

M. Sc. Carlo Tiebe

**Detektion leicht flüchtiger organischer
Verbindungen mikrobiellen Ursprungs (MVOC)
mittels Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)**

Die vorliegende Arbeit entstand an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Impressum

**Detektion leicht flüchtiger organischer
Verbindungen mikrobiellen Ursprungs (MVOC)
mittels Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)**

2010

Herausgeber:

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Unter den Eichen 87

12205 Berlin

Telefon: +49 30 8104-0

Telefax: +49 30 8112029

E-Mail: info@bam.de

Internet: www.bam.de

Copyright © 2010 by

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.64

ISSN 1613-4249

ISBN 978-3-9813853-1-1

Detektion leicht flüchtiger organischer Verbindungen mikrobiellen Ursprungs (MVOC) mittels Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor rerum naturalium

- Dr. rer. nat. -

eingereicht an der

Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Ilmenau

von

Carlo Tiebe

Gutachter: Prof. Dr. Peter Scharff

Prof. Dr. Ludger Wessjohann

Dr. Thomas Hübert

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 17. Juni 2010

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	XI
Abkürzungen	XII
Zusammenfassung	XV
Abstract	XVI
1 Einleitung	1
1.1 Biologie der Schimmelpilze	3
1.2 Metaboliten von Schimmelpilzen	4
1.2.1 Definition und Wirkung von Mykotoxinen	4
1.2.2 Leicht flüchtige Verbindungen mikrobiellen Ursprungs (MVOC)	4
1.3 Identifizierung von Schimmelpilzen - Stand der Technik	6
1.4 Zielstellung	9
2 Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)	10
2.1 Grundlagen	10
2.1.1 Ionenerzeugung	10
2.1.2 Bildung negativer Produkt-Ionen	13
2.1.3 Bildung positiver Produkt-Ionen	14
2.1.4 Mobilität von Ionen	15
2.1.5 Konzentrationsabhängigkeit der IMS-Signale	19
2.2 Ionenmobilitätsspektrometer (IMS-MINI)	21
2.2.1 Aufbau des IMS-MINI	21
2.2.2 Spektrenauswahl	24
2.2.3 Spektrendarstellung und Kenngrößen	26
3 Einfluss der relativen Feuchte auf das IMS-Signal	27
3.1 Experimenteller Aufbau	27
3.2 Ergebnisse der Feuchteuntersuchung	28

4	Generierung von MVOC-Prüfgasen	30
4.1	Auswahl der MVOC	30
4.2	Prüfgase durch exponentielle Verdünnung	31
4.3	Prüfgase durch permeative Beimengung	32
4.3.1	Experimenteller Aufbau	32
4.3.2	Berechnung der Prüfgaskonzentration	33
4.3.3	Bestimmung der Permeationsrate <i>PR</i>	35
5	Qualitative Ergebnisse der MVOC-Untersuchungen	37
5.1	IMS-Spektren der MVOC-Hauptindikatoren im negativen Modus	37
5.2	IMS-Spektren der MVOC-Hauptindikatoren im positiven Modus	37
5.2.1	Zusammenhang zwischen dem Verhältnis Masse-zu-Ladung (m/z) und der reduzierten Mobilität K_0	49
5.2.2	Vergleich der relativen Driftzeiten mit einem baugleichen IMS-MINI	51
5.2.3	Vergleich der reduzierten Mobilität K_0 und dem Verhältnis Masse-zu-Ladung (m/z) mit Werten aus der Literatur	52
6	Quantitative Bestimmung der MVOC	54
6.1	Quantitative Signalabhängigkeiten der MVOC	54
6.2	Bestimmung der Nachweisgrenzen	65
7	Untersuchung von MVOC-Gemischen und Querempfindlichkeiten	70
7.1	IMS Spektren von MVOC-Gemischen	70
7.2	Untersuchung von Querempfindlichkeiten	74
8	Detektion von MVOC aus kultivierten Schimmelpilzen	77
8.1	Methoden zur Überimpfung und Aufbau der Emissionskammer	77
8.1.1	Kultivierung auf Nährmedien	77
8.1.2	Kultivierung auf Baumaterialien	78
8.1.3	Experimenteller Aufbau der Emissionsmessungen	80
8.1.4	Anwendung der Hauptkomponentenanalyse (PCA) zur Auswertung der Ionenmobilitätsspektren	82
8.2	Ergebnisse der Schimmelpilzkultivierung auf Nährmedien	85
8.2.1	Emissionsspektren der Nährmedien (Blindwert)	85

8.2.2	IMS-Spektren der Schimmelpilzkultivierung	87
8.2.3	Signalzuordnung und Hauptkomponentenanalyse ausgewählter IMS-Spektren	93
8.2.4	Schlussfolgerungen	97
8.3	Schimmelpilzkultivierung auf Baumaterialien	98
8.3.1	Darstellung der klimatischen Parameter	98
8.3.2	Auswertung der Schimmelpilzkultivierung auf Kiefernholz mittels Hauptkomponentenanalyse (PCA)	99
8.3.3	Auswertung der Schimmelpilzkultivierung auf Gipskartonplatten mittels Hauptkomponentenanalyse (PCA)	102
8.3.4	Auswertung der Schimmelpilzkultivierung auf Raufasertapete mittels Hauptkomponentenanalyse (PCA)	105
8.3.5	Schlussfolgerungen	107
9	Feldversuche	108
9.1	Ergebnisse der Feldversuche	109
9.1.1	Untersuchung eines leerstehenden Wohnzimmers	109
9.1.2	Untersuchung eines Wohnzimmers	111
9.1.3	Untersuchung eines Badezimmers	113
9.1.4	Untersuchung eines Schlafzimmers	115
9.1.5	Untersuchung eines Kellerraumes	116
9.2	Gesamtvergleich und Fazit	118
10	Zusammenfassende Diskussion	122
11	Ausblick	125
12	Literaturverzeichnis	126

13	Anhang	130
13.1	Daten zur Untersuchung des Einflusses der relativen Luftfeuchte auf Ionenmobilitätsspektren	130
13.2	Daten und Strukturformeln der verwendeten MVOC	131
13.2.1	Stoffdaten	131
13.2.2	Strukturformeln der verwendeten MVOC	132
13.3	Daten für den Vergleich der Mobilitätsparameter	133
13.3.1	Verwendete Daten zum Vergleich der relativen Driftzeiten - siehe Punkt 5.2.2	133
13.3.2	Verwendete Daten zum Vergleich der reduzierten Mobilitäten - siehe Punkt 5.2.3	134
13.3.3	Ammoniakspektrum	135
13.4	Auswahl der Schimmelpilzarten	136
13.5	Analyse von MVOC mit gaschromatographischen Methoden	140
13.5.1	Lösemittelextraktion und GC-MS	140
13.5.2	Thermodesorption	142
13.6	SPME-Anreicherungseinheit	146
13.7	Gleichungen	147
13.7.1	Statistische Gleichungen	147
13.7.2	Berechnung der Wasserdampfdichte (absolute Feuchte)	147
13.8	Elektronischer Anhang	147
	Abbildungsverzeichnis	148
	Tabellenverzeichnis	152
	Publikationsliste	153
	Danksagung	155

„Die Chemie ist eine Wissenschaft, welche der ausgebreitetsten Anwendung und von dem gränzenlosesten Einflusse aufs Leben sich erweist.“

Johann Wolfgang von Goethe (1749 bis 1832)

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 4. Dezember 2006 bis 25. Januar 2010 an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin in der Abteilung VI - Materialschutz und Oberflächentechnik sowie an der TU Ilmenau im Fachgebiet Chemie angefertigt.

Abkürzungen

Allgemein

APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (<i>atmospheric pressure chemical ionisation</i>)
e ⁻	Elektron
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
IMS	Ionenmobilitätsspektrometrie bzw. -spektrometer
IMS-MINI	Ionenmobilitätsspektrometer Mini - Produkt der IUT GmbH
MFC	Massenflussanzeige (<i>Mass Flow Controller</i>)
MH ⁺	Monomer-Ionen
M ₂ H ⁺	Dimer-Ionen
MS	Massenspektrometer / Massenspektrometrie
MVOC	Leicht flüchtige organische Verbindungen mikrobiellen Ursprungs (<i>Microbial volatile organic compounds</i>)
n. b.	nicht bestimmt
PE	Polyethylen
PCA	Hauptkomponentenanalyse (<i>Principal Component Analysis</i>)
PMR	Permeationsröhrchen
PTFE	Polytetrafluorethylen
RIP ⁺	Reaktant-Ionen-Peak (Signal der Reaktant-Ionen im positiven Modus)
RIN ⁻	Reaktant-Ionen-Peak (Signal der Reaktant-Ionen im negativen Modus)
SL	Synthetische Luft
SPME	Festphasenmikroextraktion (<i>solid phase micro extraction</i>)
TD	Thermodesorption
VOC	Leicht flüchtige organische Verbindungen

Variablen und Konstanten

<i>a</i>	Achsenabschnitt einer linearen Kalibrierfunktion
<i>a_w</i> -Wert	Wasseraktivität
<i>A_i</i>	Fläche eines Signals
<i>b</i>	Anstieg einer linearen Kalibrierfunktion
<i>β</i>	Massenkonzentration in mg m ⁻³

<i>BG</i>	Bestimmungsgrenze
<i>d</i>	Durchmesser
<i>E</i>	Elektrische Feldstärke
g_0	Reziproke Gasdichte
<i>HWB</i>	Halbwertsbreite in ms
<i>K</i>	Mobilitätskonstante
K_0	Reduzierte Mobilität
<i>m</i>	Masse
<i>M</i>	Molmasse
<i>N</i>	Teilchendichte
<i>NG</i>	Nachweisgrenze
λ	mittlere freie Wegbahn
Ω	Stoßquerschnitt
<i>p</i>	Druck
<i>PA</i>	Protonenaffinität
<i>PR</i>	Permeationsrate
<i>Q</i>	Volumenstrom in L min ⁻¹
<i>R</i>	Universelle Gaskonstante (83,1447 hPa L mol ⁻¹ K ⁻¹)
R_{IMS}	Auflösung eines Signals
σ	Volumenanteil in ppb _v bzw. ppm _v
s_b	Standardabweichung
$t_{d,i}$	Driftzeit eines Signals in ms
$t_{r,d,i}$	Relative Driftzeit eines Signals (dimensionslos)
<i>T</i>	Temperatur (273,15 K = 0 °C)
<i>T_p</i>	Taupunkt in °C
<i>u</i>	Unsicherheit einer Messgröße
<i>U</i>	relative Feuchte in %
<i>V</i>	Volumen im m ³
v_d	Driftgeschwindigkeit in cm s ⁻¹
<i>z</i>	Ladung

Einheiten

a. i.	Willkürliche Intensität (<i>arbitrary intensity</i>)
$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	Quadratcentimeter pro Voltsekunde (Einheit von K und K_0)
eV	Elektronenvolt ($1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$)
°C	Grad Celsius
g	Gramm
hPa	Hektopascal
J	Joule ($1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$)
K	Kelvin
L	Liter
m	Meter
min	Minute
ms	Millisekunde
ppb _v	parts per billion ($1 \mu\text{L m}^{-3}$)
ppm _v	parts per million (1 mL m^{-3})
s	Sekunde
V	Volt (Einheit der elektrischen Spannung)

Zusammenfassung

Spuren leicht flüchtiger organischer Verbindungen mikrobiellen Ursprungs (MVOC) in der Luft von Innenräumen können das Vorhandensein von Schimmelpilzen indizieren. Die Anwendung der Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) zur Detektion von leicht flüchtigen schimmelpilzspezifischen Verbindungen ist wegen ihrer hohen Empfindlichkeit viel versprechend. Um dieses analytisch-chemische Verfahren für eine Innenraumdiagnostik zu nutzen, wurde ein mobil einsetzbares Gerät zur Vor-Ort-Detektion getestet.

Im ersten Teil der Arbeit wurden MVOC-Prüfgase im Labor generiert. Die Prüfgase wurden durch permeative Beimengungen in einen definierten Gasstrom hergestellt. Anhand dieser Prüfgase wurden die typischen IMS-Parameter, wie reduzierte Mobilität (K_0), relative Driftzeit (t_{rd}), Konzentrationsabhängigkeit der Signale und daraus resultierend die Nachweisgrenze des Ionenmobilitätsspektrometers ermittelt. Die bestimmten Nachweisgrenzen der 14 untersuchten MVOC liegen im Bereich zwischen 2 und 192 $\mu\text{g m}^{-3}$ (1 bis 51 ppb_v).

Im zweiten Teil wurden sieben oft im Innenraum nachgewiesene Schimmelpilzarten auf Nährmedien kultiviert und ihre produzierten MVOC detektiert. Dabei wurde festgestellt, dass Schimmelpilze art- und altersabhängige MVOC-Emissionen aufweisen. Eine statistische Auswertung und Bestätigung zeigte die Anwendung der Hauptkomponentenanalyse (PCA). Versuchsbegleitend erfolgte eine Identifizierung der MVOC durch gaschromatographische Analysen und bestätigte die IMS-Ergebnisse.

Beim Schimmelpilzwachstum einer Mischsporenkultur auf drei verschiedenen Baumaterialien wurden die produzierten MVOC detektiert. Die IMS-Spektren wurden chemometrisch durch eine PCA ausgewertet. Es können die Spektren von unbeimpften und mit Schimmelpilzkulturen beimpften Baumaterialien damit unterscheiden werden ohne die stoffliche Zusammensetzung der Emissionskammerluft zu kennen.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurde das IMS in 27 Feldversuchen eingesetzt, um MVOC und damit ein Schimmelpilzwachstum in Innenräumen zu detektieren. In 59 % der Fälle wurde eine positive Korrelation zwischen einem sichtbaren Schimmelpilzbefall und den mittels IMS detektierten MVOC ermittelt.

Abstract

Traces of microbial volatile organic compounds (MVOCs) can indicate the growth of moulds in the indoor air. The application of ion mobility spectrometry (IMS) is a very promising method for the detection of these MVOCs due to its high sensitivity. A mobile IMS device was tested to use this analytical-chemical method for in situ indoor air diagnostics.

The first part of this work describes the test gas generation of 14 MVOCs in the laboratory. The test gases were produced by preparation of permeation procedures. Due to the MVOCs test gases IMS parameters like reduced mobility (K_0), relative drift time (t_{rd}), the concentration dependency of MVOCs signals were determined and the limit of detection (LOD) was calculated. The LODs are in the range of 2 to 192 $\mu\text{g m}^{-3}$ (1 to 51 ppb_v).

In the second part of this manuscript seven different mould species were cultivated on nutrient media and their MVOCs emissions were explored. It was found out, that the MVOCs emissions of moulds have a dependency of species and of their cultivation time. These results are confirmed by principal component analysis (PCA). The identification of these MVOCs was performed by test-related GC-MS analysis and approved these results.

The MVOCs emissions were explored in the cultivation of mould mixtures on three different building materials. The IMS-results were interpreted chemometrically by PCA. It was possible to find different emission patterns of cultivated moulds on building materials without an identification of the MVOCs inside the emission chamber.

In 27 field trials of different indoor environments (rooms) the IMS was tested to detect MVOCs. In 59 % of the cases a positive correlation is determined between visible mould-infested rooms and the detected MVOCs by IMS.

1 Einleitung

Schimmelpilze können eine Gefährdung für Gebäude und den darin lebenden Menschen darstellen. Viele, vor allem organische Materialien wie Tapete, Gipskartonplatten, Holz, Spanplatten, Teppichböden und sogar Matratzen in Innenräumen können bei entsprechend hoher Oberflächenfeuchte von Schimmelpilzen besiedelt und zerstört werden.^[1] Die Stoffwechselprodukte können auf den Menschen toxisch wirken und Krankheiten hervorrufen, zum Beispiel Allergien, Atemwegsbeschwerden, toxische Wirkungen durch Mykotoxine und Infektionen.^[2] In den vergangenen Jahren wurden Innenräume aufgrund von Energieeinsparmaßnahmen immer mehr thermisch isoliert. Durch eine veränderte energetisch günstigere Bauweise in Neubauten und sanierten Altbauten werden beispielsweise Fenster und Außenwände immer besser abgedichtet. Dadurch verringert sich häufig der Luft- und Feuchteausaustausch und dies führt oft zu einem Schimmelpilzschaden.^[3-5]

Weiterhin kommt es oft in Folge der Anzeige eines Schimmelpilzbefalls in Innenräumen zu gerichtlichen Auseinandersetzungen zwischen Mieter und Vermieter bzw. Bauherr und Bauunternehmen. Als Beispiele hierfür sind drei Gerichtsurteile genannt. Die Aktenzeichen (Az.) wurden aus FRÖSSEL zitiert^[5]:

- Feuchte Wände und Schimmelpilze in der Wohnung geben den Mietern das Recht, die Miete um 20 % zu kürzen. *AG Köln 99, 222 C 371*
- Führen Mängel an der Feuchtigkeitsabdichtung in Eigentumswohnungen zu einem ungewöhnlich feuchten Raumklima, kann die Nutzung der Wohnung so stark eingeschränkt sein, dass der Wohnungskäufer den Kaufvertrag rückgängig machen kann. *OLG Frankfurt (Main) vom 24.06.1998; Az: 17 U 1/96*
- Der Mieter einer neu eingerichteten Wohnung hat Kenntnis von der Neubaufeuchtigkeit. Ihm ist Belüftung und Beheizung im erhöhten Umfang zuzumuten. *AG Steinfurt vom 09.05.1996; Az: 4 C 26/96*

In Bezug auf die Innenraumproblematik sind drei verschiedene Befallsarten zu unterscheiden. Beim **sichtbaren Befall** ist die gebildete Biomasse von Schimmelpilzen und zum Teil anderer Mikroorganismen (Bakterien) ohne weitere optische Hilfsmittel auf den betroffenen feuchten Oberflächen der Baumaterialien zu erkennen.^[5, 6]

In den letzten Jahren wurde diese Problematik oft in der Tagespresse diskutiert. In der Abbildung 1.1 sind zwei untersuchte Fälle sichtbaren Befalls dargestellt.



Abbildung 1.1: Zwei untersuchte Innenräume mit sichtbarem Schimmelpilzbefall und Schlagzeilen der Tagespresse.^[7-13]

Als zweite Möglichkeit tritt der Schimmelpilzbefall versteckt auf. Oft bilden die Schimmelpilzarten Kolonien hinter Wand- und Deckenverkleidungen, Schrankwänden, Putzschichten oder Fußbodenkonstruktionen. Dies erschwert oft den direkten Nachweis, denn erst nach Entfernung der entsprechenden Bauteile wird der **versteckte Befall** sichtbar.^[5, 6]

Die dritte Art der Befallseinstufung ist der mit bloßem Auge und ohne optische Hilfsmittel **nicht sichtbare Befall**. Hyphen und Mycel von Schimmelpilzen haben eine Größe von 1 bis 10 μm . Für das menschliche Auge wird dieser Befall erst nach ausreichend gebildeter Biomasse sichtbar. Ein direkter Nachweis ist auch hier sehr schwer möglich.^[5, 6]

Die Anzahl sichtbarer Schimmelpilzbelastungen in Innenräumen liegt mit ca. 10 bis 20 % in der Minderheit. Die Mehrheit bilden also versteckte bzw. nicht sichtbare Befälle von Schimmelpilzen oder anderen Mikroorganismen.^[5, 14]

Dies ist dadurch zu erklären, dass ein Luftaustausch hinter Wandverkleidungen oder Schrankwänden eingeschränkt und der a_w -Wert hinter diesen Stellen für ein Schimmelpilzwachstum höher ist. Frössel erwähnt, dass von verdeckten bzw. nicht sichtbaren Schimmelpilzen und anderen Mikroorganismen ein größeres Gefahrenpotenzial ausgeht als von einem sichtbaren Befall.^[5]

1.1 Biologie der Schimmelpilze

Pilze stellen mit rund 120000 verschiedenen Arten eine der größten Organismengruppen auf unserem Planeten Erde dar.^[15, 16] In der biologischen Taxonomie bilden Pilze das Reich Mycota. Aus erdgeschichtlichen Analysen geht hervor, dass Pilze seit ca. 400 Millionen Jahren auf der Erde existieren. In der Abteilung Ascomycota sind alle fadenförmig wachsenden Pilze als Pilzgeflechte zusammengefasst. In der Gesamtheit wird das Pilzgeflecht als Mycel bezeichnet. Die Vermehrung von Schimmelpilzen geschieht meist auf ungeschlechtlichem Weg durch Verbreitung von Sporen. Die Sporen befinden sich in den Sporenträgern, die aus dem Mycel herauswachsen. Aufgrund ihrer heterotrophen Lebensweise - Konsum kohlenstoffhaltiger Materie - haben Pilze einen erheblichen Einfluss auf den globalen Kohlenstoffkreislauf.^[2]

Es sind drei verschiedene Lebensweisen von Pilzen bekannt. Die symbiotische Lebensweise (Mykorrhiza) - spiegelt die lebensnotwendige Gemeinschaft von Pilzen und Pflanzen wider.^[17] Beispielsweise sind Mykorrhizapilze ein wesentlicher Bestandteil des tropischen Regenwaldes. Werden lebende Organismen - Pflanzen, Tiere, selbst Pilze - von Pilzen besiedelt, so wird diese Lebensweise als parasitisch eingestuft. Ein Paradebeispiel aus der parasitischen Lebensweise ist die Besiedlung von *Sepedonium* spp. auf Pilzen der Ordnung Boletales (Röhrlinge). Dabei besiedelt der Parasit einen Wirtspilz, ernährt sich von diesem und tötet den lebenden Wirt durch die Produktion biologisch aktiver Substanzen ab. Durch saprophytische Lebensweise ernähren sich Pilze bzw. Schimmelpilze durch Biodegradation „toter“ organischer Materie. So sind vor allem Schimmelpilze in der Lage, bei hohen a_w -Werten nahezu jede kohlenstoffhaltige Oberfläche zu besiedeln. In der Lebensmittelindustrie stellt eine ungewollte Schimmelpilzbesiedlung von Obst und Gemüse ein erhebliches Problem dar. Denn während des Schimmelpilzwachstums beispielsweise auf gelagerten Erdbeeren, können bestimmte toxische Metaboliten (Mykotoxine) gebildet werden. Mykotoxine, wie Aflatoxin und Ochratoxin, haben nachgewiesene negative, zum Teil auch akut toxische Wirkung. Da Schimmelpilzsporen ubiquitär sind, haben sich diese Lebewesen so entwickelt, dass sie jede ökologische Nische besiedeln können. Besonders relevant für ein optimales Wachstum sind erhöhte Gleichgewichtsfeuchten (a_w -Werte) größer als 65 % und das Nährstoffangebot.

Da Schimmelpilze eher im leicht sauren Milieu und bei Temperaturen zwischen 20 und 30 °C optimal wachsen, haben auch diese Parameter einen großen Einfluss auf einen möglichen Schimmelpilzbefall auf verschiedenen Materialien.

1.2 Metaboliten von Schimmelpilzen

Schimmelpilze setzen organische und zum Teil anorganische Verbindungen biochemisch um. Die so genannten Metaboliten werden an die Umgebung abgegeben. Die Aufnahme, den Transport und die enzymatische Umsetzung von Stoffen innerhalb eines Organismus wird unter dem Begriff Metabolismus (Stoffwechselkreislauf) zusammengefasst.

Es sind zwei verschiedene Typen von Stoffkreisläufen zu unterscheiden. Im primären Metabolismus werden lebensnotwendige Stoffe (Aminosäuren, Vitamine, Fette, Kohlenhydrate) in den Zellen verarbeitet. Zu Sekundärmetaboliten werden die Stoffe gezählt, die als niedermolekulare Stoffe auf Nebenwegen des primären Stoffwechsels von Pflanzen und Mikroorganismen gebildet werden. Für die Zelle selbst haben diese Stoffe keinen weiteren Nutzen. Jedoch fördern diese Stoffe die Verbreitung und das Wachstum der einzelnen Pilzart.

1.2.1 Definition und Wirkung von Mykotoxinen

Als Mykotoxine werden alle Metaboliten von Schimmelpilzen und Hefen bezeichnet, welche bereits in geringen Dosen toxisch auf den Menschen wirken. Die gebildeten Mykotoxine nutzt eine Pilzart sowohl zum Wachstum auf einer Oberfläche als auch zum Abtöten des Wirtes.^[2, 5]

Die schädigende Wirkung dieser Stoffe auf den Menschen nach inhalativer oder oraler Aufnahme wird als Mykotoxikose bezeichnet. Dadurch können Schädigungen an Leber, Niere, Lunge, Herz oder dem zentralen Nervensystem hervorgerufen werden.^[2, 4, 18]

Mykotoxine sind entweder Inhaltsstoffe der gebildeten Biomasse oder diese Stoffe werden in das vom Pilz besiedelte Material abgegeben. Als natürliches Vorkommen wurden diese Metaboliten in verschiedenen Futter- und Lebensmitteln nachgewiesen. Durch Wachstum auf verschiedenen Materialien konnte dort ebenfalls die Bildung von Mykotoxinen nach künstlicher Beimpfung nachgewiesen werden. Weitere Verbindungen aus den Zellwänden der Schimmelpilze, speziell β -1,3-Glucan, wurden ebenfalls toxische Wirkungen auf den Menschen, wie Reizung der Atemwege und Schleimhäute zugeschrieben.^[2, 4]

1.2.2 Leicht flüchtige Verbindungen mikrobiellen Ursprungs (MVOC)

Während des Stoffwechsels produzieren Schimmelpilze auch **leicht flüchtige organische Verbindungen mikrobiellen Ursprungs (MVOC)**. Ob eine Substanz eine leicht flüchtige Eigenschaft hat, ist durch zwei verschiedene Definitionen beschrieben. Gemäß § 2 Absatz 11 der 31. Bundesimmissionsschutzverordnung (BImSchV) ist eine Substanz mit einem Dampfdruck größer als 0,1 hPa bei 20 °C als leicht flüchtig einzustufen.^[19] Die WHO Weltgesundheitsorganisation definiert Substanzen mit einem Siedebereich zwischen 50 °C und 260 °C bei 1013 hPa als leicht flüchtig.^[20] MVOC werden über verschiedene Reaktionswege

durch Schimmelpilze gebildet und emittiert. Beispiele sind die Bildung von primären und sekundären Alkoholen, Ketonen und Sulfiden als Resultat aus der Spaltung von Fetten bzw. Fettsäuren.^[21, 22] Dabei entsteht auch Dimethyldisulfid als Reaktionsprodukt aus der Umsetzung von Methionin.^[23] Durch Spaltung von Aminosäuren auf stickstoffarmen Substraten werden Alkohole gebildet.^[21] Ein Schema zur Entstehung von MVOC zeigt Abbildung 1.2.

