutung gewinnt. Eine interessante Alternative zu diesen beiden Verfahren stellt die anaerobe Fermentation von organischen Abfällen dar [251].

Eine Entwicklung zur Verbrennung von Abfällen mit reinem Sauerstoff [252, 253] zeigt bereits interessante Ergebnisse bezüglich der Schadstoffemissionen [254, 255]. So konnte an einer hessischen Sondermüllverbrennungsanlage gezeigt werden, daß durch den zusätzlichen Einsatz von Sauerstoff die Kohlenmonoxidkonzentrationen auf 42% des nach TA-Luft zulässigen Wertes gesenkt und die Durchsatzleistung um 40% erhöht werden konnte.

Bei der Abfallverbrennung kommen die unterschiedlichsten Reaktoren zum Einsatz. Die beiden häufigsten Reaktortypen sind der Drehrohrofen [256] und die Wirbelschicht [257]. Die Wirbelschichtverbrennung hat den Vorteil, daß bei vergleichbaren Temperaturen weniger PAHs freigesetzt werden [258, 259]. Die Variation des Inertmaterials hat einen erheblichen Einfluß auf die Emissionen von PAHs. So werden weniger PAHs bei einem Kalziumoxid- als bei einem Sandbett [260, 261] emittiert. Außerdem ermöglicht die Wirbelschicht ein einfaches Einbringen von Additiven zur Reduktion von PAH-Emissionen [262, 263].

Die PAH- und NPAH-Emissionen von Abfallverbrennungsanlagen werden heute kaum untersucht [264, 265]. Das mag zum einen an den komplizierten analytischen Bestimmungsmethoden, zum anderen an der noch nicht klar definierten Toxizität liegen. Trotz analytisch

aufwendiger Methoden werden heute fast ausschließlich Dioxin-Emissionen bestimmt [266 - 271]. Hier hat jedoch der Seveso-Unfall vom 10. Juli 1976 zur erhöhten Aufmerksamkeit der Bevölkerung geführt. Eine solche Einsicht ist bei der Einschätzung der PAH- und NPAH-Emissionen nicht zu erwarten, da diese keine kurzfristigen Auswirkungen auf den Menschen zeigen. Jedoch wird mit dieser Dissertation über den photoelektrischen Aerosolsensor (PAS) ein Instrument an die Hand gegeben, das eine schnelle und einfache "on line"- und "in situ"-Bestimmung der PAH- und NPAH-Emissionen erlaubt. Mit Hilfe des (PAS) ist es möglich einen Verbrennungsprozeß bezüglich der PAH/NPAH-Emissionen zu verfolgen und diese Emissionen sofort durch verbrennungstechnische Maßnahmen zu reduzieren.

2.1 Konzeption und Versuchsaufbau der benutzten Laborwirbelschichtanlage und der angeschlossenen Aerosolmeßtechnik

Der schematische Aufbau der benutzten Laborwirbelschichtanlage ist in der Abbildung 4 veranschaulicht. Das Prinzip der Wirbelschichtanlage basiert auf der Kopplung der rotierenden (primäre Verbrennungszone) mit der zirkulierenden Wirbelschicht (sekundäre Verbrennungszone) [234].

Der Wirbelschichtofen hat eine effektive Brennraumhöhe von 1200 mm und einen Durchmesser von 80 mm. Die primäre Verbrennungszone beträgt 300 mm und die sekundäre Verbrennungszone 900 mm in der Höhe. Als Inertmaterial kommt Quarzsand mit einer Korngröße von 250 µm bis 350 µm zum Einsatz. Der Quarzsand wird im Reaktor mit vorgewärmter Luft, Sauerstoff oder Stickstoff angeströmt (Primärluft). Das stationäre Wirbelbett wird ausgebildet. In der Zentralachse des Verbrennungsraumes wird oberhalb der stationären Wirbelschicht zusätzlich vorgewärmte Luft, Sauerstoff oder Stickstoff eingebracht (Sekundärluft). Die Strömungsgeschwindigkeit ist hier größer als die der primären Wirbelschichtzone, so daß die zirkulierende Wirbelschicht (sekundäre Verbrennungszone) ausgebildet wird. Der Zyklon trennt den aus dem Verbrennungsraum ausgetragenen Quarzsand vom Abgas. Der ausgetragene Quarzsand wird über eine nichtmechanische Drucksperre (Syphon) in die primäre Verbrennungszone zurückgeführt. Im Syphon fluidisiert die Bewegungsluft den Quarzsand.

Der Brennstoff wird mit einer Pumpe über ein Puffervolumen, das für einen gleichmäßigen Brennstoffstrom dient und mit Luftunterstützung (350 l/h) in die primäre Verbrennungszone eingebracht. Während der Verbrennung von Altöl muß das Eindüsungssystem zusätzlich mit Wasser bzw. Luft gekühlt werden.

Die Strömungen in den beiden Verbrennungszonen können unabhängig voneinander eingestellt werden. Somit kann für jede Verbrennungszone ein definierter Lambda-Wert eingestellt werden. Für die gesamte Verbrennungszone resultiert ein Gesamt-Lambda-Wert.

Die Probenahme für die chemische und physikalische Aerosolcharakterisierung, sowie für den PAS erfolgt, bevor das Verbrennungsabgas den Sintermetallfilter passiert. Nach der Filterung wird ein Teil des Abgases über den Kamin und der andere Teil zu den konventionellen analytischen Meßinstrumenten geleitet. Hier können Sauerstoff-, Stickoxid-, Schwefeldioxid-, Kohlendioxid-, Kohlenmonoxid- und die gesamten Kohlenwasserstoffkonzentrationen erfaßt werden. Für weitere Einzelheiten zur Laborwirbelschichtanlage sei an dieser Stelle auf die Dissertation von E. Uhlig verwiesen [272].

Der Aufbau zur Charakterisierung des Verbrennungsaerosols (Abbildung 5) erlaubt eine parallele Erfassung der Partikelanzahlgrößenverteilung (s. h. Kapitel 6.2), des photoelektrischen Signals mit dem PAS (s. h. Kapitel 3) und die Filterprobenahme mittels teflonbeschichteter Glasfaserfilter zur analytischen Bestimmung der PAHs und NPAHs. Das zu analysierende Gas wird im Gegenstrom vom Abgas abgezogen, zur chemischen Bestimmung mit Stickstoff im Verhältnis 2,5 : 1 (N_2 : Abgas) und 10 : 1 (N_2 : Abgas) zur Partikel- und Sensormessung verdünnt und zu den einzelnen Meßinstrumenten geleitet.

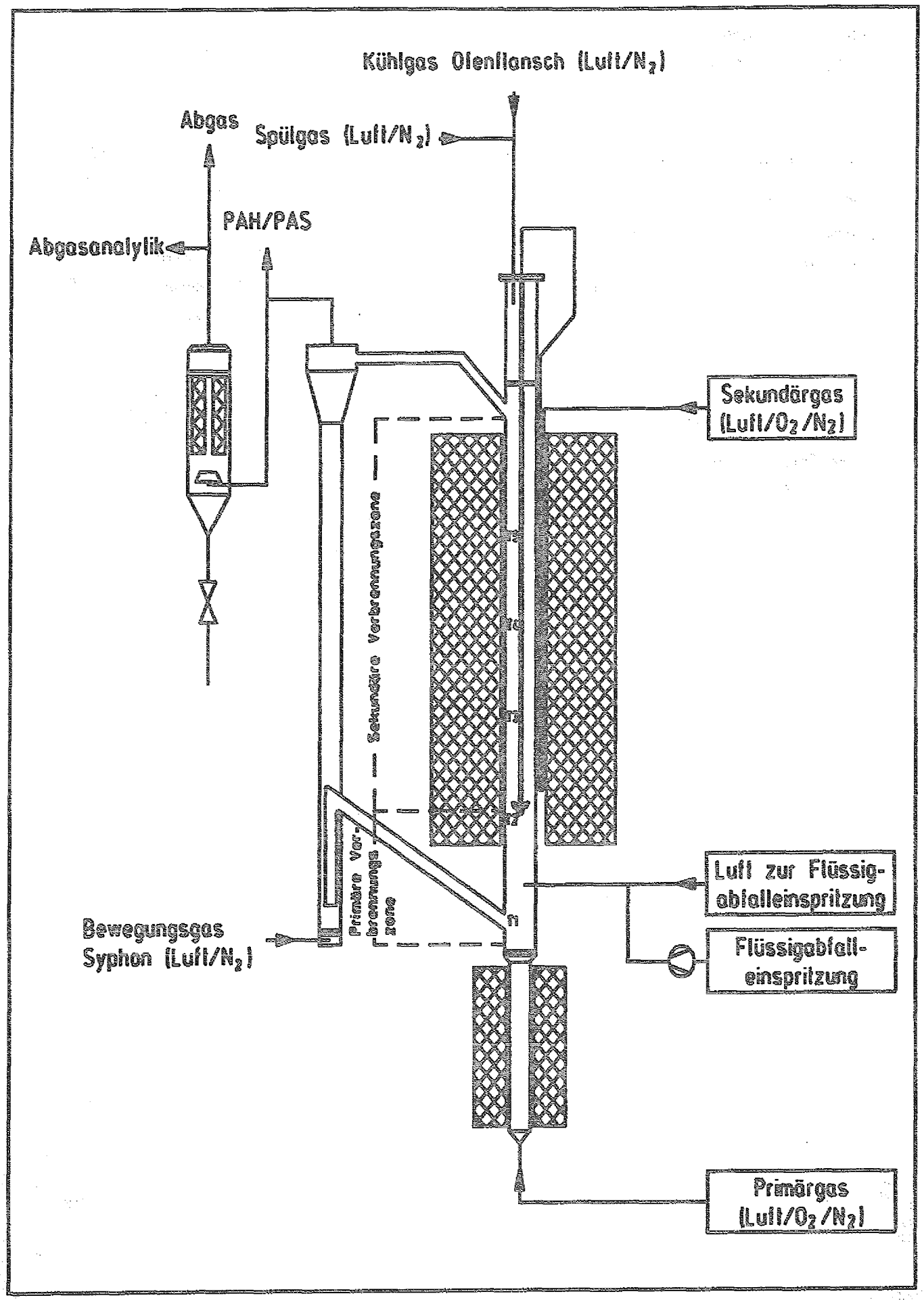


Abbildung 4: Verfahrensschema der Laborwirbelschichtanlage

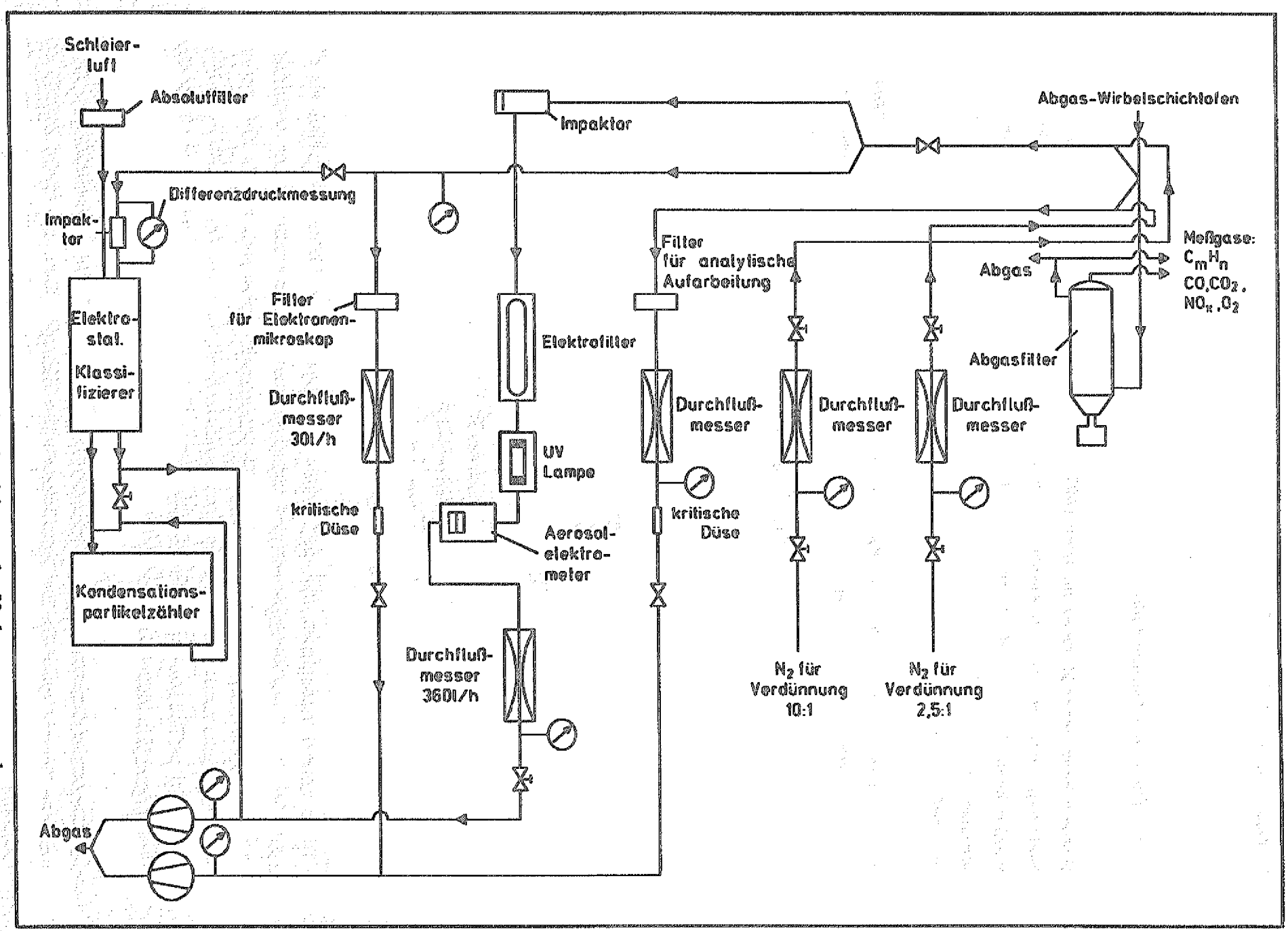


Abbildung 5: Schematischer Aufbau zur Charakterisierung des Verdrennungsaerosols

3. Der photoelektrische Aerosolsensor (PAS)

3.1 Über den Photoeffekt

Erstmals beobachtete H. Hertz im Jahre 1887 bei seinen Experimenten, daß die Intensität der Entladung zwischen zwei Elektroden durch zusätzliches Einstrahlen von UV-Licht erhöht werden kann [273]. Der Effekt ist auf das Herauslösen und Emittieren von Elektronen, den sogenannten Photoelektronen, zurückzuführen. Dieses Phänomen wird als der photoelektrische Effekt bezeichnet.

Im Jahr 1902 wurde von Lenard die Frequenzabhängigkeit des photoelektrischen Effektes untersucht [274]. Er stellte fest, daß die maximale kinetische Energie eines Photoelektrons von der Frequenz des bestrahlenden Lichtes abhängt und unterhalb einer bestimmten Frequenz keine Elektronen austreten. 1905 wurden die Zusammenhänge von A. Einstein in einem mathematischen Ausdruck zusammengefaßt [275]:

$$\boxed{\frac{mv^2}{2} = h\nu - \Phi}$$

m = Masse des Elektrons
v = Geschwindigkeit des Elektrons
hν = Photonenenergie
Φ = Austrittsarbeit des Elektrons

Diese Formel verdeutlicht, daß die Energie des eingestrahlten Lichtes hν größer als die Austrittsarbeit Φ des Elektrons sein muß, um ein Photoelektron zu emittieren. Die Austrittsarbeit Φ ist definiert als die Mindestenergie, die eingestrahlt werden muß, um ein Elektron aus der Oberfläche herauszulösen und in eine unendliche Entfernung von der Oberfläche zu bringen. Tritt der Fall ein, daß die Energie des Lichtes kleiner als die Austrittsarbeit des Elektrons ist, so wird kein Photoeffekt beobachtet.

Im Gegensatz dazu wird bei Metallen bereits ein Photoeffekt beobachtet, obwohl die eingestrahlte Energie unterhalb der Austrittsarbeit des Elektrons liegt. Der starre Begriff der Grenzenergie nach A. Einstein hat nur bei T = 0 K Gültigkeit. Bei diesem Zustand sind alle

Elektronen unterhalb des Fermi-Niveaus. Für den Fall T > 0 K befindet sich ein Teil der Elektronen bereits oberhalb des Fermi-Niveaus und benötigen so weniger Energie um zu photoemittieren. Daraus ergibt sich ein Verwischen der Photoschwelle. Hierbei ist die Boltzmann-Verteilung der Elektronen durch die Fermi-Dirac-Verteilung zu ersetzen.

3.2 Die photoelektrische Aufladung von Aerosolen

Bereits 1913 konnte A. Joffe zum ersten Mal den photoelektrischen Effekt an Aerosolen nachweisen [276]. In der Abbildung 6 wird das Prinzip der photoelektrischen Aufladung , die die Grundlage des PAS darstellt, veranschaulicht. Wird ein Submikronpartikel mit UV-Licht der Energie hν bestrahlt und ist diese Energie größer als die Austrittsarbeit Φ, so wird ein Photoelektron emittiert. Ein positiv geladenes Partikel - die eigentliche Meßgröße - bleibt zurück.

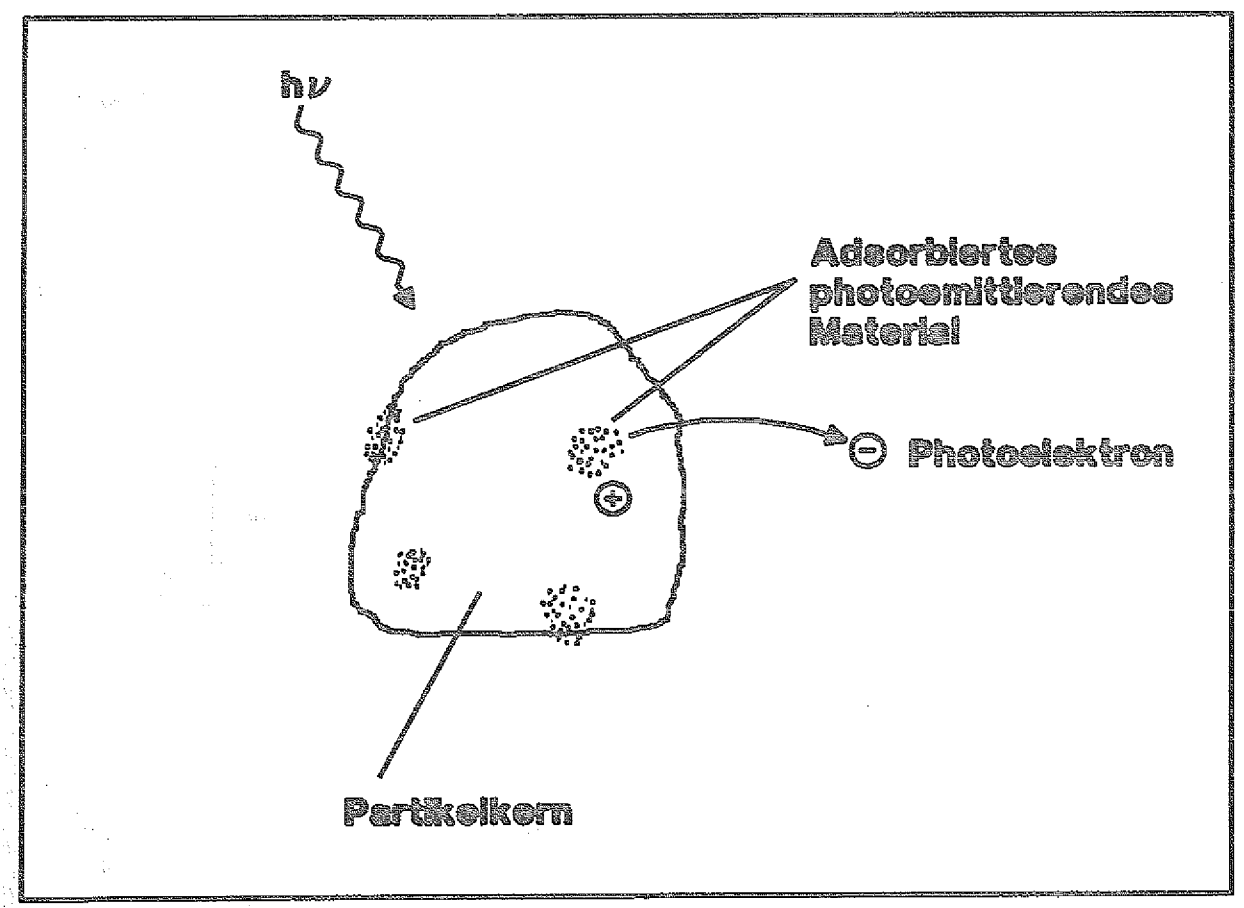


Abbildung 6: Prinzip der photoelektrischen Aufladung an Partikeln mit PAH- und NPAH-Adsorbat

Im Gegensatz zum Photoeffekt von makroskopischen Oberflächen reicht das Dreistufenmodell nach W. E. Spicer [277] für Deutung des Photoeffektes bei Submikronpartikel nicht aus. Hier muß ein Vierstufenmechanismus zugrunde gelegt werden [278]:

1. Absorption eines Photons und Anregung eines Elektrons
2. Diffusion des angeregten Elektrons zur Partikeloberfläche
3. Austritt des angeregten Elektrons aus der Partikeloberfläche und Überwindung des Bild- und Coulomb-Potentials
4. Entfernung des Elektrons vom Partikel durch Diffusion.

Nachdem das photoemittierte Elektron das Partikel verlassen hat, diffundiert es in den Raum und lagert sich an ein Gasmolekül an. So kann das Photoelektron als Folge der Brown´schen Molekularbewegung abtransportiert werden oder zum Partikel zurückdiffundieren. Die Größe der Partikeloberfläche ist entscheidend dafür, ob das Photoelektron auf ein Partikel trifft. Bei Partikeln mit sehr großem Radius gegenüber der mittleren freien Weglänge des Elektrons, überwiegt die Rückdiffusion [279, 280], bei Submikronpartikel scheint die photoelektrische Aufladung gut geeignet zu sein [281, 282].

Andere Aufladungsmechanismen, wie die unipolare [283 - 285], bipolare Aufladung [286, 287], Thermoionisation [288] und Chemoionisation [289] versagen oder arbeiten mit geringen Aufladungsraten in diesem Partikelgrößenbereich.

Die Aufladungsrate der Photoemission an Submikronpartikeln kann durch folgenden Zusammenhang beschrieben werden [233, 290, 291]:

$$\boxed{\frac{dN^+}{dt} = f\left[\Phi_{UV} \cdot \pi(r_p)^2 \cdot Y(h\nu) \cdot F \cdot N\right]}$$

N^+	=	Anzahl der positiv geladenen Partikel
t	=	Zeit
Φ_{UV}	=	Photonenfluß des Lichtes
$\pi(r_p)^2$	=	Beleuchteter Partikelquerschnitt
$Y(h\nu)$	=	Photoelektrische Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Energie $h\nu$ des beleuchtenden Lichtes
F	=	Bedeckungsgrad des Partikels mit photoemissionsfähigem Material
N	=	Anzahlkonzentration aller photoemissionsfähigen Partikel

Die photoelektrische Quantenausbeute und der Photonenfluß des Lichtes stellen experimentelle und apparative Konstanten dar. Die physikalischen Größen des Aerosols, wie der Partikelradius und die Partikelanzahlkonzentration müssen jedoch gerade bei Verbrennungen gemessen und auf ihre Konstanz geprüft werden. Handelt es sich bei den obigen Größen unter den gegebenen Bedingungen um Konstanten, ist die photoelektrische Aufladung ein direktes Maß für den Bedeckungsgrad der Partikel mit photoemissionsfähigem Material.

Das photoemissionsfähige Material können einerseits die Partikel selber [292], andererseits adsorbierte Substanzen sein. Hierbei kann es sich um PAHs und NPAHs handeln. Diese Stoffgruppen sind für die photoelektrische Aufladung aufgrund des ausgedehnten π-Elektronensystems besonders geeignet. Nach Abgabe eines Photoelektrons kann die positive Ladung durch Delokalisierung stabilisiert werden. Die Anregungsenergien für kristalline drei- bis sieben-Ringsysteme liegt zwischen 5,2 eV und 6,2 eV [293]. Für gasförmige PAHs liegt das Ionisierungspotential durchschnittlich 2 eV höher. Es ist somit durch eine geschickte Wahl der Anregungsenergie möglich, zwischen partikelgebundenen und gasförmigen PAHs, mit Hilfe der photoelektrischen Aufladung, zu unterscheiden.

3.3 Experimenteller Aufbau des verwendeten PAS

Die Abbildung 7 veranschaulicht den Aufbau des verwendeten PAS [233]. Der PAS besteht aus drei Teilen, dem Elektrofilter, der Belichtungseinheit und dem Aerosolelektrometer.

Der Aufgabenstellung entsprechend ist der zu untersuchende Partikelgrößenbereich zwischen 10 nm und 100 nm. Das Verbrennungsaerosol wurde vor Eintritt in den Sensor über einen Impaktor zur Abscheidung von Partikeln größer 1 µm geleitet (Abbildung 5). Bei Verbrennungsprozessen entstehen auch geladene Partikel [294], die mittels eines Elektrofilters aus dem Aerosolstrom entfernt werden müssen. Danach gelangt der ungeladene Aersolstrom in die Belichtungszelle. Hier erfolgt die photoelektrische Aufladung des Aerosols in Abhängigkeit der Oberflächenbedeckung. Die so erzeugten, positiv geladenen Partikel werden auf einem Glasfaserfilter ohne nennenswerte Verluste (Diffusionskoeffizient von 10^{-10} cm^2/s für 100 nm Partikel) abgeschieden [295, 296]. Die Ladungen fließen über einen Varaktorbrückenverstärker ab und der dabei gemessene Strom bildet das Meßsignal.

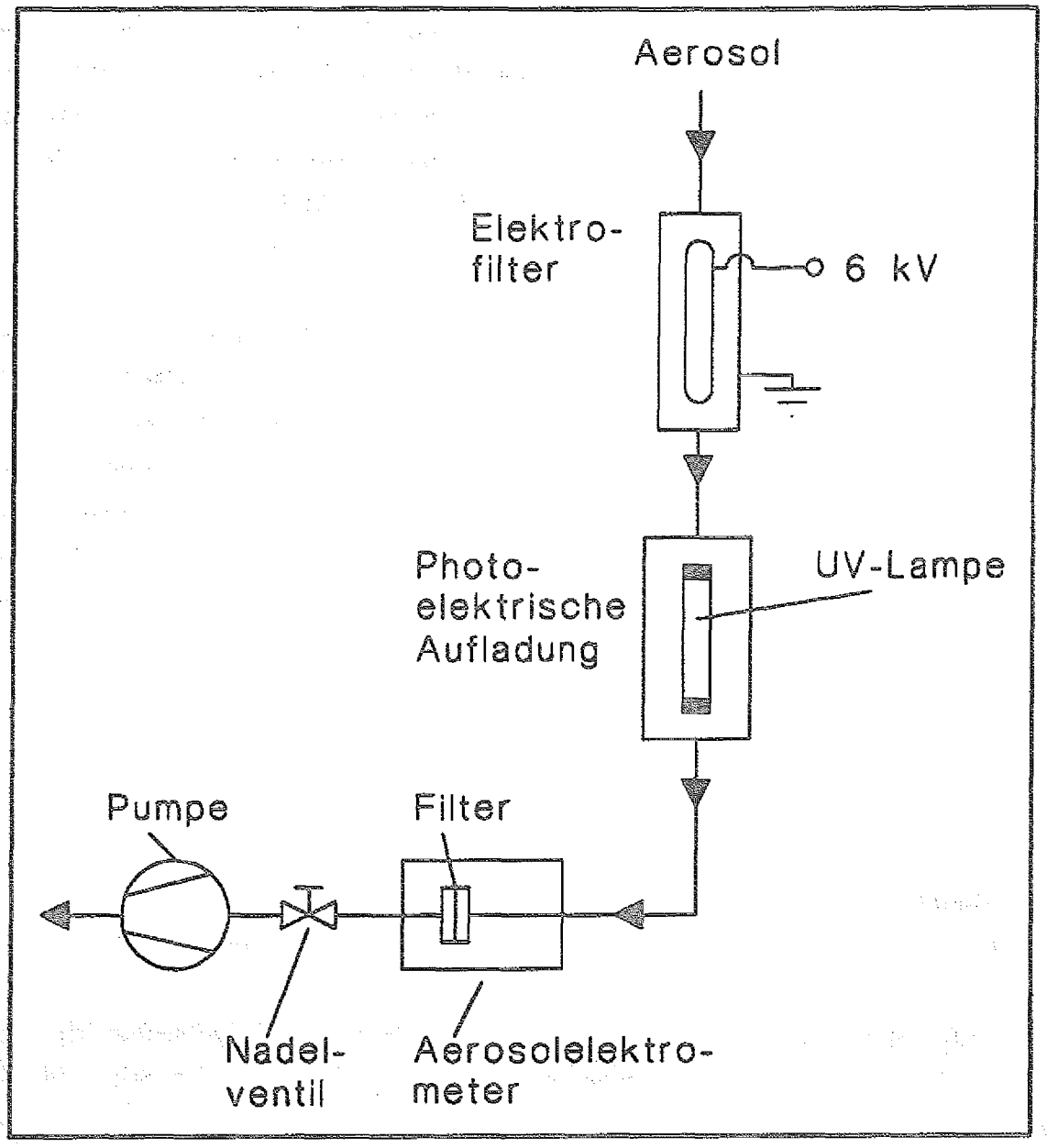
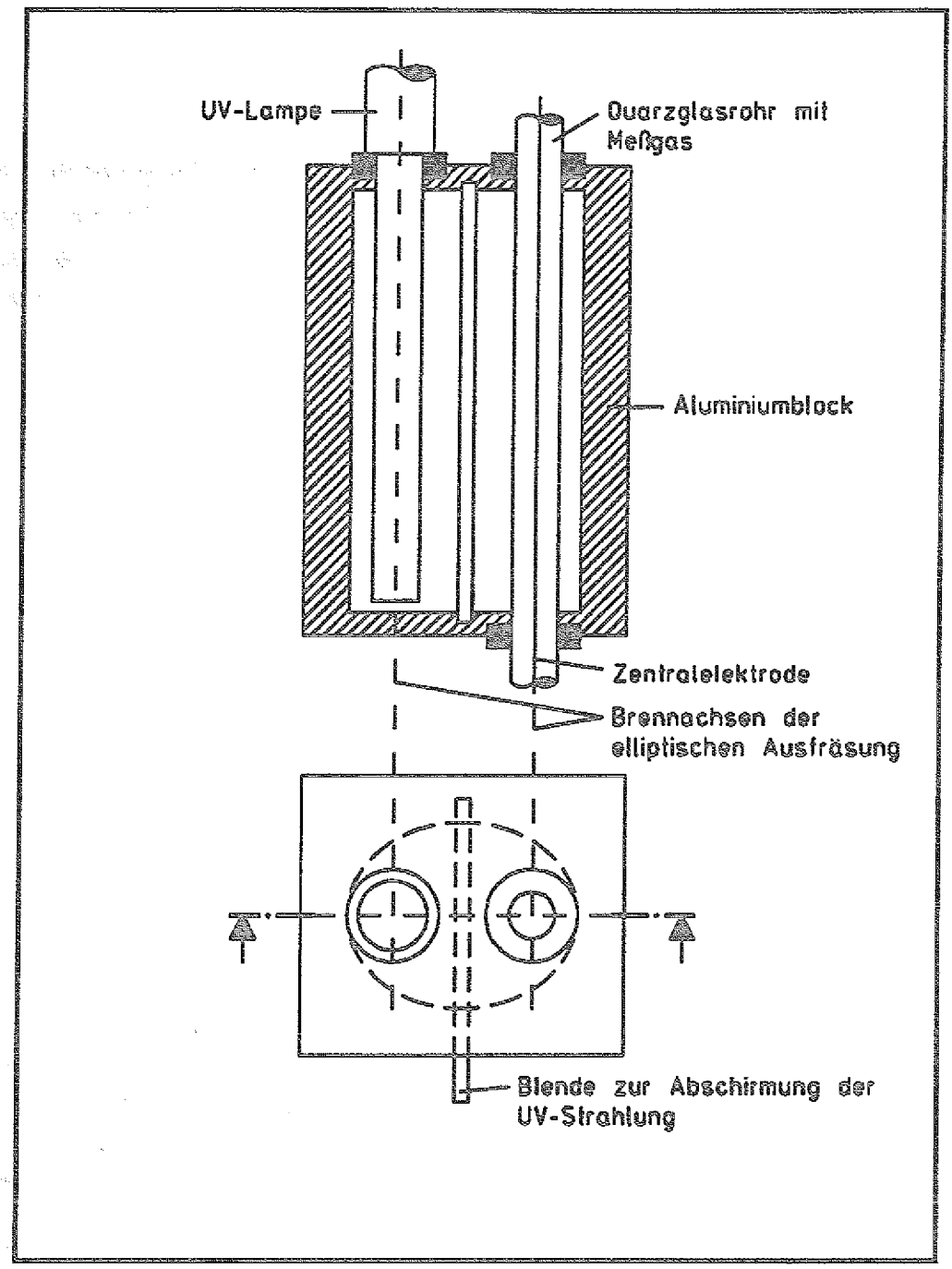


Abbildung 7: Schematischer Aufbau des photoelektrischen Aerosolsensors (PAS) [233]

Die Belichtungseinheit ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt. Sie besteht aus einem elliptisch ausgehöhlten Aluminiumblock. In der einen Brennachse der Ellipse befindet sich ein UV-durchlässiges Quarzrohr mit einer Zentralelektrode (+170 V), durch welches das Verbrennungsaerosol strömt, und in der anderen Brennachse eine stabförmige UV-Quecksilber-Niederdrucklampe. Die UV-Lampe hat eine Wellenlänge von 185 nm. Dies entspricht einer Photonenenergie von 6,9 eV und reicht für das erste Ionisierungspotential der PAHs (Kapitel 3.2) aus.



Abbildnug 8: UV-Belichtungszelle nach W. Seifert [297]

Diese Anordungung hat gegenüber der von H. Burtscher [298] den Vorteil der optimalen geometrischen Anordnung von Aerosolstrom und UV-Lampe.

Für die kontinuierliche Erfassung von PAHs und NPAHs müssen die Betriebsparameter des PAS festgelegt werden. Hierbei handelt es sich um den Durchfluß des Aerosolstromes durch den PAS, das Verdünnungsverhältnis von Abgas zu Stickstoff sowie die Intensität der UV-Lampe. Wie die Abbildung 8 verdeutlicht, kann die Intensität der UV-Lampe mittels eines

Schiebers zwischen UV-Lampe und Aersolstrom variiert werden. Hierbei wird die Strahlungsfläche prozentual (0%, 25%, 50% und 75%) verkleinert.

Die Festlegung des Betriebspunktes ist notwendig, um ein oberflächenproportionales Signal zu erhalten. Die Abbildung 9 zeigt das PAS-Signal in Abhängigkeit des Volumenstromes und der prozentualen Abschwächung der Strahlungsfläche bei einem Verdünnungsverhältnis von 5:1 (Stickstoff : Abgas). Die resultierende lineare Abhängigkeit macht deutlich, daß jedes Partikel unabhängig von seinem Bedeckungsgrad aufgeladen wurde und somit eine analytische Auswertung des PAS-Signales nicht möglich ist.

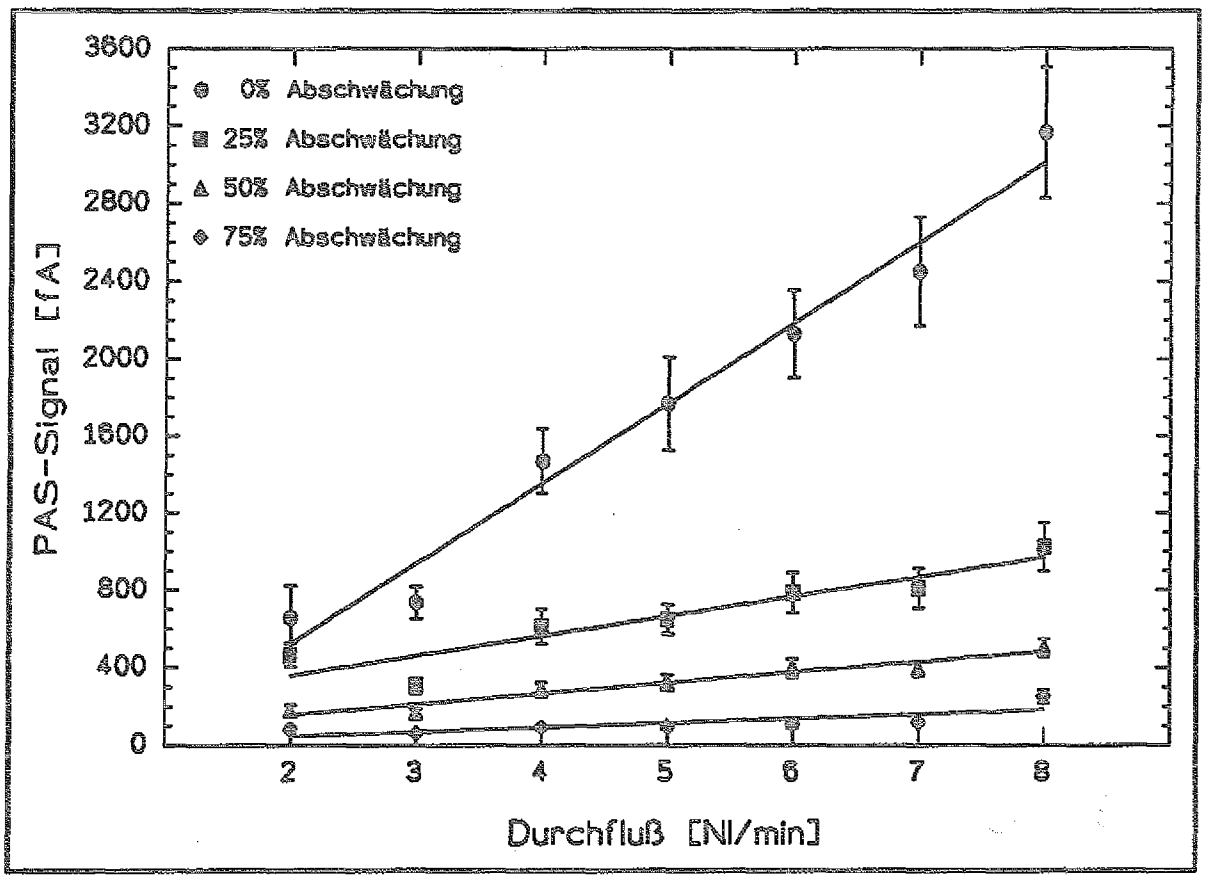


Abbildung 9: Abhängigkeit des PAS-Signals vom Volumenstrom beim Verdünngsverhältnis 5:1 (Stickstoff : Abgas)

In einem weiteren Experiment wurde mit einem Verdünnungsverhältnis von 10:1 (Stickstoff : Abgas) bei ansonsten gleichen Bedingungen am PAS und an der Wirbelschichtverbrennung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 10 graphisch zusammengefaßt. Zunächst wird, wie im vorherigen Experiment, ein linearer Zusammenhang zwischen Durchfluß und PAS-Signal festgestellt. Nach 5 Nl/min flacht die Kurve ab und verläuft parallel zur x-Achse.

