

Chimia 48 (1994) 182–186
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
ISSN 0009–4293

Flüchtige organische Verbindungen (VOC) in Aussenluft. Messung und Dateninterpretation

Robert Gehrig*, Alex Herzog und Peter Hofer

Abstract. A method for the automated and inattended measurement of aromatic and halogenated compounds in ambient air has been developed and tested. The method is based on trapping ambient air on an adsorption tube followed by thermal desorption and gaschromatographic analysis. After 1 1/2 years of measurements at a measurement site in the agglomeration of Zürich enough data are available to allow a characterization of the immission concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene, *m/p*-xylene, *o*-xylene, dichlorodifluoromethane (FCKW-12), 1,1,2-trichlorotrifluoroethane (FCKW-113), trichloromethane, 1,1,1-trichloroethane, tetrachloromethane, trichloroethene, and tetrachloroethene.

1. Einleitung

Trotz der starken Entwicklung der Immissionsmesstechnik während der letzten Jahre ist bis heute über die in der Aussenluft auftretenden Konzentrationen gasförmiger organischer Verbindungen (VOC = volatile organic compounds) noch relativ wenig bekannt. Gründe hierfür sind einerseits die fast unübersehbare Vielfalt der in der Aussenluft vorkommenden organischen Stoffe, welche sehr anspruchsvolle Messkonzepte und Analysetechniken erfordern, andererseits das Fehlen von verbindlichen Immissionsgrenzwerten, welche Messungen von Gesetzes wegen erforderlich machen würden.

Als VOC werden nach WHO [1] organische Stoffe mit einem Siedepunkt zwischen 50 und 250° bezeichnet. Oft werden aber auch tiefersiedende Komponenten, die nach der WHO-Definition zu den 'very volatile compounds' (VVOC) gehören, zu den VOC gerechnet.

Die bis heute noch sehr spärlichen Informationen über Immissionskonzentra-

tionen organischer Stoffe werden aber zunehmend als Kenntnislücke empfunden. Aktuelle Probleme der Lufthygiene wie z.B. das kanzerogene Potential der Aussenluft oder der Photosmog sind eng mit dem Auftreten organischer Stoffe verbunden.

Leider sind VOC-Immissionsmessungen meist schwierig, arbeitsintensiv und teuer. Der erhebliche Aufwand ruft deshalb nach einer besonders sorgfältigen Begründung und Planung von Messungen. Die folgenden Eigenschaften der VOC können zu entsprechenden Immissionsmessungen Anlass geben:

- Toxisches Gefährdungspotential,
- Bedeutung für den Photosmog,
- Klimarelevanz und ozonabbauendes Potential.

An der Abteilung Luftfremdstoffe/Umwelttechnik der EMPA wurden seit etwa 1985 Anstrengungen unternommen, organische Verbindungen in Aussenluft zu messen. Im Rahmen des Nationalen Forschungsprogramms 'Waldschäden und Luftverschmutzung in der Schweiz' wurde ein automatisiertes Messverfahren für leichtflüchtige Stoffe (C₂ bis C₆) entwickelt und an zwei Waldstandorten (Lägeren und Davos) betrieben [2].

Beim hier vorgestellten Messverfahren richtet sich die Auswahl der zu erfassenden Komponenten in erster Linie nach ihrer Bedeutung bezüglich des toxischen Gefährdungspotentials und des stratosphä-

rischen Ozonabbaus (Aromaten und halogenierte Verbindungen).

Anhand dieser Messaufgabe wurde zunächst eine geeignete, auf Gaschromatographie basierende Messanordnung konzipiert. Im Labor folgte dann die Weiterentwicklung und der spezifische Zuschnitt des Messsystems auf unsere Anwendung. Schliesslich wurde das entwickelte Verfahren in der Messstation Dübendorf des Nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe der Schweiz (NABEL) installiert und auf seine Tauglichkeit für automatisierte Langzeitmessungen getestet. Das NABEL ist ein von der EMPA im Auftrag des Bundesamts für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL) betriebenes Messnetz, in dem an 16 über die Schweiz verteilten Standorten mit typischen Immissionssituationen die Belastung der Aussenluft mit Schadstoffen untersucht wird [3].

Bedingt durch die grosse Anzahl der gefundenen Komponenten besteht bei einzelstoffspezifischem Monitoring von VOC die Gefahr, eine unübersichtliche Anhäufung von Messdaten zu produzieren. Es ist deshalb eine keineswegs triviale Aufgabe, die Ergebnisse derart auszuwerten und darzustellen, dass aussagekräftige Erkenntnisse aus der Datenflut gewonnen werden können. Die vorliegende Arbeit zeigt deshalb auch Beispiele von Datenpräsentation und Dateninterpretation.