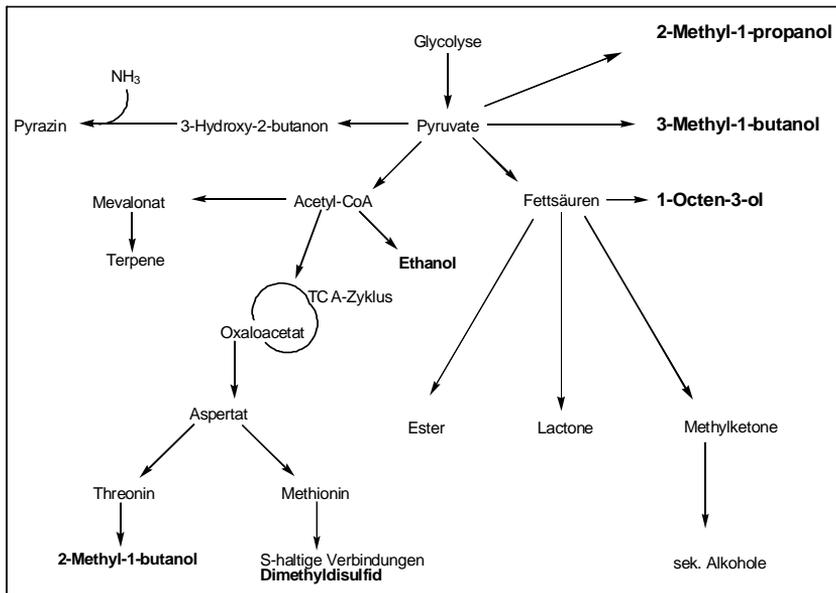


Abbildung 1.2: Schema der Biosynthese von MVOC nach BÖRJESSON. TCA-Zyklus = Zitronensäurezyklus, CoA - Coenzym A.^[21]

Die nach diesem Prinzip gebildeten MVOC sind unter Umgebungsbedingungen flüssig, aufgrund ihres hohen Dampfdruckes existiert ein hoher Anteil dieser Stoffe jedoch in der Gasphase. Der gasförmige Anteil emittiert von den Schimmelpilzen aus in die Innenraumluft. Daraus resultiert eine Durchmischung der Innenraumluft mit den gebildeten MVOC. Die emittierten Verbindungen haben einen charakteristischen Geruch, zum Beispiel pilzartig, muffig oder erdig.^[3]

1.3 Identifizierung von Schimmelpilzen - Stand der Technik

Die Lokalisierung und Identifizierung von Schimmelpilzen stellt in der Innenraum- und Bauwerksdiagnostik eine historische und aktuelle Problematik dar. Diese Problematik wurde bereits im 3. Buch Mose, Kapitel 14 beschrieben. „...³⁵so soll der kommen, des das Haus ist, es dem Priester ansagen und sprechen: Es sieht mich an, als sei ein Aussatzmal an meinem Hause. ³⁶Da soll der Priester heißen, dass sie das Haus ausräumen, ehe denn der Priester hineingeht, das Mal zu besehen, auf dass nicht unrein werde alles, was im Hause ist; darnach soll der Priester hineingehen, das Haus zu besehen. ³⁷Wenn er nun das Mal besieht und findet, daß an der Wand des Hauses grünliche oder rötliche Grüblein sind und ihr Ansehen tiefer denn sonst die Wand ist, ³⁸so soll er aus dem Hause zur Tür herausgehen und das Haus sieben Tage verschließen. ³⁹Und wenn er am siebenten Tage wiederkommt und sieht, daß das Mal weitergefressen hat an des Hauses Wand, ⁴⁰so soll er die Steine heißen ausbrechen, darin das Mal ist, und hinaus vor die Stadt an einen unreinen Ort werfen...“.^[24] Das im Bibeltext „Reinigung vom Aussatz an Häusern“^[24] beschriebene Mal ist höchstwahrscheinlich ein Schimmelpilzbefall.

Ein Zitat aus der gegenwärtigen Presse spiegelt die aktuelle Problematik zwischen Menschen und verdeckten Schimmelpilzbefällen in Innenräumen wider. „Und hinter den Dämmplatten nistet sich der Schimmelpilz ein“.^[25] Beide Quellen zeigen, dass diese Problematik nichts an Aktualität verloren hat.

Im Folgenden werden vier verschiedene Möglichkeiten zur Identifizierung eines Schimmelpilzbefalls genannt.

– **Optische Begutachtung besiedelter Oberflächen**

Erste Hinweise werden durch die optische Begutachtung besiedelter Oberflächen gewonnen. Aber anhand von Verfärbungen auf Baumaterialien ist kein eindeutiger Nachweis möglich. Meist werden solche Oberflächenproben unter einem Mikroskop begutachtet. Dazu muss das befallene Material aus dem Innenraum entfernt und anschließend im Labor begutachtet werden. Durch einen Vergleich mit mikrobiologischen Aufschlüsselungen können damit Pilzgattungen identifiziert werden (siehe nächste Aufzählung). Weitere besiedelte Oberflächen etwa hinter festen Einbauten sind ohne deren Beseitigung optisch nicht eindeutig feststellbar.^[5, 6]

– Biologische Untersuchungen

Traditionell wird sichtbarer Schimmelpilzbefall biologisch nach Kontaktprobenahme und Materialentnahme der besiedelten Materialien bzw. Oberflächen bestimmt. Weiterhin dient eine Partikel- oder Luftkeimmessung der Raumluft zur Zählung von koloniebildenden Einheiten pro Kubikmeter Raumluft (KBE m⁻³). Eine Risikoeinstufung erfolgt über die gefundenen Arten oder über die Anzahl der KBE m⁻³.^[26, 27] In Tabelle 1.1 sind Richtwerte zur Interpretation der in Innenraumluft vorkommenden Sporenmengen aufgelistet. Im Vergleich erreicht die Sporenmenge der Außenluft während der Sommermonate Spitzenwerte von bis zu 10⁴ KBE m⁻³. Im Durchschnitt liegt die Sporenkonzentration der Außenluft bei ca. 200 KBE m⁻³.^[26, 27]

Tabelle 1.1: Risikoeinschätzung der Innenraumluft anhand der KBE pro Kubikmeter Innenraumluft von Privathäusern.^[26, 27]

Risikoeinschätzung		KBE/m ³
sehr gering	<	50
niedrig	<	200
mittel	<	1 000
deutlich	<	10 000
sehr hoch	>	10 000

– Chemische Untersuchung der MVOC

Chemische Analysen leicht flüchtiger organischer Komponenten als Metaboliten von Schimmelpilzen erfolgen zurzeit durch verschiedene gaschromatografisch-massenspektrometrische (GC-MS) Methoden. Dabei werden zum einen MVOC auf Tenax® TA^[28] oder auf SPME-Fasern^[29] adsorbiert und nach Thermodesorption mittels GC-MS analysiert. Die Adsorption von MVOC auf Aktivkohle mit anschließender Lösemittel-extraktion und Detektion via GC-MS stellt ebenfalls eine Nachweismöglichkeit dar.^[31] Nachteilig für die genannten traditionellen Nachweise von Schimmelpilzen sind der hohe Zeitaufwand und die hohen Analysenkosten. Außerdem können Aussagen über einen Schimmelpilzbefall **nur im Labor** und **nicht vor Ort** getroffen werden.

– **Chemische Detektion der MVOC mittels Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)**

RUZSANYI et al. [30, 31] haben in Laborversuchen die prinzipielle Eignung der Ionenmobilitätsspektrometrie zur schnellen on-line Detektion von MVOC beschrieben, die von Schimmelpilzen auf Lebensmitteln (Brot) produziert werden. In diesen Beobachtungen wurden flüchtige Metaboliten eines Schimmelpilzbefalls in einer Emissionskammer als mikrobielle Zersetzungsprodukte detektiert. Durch diese Arbeiten wurde gezeigt, dass die Technik der Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) zur schnellen MVOC-Detektion viel versprechend eingesetzt werden kann.

1.4 Zielstellung

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Entwicklung und Bereitstellung eines Verfahrens zur schnellen Vor-Ort-Detektion von verdeckten Schimmelpilzen in Wohn- bzw. Innenräumen durch den Nachweis leicht flüchtiger Stoffwechselprodukte (MVOC) mit einem Ionenmobilitätsspektrometer. Die Beantwortung der folgenden Fragen, werden im Punkt 3 diskutiert.

1. Welche MVOC (Hauptindikatoren) sind für die Kalibrierung des IMS zu wählen, die in ausreichender Konzentration und als Metaboliten von Schimmelpilzen auftreten können?
2. Gibt es MVOC-Gemische, die spezifisch für verschiedene Schimmelpilzarten sind?
3. Lassen sich charakteristische MVOC hinsichtlich der Schimmelpilzarten ableiten?
4. Kann das IMS-Spektrums eines Gemisches von MVOC aus den Einzelspektren seiner Komponenten erklärt werden?
5. Welche Störkomponenten existieren und wie beeinflussen sie den Nachweis von MVOC (Robustheit des Verfahrens, Querempfindlichkeiten, Matrixeffekte durch andere leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe)?
6. Wie müssen Prüfgase hergestellt werden, um einen sicheren Nachweis von MVOC zu ermöglichen?
7. Kann eine chemometrische Verfahrensweise gefunden werden, die Spektren zu interpretieren (Anwendung multivariater/chemometrischer Methoden)?
8. Ist die Kombination mit Sensoren zur Bestimmung der Umgebungsfeuchte und weiteren Parametern sinnvoll?

2 Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)

Die Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) ist eine analytisch-chemische Methode, mit der eine Detektion gasförmiger organischer Verbindungen im Spurenbereich ($\mu\text{g m}^{-3}$) möglich ist.^[32-34]

Dieser Methode liegen Zeitmessungen gasförmiger Ionen in einem homogenen elektrischen Feld bei Atmosphärendruck zu Grunde. Die Mobilität von Ionen in elektrischen Feldern wird seit über 100 Jahren erforscht.^[35, 36] In der instrumentellen Analytik wird die IMS seit 1970 benutzt, damals noch unter der Bezeichnung Plasmachromatografie.^[37, 38] In den letzten Jahren etablierte sich die Methode zur Anwendung auf die Kampfstoff-, Sprengstoff- und Drogendetektion.^[34, 39, 40] Deren Hauptanwender sind dabei Armee, Polizei, Flughafenpersonal und Feuerwehr. Für den Nachweis von leicht flüchtigen organischen Verbindungen wird die IMS-Technik auch^[31, 41-43] in der Internationalen Raumstation (ISS)^[44], in der Prozesskontrolle^[45, 46] und in der Umweltinspektion - auch von Innenräumen - zur Luftgütekontrolle eingesetzt. Mit der Entwicklung einer Methode zum Aufspüren von Lungenerkrankungen, wird ein weiteres modernes Anwendungsgebiet der IMS beschrieben.^[47] Mittels IMS wurden bereits MVOC auf verdorbenen bzw. verschimmelten Lebensmitteln nachgewiesen.^[30, 31] Eine weiteres Anwendungsgebiet der IMS in Kombination mit der Multigassensor-Technik (Elektronische Nase) stellt die Qualitätsprüfung von Gewürzmischungen und deren Verfälschungen dar.^[48]

2.1 Grundlagen

In der Ionenmobilitätsspektrometrie werden gasförmige Analytmoleküle bei Atmosphärendruck ionisiert und in einem elektrischen Feld getrennt. Dies kann für zwei verschiedene Bestimmungsarten genutzt werden:

- Mobilitätsmessungen (reduzierte Mobilität K_0 bzw. relative Driftzeit t_d) - Ziel ist die Identifizierung von Substanzen
- Konzentrationsabhängigkeiten der Signalintensitäten - Ziel ist die Quantifizierung der jeweiligen Substanz bzw. die Ermittlung der Nachweisgrenzen

2.1.1 Ionenerzeugung

In der IMS werden verschiedene Ionisierungsquellen eingesetzt. Es werden Anwendungen mit radioaktiven Quellen (β -Strahler, z. B. Tritium - ^3H , ^{63}Ni , ^{243}Am)^[33, 39, 49], UV-Strahlung^[41], Laseranregung, Feld-Ionisation und Coronaentladung beschrieben.^[33, 39, 41, 49-51] In dieser Arbeit wird ein Gerät mit einer radioaktiven Tritiumquelle als Strahlenquelle benutzt (Aufbau siehe Punkt 2.2). Die Herstellung von Tritium erfolgt durch Neutronenbestrahlung (n) von Lithium (siehe Gleichung 2-1).



Tritium ist ein neutronenreiches Wasserstoffisotop und es tritt ein β -Zerfall von maximal 17,9 keV auf.^[49, 51] Tritium wandelt sich in ein Neutron, ein Proton, ein Elektron und ein Antineutrino um. Die Halbwertszeit beträgt 12,3 Jahre.^[51, 52] Das Elektron und das Antineutrino verlassen den Produktkern. Die Massenzahl des Kerns bleibt nach der Reaktion konstant und die Kernladungszahl wird um 1 erhöht, wie Reaktionsgleichung (2-2) zeigt.



In der Ionenmobilitätsspektrometrie wechselwirkt die β -Strahlung z. B. des Tritiums mit gasförmigen Luftmolekülen und es werden zwei Arten von Reaktant-Ionen (positive und negative) gebildet.

Zunächst wird die Bildung positiver Reaktant-Ionen beschrieben. Das entstandene Elektron kollidiert mit einem Stickstoffatom der Luft, welches dadurch ionisiert wird - Gleichung (2-3). Es entsteht ein Stickstoff-Ion, ein primäres und ein sekundäres Elektron. Das primäre Elektron, das bei jeder weiteren Kollision an Energie verliert, ionisiert weitere Stickstoffmoleküle der Luft, bis dessen Energie unter dem Ionisierungspotenzial von Luft liegt.



Das N_2^+ -Ion kollidiert mit weiteren Stickstoffmolekülen und reagiert letztlich mit Wasser in einer Reaktionskaskade zu den Reaktant-Ionen - $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, Gleichungen (2-4 bis 2-8).^[53, 54]



Die Reaktionen - Gleichung (2-7) und (2-8) - sind reversibel, wobei dessen Reaktionskonstante von der Konzentration des gasförmigen Wassers abhängt. In reiner Luft dominieren die hydrierten Protonen des Typs $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. Der Index n und damit das Masse zu Ladungsverhältnis (m/z) der Reaktant-Ionen hängt von der Temperatur und der Feuchte des Driftgases im IMS ab. Ionencluster mit $n = 3..5$ bilden sich bei niedrigen Temperaturen (20 bis 60 °C). Bei höheren Temperaturen wird eine Verringerung des Index n in den Reaktionen - Gleichung (2-7) und (2-8) - beobachtet. Obwohl Reaktant-Ionen im Gleichgewicht mit verschiedenen Indizes n vorliegen, erzeugen sie nur ein einzelnes Signal (Peak) im Spektrum. Dieses spiegelt die Zusammenballung multipler Ionen als Reaktant-Ionencluster als einzel-

nes Gesamtsignal im Spektrum wieder.^[39, 55, 56] Das Signal der positiven Reaktant-Ionen wird mit RIP^+ abgekürzt.

Des Weiteren werden Ionen des Typs $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$ und $\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_n$ beobachtet, wenn die ionisierte Luft eine Spurenfuchte von wenigen ppm_V enthält.^[56] Die Bildung dieser Ionen ist jedoch kein Bestandteil der oben genannten Reaktionskaskade. Diese werden durch Verunreinigungen in Spuren in der Ionisationszone gebildet und erscheinen ebenfalls im Spektrum.

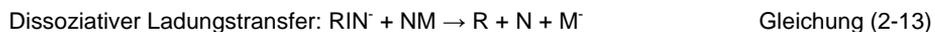
Zeitgleich entstehen in der Reaktionszone neben positiven Reaktant-Ionen bei Atmosphärendruck durch Elektronenanlagerung an vorhandenen Sauerstoff negativ geladene Reaktant-Ionen. Die negativen Reaktant-Ionen - kurz RIN^- - entstehen durch folgende Reaktionen:



In der Reaktionszone des IMS reagieren die vorhandenen Reaktant-Ionen durch Kollisionen mit neutralen Analytmolekülen und bilden Produkt-Ionen. Die Art der Produkt-Ionen sowie die Wahrscheinlichkeit ihrer Bildung hängt von den von physikalisch-chemischen Eigenschaften - zum Beispiel Dipolmomente, Polarisierbarkeit, Protonen- oder Elektronenaffinitäten - der Probenmoleküle ab.

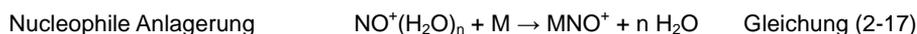
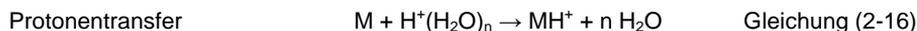
2.1.2 Bildung negativer Produkt-Ionen

Durch Ionen-Molekül-Reaktionen zwischen Analytmolekülen mit hoher Elektronenaffinität und negativen Reaktant-Ionen ($(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}_2^-$) werden negative Produkt-Ionen erzeugt. Mögliche Reaktionen sind durch die Gleichungen (2-12) bis (2-14) angegeben.^[39] In den beschriebenen Reaktionstypen bedeuten R^- - negative Reaktant-Ionen, M, MN und MH die Analytmoleküle.



2.1.3 Bildung positiver Produkt-Ionen

Aus Untersuchungen der chemischen Ionisation bei Atmosphärendruck mittels Massenspektrometrie (APCI-MS) wurden unter anderem folgenden Ionen-Molekül-Reaktionstypen nachgewiesen. In der Beschreibung der Reaktionen sind die Analytmoleküle mit M bezeichnet. Über vier verschiedene Mechanismen werden die so genannten positiven Produkt-Ionen gebildet. Die zwei folgenden Reaktionen stellen die wichtigsten zur Bildung der Produkt-Ionen dar (Gleichung 2-16 und 2-17).^[57-59]



Der Protonentransfer ist die häufigste Ionen-Molekül-Reaktion in der IMS. Der positive Reaktant-Ionencluster überträgt dessen positive Ladung (Proton) auf das Probenmolekül M unter der Bedingung, dass dessen Protonenaffinität größer ist als die der Reaktant-Ionen. Die Protonenaffinität (*PA*) bezeichnet die Reaktionswärme (Enthalpie) von Gasphasenreaktionen zwischen Protonen H^+ und Molekülen M oder Atomen bei konstantem Druck. Beispielhaft ist die Reaktion des allgemeinen Typs durch Gleichung (2-16) erklärt. Das Vorzeichen der *PA* ist im Allgemeinen positiv. Für Wasser beträgt die Protonenaffinität $691,0 \text{ kJ mol}^{-1}$.^[60-62]

Mit steigenden Konzentrationen von Probenmolekülen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass durch Reaktion von Probenmolekülen mit vorhandenen Produkt-Ionen (Monomer-Ionen) protonengebundene Dimer-Ionen gemäß Gleichung (2-18) entstehen.



Verschiedene IMS/MS Untersuchungen haben gezeigt, dass neben den Protonentransferreaktionen auch Clusterbildungen durch Reaktion mit weiteren Driftgasmolekülen möglich sind. Es ist bekannt, dass die ablaufenden Ionen-Molekül-Reaktionen stark von der Konzentration der Analytmoleküle, dem Atmosphärendruck, der Temperatur und dem Wassergehalt des Driftgases abhängig sind.^[39, 63, 64]

2.1.4 Mobilität von Ionen

Die Reaktant-Ionencluster sind ein Zusammenschluss von Reaktant-Ionen mit unterschiedlicher Anzahl von Wassermolekülen (Index n). Die Größe der Reaktant-Ionen hängt vom Feuchtegehalt und der Temperatur des Driftgases ab. Die Reaktant-Ionen befinden sich in der Ionisationszone des IMS im chemischen Gleichgewicht. Entsprechend der Polarität des elektrischen Feldes in der Driftzelle werden Mobilitäten positiver oder negativer Reaktant-Ionen sowie Produkt-Ionen bestimmt.

Die direkte Proportionalität zwischen der Driftgeschwindigkeit $v_{d,i}$ in cm s^{-1} der gasförmigen Ionen und dem elektrischen Feld wird durch die Mobilitätskonstante K in $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-2}$ beschrieben. Die Driftbewegung für diese Ionenschwärme in einem homogenen elektrischen Feld besteht aus zwei Richtungen. Die langsame gleichförmige Drift entlang der Feldlinien wird durch eine schnelle, zufällige Bewegung der Ionen überlagert. Unter diesen Bedingungen ist die durchschnittliche Energie, die die Ionen vom elektrischen Feld E in V cm^{-1} erhalten, proportional zur mittleren Driftgeschwindigkeit. Die Ionen bewegen sich mit einer durchschnittlichen Driftgeschwindigkeit in einem elektrischen Feld zu einem Detektor und erzeugen dort durch Ladungsübertragung ein Stromsignal. Die Driftgeschwindigkeit einer Ionenart ist proportional zur elektrischen Feldstärke. Die Driftgeschwindigkeit der Ionenschwärme wird berechnet als Quotient aus der Länge l der Driftzone und der Driftzeit der Ionen in der Driftzone (Gleichung 2-19).

$$v_{d,i} = \frac{l}{t_{d,i}} = K \cdot E \quad \text{Gleichung (2-19)}$$

Laut Theorie ist die Gültigkeit dieser Gleichung in einem Bereich nach Betrachtung des Verhältnisses der elektrischen Feldstärke und des Atmosphärendruckes - $E/p < 10 \text{ V cm}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ gegeben. Die Mobilität von Ionen in Gasen zu beschreiben ist aus mehreren Gründen wichtig. Die numerischen Mobilitätswerte und deren bedingte Temperaturabhängigkeit lassen auf Ionen-Molekül-Wechselwirkungen zwischen Analyt- und Reaktant-Ionen schließen.^[63] Die Diffusionskoeffizienten zur Bestimmung der Ionen-Energien lassen sich aus den Messungen der Mobilitäten mit der EINSTEIN-Gleichung ermitteln.

Der Diffusionskoeffizient D einer bestimmten Ionen-Art in einem Gas korreliert mit der Mobilität K . Beide Parameter werden aus der Bewegung der Ladung z bestimmt. Sind die geladenen Teilchen in einem thermischen Gleichgewicht mit den Gasmolekülen so gilt die EINSTEIN-Gleichung bei der D mit K direkt korreliert (Gleichung 2-20).

$$K = \frac{zD}{kT} \quad \text{Gleichung (2-20)}$$

Die verwendeten Variablen sind die Temperatur T des Gases in der Driftzelle, der Diffusionskoeffizient D in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, die BOLTZMANN-Konstante k ($1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) und die Ladung für ein einfach geladenes Ion e ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 1 \text{ eV}$). Diese Gleichung gilt nur, wenn das elektrische Feld die Ionen nicht durch Wärme beeinflusst und deren Bewegungsenergie nur vom Feld stammt. Diese Beziehung wird gewöhnlich nur für IMS Driftrohren genutzt, in welchen wenige Wechselwirkungen mit neutralen Molekülen für ein thermisches Gleichgewicht sorgen. Bei hohen elektrischen Feldstärken ist die Beschreibung der Mobilität K nicht mehr gültig. Die Mobilitätskonstante ist dann vom Verhältnis E/N (N - Dichte der neutralen Moleküle in Teilchen pro Volumeneinheit) abhängig. Die Diffusionskräfte sind nicht mehr kugelsymmetrisch und die Einsteinbeziehung kann nicht verwendet werden.^[39, 63]

Effekte der Gasdichte und des elektrischen Feldes auf die Mobilität der Ionen

Bislang wurde die Dichte (N) der driftenden Ionen auf die Beweglichkeit nicht berücksichtigt. Bei Atmosphärendruck ablaufenden Mobilitätsmessungen wird die freie Bewegung der Ionen behindert, indem sie durch das elektrische Feld beschleunigt und durch Stöße mit neutralen Gasmolekülen abgebremst werden. Dieser Prozess endet in einem Gleichgewichtszustand zwischen Beschleunigung und Abbremsung durch Zusammenstöße. Ein Erhöhen der elektrischen Feldstärke bewirkt eine Erhöhung der Driftgeschwindigkeit (Gleichung 2-19). Ein Anstieg der neutralen Gasdichte bewirkt einen proportionalen Anstieg von Stößen und Energieverlusten. Deshalb ist die Mobilität durch das Verhältnis E/N beschränkt. Die Mobilitätskonstante wird nur dann unabhängig von E/N , wenn die Energie - welche die Ionen vom elektrischen Feld erhalten - sich wenig von der thermischen Energie unterscheidet. Es gilt Gleichung (2-21):

$$\left(\frac{m}{M} + \frac{M}{m}\right)eE\lambda \ll kT \tag{Gleichung (2-21)}$$

Dabei ist m die Masse des Ions, M die Masse der neutralen Gasmoleküle und λ ist die mittlere freie Wegbahn zwischen zwei Kollisionen. $eE\lambda$ ist die stoßfreie Energie, die ein Ion mit der Ladung e in einem Feld E über die Strecke λ erhält. Der Term $(m/M + M/m)$ beschreibt den elastischen Energietransfer der Ionen hin zu den neutralen Gasmolekülen. Unter der Berücksichtigung, dass das Gas ein „ideales Gas“ ist, ist der mittlere stoßfreie Weg das inverse Produkt aus Gasdichte und Stoßquerschnitt Ω . Aus Gleichung (2-21) folgt:

$$\left(\frac{m}{M} + \frac{M}{m}\right)eE\lambda \ll kTN\Omega \tag{Gleichung (2-22)}$$

Umgestellt nach E/N folgt:

$$\frac{E}{N} \ll \left[e \left(\frac{m}{M} + \frac{M}{m} \right) \right] \quad \text{Gleichung (2-23)}$$

Die Maßeinheit von E/N wird in der Einheit Townsend (Td), definiert als $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V cm}^2$, angegeben. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Niedrig-Feldenergie-IMS mit $E/N < 2 \text{ Td}$ verwendet. Wenn E/N kleiner als 2 Td ist, dann ist der Einfluss des elektrischen Feldes unwesentlich.^[39] Das bedeutet, die Mobilität K wird durch das elektrische Feld nicht beeinflusst. Erst bei höherem E/N ist die Mobilität K vom elektrischen Feld E abhängig. Unter den Normbedingungen von Temperatur und Druck (273 K und 1013 hPa)^[65] beträgt die Moleküldichte eines Gases $2,69 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. In dieser Arbeit wurde ein Ionenmobilitätsspektrometer mit einer Feldstärke von 400 V cm^{-1} bzw. $E/N = 1,48 \text{ Td}$ verwendet (siehe Punkt 2.2).

