

Messung von PAH-Verbindungen in der Gas-, Teilchen- und Regenphase

Jürgen Müller

*Umweltbundesamt, Außenstelle Langen
Paul-Ehrlich-Str. 29, 63225 Langen*

1 Einleitung

Bei unvollständiger Verbrennung organischer fester und flüssiger Brennstoffe entstehen polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH). Hauptquellen für die Umwelt sind Hausbrand und der Kfz-Verkehr. Die PAH sind Verbindungen, die durch Kondensation von zwei und mehr Benzolringen gebildet werden. Mehrere PAH-Verbindungen, insbesondere Benz(a)pyren, wurden als kanzerogen oder kokanzerogen erkannt. Da unvollständige Verbrennungsprozesse nur verringert, jedoch niemals gänzlich verhindert werden können, ist es erforderlich, den Konzentrationstrend dieser Stoffklasse fortgesetzt zu beobachten. Im Schwebstaub der Außenluft konnten bisher ca. 100 verschiedene PAH-Verbindungen nachgewiesen werden. Etwa 10 Hauptverbindungen stellen bereits 90 % der Gesamt-PAH-Masse dar.

Die meisten PAH-Verbindungen sind semivolatil. In Außenluft liegen sie gasförmig oder an Schwebstaubteilchen gebunden vor. Leichtflüchtige PAH, die aus zwei bis drei Benzolringen zusammengesetzt sind und die Hauptmasse der luftgetragenen PAH darstellen, sind nahezu vollständig in gasförmiger Form anzutreffen. PAH-Verbindungen mit vier und mehr Benzolringen sind dagegen fast vollständig schwebstaubgebunden.

Die Hauptsinken zum Abbau der PAH in Außenluft sind photochemische Reaktionen, die hauptsächlich in der Gasphase ablaufen sowie Nassdeposition durch Auskämmen der PAH in Wolken- und Regentropfen.

2 Angewandte Messmethoden

Um den troposphärischen Luftkreislauf der einzelnen PAH-Verbindungen zu ermitteln, ist es erforderlich, in der Gas-, Teilchen- und Regenphase zu messen.

Um die PAH in der Gas- und Teilchenphase zu erfassen, erfolgt die Luftprobenahme mit einem Glasfaserfilter (Schleicher & Schüll Nr. 9) und dahinter geschaltetem Polyurethanschaum. Auf dem

Filter werden die Schwebstaubteilchen und in den Poren des Schaumstoffs die semivolatilen organischen Gase zurückgehalten. Die PAH im Filter werden als schwebstaubgebunden und die PAH im Schaumstoff als gasförmig betrachtet.

Zur lufthygienischen Beurteilung der einzelnen PAH-Verbindungen ist es wichtig, deren Korngröße zu kennen. Um dies zu ermitteln, erfolgte die zusätzliche Probenahme mit einem 8-stufigen Andersen-Impaktor. Mit Hilfe des gemessenen mittleren Massendurchmessers (MMD) kann für jede PAH-Verbindung auch deren mittlere troposphärische Verweilzeit und die Anteile der Nass- und Trockendeposition abgeschätzt werden.

Die Nassdeposition wird durch Sammlung und Analyse des nassen Niederschlags bestimmt.

Der chemische Aufschluss der belegten Glasfaserfilter sowie der belegten PU-Schaumstoffe erfolgte mit heißem Toluol. Nach Anreicherung durch Eindampfen und Vorreinigung wurden 14 PAH-Verbindungen mit dem HPLC (Hochdruckflüssigkeitschromatograph) nachgewiesen.

Zur Analyse der Impaktorproben wurde der auf aufgerauten Glasscheiben gesammelte Schwebstaub mit Toluol abgespült. Die weitere Probenbehandlung und Analyse erfolgte in gleicher Weise wie bei den Filtern und Schaumstoffen.

Die Regenwasserproben wurden mit n-Hexan versetzt und die PAH-Verbindungen aus der wässrigen Phase durch Schütteln sukzessive extrahiert. Die weitere chemische Behandlung und Analyse erfolgte in gleicher Weise wie bei den Filtern und Schaumstoffen.

Von besonderem Interesse war es auch, die wasserlöslichen und wasserunlöslichen Anteile der einzelnen PAH-Verbindungen im Regenwasser und Schnee zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde das Regenwasser über einen Glasfaserfilter gesaugt, um die im Regen enthaltenen Schwebstoffe zurückzuhalten. Der Filter wurde wie bei der Schwebstaubbelegung chemisch behandelt und analysiert und die gemessenen PAH-Mengen als wasserunlöslich festgelegt. Die PAH im Filtrat wurden als wasserlösliche Anteile betrachtet.

3 Messergebnisse und Diskussion

In Tab. 1 sind die schwebstaubgebundenen Anteile und die mittleren Massendurchmesser (MMD) aufgeführt. Aus der Tabelle geht hervor, dass sich die spezifischen Dampfdrücke der gemessenen PAH-Verbindungen zwischen 10^{-1} Pa für Fluoren und ca. 10^{-10} für Coronen bewegen. PAH-Verbindungen mit hohem Dampfdruck, wie FLUOR, PHEN, ANT, FLU und PYR befinden sich zu

über 50 % in der Gasphase und schwerflüchtige wie BaP oder Coronen überwiegend im schwebstaubgebundenen Zustand.