2. Messtechnischer Teil

2.1. Probenahme

Wie in allen Messstationen des NABEL üblich, wird ein grosser Probeluftstrom (ca. 40 m³/h) durch einen Ansaugstutzen auf dem Dach angesaugt und im Innern der Station durch ein Glasrohr von 4 cm Innendurchmesser geleitet. Die Versorgung der einzelnen Messgeräte mit Probeluft erfolgt dann von dieser Hauptleitung aus mit möglichst kurzen Stichleitungen. Dadurch kann die Gefahr von Veränderungen der Probeluft in den Leitungen minimiert werden.

Die für jede Analyse auf die Trap geführte Probeluftmenge wird mit einem Massenflussregler kontrolliert. Der Durchfluss beträgt 30.0 ml/min, was bei einer Anreicherungsdauer von 10 min einem Probeluftvolumen von 300 ml entspricht. Als Trap wird ein 1/8" Edelstahlröhrchen (Premium Grade) verwendet, das auf einer Länge von 30 cm mit den Adsorbentien Tenax TA 60/80 (20 cm) und Aktivkohle 60/80 (10 cm) gefüllt ist. Der Massenflussregler wird periodisch volumetrisch überprüft.

*Korrespondenz: Dr. G. Gehrig
EMPA Dübendorf (CH)
Eidgenössische Materialprüfungs- und
Forschungsanstalt
CH-8600 Dübendorf

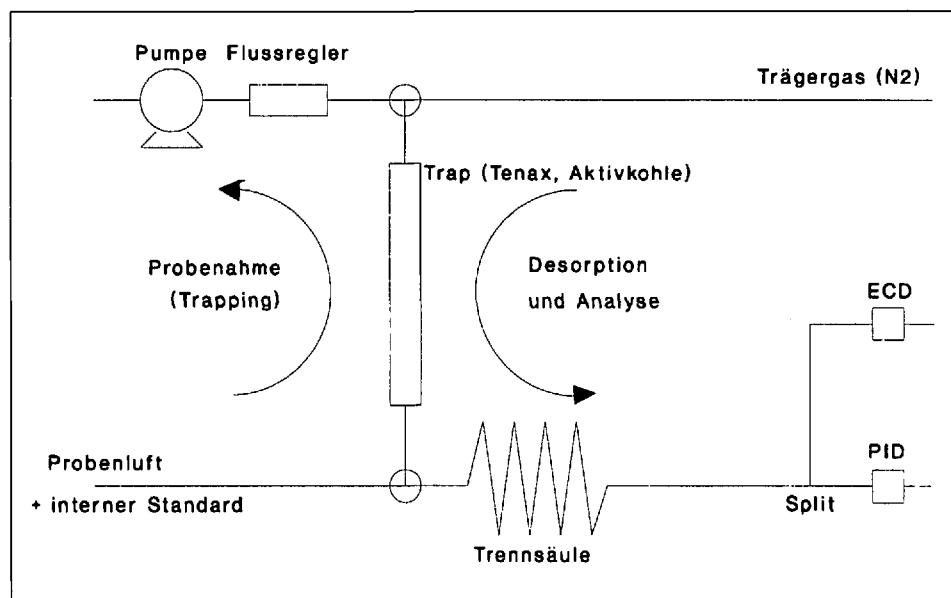


Fig. 1. Schematische Darstellung des Messprinzips der automatisierten gaschromatographischen VOC-Analyse