Die Berechnung der Ionenmobilität K aus intermolekularen Stoßprozessen in einem Niedrig-Feldenergie-IMS kann durch die REVERCOMB-MASON Gleichung berechnet werden.^[39, 66]

$$K = \left(\frac{3e}{16N} \right) \left(\frac{2\pi}{\mu kT} \right)^{0,5} \left(\frac{1+\alpha}{\Omega_D T} \right) \quad \text{Gleichung (2-24)}$$

Die reduzierte Masse μ ist definiert nach $\mu = mM/(m + M)$. Für $m > M$ ist der Korrekturfaktor α kleiner als 0,02. Die Temperatur T des Driftgases wird in Kelvin angegeben. Der Wirkungsquerschnitt Ω_D stellt die Wahrscheinlichkeit dar, dass ein einfallendes Ion mit einem anderen Ion eine bestimmte Wechselwirkung (Reaktion oder Streuung) eintritt.

Einfluss der Zustandsgrößen Druck und Temperatur

Die Zustandsgrößen Temperatur T und Druck p beeinflussen ebenfalls die Driftzeiten der Ionen ($t_{d,i}$) aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Ionen und neutralen Molekülen. Dieser Einfluss lässt sich durch Umstellung der universellen Gasgleichung (2-25) nach der Teilchendichte N erklären - N_A ist die AVOGADRO-Zahl $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

$$N = \frac{pV N_A}{RT} \quad \text{Gleichung (2-25)}$$

Eine höhere Temperatur führt zu einer Verringerung der Teilchendichte und die Anzahl der Wechselwirkungen (Kollisionen) nimmt ab. Bei einer Erhöhung des Atmosphärendruckes steigt die Teilchendichte und die Anzahl der Wechselwirkungen mit Ionen und neutralen Teilchen nimmt zu. Das bedeutet dass, bei ansteigenden Temperaturen höhere sowie bei größeren Drücken kleinere Mobilitäten ermittelt werden.

Das verwendete Ionenmobilitätsspektrometer arbeitet bei Atmosphärendruck, deshalb werden die ermittelten Mobilitätsparameter der zu bestimmenden Ionen auf Standardbedingungen für Gase (273,15 K und 1013,25 hPa) reduziert. Dazu wurden die folgenden zwei beschriebenen Gleichungen verwendet.

Die Driftzeit des Signals der Reaktant-Ionen (RIP⁺) wird für die Driftzeiten der Produkt-Ionen (Analyt-Ionen) als relative Bezugsgröße verwendet. Die relative Driftzeit (t_{rd}) stellt eine charakteristische unabhängige Messgröße von IMS Untersuchungen dar, da hier die spezifischen Driftzeiten ($t_{d,i}$) auf die des RIP⁺-Signals ($t_{d,RIP}$) normiert sind. Dieser Parameter wird nach (2-26) berechnet und ist dimensionslos.

$$t_{rd} = \frac{t_{d,i}}{t_{d,RIP}} \quad \text{Gleichung (2-26)}$$

Durch Bestimmung der Mobilitätsparameter lassen sich spezifische Analyt-Ionen charakterisieren.^[39, 63] Die Mobilität der einzelnen Ionen-Arten ist abhängig von Temperatur und Druck. Für eine weitere Normierung werden die gemessenen Mobilitätsdaten auf Normalbedingungen reduziert. Die Mobilitätskonstante wird nach dieser mathematischen Modifizierung als reduzierte Mobilität (K_0) bezeichnet und nach Gleichung (2-27) definiert:

$$K_0 = K \cdot \left(\frac{p}{1013 \text{ hPa}} \right) \cdot \left(\frac{273,15 \text{ K}}{T} \right) \quad \text{Gleichung (2-27)}$$

Weitere Parameter der Gleichung (2-27) sind der Luftdruck p in hPa und die Temperatur T in K der IMS-Driftzelle.

Für eine bessere Vergleichbarkeit der Ionenmobilitäten werden sowohl relative Driftzeiten als auch reduzierte Mobilitäten angegeben.

2.1.5 Konzentrationsabhängigkeit der IMS-Signale

Eine weitere Möglichkeit Ionen-Molekül-Reaktionen zu beschreiben, erfolgt durch die Korrelation zwischen Gaskonzentration und ermittelter Signalintensität. Dabei müssen unter anderem diese Parameter betrachtet werden^[34, 39, 56]:

- Primäre Ionisation, z. B. Bildung von Reaktant-Ionen
- Bildung von Produkt-Ionen durch Ionen-Molekül-Reaktionen
- Rekombinationsreaktionen zwischen positiven und negativen Ionen
- Diffusion der Ionen zu den Wänden der Driftzone
- Transport der Ionen aus der Reaktionszone durch das Driftgas und das elektrische Feld

Durch die energiereiche β -Strahlung von Tritium werden in der primären Ionisation Reaktant-Ionen aus dem verwendeten Driftgas gebildet. Die Bildung der Reaktant-Ionen hängt von der Aktivität des β -Strahlers und dessen Strahlungsenergie ab. Das Ionisierungspotenzial von Luft beträgt ~ 35 eV. Bei Flussraten von 18 bis 1800 mL min^{-1} und β -Aktivitäten von 10 mCi ($1 \text{ mCi} = 3,7 \cdot 10^7$ Zerfälle pro s) werden je Sekunde ca. 10^9 Ionen pro cm^3 generiert.^[39] Bei Einleiten von Analytmolekülen finden Ladungsübertragungsreaktionen statt und dadurch wird die Anzahl der Reaktant-Ionen reduziert. Unter der Annahme, dass die Gesamtanzahl der geladenen Teilchen konstant bleibt, kann die Bildung von Produkt-Ionen durch Reaktionsgesetze erster Ordnung beschrieben werden. Eine qualitative Konzentrationsabhängigkeit der Signale ist in Abbildung 2.1 gezeigt.

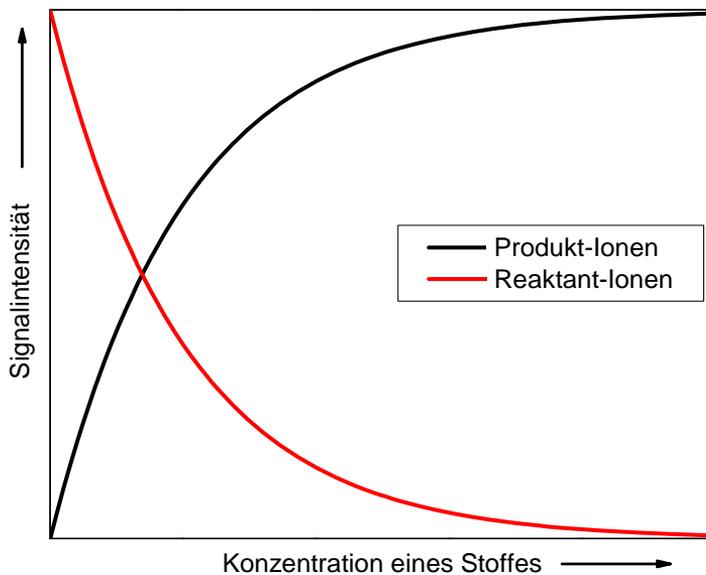


Abbildung 2.1: Signalintensitäten von Produkt- und Reaktant-Ionen in Abhängigkeit der Probenkonzentration für Ladungsübertragungsreaktionen nach STACH und BAUMBACH.^[34]

2.2 Ionenmobilitätsspektrometer (IMS-MINI)

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurde ein mobiles Ionenmobilitätsspektrometer - IMS-MINI - der IUT Institut für Umwelttechnologien GmbH, Berlin eingesetzt (Abbildung 2.2). Dieses Gerät ist sowohl stationär als auch mobil für *Vor-Ort-Messungen* einsetzbar. Das IMS-MINI hat eine Größe von 27 x 14 x 22 cm und ein Gewicht von 4,2 kg. Der mobile stromnetzunabhängige Einsatz bis zu ca. 8 Stunden wird durch einen leistungsfähigen Akku ermöglicht.



Abbildung 2.2: Verwendetes Ionenmobilitätsspektrometer - IMS-MINI.^[67]

2.2.1 Aufbau des IMS-MINI

Abbildung 2.3 zeigt den schematischen Aufbau eines Ionenmobilitätsspektrometers. Das Gerät besteht aus einem gastechnischen Teil - Einlasssystem, interner Gaskreislauf, Filter und Driftzelle. Der elektronische Teil besteht aus der Driftzelle, der Hochspannungsversorgung, Signalverstärker, elektrischem Pulser, analog/digital-Wandler und einem internen Rechner.

Umgebungsluft gelangt mit einem Fluss von 200 mL min^{-1} durch einen Partikelfilter in das Gaseinlasssystem. Das Einlasssystem ist auf 80 °C temperiert. Die Umgebungsluft strömt dabei durch eine $0,5 \text{ mL}$ große Probenschleife und gelangt durch systemgesteuertes Umschalten der Magnetventile (Injektion des Probenschleifeninhaltes in die Ionisationszone) in die Driftzelle.

Mittels interner Gaskreislaufpumpe wird Luft als Messgas mit einem Durchfluss von 500 mL min^{-1} durch ein Molekularsieb (Trockenfilter) gezogen und so auf einen Restwassergehalt

von 10 ppm_v bzw. 7,5 mg m⁻³ (für 20 °C und 1013 hPa) getrocknet. Der Filter kann Wasser bis zu 10 % der eigenen Trockenmasse aufnehmen. Bei einem Filterdurchbruch ist eine enorme Verschlechterung der Funktionsweise des IMS zu beobachten. Daher ist es notwendig diesen Filter alle sechs Monate auszuwechseln.

Die getrocknete Luft wird anschließend auf zwei Gasströme geteilt. Das Driftgas strömt in der Driftzelle den Ionen entgegen. Das Analysengas transportiert die Probenmoleküle vom Einlasssystem in die Driftzelle.

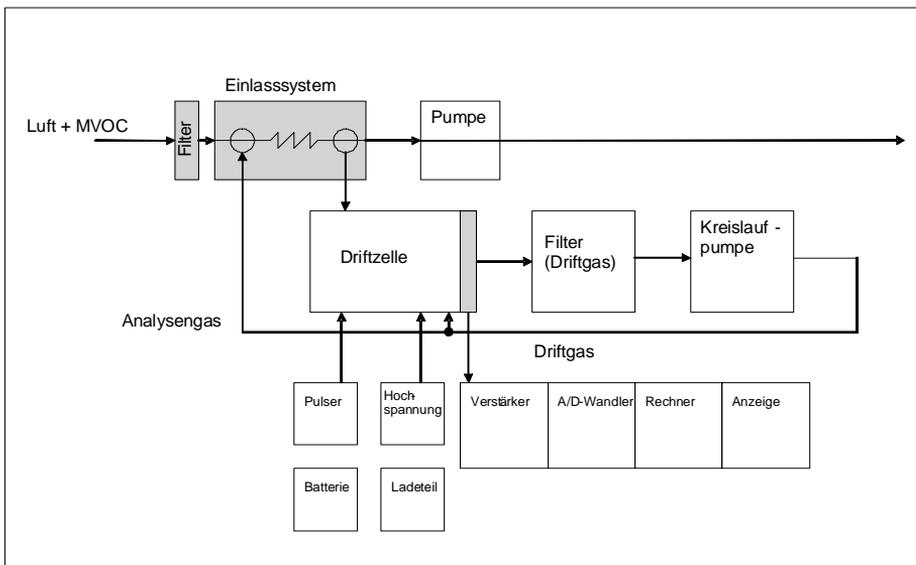


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau des IMS-MINI.

Die Driftzelle bildet das Kernstück des IMS-MINI (Abbildung 2.4). Die zu detektierenden Analytmoleküle M gelangen vom Einlasssystem als Analysengas in die Driftzelle. Die Driftzelle ist in zwei Zonen aufgeteilt. Die erste ist die Ionisationszone, welche die Strahlenquelle der Driftzelle enthält, die gleichzeitig als Kathode fungiert. Sie ist wie folgt aufgebaut. Auf einem Edelstahlsubstrat ist eine dünne Titanschicht aufgedampft. Darin ist Tritium absorbiert. Zur Abriebsvermeidung ist eine Siliziumdioxidschicht darauf aufgedampft und auf diese eine leitfähige Aluminiumschicht.

Die Ionisationszone wird von der zweiten Zone - Driftzone - durch ein Pulsgitter getrennt. Durch einen elektrischen Impuls mit der Breite von 100 µs, werden die erzeugten Ionen hin zur Driftzone gedrückt.

In der Driftzone bauen Potentialringe ein homogenes elektrisches Feld mit einer Feldstärke von 400 V cm^{-1} auf. Am Ende der Driftzone befindet sich der Detektor, der durch eine Gitterblende gegen Verschiebeströme geschützt ist. Der Nachweis von Produkt-Ionen und damit den Analytmolekülen am Detektor erfolgt durch Ladungsübertragung bzw. einen dadurch erzeugten elektrischen Strom. Das elektrische Feld der Driftzelle ist umkehrbar. Je nach Eigenschaft der Analytmoleküle können zwei Messmodi für den Nachweis positiver bzw. negativer Ionen eingestellt werden. Durch integrierte Sensoren werden die Temperatur der Driftzelle und der Atmosphärendruck ermittelt.

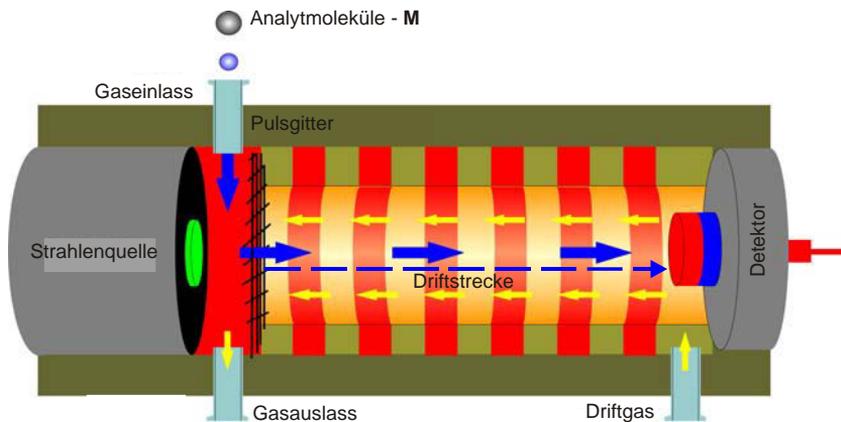


Abbildung 2.4: Aufbau der Driftzelle des IMS-MINI.^[68]

Die gemessenen analogen Ionenströme werden durch einen Impedanzwandler verstärkt. Das Signal wird für die weitere Datenverarbeitung digitalisiert. In einem Spektrum wird die Driftzeit (in ms) auf der Abszisse und die Signalintensität (in einer willkürlichen Einheit, a. i.) auf der Ordinate angegeben. Pro Spektrum registriert die Software 2048 einzelne Datenpunkte. Aufgrund des periodischen Öffnens des Aperturgitters (Blende) in einer Frequenz von $100 \mu\text{s}$ und der Datenübertragung wird etwa alle Sekunde ein Spektrum erfasst. Die generierten Spektren werden über eine RS232-Schnittstelle zum PC übertragen, durch die IMS Steuersoftware GSMControl (Version 2.209, I. U. T. GmbH) an einem PC visualisiert und im ASCII-Format abgespeichert. Mit der IMS-Analysensoftware IMS_1 (Version 1.10, Fa. Dräger Safety AG, Lübeck) werden die Spektren ausgewertet. Zur Spektrenvisualisierung wurde die Software Origin (Version 8, Fa. OriginLab Corporation, USA) verwendet.

2.2.2 Spektrenauswahl

Abbildung 2.5 zeigt eine dreidimensionale Spektrenvisualisierung einer Dreifachbestimmung von 2-Heptanon **13** als positive Produkt-Ionen der Software IMS_1. Auf der Abszisse ist die Driftzeit abgebildet. Die Ordinate stellt die Signalintensität dar und die z-Achse die zeitliche Spektrenentwicklung. In dieser Abbildung wird die zeitliche Entwicklung der einzelnen spezifischen Signale deutlich. Anhand dieser Abbildung wird gezeigt, dass die Intensität der Reaktant-Ionen (RIP⁺) bei einer hohen Produkt-Ionenintensität am niedrigsten ist.

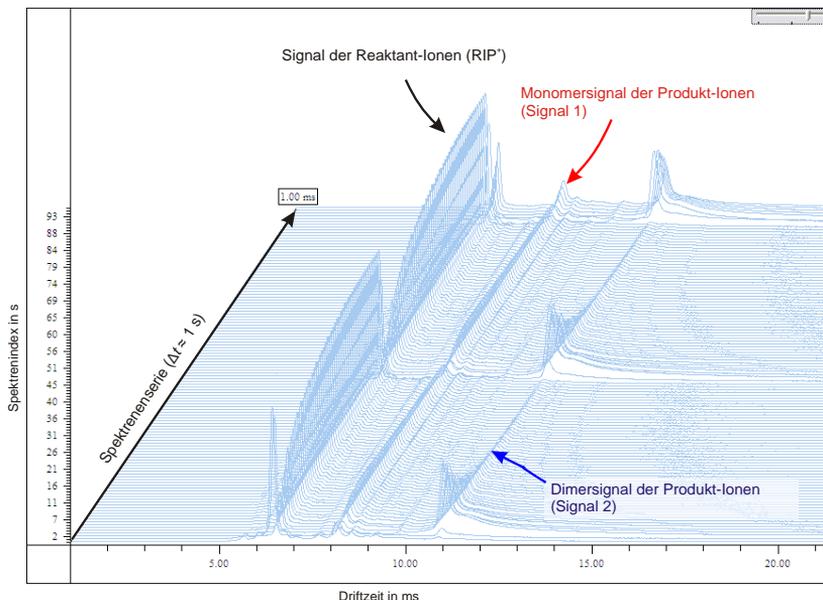


Abbildung 2.5: Darstellung von 120 Spektren als Spektrenserie einer Dreifachbestimmung für 2-Heptanon **13** mit der Software IMS_1.

Die zeitliche Entwicklung der Signalintensitäten der Reaktant-Ionen bei $t_d = 6,43$ ms kann zweidimensional dargestellt werden. Die x-Achse entspricht hierbei dem Spektrenindex und die y-Achse der Signalintensität. Abbildung 2.6 zeigt einen Ausschnitt der Spektrenindizes zwischen 40 und 62. Das RIP⁺-Signal wird durch Quadrate angezeigt. Die Kreise und die Dreiecke stellen den Signalverlauf der Monomer- bzw. Dimer-Ionen dar. Für eine Spektrenauswertung wird das Spektrum verwendet, bei dem das Signal der Reaktant-Ionen am niedrigsten ist. Für den hier gezeigten Fall, ist es das Spektrum mit dem Index 48. Dieses Spektrum - Darstellung der Driftzeit auf der x-Achse und die Signalintensität auf der Ordinate - zeigt Abbildung 2.7. In dieser Arbeit werden die Spektren immer durch eine solche Betrachtung beschrieben.

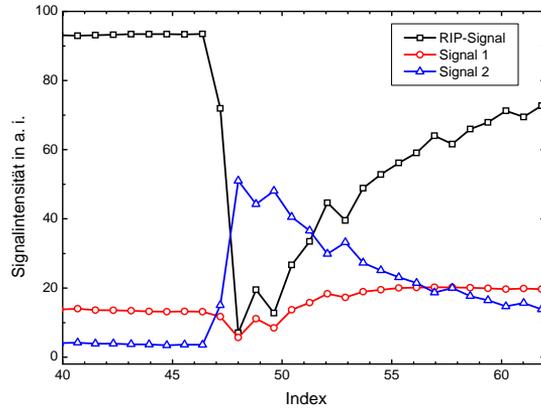


Abbildung 2.6: Spektrentwicklung am Beispiel von 2-Heptanon **13** - positiver Modus.

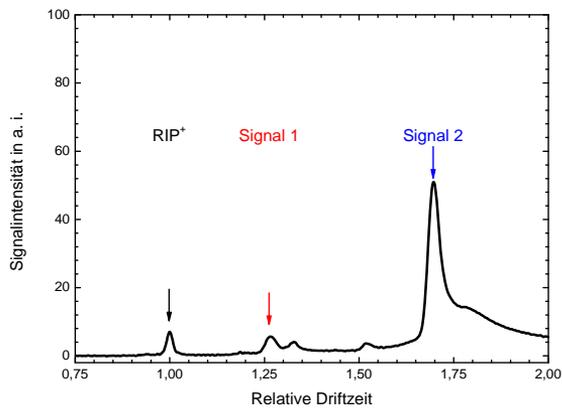


Abbildung 2.7: Das Spektrum von 2-Heptanon **13** wurde im positiven Modus bei 322 K und 1016 hPa aufgenommen. Die Driftzeit des RIP+ beträgt 6,43 ms.

2.2.3 Spektrendarstellung und Kenngrößen

Abbildung 2.8 zeigt ein Spektrum der positiven Reaktant-Ionen und in Tabelle 2.1 sind deren Mobilitätsparameter aufgelistet.

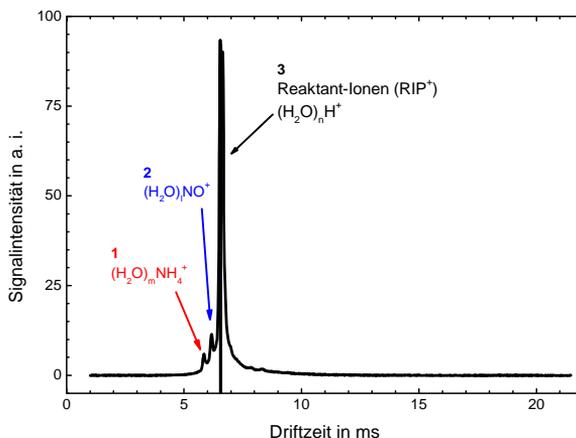


Abbildung 2.8: Spektrum der Reaktant-Ionen, aufgenommen bei 1017 hPa und 317 K.

Tabelle 2.1: Mobilitätsparameter der Reaktant-Ionen.

Signal	t_d in ms	t_{rd} ---	v_d cm s ⁻¹	K in cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	K_0 in cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
1	5,85	0,89	855	2,14	1,85
2	6,17	0,94	810	2,03	1,75
3	6,54	1,00	765	1,91	1,65

Ein weiterer Parameter, um ein Ionenmobilitätsspektrum zu beschreiben, ist die Auflösung eines Signals. Sie ist definiert als Quotient aus der Driftzeit eines Ions t_d dividiert durch die Breite der halben Signalthöhe (*HWB*, Gleichung 2-28). Die Auflösung eines Signals hängt in erster Linie von der Impulsbreite, der Diffusion und der Repulsion der Ionen während des Driftens ab.^[34, 69]

$$R_{\text{IMS}} = \frac{t_d}{2\text{HWB}} \quad \text{Gleichung (2-28)}$$

Als Beispiel zur Bestimmung der Auflösung wird das Signal der Reaktant-Ionen aus Abbildung 2.8 verwendet. Die Halbwertsbreite beträgt 0,091 ms. Gemäß Gleichung (2-28) ergibt sich eine Auflösung von 36,0.

3 Einfluss der relativen Feuchte auf das IMS-Signal

Bei einer relativen Feuchte größer als 65 % ist ein Schimmelpilzwachstum z. B. auf Baumaterialien in Innenräumen möglich. Aus diesem Grund wurde das Signalverhalten des IMS-MINI mit feuchter synthetischer Luft getestet.

3.1 Experimenteller Aufbau

Die relative Feuchte U entspricht nach VDI-Richtlinie 3514^[70] dem prozentualen Verhältnis des Wasserdampfpartialdrucks zum Sättigungsdampfdruck bei Sättigung über Wasser oder Eis sowie gleichem Gesamtdruck und gleicher Temperatur. Die maximale Luftfeuchte (100 % relative Luftfeuchte) gibt den Wasserdampfdruck bei Sättigung über Wasser oder Eis an. Die absolute Feuchte d_v gibt das Verhältnis der Masse des Wasserdampfes zum Volumen, in dem sich das feuchte Gas befindet, in g m^{-3} an.

Die relative Feuchte wurde mit dem VAPOTRON-Feuchtegenerator H-100 hergestellt. Dieses Gerät besteht aus einer 2 L großen Messkammer ($d = 12 \text{ cm}$, $l = 17 \text{ cm}$). Dabei wurde synthetische Luft (KW-frei, Air Liquide) befeuchtet, die relative Feuchte über den angezeigten Taupunkt bestimmt und als Luftstrom dem IMS-MINI mit 200 mL min^{-1} zugeführt. Die relative Feuchte wurde über den korrigierten Anzeigewert des Taupunktes von DEWMET TDH (Thermoelement Pt-100) mit dem Polynom $y = 0,0006x^2 + 1,0051x - 0,1566$ berechnet. Der Taupunkt ist die Temperatur auf den die feuchte Luft abgekühlt werden muss, damit Kondensation einsetzt.^[70] Am Taupunkt beträgt die relative Feuchte damit 100 %. Zur Untersuchung des Einflusses der Luftfeuchte wurden mit diesem Gerät relative Luftfeuchten zwischen 35 und 84 % generiert und zu jeder Feuchte drei Spektren mittels IMS-MINI registriert.

Durch Ionisation des Driftgases und einer daraus folgenden Reaktionskaskade bilden sich vor allem hydratisierte Protonen $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ als Reaktant-Ionen.^[39] Aus der Bedienungsanleitung des IMS-MINI geht hervor, dass der Einsatzbereich des Spektrometers bei relativen Feuchten zwischen 0 und 90 % bei 20 °C gewährleistet ist.^[71] Der klimatische Bereich umfasst auch den Bereich über 65 % relativer Feuchte, in dem Schimmelpilze z. B. auf Baumaterialien keimen bzw. wachsen können.^[1-3] Dieser Feuchtebereich wird bei der Detektion der MVOC in Labor- und Feldversuchen erwartet.