Es wird ein PAS-Signal proportional zur Oberflächenbedeckung des Partikels, d. h. analytisch verwertbare Information, erhalten.

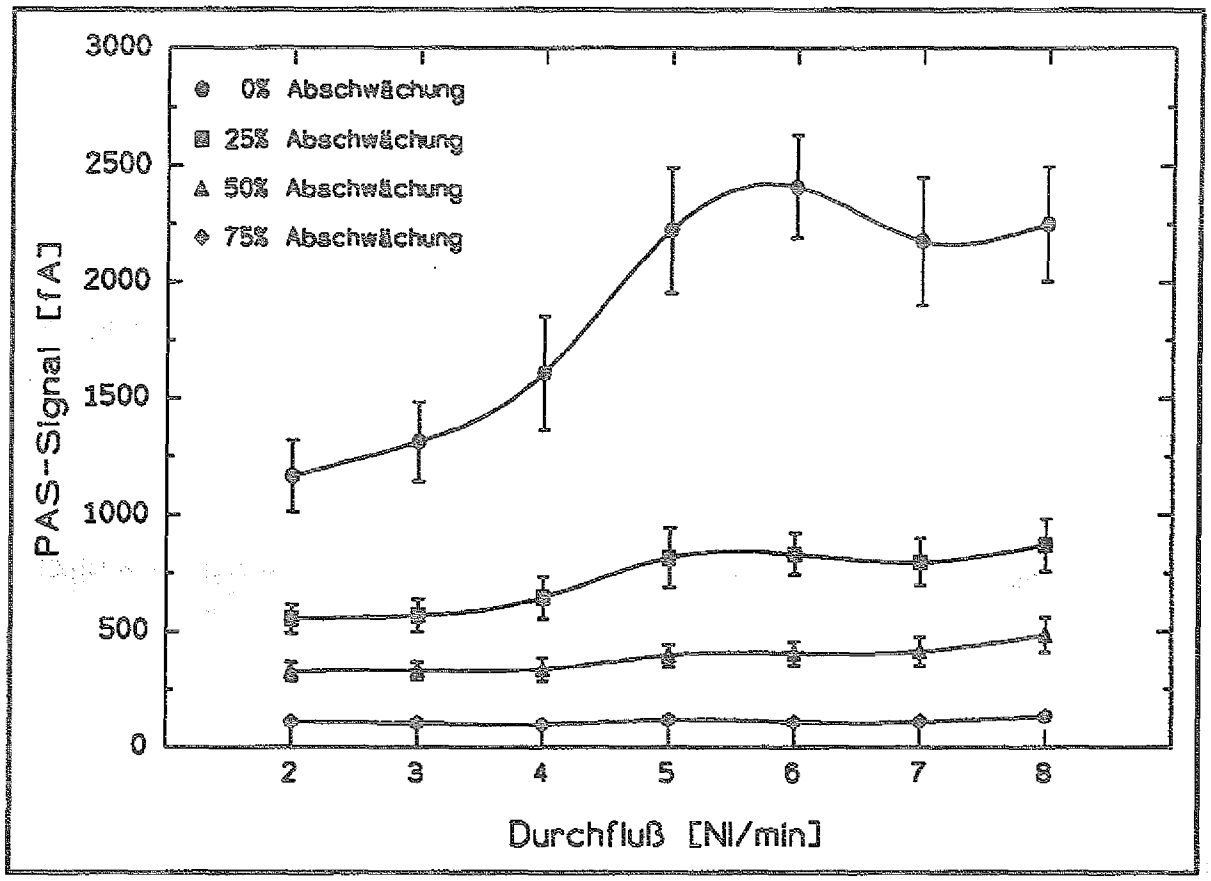


Abbildung 10: Abhängigkeit des PAS-Signals vom Volumenstrom beim Verdünngsverhältnis 10:1 (Stickstoff : Abgas)

Aus diesen Untersuchungen ergeben sich für den Betriebspunkt des Sensors folgende Parameter:

1. Verdünnungsverhältnis 10:1 (Stickstoff : Abgas)
2. Durchfluß von 6 Nl/min
3. Abschwächung von 25% der Strahlungsfläche.

Die Auswahl von 25% Abschwächung stellt einen Kompromiß dar. Im Normalfall ist man bestrebt ein möglichst hohes Signal zu haben, welches bei 0% Abschwächung der Fall wäre. Anhand der Standardabweichungen ist jedoch zu erkennen, daß bei 0% Abschwächung die Schwankungen des PAS-Signals am größten sind. So ist bei einer Abschwächung von 25% die Intensität des Signals ausreichend, und die Schwankungen des Signals akzeptabel.

4. Analytische Bestimmung der PAHs und NPAHs in Verbrennungsaerosolen

4.1 Auswahl und gaschromatographische Bestimmung von PAHs und NPAHs

In der Tabelle 2 sind die untersuchten PAHs und NPAHs mit ihren zugehörigen Abkürzungen und in den Abbildungen 11 und 12 die jeweiligen Strukturformeln zusammengestellt. Es wurden die am häufigsten bei Verbrennungsprozessen emittierten PAHs und NPAHs ausgewählt.

Tabelle 2: Abkürzungen, Summenformel und Molmasse der untersuchten PAHs und NPAHs

PAHs/NPAHs	Abkürzung	Summenformel	Molmasse [g/mol]
Fluoren	F	$C_{13}H_{10}$	166
Phenanthren	PHE	$C_{14}H_{10}$	178
Anthracen	A	$C_{14}H_{10}$	178
Fluoranthen	FLU	$C_{16}H_{10}$	202
Pyren	PYR	$C_{16}H_{10}$	202
Benz[a]anthracen	BaA	$C_{18}H_{12}$	228
Chrysen	CHR	$C_{18}H_{12}$	228
Benzo[b]fluoranthen	BbF	$C_{20}H_{12}$	252
Benzo[k]fluoranthen	BkF	$C_{20}H_{12}$	252
Benzo[e]pyren	BeP	$C_{20}H_{12}$	252
Benzo[a]pyren	BaP	$C_{20}H_{12}$	252
Perylen	PER	$C_{20}H_{12}$	252
Indeno[1,2,3-cd]pyren	I1,2,3-cdP	$C_{22}H_{12}$	276
Dibenz[a,h]anthracen	DBa,hA	$C_{22}H_{14}$	278
Benzo[g,h,i]perylen	BghiP	$C_{22}H_{12}$	276
Anthanthren	ANT	$C_{22}H_{12}$	276
Coronen	COR	$C_{24}H_{12}$	300
1-Nitronaphthalin	1NNa	$C_{10}H_7NO_2$	173
2-Nitrofluoren	2NF	$C_{13}H_9NO_2$	211
9-Nitroanthracen	9NA	$C_{14}H_9NO_2$	223
3-Nitrofluoranthen	3NFLU	$C_{16}H_9NO_2$	247
1-Nitropyren	1NPYR	$C_{16}H_9NO_2$	247
7-Nitrobenz[a]anthracen	7NBaA	$C_{18}H_{11}NO_2$	273
6-Nitrochrysen	6NCHR	$C_{18}H_{11}NO_2$	273
1-Nitroperylen	1NPER	$C_{20}H_{11}NO_2$	297
6-Nitrobenzo[a]pyren	6NBaP	$C_{20}H_{11}NO_2$	297

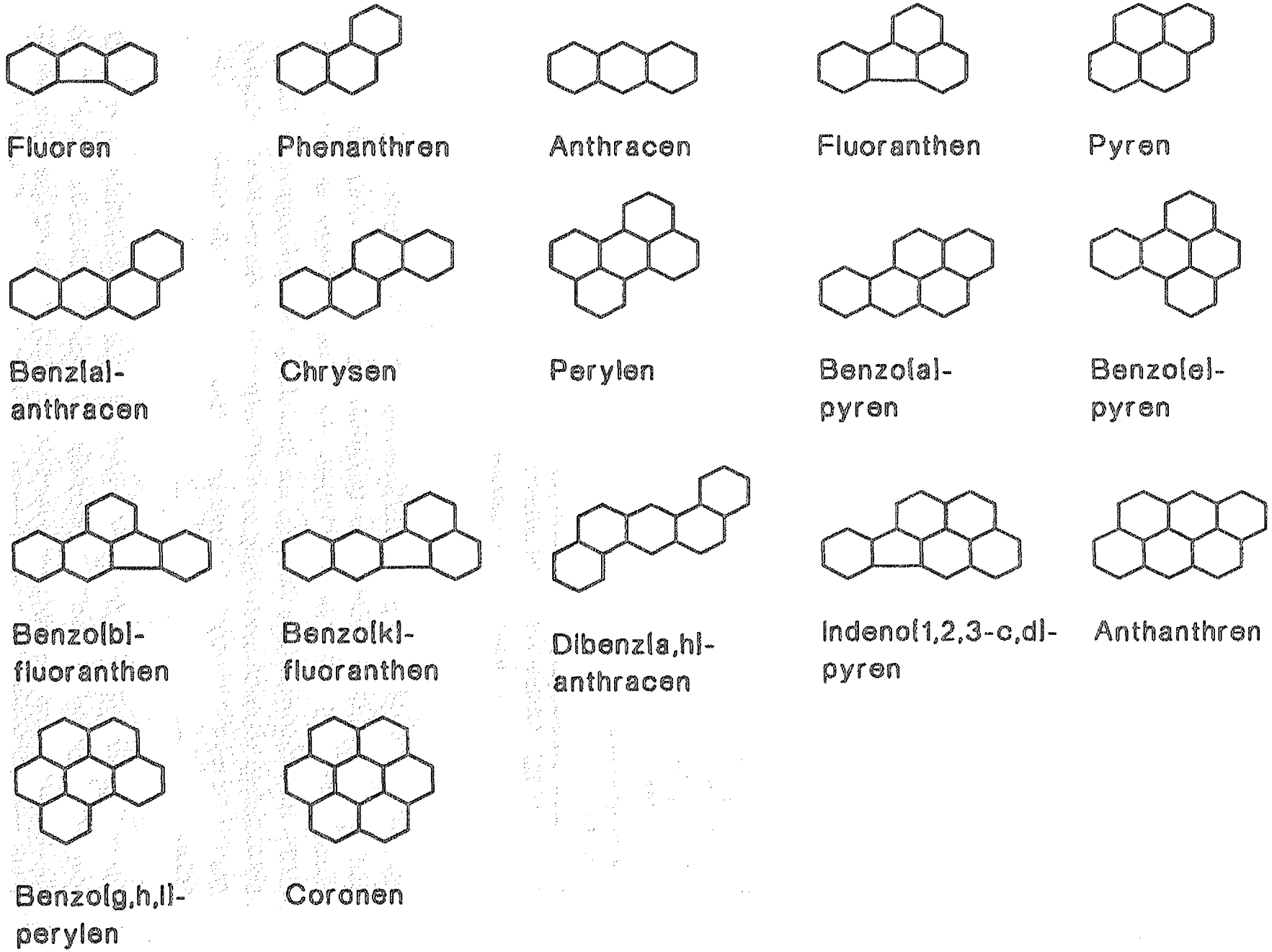


Abbildung 11: Strukturformeln der untersuchten PAHs (zur Vereinfachung wurden die Doppelbindungen weggelassen)

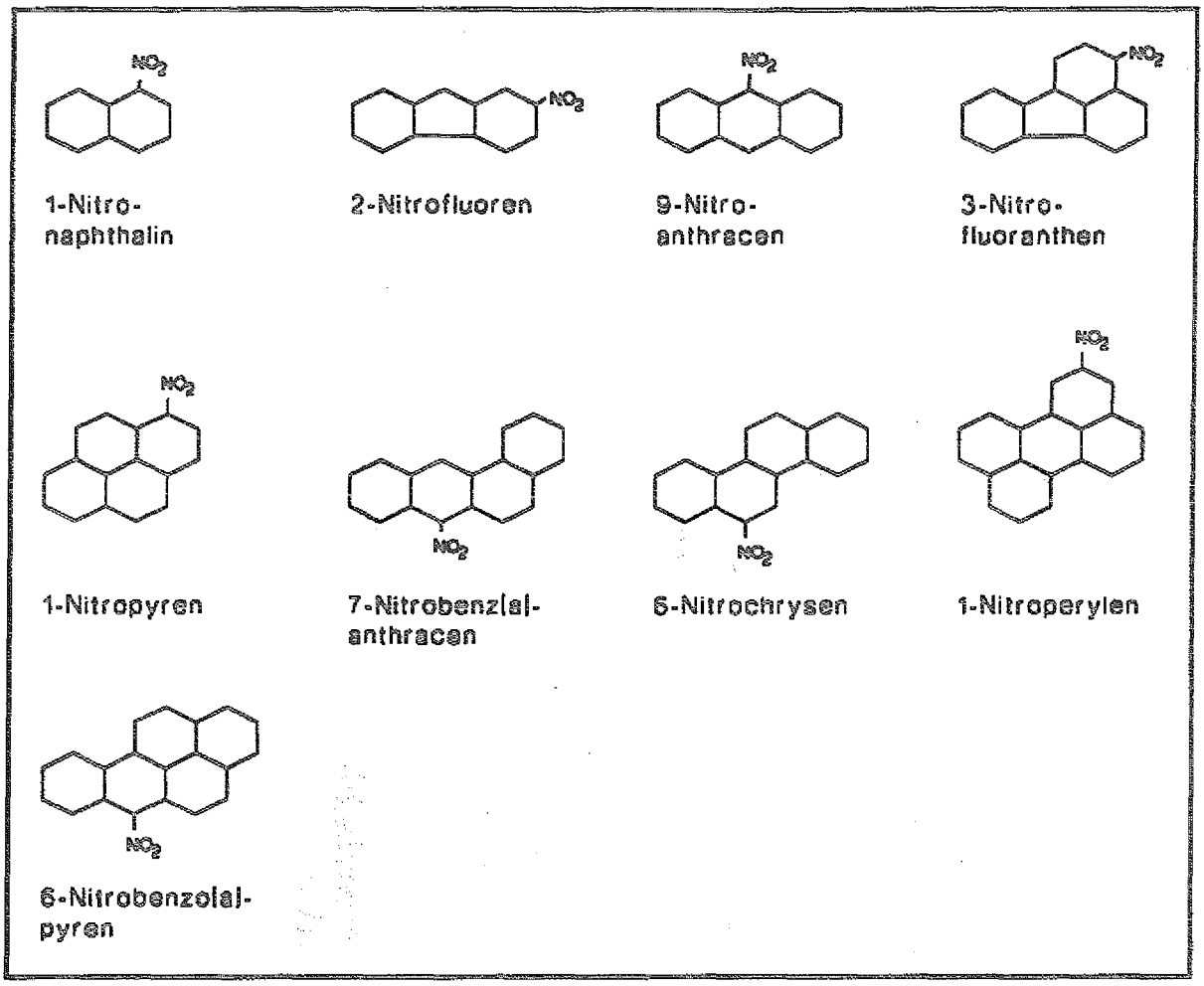


Abbildung 12: Strukturformeln der untersuchten NPAHs (zur Vereinfachung wurden die Doppelbindungen weggelassen)

Die PAHs und NPAHs sind mittels Gaschromatographie in Einzelsubstanzen getrennt und anschließend quantifiziert worden. Die Quantifizierung von PAHs erfolgte durch einen Flammenionisations- (FID) und von NPAHs mittels eines "electron capture"-Detektors (ECD). Ein Integrator erfaßte die Daten zur Auswertung der Chromatogramme. Eine GC-MS-Kopplung wurde stichprobenartig zur Verifizierung von PAHs und NPAHs eingesetzt. Für Details der GC-MS-Untersuchungen sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [159].

Die gaschromatographischen Bedingungen für die Trennung und Identifizierung von PAHs sind in Tabelle 3 und für die NPAHs in Tabelle 4 wiedergegeben. Nach der Auswertung der Gaschromatogramme durch Integration der Peakflächen schloß sich die Quantifizierung der PAHs nach der Methode des internen Standards an [299]. Dabei sind 1-Methylpyren, 2,2'-Binaphthyl und Benzo(b)chrysen im Konzentrationsbereich von 1 bis 3 ng/µl bei einem

Probenvolumen von 300 µl zugesetzt worden. Externe Kalibrierungen dienten zur Bestimmung der NPAH-Konzentration.

Tabelle 3: Gaschromatographische Bedingungen für die PAH-Bestimmung

Gaschromatograph	Carlo Erba 2900 mit Split-Splitless-Injektor und Data-Recorder Shimadzu C-R3A, Injektionsvolumen: 1 µl, Temperatur des Injektors: 320°C, Trägergas: Helium 70 kPa
Säule	Kapillarsäule der Firma J & W Scientific (DB-5): Länge: 30 m, innerer Durchmesser: 0,32 mm, Filmdicke: 0,25 µm
Detektor	Flammenionisationsdelektor (FID): Temperatur 340°C, Wasserstoff: 50 kPa, synthetische Luft: 110kPa
Temperaturprogramm	Starttemperatur: 95°C, Temperaturkonstanz: 2 min, Temperaturanstieg: 10°/min bis 220°C, Temperaturkonstanz: 1 min, Temperaturanstieg: 40°/min bis 320°C, Temperaturkonstanz: 5 min

Tabelle 4: Gaschromatographische Bedinugen für die NPAH-Bestimmung

Gaschromatograph	Carlo Erba 41600 mit Cold on column-Injektor und Data-Recorder Shimadzu C-R3A, Injektionsvolumen: 1 µl, Trägergas: Helium 150 kPa
Säule	Kapillarsäule der Firma Macherey & Nagel (SE-54): Länge: 30 m, innerer Durchmesser: 0,32 mm, Filmdicke: 0,25 µm
Detektor	Electron capture delektor (ECD): Temperatur: 350°C, Make up-Gas (Stickstoff): 80 kPa
Temperaturprogramm	Starttemperatur: 100°C, ballistischer Temperaturanstieg bis 180°C, Temperaturkonstanz: 30 min, Temperaturanstieg: 5°/min bis 320°C, Temperaturkonstanz: 10 min

4.2 Optimierung des "clean up"-Verfahrens zur simultanen Bestimmung von PAHs und NPAHs

Für die Identifizierung der PAHs und NPAHs aus komplexen Systemgemischen müssen diese zunächst von der Matrix und anschließend die Stoffklassen untereinander getrennt werden. Hierfür werden sogenannte "clean up"-Verfahren eingesetzt. In dieser Arbeit wurde eine säulenchromatographische Trennung vorgenommen.

Die chromatographischen Säulen müssen selbst kurz vor dem "clean up"-Schritt hergestellt werden, bieten aber den Vorteil der gleichzeitigen Trennung von Matrix, PCB, PAHs und NPAHs in einem Schritt gegenüber den käuflich erhältlichen Säulen. Die Herstellung dieser Säulen ist zudem denkbar einfach. Zwei Suspensionen zum einen von Kieselgel 60 (70-230 mesh) und zum anderen von Kieselgel 60 (< 230 mesh) in n-Hexan wurden mindestens 15 min zum Quellen stehengelassen. Anschließend ist in einer 12 cm langen Pasteurpipette ein kleiner Glaswollestopfen eingebracht, mit einem Glasstab fixiert und die Glaswollefasern an der Glaswand von außen abgeklopft worden. Nun spülte man zur Reinigung mit 10 ml n-Hexan. Zunächst wurde die vorbereitete Pasteurpipette bis ca. 5 cm portionsweise mit der groben Kieselgelfraktion (60-230 mesh) gefüllt, mit einem Glasstab gestopft und im Anschluß daran mit dem gleichen Kieselgel weiter bis zu einer Höhe von 7 cm aufgefüllt. Auf dieser ersten Kieselgelpackung folgte die zweite Kieselgelschicht (< 230 mesh) bis zu einer Gesamthöhe beider Schichten von ca. 7,5 cm. Ein kleiner planer Glaswollestopfen - schloß die letzte Kieselgelschicht ab.

Die fertig gepackte Säule wurde mit 10 ml n-Hexan konditioniert und mit Aluminiumfolie, zum Schutz vor Photoabbau von PAHs und NPAHs, umhüllt. Dieses "clean up" basiert auf einem Verfahren zur Bestimmung von PCB in verschiedenen Materialien, so daß die Elution von PCB bereits optimiert ist. Für die Elutionsbedingungen und weitere Details der PCB-Bestimmung sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [300].

Als erstes mußte das Elutionsvolumen für die PAHs bestimmt werden. Nach Aufgabe der PAH-Standardlösungen auf die Säule schloß sich die Elution mit n-Hexan / Dichlormethan im Verhältnis 1/1 an. Alle 0,5 ml wurde eine Probe genommen und die PAHs analytisch bestimmt. Hierbei stellte sich heraus, daß 3 ml Elutionsvolumen ausreichten. Um jedoch Unterschiede bei verschieden gepackten Säulen vorzubeugen, wurde das Elutionsvolumen auf 3,5 ml festgelegt. Ebenso ist bei der Bestimmung des Elutionsvolumens für die NPAHs vorgegangen worden. Zu Beginn erfolgte die Elution mit einem polareren Lösungsmittel, Dichlormethan, und es wurde ein Elutionsvolumen von 5,5 ml ermittelt.

Als zweites mußte nun die Polarität der Elutionsmittel für PAHs und NPAHs optimiert werden. Die Polarität des Eluenten wurde durch verschiedene Mischungsverhältnisse von n-Hexan mit Dichlormethan definiert eingestellt. Die Zielsetzung dabei war, die jeweilige Fraktion möglichst quantitativ und gering polar zu eluieren, um eine Trennung in mehrere Substanzklassen zu erreichen.

Für die PAH-Elution ergab sich als optimales Gemisch n-Hexan zu Dichlormethan von 4 zu 1, für NPAHs von 2 zu 1. Die Ergebnisse für NPAHs sind in Tabelle 5 exemplarisch dargestellt. Nachdem Elutionsvolumen und -polarität bei konstanter aufgebrachter PAH- und NPAH-Menge bestimmt waren, mußte der Einfluß der aufgegebenen PAH und NPAH-Menge untersucht werden. Das Ergebnis war, daß die Verluste durch irreversible Adsorption zunahmen, je geringer die aufgebrachte PAH-Menge wurde.

Tabelle 5: Ermittlung der Polarität für die Elution von NPAHs

NPAHs	Variation der Polarität des Elutionsmittels n-Hexan / Dichlormethan			
	4/1 (n=3)	2/1 (n=3)	1/1 (n=3)	0/1 (n=3)
1NNa[1]	75,9±4,6 [%]	90,1±4,6 [%]	95,0±3,9 [%]	85,1±6,2 [%]
2NF	n. b.[2]	84,6±8,3 [%]	97,9±4,0 [%]	96,5±6,6 [%]
9NA	94,9±3,8 [%]	88,3±6,5 [%]	76,7±8,4 [%]	73,0±4,6 [%]
3NFU	n. b.	92,6±6,3 [%]	101,4±4,9 [%]	95,5±2,9 [%]
1NPYR	n. b.	94,8±4,7 [%]	99,8±3,5 [%]	97,4±4,1 [%]
6NCHR	n. b.	96,7±3,3 [%]	100,6±2,8 [%]	95,8±5,3 [%]
1NPER	n. b.	95,3±4,9 [%]	99,7±3,6 [%]	95,8±4,2 [%]
6NBap	12,5±1,0 [%]	39,4±4,1 [%]	n. b.	n. b.

[1] Abkürzungen siehe Tabelle 2 (Kapitel 4.1), [2] nicht bestimmbar

Im Unterschied dazu ist ein solcher Effekt bei den NPAHs nicht zu beobachten. Dies läßt den Schluß zu, daß die Wechselwirkung zwischen PAHs und Kieselgel größer als die zwischen NPAHs und Kieselgel ist (Tabelle 6).

Tabelle 6: Irreversible Adsorptionsverluste bedingt durch das "clean up" bei der PAH- und NPAH-Bestimmung

PAHs	Wiederfindungsrate [%] mittlere aufgegebene PAH- bzw. NPAH-Menge pro Säule		
	1005 ng (n=3)	253 ng (n=3)	51 ng (n=3)
F[1]	82,4±13,0	71,5±11,5	72,1±3,2
PHE	84,9±12,6	71,1±11,2	72,9±5,6
A	87,5±13,6	70,9±12,1	72,8±6,7
FLU	80,9±18,1	74,7±11,1	68,9±3,7
PYR	90,8±7,9	73,7±10,1	63,2±6,5
BaA	83,5±16,3	85,5±21,2	79,5±12,4
CHR	84,0±15,5	84,8±13,9	87,5±27,0
BbF	88,9±7,2	87,2±21,9	70,9±24,6
BkF	86,2±7,5	88,3±24,7	64,5±23,0
BeP	93,2±6,0	101,7±4,1	85,9±15,2
BaP	81,9±1,8	85,2±25,9	63,9±18,3
PER	86,1±8,4	100,7±24,9	66,9±9,0
I1,2,3-cdP	83,9±8,8	78,3±4,2	50,8±11,3
DBa,hA	85,2±4,6	74,1±1,4	n. b.[2]
BghiP	84,8±11,1	83.0±4,5	39,6±17,5
ANT	82,8±14,4	65,8±11,3	n. b.
COR	79,6±19,0	82,8±11,2	n. b.
mittlere Wiederfindungsrate [%]	84,9±10,9	81,9±13,2	69,6±13,1
NPAHs	32 pg	16 pg	8 pg
1NNa	90,1±4,6	104,7±8,6	108,2±3,0
2NF	84,6±8,3	74,1±7,4	52,1±13,0
9NA	88,3±6,5	105,6±6,1	92,8±9,6
3NFLU	92,6±6,3	101.5±13,5	109,3±11,2
1NPYR	94,8±4,7	90,9±15,4	107,1±6,2
6NCHR	96,7±3,3	110,8±5,5	111,7±8,4
1NPER	95,3±4,9	108,9±2,9	124,3±9,8
6NBaP	39,4±4,1	54,4±4,0	38,3±3,1
mittlere Wiederfindungsrate [%]	85,2±5,3	93,9±7,9	93,0±6,8

[1] Abkürzungen siehe Tabelle 2 (Kapilel 4.1), [2] nicht bestimmbar

4.3 Bestimmung der Wiederfindungsraten von PAHs und NPAHs in umweltrelevanten Matrices mittels zertifizierter Referenzmaterialien

Nachdem das "clean up" soweit mit Hilfe von Standardlösungen optimiert war, mußte die gesamte Aufarbeitung an festen Referenzmaterialen überprüft werden. Hierfür wurden solche Referenzmaterialen ausgewählt, die von der Entstehung und Matrix den anfallenden Proben möglichst nahe kamen. Als Standardreferenzmaterialien (SRM) wurden vom National Bureau of Standards (NBS) zum einen Flugasche SRM 1649 und zum anderen Dieselruß SRM 1650 herangezogen.

Die Extraktion ist in einem Mikro-Soxhlet mit einem Volumen von 5 ml durchgeführt worden. Dieses geringe Volumen hat zwei entscheidende Vorteile: eine hohe Zyklenzahl des Lösungsmittels und ein geringes Extraktionsmittelvolumen. Die verdampfte Menge des Lösungsmittels ist unabhängig von der Größe der verwendeten Apparatur. Jedoch wird das gasförmige Lösungsmittel in ein kleineres Volumen kondensiert und ein Zyklus in kürzerer Zeit abgeschlossen. Das möglichst geringe Extraktionsmittelvolumen (20 ml) ist insofern von Bedeutung, als mit der erforderlichen Konzentrierung nicht nur die zu bestimmenden Substanzen, sondern auch nicht abgetrennte Begleitstoffe und Verunreinigungen des Lösungsmittels mit aufkonzentriert werden. Üblicherweise kommen Soxhletapparaturen mit einem Volumen von 50 ml zum Einsatz, so daß in der Extraktionsvorlage mindestens 100 ml Lösungmittel eingesetzt werden müssen. Damit werden die Verunreinigungen des Lösungmittels um den Faktor 5 höher konzentriert, als bei dem hier ausgewählten Verfahren. Während der Extraktion, die 24 h dauerte, befand sich das Extraktionsgut in einer Glasfrittenhülse.

Der Extraktion folgt das Aufkonzentrieren der PAHs und NPAHs. Zwei Methoden bieten sich hierfür an: Die Konzentrierung des Extraktes auf 300 µl mit Hilfe des Rotationsverdampfers, die allerdings die Gefahr der Kontamination im Rückflußbereich beinhaltet und - sehr viel unproblematischer - das Einengen des Extraktes mittels eines leichten Stickstoffstromes aus einer Pasteurpipette bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß. Mit 200 µl des Extraktes wird das "clean up" durchgeführt.

Die Effizienz von unterschiedlichen Extraktionsmitteln (20 ml) wurde an Flugasche SRM 1649 untersucht (Tabelle 7). Die Extraktionsmittel n-Hexan und Cyclohexan liefern die schlechtesten Extraktionsausbeuten, das Gemisch Cyclohexan / Dichlormethan (4/1) liegt knapp unter der Effizienz von Toluol. Vergleicht man die mittlere Wiederfindungsrate mit der für die zertifizierten PAHs, so liegt das Lösungsmittelgemisch lediglich 4% unter der Effektivität von Toluol. Jedoch bietet das Lösungsmittelgemisch den Vorteil, daß es nach der

oben beschriebenen Methode in einem akzeptablen Zeitraum (2h) eingeengt werden konnte. Bei der Verwendung von Toluol mußte entweder auf den Rotationsverdampfer zurückgegriffen werden, oder eine lange Konzentrierungszeit (ca. ein Tag) in Kauf genommen werden. Somit spricht vieles für den Einsatz des Lösungsmittelgemisches Cyclohexan / Dichlormethan (4/1) als Extraktionsmittel für alle weiteren Proben. Trotz der niedrigeren mittleren Wiederfindungsrate von 76,1%, die nicht auf den Extraktionsschritt, sondern auf die irreversiblen Adsorptionsverluste von 15,1% (Tabelle 6) zurückzuführen sind.

Tabelle 7: Extraktion der Flugasche SRM 1649 mit verschiedenen Extraktionsmitteln

Extraktionsmittel	FLU[1]		BaA		BaP		BghiP		I1,2,3-cdP	
	[µg/g]	[%][2]	[µg/g]	[%]	[µg/g]	[%]	[µg/g]	[%]	[µg/g]	[%]
NBS-Zertifikat	7,1 ±0,5		2,6 ±0,3		2,9 ±0,5		4,5 ±1,1		3,3 ±0,6	
n-Hexan (n=4)	3,0 ±0,7	42,3	1,4 ±0,3	53,8	1,2 ±0,5	41,4	2,1 ±0,6	46,7	2,4 ±0,5	73,7
Cyclohexan (n=4)	4,4 ±0,4	63,0	2,0 ±0,6	76,9	2,0 ±0,2	69,0	2,6 ±0,3	57,8	2,6 ±0,3	78,8
Toluol (n=4)	5,3 ±0,4	74,3	1,9 ±0,1	72,1	2,2 ±0,1	75,9	3,5 ±0,2	78,3	3,3 ±0,3	100,0
Cyclohexan / Dichlormethan (4/1) (n=5)	4,8 ±0,1	67,6	1,9 ±0,1	73,1	2,1 ±0,2	72,4	3,3 ±0,4	73,7	3,1 ±0,3	93,9

[1] Abkürzungen siehe Tabelle 2 (Kapilel 4.1), [2] Wert des NBS-Zertifikats gleich 100 % gesetzt

In der Abbildung 13 ist ein GC-Chromatogramm eines Extraktes nach Aufarbeitung mit dem oben beschriebenen Verfahren abgebildet. Man erkennt die Reinheit des Extraktes und die gute Auswertbarkeit des Chromatogramms. Das gesamte Aufarbeitungsverfahren ist in Abbildung 14 noch einmal schematisch zusammengefaßt.

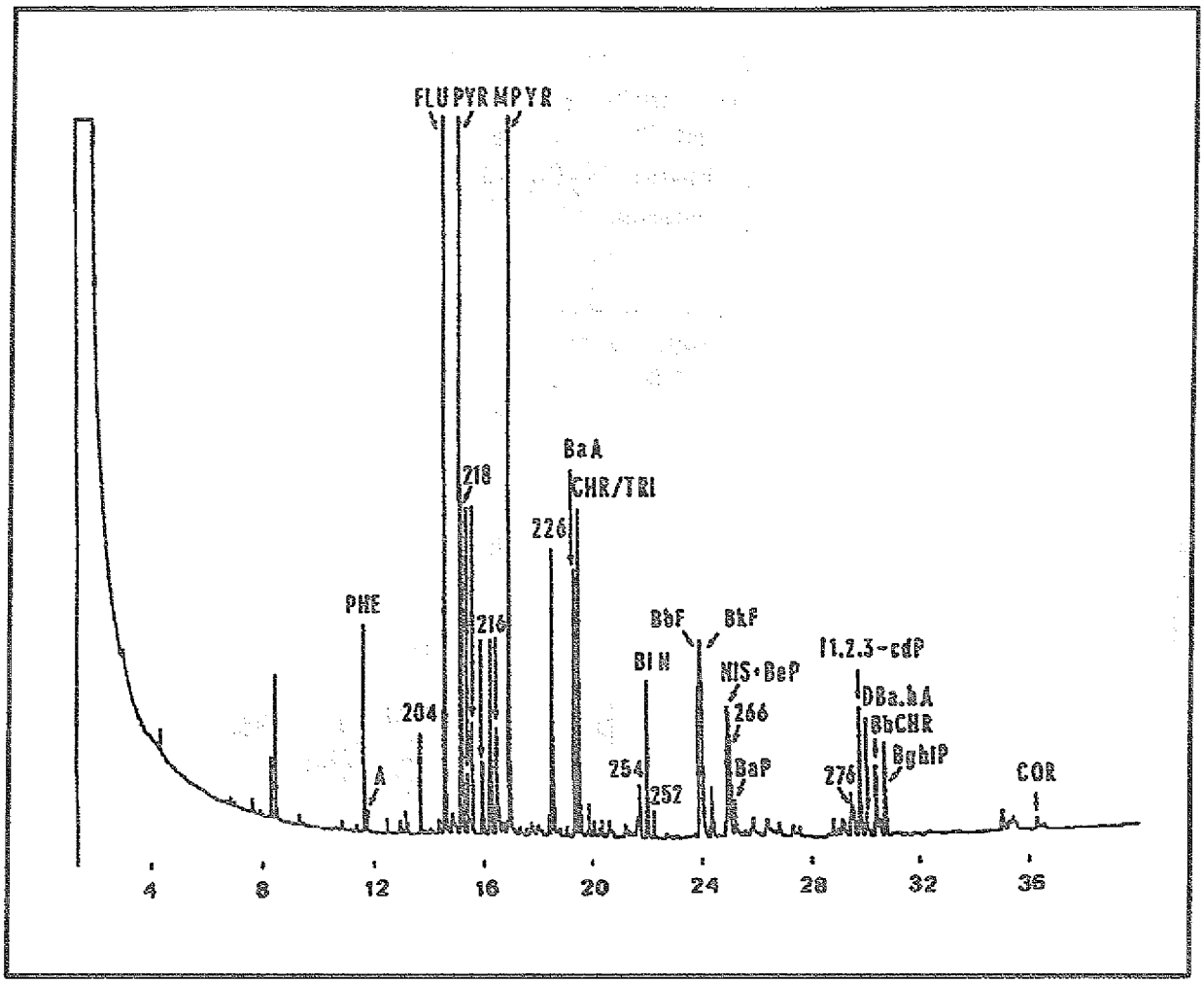


Abbildung 13: GC-Chromatogramm der PAH-Fraktion von Flugasche SRM 1649

Für die Bestimmung der Wiederfindungsrate von NPAHs mußte auf Dieselruß SRM 1649 zurückgegriffen werden, da hier neben PAHs auch 1NPYR zertifiziert ist. Die Ergebnissse sind in der Tabelle 8 zusammengestellt.

Die Wiederfindungsrate für 1NPYR liegt lediglich bei 45,8% auch bei dem nicht zertifiziertem 6NBaP beträgt sie nur 56,3 %. Die Ergebnisse für die Verluste durch irreversible Adsorption (Tabelle 6) zeigen, daß die niedrigen Wiederfindungraten nicht auf das "clean up" zurückzuführen sind, sondern auf die Effizienz des Extraktionsmittels. Für die Extraktion böte sich noch ein Extraktionsgemisch von Cyclohexan / Dichlormethan von (2/1) an. Jedoch muß man sich darüber im Klaren sein, daß bei einer simultanen Bestimmung dreier organischer Substanzklassen die Wahl des Extraktionsmittels einen Kompromiß und nicht für jede Stoffklasse das Optimum darstellt.