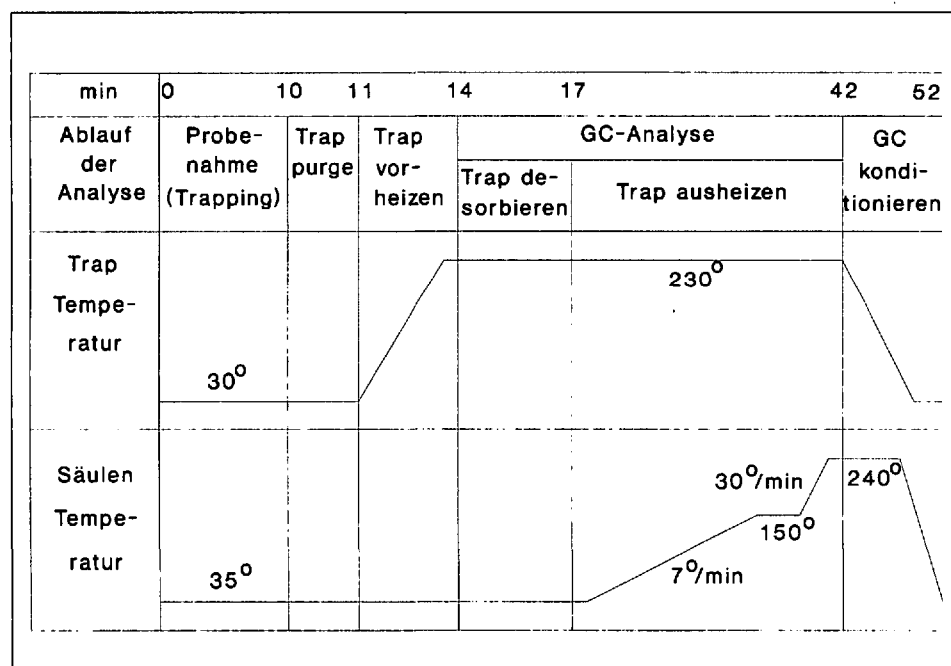


Fig. 2. Schematische Darstellung des Analysenablaufs

Zu jeder Probe werden mit einem Loop 20 µl eines Gemischs von 10 ppm 2,4-Bromdifluorbenzol in Stickstoff als interner Standard zudosiert.

2.2. Aufbau des Messsystems und Analyse

Fig. 1 zeigt eine vereinfachte Darstellung des Messprinzips, welches grundsätzlich auf einem Anreicherungsvorgang (Trapping) mit nachfolgender thermischer Desorption und Analyse beruht. Fig. 2 zeigt schematisch die verschiedenen Phasen des automatisierten Analysenablaufs mit den zugehörigen Temperaturprogrammen. Die Phase der Probenahme ist bereits beschrieben worden. In der Phase 'Trap

Purge' wird die Trap noch vor dem Erhitzen mit Trägergas gespült und damit aller Sauerstoff entfernt. Dadurch wird die Gefahr einer Veränderung der adsorbierten Probe durch chemische Reaktionen bei der für die Desorption notwendigen Erhitzung verringert. Dank der Phase 'Trap vorheizen' kann ohne wesentliche Verschlechterung der analytischen Trennschärfe auf eine Kryofokussierung verzichtet werden, wodurch bedeutend weniger flüssiger Stickstoff verbraucht wird. Dabei wird die beidseitig durch Ventilschaltung verschlossene Trap auf die Desorptionstemperatur aufgeheizt. In der anschließenden Phase 'Trap desorbieren' wird die Trap wieder geöffnet und die

bereits desorbierten Stoffe werden rasch und konzentriert vom Trägergasstrom auf die Trennsäule transportiert. Die weiteren in Fig. 2 dargestellten Phasen umfassen die eigentliche Analyse und die Vorbereitungen für den nächsten Messzyklus.

Um schockartige Druckdifferenzen im System bei Ventilschaltungen auszugleichen, ist zu Beginn der Analyse der Trägergasfluss druckkontrolliert, bei steigender Kolonnentemperatur dann flusskontrolliert.

Der Split des Trägergases erfolgt am Ende der Trennkolonne durch einen deaktivierten Y-Press-Fit aus Glas. Das Splitverhältnis auf die beiden parallelen Detektoren wird durch zwei unterschiedlich lange FS-Kapillaren mit ID 150 m und 250 m eingestellt. Der Totalfluss von 16 ml/min aus der Trennsäule wird in 1.0 ml/min für den ECD und 15 ml/min für den PID aufgeteilt. Als Trägergas wurde N₂ verwendet. Beide Flüsse werden kurz vor dem Detektor ebenfalls mit N₂ (Make-up-Gas) auf 30 ml/min verdünnt. Damit wird im Stationsbetrieb nur eine Druckgasflasche benötigt.

Apparative Konfiguration:

- GC *Varian GC 3600*
- Trennsäule *Restek Rt 502.2* apolar; 105 m, 0.53 mm ID, 3 m Filmdicke
- Trägergas Stickstoff 50, mit zusätzlichen Reinigungspatronen für Sauerstoff und Kohlenwasserstoffe
- Detektoren PID (250°); ECD (275°)

Folgende Verbindungen werden quantifiziert:

- PID Benzol, Toluol, Ethylbenzol, *m/p*-Xylol, *o*-Xylol
- ECD Dichlordifluormethan (FCKW-12), 1,1,2-Trichlortrifluorethan (FCKW-113), Chloroform, 1,1,1-Trichlorethan, Tetrachlormethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen

2.3. Kalibration

Die Kalibration erfolgt durch dynamische Verdünnung von Kalibriergasgemischen mit gereinigter Luft (AADCO Nullluftgenerator; < 2 ppb TVOC). Als Mischstrecke dient eine 2 m lange 1/4 Zoll-Teflon-Leitung von der Verdünnungseinheit zum Chromatographen. Alle Leitungen werden zur Konditionierung mit dem verdünnten Gas zuerst 1-2 h gespült. Dann wird die Probeluftleitung vor dem Massenflussregler manuell durch die Kalibriergasleitung ersetzt. Das GC-System

Tab. 1. Übersicht über die Messwerte 1993

1993	Benzol [ppb]	Toluol [ppb]	Ethyl- benzol [ppb]	m/p-Xylol [ppb]	o-Xylol [ppb]	FCKW- 12 [ppb]	FCKW- 113 [ppb]	Chloro- form [ppb]	1,1,1-Tri- chlorethan [ppb]	Tetrachlor- methan [ppb]	Trichlor- ethen [ppb]	Tetrachlor- ethen [ppb]
Januar	1.77	5.50		3.50	1.52			0.044				
Februar	1.04	2.73		1.50	0.96			0.042	0.450	0.147	0.056	0.369
März	1.50	4.18	0.57	2.00	1.26				0.566	0.140	0.114	0.431
April												
Mai												
Juni												
Juli	0.54	2.24	0.74	1.62	0.89	0.771	0.086	0.093	0.378	0.136	0.094	0.376
August	0.67	2.25	0.53	1.30	0.66	0.798	0.121	0.060	0.440	0.139	0.114	0.347
September	0.77	2.65	0.50	1.45	0.71	0.778	0.144	0.067	0.528	0.140	0.144	0.418
Oktober	0.74	2.20	0.36	1.20	0.49	0.682	0.110	0.048	0.353	0.137	0.126	0.245
November	1.03	3.21	0.34	1.07	0.45	0.711	0.113	0.026	0.276	0.143	0.093	0.205
Dezember	1.56	6.03	0.54	1.87	0.79	0.671	0.168	0.039	0.414	0.154	0.144	0.281
Mittelwert	1.07	3.44	0.48	1.72	0.86	0.723	0.124	0.052	0.426	0.142	0.111	0.334
95%-Wert	3.40	10.4	1.20	5.80	2.70	1.00	0.30	0.10	0.90	0.20	0.30	0.90
98%-Wert	4.60	16.10	1.70	9.10	4.30	1.10	0.30	0.10	1.20	0.20	0.50	1.00
Anzahl Messwerte	3069	3170	2293	3087	2972	1959	1201	2208	2369	2349	2366	2370
Hintergrunds- konzentration [4][5]						0.50	0.06		0.16	0.14		

Tab. 2. Korrelationskoeffizienten r der Einzelmesswerte von Benzol mit den weiteren gemessenen Verbindungen

	r		r
Toluol	0.93	Chloroform	0.09
Ethylbenzol	0.81	1,1,1-Trichlorethan	0.33
m/p-Xylol	0.92	Tetrachlormethan	0.11
o-Xylol	0.89	Trichlorethen	0.32
FCKW-12	0.26	Tetrachlorethen	0.22
FCKW-113	0.38		

Tab. 3. Korrelationskoeffizienten r der Einzelmesswerte zwischen Benzol und Toluol mit und ohne lokalem Emissionsereignis

Zeitraum	r
Juli 92–Januar 93	0.85
Juli 92–Januar 93, ohne 13.–20. Oktober 92	0.91
nur 13.–20. Oktober 92 (Malerarbeiten in unmittelbarer Nähe der Messstation)	0.34

wird mit dem Gemisch nochmals 10 min konditioniert, bevor der Start der Analyse ausgelöst wird.

Die Kalibrationen erfolgen für den relativ instabilen PID alle 3–4 Wochen. Der ECD wird etwa alle drei Monate kalibriert. Gleichzeitig werden der Trägergasfluss und das Splitverhältnis gemessen. Zwischen den Kalibrationen wird die Empfindlichkeit der Detektoren mit dem Signal des internen Standards überwacht.