3.2 Ergebnisse der Feuchteuntersuchung

Zur Untersuchung des Einflusses der relativen Feuchte auf das IMS-MINI sind positive IMS-Spektren synthetischer Luft in einem Feuchtebereich zwischen 0 und 84 % bei $24\text{ °C} \pm 0,16\text{ °C}$ detektiert worden. Eine Betrachtung der Ergebnisse folgt zur Signalposition der Reaktant-Ionen als $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ sowie zu Signal 1. Signal 1 mit einer relativen Driftzeit von 0,89 kann den $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$ -Ionen zugeordnet werden. Die Mobilität von Signal 1 ist höher als die des RIP^+ . Als Blindwert wurde unbefeuchtete synthetische Luft mit einem gasförmigen Volumenanteil von Wasser kleiner als 10 ppm_V verwendet.

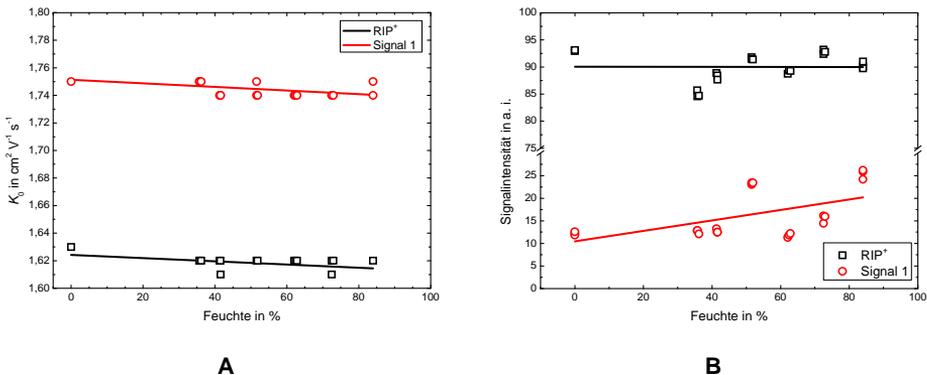


Abbildung 3.1: **A** - Reduzierte Mobilität und **B** - Signalintensität in Abhängigkeit zur befeuchteten synthetischen Luft.

Die relative Luftfeuchte zeigt einen geringen Einfluss in Abhängigkeit zur reduzierten Mobilität K_0 (Abbildung 3.1 - **A**). Bei trockener Luft beträgt die reduzierte Mobilität von Signal 1 $K_0 = 1,75\text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ und bei 84%iger relativer Luftfeuchte $1,74\text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Ein ähnlicher Zusammenhang ist für die reduzierte Mobilität des RIP^+ festzustellen $1,63\text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ bei trockener Luft und $1,62\text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ bei 84 % relative Luftfeuchte. Es wurde herausgefunden, dass bei erhöhter relativer Feuchte die reduzierte Mobilität um $0,01\text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ geringer als in trockener Luft (unbefeuchtete synthetische Luft) ist. Die Abhängigkeit der RIP^+ -Signalintensität zeigt eine marginale Abhängigkeit zur der relativen Luftfeuchte. Der Anstieg der Kalibrierfunktion beträgt $-4,6 \cdot 10^{-4}\text{ a. i. \%}^{-1}$. Für Signal 1 ($t_{d,1} = 0,89$) wurde ein positiver Anstieg der Signalintensität in Abhängigkeit zur relativen Feuchte herausgefunden. Die Signalintensität von trockener synthetischer Luft beträgt 11 a. i. Dieser Wert stieg auf 22 a. i. bei 84 % relativer Feuchte an. Dies entspricht einer Zunahme der Signalintensität von $0,116\text{ a. i. pro Prozent relativer Luftfeuchte}$.

Durch den integrierten Trockenfilter im Driftgasstrom des IMS-MINI lassen sich über einen Bereich relativer Feuchte zwischen 0 und 84 % konstante Ergebnisse hinsichtlich der reduzierten Mobilität sowie der Intensitätsabhängigkeit der Reaktant-Ionen $H^+(H_2O)_n$ ermitteln.

Aus der Literatur geht hervor, dass sowohl die Driftzellentemperatur als auch die Feuchte einen erheblichen Einfluss auf die reduzierte Mobilität, Signalhalbwidthsbreite und Signalfläche hat.^[72] Dies kann anhand des beschriebenen Versuchs für das IMS-MINI in diesem Feuchtebereich nicht bestätigt werden, da der Wassergehalt des Driftgases durch einen integrierten Trockenfilter auf ca. $10 \text{ ppm}_V \sim 7,5 \text{ mg m}^{-3}$ konstant gehalten wird. Die Angaben zur generierten Feuchte und den ermittelten Signalparametern des IMS-MINI befinden sich in Punkt 13.1 bzw. im elektronischen Anhang im Ordner „03 Feuchte“.

4 Generierung von MVOC-Prüfgasen

Die Generierung von MVOC-Prüfgasen dient der Kalibrierung des IMS-MINI.

4.1 Auswahl der MVOC

Schimmelpilze produzieren eine Vielzahl von MVOC. Für die Auswahl geeigneter MVOC-Hauptindikatoren wurde zuvor eine Literaturstudie durchgeführt. Aus dieser ging hervor, dass in der Gasphase oft Verbindungen wie 1-Octen-3-ol **7**, 2-Heptanon **13**, 3-Octanon **8** und Dimethyldisulfid **4** mittels GC-MS identifiziert worden sind. Daher wird für den Nachweis von Schimmelpilzen mittels IMS-MINI angenommen, dass diese Stoffe als Indikatoren für einen Schimmelpilzbefall verwendet werden können.

Auf dieser Grundlage sind für Untersuchungen zur Ermittlung der reduzierten Mobilitäten K_0 bzw. relativer Driftzeiten t_{rd} sowie zur Bestimmung der Nachweisgrenzen des IMS-MINI die in Tabelle 4.1 aufgeführten Stoffe verwendet worden.

Tabelle 4.1: Übersicht verwendeter Verbindungen.

Nr.	Verbindung	Literatur
1	2-Methyl-3-buten-2-ol	[73, 74]
2	Methanol	keine Referenz
3	Ethanol	[30, 75-77]
4	Dimethyldisulfid	[14, 30, 31, 78, 79]
5	Aceton	[30, 75, 77-79]
6	2-Methyl-1-propanol	[30, 31, 75, 77-80]
7	1-Octen-3-ol	[14, 30, 31, 78, 79, 81-83]
8	3-Octanol	[30, 31, 79, 81-83]
9	2-Hexanon	[14, 30, 31, 75, 84]
10	2-Pentanol	[14, 30, 31, 85]
11	3-Methyl-1-butanol	[14, 30, 31, 75, 77, 79-82, 84]
12	2-Methylfuran	[30, 31, 85]
13	2-Heptanon	[14, 30, 77, 83-85]
14	3-Octanon	[14, 30, 31, 78, 81-85]

Bezüglich der Wahrscheinlichkeit eines mikrobiellen Befalls beschreibt LORENZ ein Bewertungsmuster messtechnisch häufig nachweisbarer MVOC.^[14] Für diese Bewertung werden oft nur acht MVOC-Hauptindikatoren dieser umfangreichen Stoffklasse berücksichtigt, nämlich 3-Methylfuran, 1-Octen-3-ol **7**, 2-Pentanol **10**, 3-Methyl-1-butanol **11**, 2-Hexanon **9**, 2-Heptanon **13**, 3-Octanon **14** und Dimethyldisulfid **4**. Obwohl LORENZ 3-Methylfuran als einen der acht MVOC Hauptindikatoren aufzählt, wurde stattdessen in dieser Arbeit das strukturiomere 2-Methylfuran **12** verwendet. Auf Grundlage des Bewertungsschemas von

LORENZ und der weiteren Quellen wurden diese MVOC als Hauptindikatoren in dieser Arbeit für die Kalibrierung des IMS-MINI benutzt.

In weiteren Quellen der Literatur sind darüber hinaus eine Vielzahl an MVOC beschrieben worden (Tabelle 4.1). Deshalb wurden neben den MVOC-Hauptindikatoren die Stoffe 2-Methyl-3-buten-2-ol **1**, Methanol **2**, Ethanol **3**, Aceton **5**, 2-Methyl-1-proanol **6** und 3-Octanol **8** verwendet.

Prüfgase der in Tabelle 4.1 genannten MVOC wurden einzeln in synthetischer Luft (Synthetische Luft KW-frei, Air Liquide) durch zwei dynamische Verfahren generiert - exponentielle Verdünnung und Permeation.

4.2 Prüfgase durch exponentielle Verdünnung

Ein Gassammelrohr mit einem Volumen von 0,6 L wurde mit synthetischer Luft (SL, KW-frei, Air Liquide) bei 298 K gefüllt (Schema in Abbildung 4.1). Von synthetischer Luft wurde mittels IMS ein Blindwert bestimmt. Anschließend ist 1 µL je MVOC bzw. VOC-Quellen (Haushaltsprodukte - siehe Punkt 7.2) ins Gassammelrohr injiziert worden. Nach der Injektion wurde das Gassammelrohr für 30 min verschlossen. Die injizierte Flüssigkeitsmenge ging in dieser Zeit vollständig in die Gasphase über. Dann wurde das Gassammelrohr geöffnet und ein Luftstrom (synthetische Luft) von 200 mL min⁻¹ eingestellt. Dieser Luftstrom entspricht dem Analysengasstrom des IMS-MINI. Es wird eine exponentielle Abnahme nach Gleichung (4-1) erwartet.^[86] Mit dieser Gleichung lässt sich die Gaskonzentration zu jeder beliebigen Versuchszeit berechnen.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{Q}{V}t} \quad \text{Gleichung (4-1)}$$

Die Konzentration σ_0 ist die MVOC Volumenkonzentration direkt nach der Injizierung, Q ist der Gasstrom in mL min⁻¹, das Volumen des Gassammelrohres (V) und t ist die Zeit nach Beginn der Verdünnung.

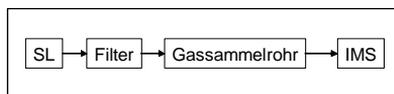


Abbildung 4.1: Schema der exponentiellen Verdünnung und Detektion mittels IMS.

Die Generierung von Gasen durch exponentielle Verdünnung wurde nur für qualitative Betrachtungen von MVOC sowie zur Untersuchung von Querempfindlichkeiten genutzt.

4.3 Prüfgase durch permeative Beimengung

MVOC können ebenfalls mittels Permeation durch eine Kunststoffmembran präzise in Spurenmengen von einigen Mikrogramm bzw. einigen Milligramm einem Gasstrom definiert zugemischt werden. Die beizumengenden Stoffe in reiner Form bzw. als Gemisch befinden sich in einem verschlossenen Permeationsröhrchen (PMR). Dieses wird vollständig von einem reinen Trägergas umspült. Die aus dem Permeationsröhrchen emittierenden Stoffe werden vom Trägergas aufgenommen und zum IMS-MINI befördert. Der Analysengasstrom des IMS-MINI beträgt 200 mL min^{-1} . Um das Gerät mit geringen MVOC-Konzentrationen bei gleichzeitig höherem Trägergasstrom zu testen, wurde eine Überstromleitung (Bypass) zur Vermeidung eines Überdrucks verwendet. Abbildung 4.2 zeigt das allgemeine Verfahrensschema der Prüfgasgenerierung durch Permeation.

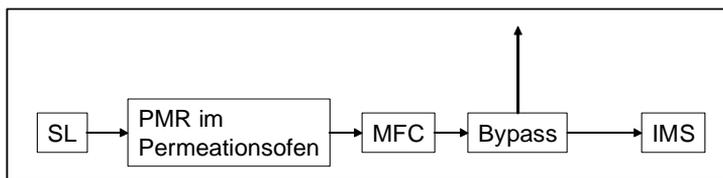


Abbildung 4.2: Verfahrensschema zur Prüfgasgenerierung durch Permeation.

4.3.1 Experimenteller Aufbau

Für die instrumentelle Umsetzung wurde der Gasstandard-Generator 491M der Fa. KIN-TEK verwendet (Abbildung 4.3 - B). Die Permeationsapparatur besteht aus einer Trägergasversorgung, einer Vorrichtung zur Messung und Konstanthaltung des Grundgasstromes, einem Ofen zur Aufnahme und Temperierung des Permeationsröhrchens. Als Grund- bzw. Trägergas wurde synthetische Luft eingesetzt. Die Permeation wurde in einem temperaturgeregelten Ofen durchgeführt. Dazu wurden die einzelnen Permeationsröhrchen in ein verschließbares Glasgefäß gegeben (Abbildung 4.3 - A). Diese Methode der Prüfgasgenerierung ist in den Richtlinien VDI 3490-9 und VDI 2100-4^[87, 88] sowie ISO 6145-10^[89] beschrieben.



Abbildung 4.3: Permeationsgefäß, in das die Permeationsröhrchen gegeben werden (A), Permeationssystem KIN-TEK 491M (B).

Die Permeationsröhrchen wurden im Labor hergestellt. Zwei verschiedene Kunststoffe - Polyethylen (PE) mit den Maßen $3 \times 2 \times 30$ sowie 60 mm (AD \times ID \times l) und Polytetrafluorethylen (PTFE) $3 \times 2 \times 30$, 50 und 60 mm - wurden dazu ausgewählt. Die Permeationsröhrchen sind mit zwei Kunststoffkugeln je Rohrende aus Polyoxymethylen (POM) - Fa. KGM Kugelfabrik - und einem Durchmesser von 2,381 mm verschlossen worden (Abbildung 4.4).



Abbildung 4.4: Permeationsröhrchen mit 60 mm Länge aus Polyethylen (PE).

4.3.2 Berechnung der Prüfgaskonzentration

Durch Ermittlung der Masseabnahme der Permeationsröhrchen über die Zeit wird die Permeationsrate PR in ng min^{-1} bei konstanter Temperatur als absoluter Betrag bestimmt. Die einzelnen Werte der Gewichtsbestimmungen werden in Abhängigkeit zur Messzeit in einem Diagramm aufgetragen. Der Wert der Permeationsrate PR ist der Anstieg der linearen Regression. Diese wurde durch lineare Anpassung mit der Software Origin 8 ermittelt.

Aus dieser linearen Anpassung lässt sich die Unsicherheit bzw. der Standardfehler für die Permeationsrate PR eines Permeationsröhrchens $u_{(PR)}$ berechnen.

Die Konzentration (σ in ppm_v) einer Komponente mit einer reziproken Gasdichte (g_0 in L g^{-1}) im Gasstrom (Q in L min^{-1}) wird durch die nachfolgende Gleichung errechnet und auf Normbedingungen ($p_0 = 1013 \text{ hPa}$ und $T_0 = 273 \text{ K}$) für Gase^[65] reduziert.

$$\sigma = \frac{PR \cdot g_0}{1000 \cdot Q} \left(\frac{1013}{p} \right) \left(\frac{T}{273} \right) \quad \text{Gleichung (4-2)}$$

Eine Umrechnung eines Volumenanteils (ppm_v) in eine Massenkonzentration (mg m⁻³) ist mit Gleichung (4-3) durchführbar.^[90] Diese Gleichung wird auch für weitere Konzentrationsberechnungen z. B. in Punkt 6 verwendet.

$$\beta = M \cdot \frac{p}{R \cdot T} \cdot \sigma \quad \text{Gleichung (4-3)}$$

Hierbei ist M das molare Gewicht (g mol⁻¹), p der Luftdruck in hPa, R die universelle Gaskonstante sowie T die Temperatur des Permeationsofens in K.

Die Temperaturunsicherheit $u_{(T)}$ des Thermostaten beträgt 0,1 K. Bei einer Ofentemperatur von 303 K beträgt die Unsicherheit 0,033 %. Die Unsicherheit des Volumenstroms (Grundgasstrom) beträgt 0,005 L min⁻¹. Je nach Höhe des Grundgasstroms (justierbar von 0,20 bis 6,80 L min⁻¹) variiert die Unsicherheit $u_{(Q)}$ zwischen 1 und 2,5 %. Für alle Einflüsse systematischer und zufälliger Unsicherheiten wird die relative Unsicherheit von 2,5 % benutzt. Nach quadratischer Addition aller bestimmten Unsicherheiten lässt sich für die Volumenanteile und nach entsprechender Umrechnung für die Massenkonzentration eine Gesamtunsicherheit $u_{(\text{ges})}$ der generierten Gaskonzentration in Prozent gemäß Gleichung (4-4) angeben.^[91]

$$u_{(\text{ges})} = \sqrt{u_{(PR)}^2 + u_{(T)}^2 + u_{(Q)}^2} \quad \text{Gleichung (4-4)}$$

4.3.3 Bestimmung der Permeationsrate PR

Für jede Verbindung aus Tabelle 4.1 wurden verschiedene Polymerschläuche getestet. Geeignete Materialien zur Bestimmung von Permeationsraten für diese Stoffe sind Polyethylen und Polytetrafluorethylen. Die Permeationsröhrchen wurden mit den beschriebenen Stoffen befüllt. Über einen Zeitraum bis zu 30 Tagen wurden die Massen der Permeationsröhrchen bestimmt. Aus diesen Experimenten lassen sich lineare Zusammenhänge zwischen der Zeit und der abnehmenden Masse erkennen. In Abbildung 4.5 ist die relative Masse des Permeationsröhrchens (PE, Länge 6 cm) von 1-Octen-3-ol **7** gegen die Zeit aufgetragen. Die Masse des Permeationsröhrchens wird zum Zeitpunkt 0 min auf 0 g relativiert. Damit stellt die relative Masse, die tatsächlich permeierte Menge einer Verbindung dar. Die relative Masse des Permeationsröhrchens zum jeweiligen Messzeitpunkt ist als Quadrat dargestellt. Durch lineare Anpassung über diesen spezifischen Zeitraum lässt sich der Anstieg bzw. die Permeationsrate PR berechnen. Für 1-Octen-3-ol **7** beträgt die Permeationsrate $114,4 \text{ ng min}^{-1}$ mit einer Unsicherheit von 1,1 % bzw. $1,3 \text{ ng min}^{-1}$.

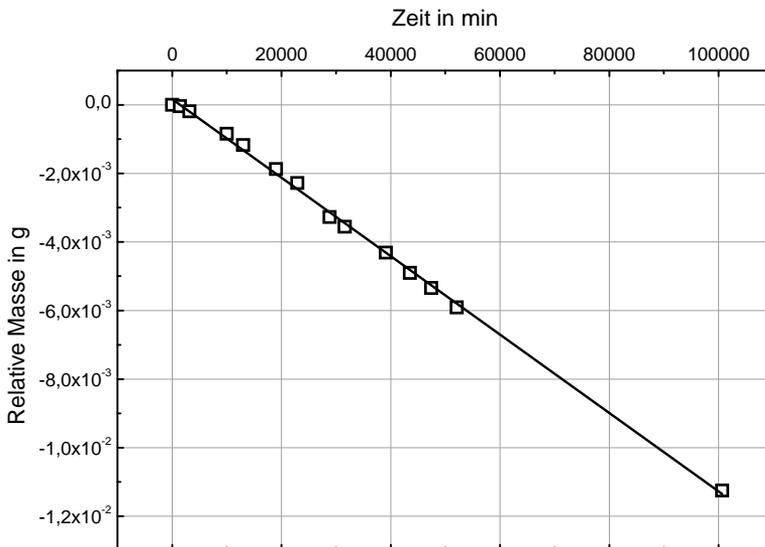


Abbildung 4.5 Massenabnahme des PE-Permeationsröhrchens - 1-Octen-3-ol **7**.

In Tabelle 4.2 sind alle ermittelten Permeationsraten mit den zugehörigen Unsicherheiten der Permeationsrate, der Ofentemperatur und des Volumenstroms dargestellt. Die Gesamtunsicherheit der Permeation $u_{(GES)}$ ist in der rechten Spalte aufgeführt. Die Permeationsraten bilden die Grundlage für die im Punkt 6 beschriebene Konzentrationsabhängigkeit der Signalintensitäten bzw. zur Ermittlung der Nachweisgrenze der jeweiligen Stoffe. Für Ethanol **3**, Dimethyldisulfid **4**, 2-Hexanon **9** und 3-Octanon **14** wurden von zwei verschiedenen Polymeren (PE und PTFE) zwei verschiedene Permeationsraten ermittelt und zur Prüfgasgenerierung eingesetzt. Für die in der Tabelle 4.2 mit einem * gekennzeichneten Stoffe wurden die Permeationsraten neu berechnet. Für die Berechnung dieser Permeationsraten wurden die Ausreißerwerte aus der Kalibrierung gestrichen. Diese Daten sind in den jeweiligen Tabellen und Diagrammen im elektronischen Anhang (Ordner 04 Pruefgase) entsprechend markiert. Im Vergleich zu Tiebe et al.^[92] kommt es bei der Berechnung der Nachweisgrenzen dadurch bedingt zu geringfügigen Unterschieden.

Tabelle 4.2 Ermittelte Permeationsraten und Unsicherheiten der Prüfgasgenerierung der MVOC.

Nr.	Verbindung	Typ	PR	$u_{(PR)}$	$u_{(PR)}$	$u_{(T)}$	$u_{(T)}$	$u_{(Q)}$	$u_{(GES)}$
		PMR	ng min ⁻¹	ng min ⁻¹	%	in K	%	%	%
1	2-Methyl-3-buten-2-ol	PE 6	183,8	12,1	6,6	0,1	0,03	2,5	7,0
2	Methanol	PE 6	104,8	0,6	0,6	0,1	0,03	2,5	2,6
3	Ethanol	PE 6	274,3	38,8	14,1	0,1	0,03	2,5	14,4
3	Ethanol	PE 3	89,1	1,2	1,3	0,1	0,03	2,5	2,8
4a	Dimethyldisulfid*	PTFE 6	117,4	21,1	18,0	0,1	0,03	2,5	18,1
4b	Dimethyldisulfid	PE 6	7956,0	516,2	6,5	0,1	0,03	2,5	7,0
5	Aceton*	PE 3	813,6	61,8	7,6	0,1	0,03	2,5	8,0
6	2-Methyl-1-propanol	PE 6	85,8	3,4	4,0	0,1	0,03	2,5	4,7
7	1-Octen-3-ol	PE 5	114,4	1,3	1,1	0,1	0,03	2,5	2,7
8	3-Octanol	PE 6	327,6	11,9	3,6	0,1	0,03	2,5	4,4
9a	2-Hexanon*	PE 3	1268,0	94,8	7,5	0,1	0,03	2,5	7,9
9b	2-Hexanon	PE 6	2696,0	174,3	6,5	0,1	0,03	2,5	6,9
10	2-Pentanol	PE 6	258,4	7,7	3,0	0,1	0,03	2,5	3,9
11	3-Methyl-1-butanol	PE 6	209,5	23,7	11,3	0,1	0,03	2,5	11,6
12	2-Methylfuran*	PTFE 5	394,5	3,0	0,8	0,1	0,03	2,5	2,6
13	2-Heptanon	PE 3	679,1	2,0	0,3	0,1	0,03	2,5	2,5
14a	3-Octanon*	PE 3	711,2	50,7	7,1	0,1	0,03	2,5	7,6
14b	3-Octanon	PE 6	1475,0	135,3	9,2	0,1	0,03	2,5	9,5

Legende:

PMR Material des Permeationsröhrchen unter numerischer Angabe der Länge in cm

$u_{(PR)}$ Unsicherheit der Permeationsrate in % bzw. ng min⁻¹

$u_{(T)}$ Unsicherheit der Ofentemperatur in %

$u_{(Q)}$ Unsicherheit des Volumenstromes in %

$u_{(GES)}$ Gesamtfehler der generierten Prüfgaskonzentration nach quadratischer Addition der Einzelfehler

5 Qualitative Ergebnisse der MVOC-Untersuchungen

Das Ziel dieser Kalibrierung ist die Ermittlung substanzspezifischer reduzierter Mobilitäten (K_0) und relativer Driftzeiten (t_{rd}) der MVOC. Mit diesen normierten Daten können Substanzzuordnungen in den Spektren durchgeführt werden. Um den Nachweis der MVOC mittels IMS-MINI zu testen, wurden zunächst Prüfgase dieser Verbindungen durch exponentielle Verdünnung generiert. Weitere Spektrenaufnahmen erfolgten durch permeative Prüfgasgenerierung. Eine Angabe der Konzentration wird bei qualitativen Betrachtungen nicht angegeben.

Vor jeder Substanzmessung wurde der Blindwert der Versuchsapparatur bestimmt. Dazu wurde die Versuchsapparatur 30 Minuten mit synthetischer Luft bei einem Fluss von 200 mL min^{-1} gespült. Anschließend wurden drei Spektren synthetischer Luft aufgezeichnet, wovon eins mit dem Spektrum der jeweiligen Substanz verglichen wird. Anschließend wurde die einzelne Verbindung in die Versuchsapparatur vorgelegt. Im Folgenden wird jeweils ein repräsentatives Substanzspektrum mit dem Spektrum der synthetischen Luft verglichen.

5.1 IMS-Spektren der MVOC-Hauptindikatoren im negativen Modus

Die in Tabelle 4.1 beschriebenen MVOC wurden zunächst im negativen Modus gemessen. In diesem Modus konnte keine Verbindung detektiert werden.

5.2 IMS-Spektren der MVOC-Hauptindikatoren im positiven Modus

Die Spektren der qualitativen MVOC-Untersuchungen im positiven Modus werden in den Abbildungen 5.1 bis 5.14 Spektren gezeigt. In den genannten Abbildungen sind die Spektrennummer, die Driftzeit des Reaktant-Ionen-Peaks RIP^+ , der vorherrschende Atmosphärendruck in hPa und die Driftzellentemperatur in K angegeben. Des Weiteren sind die substanzspezifischen relativen Driftzeiten der detektierten Signale ($t_{rd,i}$) markiert. Im elektronischen Anhang befinden sich alle ermittelten spezifischen Einzelwerte dieser Untersuchungen - beigelegte CD Ordner „05-06 MVOC Qualitativ und Quantitativ“. Eine Beschreibung der einzelnen Spektren folgt nach den Spektrendarstellungen. Generell gilt für den Nachweis organischer Verbindungen im positiven Modus, dass ein Nachweis nur dann möglich ist, wenn die Protonenaffinität der Analytmoleküle größer ist als die der Reaktant-Ionen $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$.