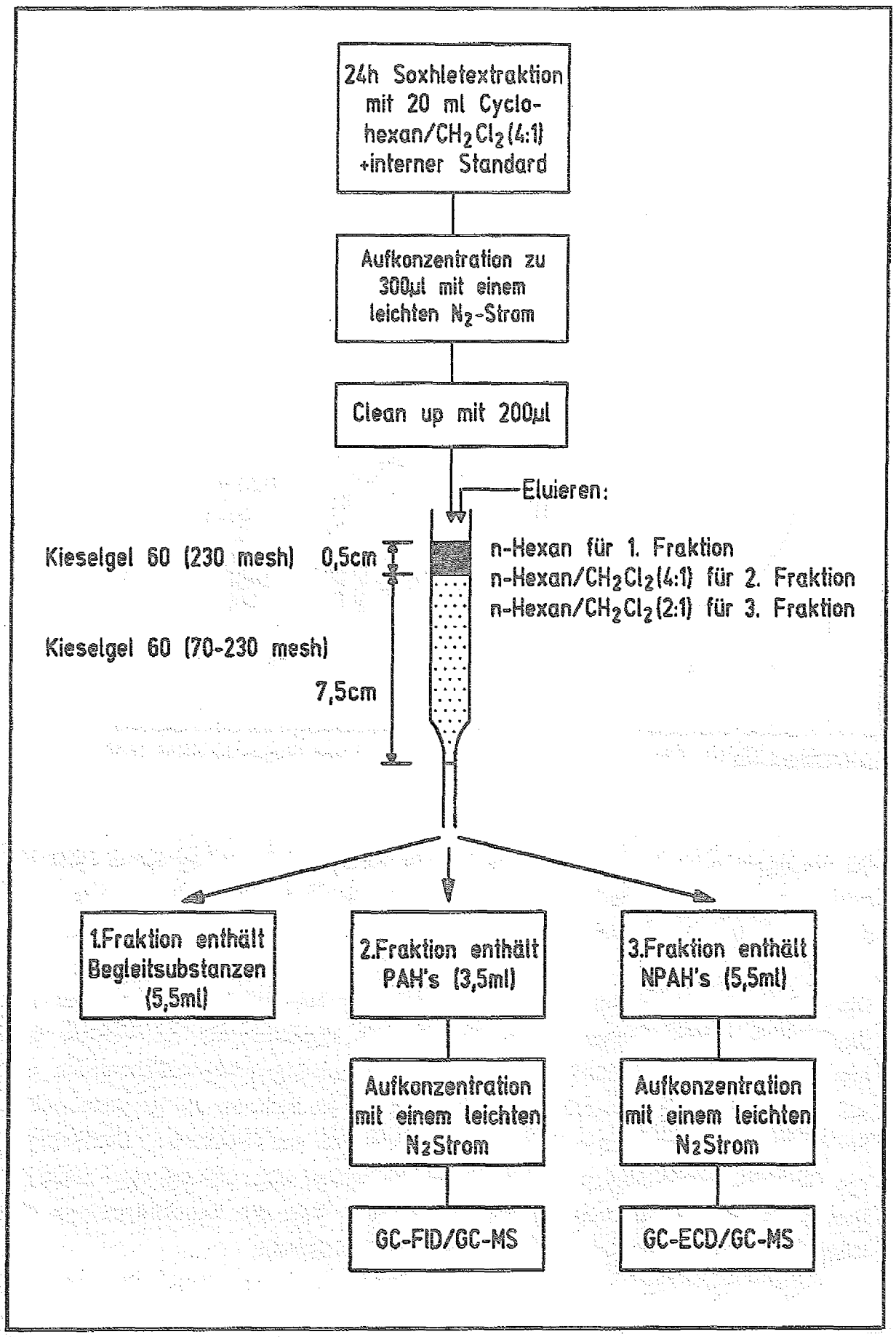


Abbildung 14: Analytische Aufarbeitung zur simulatanen PAH- und NPAH-Bestimmung

Tabelle 8: Wiederfindungsraten bei der Analyse von Dieselruß SRM 1650

PAHs	Konzentration [µg/g]		Wiederfindungsrate [%][3]
	NBS-Zertifikat	ermittelte Werte	
PHE[1]	71	51,5±12,0	72,5
FLU*	51±4	50,6±8,5	99,2
PYR*	48±4	59,5±8,1	103,1
BaA*	6,5±1,1	6,2±1,8	95,4
CHR	22	26,0±4,5	118,2
BbF	-	n. b.[2]	n. b.
BkF	2,1	n. b.	n. b.
BaP*	1,2±0,3	0,8±0,2	66,7
I1,2,3-cdP	2,3	2,6±0,4	113,0
BghiP*	2,4±0,6	2,5±0,3	104,2
NPAHs			
9NA	-	8,6±1,5	-
1NPYR*	19±2	8,7±1,2	45,8
6NCHR	-	2,2±0,8	-
6NBaP	1,6	0,9±0,2	56,3

[1] Abkürzungen siehe Tabelle 2 (Kapilel 4.1), [2] nicht bestimmbar, [3] Wert des NBS-Zertifikats gleich 100 % gesetzt, * nach NBS zertifizierte Konzentrationen

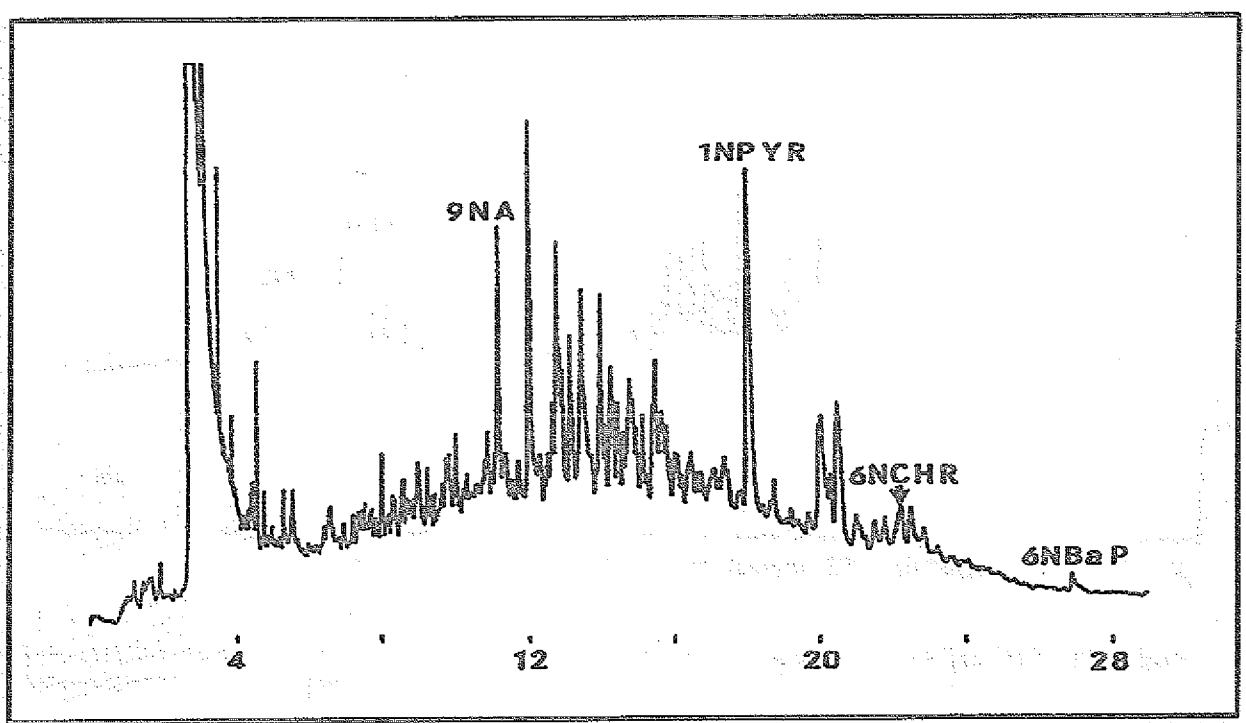


Abbildung 15: GC-Chromatogramm der NPAH-Fraktion des Dieselrusses SRM 1650

4.4 Anwendung des neuen Aufarbeitungsverfahrens auf die Bestimmung der PAHs und NPAHs in Heizöl und im Verbrennungsaerosol der Laborwirbelschichtanlage

Das oben beschriebene Aufarbeitungsverfahren zur simultanten Bestimmung von PAHs und NPAHs wurde zur Ermittlung der PAH-Konzentrationen in den Brennstoffen (Dodekan, Heizöl EL) angewandt. Die Bestimmung der PAH-Konzentrationen in den eingesetzten Brennstoffen war erforderlich, da unter anderem die Aufgabenstellung dieser Arbeit beinhaltete, den Einfluß von Brennstoffen auf die emittierten PAH-Konzentrationen zu untersuchen. Für die Brennstoffanalysen wurde das Aufarbeitungsverfahren (Abbildung 14) dahingehend abgeändert, daß der Extraktionsschritt entfiel und direkt 5 µl des Brennstoffes auf die Säule des "clean up" aufgegeben wurde. Hierbei stellte es sich heraus, daß Dodekan keine PAHs enthält. In Heizöl konnten aber PHE, FLU, PYR und MPYR nachgewiesen und quantifiziert werden (Tabelle 9). Für eine vollständigere Erfassung der PAHs in Heizöl müßten vor allem kleinere PAHs und deren Methyl-Derivate eingeschlossen werden. Ein Gaschromatogramm der PAH-Fraktion ist in Abbildung 16 dargestellt.

Das Verbrennungsaerosol wurde, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, mittels teflonbeschichteter Glasfaserfilter bei einer Verdünnung von 2,5 : 1 (Stickstoff : Abgas) gesammelt und anschließend nach der obigen Methode aufgearbeitet. In der Abbildung 17 und 18 sind die Gaschromatogramme der PAH- bzw. NPAH-Fraktionen veranschaulicht.

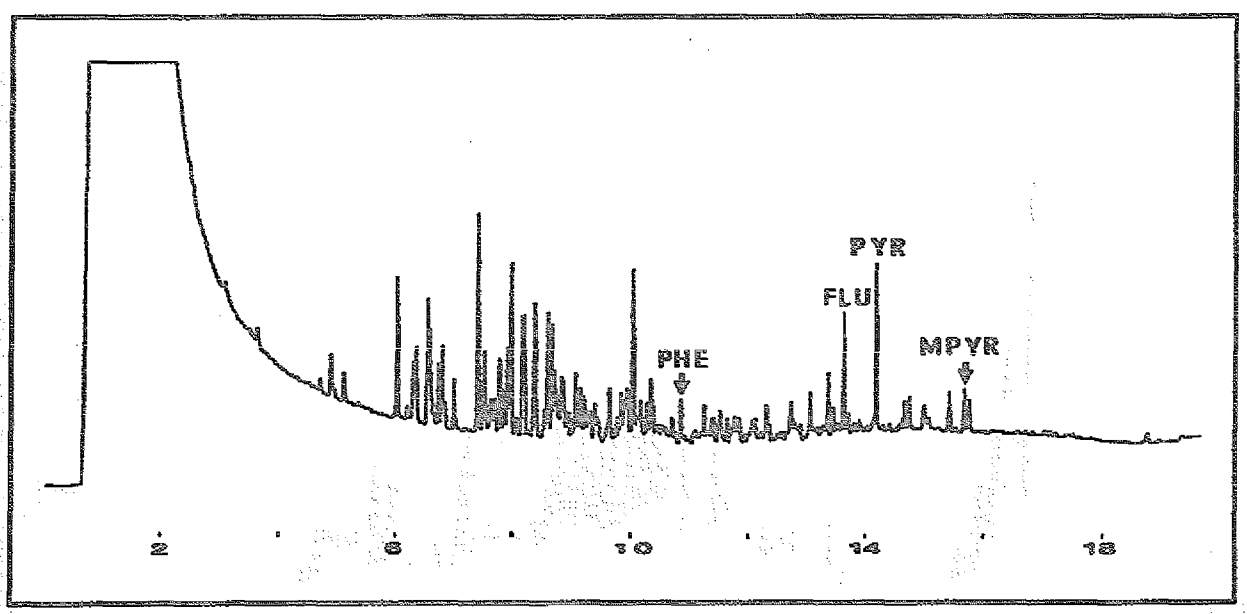


Abbildung 16: In Heizöl EL identifizierte PAHs

Tabelle 9: Identifizierte PAHs in Heizöl EL

Identifizierte PAHs	PHE	FLU	PYR	MPYR
Konzentration [µg/l]	23,6±3,5	55.3±9,8	96,7±12,7	6,9±0,8

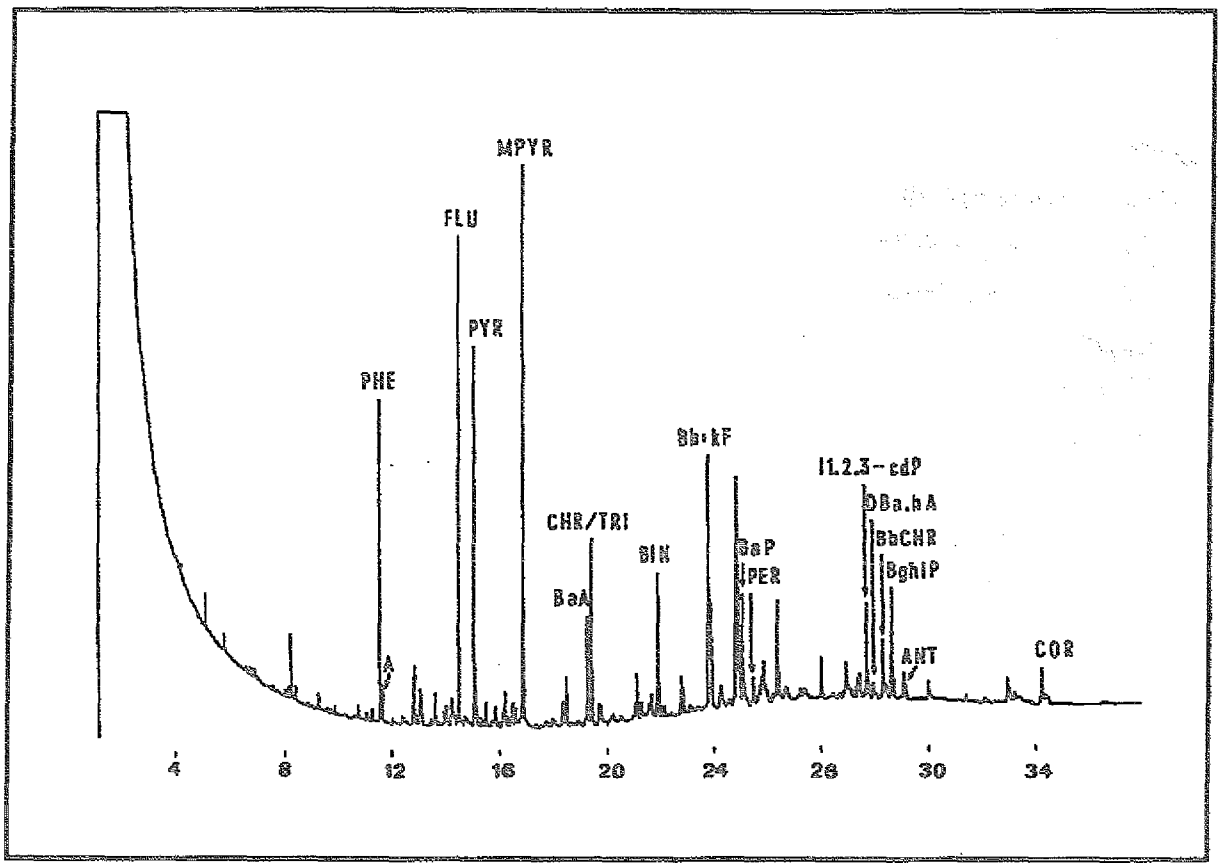


Abbildung 17: Im Verbrennungsaerosol der Laborwirbelschichtanlage identifizierte PAHs

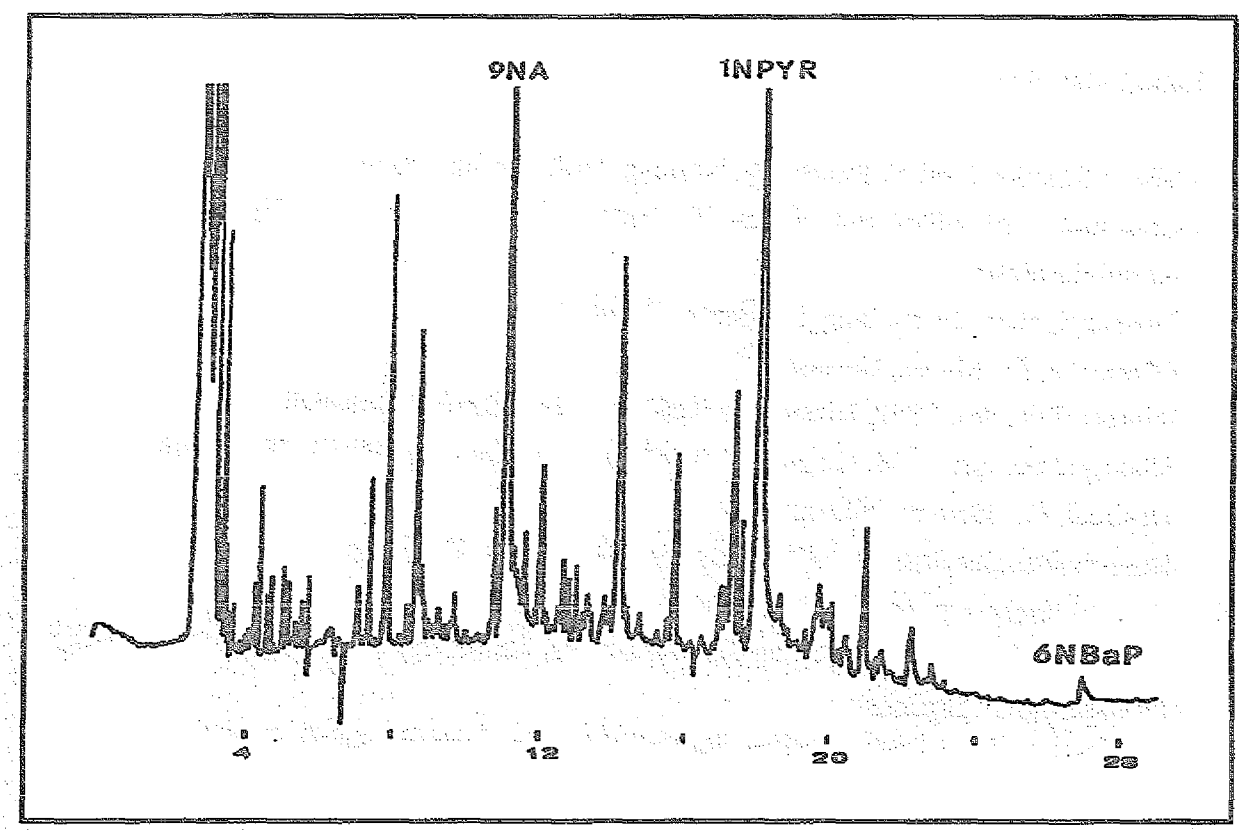


Abbildung 18: Im Verbrennungsaerosol der Laborwirbelschichtanlage identifizierte NPAHs

4.5 Experimentelles: Geräte, Laborhilfsmittel und Chemikalien

Geräte:

- Gaschromatograph für die NPAH-Bestimmung der Fa. Carlo Erba, Hofheim, bestehend aus:
  Gaschromatograph Typ 4160
  cold on column-Injektor
  Kapillarsäule SE-54, 30 m x 0,32 mm innerer Durchmesser, Fa. Macherey & Nagel, Düren
  ^{63}Ni electron capture-Detektor
  Data Recorder C-R3A, Fa. Shimadzu, Duisburg

- Gaschromatograph für die PAH-Bestimmung der Fa. Carlo Erba, Hofheim, bestehend aus:
  Gaschromatograph Typ 2900
  split-splitless-Injektor
  Kapillarsäule DB-5, 30 m x 0,32 mm innerer Durchmesser, Fa J & W Scientific, Folsam
  Flammenionisationsdetektor
  Data Recorder C-R3A, Fa. Shimadzu, Duisburg

- Umwälzthermostat, Temperaturbereich -40° - 100°C, Fa. Bühler, Tübingen
- Heizpilz, Fa. Horst, Lindenfels

Laborhilfsmittel:

- Mikro-Soxhlet, 5 ml Volumen, Fa. Normag, Hofheim im Taunus
- Glaseinsätze für Mikro-Soxhlet mit Glasfrittenhülsen (Porösität D1), Eigenbau
- Aluminiumfolie
- Pasteurpipetten, 14 cm lang, Fa. Brand, Wertheim
- Glaswolle, Fa. Merck, Darmstadt
- Kieselgel 60, Art. 7729, Korngröße 0,063 mm, Fa. Merck, Darmstadt
- Kieselgel 60, Art. 7734, Korngröße 0,063 mm - 0,2 mm, Fa. Merck, Darmstadt
- Dosimat, Fa. Metrom, Filderstadt
- Mini-Probengläschen, kalibriert 5 ml, Fa. Chrompack, Frankfurt
- Probengläschen, kalibriert 6 ml, Eigenbau
- Glas-Mikroliter-Pipetten, in den Größen 1-5, 10, 25, 50 und 100 µl, Fa. Brand, Wertheim
- Pipettierhilfen, Eigenbau
- teflonbeschichtete Glasfaserfilter, Fa. Pall Filtrationstechnik GmbH, Dreieich

Chemikalien:

- Aceton, p. A., Fa. Merck, Darmstadt

- Anthanthren, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- Anthracen, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- Benz[a]anthracen, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- Benzo[b]chrysen, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- Benzo[a]pyren, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- Benzo[b]fluoranthen, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- Benzo[e]pyren, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- Benzo[g,h,i]perylen, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- Benzo[k]fluoranthen, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- 2,2´-Binaphtyl, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- Chrysen, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- Coronen, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- Cyclohexan, p. A., Fa. Merck, Darmstadt
- Dibenz[a,h]anthracen, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- Dichlormethan, p. A., Fa. Merck, Darmstadt
- Dieselruß, SRM 1650, Fa. Promochem, Wesel
- Flugasche, SRM 1649, Fa. Promochem, Wesel
- Fluoranthen, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- Fluoren, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- Helium, Stahlflasche, Reinheit 99,999%, Fa. Messer-Griesheim
- n-Hexan, p. A., Fa. Merck, Darmstadt
- Indeno[1,2,3-cd]pyren, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- 1-Methylpyren, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- 9-Nitroanthracen, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- 7-Nitrobenz[a]anthracen, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- 6-Nitrobenzo[a]pyren, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- 6-Nitrochrysen, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- 1-Nitrofluoranthen, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- 2-Nitrofluoren, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- 1-Nitronaphthalin, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- 1-Nitroperylen, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- 1-Nitropyren, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- Perylen, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- Phenanthren, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- Pyren, Reinheit > 99%, Schmidt, Ahrensburg
- Stickstoff, Stahlflasche, Reinheit 99,999%, Fa. Messer-Griesheim, Frankfurt
- Synthetische Luft, Stahlflasche, Reinheit 99,999%, Fa. Messer-Griesheim, Frankfurt
- Toluol, destilliert in Glass, Fa. Fluka, Neu-Ulm
- Wasserstoff, Stahlflasche, Reinheit 99,999%, Fa. Messer-Griesheim, Frankfurt

5. Ermittlung der PAH- und NPAH-Emissionen mittels PAS im Vergleich zur chemischen Analyse

5.1 Physikalische Charakterisierung des Verbrennungsaerosols beim Einsatz von unterschiedlichen Brennstoffen und Verbrennungsbedingungen

Wie in Kapitel 3 erläutert wurde, ist die Photoemission von PAHs und NPAHs adsorbiert auf Submikronpartikel unter anderem abhängig von der Partikelzahl und dem Partikelradius. Diese beiden Größen sind quasi mit der Partikeloberfläche gleich zu setzen und stellen zusammen mit der PAH/NPAH-Menge die gesamte PAH/NPAH-Fläche auf dem Aerosol dar.

Die Bestimmung dieser beiden Größen ist mit dem "differential mobility particle sizer" (DMPS) vorgenommen worden (Abbildung 19) [301, 302]. Dieses System eignet sich besonders für die Bestimmung von Partikeln unterhalb von einem Mikrometer und besteht aus einem elektrostatischem Klassifizierer, sowie einem Kondensationskernzähler.

Der elektrostatische Klassifizierer (engl.: differential mobility analyser (DMA)) [303] besteht aus zwei, ineinander geschobenen, konzentrischen Metallröhren. Räumlich von einander getrennt, werden zwischen innerer und äußerer Röhre laminar Schleierluft und Aerosolstrom geführt. Die Schleierluft bildet einen zylinderförmigen und partikelfreien Raum um die innere Röhre. Am unteren Ende der inneren Röhre befindet sich ein Schlitz, durch den ein bestimmter Volumenstrom abgezogen wird. Nun legt man eine negative Hochspannung an die innere und erdet die äußere Röhre. So erfahren positiv geladene Partikel im äußeren Partikelstrom eine elektrische Kraft. Diese elektrische Kraft läßt die Partikel durch die Schleierluft zur Zentralelektrode wandern. Besitzen die Partikel eine hohe elektrische Mobilität werden sie auf der Zentralelektrode vor dem Schlitz abgeschieden. Partikel mit einer zu geringen elektrischen Mobilität werden am Ende des Gerätes mit der Überschußluft abgeführt. Nur die Partikel mit der passenden elektrischen Mobilität treffen auf den Schlitz und werden in einem Teilstrom als Partikel einer Größenklasse (monodisperses Aerosol) abgeführt. Die Auftrennung in verschiedene Partikelgrößen erfolgt also nach elektrischen Mobilitäten der Partikelgrößen und kann über die Variation der Spannung an der Zentralelektrode ausgewählt werden. Die Variation der Spannung wird computergestützt in einem Bereich von 0-10000 V durchgeführt, so daß man ein ganzes Spektrum an Größenklassen (Anzahlgrößenverteilung) erhält.

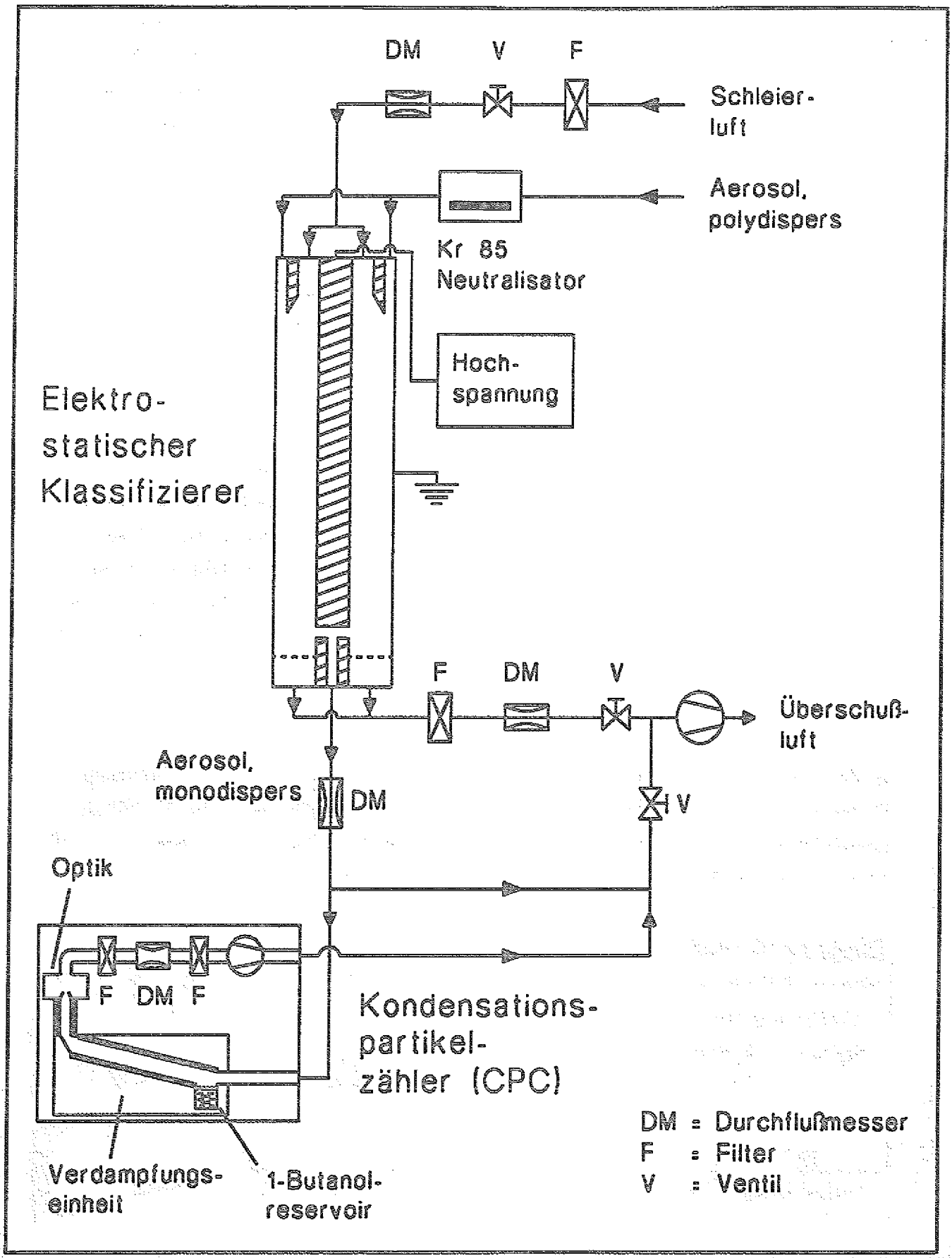


Abbildung 19: Ermittlung der Anzahlgrößenverteilung der Partikel mit Hilfe des elektrostatischen Klassifizierers in Verbindung mit dem Kondensationskernzähler ("underpressure mode")

Die Bestimmung der Anzahlkonzentration der Partikel einer Größenklasse wird anschließend im Kondensationskernzähler (engl.: condensation particle counter (CPC)) [304, 305] durchgeführt. Nach Eintritt des Aerosols in den CPC gelangt es in die Sättigungszone. Hier wird das Aerosol mit 1-Butanol gesättigt. Im Anschluß daran folgt die Kondensationsstrecke, in der das Aerosol abgekühlt wird und das 1-Butanol auf den Partikeln kondensiert. Diese Vergrößerung der Partikel ist notwendig, da sie sonst im nm-Bereich optisch nicht erfasst werden können.

In den Abbildungen 20 bis 22 sind typische Anzahlgrößenverteilungen, die mit dem oben beschriebenen DMPS-System bei der Verbrennung von Dodekan, Heizöl EL und Altöl ermittelt wurden, veranschaulicht.

Aus den Abbildungen wird deutlich, daß sich die Maxima der Anzahlgrößenverteilungen bei verschiedenen Brennstoffen unterscheiden. Bei der Verbrennung von Dodekan befindet sich das Maximum der Anzahlgrößenverteilung bei ca. 50 nm, für Heizöl EL bei ca. 70 nm und für Altöl bei ca. 30 nm. Ebenso zeigen die Verteilungen Unterschiede in den Verläufen der Verteilungen auf. So deutet sich bei der Verbrennung von Dodekan eine bimodale Verteilung an im Gegensatz zu Heizöl EL und Altöl. Die Anzahlgrößenverteilungen bei der Verbrennung von Dodekan und Heizöl EL entsprechen einer etwas breiteren Boltzmannverteilung. Die Anzahlgrößenverteilung bei der Verbrennung von Altöl entspricht dagegen eher einer Verteilung nach Poisson.

In der Tabelle 10 sind die physikalischen Daten des Aerosols bei der Verbrennung von Dodekan unter verschiedenen Lambda-Werten (der Lambda-Wert stellt das Verhältnis von tatsächlicher zu stöchiometrisch notwendiger Sauerstoffmenge dar) zusammengestellt. Ebenfalls ist, zum Vergleich, in der Tabelle das gemessene PAS-Signal eingetragen.

Tabelle 10: Physikalische Daten des Aerosols bei der Verbrennung von Dodekan

Brennstoff Dodekan Verdünnung 10:1 (Stickstoff : Abgas)	Lambda 1,4 (n=12)	Lambda 1,7 (n=12)	Lambda 2,2 (n=12)
Partikelanzahl-konzentration [P/cm^3]	$1{,}2*10^5$ $\pm 1{,}6*10^4$	$1{,}1*10^5$ $\pm 1{,}1*10^4$	$0.9*10^5$ $\pm 1{,}1*10^4$
Partikeldurchmesser d_{max} [nm]	46,9±1,7	49,7±1,7	52,0±2.3
Partikeloberfläche [µm^2/cm^3]	$3{,}9*10^3$ $\pm 5{,}3*10^2$	$3{,}5*10^3$ $\pm 4{,}7*10^2$	$3{,}0*10^3$ $\pm 3{,}6*10^2$
PAS-Signal [fA]	311,5±56,8	146,4±35,7	115,7±29,4

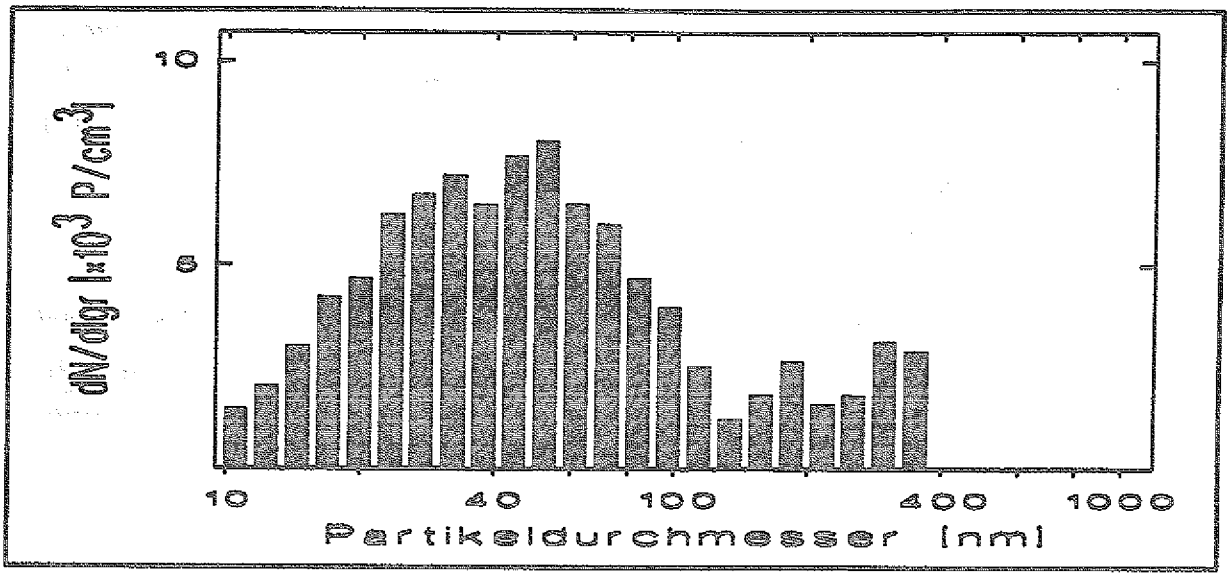


Abbildung 20: Anzahlgrößenverteilung bei der Verbrennung von Dodekan

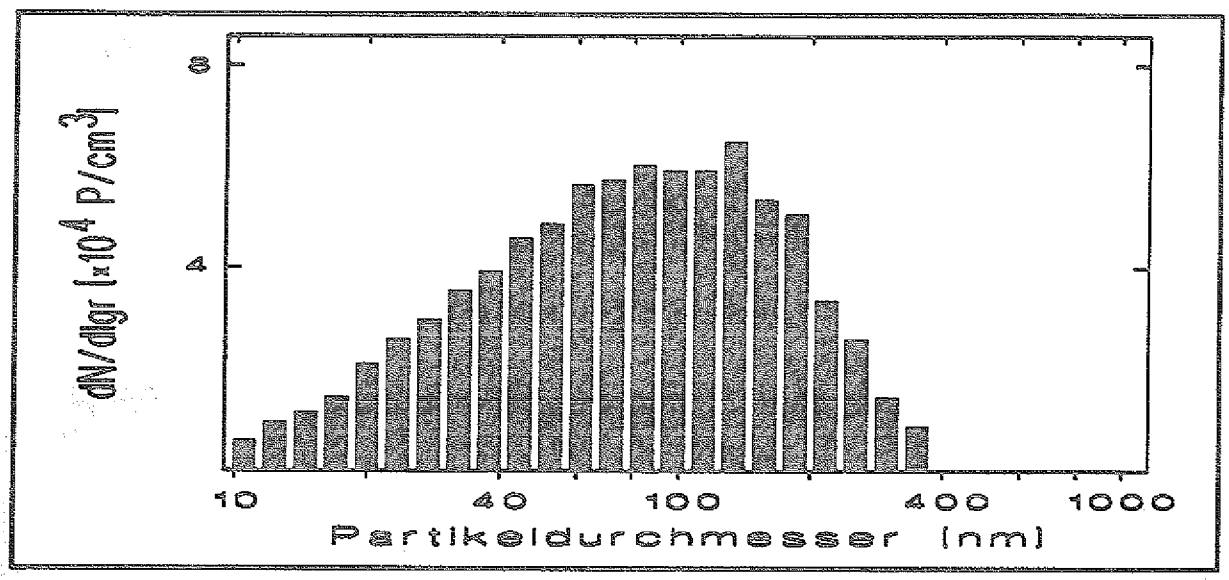


Abbildung 21: Anzahlgrößenverteilung bei der Verbrennung von Heizöl EL

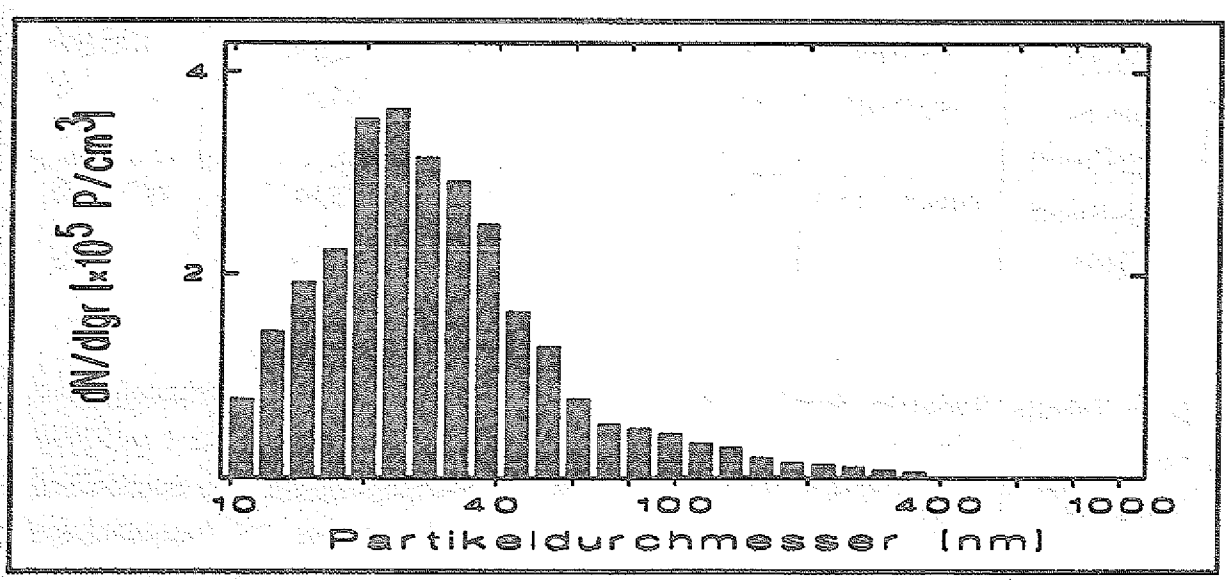


Abbildung 22: Anzahlgrößenverteilung bei der Verbrennung von Altöl

Bei der Betrachtung der Partikelanzahlkonzentration stellt man eine leichte Abnahme fest. Jedoch innerhalb der Streuung der Meßwerte ist kein signifikanter Unterschied feststellbar. Genauso verhält es sich bei dem mittleren Partikeldurchmesser und der daraus berechneten Partikeloberfläche. Dagegen ist das PAS-Signal der unterschiedlichen Meßpunkte statistisch signifikant unterschiedlich (geprüft mit F- und t-Test).