2.4. Verfahrenskenngrößen Messunsicherheit

Die im Folgenden diskutierten Messergebnisse stammen aus einem Messverfahren, welches sich noch bis zu einem gewissen Grade im Experimentierstadium befindet. Exakte Angaben über Richtigkeit und Präzision der Messdaten sind deshalb noch nicht möglich. Die Richtigkeit der Messwerte steht und fällt mit der Richtigkeit der verwendeten Kalibrierga-

se. Eine Überprüfung der verwendeten Gemische mit einer unabhängigen Methode war in unserem Labor bis heute noch nicht möglich, sodass den Angaben der Hersteller (PAN-Gas, Carbagas) vertraut werden musste. Allerdings zeigten zwei Kalibriergasgemische verschiedener Hersteller eine gute Übereinstimmung und erwiesen sich über mehr als ein Jahr als stabil.

Angaben über die Präzision von Messverfahren werden üblicherweise durch zeitgleiche Mehrfachbestimmungen erhalten. Dies war mit nur einer Apparatur nicht möglich.

Aufgrund der Qualität der Chromatogramme (Auftrennung, Peaküberlagerungen, Integrationsprobleme bei verzerrten Peakformen, Reproduzierbarkeit der Kalibriergasmessungen) wurden die relativen Vertrauensbereiche wie folgt abgeschätzt:

Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole ±30%
Chlorkohlenwasserstoffe, FCKW ±20%

Bestimmungsgrenzen

Für die mit dem PID quantifizierten Aromaten liegt die Bestimmungsgrenze mit einer neuen Lampe bei etwa 0.02 ppb, steigt aber mit zunehmender Alterung der Lampe relativ rasch an.

Für die mit dem ECD quantifizierten Freone und Chlorkohlenwasserstoffe liegen die Bestimmungsgrenzen je nach Verbindung zwischen 0.002 und 0.06 ppb.

3. Messergebnisse

3.1. Ort und Dauer der Messung, zeitliche Auflösung

Die hier präsentierten Resultate umfassen die Messwerte des Jahres 1993 und basieren auf stündlichen Analysen mit einer Probenahmezeit von je 10 min. Die Messungen wurden in der Station Dübendorf des Nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe (NABEL) durchgeführt. Die lufthygienische Situation des Messstandorts Dübendorf, am Stadtrand von Zürich gelegen, ist geprägt von den Emissionen des Verkehrs sowie einiger Industrie- und Gewerbebetriebe und repräsentiert eine in stadtnahen Agglomerationsgebieten typische Belastungssituation.

3.2. Übersicht über die Messergebnisse

Tab. 1 gibt einen Überblick über die gefundenen Konzentrationen der flüchtigen organischen Verbindungen. Da sich das Messsystem noch im Experimentierstadium befindet, sind die Messreihen lückenhaft.

Die grosse Anzahl von 1000–3000 Einzelmesswerten für jede Komponente gestattet die Darstellung von Häufigkeitsverteilungen und der durchschnittlichen Tagesverläufe (Fig. 3–6).

4. Diskussion der Ergebnisse

4.1. Aromaten

Die durchschnittlichen Immissionskonzentrationen von Benzol, Toluol, Ethylbenzol und der Xylole sind vergleichbar mit früher in ähnlichen Belastungssituationen in der Schweiz gemessenen Werten (z.B. Allschwil bei Basel [6]). Die hohen Korrelationskoeffizienten (s. Tab. 2) der alkylierten Aromaten mit Benzol, welches heute kaum mehr als Lösungsmittel im gewerblich-industriellen Bereich eingesetzt wird, weisen auf die dominierende Quelle Verkehr für diese Verbindungen hin.

Die durchschnittlichen Tagesverläufe (Fig. 4) zeigen denn auch die für Verkehrsimmissionen typischen Konzentrationsanstiege während der morgendlichen und abendlichen Verkehrsspitzen, wobei abends der Rückgang der Konzentrationen wegen der nachts meist stagnierenden Luftmassen langsamer erfolgt, da Verdünnung und Wegtransport erschwert sind.

Dass bei einer Korrelationsanalyse über einen längeren Zeitraum an und für sich hohe Korrelationen durch ein atypisches Ereignis verdeckt werden können, kann am Beispiel der Korrelation von Benzol