Die mit dem Impaktor gemessenen Korngrößenverteilungen der einzelnen PAH-Verbindungen sind überwiegend unimodal, mit einem MMD im Feinstaubbereich zwischen 0,1 und 1 µm. Lediglich leichtflüchtige PAH wie FLU und PHEN wurden auch im Grobstaubbereich (Teilchendurchmesser größer als 1 µm) nachgewiesen. Es handelt sich hierbei um gasförmige PAH, die an der Oberfläche von Grobstaubteilchen adsorbieren.

In Tab. 2 sind die gemessenen PAH-Profile der Gasphase und der schwebstaubgebundenen Phase dargestellt. Die gasförmigen PAH der Außenluft bestehen überwiegend aus FLUOR, PHEN, ANT, FLU, PYR und CHR. In der Schwebstaubphase werden dagegen auch beträchtliche Massenanteile von den schwerflüchtigen PAH-Verbindungen beigetragen. Hinsichtlich der gesamten luftgetragenen PAH-Masse tragen die gasförmigen PAH $\frac{3}{4}$ und die schwebstaubgebundenen $\frac{1}{4}$ bei.

In Tab. 3 sind die Anteile der im Regenwasser gemessenen PAH-Verbindungen dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Hauptmassenanteile von leichtflüchtigen PAH erbracht werden, die in Außenluft hauptsächlich in der Gasphase vorhanden sind. Die leichtflüchtigen PAH sind im Regenwasser fast vollständig wassergelöst. Die schwerflüchtigen PAH haben überwiegend wasserunlösliche Anteile. Es handelt sich hierbei um Schwebstaubteilchen, die von Wolken- und Regentropfen inkorporiert wurden.

Im Winter wurden auch Schneeproben analysiert, und es wurden im Vergleich zu Regenproben höhere PAH-Konzentrationen festgestellt. Außerdem wurde beobachtet, dass die wasserunlöslichen Anteile im Schnee durchschnittlich 20 % höher lagen. Dies wird mit der Eigenschaft von Schneeflocken erklärt, im Vergleich zu Regentropfen in der Luft enthaltene Schwebstaubteilchen besser auszukämmen. Die zusätzlich aufgenommenen Schwebstaubteilchen tragen zum erhöhten wasserunlöslichen Anteil der PAH bei.

Tab. 1: Dampfdrücke (p bei 25 °C in der Einheit Pa) der gemessenen PAH-Verbindungen, schwebstaubgebundener Anteil in Außenluft (x_p in %) sowie der Massendurchmesser (MMD in μm), Probenahme in städtischem Wohngebiet während der Sommerzeit

PAH-Verbindung	\lg (p/Pa)	x_p (%)	MMD (μm)
Fluoren FLUOR	- 1,06	8	0,14
Phenanthren PHEN	- 1,70	12	0,18
Anthracen ANT	- 3,06	14	0,35
Fluoranthren FLU	- 2,79	20	0,26
Pyren PYR	- 3,36	40	0,33
Benz(a)anthracen BaA	- 4,68	80	0,42
Chrysen CHR	- 5,85	85	0,57
Benz(b)fluoranthren BbF	- 6,00	90	0,50
Benz(k)fluoranthren BkF	- 4,70	81	0,56
Benz(a)pyren BaP	- 6,13	80	0,54
Benz(e)pyren BeP	- 6,15	85	0,55
Benz(ghi)perylen BghiP	- 8,10	90	0,74
Indeno(1,2,3-cd)pyren IP	- 8,00	98	- 0,90
Dibenz(ah)anthracen DahA	- 7,88	97	- 0,90
Coronen COR	- 9,69	100	- 0,98

Tab. 2: Profil der PAH-Verbindungen in der Gasphase und der schwebstaubgebundenen Phase, gemessen in städtischem Wohngebiet zur Sommerzeit

PAH-Verbindung	Gasphase (%)	Schwebstaubphase (%)
FLUOR	12	1
PHEN	55	9
ANT	4	1
FLU	16	15
PYR	2	14
BaA	< 1	5
CHR	2	8
BbF	< 1	12
BkF	< 1	4
BaP	< 1	5
BeP	< 1	6
BghiP	< 1	8
IP	< 1	7
DahA	< 1	1
COR	< 1	4
Insgesamt:	4,5 ng/m^3	1,5 ng/m^3

Tab. 3: Profil der PAH-Verbindungen im Regenwasser und wasserlöslichen Anteilen
(gemessen in städtischem Wohngebiet im Sommer)

PAH-Verbindung	Anteile (%)	wasserlöslich (%)
FLUOR	7	90
PHEN	12	85
ANT	8	70
FLU	23	55
PYR	16	50
BaA	4	40
CHR	9	40
BbF	6	35
BkF	3	33
BaP	3	31
BeP	< 1	30
BghiP	5	29
IP	< 1	10
DahA	< 1	5
COR	< 1	0

≈ 100 %
= 0,1 µg/l