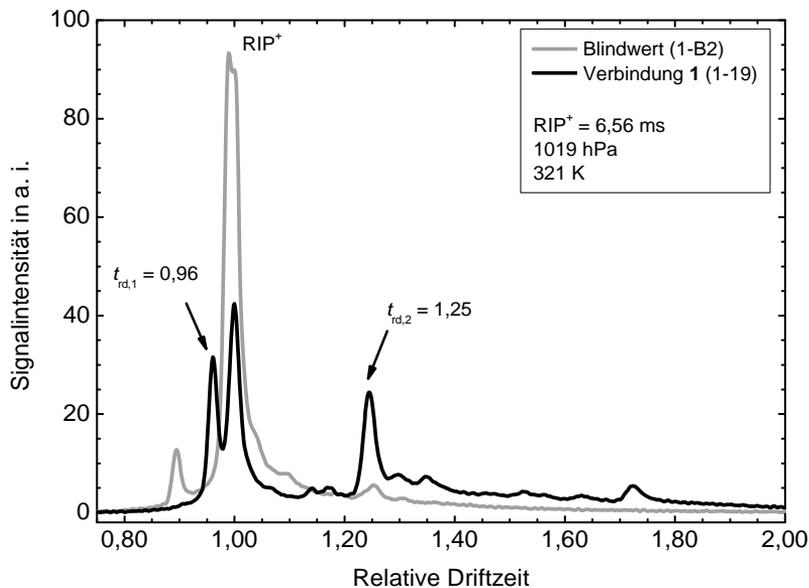


Abbildung 5.1: Spektrum von 2-Methyl-3-buten-2-ol 1.

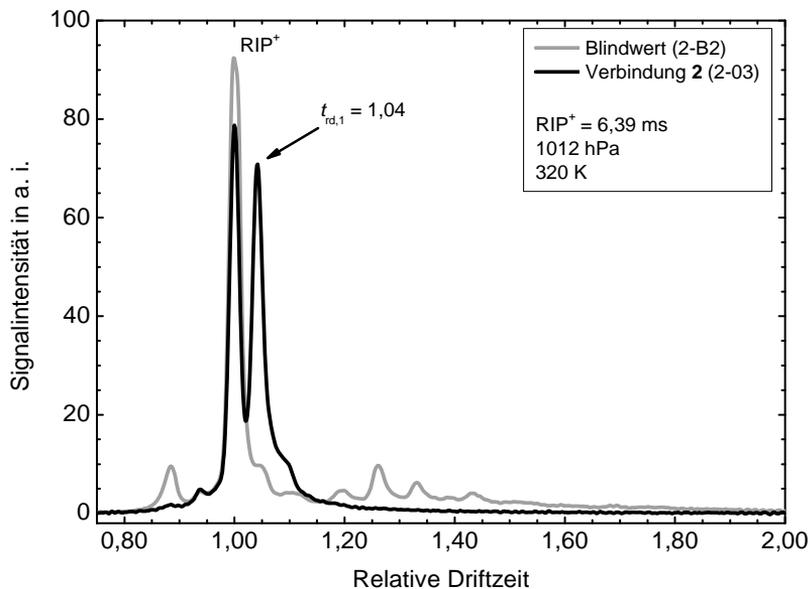


Abbildung 5.2: Spektrum von Methanol 2.

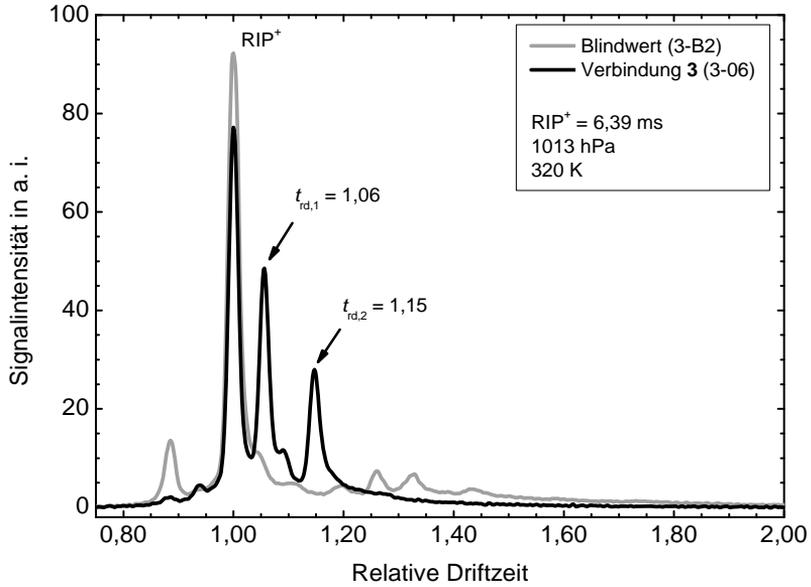


Abbildung 5.3 Spektrum von Ethanol 3.

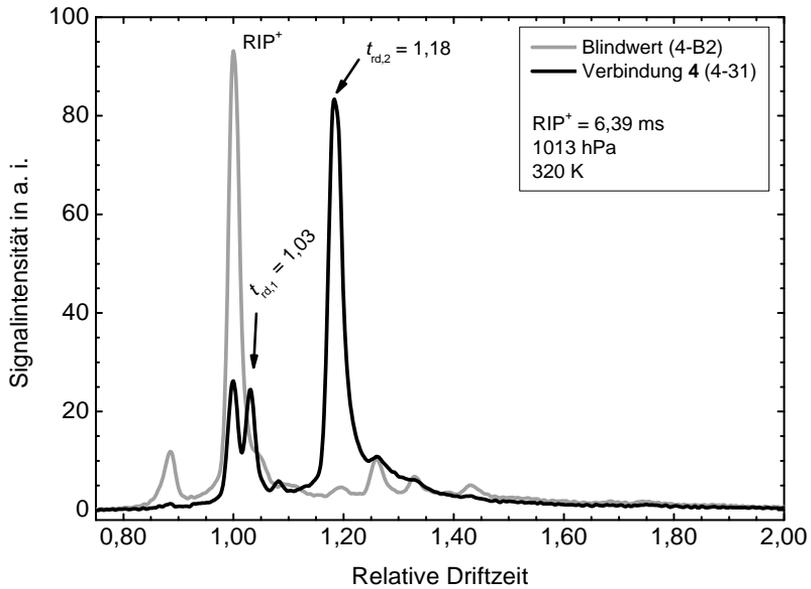


Abbildung 5.4: Spektrum von Dimethyldisulfid 4.

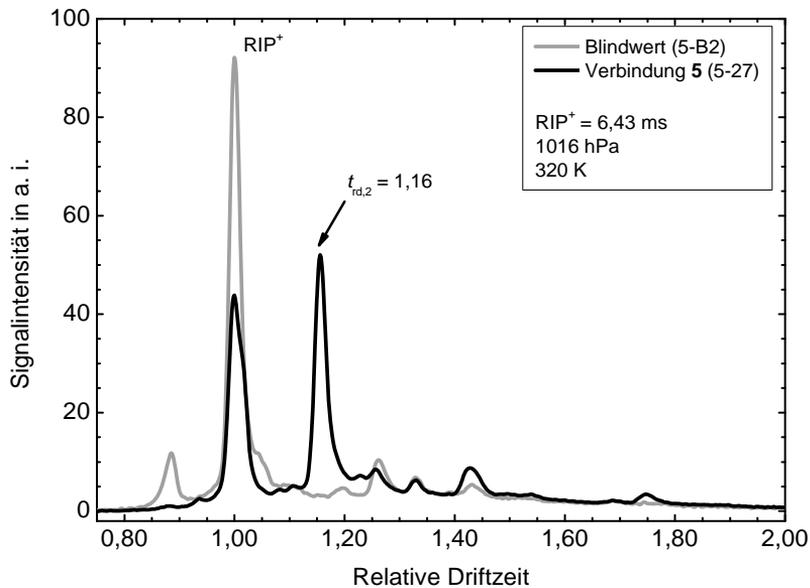


Abbildung 5.5: Spektrum von Aceton **5**.

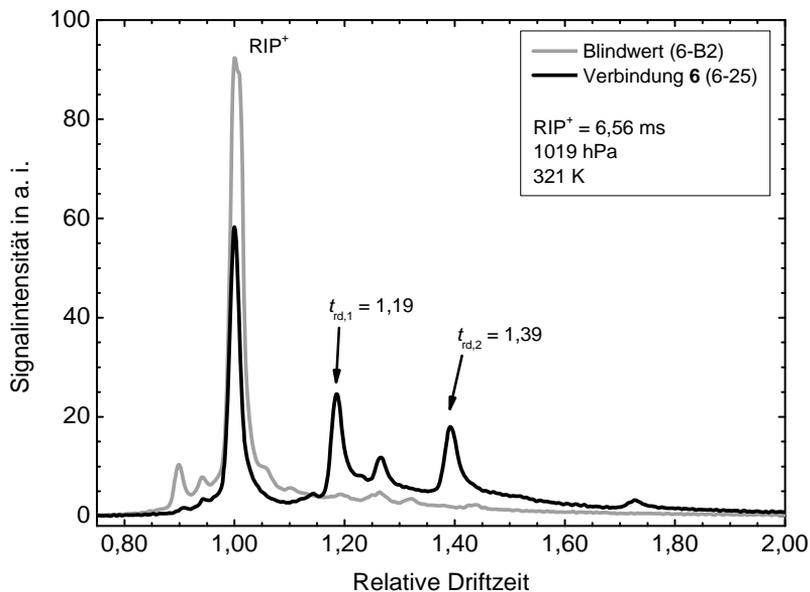


Abbildung 5.6: Spektrum von 2-Methyl-1-propanol **6**.

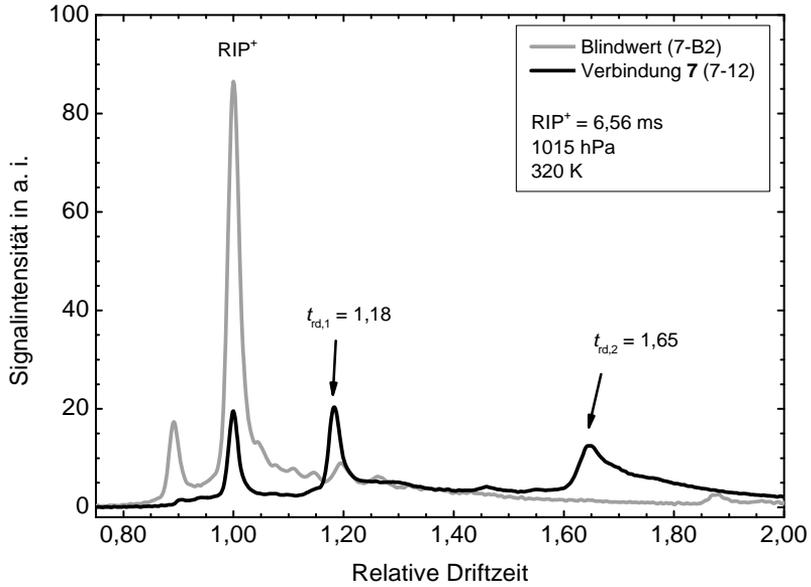


Abbildung 5.7: Spektrum von 1-Octen-3-ol 7.

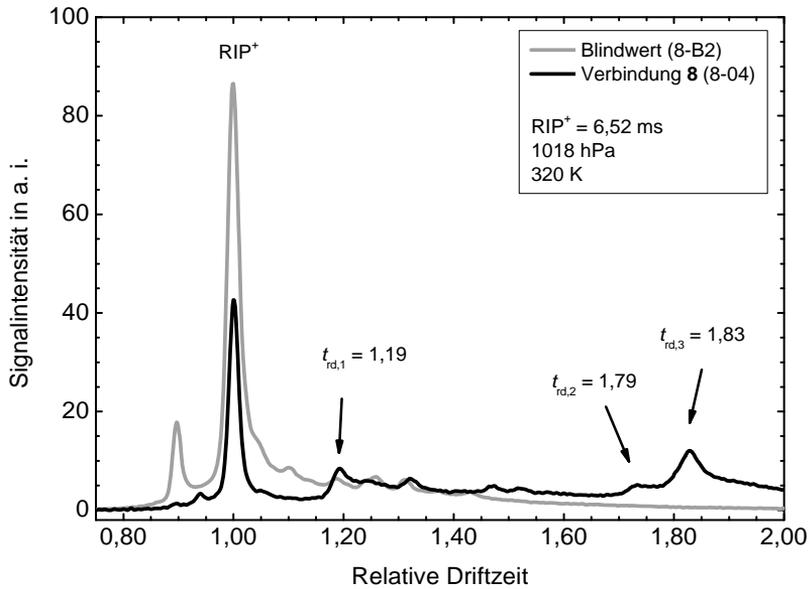


Abbildung 5.8: Spektrum von 3-Octanol 8.

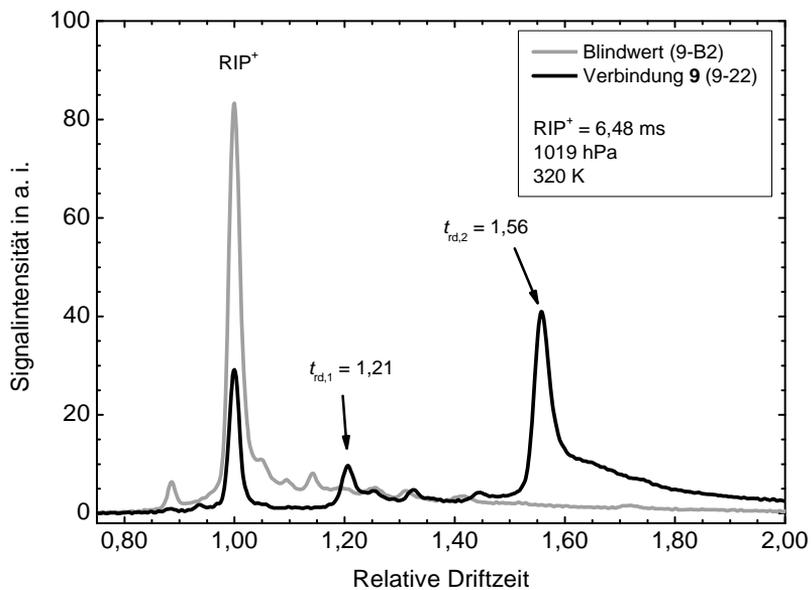


Abbildung 5.9: Spektrum von 2-Hexanon 9.

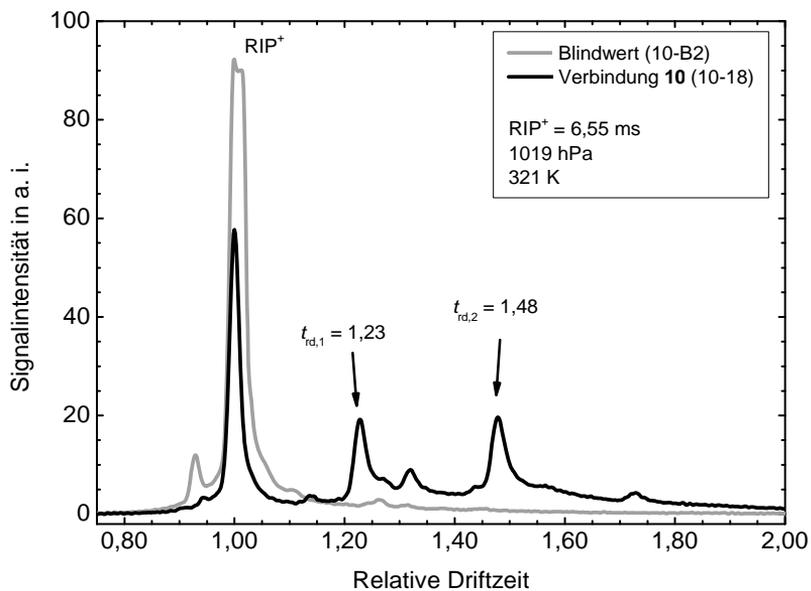


Abbildung 5.10: Spektrum von 2-Pentanol 10.

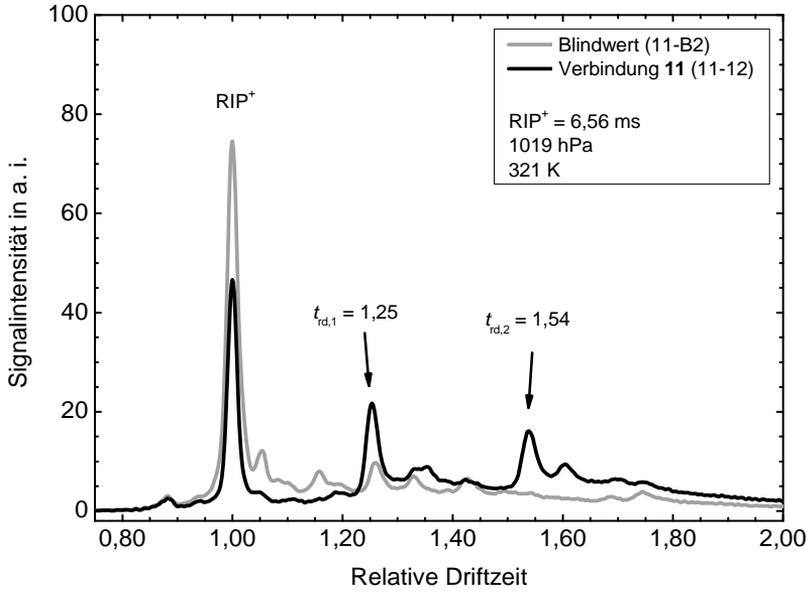


Abbildung 5.11: Spektrum von 3-Methyl-1-butanol 11.

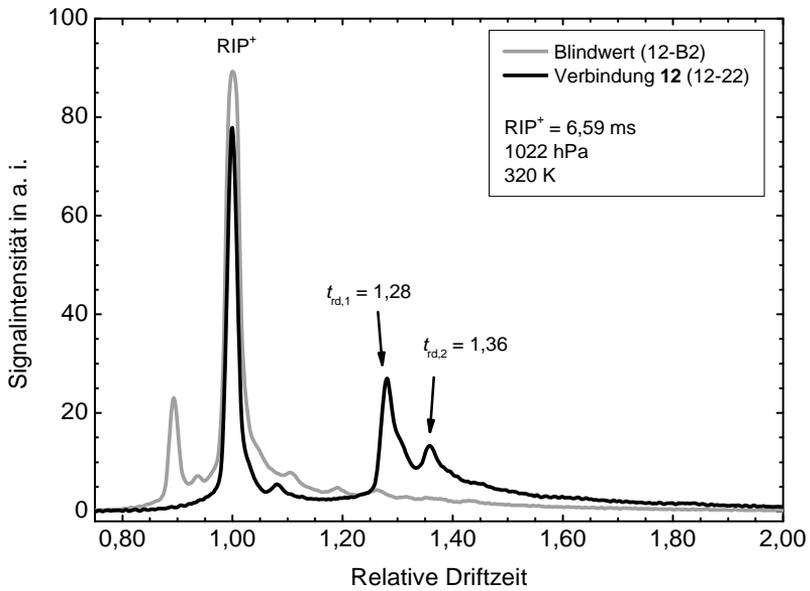


Abbildung 5.12: Spektrum von 2-Methylfuran 12.

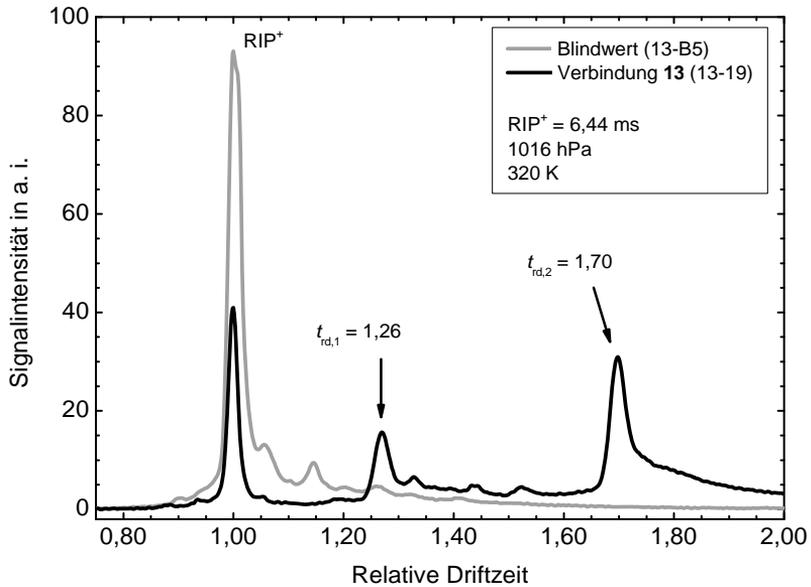


Abbildung 5.13: Spektrum von 2-Heptanon 13.

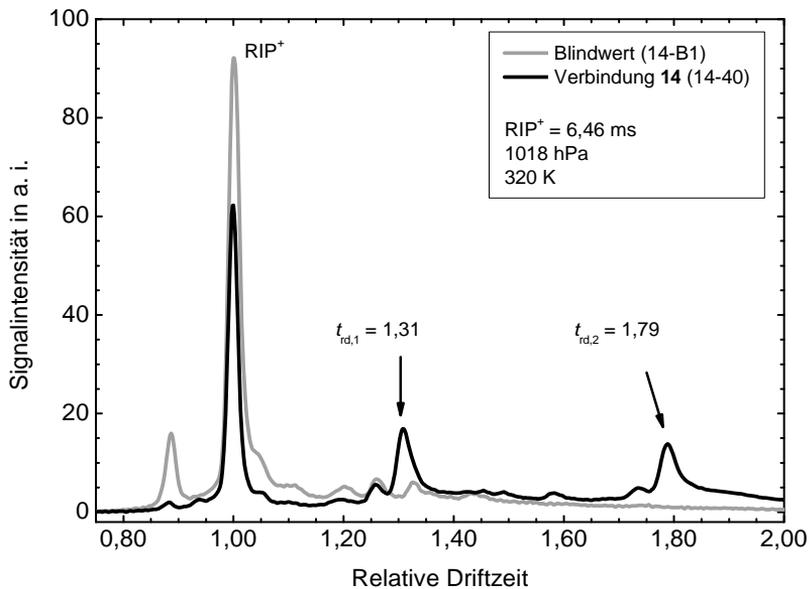


Abbildung 5.14: Spektrum von 3-Octanon 14.

Aus den qualitativen Untersuchungen geht hervor, dass jedes MVOC ein individuelles Ionenmobilitätsspektrum bezüglich der reduzierten Mobilität bzw. relativen Driftzeiten besitzt. Aus den einzelnen Ergebnissen lassen sich die statistischen Einflussgrößen der reduzierten Mobilität (K_0) sowie der relativen Driftzeit (t_{rd}) berechnen. Das RIP⁺-Signal wird in dieser Beschreibung für die Bestimmung von der reduzierten Mobilität berücksichtigt. In Tabelle 5.1 sind zu den einzelnen Verbindungen **1** bis **14** die Anzahl n der Einzelmessungen, der Mittelwert und die Standardabweichung in Prozent (%) für t_{rd} und K_0 angegeben.

Tabelle 5.1: Ermittelte Mobilitätsparameter der 14 MVOC im Labor.^[92]

Nr.	Verbindung	m/z Monomer	m/z Dimer	n	Relative Driftzeit (t_{rd}) (Mittelwert \pm s in %)		Reduzierte Mobilität (K_0) in $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Mittelwert \pm s in %)		
					Monomer	Dimer	RIP	Monomer	Dimer
0	RIP ⁺ als (H ₂ O)H ⁺	19,0	---	473	1,00 \pm 0,0%	---	1,65 \pm 0,8%	---	---
1	2-Methyl-3-buten-2-ol	87,1	173,2	30	0,96 \pm 0,1%	1,25 \pm 0,2%	1,63 \pm 0,4%	1,70 \pm 0,3%	1,31 \pm 0,2%
2	Methanol	33,0	---	42	1,04 \pm 0,2%	---	1,67 \pm 0,8%	1,60 \pm 0,9%	---
3	Ethanol	47,1	93,1	48	1,05 \pm 0,1%	1,14 \pm 0,4%	1,66 \pm 0,6%	1,58 \pm 0,4%	1,45 \pm 0,7%
4	Dimethyldisulfid	95,2	189,4	42	1,04 \pm 1,7%	1,18 \pm 0,2%	1,67 \pm 0,3%	1,61 \pm 2,6%	1,41 \pm 0,3%
5	Aceton	59,1	117,2	35	---	1,15 \pm 0,5%	1,66 \pm 0,7%	---	1,44 \pm 0,1%
6	2-Methyl-1-propanol	75,1	149,2	30	1,19 \pm 0,2%	1,39 \pm 0,3%	1,64 \pm 1,1%	1,38 \pm 1,1%	1,18 \pm 0,8%
7	1-Octen-3-ol	129,2	257,4	24	1,19 \pm 0,4%	1,65 \pm 0,6%	1,64 \pm 0,7%	1,38 \pm 0,5%	0,99 \pm 0,4%
8	3-Octanon ^{a)}	131,2	261,5	20	1,19 \pm 0,2%	1,83 \pm 0,4%	1,64 \pm 0,5%	1,38 \pm 0,4%	0,90 \pm 0,2%
9	2-Hexanon	101,2	201,3	33	1,21 \pm 0,3%	1,55 \pm 0,5%	1,65 \pm 0,7%	1,37 \pm 0,6%	1,06 \pm 0,3%
10	2-Pentanol	89,2	177,3	24	1,23 \pm 0,2%	1,48 \pm 0,2%	1,63 \pm 0,5%	1,33 \pm 0,4%	1,11 \pm 0,3%
11	3-Methyl-1-butanol	89,2	177,3	38	1,25 \pm 0,2%	1,54 \pm 0,3%	1,67 \pm 0,6%	1,33 \pm 0,6%	1,09 \pm 0,3%
12	2-Methylfuran	83,1	165,2	24	1,29 \pm 1,3%	1,36 \pm 0,2%	1,64 \pm 0,8%	1,27 \pm 1,5%	1,21 \pm 0,8%
13	2-Heptanon	115,2	229,4	34	1,27 \pm 0,8%	1,70 \pm 0,3%	1,66 \pm 0,6%	1,31 \pm 1,0%	0,98 \pm 0,2%
14	3-Octanon	129,2	257,4	47	1,31 \pm 0,4%	1,79 \pm 0,3%	1,66 \pm 0,3%	1,27 \pm 0,4%	0,93 \pm 0,2%

a) Ein zusätzliches drittes Signal geringer Intensität, jedoch mit höherer Mobilität im Vergleich zum Dimer.

t_{rd} 1,73 \pm 0,7 %

K_0 0,95 \pm 0,4 %

Am Beispiel von 3-Octanon **14** wird nachfolgend die Ermittlung substanzspezifischer Mobilitätsdaten erklärt. Abbildung 5.14 zeigt zwei übereinandergelegte und auf die Driftzeit der Reaktant-Ionen normierte Spektren. Die graue Linie entspricht dem Spektrum von synthetischer Luft (14-B1), die schwarze Linie stellt das Ionenmobilitätsspektrum (14-40) von 3-Octanon dar. Das Spektrum von 3-Octanon **14** zeigt drei deutlich erkennbare Signale. Das erste Signal repräsentiert die Reaktant-Ionen mit einer Driftzeit von 6,46 ms ($t_{rd} = 1,00$). Die Driftzeit der Monomer-Ionen beträgt 8,45 ms ($t_{rd,1} = 1,31$) und die der Dimer-Ionen 11,55 ms ($t_{rd,2} = 1,79$). Anhand der Atmosphärenparameter lässt sich die reduzierte Mobilität K_0 der jeweiligen Signale berechnen. K_0 der Monomer-Ionen beträgt 1,27 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ und die der Dimer-Ionen 0,93 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Die reduzierte Mobilität der Reaktant-Ionen beträgt bei der Messung (14-40) 1,66 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Von 3-Octanon **14** wurden insgesamt 49 Spektren aufgezeichnet. In 47 Spektren wurden Dimer-Ionen detektiert. Die mittlere reduzierte Mobilität der Monomer-Ionen beträgt 1,27 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ mit einer Standardabweichung von 0,38 %. Als mittlere reduzierte Mobilität der Dimer-Ionen wurden 0,93 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ mit einer Standardabweichung von 0,20 % bestimmt. Die relativen Driftzeiten der Monomer-Ionen beträgt 1,31 \pm 0,44 % und die der Di-

mer-Ionen $1,79 \pm 0,34$ %. Die Standardabweichungen der normierten Substanzsignale von 3-Octanon **14** sind kleiner als 1 %.