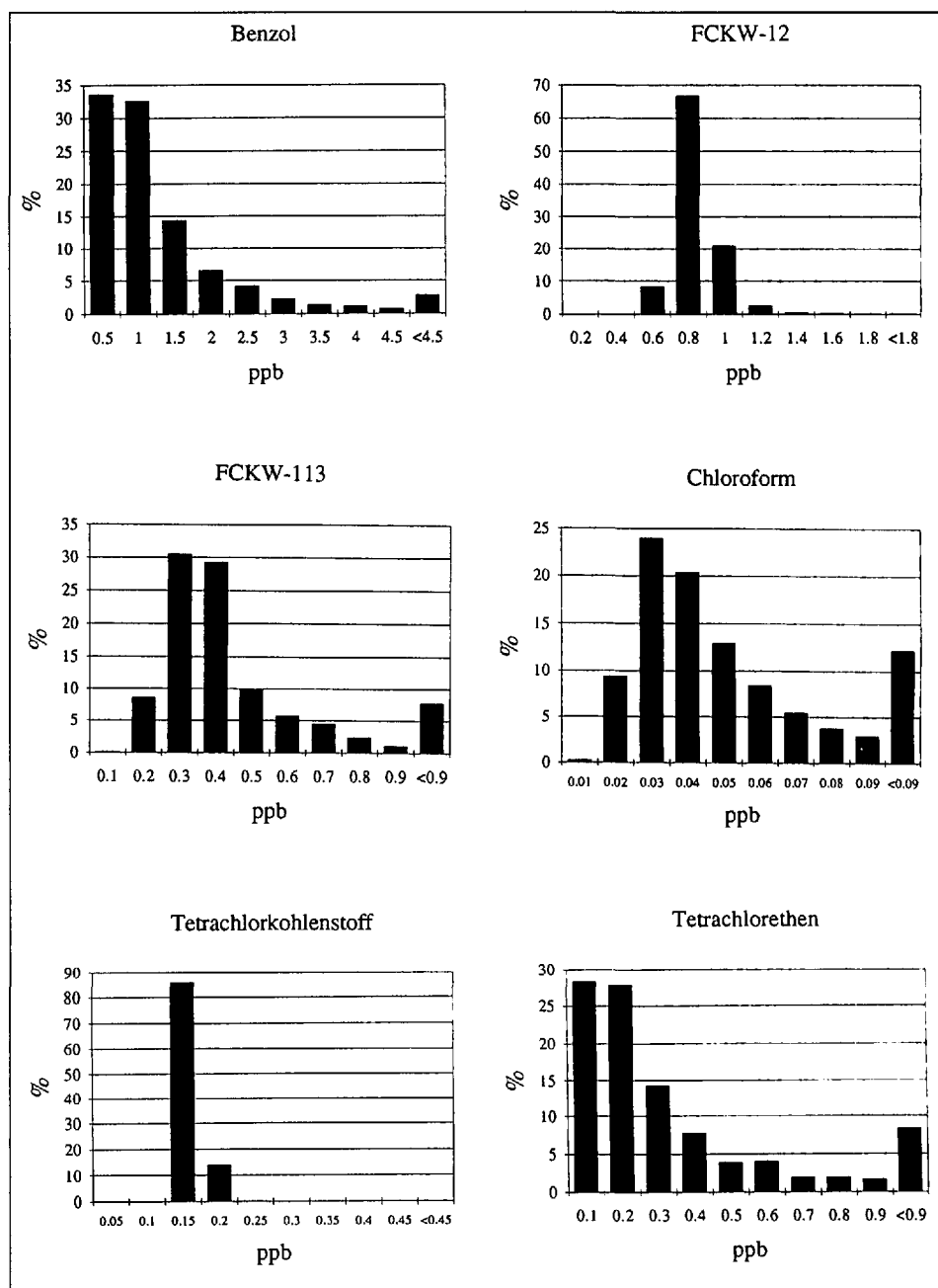


Fig. 3. Häufigkeitsverteilungen der stündlichen Einzelmesswerte ausgewählter Komponenten