Bei der Verbrennung von Heizöl verhält es sich ähnlich, wie aus der Tabelle 11 zu erkennen ist. Bei der Variation des Lambda-Wertes von 1,4 bis 1,8 sind Partikelanzahlkonzentration, Partikeldurchmesser und Partikeloberfläche als konstant anzusehen. Jedoch bei Lambda-Werten von 1,8 bis 2,2 ist eine kontinuierliche Verringerung von Partikelanzahlkonzentration, -durchmesser und -oberfläche festzustellen.

Tabelle 11: Physikalische Daten des Aerosols bei der Verbrennung von Heizöl EL

Brennstoff Heizöl EL Verdünnung 10:1 (Stickstoff: Abdas)	Lambda 1,4 (n=15)	Lambda 1,6 (n=15)	Lambda 1,8 (n=15)	Lambda 2,0 (n=15)	Lambda 2.2 (n=15)
Partikel-anzahl-konzentration [P/cm^3]	$1{,}2*10^6$ $\pm 2{,}4*10^5$	$1{,}2*10^6$ $\pm 2{,}7*10^5$	$0{,}8*10^6$ $\pm 3{,}1*10^5$	$0{,}6*10^6$ $\pm 4{,}4*10^5$	$0{,}4*10^6$ $\pm 3{,}8*10^4$
Partikel-durchmesser d_{max} [nm]	65,1±3,4	69,9±9,5	69,2±8,7	68,4±4,8	68,7±7,0
Partikelober-fläche [µm^2/cm^3]	$3{,}8*10^4$ $\pm 0{,}6*10^4$	$4{,}6*10^4$ $\pm 2{,}0*10^4$	$3{,}1*10^4$ $\pm 1{,}6*10^4$	$2{,}2*10^4$ $\pm 1{,}5*10^4$	$1{,}5*10^4$ $\pm 0{,}2*10^4$
PAS-Signal [fA]	2708,3±417,3	1953,8±321,4	1375,1±190,0	833,5±134,5	660,8±98,0

In der Tabelle 12 sind die physikalischen Größen des Aerosols bei der Verbrennung von Altöl zusammengefaßt. Hierbei wurden die Verbrennungsparameter von Meßpunkt 1 zu Meßpunkt 3 so gewählt, daß ein Abnahme der Kohlenmonoxidkonzentration auftrat. Im zweiten Teil der Tabelle sind die Egebnisse der Verbrennung von Altöl bei Kühlung des Eindüsungssystem mit Luft im Gegensatz zu den vorherigen Messungen (Wasserkühlung). Außerdem ist die

Eindüsungsluft erhöht worden, so daß ein Brennstoffnebel in die Verbrennungszone eingebracht wird. Innerhalb der jeweiligen Meßserie sind auch hier die physikalischen Größen des Aerosols als konstant zu betrachten.

Tabelle 12: Physikalische Daten des Aerosols bei der Verbrennung von Altöl

Brennstoff Altöl Verdünnung 10:1 (Stickstoff:Abgas)	Meßpunkt 1 (n=4)	Meßpunkt 2 (n=4)	Meßpunkt 3 (n=4)
	Kühlung des Eindüsungssystems mit Wasser		
Partikelanzahl-konzentration [P/cm^3]	$4{,}7*10^6$ $\pm 3{,}7*10^5$	$5{,}0*10^6$ $\pm 1{,}7*10^5$	$6{,}0*10^6$ $\pm 4{,}6*10^5$
Partikeldurchmesser d_{max} [nm]	29,6±1,3	32,2±1,8	29,6±1,0
Partikeloberfläche [µm^2/cm^3]	$8{,}7*10^4$ $\pm 3{,}2*10^3$	$8{,}3*10^4$ $\pm 1{,}62*10^3$	$8{,}6*10^4$ $\pm 0{,}9*10^3$
PAS-Signal [fA]	1385,3±275,4	1502,3±234,2	1681,6±372,0

	Meßpunkt 1 (n=10)	Meßpunkt 2 (n=10)
	Kühlung des Eindüsungssystems mit Luft	
Partikelanzahl-konzentration [P/cm^3]	$5{,}1*10^6$ $\pm 1{,}0*10^6$	$5{,}9*10^6$ $\pm 1{,}9*10^6$
Partikeldurchmesser d_{max} [nm]	26,9±1,8	27,2±1,8
Partikeloberfläche [µm^2/cm^3]	$2{,}0*10^4$ $\pm 8{,}3*10^3$	$2{,}1*10^4$ $\pm 9{,}1*10^3$
PAS-Signal [fA]	27,6±10,3	59,9±10,0

5.2 Vergleich des PAS-Signals mit konventionellen Schadstoffkomponenten im Abgas

Parallel zur Erfassung des PAS-Signals und PAH/NPAH-Konzentrationen erfolgte die Erfassung der konventionellen Schadstoffe (Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe, Schwefeldioxid und Stickoxide (s. h. Kapitel 5.5)) einer Verbrennungsanlage (z. B. Müllverbrennungsanlagen und Heizkraftwerke) (s. h. Kapitel 2.1). Die Emissionen der Schadstoffe sind in den Abbildungen 23 und 24 in Abhängigkeit vom Lambda-Wert und zusammen mit dem PAS-Signal dargestellt. Die Ergebnisse sind bei der Verbrennung von Heizöl EL erzielt worden.

Wie aus den Abbildungen hervorgeht, ist zwischen dem PAS-Signal und den Schwefeldioxid-, sowie den Stickoxidemissionen kein Zusammenhang feststellbar. Dagegen ist ein Zusammenhang zwischen dem PAS-Signal und der Kohlenmonoxidkonzentrationen erkennbar. Dies ist eigentlich auch zu erwarten, da im allgemeinen der Wert für die Kohlenmonoxidemissionen als Gradmesser für die Güte der Verbrennung angesehen wird. So ist z. B. ein hoher Wert ein Indiz für einer schlechte Verbrennung, und damit steigen auch die PAH- bzw. NPAH-Konzentrationen an [116]. Ebenfalls konnte zwischen den gesamten Kohlenwasserstoffemissionen und dem PAS-Signal ein Zusammenhang beobachtet werden. Die gleichen Zusammenhänge wurden bei der Verbrennung von Dodekan beobachtet.

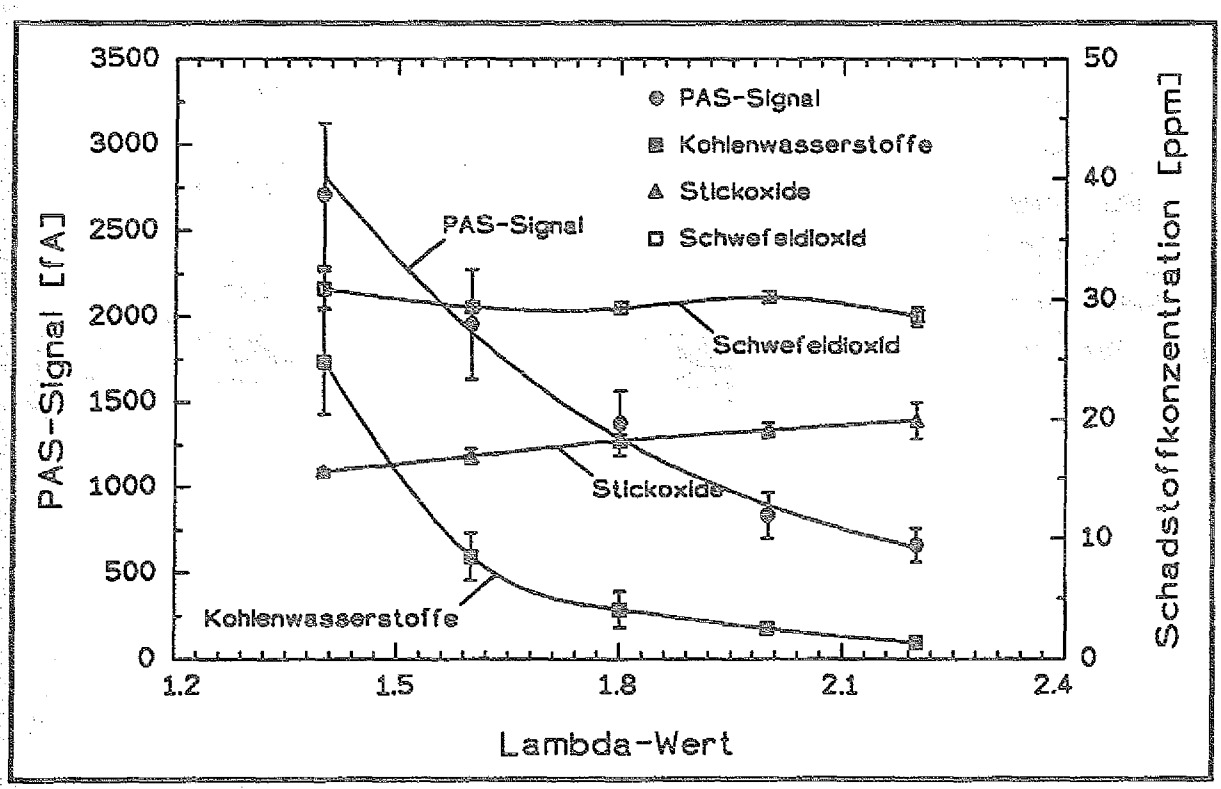


Abbildung 23: Korrelation des PAS-Signals mit konventionellen Schadstoffkomponenten bei der Verbrennung von Heizöl EL

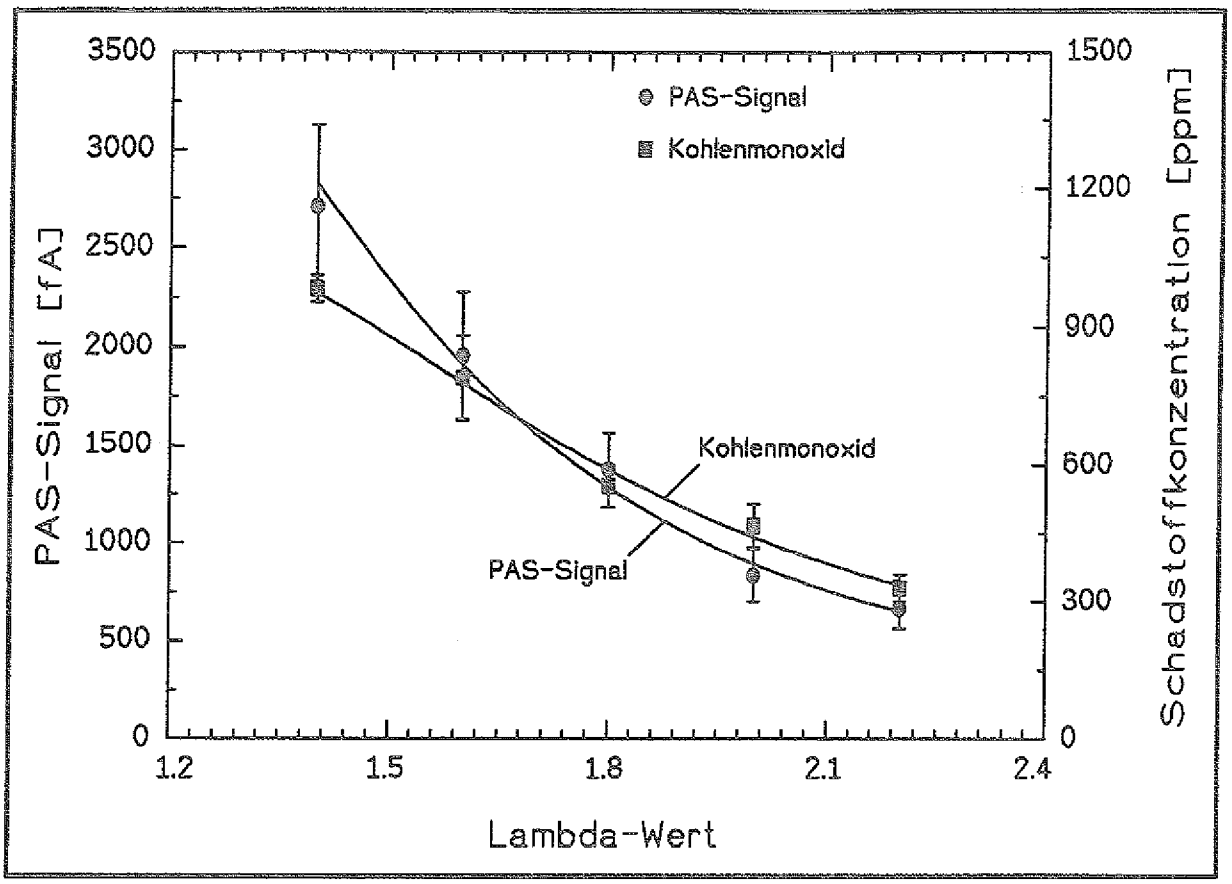


Abbildung 24: Korrelation PAS-Signal mit Kohlenmonoxidemissionen während der Verbrennung von Heizöl EL

Etwas anders stellen sich die Zusammenhänge zwischen PAS-Signal und den Schadstoffkomponenten bei der Verbrennung von Altöl dar (Tabelle 13). Hierbei war es nicht möglich definierte Lambda-Werte einzustellen, so daß der Ausbrand durch Erhöhung des Sekundärsauerstoffes (Abbildung 4) erreicht wurde. Anhand der Kohlenmonoxidkonzentration konnten die Manipulationen an der Verbrennung beobachtet werden.

Bei der Meßreihe mit luftgekühltem Eindüsungssystem besteht ein deutlicher Zusammenhang zwischen Kohlenmonoxidemissionen und dem PAS-Signal. Im Gegensatz dazu besteht bei der Meßreihe mit wassergekühltem Eindüsungssystem kein Zusammenhang zwischen PAS-Signal und den Emissionen an Kohlenmonoxid. Dieses Resultat ist auf den ersten Blick erstaunlich, aber bei der Verbrennung von solch komplexen Brennstoffen sind auch die Bildungsmechanismen anderer und komplizierterer Natur. Ein ähnliches Ergebnis konnte bei der Verfeuerung von Braunkohlebriketts nachgewiesen werden [35]. Diese Tatsache unterstreicht die Notwendigkeit des PAS für die Prozeßkontrolle von Verbrennungsanlagen, da die einfach zu bestimmende Kohlenmonoxidkonzentration hier nicht als Leitkomponente verwendet werden kann.

Tabelle 13: PAS-Signal in Abhängigkeit der Kohlenmonoxidkonzentration während der Verbrennung von Altöl

Meßpunkt Wasserkühlung	Sauerstoffüberschuß [%] (n=4)	Kohlenmonoxid-konzentration [ppm] (n=4)	PAS-Signal [fA] (n=4)
1	10.9	559,4	1385,4
2	13,9	339,9	1503,3
3	19,3	205,6	1681,6
Meßpunkt Luftkühlung	Sauerstoffüberschuß [%] (n=10)	Kohlenmonoxid-konzentration [ppm] (n=10)	PAS-Signal [fA] (n=10)
1	10,8	158,9	27,6
2	5,8	268,6	59,9

5.3 Gegenüberstellung der entstehenden PAH- und NPAH-Profile bei unterschiedlichen Brennstoffen

Neben den Vorteilen des PAS hat er einen Nachteil, und zwar stellt das Sensorsignal ein Summensignal aller adsorbierten PAHs und NPAHs auf Partikeln dar. Somit ist es nur möglich, eine Korrelation zwischen PAS und den gesamten PAH- und NPAH-Emissionen herzustellen. Wenn aber, bei unterschiedlichen Brennstoffen, immer dieselben und in annähernd konstanten Konzentrationen (PAH-Profil) emittiert werden, ist eine statistische Vorhersage für einzelne PAHs und NPAHs möglich.

In der Abbildung 25 sind die PAH- und NPAH-Profile während der Verbrennung von Dodekan, Heizöl EL und Altöl, gemittelt über verschiedene Verbrennungsbedingungen, gegenübergestellt. Hierbei wurden zwei Experimente mit Altöl ohne jegliche Veränderung der Wirbelschichtanlage durchgeführt. Mit diesen Voraussetzungen waren nur zwei Messungen möglich, da das Eindüsungssystem verstopfte. Trotzdem können diese Ergebnisse, aus Gründen der Vergleichbarkeit, herangezogen werden, denn im Laufe der Untersuchungen für diese Arbeit hat sich gezeigt, daß die Verbrennungsbedingungen sehr stark von den Gegenbenheiten der Wirbelschichtanlagen abhängen. Kleinste Änderungen des Wirbelschichtofens zogen große Änderungen in Art und Konzentration der Emissionen nach sich.

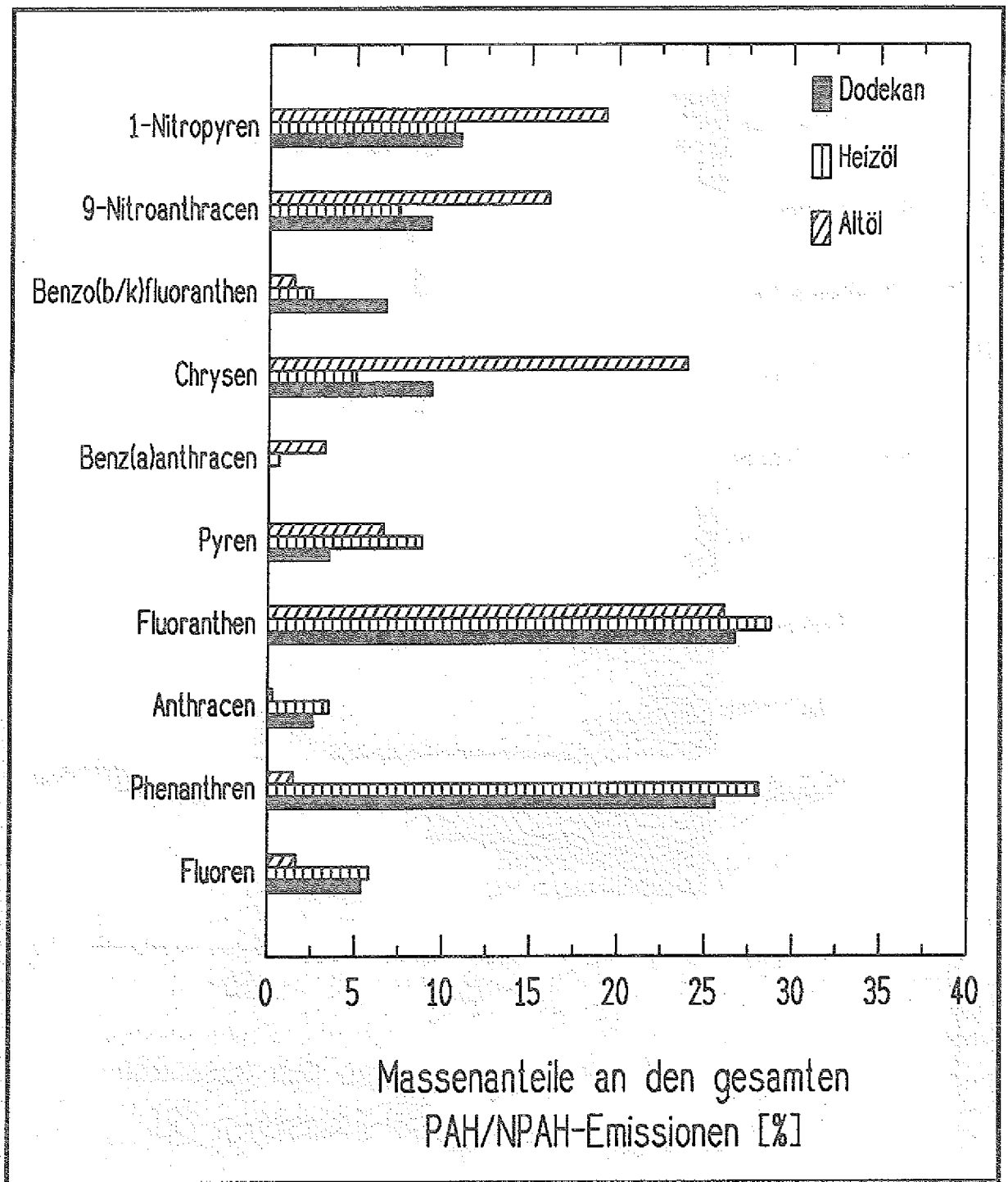


Abbildung 25: **PAH/NPAH-Profile bei unterschiedlichen Brennstoffen**

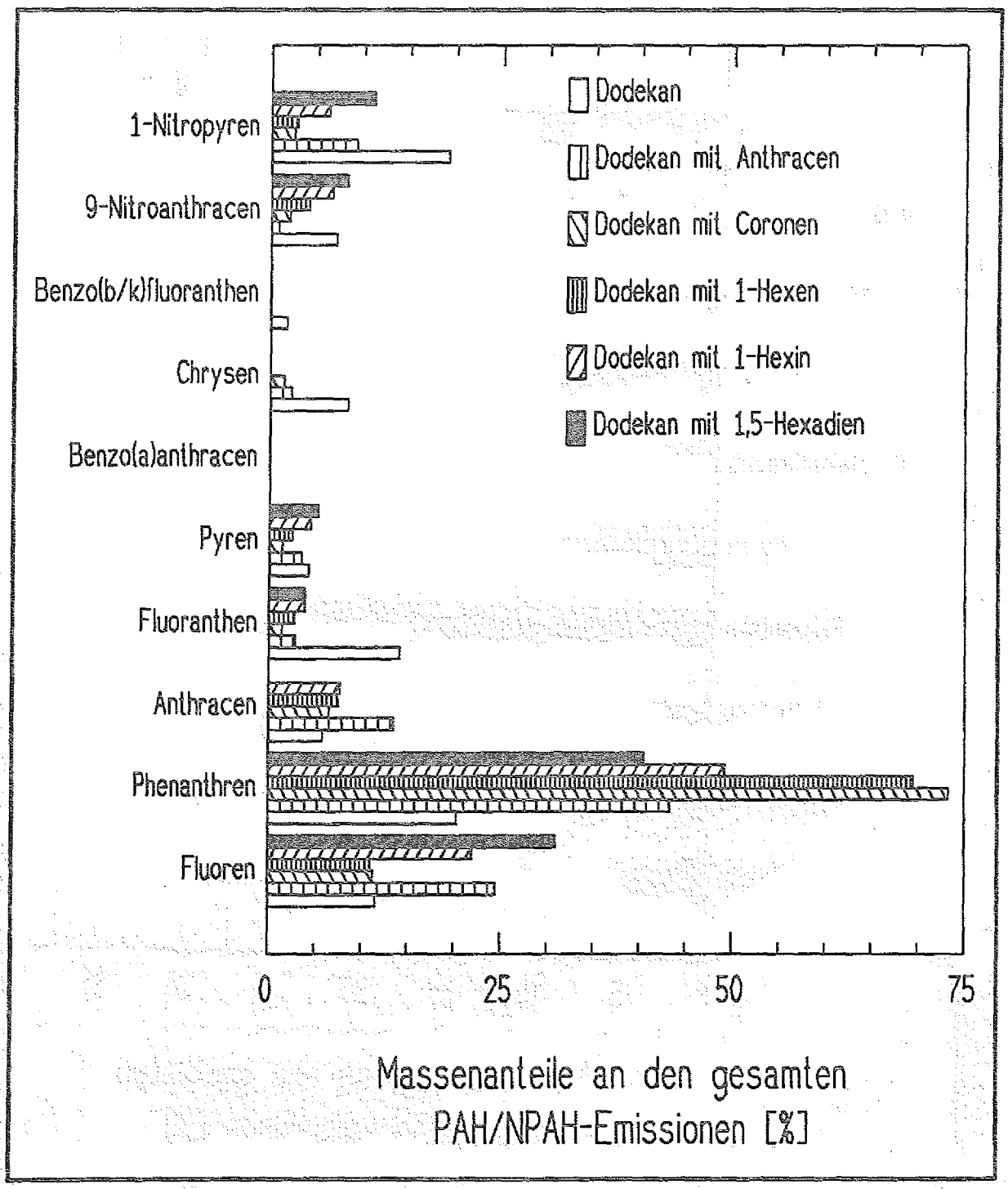


Abbildung 26: Gegenüberstellung der PAH/NPAH-Profile bei gezielt verunreinigten Brennstoffen

Auffällig ist, daß bei allen Brennstoffen unter konstanten Verbrennunsbedingungen die gleichen PAHs und NPAHs gebildet werden. Die PAH/NPAH-Profile bei der Verbrennung von Dodekan und Heizöl EL sind nahezu konstant, während sich bei der Verbrennung von Altöl erhebliche Unterschiede zeigen. Es werden zwar die gleichen PAHs und NPAHs gebildet, jedoch variieren die Konzentrationen untereinander.

In weiteren Experimenten zum PAH/NPAH-Profil wurde Dodekan mit gezielten Verunreinigungen verbrannt (Abbildung 26). Hierbei sind PAHs, wie Anthracen als niedermolekularer PAH und Coronen als hochmolekularer PAH, zum Dodekan gemischt worden. Hierbei sollte der Abbau der zugegebenen PAHs untersucht werden. Anhand der Beimengungen von 1-Hexen, 1,5-Hexadien und 1-Hexin wurde der Einfluß des ungesättigten Charakters des Brennstoffes untersucht.

Dabei wurde der ungesättigte Charakter von einer endständigen Doppelbindung über zwei Doppel- zu einer Dreifachbindung variiert. Diese Verbindungen neigen zu Radikalbildungen. Da vermutlich bei diesen Temperaturen Radikalmechanismen für die PAH- und NPAH-Bildung verantwortlich sind (Kapitel 1.2), sollte sich der Einfluß in einer Steigerung der PAH- und NPAH-Emissionen äußern.

Alle diese Untersuchungen wurden bei konstanten Verbrennungsparametern und einem Lambda-Wert von 1,7 durchgeführt. Die hier erzielten Ergebnisse der chemischen Analyse sind in Abbildung 26 zusammengefaßt. Bei allen Brennstoffen entstehen wiederum die gleichen PAHs wie bei der Verbrennung von reinem Dodekan, Heizöl EL und Altöl.

Bis auf die Konzentrationen von Fluoren und Phenanthren sind die Konzentrationsverhältnisse untereinander recht konstant. Auch bei den Brennstoffen mit PAH-Zusätzen konnte zum einen Anthracen nicht überproportional, zum anderen Coronen gar nicht nachgewiesen werden, so daß beide Komponenten abgebaut werden. Auffällig ist die überproportionale Bildung von Phenanthren, gerade beim Zusatz von Coronen. Dies könnte auf einen Abbau von Coronen zurückzuführen sein. Betrachtet man dessen Aufbau, so stellt man fest, daß das Coronenmolekül ein Phenanthrenmolekül enthält. Wird nun das Coronenmolekül thermisch abgebaut, so kann sich ein Phenanthrenmolekül und ein Kohlenstoffgerüst bilden, das eine weitere Bildung eines Phenanthrenmoleküls begünstigt. In fast gleichem Maße ist bei 1-Hexen die Phenanthren-Bildung bevorzugt. Bei Anthracen, 1-Hexin und 1,5-Hexadien ist die Bildung von Phenanthren gleich groß.

Die Bildung von Fluoren ist bei Coronen- und 1-Hexen-Zusatz mit der des reinem Dodekan vergleichbar. Jedoch konnte bei Anthracen, 1-Hexin und 1,5-Hexadien eine Zunahme der Fluorenbildung um den Faktor 2 beobachtet werden.

Alles in allem ist die PAH/NPAH-Bildung bei den unterschiedlichen Brennstoffen als konstant aufzufassen. Lediglich im Bereich der niedermolekularen PAHs ist eine Erhöhung der Emissionen feststellbar. Jedoch tragen diese PAHs gering zum Sensorsignal bei, so daß das Sensorsignal ebenfalls konstant sein sollte. In der Tabelle 14 sind die PAS-Signale zu den jeweiligen Brennstoffen bei gleichen Verbrennungsparametern aufgelistet.

Tabelle 14: PAS-Signal bei unterschiedlichen Brennstoffen und gleichen Verbrennunsbedingungen

Verdünnung 10:1 (Stickstoff: Abgas)	Dodekan+ Anthracen (n=9)	Dodekan+ Coronen (n=9)	Dodekan+ 1-Hexen (n=9)	Dodekan+ 1-Hexin (n=9)	Dodekan+ 1,5-Hexadien (n=9)
Partikel-anzahl-konzentration [P/cm^3]	$1{,}5*10^5$ $\pm 1{,}3*10^4$	$1{,}2*10^5$ $\pm 1{,}6*10^4$	$0{,}9*10^5$ $\pm 1{,}1*10^4$	$1{,}0*10^5$ $\pm 1{,}5*10^4$	$0{,}9*10^5$ $\pm 1{,}9*10^4$
Partikeldurch-messer d_{max} [nm]	54,8±2,1	53,1±2,1	48,8±2,1	49,1±2,4	48,9±2,2
PAS-Signal [fA]	160,5±42,0	99,8±31,2	128,6±38,3	148,8±38,1	110,4±37,8
Summe PAH/NPAH-Konzen-tration [ng/m^3]	156,1	540,1 (396,0 als Phenanthren)	256,6 (178,4 als Phenanthren)	156,6	110,4
Kohlenwasser-stoffe [ppm]	0,3±0,1	0,7±0,3	0,8±0,3	0,9±0,4	1,0±0,2
Kohlen-monoxid [ppm]	304,0 ±42,4	317,2 ±39,9	410,1 ±50,6	452,7 ±30,1	433.1 ±29,7

Wie aus der Tabelle hervorgeht, muß nicht zwingend ein Zusammenhang zwischen den konventionellen Meßtechniken (Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoffemissioen) und den PAH/NPAH-Emissionen bestehen. Damit muß es auch keine Abhängigkeit des PAS-Signales von dem allgemein als Leitkomponente angesehenen Kohlenmonoxid für den Ausbrand existieren. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den in Kapitel 5.2 vorgestellten

Resultaten für die Altölverbrennung. Ebenfalls sind in der Tabelle die physikalischen Daten des Verbrennungsaerosols dargestellt, die über die Versuchsdauer und die verschiedenen Versuchsreihen konstant gehalten werden konnten.

Die resultierenden PAS-Signale sind mit Hilfe der statistischen Tests (F- und t-Test) auf ihre Unterschiedlichkeit hin geprüft worden. Hierbei konnte zwischen den Mischungen und Dodekan kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Dies spiegelt sich auch in der Konstanz der PAH/NPAH-Emissionen wieder. Nur bei dem Brennstoff Dodekan mit Coronen kann ein signifikant kleineres PAS-Signal im Vergleich zum Dodekan festgestellt werden, obwohl die PAH/NPAH-Emissionen um rund den Faktor 3 höher liegen. Jedoch von den 540,1 ng/m^3 Gesamt-PAH/NPAH-Emissionen sind allein schon 396 ng/m^3 auf Phenanthren, das aufgrund seines kleinen π-Systems keinen großen Beitrag zum Sensorsignal liefert, zurückzuführen. Somit ist auch dieses gemessene PAS-Signal durchaus logisch zu erklären.

Zu diesem Kapitel läßt sich abschließend festhalten, daß bei einer Verbrennungsanlage unabhängig von der Brennstoffart immer die gleichen PAHs und NPAHs gebildet werden. Bei der hier benutzten Laborwirbelschichtanlage wirken sich kleinste Änderungen in den Dimensionen der Apparatur sofort auf die Abgassituation aus. Trotzdem kann man aus den hier erzielten Ergebnissen folgern, daß bei Verbrennungsanlagen im industriellen Maßstab, neben den gebildeten PAHs und NPAHs, auch die Konzentrationen untereinander konstant bleiben. So reagiert, wie auch in diesem Kapitel deutlich wurde, der PAS selektiv auf PAHs [233] und NPAHs (s. h. Kapitel 6), während die konventionellen Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxidmeßgeräte die Tendenzen der PAH/NPAH-Emissionen häufig nicht erfassen.

5.4 Korrelation des PAS-Signals mit den PAH- und NPAH-Konzentrationen im Abgas bei unterschiedlichen Verbrennungsparametern

Wenn, wie im vorangegangenen Kapitel aufgezeigt wurde, das PAH/NPAH-Profil einer Verbrennungsanlage konstant ist, so ist es möglich, eine Korrelation der einzelnen PAHs und NPAHs im Verbrennungsabgas mit dem PAS-Signal herzustellen. Dabei blieb die Verbrennungstemperatur konstant und der Lambda-Wert wurde systematisch variiert. Erst nach einer solchen Kalibrierung sind Aussagen mit dem PAS über die emittierten PAH- und NPAH-Konzentrationen möglich.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bei der Verbrennung von Dodekan sind in den Abbildungen 27 bis 30 für die einzelnen PAHs und NPAHs dargestellt. Neben den, in den Abbildungen zu entnehmenden PAHs und NPAHs, konnten gelegentlich Benzo(a)pyren,

Benzo(e)pyren und Perylen nachgewiesen werden. Eine Korrelation war nicht möglich, weil diese Verbindungen nicht in allen Proben bestimmbar waren. Die Abbildung 31 faßt die Resultate zusammen, in dem der Zusammenhang zwischen PAS-Signal und für die gesamten PAH- und NPAH-Konzentrationen dargestellt ist.

Aus allen Abbildungen geht hervor, daß alle einzelnen Komponenten, sowie deren Summe, linear mit dem PAS-Signal zusammenhängen. Somit ist eine analytische Aussage mit dem PAS-Signal möglich. In der Tabelle 15 sind die Korrelationskoeffizienten der linearen Abhängigkeiten für die jeweiligen PAHs und NPAHs, sowie für die gesamten PAH/NPAH-Emissionen zusammengefaßt. Die Korrelationskoeffizienten wurden einem statistischen Test unterzogen [306]. Bei diesem Test wurde überprüft, in wie weit der Korrelationskoeffizient von Null verschieden ist und somit ein Maß für die Linearität darstellt.