Die prozentualen Standardabweichungen der reduzierten Mobilität aller Monomersignale liegen im Bereich zwischen 0,23 und 2,61 %. Damit sind die Substanzsignale (t_{rd} und K_0) der 14 Kalibriersubstanzen mit einer Standardabweichung kleiner als 2,6 % qualitativ nachweisbar. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die detektierten MVOC um die angegebenen Standardabweichungen schwanken. Die ermittelten t_{rd} - sowie K_0 -Werte werden für die weiteren Versuche - Schimmelpilzkultivierung auf Nährmedien und Baumaterialien sowie Feldversuche - zur Identifizierung der MVOC unter Berücksichtigung der hier bestimmten Unsicherheiten (Standardabweichungen) angewendet.

Auffällig ist die hohe Streuung der K_0 -Werte von Dimethyldisulfid mit 2,61 %. Ein Grund für die größere Streuung um den Mittelwert ist, dass zunächst sechs Einzelmessungen bei einem Atmosphärendruck von 1001 bis 1003 hPa durchgeführt worden sind, 36 weitere Messungen bei einem Atmosphärendruck von 1013 hPa. Die unterschiedlichen Drücke der einzelnen Messungen führen zu unterschiedlichen Teilchendichten N . Dabei führt ein höherer Druck und damit verbunden eine höhere Teilchendichte zu größeren Driftzeiten, obwohl die Mobilitäten auf Standardbedingungen reduziert worden sind.

Der Einfluss der Temperatur kann vernachlässigt werden, da die Driftzelle bei einer Temperatur von $320,14 \text{ K} \pm 0,5 \text{ K}$ ($n = 473$) betrieben wurde. Aus der Literatur ist jedoch bekannt, dass die Temperatur insofern einen Einfluss auf die Mobilität K hat, als dass bei erhöhter Temperatur die reduzierte Mobilität ansteigt.^[56] Die 473 IMS-Messungen wurden jedoch bei unterschiedlichen Atmosphärendrücken durchgeführt. Es wurde dabei herausgefunden, dass bei erhöhtem Druck die Mobilität K sinkt.

Eine detaillierte Zusammenfassung und Darstellung der ermittelten Spektren wird im Folgenden beschrieben. Im positiven Modus zeigt das Spektrum von 2-Methyl-3-buten-2-ol **1** zwei ausgeprägte Signale (Abbildung 5.1). Das Signal bei einer relativen Driftzeit von 0,96 ($K_0 = 1,70 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) wird dem Monomer-Ionensignal zugeordnet, deren Mobilität höher ist als die der Reaktant-Ionen ($t_{d,RIP} = 1,00$ bzw. $K_0 = 1,63 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Das zweite Signal wird als Dimer-Ionensignal bezeichnet und hat eine relative Driftzeit von 1,25 bzw. $K_0 = 1,31 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Die qualitative Detektion von Methanol **2** (Abbildung 5.2) ergab eine ausgeprägte Signalintensität bei einer relativen Driftzeit von $t_{d,1} = 1,04$. Dessen reduzierte Mobilität beträgt $1,60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Im Vergleich zum Blindwert sind für Ethanol **3** zwei Signale im Spektrum nachweisbar (Abbildung 5.3). Das erste bei $t_{d,1} = 1,05$ ($K_0 = 1,58 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) entspricht den Monomer-Ionen,

das zweite bei $t_{d,2} = 1,15$ ($K_0 = 1,46 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) den Dimer-Ionen. Für die Gesamtbetrachtung der Mobilitätsparameter von **3** wurden 48 Spektren aufgezeichnet.

Die Auswertung des Spektrums 4-31 von Dimethyldisulfid **4** ergab neben dem RIP⁺ zwei intensive Signale. Das erste bei $t_{d,1} = 1,03$ sowie ein weiteres bei $t_{d,2} = 1,18$ (Abbildung 5.4). Die Auswertung aller qualitativen Daten von **4** ergab eine hohe Streuung um die gebildeten Mittelwerte für die relative Driftzeit beider Signale. Die reduzierte Mobilität des Monomersignals beträgt $1,61 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \pm 2,6 \%$.

Das Spektrum von Aceton **5** zeigt ein zusätzlich zum RIP⁺ ausgeprägtes Signal mit einer relativen Driftzeit von 1,16, die einer reduzierten Mobilität von $1,44 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ entspricht (Abbildung 5.5). Obwohl diese Verbindung nur ein Signal erzeugt, so ist dieses dem dimeren und nicht dem monomeren Produkt-Ion von **5** zuzuordnen.^[50] Das Signal der monomeren Produkt-Ionen wird vom Reaktant-Ionen-Peak (RIP⁺) überlagert.

2-Methyl-1-propanol **6** erzeugt, wie aus Spektrum 6-25 erkennbar, zwei Signale (Abbildung 5.6). Die relativen Driftzeiten dieser Signale betragen 1,19 ($K_0 = 1,38 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) sowie 1,39 ($K_0 = 1,17 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Weiterhin wird ein nicht zuzuordnendes Signal bei einer relativen Driftzeit von 1,26 detektiert. Da dieses Signal auch im Blindwertspektrum, wenn auch mit einer geringeren Intensität detektiert wurde, ist anzunehmen, dass sich dieses Signal durch Rekombinationsreaktionen der Produkt-Ionen untereinander gebildet hat.

Die für 1-Octen-3-ol **7** bestimmten Signale (Abbildung 5.7) weisen eine relative Driftzeit von $t_{d,1} = 1,18$ ($K_{0,1} = 1,38 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) bzw. $t_{d,2} = 1,65$ ($K_{0,2} = 0,99 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) auf.

In den Spektren von 3-Octanol **8** wurden drei verschiedene Signale nachgewiesen (Abbildung 5.8, Spektrum 8-04). Die relative Driftzeit des ersten Signals beträgt 1,19, des zweiten 1,79 und des dritten 1,83. Das zweite Signal von **8** ist jedoch nicht so intensiv wie das dritte Signal. Die Signale der Monomere der Stoffe **6**, **7** und **8** haben die gleiche relative Driftzeit bzw. die gleiche reduzierte Mobilität.

Im Spektrum von 2-Hexanon **9** wurden zwei Signale mit den relativen Driftzeiten 1,21 ($K_{0,1} = 1,37 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und 1,56 ($K_{0,2} = 1,06 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) festgestellt (Abbildung 5.9).

Für 2-Pentanol **10** wurden im untersuchten Spektrum (Abbildung 5.10) zwei Signale mit $t_{d,1} = 1,23$ und $t_{d,2} = 1,48$ bzw. $K_{0,1} = 1,33 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $K_{0,2} = 1,11 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erfasst.

Bei den Messungen von 3-Methyl-1-butanol **11** fällt auf, dass das Spektrum 11-12 eine Anzahl zusätzlicher Signale enthält (Abbildung 5.11). Neben den stoffspezifischen Signalen ($t_{d,1} = 1,25$ und $t_{d,2} = 1,54$) erscheint bei einer relativen Driftzeit von z. B. 1,61 ein Artefaktsignal. Es ist nicht auszuschließen, dass es zu Interferenzreaktionen mit kontaminierten Stoffen, die bereits in der Blindwertmessung in der Driftzelle des IMS-MINI enthalten wa-

ren, gekommen ist. Eine Verunreinigung der Prüfgasapparatur ist auszuschließen, da das Permeationsgefäß 30 min vor dem Versuch bei 100 °C ausgeheizt und mögliche vorhandene Verunreinigungen damit desorbiert wurden.

Die relativen Driftzeiten von 2-Methylfuran **12** im abgebildeten Spektrum (Abbildung 5.12) betragen $t_{\text{rd},1} = 1,28$ und $t_{\text{rd},2} = 1,36$. Die reduzierte Mobilität wurde für das Monomer-Signal mit $1,27 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und für das Dimerionen-Signal mit $1,20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt.

Die beiden Signale von 2-Heptanon **13** des Spektrums 13-19 (Abbildung 5.13) haben eine relative Driftzeit von 1,26 und 1,70 bzw. $K_{0,1} = 1,32 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $K_{0,2} = 0,98 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Die geringste Mobilität der Monomer- und Dimer-Ionen aller untersuchten Stoffe hat 3-Octanon **14** mit $K_{0,1} = 1,27 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $K_{0,2} = 0,93 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Abbildung 5.14). Die relativen Driftzeiten der Signale des dargestellten Spektrums betragen 1,31 sowie 1,79.

5.2.1 Zusammenhang zwischen dem Verhältnis Masse-zu-Ladung (m/z) und der reduzierten Mobilität K_0

Die reduzierte Mobilität K_0 wird neben den Parametern Druck und Temperatur von noch weiteren physikalischen Größen, wie der elektrischen Feldstärke, Molekulargewicht, Ladung, Größe und Form der Ionencluster, beeinflusst. Insbesondere das Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) der ionisierten Stoffe hat, wie die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, einen erheblichen Einfluss auf die reduzierte Mobilität (Abbildung 5.15). Das tatsächliche m/z -Verhältnis der Ionencluster (Anzahl der Wassermoleküle) wurde in dieser Arbeit nicht experimentell untersucht sondern anhand von Modellbetrachtungen ermittelt. Für die Monomer-Ionen (MH^+) wurde die Summe aus dem Molekulargewicht des jeweiligen Stoffes und der atomaren Masse eines Protons bestimmt. Die Dimer-Ionen (M_2H^+) haben in diesem Berechnungsmodell das doppelte Molekulargewicht plus der Masse von einem Proton. Somit beträgt beispielsweise für 1-Octen-3-ol **7** das m/z für Monomer-Ionen 129 und Dimer-Ionen 257. Für die Reaktant-Ionen - $H^+(H_2O)$ - beträgt $m/z = 19$.

Durch diese Korrelation lässt sich eine Tendenz für die Beziehung des Masse-zu-Ladungsverhältnisses und der reduzierten Mobilität (K_0) ableiten. Wie aus Abbildung 5.15 ersichtlich nimmt die reduzierte Mobilität mit steigendem m/z ab. Daraus ist zu schlussfolgern, dass die Mobilitäten von Ionen mit einem hohen Masse-zu-Ladungsverhältnis geringer sind als die Mobilitäten von Ionen mit einem kleineren Masse-zu-Ladungsverhältnis. Mathematisch kann die Abhängigkeit durch eine lineare Anpassung $y = -0,003x + 1,69$ beschrieben werden. Der Korrelationskoeffizient (r) beträgt 0,88.

Des Weiteren gehen aus diesem Diagramm (Abbildung 5.15) einige Besonderheiten hervor. Die reduzierten Mobilitäten der Monomer-Ionen von Methanol **2** und Ethanol **3** unterscheiden sich um $\Delta K_0 = 0,02 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ geringfügig. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Mobilität der Monomer-Ionen von 2-Methyl-3-buten-2-ol **1** mit einem K_0 -Wert von $1,70 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ deutlich höher ist, als die der Reaktant-Ionen ($1,65 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Hierzu ist zu bemerken, dass das Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) der Reaktant-Ionen mit 19 wesentlich geringer ist, als das der Monomer-Ionen von **1** mit 87,1. Der K_0 -Wert der Dimer-Ionen ($1,41 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) von Dimethyldisulfid **4** bei 189,4 hebt sich in gleicher Weise von den anderen Werten ab. Durch die Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die K_0 -Werte der dimeren Ionen von Ethanol und Aceton im Bereich der monomeren K_0 -Werte der MVOC mit höherem m/z -Verhältnis liegen.

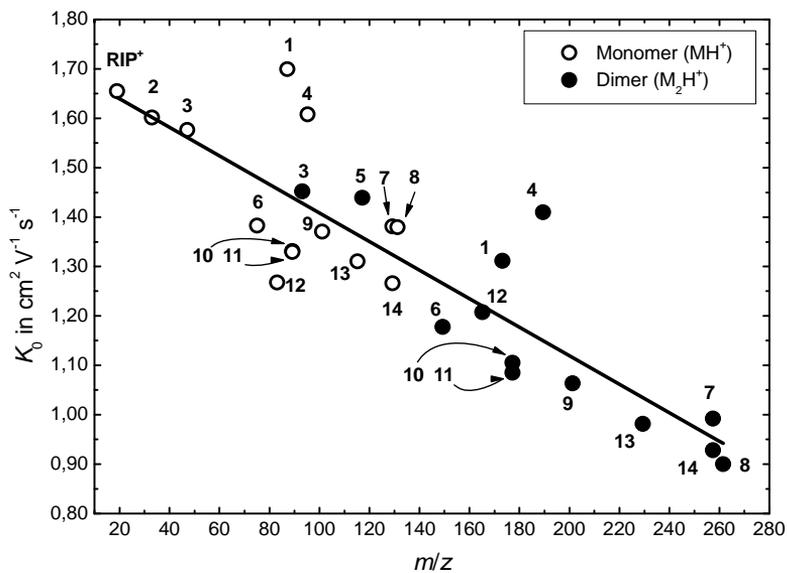


Abbildung 5.15: Korrelation zwischen m/z und K_0 der untersuchten Verbindungen. Die Punkte mit den Verbindungsnummern repräsentieren die Monomer- sowie die Dimer-Ionen.

5.2.2 Vergleich der relativen Driftzeiten mit einem baugleichen IMS-MINI

In diesem Punkt werden die relativen Driftzeiten dieser Arbeit mit denen eines baugleichen IMS-MINI verglichen. Die zum Vergleich verwendeten Ergebnisse sammelte DÖBERT in einer Diplomarbeit.^[93] In der zum Vergleich verwendeten Arbeit wurden die Substanzen **4**, **6**, **7**, **8**, **9**, **10**, **11**, **12**, **13** und **14** untersucht. DÖBERT's t_{rd} -Werte wurden durch eine Zweifachbestimmung ermittelt, deren Mittelwerte sind im Punkt 13.3.1 aufgelistet. Im Vergleich zu Döbert wurde für **4** kein Signal 1 der Monomer-Ionen und für **7** kein Signal 2 der Dimer-Ionen ermittelt. Weiterhin wurde für 3-Octanol **8** das Signal bei $t_{rd,2} = 1,73$ nicht detektiert. Der Zusammenhang zwischen der relativen Driftzeit und dem Masse-zu-Ladungsverhältnis ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Daraus wurde nach einer linearen Anpassung der Messdaten für die Werte dieser Arbeit folgende Kalibrierfunktion ermittelt: $y = 0,003x + 0,898$ ($r = 0,89$). Für DÖBERT's Werte beträgt diese: $y = 0,003x + 0,921$ ($r = 0,88$).

Dieser Vergleich zeigt, dass die Abhängigkeit zwischen der relativen Driftzeit und dem Masse-zu-Ladungsverhältnis der MVOC zwischen baugleichen IMS nur marginale Abweichungen aufweist. Beide Kalibrierfunktionen haben den gleichen Anstieg, das heißt die linearen Abhängigkeiten zwischen m/z und der relativen Driftzeiten verlaufen parallel. Die Achsenabschnitte der Kalibrierfunktionen weichen um 2,5 % voneinander ab.

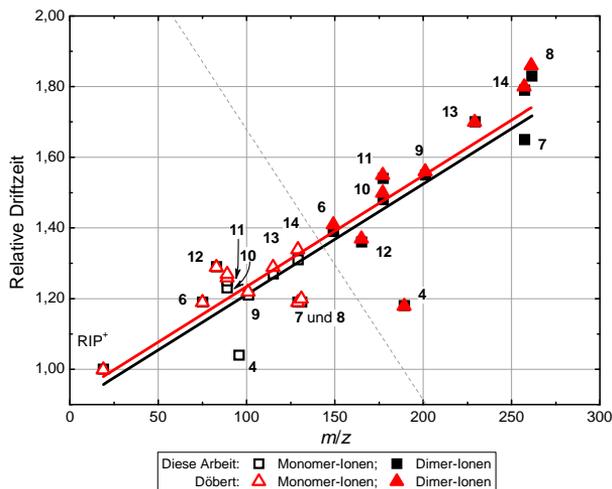


Abbildung 5.16: Korrelation zwischen dem Verhältnis Masse-zu-Ladung und der relativen Driftzeiten der MVOC von DÖBERT^[93] und den Werten aus Punkt 5.2.

5.2.3 Vergleich der reduzierten Mobilität K_0 und dem Verhältnis Masse-zu-Ladung (m/z) mit Werten aus der Literatur

Ein Vergleich der in Punkt 5.2 sowie 5.2.1 ermittelten und beschriebenen K_0 -Werte wird mit Daten aus der Literatur durchgeführt, um vorhandene Gemeinsamkeiten und Unterschiede festzustellen.

EICEMAN und KARPAS^[39] und RUZSANYI et al.^[31] untersuchten ebenfalls einige der in dieser Arbeit verwendeten MVOC. Die Autoren benutzten Luft^[39] sowie Stickstoff^[31] als Driftgas. Die ermittelten reduzierten Mobilitäten der verglichenen MVOC sind in Punkt 13.3.2 zusammengefasst.

In Abbildung 5.17 werden die reduzierten Mobilitäten von ^[31, 39] mit den in dieser Arbeit ermittelten verglichen. Die Daten des ersten und zweiten Signals (protoniertes Monomer- und Dimer-Ion) wurden gegen das Masse-zu-Ladungsverhältnis aufgetragen. Dabei ist festzustellen, dass die K_0 -Werte der Literatur im Allgemeinen höher sind, als die in dieser Arbeit bestimmten. Die Berechnung von m/z erfolgt nach Punkt 5.2.1. Die K_0 -Werte der MVOC korrelieren zwar bei allen empirisch ermittelten Datenreihen linear zu m/z , dennoch gibt es unterschiedliche Anstiege und Achsenabschnitte. Der Anstieg, welcher in dieser Arbeit ermittelt wurde, ist gleich mit dem, der aus den Daten von RUZSANYI^[31] ($y = -0,003x + 1,91 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ermittelt wurde. Allerdings sind diese K_0 -Werte um $0,22 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ höher als die in dieser Arbeit bestimmten.

Der Anstieg der linearen Regression aus den Daten von EICEMAN ist im Vergleich zu denen aus dieser Arbeit (Punkt 5.2.1) geringfügig steiler ($y = 0,004x + 2,17 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und der ermittelte Achsenabschnitt ist mit $0,48 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ höher. Aus den nicht parallelen Anstiegen zwischen den Daten dieser Arbeit und den Daten von EICEMAN folgt, dass die reduzierten Mobilitäten für Ionen mit kleinem m/z sich mehr unterscheiden als für Ionen mit höherem m/z .

Unter Berücksichtigung der Theorie für die Ionenmobilität in einem elektrischen Feld bei Atmosphärendruck sollten die reduzierten Mobilitäten unabhängig von den instrumentellen Bedingungen vergleichbar sein. Es wurde festgestellt, dass die K_0 -Werte der gleichen Verbindung zwischen IMS-Messungen mit verschiedenen Geräten über einen größeren Bereich variieren können. Nach STACH und BAUMBACH^[34] ist die reduzierte Mobilität identisch, wenn das gleiche Driftgas verwendet wird. Dennoch beeinflussen geringe Änderungen der relativen Feuchte des Driftgases, die Art des Driftgases, die Größe und Form der Driftzelle und vor allem die elektrische Feldstärke die reduzierte Mobilität. Durch Reduzierung der Driftzellentemperatur und des Luftdruckes auf Normalbedingungen sind nicht immer einheitliche reduzierte Mobilitäten verschiedener Ionenmobilitätsspektrometer feststellbar. Als eine Mög-

lichkeit, um die Driftzeiten bzw. die reduzierten Mobilitäten von Produkt-Ionen mit verschiedenen Ionenmobilitätsspektrometern miteinander vergleichen zu können, werden chemische Standards eingesetzt. Nach VIITANEN et al.^[94] und EICEMAN et al.^[95] ist die Verbindung 2,6-Di-*tert*-butylpyridien dafür geeignet.

Eine Zehnfachbestimmung mit dem IMS-MINI hat ergeben, dass 2,6-Di-*tert*-butylpyridin neben dem RIP^+ ein Signal im positiven Modus erzeugt. Die reduzierte Mobilität K_0 dieses Signals beträgt $1,12 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \pm 0,2 \%$ bzw. die relative Driftzeit t_d beträgt $1,45 \pm 0,1 \%$. Die Daten dieser Untersuchung befinden sich im elektronischen Anhang im Ordner „05-06 MVOC Qualitativ und Quantitativ“.

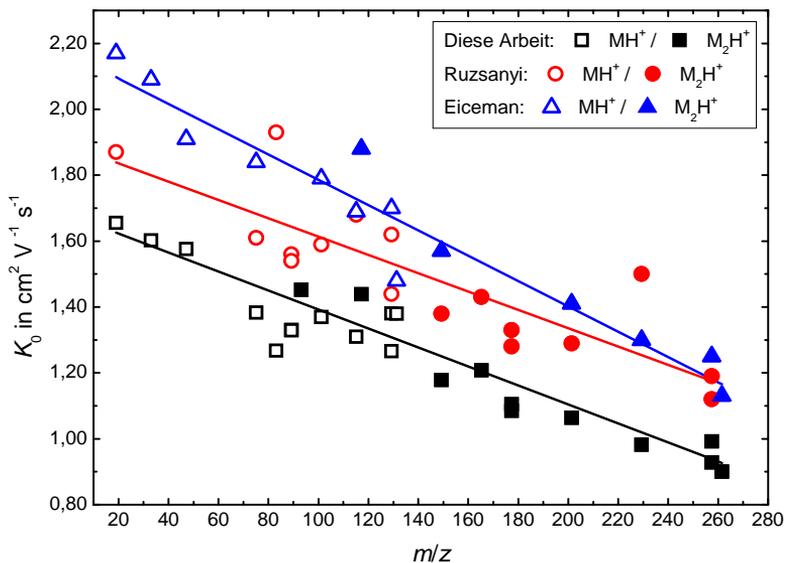


Abbildung 5.17: Vergleich der eigenen K_0 -Werte mit denen von RUZSANYI^[31] und EICEMAN^[39].

6 Quantitative Bestimmung der MVOC

Um MVOC quantitativ zu bestimmen und um den Arbeitsbereich des IMS-MINI zu ermitteln, wurden die IMS-Signalintensitäten in Abhängigkeit zur Prüfgaskonzentration bestimmt. Die MVOC-Prüfgase wurden durch die in Punkt 4.3 beschriebene Methode (permeative Beimengung in synthetische Luft) generiert. Durch eine Veränderung des Prüfgasflusses wurden verschiedene Gaskonzentrationen erreicht. Nach einer Einstellzeit von 15 min wurde jede Prüfgaskonzentration dreimal mittels IMS-MINI gemessen. Zuvor sind zunächst IMS-Spektren synthetischer Luft als Blindwert bestimmt worden. Die Signalintensitäten der Reaktant-Ionen als RIP^+ , die Monomer-Ionen (Signal 1) und die Dimer-Ionen (Signal 2) sind in Abhängigkeit zur Gaskonzentration in den Abbildungen 6.1 bis 6.14 dargestellt. Die Signalintensitäten bei einer Gaskonzentration von $0 \mu\text{g m}^{-3}$ repräsentiert den Blindwert zur jeweiligen quantitativen Untersuchung der entsprechenden Verbindung.

6.1 Quantitative Signalabhängigkeiten der MVOC

Im ersten Schritt zur Detektion der MVOC (Punkt 5.2) wurden die Spektren auf deren Mobilitätsparameter untersucht. Die ermittelten relativen Driftzeiten der einzelnen Produkt-Ionen bilden die Grundlage für die Signalzuordnung. Das erwartete konzentrationsabhängige Verhalten der IMS-Spektren entsprechend der Theorie wurde bei allen quantitativen Untersuchungen annähernd bestätigt (siehe 2.1.5).

Diese Konzentrationsabhängigkeit beruht auf den in der Ionisationszone ablaufenden APCI-Prozessen. Die Ladungsübertragung von den Reaktant-Ionen und die Bildung der Produkt-Ionen - protoniertes Monomer (Signal 1) und Dimer-Ionen (Signal 2) hängen sowohl von reaktionskinetischen als auch von thermodynamischen Bedingungen ab.

Die Anzahl der Reaktant-Ionen ist endlich und erreicht eine maximale Intensität, wenn keine bzw. nur eine geringe MVOC-Konzentration in der Ionisationszone vorhanden sind. Durch eine Erhöhung der Prüfgaskonzentration verringert sich daher die Signalintensität der Reaktant-Ionen (RIP^+). Zunächst steigt die Intensität der monomeren Produkt-Ionen (Signal 1). Bei weiterer Zunahme der Gaskonzentration bilden sich Dimer-Ionen und die Intensität der Monomer-Ionen fällt ab. Erreicht der RIP^+ nur noch die Hälfte bis ein Drittel seiner Ausgangsintensität, so ist bei einer weiteren Konzentrationserhöhung keine Intensitätsänderung der Produkt-Ionen feststellbar. Ursache dafür ist die limitierte Anzahl an Reaktant-Ionen. Demzufolge wird bei höheren Gaskonzentrationen die Ladung der Reaktant-Ionen vollständig an die Analytmoleküle übertragen und die Signalintensität der Reaktant-Ionen nimmt ab. Die Kenntnis dieser Signalabhängigkeiten und einer Abschätzung des linearen Bereichs der Monomer-Ionen wird für die Bestimmung der Nachweisgrenze NG benötigt. Die Bestimmung der Nachweisgrenzen NG wird im Punkt 6.2 beschrieben.