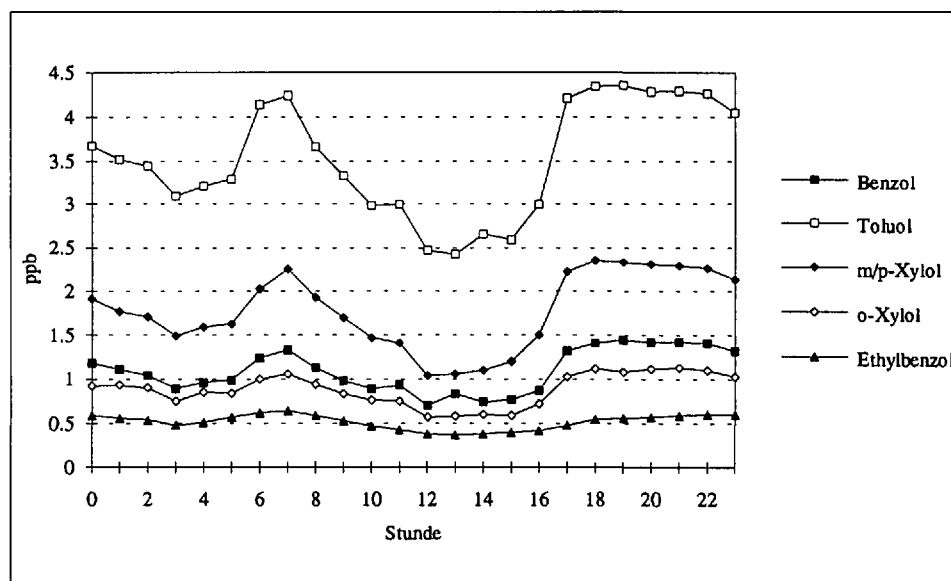


Fig. 4. Durchschnittlicher Tagesverlauf der Aromatenkonzentrationen

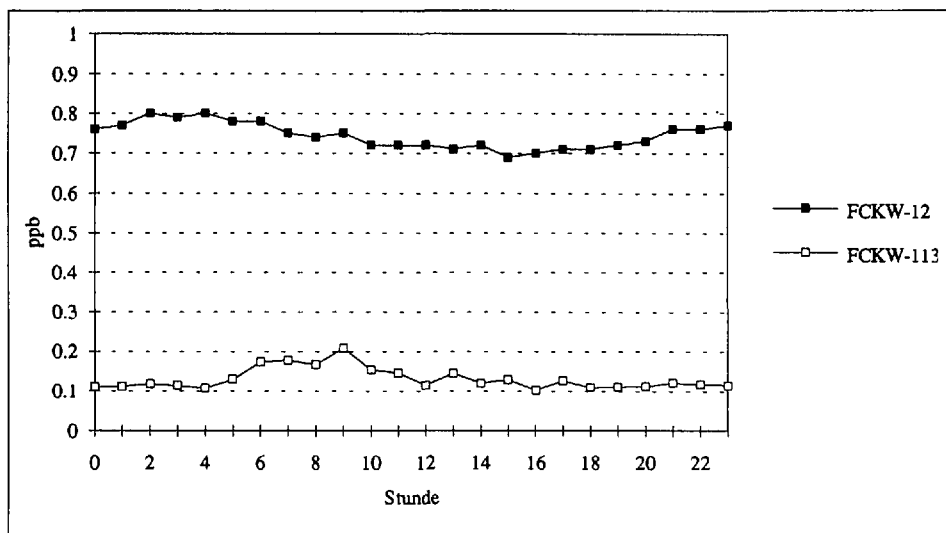


Fig. 5. Durchschnittlicher Tagesverlauf der FCKW-Konzentrationen

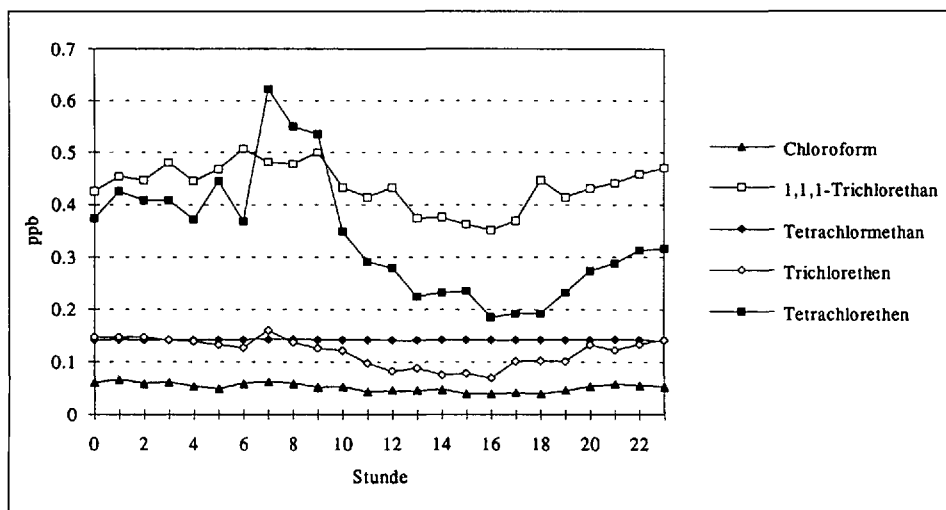


Fig. 6. Durchschnittlicher Tagesverlauf der Konzentrationen der Chlorkohlenwasserstoffe

mit Toluol für den Zeitraum Juli 1992 bis Januar 1993 gezeigt werden (Tab. 3). Die an sich bereits recht hohe Korrelation der Einzelmesswerte von Benzol und Toluol erhöht sich nochmals deutlich, wenn eine Woche, in welcher in unmittelbarer Nähe der Messstation Malerarbeiten durchgeführt wurden, aus der Korrelationsanalyse ausgeklammert werden.