Tabelle 15: Korrelationskoeffizient zwischen PAS-Signal und PAH/NPAH-Konzentration bei Dodekan als Brennstoff

PAHs/NPAHs	Korrelations-koeffizient (statistische Signifikanz 95%, Anzahl der Datenpaare: 3)
F	0,999
PHE	0,999
A	0,966
FLU	0,994
PYR	0,999
CHR	0,904
Bb/kF	0,998
9NA	0,814
1NPYR	0,963
Σ (PAHs/NPAHs)	0,998

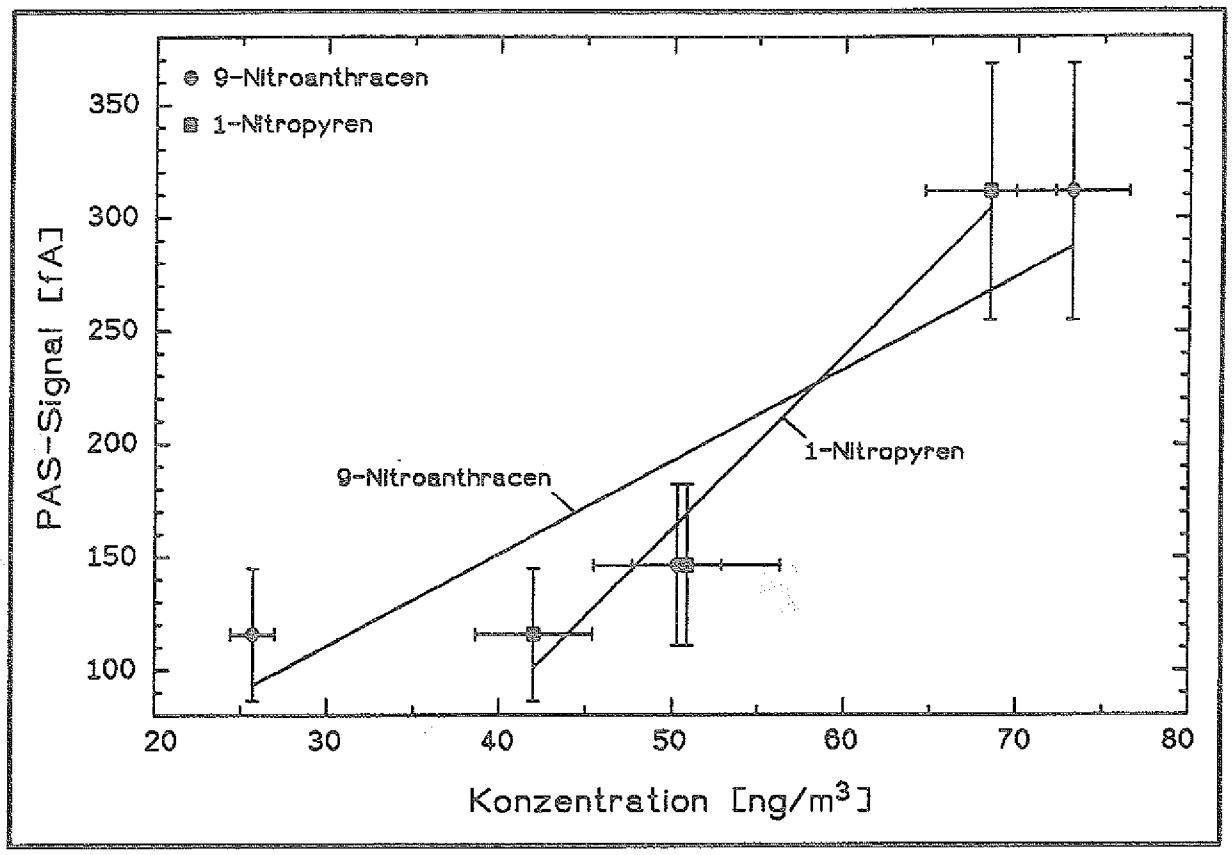


Abbildung 27: PAS-Signal als Funktion der NPAH-Konzentrationen bei der Verbrennung von Dodekan

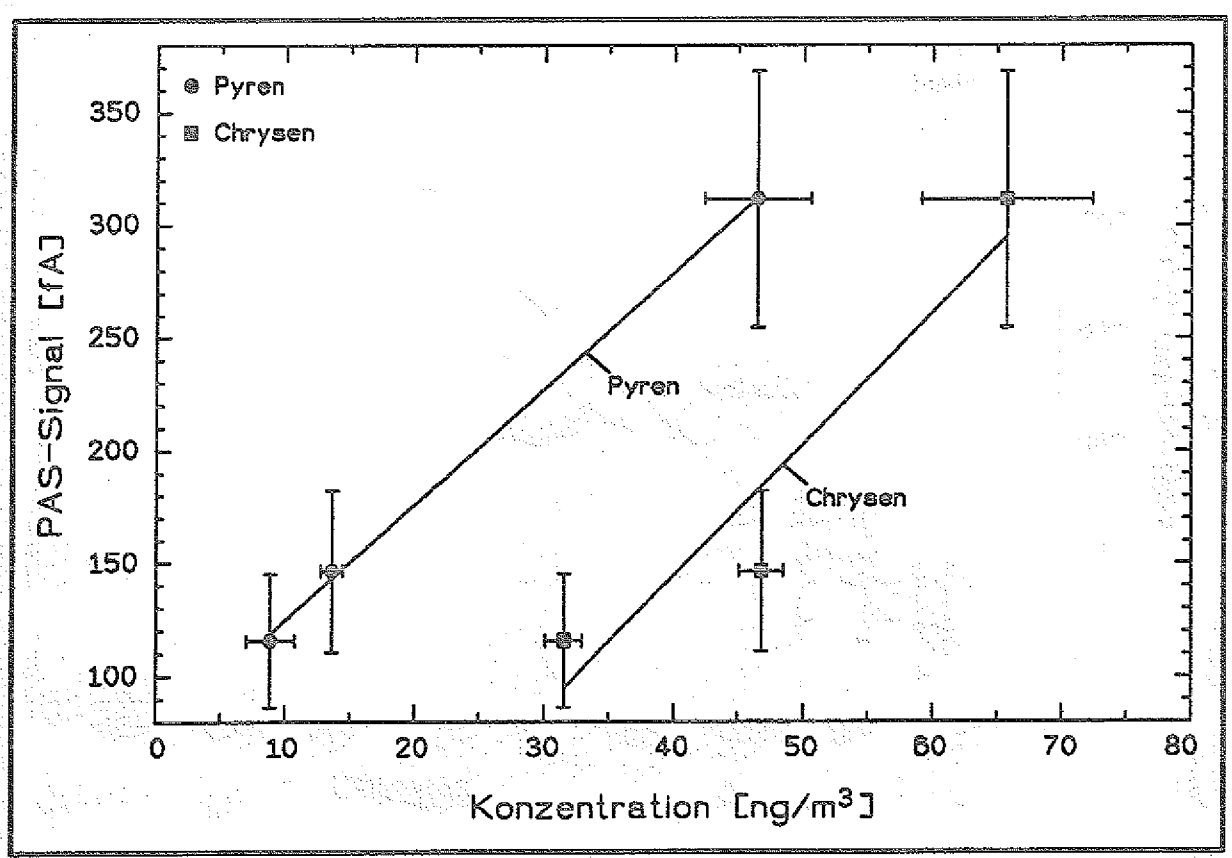


Abbildung 28: PAS-Signal als Funktion der PAH-Konzentrationen bei der Verbrennung von Dodekan

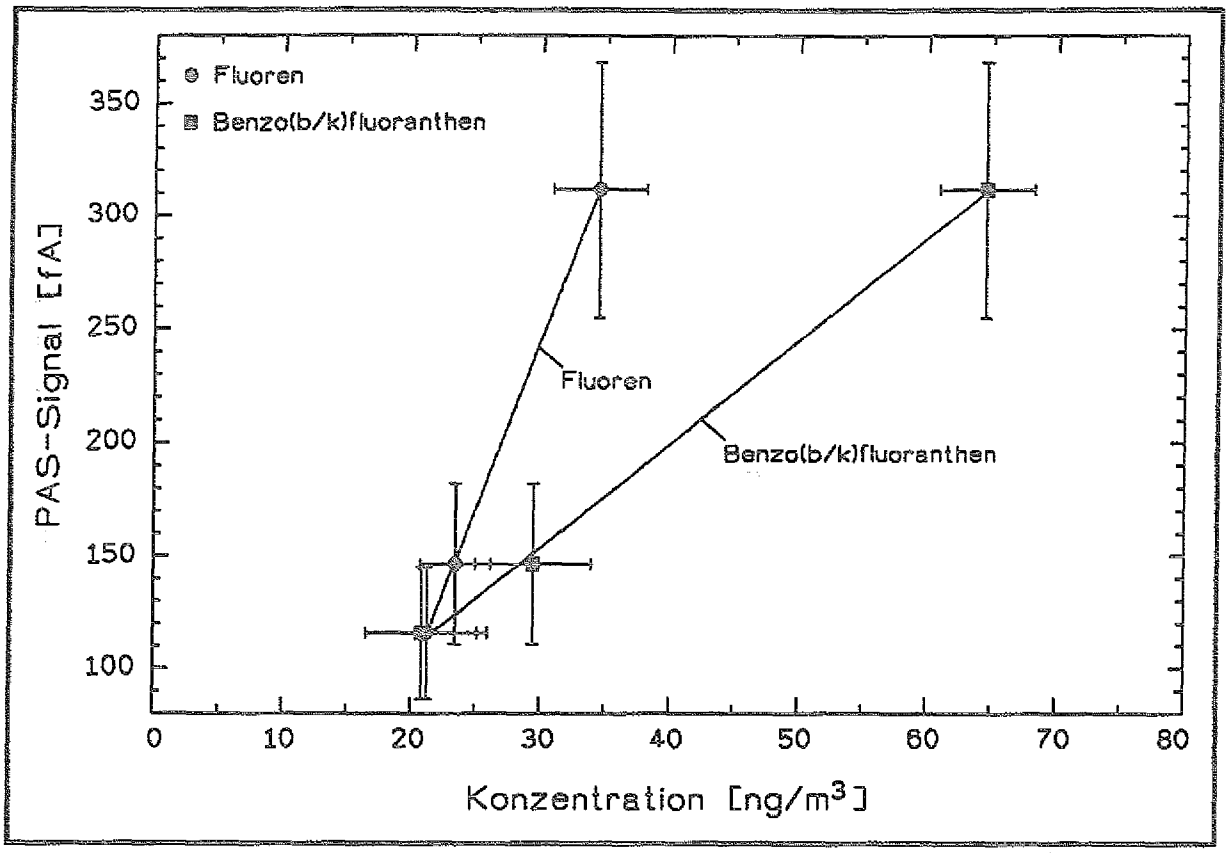


Abbildung 29: PAS-Signal als Funktion der PAH-Konzentrationen bei der Verbrennung von Dodekan

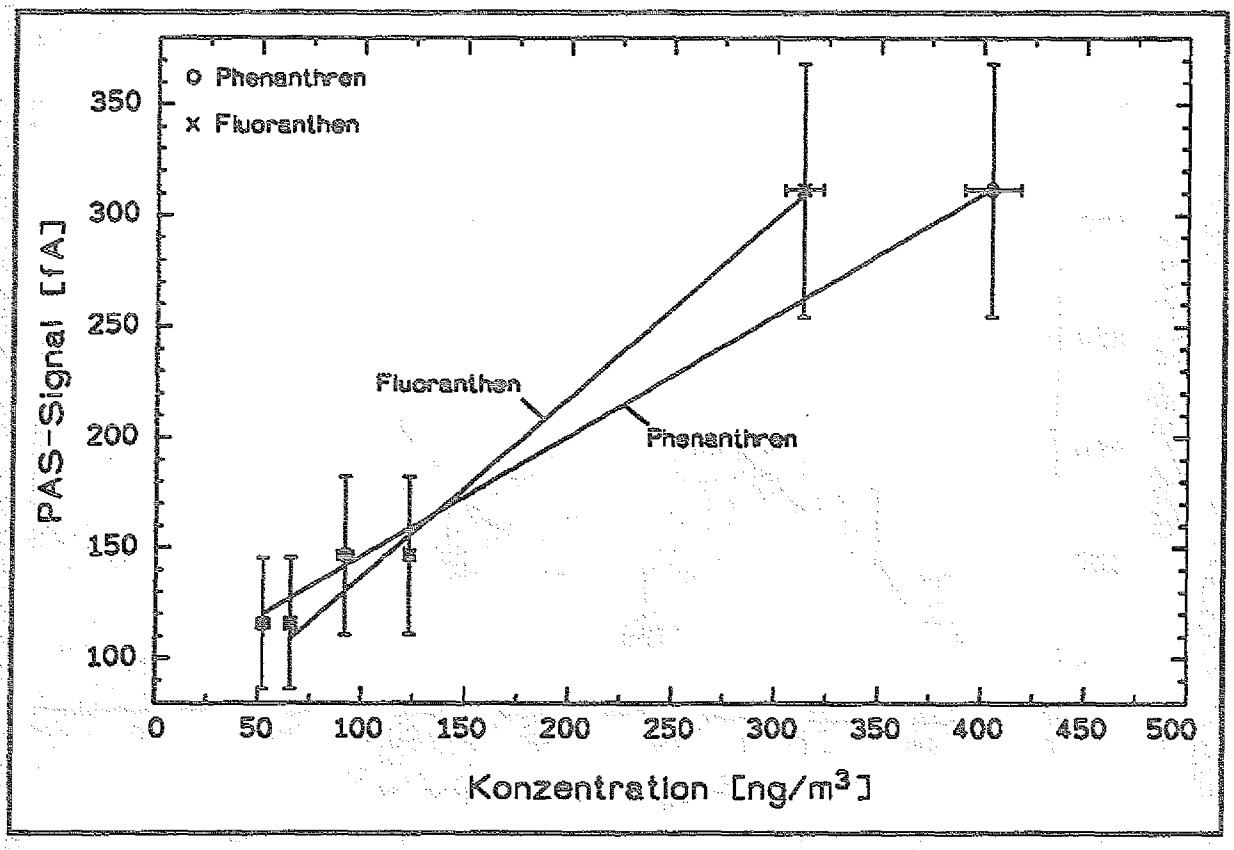


Abbildung 30: PAS-Signal als Funktion PAH-Konzentrationen bei der Verbrennung von Dodekan

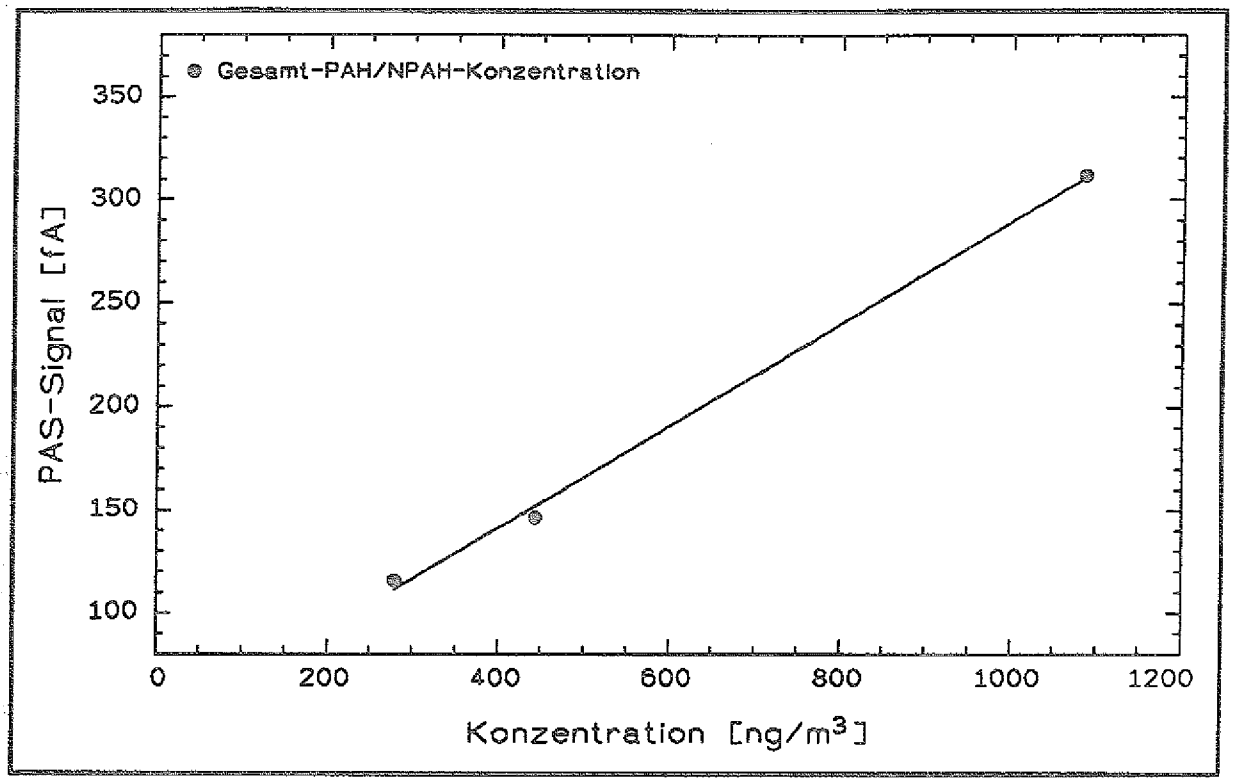


Abbildung 31: PAS-Signals als Funktion der gesamten PAH- und NPAH-Konzentrationen bei der Verbrennung von Dodekan

In den Abbildungen 32 bis 36 sind die linearen Zusammenhänge zwischen PAH/NPAH-Konzentrationen und PAS-Signal zusammengefaßt. Die dazugehörigen Korrelationskoeffizienten sind in Tabelle 16 aufgelistet.

Tabelle 16: Korrelationskoeffizient zwischen PAS-Signal und PAH/NPAH-Konzentration bei Heizöl als Brennstoff

PAHs/NPAHs	Korrelationskoeffizient (statistische Signifikanz 95%)	Anzahl der Datenpaare
F	0,998	5
PHE	0,983	5
A	0,851	5
FLU	0,930	5
PYR	0,923	5
CHR	0,981	4
Bb/kF	0,988	3
9NA	0,980	5
1NPYR	0,996	5
Σ (PAHs/NPAHs)	0,953	5

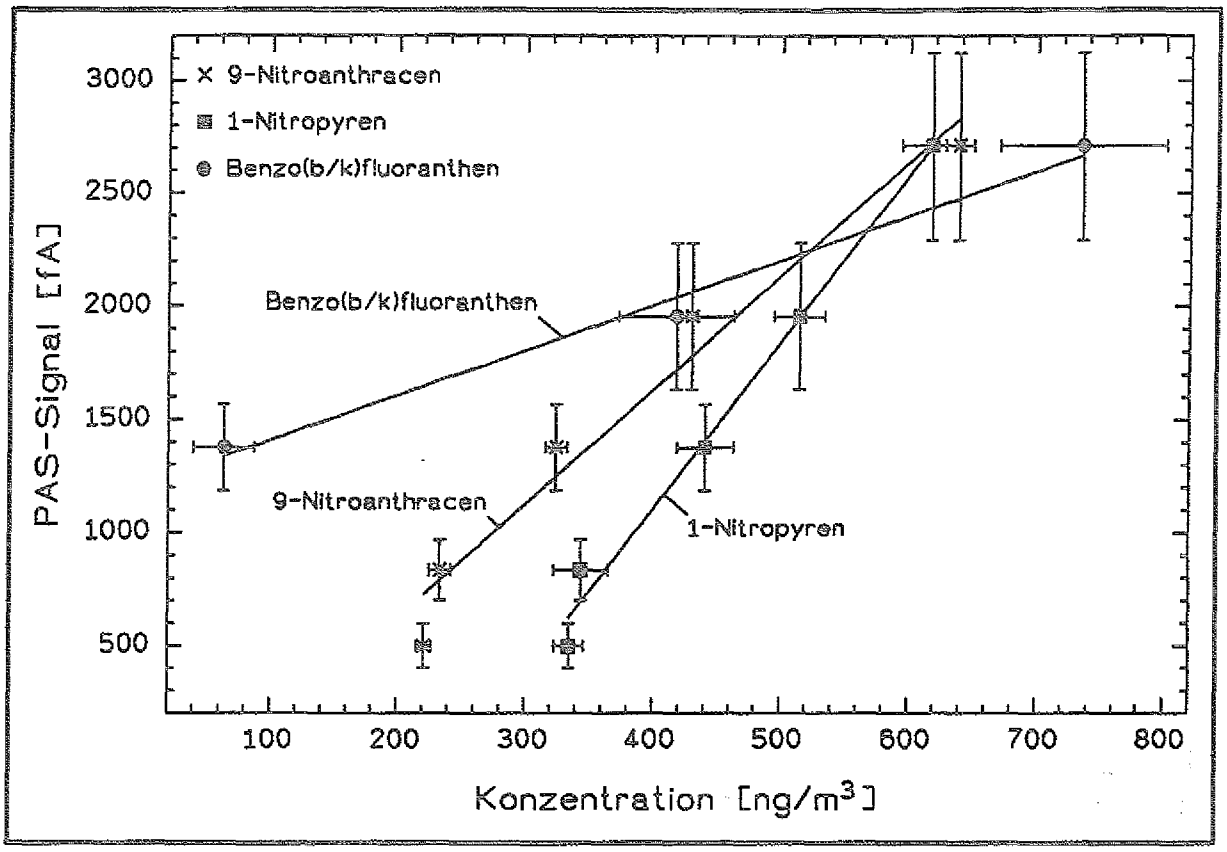


Abbildung 32: PAS-Signal als Funktion der NPAH-Konzentrationen bei der Verbrennung von Heizöl EL

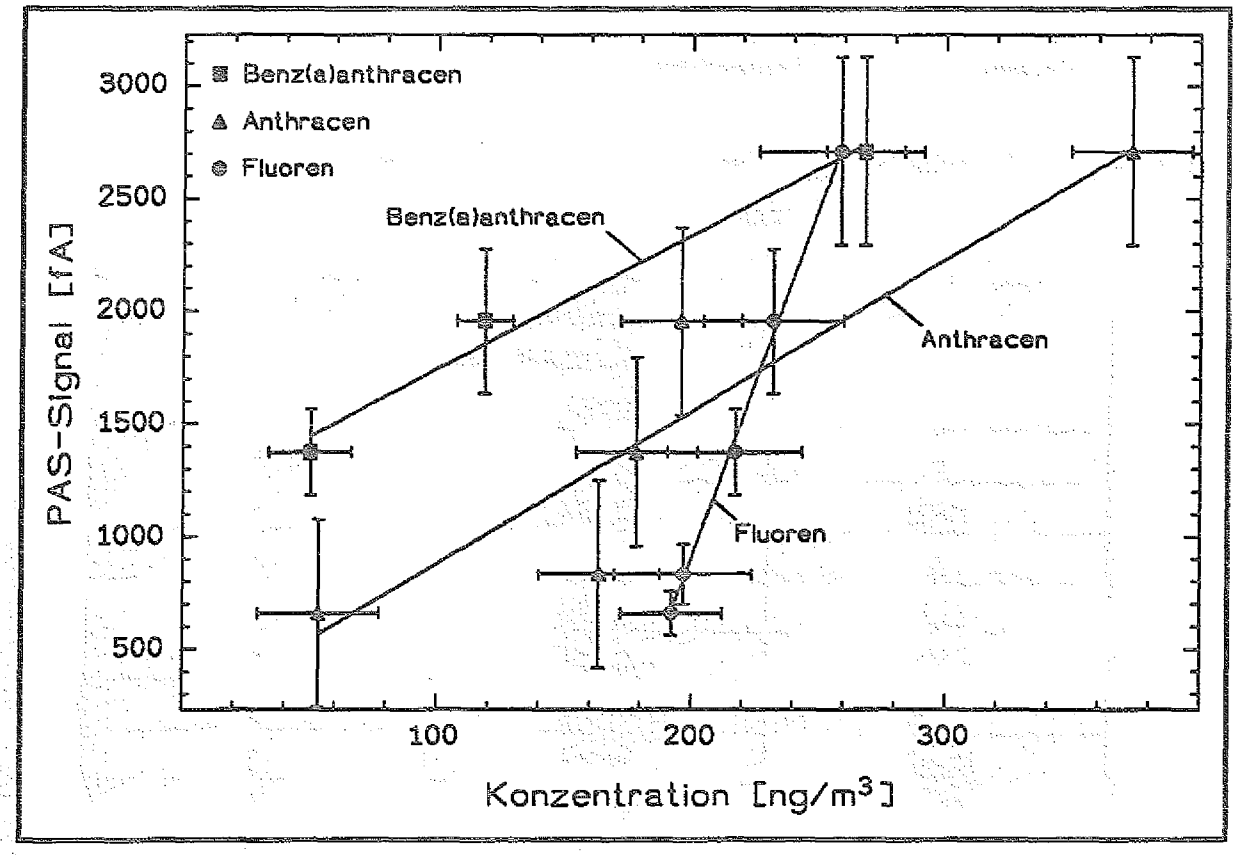


Abbildung 33: PAS-Signal als Funktion der PAH-Konzentrationen bei der Verbrennung von Heizöl EL

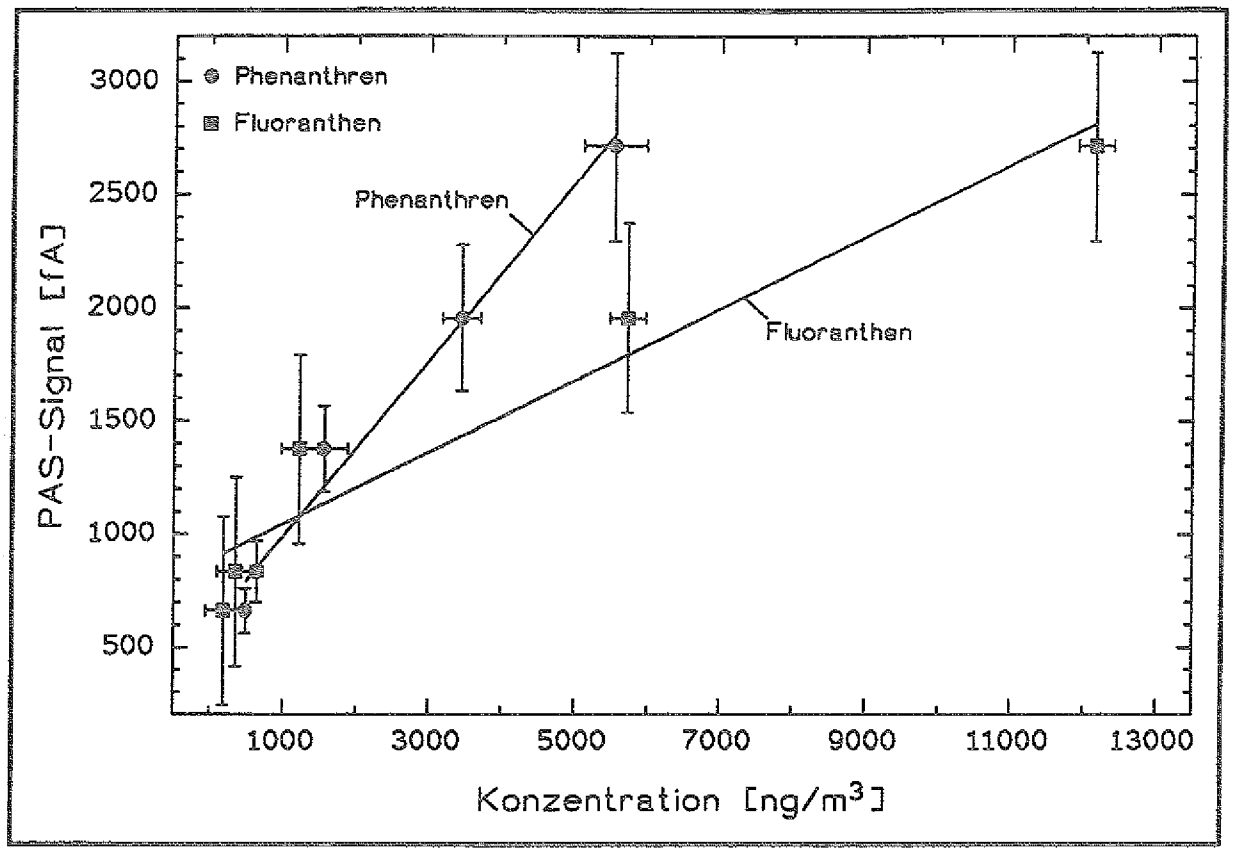


Abbildung 34: PAS-Signal als Funktion der PAH-Konzentrationen bei der Verbrennung von Heizöl EL

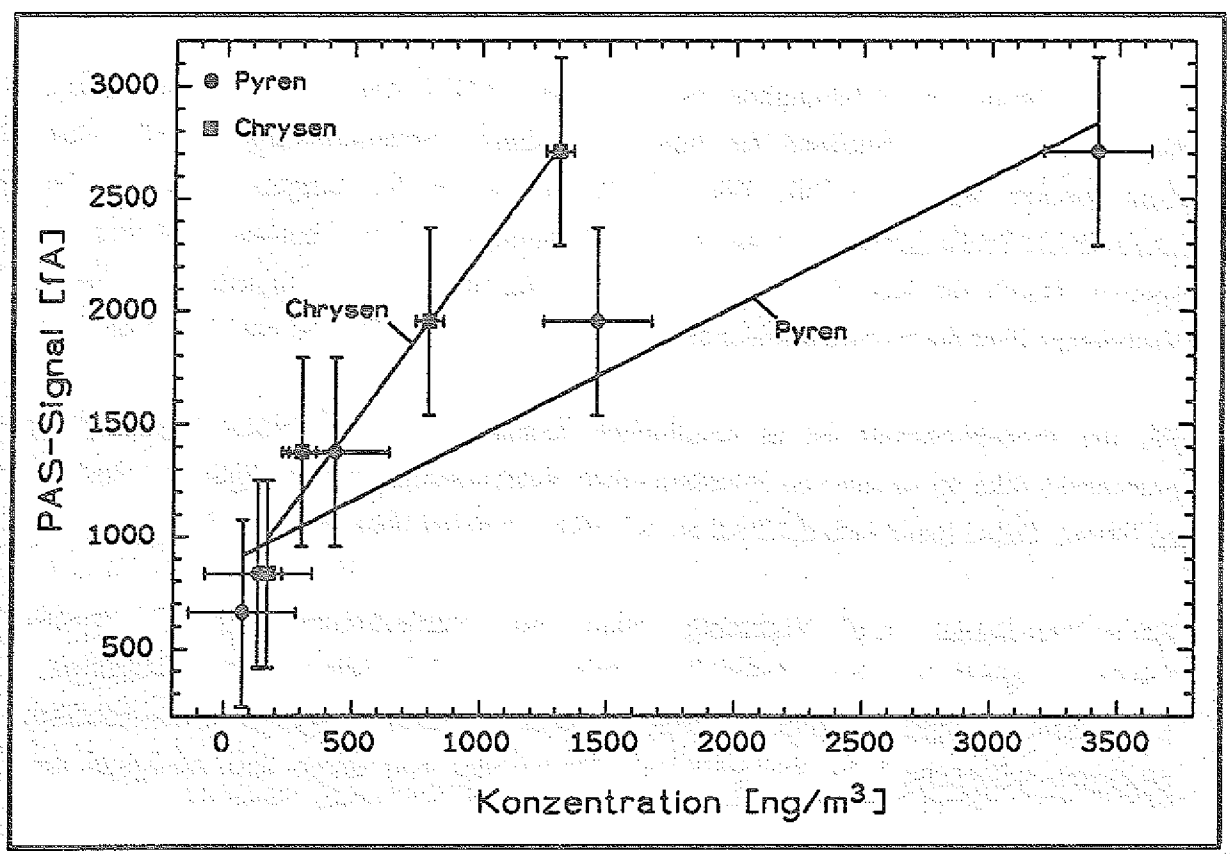


Abbildung 35: PAS-Signal als Funktion der PAH-Konzentrationen bei der Verbrennung von Heizöl EL

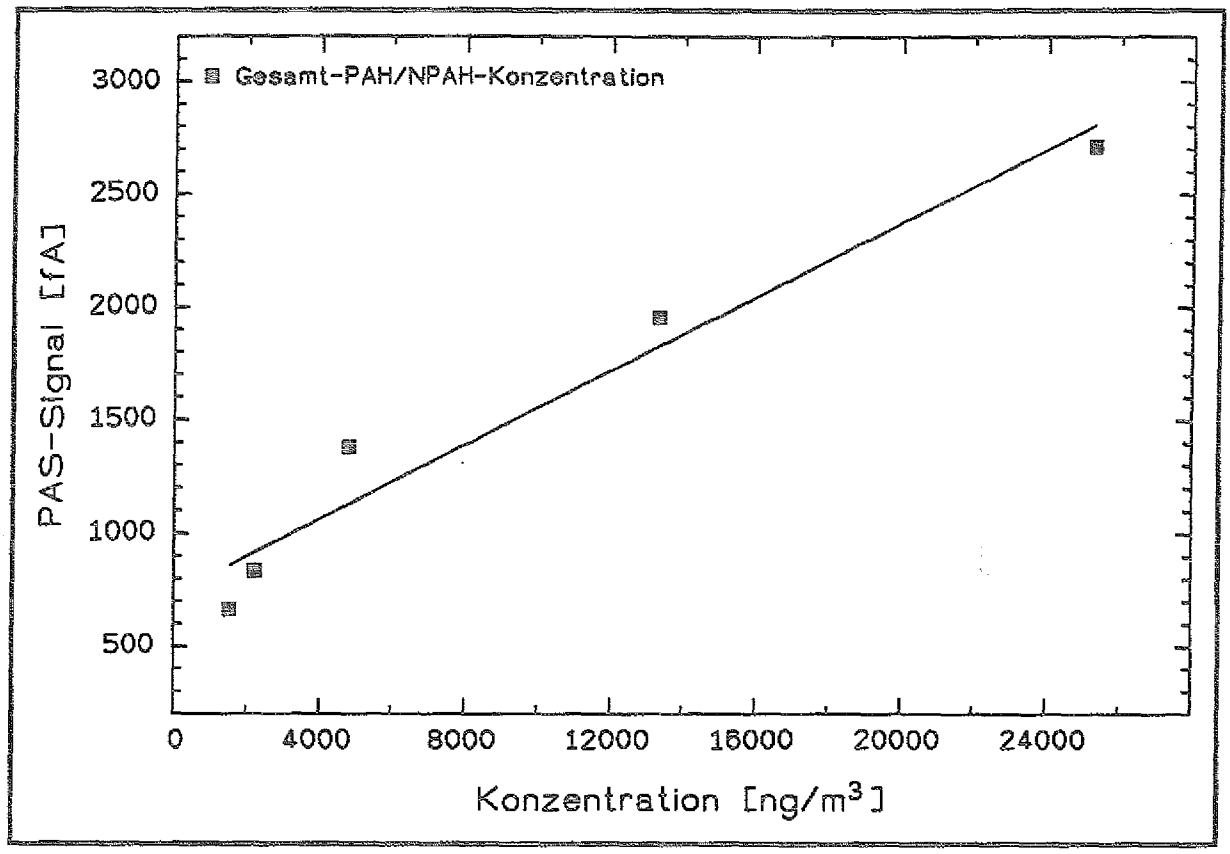


Abbildung 36: PAS-Signals als Funktion der gesamten PAH/NPAH-Konzentrationen bei der Verbrennung von Heizöl EL

Zur Betrachtung der Abhängigkeit zwischen den PAH/NPAH-Emissionen und dem PAS-Signal läßt sich abschließend feststellen, daß dieser Zusammenhang für alle einzelnen Komponenten linear verläuft. Wie bereits in Kapitel 5.3 aufgezeigt wurde, ist das PAH/NPAH-Profil konstant, wenn die Verbrennungsparameter konstant gehalten werden können. Durch die Kombination dieser beiden Resultate ist es möglich, eine statistische Vorhersage über die emittierten Konzentrationen einzelner PAHs und NPAHs zu machen.

Für die Prozeßkontrolle ist es unerheblich Konzentrationen einzelner Komponenten zu bestimmen, hier ist es nur von Interesse einen Verbrennungsprozeß möglichst schadstofffrei zu führen. Dabei bietet sich der PAS an, wie dieses Kapitel überdeutlich zeigt.

Ein anderer Parameter, die Verbrennungstemperatur, wurde bei den obigen Untersuchungen konstant gehalten. Im folgenden sind die Ergebnisse der Variation der Verbrennungstemperatur im Bereich von 820°C bis 880°C dargelegt und in der Abbildung 37 graphisch veranschaulicht. Die niedrigste Temperatur war durch den Ausbrand und die höchste durch die Quarzglasbauweise der Laborwirbelschichtanlage festgelegt.

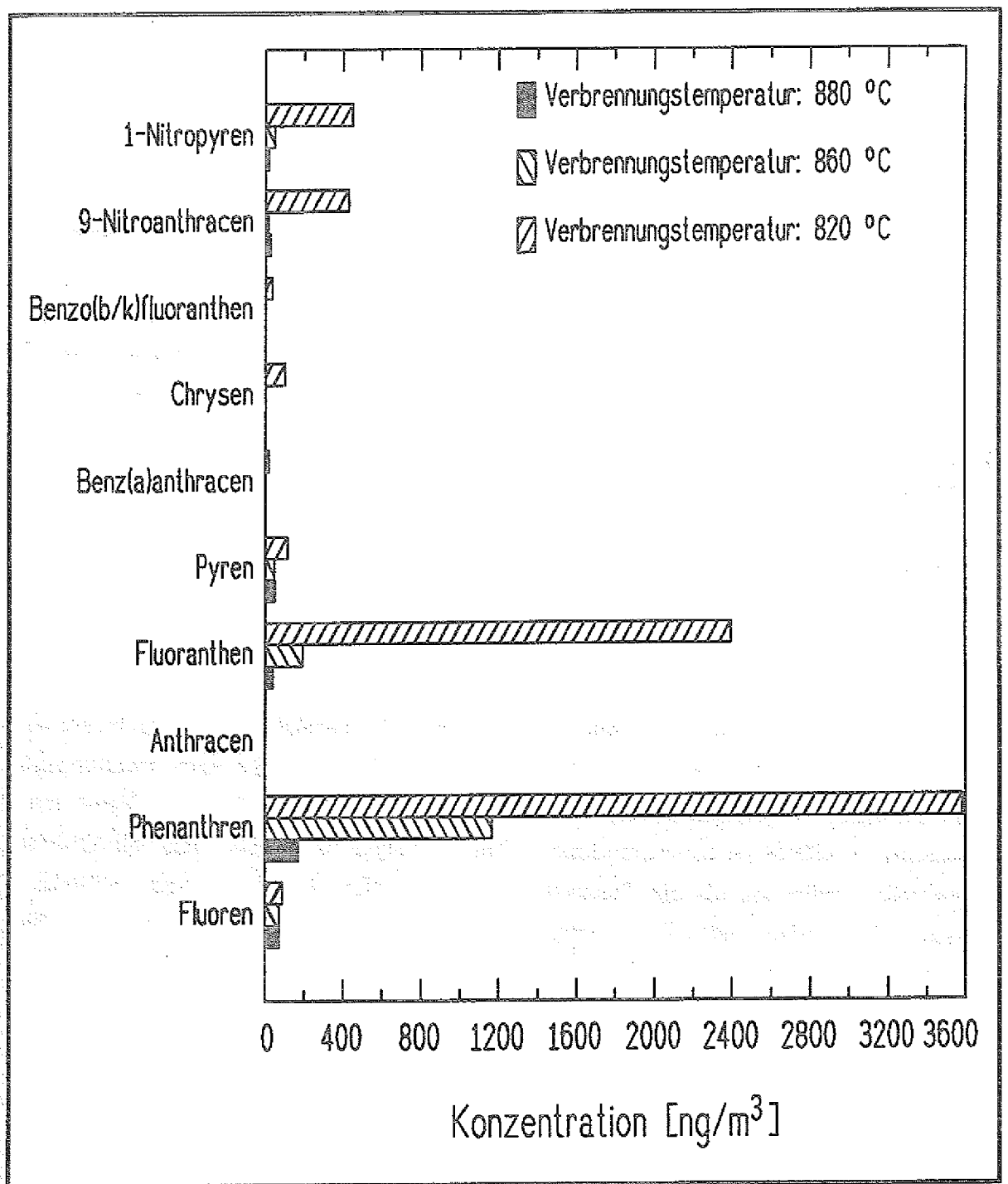


Abbildung 37: PAH- und NPAH-Emissionen in Abhängigkeit von der Verbrennungstemperatur

Wie die Verteilungen der PAH- und NPAH-Konzentrationen bei den unterschiedlichen Verbrennungstemperaturen (sechs Wiederholungsmessungen) zeigen, haben diese einen großen Einfluß auf die PAH-Profile. Damit ist auch klar, daß bei einer Bestimmung einzelner PAHs und NPAHs mittels des PAS die Verbrennungstemperatur konstant gehalten werden muß.

Tabelle 17: PAS-Signal und die gesamten PAH/NPAH-Konzentrationen als Funktion der Verbrennungstemperatur

	Verbrennungstemperatur [°C]			Korrelations-koeffizient (statistische Signifikanz 95%, Anzahl der Datenpaare: 3)
	820°C	860°C	880°C	
PAS-Signal [fA]	717,7	608,0	580,8	0,996
Σ (PAHs/NPAHs) [ng/m^3]	7213	1542	375	

Bei diesen Messungen wurde parallel das PAS-Signal aufgezeichnet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 17 zusammengefaßt. Die PAH- und NPAH-Emissionen steigen erwartungsgemäß mit geringerer Verbrennungstemperatur an. Auch hier korreliert das PAS-Signal mit den gesamten PAH/NPAH-Konzentrationen. Jedoch steigen die PAH- und NPAH-Mengen wesentlich steiler an, als das Sensorsignal. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, daß gerade die niedermolekularen PAHs, mit einem geringerem Beitrag zum PAS-Signal, überproportional bevorzugt gebildet werden.