Das positive IMS-Spektrum (Abbildung 6.1) von 2-Methyl-3-buten-2-ol **1** weist zwei spezifische Signale mit den relativen Driftzeiten $t_{d,1} = 0,96$ und $t_{d,2} = 1,25$ auf. Diese Verbindung wurde in einem Konzentrationsbereich von 0 bis 270 ppb_v untersucht. Die Signalintensität der Dimer-Ionen zeigt eine Sättigung ab 75 ppb_v. Wie Abbildung 6.1 zeigt, lässt sich eine Linearität bis zu einer Konzentration von 20 ppb_v feststellen. Die Intensität der Monomer-Ionen erreicht bei einer Konzentration von 44 ppb_v ein Maximum und nimmt bei höheren Gaskonzentrationen ab. Analog dazu steigt die Intensität der Dimer-Ionen. Ab einer Gaskonzentration von über 100 ppb_v verlaufen alle Signalkennlinien asymptotisch, d. h. eine Signal-sättigung wurde erreicht und da keine weiteren Ladungsübertragungen zwischen den Reaktant-Ionen und den Analytmolekülen stattfinden.

Für Methanol **2** wurde nur ein Signal bei einer relativen Driftzeit von $t_{d,1} = 1,04$ ermittelt. Die Signalintensität des Monomer-Signals verläuft zwischen 0 und 50 ppb_v linear und es wurde eine Sättigung der Signalintensitäten (RIP⁺ und Signal 1) bei Gaskonzentrationen größer als 100 ppb_v ermittelt (Abbildung 6.2).

Bei der quantitativen Untersuchung von Ethanol **3** weist der Blindwert bei der relativen Driftzeit des Monomer-Signals ($t_{d,1} = 1,05$) im Vergleich zur geringsten generierten Gaskonzentration eine höhere Signalintensität auf (Abbildung 6.3). Ein Grund für diesen Befund ist, dass sich die relative Driftzeit der Monomer-Ionen im Vergleich zum RIP⁺ nur um 0,05 unterscheidet. Wie aus den Blindwertspektren (3-B1 bis 3-B3, Anhang) zu entnehmen ist, weist das RIP⁺-Signal eine Verbreiterung auf. Schon bei der geringsten generierten Gaskonzentration wurden sowohl Monomer- als auch Dimer-Ionen nebeneinander nachgewiesen. Bis zu einer Konzentration bis 50 ppb_v nehmen ihre Signalintensitäten erwartungsgemäß zu, die der Monomer-Ionen verläuft steiler als die der Dimer-Ionen. Bei höheren Konzentrationen als 100 ppb_v erreichen die Signale eine Sättigung.

Bedingt durch die hohe Permeationsrate von Dimethyldisulfid **4** konnte das Signalverhalten dieser Verbindung über einen Konzentrationsbereich bis zu 10000 ppb_v untersucht werden. Der konzentrationsabhängige Signalverlauf der Monomer- und Dimer-Ionen zeigt den erwarteten Verlauf (Abbildung 6.4). Auffällig bei den Ergebnissen ist, dass der Intensitätsverlauf bei einer Konzentration von 525 ppb_v/1987 µg m⁻³ vom sonst üblichen abweicht. Ursache dafür ist die Unsicherheit der Prüfgaskonzentration von 18 % der permeativen Beimengung des 6 cm langen PTFE-Röhrchens (siehe Tabelle 4.2). Prüfgase mit höheren Konzentrationen für diese Verbindung wurden durch die Verwendung des PE-Röhrchens generiert. Der lineare Bereich der Monomer-Ionenintensität wurde zwischen den Konzentrationen 0 bis 300 ppb_v ermittelt.

Nach der qualitativen Spektrenanalyse von Aceton **5** wurde das detektierte Signal bei einer relativen Driftzeit von 1,15 den Dimer-Ionen zugeordnet. Ein linearer Anstieg der Signalinten-

sität ist bis zu einer Konzentration von 100 ppb_v bestimmt worden (Abbildung 6.5). In der Untersuchung von **5** wurde ein zusätzliches Signal bei Konzentrationen größer als 250 ppb_v bei einer relativen Driftzeit von $t_{rd} = 1,44$ ermittelt. Dieses wurde für den quantitativen Signalverlauf nicht berücksichtigt (Spektren 5-27 bis 5-50 - siehe elektronischer Anhang). Dies ist auf eine eventuelle Kontamination in der Driftzelle zurückzuführen, da dieses Signal in der qualitativen Untersuchung nicht festgestellt wurde.

Die Verbindung 2-Methyl-1-propanol **6** zeigt ab 10 ppb_v eine lineare Intensitätsabnahme des RIP⁺-Signals. Eine Sättigung der beiden Produkt-Ionensignale ist bei Konzentrationen größer als 40 ppb_v zu beobachten (Abbildung 6.6). An diesem Beispiel wird im Punkt 6.2 die Bestimmung der Nachweisgrenze *NG* beschrieben.

Für die Verbindung 1-Octen-3-ol **7** lässt sich der lineare Bereich der Monomer-Ionen zwischen 0 und 20 ppb_v bestimmen. Eine Sättigung dieses Signals ist bereits bei Konzentrationen über 30 ppb_v erreicht (Abbildung 6.7).

Bei der quantitativen Untersuchung von 3-Octanol **8** wurde herausgefunden, dass keine weitere Erhöhung der Signalintensitäten bei Konzentrationen über 100 ppb_v bestimmbar ist (Abbildung 6.8). Weiterhin wurde festgestellt, dass die Intensitäten aller drei Signale vergleichsweise schwach sind und die Intensitäten gering zur Prüfgaskonzentration ansteigen. Unter Betrachtung der quantitativen Aspekte ist aber abzuleiten, dass diese Verbindung sich nicht für eine MVOC-Detektion eignet.

Bei 2-Hexanon **9** ließen sich keine Signalintensitäten von Konzentrationen unter 100 ppb_v bestimmen. Denn hier wurde kein weiterer Unterschied der Signalintensitäten im Vergleich zum Blindwert festgestellt (Abbildung 6.9). Der Bereich der Monomer-Ionenintensität zwischen 100 und 115 ppb_v wird als linear angesehen und zur Berechnung der Nachweisgrenze *NG* verwendet. Bei Gaskonzentrationen größer als 150 ppb_v sind alle Signale im Sättigungsbereich.

Die Intensität von 2-Pentanol **10** steigt für die Monomer- und Dimer-Ionen bis zu einer Konzentration von 40 ppb_v an (Abbildung 6.10). Eine Sättigung des Monomer-Ionensignals fängt bereits bei Gaskonzentrationen größer als 40 ppb_v an. Für die anderen Ionen-Arten wurde eine Sättigung bei Konzentrationen über 100 ppb_v erkannt. Auffällig bei der Auswertung von **10** sind die relativ hohen Standardabweichungen bei den Konzentrationen 45 sowie 90 ppb_v.

Bei der quantitativen Betrachtung der Signale von 3-Methyl-1-butanol **11** ist festzustellen, dass die RIP⁺-Intensität des Blindwerts kleiner ist, als bei der geringsten generierten Gaskonzentration von 24 ppb_v (Abbildung 6.11). Diese Intensität des RIP⁺ ist als Ausreißer zu betrachten, denn die weiteren Signalintensitäten zeigen den erwarteten annähernd exponentiellen Verlauf. Die Monomer-Ionenintensität verläuft bis zur Konzentration 50 ppb_v linear, die

Dimer-Ionenintensität bis 90 ppb_v. Eine Signalsättigung lässt sich bei Konzentrationen größer als 100 ppb_v ermitteln.

Die quantitative Signalbetrachtung von 2-Methylfuran **12** stellt einen durchaus unerwarteten Verlauf dar, insbesondere gilt dies für den RIP⁺, dessen Intensität bei 300 ppb_v wieder ansteigt. Das Signal 2 (Dimer-Ionen) wurde nur bei einer Konzentration von 600 ppb_v bestimmt. Der lineare Bereich der Monomer-Ionenintensität liegt zwischen 0 und 148 ppb_v.

Aus der Messreihe von 2-Heptanon **13** (Abbildung 6.13) lässt sich der lineare Bereich der Monomer-Ionen zwischen 0 und 90 ppb_v einordnen. Unterschiedliche Signalintensitäten der Spektren wurden für Konzentrationen über 100 ppb_v nicht mehr ermittelt, da ab hier eine Sättigung der Signalintensitäten erreicht ist.

3-Octanon **14** wurde in einem Konzentrationsbereich von 0 bis 1500 ppb_v vermessen. Ab einer Gaskonzentration von 53 ppb_v liegt für die Monomer-Ionen eine Sättigung vor. Die Signalsättigung des RIP⁺ und der Dimer-Ionen ist ab einer Konzentration von 79 ppb_v erreicht.

Durch die gezeigten Befunde konnte ein theoretischer Aspekt der Ionenmobilitätsspektrometrie bei Atmosphärendruck bestätigt werden. Die Signalintensitäten einer Verbindung verhalten sich gegenüber verschiedenen Konzentrationen, wenn überhaupt nur in einem geringen Bereich linear. Der Zusammenhang zwischen der Gaskonzentration und der Signalintensität kann in drei Abschnitte unterteilt werden. Der erste Abschnitt beschreibt den linearen Bereich, insbesondere für die Monomer-Ionen. In den gezeigten Diagrammen (Abbildung 6.1 bis 6.14) stellt die kritische Konzentration entweder ein Maximum dar oder es ließ sich ein zusätzlicher Anstieg ermitteln. Der zweite Bereich quantitativer Zusammenhänge der IMS-Signale ist durch einen zusätzlichen höheren Anstieg der Dimer-Ionen und durch eine stärkere Intensitätsabnahme des RIP⁺ gekennzeichnet. Der dritte Bereich beschreibt die Sättigung der Signale. Dieser Sättigungseffekt lässt sich auf die begrenzte Anzahl der Reaktant-Ionen in der Ionisationszone der Driftzelle bzw. die durch Protonentransfer entstehenden spezifischen Produkt-Ionen zurückführen. In diesem Bereich bewirkt eine weitere Erhöhung der Gaskonzentration keine weitere Bildung von Produkt-Ionen bzw. Intensitätserhöhung der Signale.

Der lineare Bereich des IMS-MINI beträgt für die Monomer-Ionenintensität in den meisten Fällen zwei Zehnerpotenzen bezogen auf den Volumenanteil des Prüfgases. Für den weiteren Verlauf dieser Arbeit wird anhand dieser Erkenntnisse die Nachweisgrenze *NG* bestimmt.

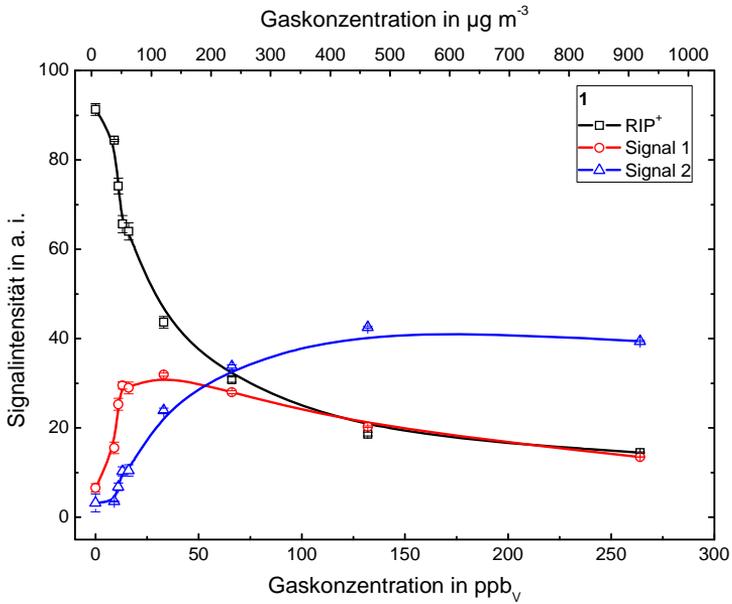


Abbildung 6.1: Konzentrationsabhängigkeit der IMS-Signale von 2-Methyl-3-buten-2-ol 1.

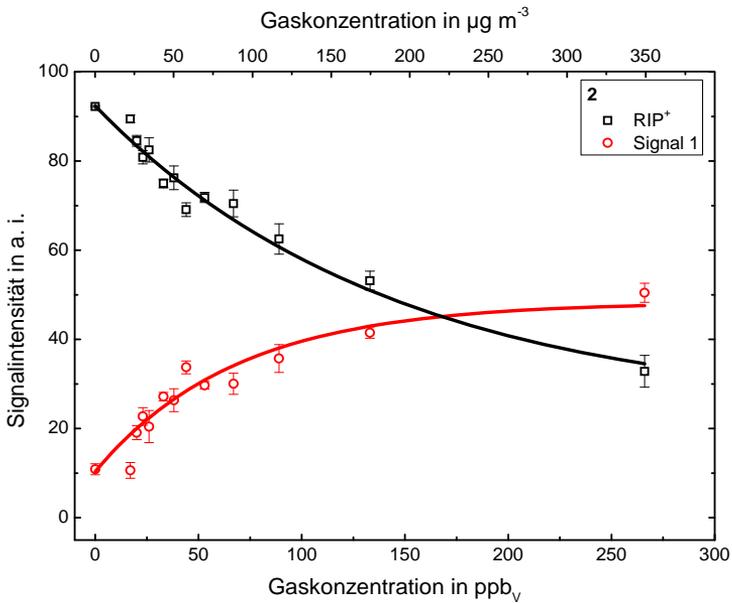


Abbildung 6.2: Konzentrationsabhängigkeit der IMS-Signale von Methanol 2.

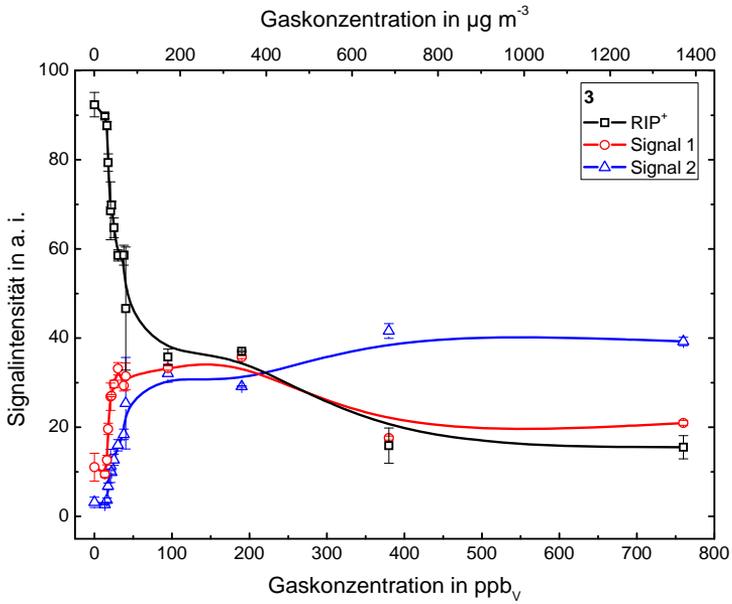


Abbildung 6.3: Konzentrationsabhängigkeit der IMS-Signale von Ethanol 3.

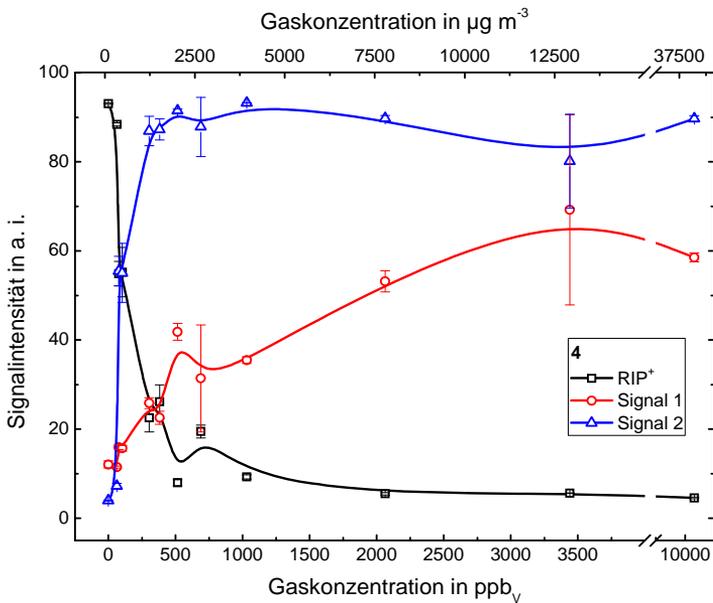


Abbildung 6.4: Konzentrationsabhängigkeit der IMS-Signale von Dimethyldisulfid 4.

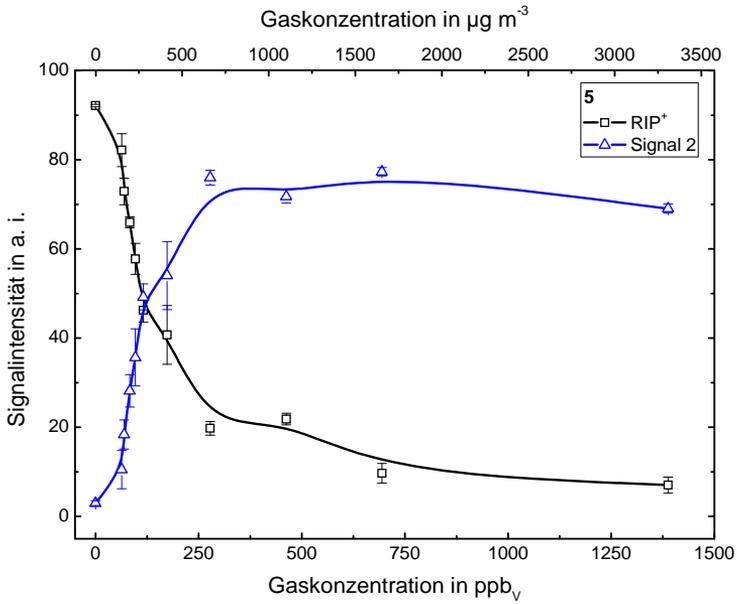


Abbildung 6.5: Konzentrationsabhängigkeit der IMS-Signale von Aceton **5**.

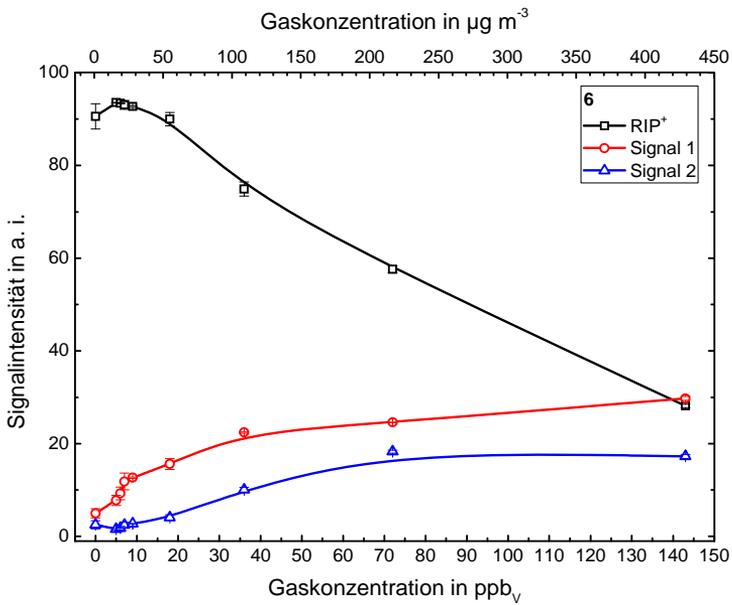


Abbildung 6.6: Konzentrationsabhängigkeit der IMS-Signale von 2-Methyl-1-propanol **6**.

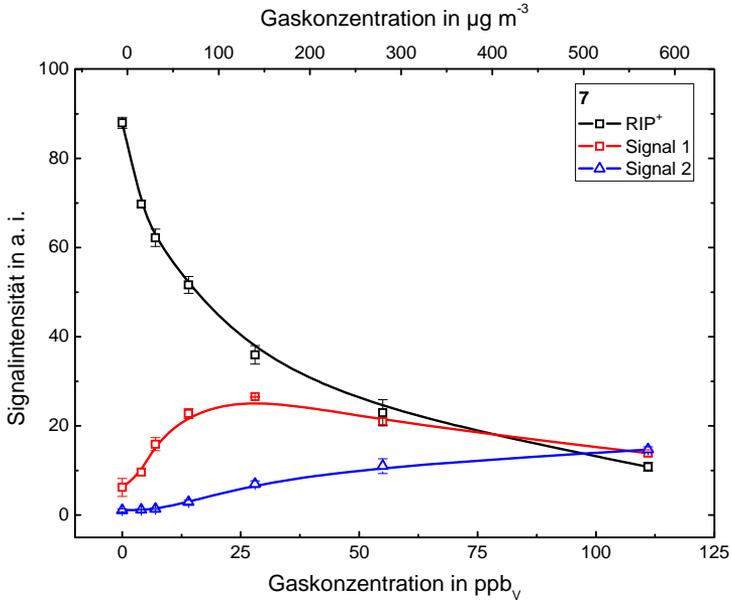


Abbildung 6.7: Konzentrationsabhängigkeit der IMS-Signale von 1-Octen-3-ol **7**.

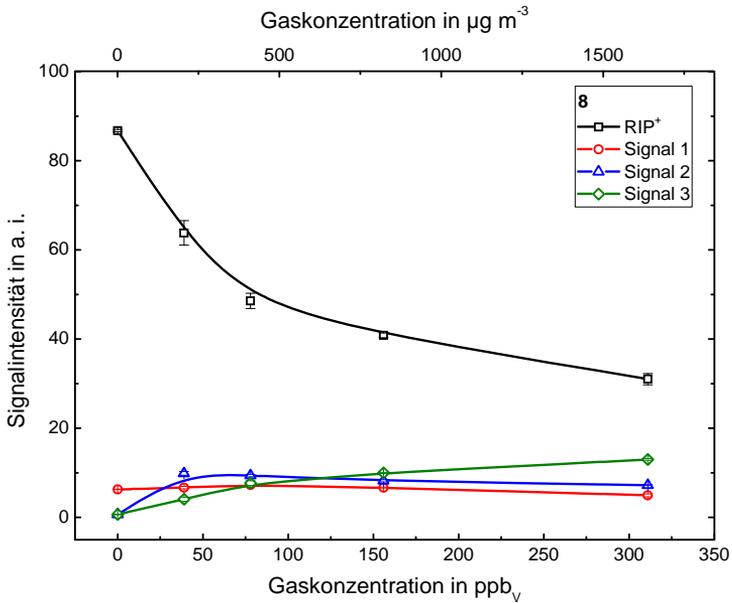


Abbildung 6.8: Konzentrationsabhängigkeit der IMS-Signale von 3-Octanol **8**.

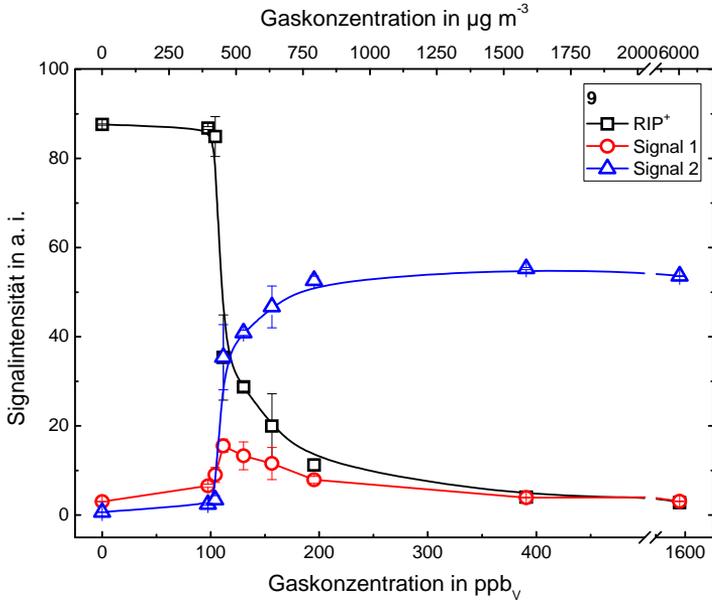


Abbildung 6.9: Konzentrationsabhängigkeit der IMS-Signale von 2-Hexanon 9.

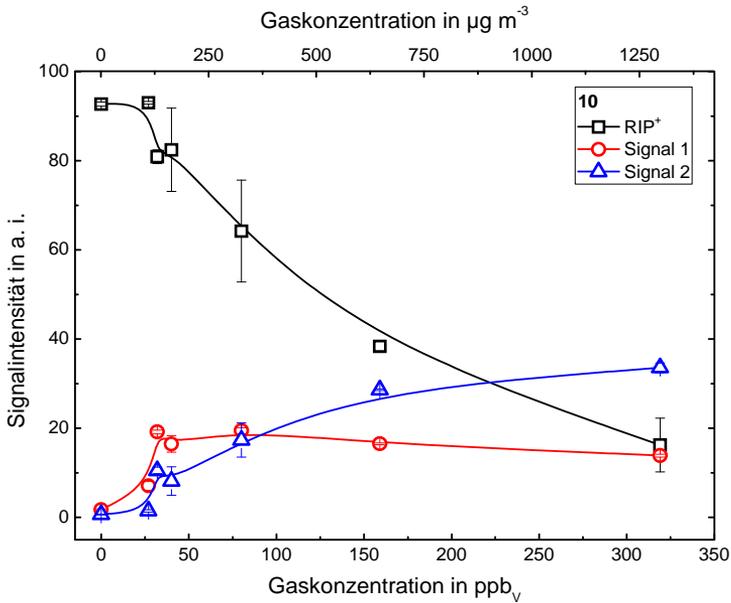


Abbildung 6.10: Konzentrationsabhängigkeit der IMS-Signale von 2-Pentanol 10.