Die Häufigkeitsverteilungen der Einzelwerte der für die verschiedenen Aromaten gefundenen Immissionskonzentrationen sind sehr ähnlich. Fig. 3 zeigt als Beispiel diejenige von Benzol. Es ist ersichtlich, dass die Konzentrationen in einem relativ weiten Bereich schwanken können, verursacht durch zeitlich unterschiedliche Emissionen sowie unterschiedliche meteorologische Ausbreitungsbedingungen.

4.2. Halogenierte Verbindungen

Die Messwerte für FCKW-12 und Tetrachlormethan reflektieren die Tatsache, dass deren Gebrauch heute in der Schweiz

stark eingeschränkt ist. Aus den durchschnittlichen Tagesverläufen (Fig. 5 und 6) und den Häufigkeitsverteilungen (Fig. 3) sind die kaum schwankenden Konzentrationen dieser in der Atmosphäre sehr langlebigen Verbindungen ersichtlich, deren Durchschnittswerte für Tetrachlormethan etwa der heutigen Hintergrundsbelastung entspricht und für FCKW-12 nur leicht darüber liegt.

Die Konzentration von FCKW-113 hingegen liegt noch deutlich über der Hintergrundsbelastung. Die Häufigkeitsverteilung mit dem im Vergleich zu FCKW-12 und Tetrachlormethan viel grösseren Schwankungsbereich sowie der deutlich gegliederte durchschnittliche Tagesverlauf mit tagsüber erhöhten Werten weisen auf lokale Emissionen hin. Dasselbe gilt für die noch verbreitet verwendeten chlorierten Lösungsmittel 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen. Interessant ist die Charakteristik der Immissionskonzentrationen von Chloroform, wo einem sehr gleichmässigen durchschnitt-

lichen Tagesverlauf eine relativ breite Häufigkeitsverteilung gegenübersteht. Dies weist auf verschiedene, eher entferntere Emittenten hin, deren Emissionen mit unterschiedlicher zeitlicher Verschiebung zum Messort gelangen können, wodurch der Tagesgang der Emissionen verwischt wird.

Erwartungsgemäss liegen die Korrelationskoeffizienten der halogenierten Verbindungen mit Benzol klar tiefer, als die zwischen den Aromaten (Tab. 2), da die Quellen der halogenierten Stoffe vorwiegend im gewerblich-industriellen Bereich und nicht im Verkehr zu finden sind, die Emissionen also nicht zeitgleich erfolgen.

Dass trotzdem ausschliesslich positive Korrelationskoeffizienten auftreten, dürfte meteorologisch bedingt sein. Bei schlechten Ausbreitungsbedingungen (Windstille, Inversion) sind unabhängig von der Quelle eher hohe Konzentrationen zu erwarten, während bei günstigen Ausbreitungsbedingungen (Wind, Thermik) alle Schadstoffe rasch verdünnt und abtransportiert werden. Eine charakteristische Ausnahme stellt das lokal kaum mehr emittierte und deshalb bereits weiträumig homogen verteilte Tetrachlormethan dar, bei dem keine Korrelation mit Benzol (und auch nicht mit anderen Stoffen) zu erkennen ist. Ebenso keine Korrelation ist zwischen Benzol und Chloroform zu sehen, was, wie oben bereits angesprochen, das offenbar sehr zufällige Auftreten höherer bzw. niedriger Konzentrationen von Chloroform unterstreicht.

Eingegangen am 5. April 1994

- [1] WHO Indoor Air Quality: Organic Pollutants; Report on a WHO-meeting, Euro Reports and Studies 111, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, 1989.
- [2] H. Leuenberger, R. Baumann, S. Bugmann, R. Müller, *Staub, Reinhaltung der Luft* 1987, 47, 13.
- [3] BUWAL: NABEL, Luftbelastung 1992. Schriftenreihe Umwelt Nr. 207, BUWAL, Bern, 1992.
- [4] UNEP: Environmental Data Report 1991/92 3r. edn., Basil Blackwell, Oxford, 1991.
- [5] NOAA, Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory No. 20, Summary Report 1991, ED. E.E. Ferguson, Boulder, Co, 1992.
- [6] Lufthygieneamt beider Basel: VOC- und PAH-Immissionsmessungen in der Region Basel, 1991. Bericht Carbotech, Basel, 1992.