5.5 Untersuchungen zur Verbrennung von Altöl

Für diese Untersuchungen mußte das Eindüsungssystem für den Brennstoff (Dodekan : Altöl (3:1)) abgeändert werden, wie bereits in Kapitel 5.3 erwähnt. Hierbei ist das ungekühlte System durch eines mit Wasserkühlung ersetzt worden. Dabei änderten sich auch zwangsläufig die Eindüsungsbedingungen. Mit diesem System war es auch nur möglich drei Betriebspunkte viermal zu wiederholen, so daß kein statistisch verwertbares Datenmaterial

vorliegt. Die Experimente waren auf vier Wiederholungsmessungen beschränkt, da nach dieser Versuchsdauer das Eindüsungssystem begann, undicht zu werden. Dadurch gelangte weniger Brennstoff in die Wirbelschichtanlage und eine definierte Verbrennungsführung war nicht mehr möglich.

Deshalb konnte keine Korrelation der einzelnen PAHs und NPAHs mit dem PAS-Signal vorgenommen werden. Die Resultate der chemischen Charakterisierung des Verbrennungsaerosols sind in der Tabelle 18 zusmmenfassend dargestellt. Bei diesen Messungen wurde parallel das PAS-Signal aufgezeichnet. Die unterschiedlichen Betriebspunkte konnten bei der Altölverbrennung nicht über den Lambda-Wert eingestellt werden. Deshalb wurde im Sekundärbereich der Wirbelschichtanlage zusätzlich Sauerstoff eingeblasen. Der Versuchsverlauf konnte anhand der Reduzierung der Kohlenmonoxidkonzentrationen verfolgt werden.

Tabelle 18: Chemische Charakterisierung des Verbrennungsaerosols bei der Altölverbrennung (Wasserkühlung)

Meßpunkt	PAS-Signal [fA]	Gesamte PAH/NPAH-Konzentration [ng/m^3]	Kohlenmonoxid-konzentration [ppm]	Nickel (Ni^+) [ppm]
1	1385,4±275,4	715,4	559,4	0,10
2	1504,3±234,2	889,1	339,9	0,12
3	1681,6±272,0	777,0	205,6	0,14

Wie aus der Tabelle 18 hervorgeht, steigt das PAS-Signal an, obwohl die PAH/NPAH-Konzentrationen nahezu konstant bleibt und die Konzentrationen der Kohlenmonoxidemissionen sinken. Die Werte des PAS-Signals wurden anhand des F- und t-Testes verglichen. Dabei stellte sich heraus, daß die drei Signale statistisch nicht signifikant unterschiedlich sind. Somit konnte mit diesen Messungen erneut gezeigt werden, daß auch in diesem Fall die konventionellen Meßinstrumente für die Bestimmung der PAH/NPAH-Emissionen nicht ausreichen.

Statistisch besteht zwischen den drei PAS-Signalen der drei unterschiedlichen Meßpunkte kein signifikanter Unterschied, aber die Tendenz zum Anstieg des PAS-Signales, trotz besserer Verbrennungsbedingungen, ist doch auffällig. Hierfür könnte die Reaktionsführung eine Rolle spielen. Wie bereits oben angedeutet, war es recht schwierig, über eine längere

Zeit die Verbrennungsbedingungen konstant zu halten. So konnte gelegentlich in den Proben des dritten Meßpunktes größere PAHs, wie z. B. Benzo(a)pyren und Perylen, nachgewiesen werden. Diese Verbindungen liefern einen größeren Beitrag zum Sensorsignal, so daß ein leichter Anstieg des PAS-Signales verständlich ist.

Ein weiterer Grund könnte der Gehalt an Metallabrieb im Altöl sein. Andere Unterschungen haben gezeigt, daß der PAS auch auf Metalloxide (Chrom(III)oxid und Nickeloxid) reagiert [307]. Mit der Erhöhung des Sauerstoffangebotes ist es vorstellbar, daß mehr Nickel und Chrom zur deren Oxiden umgesetzt werden, und somit für die Erhöhung des PAS-Signales verantwortlich sind. Wie aus der Tabelle 18 hervorgeht konnte die Erhöhung der Nickel-Emissionen experimentell mittels "ion coupled plasma"-Spektrometrie (ICP) nachgewiesen werden. Allerdings Chrom konnte weder mittels ICP noch mit Röntgenfluoreszenz Analyste (RFA) nachgewiesen werden.

Nach den vorliegenden Untersuchungen könnte mit Hilfe eines Sensor-Arrays (parallele Anordnung von vier Wellenlängen (185 nm, 214 nm, 229 nm und 254 nm)) on line ermittelt werden, ob z. B. Nickeloxid emittiert wird. Dies ist dadurch möglich, daß Nickeloxid auch bei einer Anregung von 214 nm und 229 nm ein PAS-Signal produziert, im Gegensatz zu PAHs.

Diese doch recht unbefriedigenden Ergebnisse führten zu dem Schluß, daß offenbar das Altöl nicht gut in der bestehenden Laboerwirbelschichtanlage verbrannt werden kann. Somit schloß sich ein Umbau des Eindüsungssystems diesen Untersuchungen an. Zwei entscheidende Dinge wurden geändert: Zum einen wurde die Wasser- auf Luftkühlung umgestellt und die Eindüsungsluft so erhöht, daß ein Brennstoffnebel in den Brennraum eingebracht wurde.

Wie die Tabelle 13 (Kapitel 5.2) zeigt, sind nun, bei gleichem Sauerstoffüberschuß, die Kohlenmonoxidemissionen um rund den Faktor 3,5 niedriger als unter den vorherigen Bedingungen. Trotz einer Erhöhung des Altölanteils am Brennstoff (Dodekan : Altöl (1:2)). Aufgrund dieser guten Verbrennung konnten nur zwei Meßpunkte eingestellt werden. Schon der zweite Meßpunkt war recht schwierig einzustellen, da hier bereits fast die gesamte Sekundärluft durch Stickstoff ersetzt worden war.

So ist es leider nicht möglich eine lineare Abhängigkeit des PAS-Signals von den PAH-Emissionen nachzuweisen. Trotzdem zeigen die Ergebnisse aus der Tabelle 19 eine eindeutige Abhängigkeit des PAS-Signals von den PAH-Konzentrationen.

Tabelle 19: Chemische Charakterisierung des Verbrennungsaerosols bei der Altölverbrennung (Luftkühlung)

PAHs/NPAHs	Meßpunkt 1 (n=10) [ng/m^3]	Meßpunkt 2 (n=10) [ng/m^3]
F[1]	34,3±3,8	42,1±4,9
PHE	25,7±3,9	49,1±5,5
A	n. b.[2]	n. b.
FLU	17,6±2,1	40,5±3,6
PYR	38,7±3,0	59,0±5,2
BaA	n. b.	n. b.
CHR	29,6±3,3	36,0±4,9
Bb/kF	n. b.	n, b,
Σ (PAHs)	146,9	226,7
PAS-Signal [fA]	27,6±10,3	59,9±10,0

[1] Abkürzungen siehe Tabelle 2 (Kapilel 4.1), [2] nicht bestimmbar

Abschließend zu diesem Kapitel kann man festhalten, daß die Umbaumaßnahmen an der Laborwirbelschichtanlage erfolgreich waren. Aus Zeitmangel konnten leider keine Anstrengungen zur Messung von mehreren Betriebspunkten angestellt werden. Dies könnte noch eine Aufgabe für die Zukunft sein. Trotzdem zeigen diese Messungen, daß der PAS auch für sehr komplexe Matrices einsetzbar ist.

5.6 Experimentelles: Geräte, Laborhilfsmittel und Chemikalien

Zusätzlich zu den in Kapitel 4.5 aufgeführten Geräten, Laborhilfsmittel und Chemikalien wurden benutzt:

Geräte und Laborhilfsmittel:

- Photoelektrischer Aerosolsensor, Fa. Gossen, Erlangen:
  - Elektrofilter
  - Belichtungszelle
  - Elektrometer
  - Elektronische Steuereinheit
- Quecksilberniederdrucklampe, Typ L 937-002, Fa. Hamamatsu, Middlesex, USA

- Elektrostatischer Klassifizierer TSI-Modell 3071, mit Aerosol-Neutralisator (Kr-85 Quelle, 2 mC) TSI-Modell 3077, Kondensationspartikelzähler TSI-Modell 3022 und Steuersoftware, Fa. TSI Inc., TSI GmbH Deutschland, Aachen
- Filterhalter, Filterdurchmesser 47 mm (Eigenbau)
- Laborwirbelschichtofen bestehend aus:

  Quarzglasreaktor mit Rückführung (Eigenbau)

  Mantelheizungen, Fa. Leibold Heraeus, Köln

  Stromversorung, Fa. Hartmann und Braun, Köln

  Gasversorgung über Durchflußmesser (Meßbereich; 0-3000 l/h), Fa. Rota, Dr. Henning KG, Wehr

  Pulsejet-Abgasfilter, Fa. Pall Filtrationstechnik GmbH, Dreieich

  Analysenmeßgeräte:

    Meßgaskühler, Fa. Siemens, Köln

    Kohlenwasserstoff-Flammenionisations-Detektor (Meßbereich: 0-100ppm), Fa. Siemens, Köln

    Kohlendioxid-Infrarot-Gasanalysator (Meßbereich: 0-20 Vol.-%), Fa. Leybold-Heraeus, Köln

    Kohlenmonoxid-Infrarot-Gasanalysator (Meßbereich: 0-1000ppm), Fa. Leybold-Heraeus, Köln

    Sauerstoff-Infrarot-Gasanalysator (Meßbereich: 0-25 Vol.-%), Fa. Leybold-Heraeus, Köln

    Stickoxid-Chemilumineszenz-Detektor (Meßbereich: 0-100 ppm), Fa. Thermo Elektron, München

    Schwefeldioxid-Infrarot-Gasanalysator (Meßbereich: 0-1000 ppm), Fa. Hartmann und Braun, Köln

  Digitale Meßwerterfassung (Apple IIe, Cifmac, und Software (Eigenentwicklung))

  6-Kanalschreiber, Fa. Linseis, Selb

  10-Kanalschreiber, Fa. Rikadenki, Freiburg

<u>Chemikalien:</u>

- Altöl (Öl aus Motorenölwechsel)
- Dodekan, technisch rein, Fa. Brenntag, Duisburg
- Heizöl EL
- 1,5-Hexadien, p.A., Fa. Merck, Darmstadt
- n-Hexan, p. A., Fa. Merck, Darmstadt
- 1-Hexen, p. A., Fa. Merck, Darmstadt
- 1-Hexin, p. A., Fa. Merck, Darmstadt
- Quarzsand 0,2-0,3 mm, Fa. Rusch, Schnaittenbach
- Prüfgase für Analysengeräte, Fa. Messer-Griesheim, Frankfurt

6. Untersuchungen zur photoelektrischen Aktivität der NPAHs

6.1 Erzeugung und Charakterisierung eines Kohlenstoffaerosols

Wie bereits erwähnt, treten PAHs und NPAHs gerade bei Verbrennungsaerosolen immer in Verbindung mit Rußpartikeln auf. Ein Grund dafür ist die strukturelle Ähnlichkeit der graphitischen Flächen der Rußpartikel und der PAHs und NPAHs. Zur Simulation eines Verbrennungsaerosols bietet sich somit ein polydisperses Kohlenstoffaeraosol an.

Die Erzeugung eines polydispersen Kohlenstoffaerosols geschah mit Hilfe eines Funkengenerators (Abbildung 39) [233]. Der Funkengenerator besteht aus zwei spektralreinen Kohlenstoffelektroden, die ständig mit einem Trägergasstrom durchspült werden und einer Hochspannungsversorgung. Als Trägergas kam Stickstoff zum Einsatz. Die Entladung zwischen den Elektroden führte zur Ausbildung eines Lichtbogens, dieser wiederum bewirkte ein Abdampfen des Elektrodenmaterials.

Das abgedampfte Material wurde mit einem Stickstoffstrom (120 l/h) abtransportiert. Dabei kondensierte und koagulierte verdampfter Kohlenstoff zu ultrafeinen Kohlenstoffpartikeln. Für eine konstante und reproduzierbare Herstellung eines Kohlenstoffaerosols müssen die Hochspannung, der Volumenstrom und der Elektrodenabstand möglichst konstant gehalten werden.

Bei diesen Parametern stellt der Elektrodenabstand die kritische Größe dar. Ideal wäre hier eine automatische Regulierung des Abstandes während des Versuches [308]. In dieser Arbeit wurde eine Elektrode plangeschliffen und die andere im 45° Winkel angespitzt, so daß über eine Versuchsperiode der Abstand der beiden Kohlenstoffelektroden annähernd konstant gehalten werden konnte.

Die physikalische Charakterisierung des Kohlentoffaerosols beinhaltete die Bestimmung der Partikelanzahl und des Partikeldurchmessers. Diese Untersuchungen sind mit dem DMPS-System in Verbindung mit einem Kondensationskernzähler durchgeführt worden (Kapitel 5.1). In der Abbildung 38 ist das Ergebnis einer solchen Messung exemplarisch dargestellt. Wie aus der Abbildung zu entnehmen ist, folgt die Anzahlgrößenverteilung des polydispersen Kohlenstoffaerosols einer Gaußverteilung. Ebenso läßt sich die gesamte Partikelanzahlkonzentration zu ca. $5 * 10^7$ Partikel / cm^3 und der Partikeldurchmesser von

ca. 50 nm ermitteln. Aus diesen Daten kann eine Partikeloberfläche von ca. 4,7 * 10^5 μm^2 / cm^3 berechnet werden.

Verglichen mit den Anzahlgrößenverteilungen der Verbrennungsaerosole an der Wirbelschichtanlage liegt das synthetisch erzeugte Kohlenstoffaerosol in der richtigen Größenordnung vor, um das Verbrennungsaerosol zu simulieren.

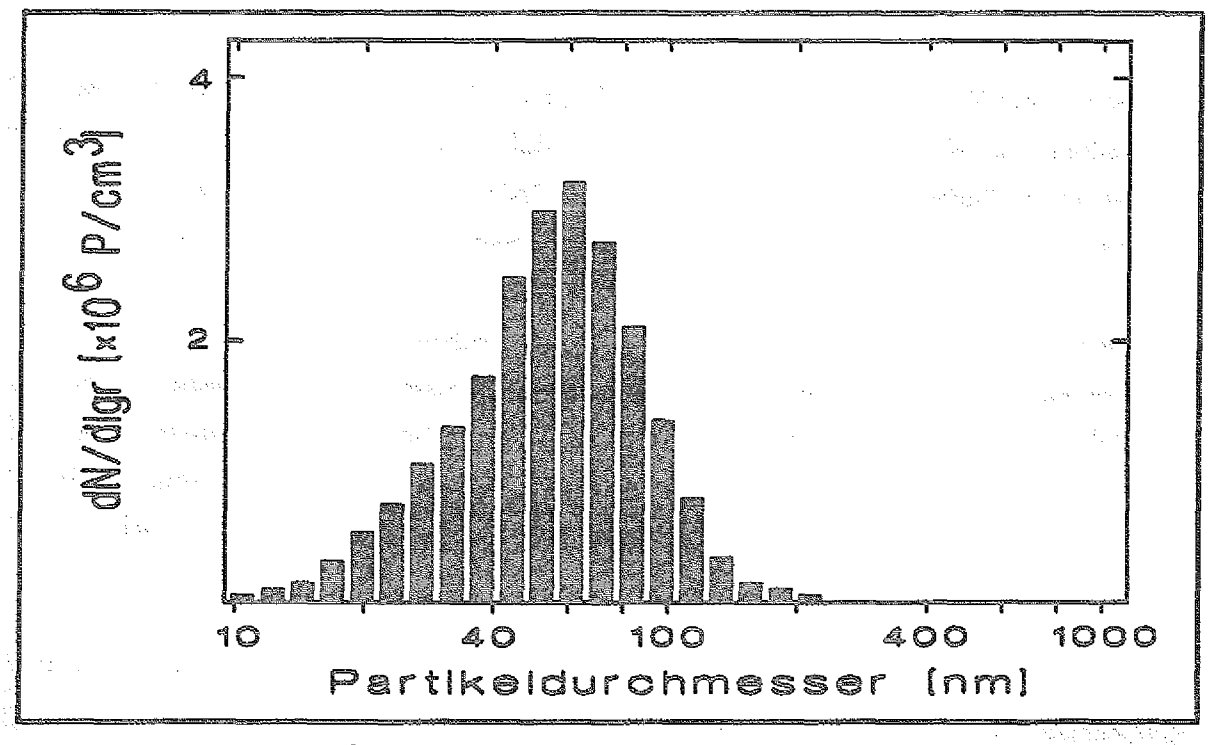


Abbildung 38: Anzahlgrößenverteilung des erzeugten Kohlenstoffaerosols

6.2 Photoelektrische Aktivität von NPAHs

Die photoelektrische Aktivität von PAHs ist bereits auf unterschiedlichsten Trägeraeroerosolen, Beeinflußung der einzelnen PAHs auf der Partikeloberfläche untereinander, und auf die Wellenlängenabhängigkeit der Anregungsenergie hinlänglich untersucht worden [309, 310]. Bisher liegen für die NPAHs solche Untesuchungen nicht vor, obwohl gerade sie bei der Verbrennung von besonderem Interesse sind. Wie im Kapitel 5 gezeigt wurde, konnten die NPAH-Emissionen der Wirbelschichtverbrennung mit dem PAS-Signal korreliert werden. Jedoch ist der Beitrag der NPAHs zu dem gesamten PAS-Signal noch ungeklärt, ebenso, ob diese Korrelation sinnvoll und zulässig ist. Auf die aufgeworfenen Fragen sollen in diesem Kapitel Antworten gefunden werden.

Für die Untersuchung der photoelektrischen Aktivität von NPAHs muß das erzeugte Kohlenstoffaerosol definiert mit dem jeweiligem NPAH beschichtet werden. Dazu diente der Versuchsaufbau in Abbildung 39 [233].

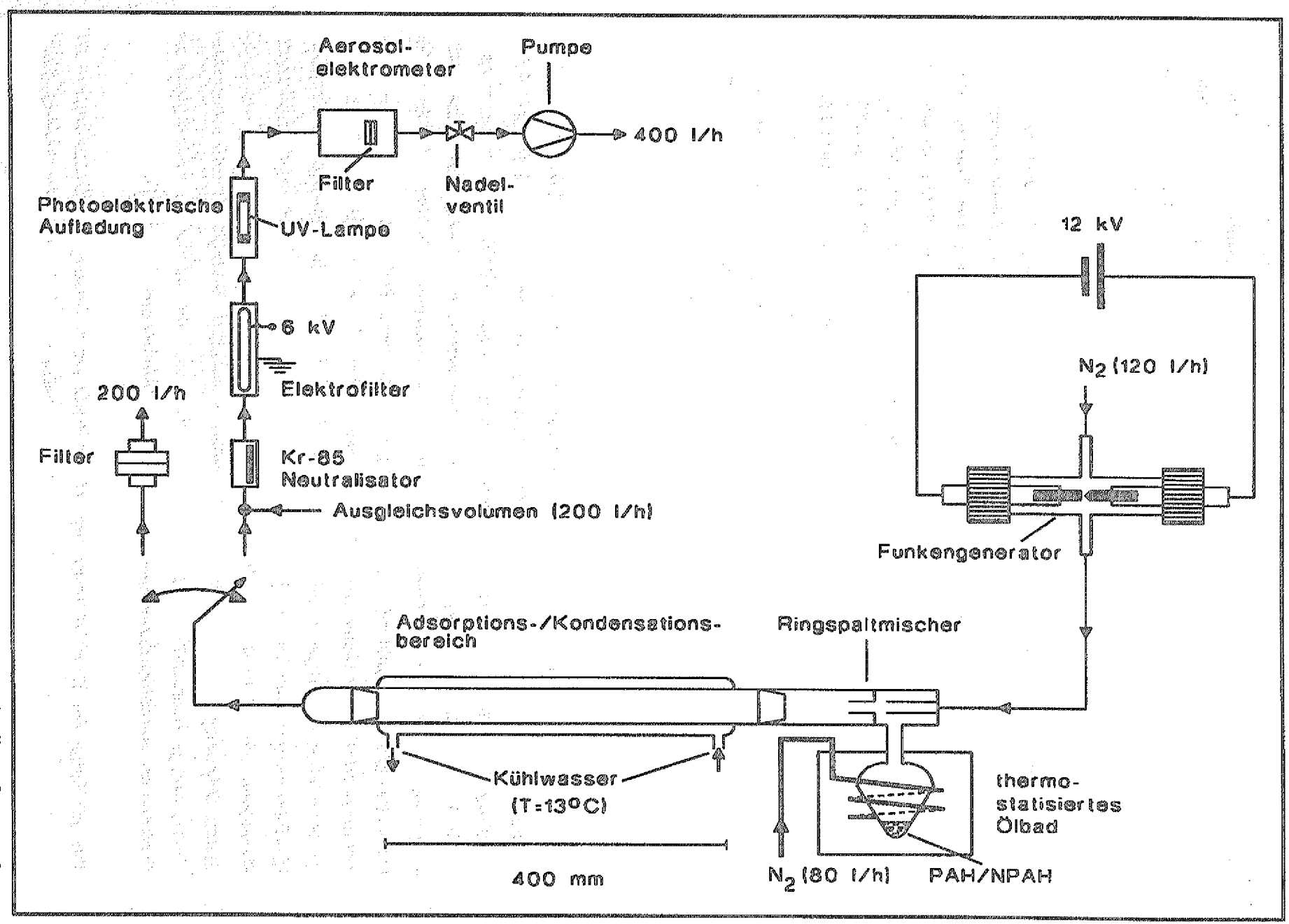


Abbildung 39: Erzeugung und Beschichtung des Kohlenstoffaerosols, sowie die Erfassung des PAS-Signals

Für die Erzeugung NPAH-beschichteter Partikel wurde der Aerosolstrom in einem Ringspaltmischer mit einem an NPAH-Gas angereichertem Strom vermischt [311]. Dazu ist ein Stickstoffstrom (80 l/h) zunächst durch einen thermostatisierten, mit NPAHs gefülltem Spitzkölbchen, und anschließend zum Ringspaltmischer geleitet worden. Der Aerosolstrom wurde, bevor er in den Ringspaltmischer gelangte, über eine Kr-85-Zelle geleitet, um so das Aerosol quasi zu neutralisieren (Boltzmann-Verteilung der Ladungen).

Das Spitzkölbchen mit einer kleinen Menge an festem NPAHs (ca 50 bis 200 mg) konnte mittels eines Temperierbades auf einer konstanten Temperatur (±0,1°C) gehalten werden. Bei vorgegebener Temperatur stellt sich ein bestimmter Dampfdruck ein. Der Trägergasstrom, der sich auf gleicher Temperatur befand, transportierte das gasförmige NPAH, so daß dieses zum Ringspaltmischer gelangte [312]. Hier erfolgte die schnelle und intensive Mischung der beiden Ströme, so daß eine gleichmäßige Oberflächenbeschichtung der Partikel gewährleistet war. Danach gelangte der gesamte Strom in eine Kühlstrecke (Länge 400 mm) bei einer Temperatur 13°C. Hier vervollständigte sich die Adsorption von NPAHs auf den Partikeln. Nun konnte das beschichtete Aerosol entweder in den PAS geschickt oder auf einem teflonbeschichteten Glasfaserfilter gesammelt werden. So war es möglich, zunächst das PAS-Signal zu erfassen und anschließend Proben für die chemische Aufarbeitung zu erzeugen. Da die NPAHs empfindlich gegen UV-Strahlung sind, mußte die gesamte Apparatur in Aluminiumfolie eingepackt werden.

Die Untersuchungen zur photoelektrischen Aktivität von NPAHs wurde an folgenden NPAHs durchgeführt: 9NA, 1NPYR, 1NPER, 6NBaP (Abbkürzungen siehe Tabelle 2 (Kapitel 4.1)). Bei diesen Messungen stellte es sich heraus, daß sich, bis auf 1NPYR, alle Substanzen nach relativ kurzer Zeit (ca. 5 min) bereits im Spitzkolben zersetzen und kein PAS-Signal mehr aufgenommen werden kann. Deshalb wurde bei diesen Substanzen das NPAH-Reservoir für jeden einzelnen Meßpunkt mit neuem NPAH gefüllt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß diese NPAHs auf realen Aeorsolproben sehr wohl stabil sind. Das Problem liegt hier in der Simulation der Abgassituation, bei der das NPAH aus der kristallinen in die Gasphase überführt werden muß. Dies ist jedoch im Abgas nicht der Fall, da NPAHs durch radikalische Gasphasen- oder Partikeloberflächenreaktionen mit PAHs gebildet werden. Damit war es bei diesen Substanzen nicht möglich eine Korrelation zwischen PAS-Signal und adsorbierter NPAH-Menge herzustellen. Für 9NA und 6NBaP sind die erhaltenen PAS-Signale als Funktion der Beschichtungstemperatur aufgetragen (Abbildungen 40 und 41).

Die Erhöhung der Beschichtungstemperatur bewirkt einen Anstieg des Dampfdruckes des jeweiligen NPAHs und bestimmt die adsorbierte Menge an NPAHs auf dem Aerosol. Somit kann man aus der Auftragung schließen, daß das PAS-Signal mit zunehmender NPAH-Konzentration linear steigt.

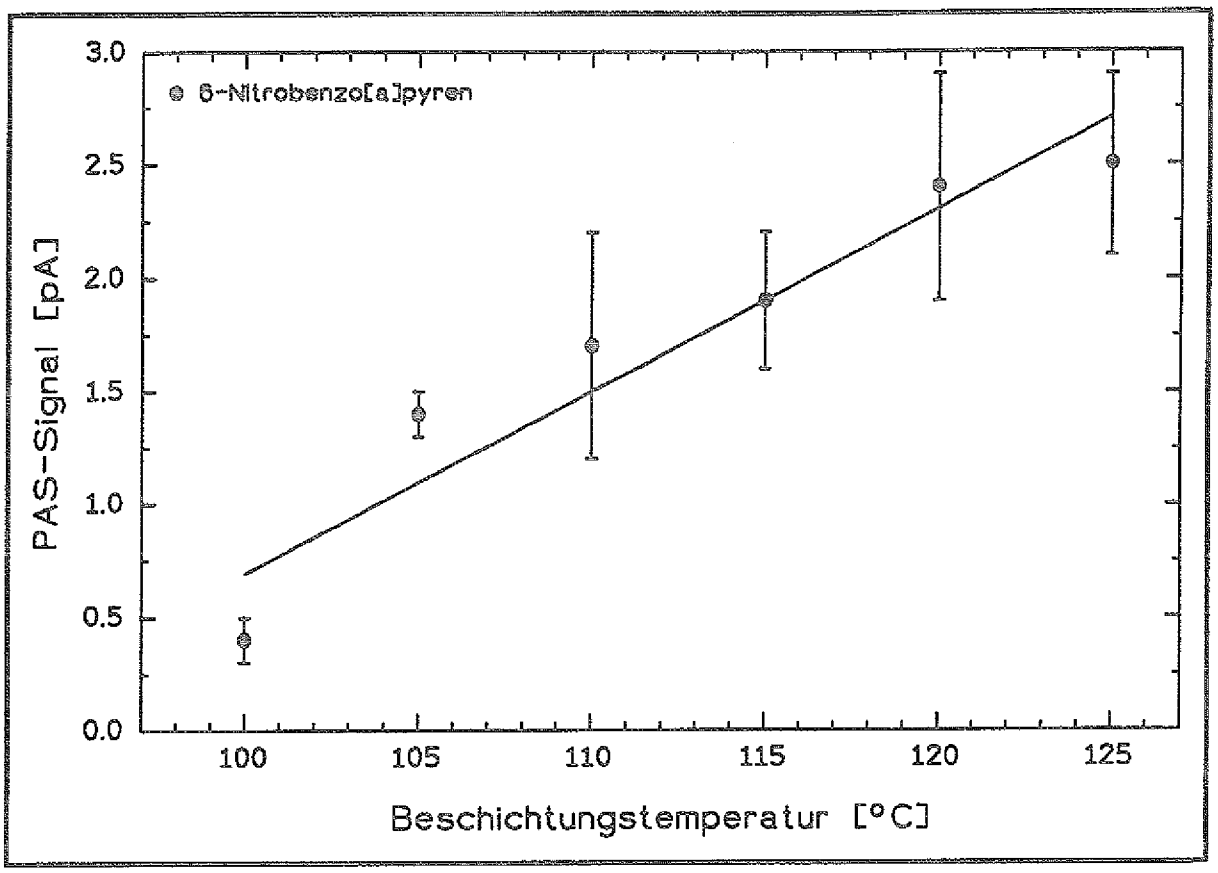


Abbildung 40: Abhängigkeit des PAS-Signals von der 6NBaP-Konzentration

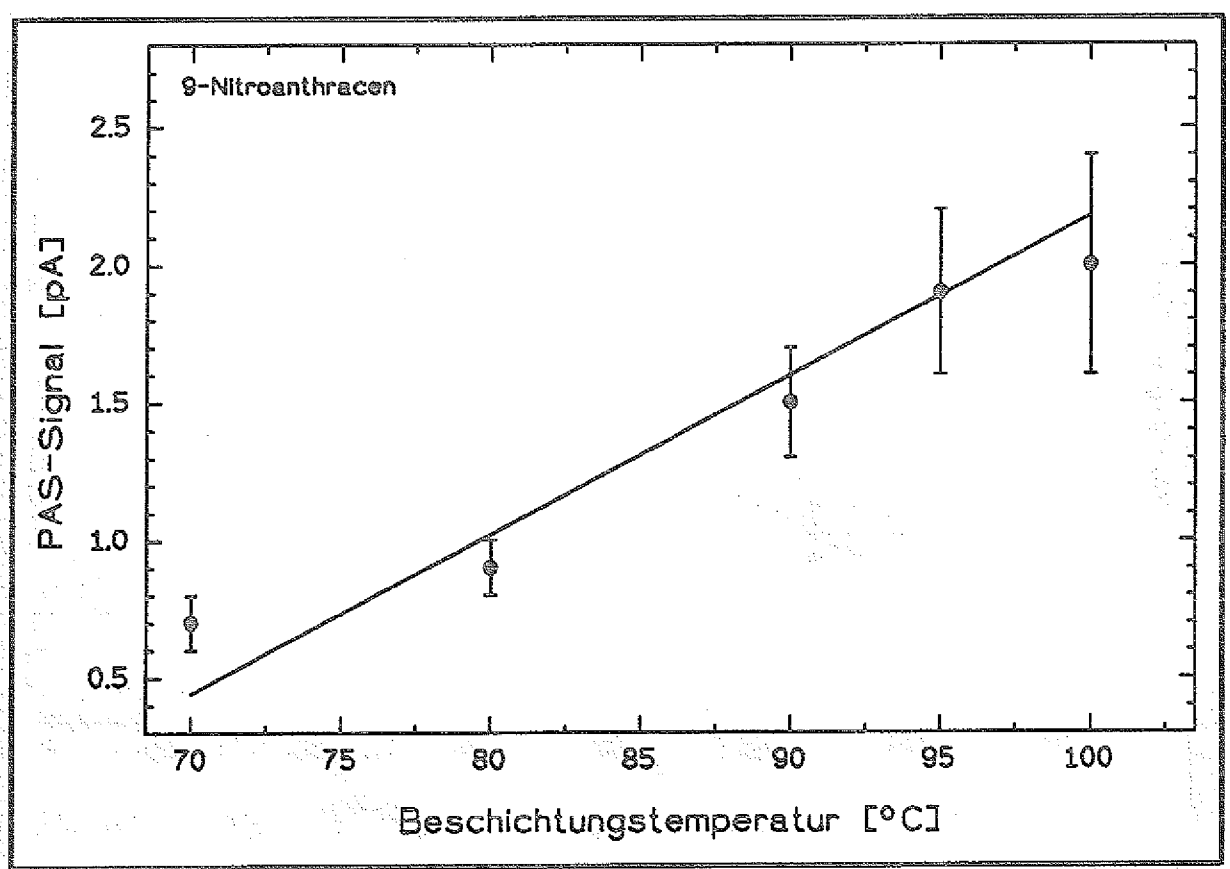


Abbildung 41: Abhängigkeit des PAS-Signals von der 9NA-Konzentration

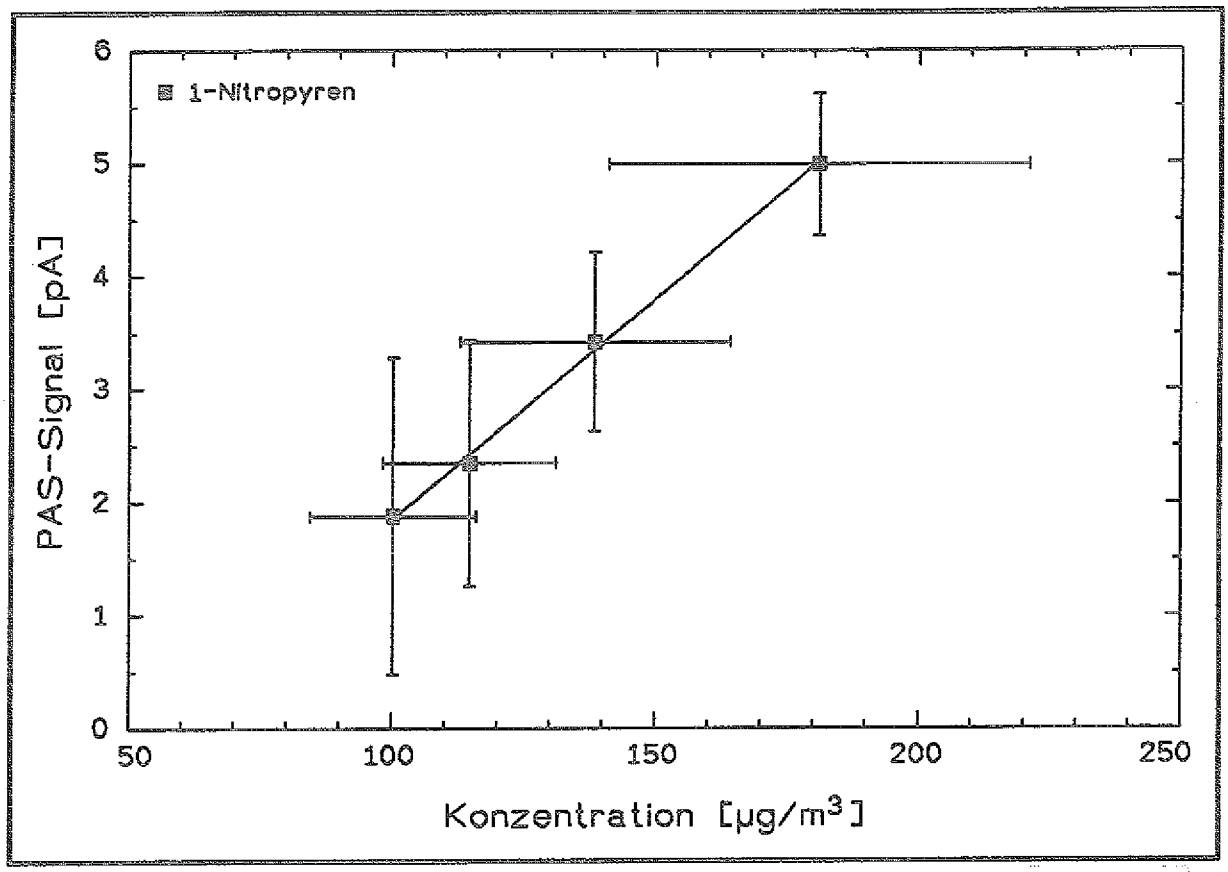


Abbildung 42: Abhängigkeit des PAS-Signals von der NPYR-Konzentration

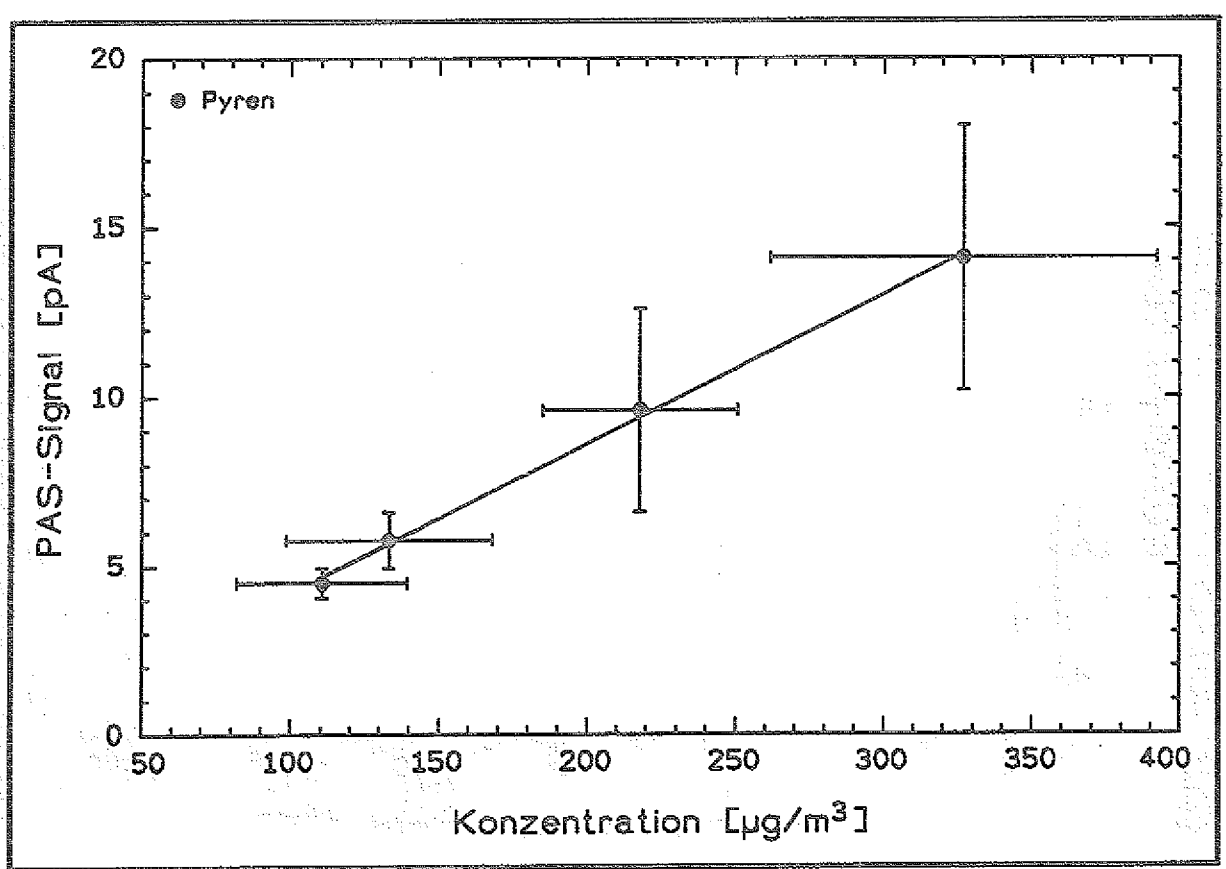


Abbildung 43: Abhängigkeit des PAS-Signals von der PYR-Konzentration

Für die NPAHs liegen keinerlei Dampfdruckdaten vor, so ist es nicht möglich an Hand der Beschichtungstemperaturen Vergleiche über die photoelektrische Ausbeute der drei bis fünf Ring-NPAHs anzustellen. Ebenfalls kann nicht überprüft werden, ob eine gesteigerte photoelektrische Aktivität mit größer werdenden π-System existiert, wie es bei den PAHs beobachtet wurde [233, 296]. Ebenso kann die photoelektrische Aktivität des PAHs mit dem korrespondierendem NPAHs nicht verglichen werden.

Wie oben bereits angedeutet stellt das 1NPYR eine Ausnahme dar. Bei diesen Messungen konnte, neben dem PAS-Signal, die adsorbierte Menge an 1NPYP bestimmt werden. In gleicher Weise ist bei dem korrespondierenden PAH, dem PYR vorgegangen worden. Die Auftragungen des PAS-Signals in Abhängigkeit zur adsorbierten Menge ist in den Abbildungen 42 und 43 gezeigt.

Die beiden Abbildungen 42 und 43 verdeutlichen den linearen Zusammenhang zwischen PAH- und NPAH-Konzentration mit dem PAS-Signal. Bei diesen Messungen ist der Einfluß der Nitro-Gruppe bestimmbar. Hält man die PYR- bzw. 1NPYR-Konzentration konstant, z. b. 150 $\mu g/m^3$, und vergleicht die daraus resultierenden PAS-Signale, so stellt man fest, daß bei dieser Konzentration das Signal für PYR 6,4 pA und für 1NPYR 3,8 pA beträgt. Damit reduziert die Nitro-Gruppe den Wert des PAS-Signal von 1NPYR um 40,6% auf 59.4% des Pyren-Signals. Dieser störende Einfluß der Nitro-Gruppe auf das π-Systems entspricht dem induktiven Effekt der Nitro-Gruppe und ist demzufolge erwartungsgemäß.

Dieses Kapitel konnte zeigen, daß die 1NPYR einen geringeren Beitrag als die PYR, zum gesamten PAS-Signal liefert. Jedoch können die hier vorgestellten Resultate nur als erste Ergebnisse aufgefasst werden. Es muß noch an der Beschichtungsmethode gearbeitet werden, so daß die Untersuchungen auf möglichst viele NPAHs ausgedehnt werden können. Diese Untersuchungen stehen unter der Zielsetzung des Vergleiches der photoelektrischen Aktivität in Abhängigkeit des π-Systems und des korrespondierenden PAH. Diese Ergebnisse zeigen trotzdem, daß die in Kapitel 5 gezeigte Korrelation zwischen PAS-Signal und NPAH-Emissionen sinnvoll und zulässig ist.

6.3 Oberflächenreaktionen von adsorbiertem PAH mit gasförmigen Stickoxiden

Momentan steht keine Methode zur Verfügung, die eine "on line"- und "in situ"-Kontrolle der Bildung von NPAHs durch Reaktion von Stickoxiden mit adsorbiertem PAHs ermöglicht. Obwohl nach bisherigen Untersuchungen diese Oberflächenreaktionen als der wichtigste Weg für die NPAH-Bildung bei Verbrennungsprozessen angesehen wird.

Wie bereits gezeigt wurde, ist der PAS zur "on line"- und "in situ"-Bestimmung von NPAHs geeignet. Auch hier werden die Untersuchungen exemplarisch an dem System PYR/1NPYR durchgeführt. Dazu ist die schon in Abbildung 39 gezeigte Apparatur verwendet worden. Lediglich anstelle des Ausgleichsvolumens (200 l/h) wurde ein NO-Prüfgas zugemischt, so daß eine NO-Konzentration von 48,2 ppm (v/v) vorlag. Diese Konzentration kommt der im Verbrennungsabgas der Wirbelschichtanlage sehr nahe und damit entspricht die Simulation der Abgassituation den realen Bedingungen.

Bei diesen Messungen ist so vorgegangen worden, daß zuerst das Kohlenstoffaerosol mit Pyren beschichtet und das PAS-Signal aufgenommen wurde. Anschließend erfolgte die Zuleitung von NO-Prüfgas und die Registrierung des resultierenden Sensorsignals. In beiden Fällen schlossen sich Filterproben für die analytische Bestimmung von PYR und 1NPYR an.

Aufgrund der Ergebnisse aus Kapitel 6.2 ist eine Verminderung des Sensorsignales zu erwarten, wenn sich auf der Partikeloberfläche 1NPYR aus dem adsorbiertem PYR bildet. Diese Reduzierung des Signales ist auch zu beobachten, wie aus der Tabelle 20 hervorgeht.

Tabelle 20: Reaktion von NO mit adsorbiertem PYR zum 1NPYR

Experiment	PAS-Signal [pA] (n=3)
ohne NO	22,6±1,3
mit NO	9,4±2,4

Das Kohlenstoffaerosol selbst liefert bereits ein PAS-Signal. So haben andere Untersuchungen [313] gezeigt, daß das PAS-Signal vom Kohlenstoffaerosol durch Einleiten von NO-Gas bereits erheblich gesenkt werden kann. Hierbei werden höchstwahrscheinlich aktive Adsorptionsplätze des Kohlenstoffgerüstes mit NO-Molekülen bedeckt und so das

PAS-Signal gesenkt. Jedoch konnte bei diesen Untersuchungen ein Einfluß des Stickoxides erst ab 100 ppm (v/v) beobachtet werden. Somit ist bei den hier vorgenommenen Experimenten die Reduzierung des PAS-Signals auf die Bildung von 1NPYR zurückzuführen.

Zur Klärung dieses Sachverhaltes kann man die Ergebnisse der chemischen Analysen heranziehen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 21 zusammengefaßt und erkennt deutlich, daß 1NPYR gebildet wurde.

Tabelle 21: Konzentration von PYR und 1NPYR

PAH/NPAH	Konzentration [$\mu g/m^3$] (n=3)
vor NO einleiten:	
PYR	427,5±30,4
1NPYR	nicht nachweisbar
nach NO einleiten:	
PYR	175,6±24,9
1NPYR	199,7±2,3

Im Gegensatz zu den Messungen in Kapitel 6.2 besteht nun das Adsorbat aus zwei Komponenten. Unter der Annahme eines additiven Verhaltens des PAS-Signales kann man aus den Konzentrationen der obigen Tabelle und den Ergebnissen von Kapitel 6.2 für die Einzelkomponenten den Anteil am gesamten PAS-Signal berechnen. Diese Ergebnisse sind in der Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22: Gegenüberstellung des berechneten und gemessenen PAS-Signales

PAS-Signal	PYR [pA]	1NPYR [pA]	Summe [pA]
gemessen	-	-	9,4
berechnet	7,5	5,7	13,2
prozentuale Abweichung	-	-	28,8

Das gemessene PAS-Signal ist also kleiner als das unter der Additivität der Beiträge berechnete Signal. Dies könnte auf Wechselwirkungen der Nitro-Gruppe mit einem anderen Pyrenmolekül (charge-transfer-Wechselwirkungen) zurückzuführen sein, die zur Beeinträchtigung des π-Systems des Pyrens führen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß mit den hier exemplarisch an Pyren geleisteten Arbeiten neue Anwendungsgebiete des Sensors aufgezeigt wurden. Diese neue Anwendung des Sensors ist insofern von Interesse, da hier zum ersten Mal solche Vorgänge "on line"- und "in situ"-erfasst werden können. Bislang unterlagen Untersuchungen zur Reaktivität von PAHs gegenüber Stickoxiden immer den unvermeidbaren Artefakten bei der Probenahme (siehe Kapitel 1.3). Ebenso können in weiteren Untersuchungen auf diese Weise die Mechanistik und Kinetik solcher Reaktion untersucht werden. Genauso kann anstelle von Stickoxid die Reaktivität von PAHs gegenüber anderen Schadstoffkomponenten (Ozon und Schwefeldioxid) untersucht werden.

6.4 Experimentelles: Geräte, Laborhilfsmittel und Chemikalien

Zusätzlich zu den in Kapitel 4.5 und 5.5 aufgeführten Geräten, Laborhilfsmittel und Chemikalien wurden benutzt:

<u>Geräte und Laborhilfsmittel:</u>
- Kohlenstoff-Aerosolgenerator [233]
- PAH/NPAH-Verdampfungsgefäß (Eigenbau)
- Ringspaltmischer (Eigenbau)
- Umwälzthermostat, Fa. Julabo, Seelbach
- Kr-85-Quelle, 2 mC, Nachbau des TSI Modells 3077
- Tygonschlauch, Fa. Reichelt, Heidelberg
- Filterhalter, Filterdurchmesser 50 mm, Eigenbau
- Zweikanalschreiber L 1020, Fa. Linseis, Selb

<u>Chemikalien:</u>
- NO-Prüfgas, 96,4 ppm (v/v) NO, Fa. Messer-Griesheim, Frankfurt

7. Zusammenfassung und Ausblick

Bevor die Untersuchungen zur Anwendbarkeit des PAS zur "on line"-und "in situ"-Detektion von PAHs und NPAHs durchgeführt werden konnten, mußte als erstes ein einfaches und schnelles Aufarbeitungsverfahren entwickelt werden. Hierbei wurden verschiedene Lösungsmittel bei der Soxhletextraktion auf ihre Effizienz und Praktikabilität hin untersucht. Dabei stellte sich ein Lösungsmittelgemisch von Cyclohexan/Dichlormethan (4:1) als das effektivste heraus. Ebenso wurde ein einfaches "clean up"-Verfahren für die Bestimmung von PAHs optimiert und die Trennung von NPAHs und PAHs an derselben Säule entwickelt. Damit stellt dieses Verfahren als einziges die simultane Bestimmung von drei komplexen organischen Substanzklassen (PCB, PAHs und NPAHs) dar.

Daran schlossen sich Untersuchungen des PAS an der Laborwirbelschichtanlage an. Für diese Messungen war es erforderlich, den Betriebspunkt festzulegen. Dabei ergab sich ein Durchfluß von 6 Nl/min und eine Abschwächung der Strahlungsfläche von 25%, um im analytisch verwertbaren Bereich zu messen.

Im Anschluß daran wurde der Einfluß der Brennstoffzusammensetzung auf das entstehende PAH/NPAH-Profil beobachtet. Zum einen kamen Reinsubstanzen (Dodekan), reale komplexe Gemische (Heizöl EL und Altöl) und Dodekan mit gezielten Verunreinigungen (Anthracen, Coronen, 1-Hexen, 1-Hexin und 1,5-Hexadien) zum Einsatz. Hierbei konnte festgestellt werden, daß bei allen acht verschiedenen Brennstoffen immer die gleichen PAHs und NPAHs gebildet wurden. Bei konstanten Verbrennungsbedingungen ist auch die Konzentrationsverteilung der gebildeten PAHs und NPAHs konstant. Diese beiden Resultate sind wichtige Voraussetzungen für die Bestimmung der einzelnen PAHs und NPAHs, da das Sensorsignal lediglich ein summatives Signal allen photoemittierenden Materials darstellt.

Im Anschluß daran wurden systematisch die Verbrennungsparameter variiert. Dies geschah zum einen durch die Variation des Lambda-Wertes und zum anderen durch Ändern der Verbrennungstemperaturen im Bereich von 820°C und 888°C. Dabei konnte ein linearer Zusammenhang zwischen dem PAS-Signal und den gesamten PAH/NPAH-Konzentrationen, sowie für die einzelnen PAH- und NPAH-Emissionen nachgewiesen werden. Die Kombination der Resultate für die PAH/NPAH-Profile mit der Linearität des PAS-Signals von der PAH/NPAH-Konzentration macht statistische Vorhersagen über die Konzentrationen der Emissionen einzelner PAHs und NPAHs, wenn abgesicherte Daten vorliegen, möglich.

Für die Kontrolle eines Verbrennungsprozesses, bezüglich der PAH- und NPAH-Emissionen, ist das Verfolgen der konventionellen Schadstoffe (Kohlenmonoxid und Gesamtkohlen-

wasserstoffe), wie diese Arbeit ebenfalls zeigen konnte, nicht ausreichend. Es genügt für die Prozeßkontrolle, die gesamten PAH/NPAH-Emissionen zu erfassen. Hierfür bietet sich der PAS an, wie die Ergebnisse dieser Dissertation zeigen.

Die hier erzielten Ergebnisse gelten nur für diese Laborwirbelschichtanlage unter den momentanen Bedingungen, so daß dem Einsatz des PAS an großtechnischen Anlagen immer eine Kalibrierung des PAS vorausgehen muß.

Eine neue Anwendung des PAS konnte ebenfalls in dieser Dissertation aufgezeigt werden. Die Bestimmbarkeit von NPAHs mit Hilfe des PAS war bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht untersucht worden. Hierbei wurde deutlich, daß ein NPAH, aufgrund seiner Nitro-Gruppe ein niedrigeres PAS-Signal liefert als das korrespondierende PAH, es kann aber immer noch nachweisstark erfaßt werden. So können noch 15 $\mu g/m^3$ 1-Nitropyren nachgewiesen werden.

Eine weitere neue Möglichkeit zur "on line"- und "in situ"-Bestimmung der Reaktivität von adsorbierten PAHs mit reaktiven Spurengasen (Stickoxid, Ozon und Schwefeldioxid) wurde anhand des Beispiels der Reaktion von adsorbiertem Pyren mit Stickoxid vorgestellt. Diese Untersuchungen eröffnen die Möglichkeit zur Betrachtung der Kinetik und Mechanistik dieser Reaktionen. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet scheinen notwendig für das Verständnis der Bildung von NPAHs im Verbrennungsabgas notwendig zu sein. Eine vertiefte Untersuchung wurde aus Zeitmangel nicht vorgenommen.

Diese Dissertation konnte die prinzipielle Anwendbarkeit des PAS bei einer Laborwirbelschichtverbrennung nachweisen. Hierbei konnten statistisch abgesicherte Untersuchungen mit Dodekan und Heizöl EL durchgeführt werden. Bei der Verbrennung von Altöl konnten die Ergebnisse lediglich für zwei Meßpunkte auf eine sichere statistische Basis gestellt werden. Somit ist zwar gezeigt worden, daß auch bei dieser sehr komplexen Matrix das Sensorsignal eine Funktion der PAH-Emissionen darstellt. Allerdings kann mit diesen Untersuchungen nicht die lineare Abhängigkeit des PAS-Signals von den PAH-Emissionen bei der Verbrennung von Altöl nachgewiesen werden. Jedoch ist aufgrund der Ergebnisse bei der Verbrennung von Dodekan und Heizöl EL auch bei Altöl mit diesem linearen Zusammenhang zu rechnen. Ideal wären systematische Messungen über einen längeren Zeitraum an einer industriellen Verbrennungsanlage (z. B. Heizkraftwerk und Müllverbrennungsanlage) für den Nachweis der Anwendbarkeit des PAS an solchen Anlagen. Die im Rahmen dieser Arbeit liegenden Möglichkeiten zur Erbringung dieses Nachweises wurden weitgehend ausgenutzt.

8. Literatur

1 D. Krewski, T. Thorslund, J. Whithey (1989), "Carcinogenic risk assessment of complex mixtures", Toxicology and Industrial Health, 5, 851-867

2 R. Propper (1988), "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH): a candidate toxic air contaminant", Report SS - 88 - 1

3 Y. Miyashita, T. Okuyama, K. Yamoura, K. Jinno, S. Sasaki (1987), "Prediction of carcinogenicity of polynuclear aromatic hydrocarbons on the basis of their chemical structures", Analytica Chimica Acta, 202, 237-240

4 F. Pott (1985), "Pyrolyseabgase, PAH und Lungenkrebsrisiko - Daten und Bewertung", Staub-Reinhaltung der Luft, 45, 369-379

5 L. Möller, S. Törnquist, B. Beije, J. Rafter, R. Toftgard, J.-A. Gustafsson (1987), "Metabolism of the carcinogenic air pollutant 2-nitrofluoren in the isolated perfused rat lung and liver", Carcinogenesis, 8, 1847-1852

6 T. C. Peterson, J. S. Sisk (1981), "The role of nitroaromatic compounds in the direct-acting mutagenicity of diesel particle extracts", Journal of Applied Toxicology, 1, 54-60

7 T. Handa, T. Yamauchei, H. Ikeda (1984), "Polycyclic aromatic hydrocarbon emission from wood-pyrolysis", Fire Science and Technology, 4, 111-119

8 R. M. Kamens, J. M. Perry, D. A. Bell, D. L. Newton, B. Brand (1985), "Factors which influence polycyclic aromatic hydrocarbon decomposition on wood smoke particles", Environment International, 11, 131-136

9 F. R. Guenther, S. N. Chester, G. E. Gordon, W. H. Zoller (1988), "Residential wood combustion: a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons", Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications, 11, 761- 766

10 D. J. Freeman, F. C. R. Cattell (1990), "Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons", Environmental Science and Technology, 24, 1581-1585

11 A. P. Ilinitzki (1983), "Wie ist das Vorkommen von Benzo(a)pyren in der Umwelt zu bewerten?", Zeitschrift für die gesamte Hygiene, 29, 508-509

12 A. Aizenshtat (1973), "Perylene and its geochimical significance", Geochimica et Cosmochimica Acta, 37, 559-567

13 A. C. Greiner, C. Spyckerelle, P. Albrecht, G. Ourisson (1976), "Aromatic hydrocarbons from geological sources - 1: New actually occurring phenanthrene and chrysene derivates", Tetrahedron, 32, 257-260

14 H. Lindenberg, M. Rutsch (1980), "Zur Raucher-Epidemologie", VDI-Berichte, 358, 215-222

15 C. H. Risner (1988), "The determination of Benzo(a)pyrene in the total particulate matter of cigarette smoke", Journal of Chromatographic Science, 28, 113-120

16 G. Grimmer, H, Brune, G. Dettbarn, K.-W. Naujack, U. Mohr, R. Wenzel-Hartung (1988), "Contribution of polycyclic aromatic compounds to the carcinogenicity of sidestream smoke of cigarettes evaluated by implantation into the lung of rats", Cancer Letters, 43, 173-177

17 M. B. Meyer (1980), "Hypothesis: the role of the lung in stomach carcinogenesis", American Review of Respiratory Disease, 121, 887-892

18 H, G, Bryant, V. Norman (1980), "Smoking tobacco composition", Britisches Patent GB 1 560 804

19 H. G. Bryant, V. Norman (1981), "Tobacco composition", Amerikanisches Patent US 4 248 251

20 E. C. McCoy, H. S. Rosenkranz (1982), "Cigarette smoking may yield nitroarenes", Cancer Letters, 15, 9-13

21 H. J. Morilke, R. Freise, C, Schneider, H. Rüden (1987), "Polare neutrale organische Verbindungen (POC_N) im Stadtaerosol. 2. Mitteilung: Messung der Emissionen von Hausbrand und Kfz und von Immissionsstäuben in Berlin (West)", Zentralblatt für Bakteriologie und Hygiene, B185, 72-104

22 R. Niles, Y. L. Tan (1989), "Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons and mononitrated derivates in air and diesel particulates", Analytica Chimica Acta, 221, 53-63

23 R. N. Westerholm, T. E. Alsberg, A. B. Frommelin, M. E. Strandell, U. Rennug, L. Winquist, V. Grigoriadis, K.-E. Egebäck (1988), "Effect of fuel polycyclic aromatic hydrocarbon content on the emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons and other s ubstances from a gasoline-fueled automobile", Environmental Science and Technology, 22, 325-330

24 T. Alsberg, R. Westerholm, U. Stenberg, M. Standell, B. Jansson (1985), "Particle associated organic exhausts form gasoline and diesel fueled vehicles", in: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Mechanisms, Methods and Metabolism" Eds.: M. Cooke, J. D. Dennis, 87-96

25 C.-J. Du, D. B. Kittelson, R. B. Zweidinger (1984), "Measurements of polycyclic aromatic compounds in the cylinder of an operating diesel engine", Society of automotive engineers SAE-Papers, Nummer 840364,

26 R. A. Gorse, T. L. Riley, F. C. Ferris, A. M. Pero, L. M. Skewes (1983), "1-Nitropyrene concentration and bacterial mutagenicity in on-road vehicle particulate emissions", Environmental Science and Technology, 17, 198-202

27 B. A. Benner (1988), "Mobile sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and nitro-PAH: a road way tunnel study", Dissertation Universität Maryland, 79-172

28 P. F. Nelson (1989), "Combustion-generated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel exhaust emissions", Fuel, 68, 283-286

29 United State Environmental Protection Agency (1987), "Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic matter (POM)", Report EPA-450/4-84-007p, 80-105

30 J. Strutz (1988), "Eindämmung schädlicher Abgase beim Einsatz von Flurförderzeugen in Hallen", VDI-Berichte 671, 189-212

31 W. Peter (1990), "Kombifilter für Diesel-PKW löst Partikel-Problem", VDI Nachrichten, 33, 1,25

32 R. Westerholm, L. Hang, K.-E. Egebäck, K. Grägg (1989), "Exhaust emission reduction from a heavy duty diesel truck, using a catalyst and a particulate trap", Fuel, 68, 856-860

33 B. A. Benner, N. P. Bryner, S. A. Wise, G. M. Mulholland, R. C. Lao, M. F. Fingas (1990), "Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from the combustion of crude oil in water", Environmental Science and Technology, 24, 1416-1427

34 A. Herlan, J. Mayer (1978), "Polycyclische Aromaten und Benzol in den Abgasen von Haushaltsfeuerungen. 1. Ölofen", Staub Reinhaltung der Luft, 38, 134-140

35 G. Ritter, W. Faber, R. Heiner (1988), "Emissionen aus der Verfeuerung von Briketts aus Rheinischer Braunkohle im Haushaltsbereich", Erdöl Erdgas Kohle, 104, 372-379

36 G. W. Traynor. M G. Aple, H. A. Sokol, J. C. Chuang, W. G. Tucker, J. L. Mumford (1990), "Selected organic pollutant emissions from unvented kerosene space heaters", Environmental Science and Technology, 24, 1265-1270

37 J. B. W. Kanij (1987), "The emission of polycyclic aromatic hydrocarbons by coal-fired power stations in the Netherlands", Kema Scientific and Technical Report, 5, 83-91

38 K. B. Olsen, D. R. Kalkwarf, C. Ververka (1985), "Analysis and collection of PAHs in t he flue gas of energy conversion facilities", in: Polynuclear aromatic hydrocarbons: Mechanisms, Methods and Metabolism, Eds. M. Cooke, A. J. Dennis, Battelle Press, Columbus OH, 973-986

39 L. Bonfanti, M. Cioni, R. Belli, A. Cappiello (1988), "Determination of trace organic compounds in effluents from a coal-fired power plant", Biomedical and Environmental Mass Spectrometry, 16, 175-178

40 P. F. Nelson, R. J. Tyler (1986), "Formation of light gases and aromatic species during the rapid pyrolysis of coal", Twenty first Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute, 427-435

41 Electric Power Research Institute (1978), "Polycyclic organic materials and the electric power industry", Report EPRI EA-787-54, 25 Seiten

42 A. B. Kummer, U. Beilmann, W. Kaminsky (1987), "Klärschlammpyrolyse" Entsorgungspraxis, 402-404

43 A. Heitmann (1983), "Thermische Behandlung von Sonderabfällen", Chemie-Ingineur-Technik, 5, 335-341

44 United States Environmental Protection Agency (1987), "Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic matter (POM)", Report EPA-450/4-84-007p, 105-121

45 J. Lesage, G. Perrauli, P. Durand, "Evaluation of worker exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons", American Industrial Hygiene Associaton Journal, 48, 753-759

46 E. Lehmann, J. Auffarth, J. Häger, K.-H. Rentel, H. Altenburg (1986), "Massenverhältnisse ausgewählter PAH in Produkten auf Steinkohlenteer-Basis", Staub-Reinhaltung der Luft, 46, 128-131

47 E. Lehmann, J. Auffarth, J. Häger (1984), "Bestimmung ausgewählter polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Steinkohlenteer-. -teerpech- und -teerölhaltigen Produkten", Staub Reinhaltung der Luft, 44, 452-455

48 J. M. Leach, R. Otson, V. Armstrong (1987), "Airborne contaminants in two small canadian coal liquefication pilot plants", American Industrial Hygiene Associaton ournal, 48, 693-697

49 H. Blome (1981), "Messungen polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe an Arbeitplätzen - Beurteilung der Ergebnisse", Staub-Reinhaltung der Luft, 41, 225-229

50 H. Blome, K. Baus (1983), "Konzentration polyzyklischer aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) bei Herstellung und Verwendung von Pyrolyseprodukten aus organischem Material", Staub-Reinhaltung der Luft, 43, 367-372

51 R. Westerholm. U. Stenberg, T. Alsberg (1988), "Some aspects of the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) between particles and gas phase from diluted gasoline exhausts generated with the use of a dilution tunnel and its validity for measurement in ambient air", Atmospheric Environment, 22, 1005-1110

52 J. F. Pankow (1988), "The calculated effects of non-exchangeable material on the gas particle distribution of organic compounds", Atmospheric Environment, 22, 1405-1409

53 M. P. Ligocki, J. F. Pankow (1989), "Measurement of the gas/particle distributions of atmospheric organic compounds", Environmental Science and Technology, 23, 75-83

54 R. W. Coutant, L. Brown, J. C. Chuang, R. M. Riggin, R. G. Lewis (1988), "Phase distribution and artifact formation in ambient air sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons", Atmospheric Environment, 22, 403-409

55 H. Yamasaki, K. Kuwata, H. Miyamoto (1982), "Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons", Environmental Science and Technology, 16, 189-184

56 K. Nikolaou, P. Masclet, G. Mouvier (1984), "Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere - a critical review", The Science of the Total Environment, 32, 103-132

57 G. A. Eiceman, V. J. Vandiver (1983), "Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on fly ash from municipal incinerator and a coal-fired power plant", Atmospheric Environment, 17, 461-465

58 T. Ramdahl, G. Becher, A. Björseth (1982), "Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particles", Environmental Science and Technology, 16, 861-865

59 P. Masclet, P. Pistikopoulos, S. Beyene, G. Mouvier (1988), "Long range transport and gas/particle distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons at a remote site in the mediterranean sea", Atmospheric Environment, 22, 639-650

60 J. Müller (1984), "Atmospheric residence time of carbonaceous particles and particulate PAH-compounds", The Science of Total Environment, 36, 339-346

61 P. Pistikopoulos, H. M. Wortham, L. Gomes, S. Masclet-Beyne, F. Bon Nouyen, P. A. Masclet, G. Mouvier (1990), "Mechanisms of formation of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in relation to the particle size distribution effects on meso-scale t ransport", Atmospheric Environment, 24, 2573-2584

62 E. T. Furlong, L. R. Cessar, R. A. Hites (1987), "Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in acid sensitive lakes", Geochimica et Cosomochimica Acta, 51, 2965-2975

63 B. D. McVeety, R. A. Hites (1988), "Atmospheric depositon of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: a mass balance approach", Atmospheric Environment, 22, 511-536

64 J. E. Baker, S. J. Eisenreich (1990), "Concentration and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of lake superior", Environmental Science and Technology, 24, 342-352

65 R. Bierl (1988), "Mobilität organischer Umweltchemikalien in einem Fließgewässer", Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, 105, 162-181

66 D. A. Backhus, P. M. Gschwand (1990), "Fluorescent polycyclic aromatic hydrocarbons as probes for studying the impact of colloids on pollutant transport in groundwater", Environmental Science and Technology, 24, 1214-1223

67 H. Witte, T. Langenohl, G. Offenbächer (1988), "Untersuchungen zum Eintrag von organischen Schadstoffen in Boden und Pflanzen durch die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung Teil B: Einfluß der Klärschlammverwertung auf die Gehalte organischer Schadstoffe in Böden und Pflanzen", Korrespondenz Abwasser, 35, 570-581

68 J. König, E. Balfanz, W. Funcke, J. Theisen (1988), "Beurteilung der Deponierbarkeit von Gießereiformsanden anhand ihres Gehaltes an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen", Giesserei, 75, 627-630

69 F. I. Onuska, K. A. Terry (1989), "Identification of quantitative analysis of nitrogen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments", Journal of High Resolution Chromatography, 12, 362-367

70 J. W. Kiceniuk, U. P. Williams (1987), "Sediment hydrocarbon contamination at the site of the Baie Verte, Newfundland, oil spill: results of a four year study", Marine Pollution Bulletin, 18, 270-274

71 C. Konteye (1988), "Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe in Haus- und Kleingärten", Wissenschaft und Umwelt, 1, 58-63

72 K. C. Jones, J. A. Stratford, K. S. Waterhouse, E. T. Furlong, W. Giger, R. A. Hites, C. Schaffner, A. E. Johnston (1989), "Increases in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of an agricultural soil over the last century", Environmental Science and Technology, 23, 95-101

73 J. N. Smith, E. M. Levy (1990), "Geochronology for polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in sediments of the Saguenay Fjord", Environmental Science and Technology, 24, 874-879

74 A. E. McElroy, J. W. Ferrington, J. M. Teal (1989), "Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment", in: Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment, Ed.: U. Varansi, Boca Raton, CRC Press, 1-39

75 I. A. Valdre, A. R. Itra, K. Wertig (1987), "Profile polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Gewässern der Estnischen SSR", Archiv für Geschwultsforschung, 57, 373-378

76 N. D. Bedding, A. E. McIntyre, J. N. Lester, R. Perry (1988), "Analysis of waste waters for polynuclear aromatic hydrocarbons: 1. method development and validation", Journal of Chromatographic Science, 26, 597-605

77 N. D. Bedding, A. E. McIntyre, J. N. Lester, R. Perry (1988), "Analysis of waste waters for polynuclear aromatic hydrocarbons: 2. errors, sampling, and storage", Journal of Chromatographic Science, 26, 606-615

78 C. Leuenberger, J. Czuczwa, E. Heyerdahl, W. Giger (1988), "Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban rain, snow and fog", Atmospheric Environment, 22, 695-705

79 J. P. Jani, C. V. Raiyani, N. M. Desai, S. K. Kashyap (1988), "Polycyclic aromatic hydrocarbons in Kajal and Surma eye cosmetic preparations", Human Toxicology, 7, 195-197

80 P. Gerde, P. Scholander (1989), "Mass transfer rates of polycyclic aromatic hydrocarbons between micronsize particles and their environment - theoretical estimates", Environmental Health Perspectives, 79, 249-258

81 J. D. Brain, P. A. Valberg (1979), "Deposition of aerosol in the respiratory tract", American Review of Respiratory Disease, 120, 1325-375

82 C. P. Yu, G. B. Xu (1987), "Predicted deposition of diesel particles in young humans", Journal of Aerosol Science, 18, 419-429

83 T. Stijve, C. Hischenhuber (1987), "Simplified determination of benzo(a)pyren and other polycyclic aromatic hydrocarbons in various food materials by HPLC and TLC", Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 83, 276-282

84 B. K. Larsson, H. Pyysalo, M. Sauri (1988), "Class separation of mutagenic polycyclic organic material in grilled and smoked foods", Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung, 187, 546-551

85 K. Speer, E. Steeg, P. Horstmann, T. Kühn, A. Montag (1990), "Determination and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in native vegetable oils, smoked fish products, mussels and oysters, and beam from the river Elbe", Journal of High Resolution Chromatography, 13, 104-111

86 K. Tiefenbacher (1988), "Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe - ubiquitäre Kontamination unserer Umwelt", Ernährung/Nutrition, 12, 115-118

87 B. Stuart, P. Lioy, R. Phalen (1986), "Particle size-selective sampling in establishing thereshold limit values", Applied Industry Hygiene, 1, 136-144

88 B. Tomingas. H. Lange, E. Beck, N. Manojlovic, W. Dehmen (1971), "Die Ablösung von an Staub adsorbiertem Benzo(a)pyren durch in vitro gezüchtete Makrophagen", Zentralblatt für Bakteriologie und Hygiene, B155, 148-158

89 P. Gerde, P. Scholander (1987), "A mathematical model of the penetration of polycyclic aromatic hydrocarbons through the bronchial lining layer", Environmental Research, 44, 321-334

90 H. S. Rosenkranz, R. Memelstein (1985), "The mutagenic and cancerogenic properties of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons", in: Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons", Ed.; C. M. White, Hüthig Verlag, Heidelberg, 267-297

91 F. Pott, G. Oberdörster (1984), "Behavior of PAH in the organism", in: Environmental Carcinogens: Chemistry, Occurence, Biochemistry, Carcinogenity, Ed.: G. Grimmer, CRC Press, Boca Raton, 129-156

92 G. Grimmer, H. Brune, R. Deutsch-Wenzel, K. W. Naujack, J. Milsfeld, J. Timm (1983), "On the contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons to the carcinogenic impact of automobile exhaust condensate evaluated by local application onto mouse skin", Cancer Letters, 21, 105-113

93 M. Zander (1980), "Entstehung sowie chemische und physikalische Eigenschaften von PAH", VDI-Berichte, 358, 11-21

94 G. M. Badger (1956), "Recent advances in the chemistry of the aromatic compounds", Proceedings of the Royal Society, London, 87-89

95 M. J. Womat, A. Sarofim, J. P. Longwell (1988), "Pyrolysis-induced changes in the ring number composition of polycyclic aromatic compounds from a high volatile bituminous coal", Twenty-Second Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 135-143

96 F. W. Lam, J. B. Howard J. P. Longwell (1987), "The effect of C_2H_2 addition on PAH formation in post-flame gases", Chemical and physical processes in combustion. Technical meeting., 93/1-93/4

97 M. Zander (1989), "Die Chemie der Pyrolyse von aromatischen Verbindungen in der Gas- und Flüssigphase", Erdöl-Erdgas-Kohle, 105, 373-377

98 G. Grimmer (1984), "Occurence of PAH", in: Environmental Carcinogens: Chemistry, Occurence, Biochemistry, Carcinogenity, Ed.: G. Grimmer, CRC Press, Boca Raton, 129-156

99 K. F. Lang, H. Buffleb, M. Zander (1963), "Pyrolyse von mehrkernigen Kohlenwasserstoffen", Erdöl und Kohle, Erdgas. Petrochemie, 16, 944-946

100 M. Zander (1975), "Analysis of polycyclic aromatics", International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 4, 109-123

101 H. Blome (1983), "Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) am Arbeitsplatz", BIA-Report 3/83, 15-20

102 M. L. Lee, M. V. Novotny, K. D. Bartle (1981), "Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds", Academic Press, New York, 21-25

103 M. J. Wornat, A. F. Sarofim. J. P. Longwell (1987), "Changes in the degree of substitution of polycyclic aromatic compounds from pyrolysis of high-volatile bituminous coal", Energy and Fuel, 1, 431-437

104 T. Nielsen (1981), "Nitro derivates of polynuclear aromatics; formation, presence and transformation in stack and exhaust gases in the atmosphere", Report-Riso-R-455, 14-15

105 C. M. White (1985), "Analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by gas-chromatography", in: Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons, Ed.; C. M. White, Hüthig-Verlag, Heidelberg, 5

106 A. Linskog, E. Brorström-Lundén, A. Sjödin (1985), "Transformation of reactive PAH on particles by exposure to oxidized nitrogen compounds and ozone", Environment International, 11, 125-130

107 G. Mamantov, E. L. Whery (1987), "Chemical reactivity of polycyclic organic compounds adsorbed on coal fly ash and related solid surfaces", Report DOE/ER/60006-6

108 J. N. Pitts, R. Atkinson, J. A. Sweetman, B. Zielsinska (1985), "The gas-phase reaction of naphthalene with N_2O_5 to form Nitronaphthalenes", Atmospheric Environment, 19, 701-705

109 O. S. L. Bruinsma, J. A. Moulijn (1988), "The pyrolytic formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from benzene, toluene, ethylbenzene, styrene, phenylacetylene and n-decane in relation to fossil fuels utilization", Fuel Processing Technology, 18, 213-236

110 R. N. Westerholm, T. E. Alsberg, A. B. Frommalin, M. B. Strandell (1988), "Effect of fuel polycyclic hydrocarbon content on the emisssions of polycyclic aromatic

hydrocarbons and other mutagene substances from a gasoline-fueled automobile", Environmental Science and Technology, 22, 925-930

111 P. T. Williams, M. K. Abbass, G. E. Andrews, K. D. Bartle (1989), "Diesel particulate emissions: the role of unburned fuel", Combustion and Flame, 17, 1-24

112 A. Lifshitz (1989), "Gas pyrolysis in combustion single-pulse tube studies of N- and O-atom-containing heterocyclics", Combustion and Flame, 78, 43-57

113 C. M. White, L. J. Douglas, C. E. Schmidt (1988), "Formation of polycyclic thiophenes from reaction of selected polycyclic aromatic hydrocarbons with elemental sulfur and/or pyrite under mild conditions", Energy and Fuels, 2, 220-223

114 F. W. Lam, J. B. Howard, J. P. Longwell (1988), "The behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons during the early stages of soot formation", Twenty-Second Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 323-332

115 F. Beretta, A. Cavaliere, A. D'Alessio (1982), "Soot and PAH distribution in oil spray flames, inferred by elastic and inelastic laser light scattering", Ninteenth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 1359-1367

116 A. Zajc, E. Uhlig. H. Hackfort, R, Nießner (1989), "On line and in situ control of aerosol emissions from hazardous waste combustion", Journal of Aerosol Science, 20, 1465-1468

117 C. Mayer-Wulf, K. G. Liphard (1987), "Messung und Unterscheidung partikelgebundener und gasförmiger PAH in Emissionen", Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie, 40, 179

118 G. T. Hunt, N. Pangaro (1985), "Ambient monitoring of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs)", in: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Mechanisms, Methods and Metabolism" Eds.: M. Cooke, J. D. Dennis, 583-608

119 C. D. Keller, T. F. Bidleman (1984), "Collection of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons and other organics with a glass fiber filter polyurethan foam system", Atmospheric Environment, 18, 837-845

120 J. C. Chuang, M. R. Kuhlman, N. K. Wilson (1990), "Evaluation of methods for simultaneous collection and determination of nicotine and polynuclear aromatic hydrocarbons in indoor air", Environmental Science and Technology, 34, 661-665

121 J. Jaklin, P. Krenmayr, K. Varmuza (1988), "Polycyclische aromatische Verbindungen in der Atmosphäre von Linz (Österreich)", Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 331, 479-485

122 C. S. Davis, P. Fellin, R. Otson (1987), "A review of sampling methods for polyaromatic hydrocarbons in air", Journal of the Air Pollution Control Association, 37, 1297-1408

123 U. Knecht, H. J. Woitowitz (1988), "PAH-losses from glass fiber filters under the conditions of different air volume sampling: results of field evaluations in occupational atmospheres", Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 331, 8-13

124 G. W. Traynor, M. G. Apte, H. A. Sokol, J. C. Chuang, W. G. Tucker, J. L. Mumford (1990), "Selected organic pollutant emissions from unvented kerosene space heaters", Environmental Science and Technology, 24, 1265-1270

125 VDI-Kommission Reinhaltung der Luft (1988), "Messen von Emissionen: Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) an stationären industriellen Anlagen -Verdünnungsmethode (RWTÜV-Verfahren)- Gaschromatische Bestimmung", VDI-Richtlinie 3873, Blatt 1

126 T. Spitzer, W. Dannecker (1983), "Membrane filters as adsorbents for polynuclear aromatic hydrocarbons during the high-volume sampling of air particulate matter", Analytical Chemistry, 55, 2226-2228

127 J. Namiesnik (1988), "Preconcentration of gaseous organic pollutants in the atmosphere", Talanta, 35, 567-587

128 U. Knecht, C. Lämmler, S. Tobias (1987), "Evalution of various collection phases for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)", Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 326, 25-32

129 J. H. Johnson. E. D. Erickson, S. R. Smith, D. J. Knight, D. A. Fine, C. A. Heller (1988), "Products from the detonation of trinitrotoluene and some other navy explosives in air and nitrogen, II. Polycyclic aromatic hydrocarbons", Journal of Hazardous Materials, 18, 161-170

130 J. C. Chuang, S. W. Hannan, L. E. Slivon (1988), "Determination of PAH and NO_2-PAH in XAD-2 and filter samples", in: Chemical characterization of polynuclear aromatic hydrocarbon degradation products from sampling artifacts, Report PB88-133616, 14-18

131 J. C. Chuang, S. W. Hannan, L. E. Slivon (1988), " Determination of PAH derivates in XAD-2 and filter samples", in: Chemical characterization of polynuclear aromatic hydrocarbon degradation products from sampling artifacts, Report PB88-133616, 18-19

132 J. C. Chuang, M. G. Kuhlman, S. W. Hannan, C. Bridges (1988), "Evalution of sampling and analytical methods for nicotine and polynuclear aromatic hydrocarbons in indoor air", Report EPA/60074/4-87/031

133 J. P. Pankow (1989), "Overview of the gas phase retention volume behavior of organic compounds on polyurethane foam", Atmospheric Environment, 23, 1107-1111

134 J. Arey, B. Zielinska, R. Atkinkinson, A. M. Winer (1988), "Analysis of gaseous and particle-associated PAH and Nitroarenes in ambient air", Journal of Research of the National Bureau of Standards, 93, 279-281

135 T. Braun (1989), "Quasi-spherical solid polymer membranes in separation chemistry: polyurethane foams as sorbents. Recent advantages", Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 333, 785-792

136 J. Schulze, A. Hartung, H. Kieß. K. -H. Lies (1987), "Oxy-Derivate der PAK im Dieselabgas und Artefakt-Bildung während der Probenahme", Staub-Reinhaltung der Luft, 47, 135-139

137 K. Levsen U. Puttins, J. Schilhabel, B. Prieß (1988), "Artefacts during the sampling of nitro PAHs of diesel exhaust", Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 330, 527-528

138 J. Arey, B. Zielinska, R. Atkinson, A. M. Winer (1988), "Formation of nitroarenes during ambient high-volume sampling", Environmental Science and Technology, 22, 457-462

139 R, M. Kamens, J. Guo, Z. Guo, S. R. McDow (1990), "Polynuclear aromatic hydrocarbon degradartion by heterogenous reactions with N_2O_5 on atmospheric particles", Atmospheric Environment, 24A, 1161-1173

140 P. S. Lee, R. A. Gorski, J. T. Johnson, S. C. Soderholm (1989), "Generation of diesel particles coated with polycyclic aromatic compounds - evidence suggesting that dinitropyrene formation is a collection artifact", Journal of Aerosol Science, 20, 627-637

141 Volkswagenwerk Forschung und Entwicklung (1984), "Artefakt-Bildung während der Sammlung von Dieselpartikeln", Forschungsbericht Nr. FNT 8406 V/S,

142 D. Schützle (1983), "Sampling of vehicle emissions for chemical analysis and biological testing", Environmental Health Perspectives, 47, 65-80

143 A. Zajc (1988), "Diffusionsprobenahme von PAHs", Diplomarbeit Universität Dortmund

144 K. Jeunette (1989), "Diffusionsprobenahme von 10 PAH´s", Diplomarbeit Universität Dortmund

145 R. W. Coutant, P. J. Callahan, M. R. Kuhlman, R. G. Lewis (1989), "Design and performance of a high-volume compound annular denuder", Atmospheric Environment, 23, 2205-2311

146 P. J. Kirton, P. T. Crisp (1990), "The sampling of coke oven emissions for polycyclic aromatic hydrocarbons: a critical review", Fuel, 69, 633-638

147 M. Zinbo, C. E. Hunter, L. M. Skewes, D. Schützle (1989), "Determination of lubricating oil and unburned fuel in diesel particulates", Analytical Science, 5, 403-409

148 E. Uhlig, F. Doll, H. Hackfort, A. Zajc (1989), "Neuartiges Wirbelschichtverfahren und "on line"-Meßtechnik für die Abfallentsorgung", VDI-Berichte, 765,447-456

149 U. Stenberg (1985), "PAH emissions from automobiles", in: Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons, Volume 2, Eds.: A. Björseth, T. Ramdahl, Verlag Marcel Dekker, New York, 87-112

150 Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaften und Kohlechemie (1982), "Untersuchung zur PAH-Messung an Heizöl-Verdampferöfen", BMI-DGMK-Projekt 111-03, 13-20

151 P. Fernandez, C. Porte, D. Barcelo, J. M. Bayona, J. Albaigés (1988), "Selektive enrichment procedures for the determination of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples by gel permeation chromatography", Journal of Chromatography, 456, 155-164

152 R. A. Gorse, T. L. Riley, F. C. Ferris, A. M. Pero, L. M. Skewes (1983), "1-Nitropyrene concentration and bacterial mutagenicity on on-road verhicle particulate emissions", Environmental Science and Technology, 17, 198-202

153 J. A. Gatoggio, S. D. Succar, A.E. Roca (1989), "Polynuclear aromatic hydrocarbon content of particulate matter suspended in the atmosphere of La Plata, Argentina", The Science of Total Environment, 79, 43-58

154 R. J. Lyall, M. A. Hooper (1988), "Polycyclic aromatic hydrocarbons in the latrobe valley", Atmospheric Environment, 22, 2549-2555

155 A. H. Miguel, J. B. De Andrade (1989), "Rapid quantitation of ten polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by direct HPLC separation after ultrasonic acetonitrile extraction", International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 35, 35-41

156 L. Nordholm, I. M. Espensen, H. S. Jensen, E. Holst (1986), "Polycyclic aromatic hydrocarbons in smokehouses", Scandinavian Journal of Work, Environmental and Health, 12, 614-618

157 N. B. Vogt, F. Brakstad, K. Thrane, S. Nordenson, J. Krane, E. Aamot, K. Kolset, K. Esbensen, E. Steinnes (1987), "Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and air: statistical analysis and classification by SIMCA method", Environmental Science and Technology, 21, 35-44

158 W. H. Griest, B. A. Tomkins, J. R. Caffrey (1988), "Improved ultrasonic extraction recovery of Benzo(a)pyrene from stack ash using high power/mass ratios", Analytical Chemistry, 60, 2169-2171

159 K. Reisinger, A. Zajc (1991), "A simple clean up procedure for the quantitative determination of PAH and NPAH in particulate matter", in: Advanced analytical aproaches as related to specimen banking, Ed.: M. Rossbach, P. Ostapczuk, J. Schladot, Springer-Verlag, Berlin

160 P. Pibarot, P. Clair, P. Hillard, C. Colas, J. Cassan (1988), "Analysis of heavy organic pollutants of confined atmospheres", Chromatographia, 26, 300-304

161 K. Kusada, K. Shiraki, T. Miwa (1989), "Analysis of traces of polycyclic aromatic hydrocarbons by adsorption on cobalt phthalocyanine and barium salts of sulphophthalocyanines followed by thermal desorption gas chromatography", Analytica Chimica Acta, 224, 1-11

162 W. Püttmann (1988), "Analysis of polycyclic aromatic hycrocarbons in solid sample material using a desorption device coupled to a GC/MS system", Chromatographia, 26, 171-177

163 B. W. Wright, C. W. Wright, J. S. Fruchter (1989), "Supercritical fluid extraction of coal tar contaminated soil samples", Energy and Fuel, 3, 474-480

164 S. B. Hawthorne, M. S. Krieger, D. J. Miller (1989), "Supercritical carbon dioxide extraction of polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, heteroatom-containing polycyclic aromatic hydrocarbons, and n-alkanes from polyurethane foam sorbents", Analytical Chemistry, 61, 736-740

165 S. B. Hawthorne, D. J. Miller, M. S. Krieger (1988), "Rapid extraction and analysis of organic compounds from solid samples using coupled supercritical fluid extraction/gas chromatography", Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 330, 211-215

166 M. W. Rynor, I. L. Davies, K. D. Bartle, A. A. Clifford. A. Williams, J. M. Chalmers, B. W. Cook (1988), "Supercritical fluid extraction / capillary supercritical fluid chromatography / fourier transform infrared microspectrometry of polycyclic aromatic compounds in a coal tar pitch", Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications, 11, 766-775

167 F. J. Gonzalez-Vila, J. L. Lopez, F. Martin (1988), "Determination of polynuclear aromatic compounds in composted municipal refuse and compost-amended soils by a simple clean-up procedure", Biomedical and Environmental Mass Spectrometry, 16, 423-425

168 P. Smidl, K. Pecka (1988), "Methods of preconcentration of polyaromatic compounds", Technology of Fuel, D56, 27-45

169 J. Jakob, G. Grimmer, K.-W. Naujack, G. Dettbarn (1988), "Analysis of PAH in air samples obtained by long- and short-term procedures", NBS - Special Publication (US), 740, 122-130

170 P. A. D'Agostina, D. R. Narine, B. E. McCarry, M. A. Quilliam (1983), "Clean-up and analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples", in: Polynuclear aromatic hydrocarbons: formation, metabolism and measurement, Eds.: M. Cooke, A. J. Dennis, Battelle Press, Columbus, 365-377

171 R. M. Camphell, M. C. Lee (1984), "Capillary column gas chromatography of nitro polycyclic aromatic compounds in particulate extracts", Analytical Chemistry, 56, 1026-1030

172 E. Menichini, L. Bonanni, F. Merli (1990), "Determination of polycylic aromatic hydrocarbons in mineral oil and oil aerosols in glass manufacturing", Toxicological and Environmental Chemistry, 28, 37-51

173 H. Takada, T. Onda, N. Ogura (1990), "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dusts and their source materials by capillary gas chromatography", Environmental Science and Technology, 24, 1179-1186

174 J. Tuominen, S. Salomaa, H. Pyysalo, E. Skyttä, L. Tikkanen, T. Nurmela, M. Soria, V. Pohjola, M. Saurl, K. Himberg (1988), "Polynuclear compounds and genotoxicity in particulate and vapor phases of ambient air: effect of traffic, season, and meteorological conditions", Environmental Science and Technology, 22, 1228-1234

175 H. Y. Tong, J. A. Sweetman, T. W. Karasek (1983), "Quantitation of 1-nitropyrene in diesel exhaust particulates by capillary gas chromatography mass spectrometry and capillary gas chromatography", Journal of Chromatography, 264, 231-239

176 J. W. Haas, M. V. Buchanan, M. B. Wise (1988), "Differentiation of polycyclic aromatic hydrocarbons using a multimode ionization gas chromatographic detector", Journal of Chromatographic Science, 26, 49-54

177 D. L. Newton, M. D. Erikson, K. B. Tomer, E. D. Pellizzari, P. Gentry (1982), "Identification of nitroaromatics in diesel exhaust particulate using gas chromatography/negative ion chemical ionization mass spectrometry and other techniques", Environmental Science and Technology, 16, 206-213

178 T. Hanai (1990), "Effect of enthalpy on structure-relation correlation in capillary gas chromatography", Journal of High Resolution Chromatography, 13, 178-181

179 J. A. Yergey, T, H, Risby, S. S. lestz (1982), "Chemical characterization of organic adsorbates in diesel particulate matter", Analytical Chemistry, 54, 354-357

180 R, J, Engelbach, A. A. Garrison, K. L. Whery, G. Mamantov (1987), "Measurement of vapor deposition and extraction recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on particulate solids", Analytical Chemistry, 59, 2541-2543

181 H. Bagheri, C. S. Creaser (1988), "Determination of some two- and three-ring aromatic hydrocarbons by combined gas chromatography - fluorescence spectrometry", Analyst, 113, 1175-1177

182 C. S. Creaser, A. Stafford (1987), "Combined capillary column gas chromatography - molecular fluorescence spectrometry", Analyst, 112, 423-426

183 B. Galle, P. Grennfelt (1983), "Instrument for polycyclic aromatic hydrocarbon analysis of airborne particles by capilary gas chromatography with laser-induced fluorescence detection", Journal of Chromatography, 279, 643-648

184 S. J. Hein (1988), "The development of a high spectral-resolution laser-excted molecular fluorescence system and its application to gas chromatography and the determination of polynuclear aromatic hydrocarbons", Dissertation Universität Oregon, 365 Seiten

185 J. M. Baycna, K. E. Markides, M. L. Lee (1988), "Characterization of polar polycyclic aromatic compounds in a heavy-duty diesel exhaust particulate by capillary column gas

chromatography and high-resolution mass spectrometry", Environmental Science and Technology, 22, 1440-1337

186 E. Schneider, P. Krenmayr, K. Varmuza (1990), "A routine method for the analysis for mononitro-PAH in immision and emission samples", Monatshefte für Chemie, 121, 393-401

187 M. C. Paputa-Peck, R. S. Marano, D. Schützle, T. L. Riley, C. V. Hampton, T. J. Prater, L. M. Skewes, T. E. Jensen (1983), "Determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate extracts by capillary column gas chromatography with nitrogen selective detection", Analytical Chemistry, 55, 1946-1954

188 D. Schützle, J. M. Perez (1983), "Factors influencing the emissions of nitrated-polynuclear aromatic hydrocarbons (Nitro-PAH) from diesel engines", Journal of the Air Pollution Control Association, 33, 751-755

189 C, E, Östman, A. L. Colmsjö (1989), "Separation of polycyclic aromatic compounds from complex oil samples using bonded phase backflush h. p. l. c. and g. c.-m. s. techniques", Fuel, 68, 1248-1250

190 C. W. Wilkerson, S. M. Colby, J. P. Reilly (1989), "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons using gas chromatography/laser ionization mass spectrometry with picosecond and nanosecond light pulses", Analytical Chemistry, 61, 2669-2673

191 B. Zielinska, J. Arey, R. Atkinson, A. M. Winer (1989), "The nitroarenes of molecular weight 247 in ambient particulate samples collected in southern california", Atmospheric Environment, 23, 223-229

192 J. Schilhabel, K. Levsen (1989), "Identification of nitrated polycyclic hydrocarbons in diesel particulate extracts by negative ion chemical ionization and tandem mass spectrometry", Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 333, 800-805

193 J. P. F. Palmentier, A. J. Britten, G. M. Charbonneau, F. W. Karasek (1989), "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in lubricating oil base stocks using high-performance liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry", Journal of Chromatography, 469, 241-251

194 J. C. Fetzer (1989), "Gas- and liquid-chromatographic techniques", in: Chemical Analysis of Polycyclic Aromatic Compounds, Ed.: T. Vo-Dinh, John Wiley and Sons Inc., 59-109

195 G. H. Lochmüller, M. L. Hunnicutt, R. W. Beaver (1983), "Separation of nitro-polynuclear aromatics on bonded-pyrene stationary phases in microbore columns", Journal of Chromatographic Science, 21, 444-446

196 S. B. T. Tejada, R. B. Zweidinger, J. E. Sigsby, "Analysis of nitroaromatics in diesel and gasoline car emissions", SAE-Paper, Nr- 820775

197 M. Diack, R. Gruber, D. Cagniant, G. D. Mariadassou, D. Brodzky (1990), "Catalytic hydrogenation of benzo(a)- and benzo(e)pyrenes, analysis of the hydrogenated products

by charge transfer chromatography and HPLC on amino bonded phase", Chromatographia, 30, 24-34

198 G. Bazylak, J. Maslowska (1990), "HPLC determination of PAHs in mineral oil used as dispersing agents for herbicides", Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 336, 205-209

199 C. Große-Rhode, H. G. Kicinski, A. Kettrup (1990), "Comparison of two anthryl-modified silica stationary phases for the HPLC separation of PAHs and Nitro-PAHs", Chromatographia, 29, 489-494

200 J. C. Fetzer, W. R. Biggs (1989), "The use of large polycyclic aromatic hydrocarbons to study retention in non-aqueous reversed-phase HPLC", Chromatographia, 27, 118-122

201 K. Jinno, N. Anazawa, M. Okamoto, N. Tanaka, J. C. Fetzer, W. R. Biggs (1987), "Elution behaviour of peropyrene-type polycyclic aromatic hydrocarbons in liquid chromatography", Journal of Chromatography, 402, 173-178

202 P. A. Peaden, M. Lee, Y. Hirata, M. Novotny (1980), "High-performance liquid chromatographic separation of high-molecular-weight polycyclic aromatic compounds in carbon black", Analytical Chemistry, 52, 2268-2271

203 H. G. Kicinski, S. Adamek, A. Kettrup (1989), "Trace enrichment and HPLC analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples, using solid phase extraction in connection with UV/VIS diode-array and fluorescence detection", Chromatographia, 28, 203-208

204 J. F. Lawrence (1987), "Advantages and limitations of HPLC in environmental analysis", Chromatographia, 24, 45-50

205 T. Katoh, S. Yokoyama, Y. Sanada (1980), "Analysis of a coal-derived liquid using high-pressure liquid chromatography and synchronous fluorescence spectrometry", Fuel, 59, 845-850

206 R. J. v. d. Nesse, C. Gooijer, G. p. Hoomweg, U. A. Brinkman, N. H. Velthorst, S. J. v. d. Bent (1990), "The combination of laser-induced fluorescence and intensified linear diode array detection in column liquid chromatography", Analytical Letters, 23, 1235-1244

207 P. Garrigues, J. Bellocq (1989), "Rapid cleanup of natural organic extracts for the recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons by solid phase extraction", Journal of High Resolution Chromatography, 12, 400-403

208 C. E. Östman, A. L. Colsmjö (1988), "Retention characteristics of alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons in normal phase liquid chromatography", Chromatographia, 25, 25-30

209 A. I. Lafleur, P. A. Monchamp, E. F. Plummer, M. J. Wornat (1987), "Universal calibration method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by high

performance liquid chromatography with broadband diode-array detection", Analytical Letters, 20, 1171-1192

210 L. Huber, J, Emmert, A. Gratzfeld-Hüsgen, W. Dulson (1987), "Bestimmung von polyzyklischen Aromaten mit HPLC, UV/VIS Diodenarray und Fluoreszenzdetektion", Staub-Reinhaltung der Luft, 47. 22-27

211 M. A. Quilliam, P. G. Sim (1988), "Determination of polycyclic aromatic compounds by high-performance liquid chromatography with simultaneous mass spectrometry and ultraviolet diode array detection", Journal of Chromatographic Science, 26, 160-167

212 P. Wilbring, D. Liewig, H. Tuss (1990), "Leistungsfähigkeit von UV-VIS-Diodenarray und Fluoreszenzdetektor", Labor Praxis, 14, 384,386,388

213 H. Schleibinger, C. Leberl, H. Rüden (1988), "Nitrierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (Nitro-PAH) im Schwebstaub der Außenluft. 1. Mitteilung: Fraktionierung und analytischer Nachweis", Zentralblatt für Bakteriologie und Hygiene, B187, 44-55

214 W. A. MacCrehan, W. E. May, S. D. Yang (1988), "Determination of nitro polynuclear aromatic hydrocarbons in air and diesel particulate matter using liquid chromatography with electrochemical and fluorescence detection", Analytical Chemistry, 60, 194-199

215 P. Garrigues, J. Belloeq, S. A. Wise (1990), "Determination of methylbenzo(a)pyrene isomers in a coal tar standard reference material using liquid chromatography and Shpol´skii spektrometry", Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 336, 106-110

216 V. M. A. Häkkinen, M. M. Virolainen, M.-L. Riekkola (1988), "New on-line HPLC-GC coupling system using a 10-port valve interface", Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications, 11, 214-216

217 I. L. Davies, K. D. Bartle, P. T. Williams, G. E. Amdrews (1988), "On-line fractionation and identification of diesel fuel polycyclic aromatic compounds by two-dimensional microbore high-performance liquid chromatography/capillary gas chromatography", Analytical Chemistry, 60, 204-209

218 I. L. Davies, M. W. Raynor, J. K. Kithinji, K. D. Bartle, P. T. Williams. G. E. Andrews (1988), "SFE-GC-SFC-interfacing", Analytical Chemistry, 60, 663A-702A

219 E. Dolecka, J. J. Vreuls, G. J. de Jong, U. A. T. Brinkman, F. A. Maris (1990), "Variable spiller for regulation of the solvent evaporation rate in the coupling of liquid chromatography with gas chromatography", Journal of High Resolution Chromatography, 13, 405-409

220 F. Ariese, C. Gooijer, N.H. Velthorst, J. W. Hofstraat (1990), "Shpol´skii spectrofluorimetric determination of polcyclic aromatic hydrocarbons in biota", Analytica Chimica Acta, 232, 245-251

221 T. Vo-Dinh (1978), "Multicomponent analysis by synchronous luminescence spectrometry", Analytical Chemistry, 50, 396-401

222 A. Mellone, B. W. Smith, J. D. Winefordner (1990), "Rapid screening of polycyclic aromatic hydrocarbons and fingerprinting of environmental materials by laser-excited fluorescence spectrometry", Talanta, 37, 111-118

223 R. Nießner, W. Robers, A. Krupp (1989), "A new analytical concept: remote laser-induced and time-resolved fluorescence (LIF) of PAH's in aerosols or water", Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 333, 708-709

224 R. Nießner, W. Robers, A. Krupp (1989), "Fiber optical sensor system using a tunable laser for detection of PAHs on particles and in water", Chemical, Biochemical and Environmental Fiber Sensors, Bellingham 1990, SPIE Proceedings, 1172, 145-156

225 R, Nießner, W. Robers, P. Wilbring (1989), "Laboratory experiments on the determination of polycyclic aromatic hydrocarbon coverage of submicron particles by laser-induced aerosol photoemission", Analytical Chemistry, 61, 320-325

226 P. Stout, G. Mamantov (1989), "Recent advances in infrared analysis of polycyclic aromatic compounds", in: Chemical Analysis of Polycyclic Aromatic Compounds, Ed.: T. Vo-Dinh, John Wiley and Sons Inc., 411-432

227 D. L. Gerrard, H. J. Bowley (1989), "Raman spectroscopy", in: Chemical Analysis of Polycyclic Aromatic Compounds, Ed.: T. Vo-Dinh, John Wiley and Sons Inc., 433-450

228 T. Vo-Dinh (1989), "Surface-enhanced raman spektroscopy", in: Chemical Analysis of Polycyclic Aromatic Compounds, Ed.: T. Vo-Dinh, John Wiley and Sons Inc., 451-485

229 W. F. Maddams, I. A. M. Roysand (1990), "The characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by raman spectroscopy", Spectrochimca Acta 46A, 309-314

230 Bericht des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (1987), "Auswirkungen der Luftverunreinigungen auf die menschliche Gesundheit", Bericht für die Umweltministerkonferenz

231 K. Wiemer (1987), "Grenzwerte für organische Substanzen fehlen", Umwelt, 1, 241,242,247

232 R. Tomingas, F. Pott (1977), "Vorschlag zur Vermeidung der Immissionskonzentration von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) über die Begrenzung des Benzo(a)pyren-Gehaltes (BaP) der Atmosphäre", Lufthygiene und Silikoseforschung, Jahresbericht, Düsseldorf, Band 10, 28-50

233 R. Nießner (1986), "The chemical response of the photo-electric aerosol sensor (PAS) to different aerosol systems" Journal of Aerosol Science, 17, 705-714

234 J. Wolf (1988), "Wirbelschichtofen zur Müllverbrennung", Deutsches Patentamt, Nr. 3702089 C1

235 K.-U. Rudolph, (1990), "Auswirkungen der Klärschlammverbrennung auf die Umwelt (Überblick)", Müll und Abfall, 22, 481-489

236 B. Franke, J. Griegrich (1990), "Bewertung des Krebsrisikos durch Emissionen mit der Abluft von Müllverbrennungsanlagen", Müll und Abfall, 22, 71-76

237 P. H. Brunner (1989), "Die Herstellung von umweltverträglichen Reststoffen als neues Ziel der Müllverbrennung", Müll und Abfall, 21, 166-180

238 L. Barniske (1987), "Die Müllverbrennung - umweltgefährdend?", Entsorgungspraxis, 424-428

239 B. Johnke, C. Vater (1989), "Hausmüllverbrennung - ein umweltverträglicher Behandlungsschritt auf einem umweltentlastenden Entsorgungsweg", Müll und Abfall, 21, 49-57

240 K. Horch (1987), "Die Rückstände verwertbar machen", Entsorgungspraxis, 405-412

241 D. O. Reimann (1989),"Der Weg zur gesicherten thermischen Klärschlammentsorgung", Beiheft Müll und Abfall, 28, 123-128

242 H. Simon (1989), "Energetische Verwertung von Müll als bedingt lagerfähigem Brennstoff", Müll und Abfall, 21, 57-63

243 U. Mühlenweg, T. Brasser (1990), "Reststoffe bei der Hausmüllverbrennung", Müll und Abfall, 22, 53-58

244 A. B. Kummer, U. Beilmann, W. Kaminsky (1989), "Klärschlammpyrolyse", Beiheft Müll und Abfall, 28, 89-92

245 W. Kaminsky (1987), "Recycling durch Pyrolyse", Entsorgungspraxis, 392-397

246 R. Schmidt, K. Horch, G. Lehmann (1989), Pyrolyseanlage reinigt kontaminierten Boden eines Kokereigeländes", Wasser, Luft und Boden, 33, 59-60

247 J. Heil (1988), "Stand der Pyrolyse in der Hausmüllentsorgung", VDI-Berichte, 689, 281-294

248 T. Fujimoto, K. C. Shin, M. Shioyama (1989), "Aufbereitung von Verbrennungs rückständen mit dem Hochtemperaturschmelzverfahren", Müll und Abfall, 21, 64-70

249 K. Horch, A. Christmann, G. Schetter (1990), "Zukunftsorientiertes Feuerungskonzept zur Abfallverwertung", Müll und Abfall, 22, 288-295

250 A. Heitmann (1983), "Thermische Behandlung von Sonderabfällen", Chemie-Ingeneur-Technik, 5, 335-341

251 K. H. Hartmann, E. Hoffmann (1990), "Anaerobe Behandlung organischer Abfälle", Müll und Abfall, 22, 80-84

252 U. Rachwalsky (1989), "Untersuchungen zur Verflüchtigung von Schwermetallen bei der Abfallverbrennung mit Sauerstoff", Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 2309

253 M. Herbermann (1990), Pilotexperimente zur Abfallverbrennung mit konzentriertem Sauerstoff", Dissertationsvorhaben an der RWTH-Aachen

254 Chemische Rundschau 1990, "Müll mit Oxygen verbrannt", 39, 20

255 VDI-Nachrichten 1990, "Sauerstoff-Lanzen zielen auf perfekte Verbrennung", 39, 8

256 E. W. Haltiner (1989), "Sonderabfall sauber verbrannt", Energie, 41, 33-40

257 K. Storp (1989), "Incineration of surplus sludge and hazardous waste", Filtration and Separation, 26, 100-103

258 J. M. Beer (1988), "Stationary combustion: The environmental leitmotiv", Twenty-Second Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 1-16

259 H. Bartels, J. W. J. Gielen, G. Brem (1985), "Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, polychlorierte Dibenzodioxine und polychlorinierte Dibenzofurane aus Verbrennungsanlagen - Emissionen und deren Bekämpfung", VDI-Berichte, 574, 377-397

260 H. Vural, P. M. Walsh, A. F. Sarofim, J. M. Beer (1987), zitiert in: J, M. Beer (1988), "Stationary combustion: The environmental leitmotiv", Twenty-Second Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 1-16

261 D. L. Ellig, C. K. Lai, D. W. Mead, J. P. Longwell, W. A. Peters (1985), "Pyrolysis of volatile aromatic hydrocarbons and n-heptane over calcium oxide and quartz", Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 24, 1080-1087

262 W.-F. Sye, S.-S. Hwang (1989), "Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons produced during combustion of fuel with carbon disulfide as additive", Journal of the Chinese Chemical Society, 36, 235-240

263 S. A. Lawton (1989), "The effect of sulfur dioxide on soot and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed ethylene flames", Combustion and Flame, 75, 175-181

264 I. Morselli, S. Zappoli (1988), "PAH determination in samples of environmental interest", The Science of the Total Environment, 73, 257-266

265 M. Poslusny, K. Daugherty, P. Moore, B. Venables (1989), "Analysis of PAH and PCB emissions generated during the combustion of binder enhanced densified refuse derived fuel", Chemosphere, 19, 1375-1381

266 D. Pitea, L. Bonati, M. Lasagni, G. Moro, R. Todeschini, G. Chiesa (1989), "The combustion municipal solid wastes and PCDD und PCDF emissions. Part I. PCDD and PCDF in MSW", Chemosphere, 18, 1457-1464

267 D. Pitea, M. Lasagni, L. Bonati, G. Moro, R. Todeschini, G. Chiesa (1989), "The combustion municipal solid wastes and PCDD und PCDF emissions. Part II. PCDD and PCDF in stack gases", Chemosphere, 18, 1465-74

268 D. Pitea, U. Cosentino, M. Lasagni, G. Moro, R. Todeschini, G. Chiesa (1989), "The combustion municipal solid wastes and PCDD und PCDF emissions. Part III. PCDD and PCDF in fly ash", Chemosphere, 18, 1475-83

269 M.-J. Blümich (1990), "PCDD und PCDF bei der Verbrennung von kommunalem Abfall", Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium, 38, 324-328

270 G. Schetter (1988), "Dioxin- und Furanemissionen aus Müllverbrennungsanlagen. Teil 1: Beurteilung von Meßergebnissen auf dem Hintergrund technologischer Minderungsmaßnahmen", Müll und Abfall, 20, 58-67

271 G. Schetter (1988), "Dioxin- und Furanemissionen aus Müllverbrennungsanlagen. Teil 2: Risikobewertung", Müll und Abfall, 20, 141-150

272 E. Uhlig (1990), "Zweistufiges Wirbelschichtverfahren für die Sonderabfall-verbrennung", Dissertation RWTH Aachen

273 H. Herz (1887), "Über einen Einfluß des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Ladung", Annalen der Physik, 31, 983-1000

274 P. Lenard (1902), "Über die lichtelektrische Wirkung", Annalen der Physik, 4.Folge Band 11, 149-198

275 A. Einstein (1905), "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt", Annalen der Physik, 4. Folge Band 17, 132-148

276 A. Joffe (1913), "Beobachtungen über den photoelektrischen Elementareffekt", Sitzungsberichte der Bayrischen Akademie der Wissenschaften. Mathematisch - Physikalische Klasse, 19-37

277 W. E. Spicer (1967), "Possible non-one-electron effects in the fundamental optical excitation spectra of certain crystalline solids and their effect on photoemission", Physical Reviews, 154, 385-394

278 H. Burtscher, I. Scherrer, H. C. Siegmann, A. Schmidt-Ott, B. Federer (1982), "Probing aerosols by photoelectric charging", Journal of Applied Physics, 53, 3787-3791

279 R. Nießner, H. Schröder, W. Robers, K. Kompa (1988), "Charging of particles with intense visible light pulses", Journal of Aerosol Science, 19, 491-500

280 W. Robers, H. Schröder, K. Kompa, R. Nießner (1988), "Photo- und Thermoionisation an Aerosolen durch gepulstes Laserlicht", Zeitschrift für Physikalische Chemie, 159, 129-148

281 S. Masuda (1983), "Particle charging by ultraviolet ray expose tentative report", publiziert in : The Record of IEEE/IAS Annual Conference, Oktober 1983, Mexiko City, 1010-1013

282 R. Nießner (1986), "On the improved charging efficiency by use of a photoelectric charger instead of bipolar charging", in: Aerosols: Formation and Recovery, 2nd International Aerosol Conference, Berlin, Pergamon Press, 466-469

283 S. Davison, S. Hwang, J. Wang, J. Gentry (1986), "Unipolar charging of ultrafine particles by diffusion of ions: Theory and experiment", Langmuir, 1, 150-159

284 W. H. Marlow, D. L. McFarlane (1988), "A theoretical fit of charging data: comments on "unipolar diffusion charging of ultrafine particles", Aerosol Science and Technology, 9, 61-64

285 E. Lütkemeier, C. Helsper, A. Wiedenohler (1986), "Charge distribution by unipolar diffusion charging of small aerosol particles", in: Aerosols: Formation and Recovery, 2nd International Aerosol Conference, Berlin, Pergamon Press, 474-478

286 B. Eliasson, W. Egli, N. Hirth (1986), "Bipolar field and diffusion charging", in: Aerosols: Formation and Recovery, 2nd International Aerosol Conference, Berlin, Pergamon Press, 462-465

287 A. Wiedensohler (1988), "An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range", Journal of Aerosol Science, 19, 387-389

288 H.-C. Yeh, Y.-S. Cheng (1980), "An experimental study of the effect of temperature upon charge state", Environmental Science and Technology, 14, 726-729

289 H. Calcote (1983), "An ionic mechanism of soot formation", Eds.; J. Lahay, G. Prado, Plenum Press, London, European Commitee for Standardization, European Standard, part 9

290 S. Masuda, A. Mizuno, S. Tanaka (1987), "Photo-charging of aerosol particles", Proceedings 1st Symposium on Aerosol Science and Technology, 25. und 26, August, Japan, 35-37

291 H. Burtscher, A. Schmidt-Ott (1984), "Surface enrichment of soot in photoelectrically active trace species", Science of the Total Environment, 36, 233-238

292 R. Nießner, B. Hemmerich, U. Panne (1989), "Possibilities and limitations of the photoelectric aersol sensor array applied to heavy metal aerosols", Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 335, 728-737

293 B. Sato, K. Seki, H. Inokuchi (1981), "Polarization energies of organic solids determine by ultraviolet photoelectron spectroscopy", Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2, 77, 1621-1633

294 H. Burtscher, A. Reis, A. Schmidt-Ott (1986), "Particle charge in combustion aerosols", Journal of Aerosol Science, 17, 47-51

295 B. Liu, D. Pui (1974), "On the performance of the electrical aerosol analyser", Journal of Aerosol Science, 6, 249-264

296 R. Nießner (1987), "In-situ-Photoemission an PAH-beschichteten Aerosolen", Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 329, 406-409

297 W. Seifert (1988), Deutsches Patentamt, Nr. 3515358 A1

298 M. Rosatzin, H. Burtscher (1988), "Improved aerosol-photoemission sensor for detection of particulate emissions from combustion", Journal of Aerosol Science, 19, 633-637

299 G. Schomburg (1987), "Gaschromatographie: Grundlagen, Praxis. Kapillartechnik". Verlag Chemie, 2. Auflage, Weinheim

300 O. Roerden, K. Reisinger, W. Leymann, C. B. G. Frischkorn (1989), "A simple clean-up procedure for the quantitative determination of PCBs in complex materials", Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 334, 413-417

301 P. B. Keady, F. R. Quant, G. J. Sem (1983), "Differential mobility particle sizer: A new instrument for high-resolution aerosol distribution measurement below 1 µm", TSI Quarterly, 9, 3-11

302 H. J. Fissan, C. Helsper, H. J. Thielen (1983), "Determination of particle size distributions by means of an electrostatic classifier", Journal of Aerosol Science, 14, 354-352

303 B. Y. H. Liu, D. Y. H. Pui (1975), "On the performance of the electrical aerosol analyzer", Journal of Aerosol Science, 6, 249-264

304 J. K. Agarwal, G. J. Sem (1980), "Continuous flow single-particle counting condensation nuclei counter", Journal of Aerosol Science, 11, 343-357

305 P. B. Keady, F. R. Quant, G. J. Sem (1988), "Two new condensation particle counters: design and performance", Poster auf der AAAR Annual Meeting, 10 - 14. Oktober 1988, Chapel Hill, North Carolina

306 K. Doerffel (1984), "Prüfung auf gegenseitige Abhängigkeit zweier Variablen (Korrelationsrechnung)", in: Statistik in der analytischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 150-155

307 R. Nießner, B. Hemmerich, U. Panne (1990), "The photoelectric aerosol sensor array as a tool for on line and in situ analysis of heavy metal aerosols", Sensors and Actuators, B1, 261-266

308 R. Nießner, C. Helsper (1988), "A new aerosol generator of well defined "soot" particles", vorgestellt auf der Europäischen Aerosol Konferenz, 30.8.-2.9.88, Lund, Schweden

309 R, Nießner, P. Wilbring (1989), "Ultrafine particles as trace catchers for polycyclic aromatic hydrocarbons: the photoelectric aerosol sensor as a tool for in situ sorption and desorption studies", Analytical Chemistry, 61, 708-714

310 R. Nießner, B. Hemmerich, P. Wilbring (1990), "Aerosol photoemission for quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in simple mixtures adsorbed on carbonaceous and sodium chloride aerosols", Analytical Chemistry, 62, 2071-2074

311 R. Nießner (1984), "Coated particles: preliminary results of laboratory studies of interaction of ammonia with coated sulfuric acid droplets on hydrogensulfate particles" The Science of the Total Environment, 36, 353-362

312 Y. I. Kogan, Z. A. Burnasheva (1960), "Growth and measurement of condensation nuclei in a continuous stream", Russian Journal of Physical Chemistry, 34, 1240-1243

313 B. Hemmerich (1991), Dissertationsvorhaben der Universität Dortmund

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

JÜL-2455
März 1991
ISSN 0366-0885