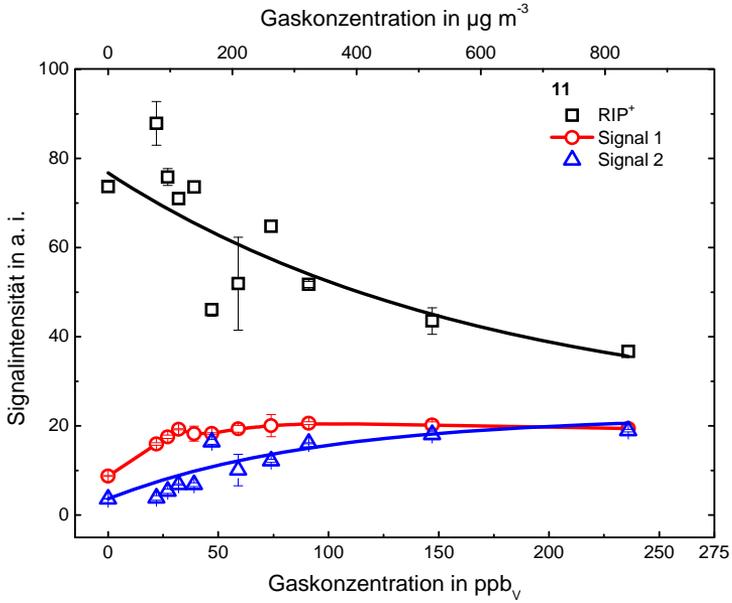


Abbildung 6.11: Konzentrationsabhängigkeit der IMS-Signale von 3-Methyl-1-butanol 11.

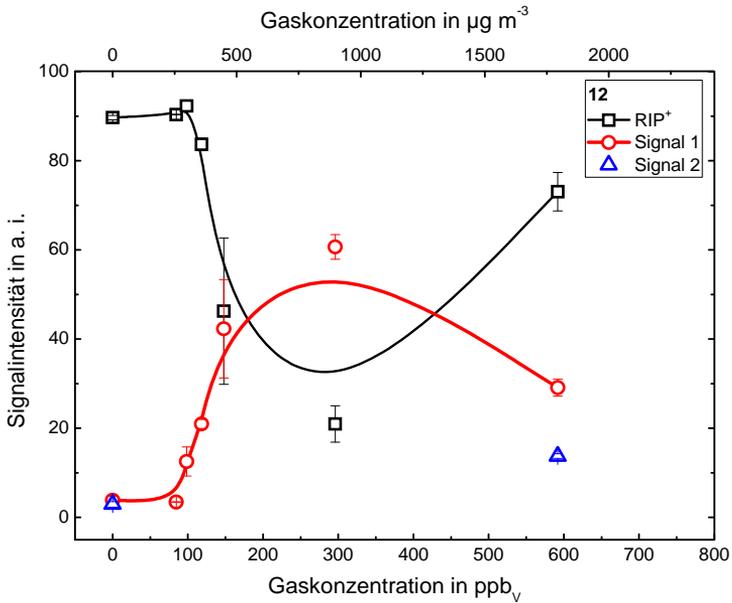


Abbildung 6.12: Konzentrationsabhängigkeit der IMS-Signale von 2-Methylfuran 12.

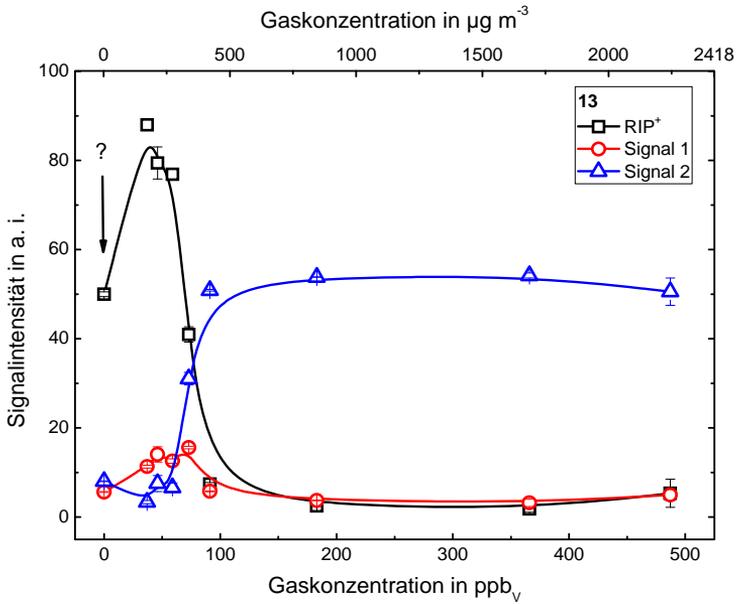


Abbildung 6.13: Konzentrationsabhängigkeit der IMS-Signale von 2-Heptanon 13.

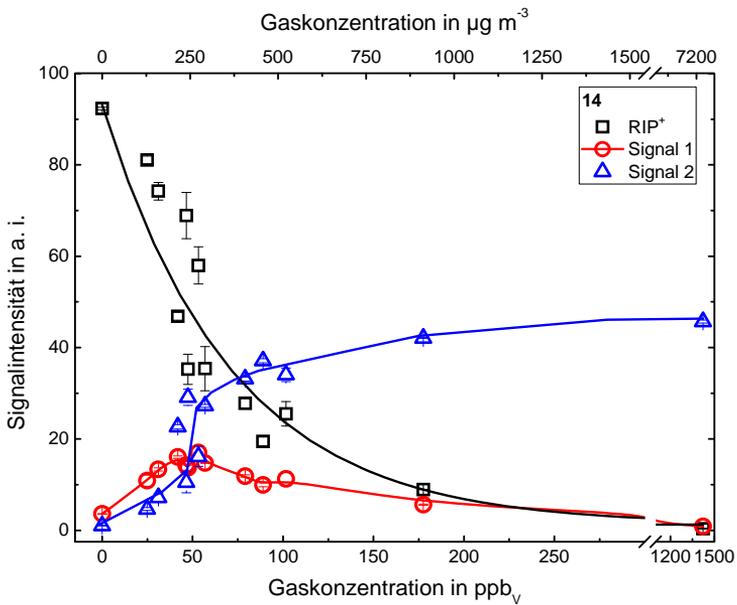


Abbildung 6.14: Konzentrationsabhängigkeit der IMS-Signale von 3-Octanon 14.

6.2 Bestimmung der Nachweisgrenzen

Die Bestimmung der Nachweisgrenze wurde durchgeführt um festzustellen, welche Minimalkonzentration einer leicht flüchtigen organischen Verbindung mittels IMS-MINI zu detektieren ist. Dazu wurden MVOC-Prüfgase verschiedener Konzentrationen durch permeative Beimengung in einen Grundgasstrom hergestellt. Zuerst wurde ein Blindwert der Apparatur mit synthetischer Luft bestimmt. Im weiteren Verlauf der Experimente wurden dem Grundgasstrom MVOC zudosiert, so dass verschiedene Gaskonzentrationen am Auslass der KIN-TEK Apparatur entnommen wurden. Die Signalintensitäten des IMS-MINI werden in Abhängigkeit zur Gaskonzentration dargestellt. Dabei stellen erwartungsgemäß die kleinsten erkennbaren Messwerte die geringsten nachzuweisenden Spurengasgehalte dar. Jedoch hängen diese geringen Konzentrationen vom Stoff selbst und von den apparativen Bedingungen ab. Für eine Kennzeichnung des Nachweisvermögens des benutzten Ionenmobilitätsspektrometers wird deshalb ein Grenzwert mit einer vorgegebenen statistischen Sicherheit von 99,7 % erarbeitet und dargestellt. Der mittlere Blindwert wird aus drei Messungen ermittelt, aus denen an einer signaltypischen Position (relative Driftzeit der Monomer-Ionen) die Signalintensität des Blindwertes bestimmt werden kann. Nach DANZER et al^[96] und KAISER^[97] lässt sich die Nachweisgrenze aus der Kalibrierfunktion $y = b \cdot x + a$ ermitteln. Die Steigung b der Kalibrierfunktion wurde aus dem linearen Verlauf der Signalintensitäten (Dreifachbestimmung) der Monomer-Ionen in Abhängigkeit zur Prüfgaskonzentration bestimmt.

Die Nachweisgrenze NG berechnet sich mit Gleichung (6-1):

$$NG = \frac{3s_B}{b} \qquad \text{Gleichung (6-1)}$$

Damit ist die Nachweisgrenze die niedrigste, mit einer statistischen Sicherheit feststellbare Gaskonzentration. Die Nachweisgrenze hängt nicht von der Signalintensität des Blindwerts selbst, sondern nur von dessen Standardabweichung und der Steigung der Ausgleichsgeraden (Sensitivität) ab. Die Nachweisgrenze kennzeichnet eine Verfahrenskenngröße.^[96]

Die Bestimmung der quantitativen Signalabhängigkeiten gasförmiger MVOC wird in diesem Punkt am Beispiel von 2-Methyl-1-propanol **6** erläutert.

- Schritt 1 - Ermittlung der Standardabweichung der Signalintensitäten des Blindwertes

Aus den qualitativen Untersuchungen sind die zu erwartenden Werte der relativen Driftzeit und der reduzierten Mobilität der MVOC bekannt. Der Mittelwert der relativen Driftzeit des Monomers (Signal 1, $t_{rd,1}$) dient als Signalpositionierung in der Betrachtung des Blindwertes. Für **6** ist dies die Position $t_{rd,1} = 1,19 \pm 0,2$ %. Zunächst wurden drei Blindwerte bei einem Volumenstrom von $0,20 \text{ L min}^{-1}$ aufgezeichnet. Anschließend wurde bei der entsprechenden relativen Driftzeit die Signalintensität notiert. Aus diesen Werten wurde die Standardabweichung berechnet. Für das in Abbildung 6.15 gezeigte Beispiel der Blindwertbestimmung wurden folgende Signalintensitäten ermittelt: 6-B1 mit 6,12 a. i.; 6-B2 mit 4,39 a. i. und 6-B3 mit 4,43 a. i. Die Standardabweichung s_B beträgt 0,99 a. i.

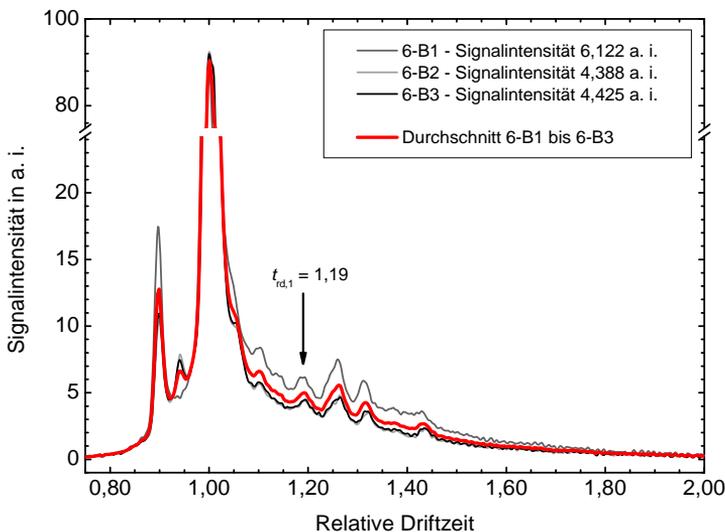


Abbildung 6.15: Darstellung der Blindwerte; $t_{rd,1} = 1,19 \equiv$ relative Driftzeit der Monomeren von **6**.

- Schritt 2 - Generierung der Gaskonzentrationen und Bestimmung der Signalintensitäten

Für diese Versuche wurden MVOC-Prüfgase mit bekannten Konzentrationen mittels permeativer Beimengung generiert und vermessen. Die Verbindung 2-Methyl-1-propanol **6** wurde im Konzentrationsbereich von 0 bis 134 ppb_v (0 bis 429 µg m⁻³) untersucht. Zu jeder Konzentration wurden drei Messungen durchgeführt. In Tabelle 6.1 sind die Gaskonzentrationen σ und β , der Volumenstrom Q und die Signalintensitäten der Monomer-Ionen von **6** dargestellt. Die Signalintensitäten der Dimer-Ionen werden für die Bestimmung der Nachweisgrenze NG nicht berücksichtigt. Die jeweiligen Messbedingungen wie Druck und Temperatur in der Driftzelle befinden sich im elektronischen Anhang und können anhand der Spektrennummern zugeordnet werden.

Tabelle 6.1: Signalintensitäten der Monomer-Ionen (Signal 1) in Abhängigkeit von der Prüfgaskonzentration.

Nr.	s	b	Q	Intensität in a. i.	
	ppb _v	µg m ⁻³	L min ⁻¹	RIP ⁺	Monomer
6-B1	0	0	0,20	87,46	6,21
6-B2	0	0	0,20	92,41	4,39
6-B3	0	0	0,20	91,93	4,43
6-07	5	14	6,00	93,54	8,44
6-08	5	14	6,00	93,59	6,48
6-09	5	14	6,00	93,54	8,38
6-10	6	17	5,00	93,42	9,99
6-11	6	17	5,00	93,55	7,68
6-12	6	17	5,00	93,29	10,09
6-13	7	21	4,00	93,62	10,36
6-14	7	21	4,00	93,54	11,38
6-15	7	21	4,00	92,00	13,82
6-16	9	27	3,20	92,76	12,82
6-17	9	27	3,20	92,51	12,56
6-18	9	27	3,20	92,89	12,60
6-19	18	54	1,60	91,39	14,54
6-20	18	54	1,60	90,10	15,44
6-21	18	54	1,60	88,51	16,81
6-22	36	107	0,80	73,13	22,57
6-23	36	107	0,80	75,71	22,35
6-24	36	107	0,80	75,94	22,34
6-25	71	214	0,40	56,83	24,53
6-26	71	214	0,40	57,72	24,65
6-27	71	214	0,40	58,30	24,60
6-28	143	429	0,20	27,73	29,60
6-29	143	429	0,20	28,34	30,27
6-30	143	429	0,20	28,37	29,44

- Schritt 3 - Graphische Darstellung des linearen Bereichs der Signalintensitäten der Monomer-Ionen in Abhängigkeit zur Gaskonzentration

Die Mittelwerte der Signalintensitäten des linearen Bereichs der Monomer-Ionenintensität von 6 sind in Abbildung 6.16 dargestellt. Die Achse x_1 symbolisiert die Gaskonzentration als Volumenanteil und die Achse x_2 als Massenkonzentration. Die Intensität der Monomer-Ionen wird durch die Kreise dargestellt. Der lineare Bereich der Monomer-Ionen liegt zwischen 0 bis 20 ppb_v. Die ermittelte Gleichung dieser linearen Anpassung lautet: $y = 0,598 x + 5,864$ ($r = 0,925$).

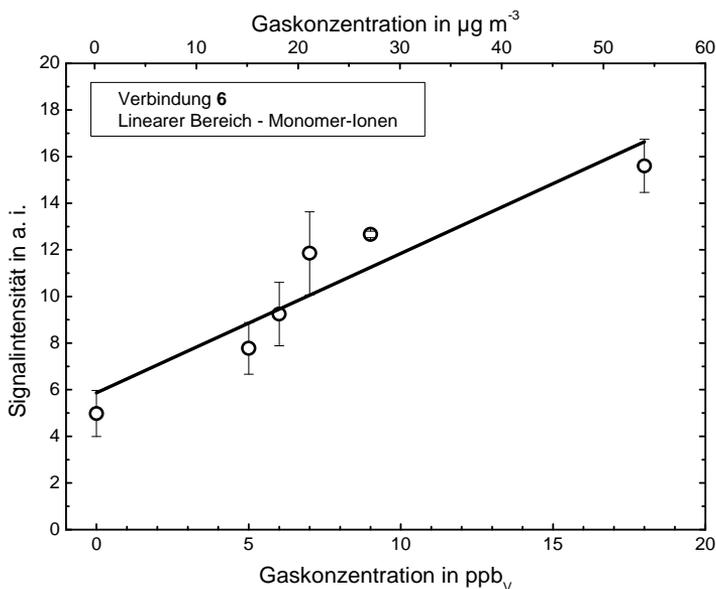


Abbildung 6.16: Intensitäten der Monomer-Ionen im linearen Bereich von 6.

- Schritt 4: Berechnung der Nachweisgrenze NG und Bestimmungsgrenze BG

Die in den Schritten 1 und 3 bestimmte Standardabweichung der Signalintensität des Blindwertes s_B und der ermittelte Anstieg des linearen Bereichs b werden in Gleichung (6-1) entsprechend eingesetzt. Die Nachweisgrenze wurde zunächst für die Volumenkonzentration berechnet. Die Umrechnung in die Massenkonzentration erfolgt nach Gleichung (4-3). Daraus resultiert für **6** eine Nachweisgrenze von 5 ppb_v bzw. 15 µg m⁻³.

Berechnung des Beispiels:

$$NG = \frac{3s_B}{b} = \frac{3 \cdot 0,99}{0,598} = 4,96 \approx \underline{\underline{5 \text{ ppb}_v}}$$

$$BG = 2NG = 2 \cdot 5 \text{ ppb}_v = \underline{\underline{10 \text{ ppb}_v}}$$

Die Nachweisgrenzen der 14 MVOC wurden anhand der konzentrationsabhängigen Signale nach diesen gezeigten Schritten berechnet. Die spezifischen Nachweisgrenzen der einzelnen Verbindungen werden in Tabelle 6.2 aufgelistet. Die Nachweisgrenzen der MVOC liegen im Bereich zwischen 1 bis 51 ppb_v bzw. 2 bis 192 µg m⁻³.

Tabelle 6.2: Übersicht der berechneten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen.

Nr.	Stoff	s_B	b	Linearer Bereich				NG		BG	
				ppb _v		µg m ⁻³		ppb _v	µg m ⁻³	ppb _v	µg m ⁻³
				von	bis	von	bis				
1	2-Methyl-3-buten-2-ol	0,94	1,694	0	20	0	60	2	6	3	12
2	Methanol	1,24	0,535	0	50	0	65	7	9	14	18
3	Ethanol	0,33	0,860	0	30	0	60	1	2	2	4
4	Dimethyldisulfid	0,81	0,048	0	300	0	1150	51	192	101	384
5	Aceton	0,53	0,400	0	122	0	290	4	9	8	19
6	2-Methyl-1-propanol	0,99	0,598	0	20	0	54	5	15	10	30
7	1-Octen-3-ol	2,01	1,221	0	30	0	153	5	25	10	51
8	3-Octanola)	0,06	0,013	0	80	0	419	14	75	28	149
9	2-Hexanon	0,08	0,077	0	130	0	530	3	12	6	25
10	2-Pentanon	0,17	0,219	0	80	0	323	2	8	5	17
11	3-Methyl-1-butanol	0,09	0,327	0	35	0	124	1	3	2	6
12	2-Methylfuran	0,94	0,226	0	180	0	550	13	41	25	82
13	2-Heptanon	0,08	0,131	0	80	0	368	2	8	4	16
14	3-Octanon	0,08	0,301	0	50	0	250	1	4	2	8

7 Untersuchung von MVOC-Gemischen und Querempfindlichkeiten

7.1 IMS Spektren von MVOC-Gemischen

Da bei der Anwendung der IMS zur Untersuchung der MVOC-Emissionen von Schimmelpilzen in einer Emissionskammer sowie in der Innenraumdiagnostik zu detektierende Gemische leicht flüchtiger organischer Verbindungen vorkommen, wurden fünf verschiedene Stoffgemische getestet. Dabei galt es herauszufinden, ob sich Signale auslöschten oder Interferenzsignale mehrerer Produkt-Ionen detektiert werden. Insgesamt wurden fünf Stoffgemische folgender Zusammensetzung untersucht:

Gemisch 1 (G1)	3 und 7	$\beta_{\text{ges}} = 1,9 \text{ mg m}^{-3}$
Gemisch 2 (G2)	4, 6 und 8	$\beta_{\text{ges}} = 5,3 \text{ mg m}^{-3}$
Gemisch 3 (G3)	3, 6 und 9	$\beta_{\text{ges}} = 0,7 \text{ mg m}^{-3}$
Gemisch 4 (G4)	4, 7, 9, 10, 11	$\beta_{\text{ges}} = 8,1 \text{ mg m}^{-3}$
Gemisch 5 (G5)	4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14	$\beta_{\text{ges}} = 4,8 \text{ mg m}^{-3}$

Die Konzentrationen der einzelnen MVOC in den jeweiligen Gemischen sind Tabelle 7.1 beschrieben. Die Gasgemische wurden durch permeative Beimengungen von MVOC in synthetische Luft bereitgestellt. Von den Substanzgemischen wurden jeweils drei Spektren aufgezeichnet. Für eine Spektrencharakterisierung wurde je Gemisch ein Spektrum der Dreifachbestimmung ausgewählt (Abbildung 7.1). Die Spektreninterpretation erfolgt hierbei nur unter Berücksichtigung des qualitativen Parameters relative Driftzeit, t_{rd} .

Tabelle 7.1: Massenkonzentrationen der MVOC-Gemische G1 bis G5.

G1		G2		G3		G4		G5	
Nr.	mg m ⁻³	Nr.	mg m ⁻³	Nr.	mg m ⁻³	Nr.	mg m ⁻³	Nr.	mg m ⁻³
3	1,4	4	0,4	3	0,2	4	1,6	4	0,5
7	0,5	6	3,3	6	0,2	7	2,1	6	0,4
---		8	1,6	9	0,3	9	1,6	7	0,6
---		---		---		10	1,4	8	0,6
---		---		---		11	1,4	9	0,5
---		---		---		---		10	0,4
---		---		---		---		11	0,4
---		---		---		---		12	0,4
---		---		---		---		13	0,6
---		---		---		---		14	0,6

Im Zwei-Komponentengemisch (G1) wurden die Verbindungen Ethanol **3** und 1-Octen-3-ol **7** in einem Konzentrationsverhältnis von 2,8 zu 1 gemischt und betrachtet. Bei qualitativer Betrachtung sind neben dem RIP drei weitere Signale zu erkennen. Die relativen Driftzeiten bei 1,05 und 1,14 repräsentieren das Monomer- bzw. das Dimer-Signal der Verbindung **3**. Das Signal mit einer relativen Driftzeit von 1,18 wurde dem Monomer-Ion von **7** zugeschrieben. Eine qualitative Zuordnung der Signale zum Zwei-Komponentengemisch G1 ist sehr gut.

Das Konzentrationsverhältnis des Gemisches G2 beträgt Dimethyldisulfid **4**/2-Methyl-1-propanol **6**/3-Octanol **8** (1,0/8,3/4,0 w/w). Das Signal bei der relativen Driftzeit von 1,18 stellt die Monomere von **6** und **8** dar sowie die Dimer-Ionen von **4**. Das Signal bei 1,39 entspricht dem Dimer-Signal von **6**. Die Signale bei 1,73 und 1,83 korrelieren mit den Dimer-Signalen von **8**. Bei der Untersuchung dieses Gemisches wurden zusätzliche Signale und ein erhöhter Untergrund in der relativen Driftzeitregion von 1,10 bis 2,00 festgestellt. Die Erhöhung des Untergrundes entsteht durch Reaktionen zwischen den Produkt-Ionen, die dann als komplexe Ionencluster detektiert werden. Eine stoffliche Zuordnung dieser Signale ist mit einem massenselektiven Detektor (IM-MS) möglich, was im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht untersucht wurde.

Im Gemisch G3 wurden die Verbindungen **3/6/9** im Massenverhältnis (1,0/1,6/3,3 w/w) untersucht. Dabei wurden die Signale bei 1,05 und 1,15 dem Stoff **3** zugeordnet, die Signale bei 1,19 und 1,39 dem Monomer- und Dimer-Signal von **6** sowie bei 1,56 dem Dimer-Signal der Verbindung **9**. Das Monomersignal von **9** ($t_{rd} = 1,21$) ist nur nach mathematischer Entfaltung der Schulter des Signals bei 1,19 durch die Software „IMS_1“ bestimmbar. Dieses Drei-Komponentengemisch zeigt zusätzlich drei weitere Signale bei 1,27, 1,34 und 1,47 relativer Driftzeit. Diese Signale können ohne Trenntechniken nicht den untersuchten Verbindungen zugeordnet werden. Vielmehr spiegeln diese Signale mögliche Produkt-Ionen aus Zwischenreaktionen wider.

Das Gemisch G4 besteht aus den fünf Komponenten Dimethyldisulfid **4**, 1-Octen-3-ol **7**, 2-Hexanon **9**, 2-Pentanol **10** und 3-Methyl-1-butanol **11** in dem Massenverhältnis (1,1/1,5/1,1/1,0/1,0 w/w) überwiegt ein Signal bei 1,55 relativer Driftzeit, welches den Verbindungen **9** und **10** (Dimer) zugeordnet werden kann. Das Signal bei einer relativen Driftzeit von 1,18 lässt sich den Monomer-Signalen von Dimethyldisulfid **4**, 2-Methyl-1-propanol **6** und 1-Octen-3-ol **7** zuordnen. Diese Signale überlagern sich und erschweren die eindeutige Zuordnung. Die Monomersignale von **9** und **10** bei 1,22 überlagern sich ebenfalls. Im Gemisch G4 wurden weitere Signale bestimmt, jedoch wurden nicht alle erwarteten Signale der MVOC detektiert.

Das fünfte Spektrum wurde von dem Zehn-Komponentengemisch (G5) bestimmt. In diesem Fall korrelieren die erwarteten Signale kaum mit den relativen Driftzeiten der Einzelsubstan-

zen. Trotzdem lassen sich jedoch einige Signale zuordnen. So zeigt das Signal mit der geringen Intensität von 2,03 a. i. bei 1,07 wahrscheinlich das Monomersignal von **4**. Das minimale Signal bei einer relativen Driftzeit von 1,28 kann den Verbindungen **12** oder **13** zugeordnet werden. Das Dimer-Signal von 8 erscheint bei 1,72. Das intensive Signal bei der relativen Driftzeit 1,76 könnte der Verbindung **14** zugeordnet werden. Wahrscheinlicher ist jedoch eine Überlagerung mehrerer Substanzsignale, was eine Zuordnung erschwert.

Eine Identifizierung einzelner MVOC in Gemischen ist begrenzt möglich. Gründe hierfür sind ähnliche Werte relativer Driftzeiten der Signale sowie Reaktionen zwischen den Produkten. Die Bildung von Interferenzsignalen erschwert eine eindeutige Zuordnung der MVOC anhand derer relativen Driftzeiten. Diese Untersuchungen zeigen, dass eine Zuordnung der Signalpositionen in Gemischen nur bis zu maximal fünf Komponenten bedingt möglich ist. Allerdings sollten auch hier schon Überlagerungen bzw. Fehlinterpretationen der stoffspezifischen Driftzeiten berücksichtigt werden. Um solche Querreaktionen bei der Detektion von Gasmischen mittels Ionenmobilitätsspektrometrie zu vermeiden, ist für weitere Versuche der Einsatz einer Trenntechnik der Gemische durch eine Kapillarsäule zu empfehlen.

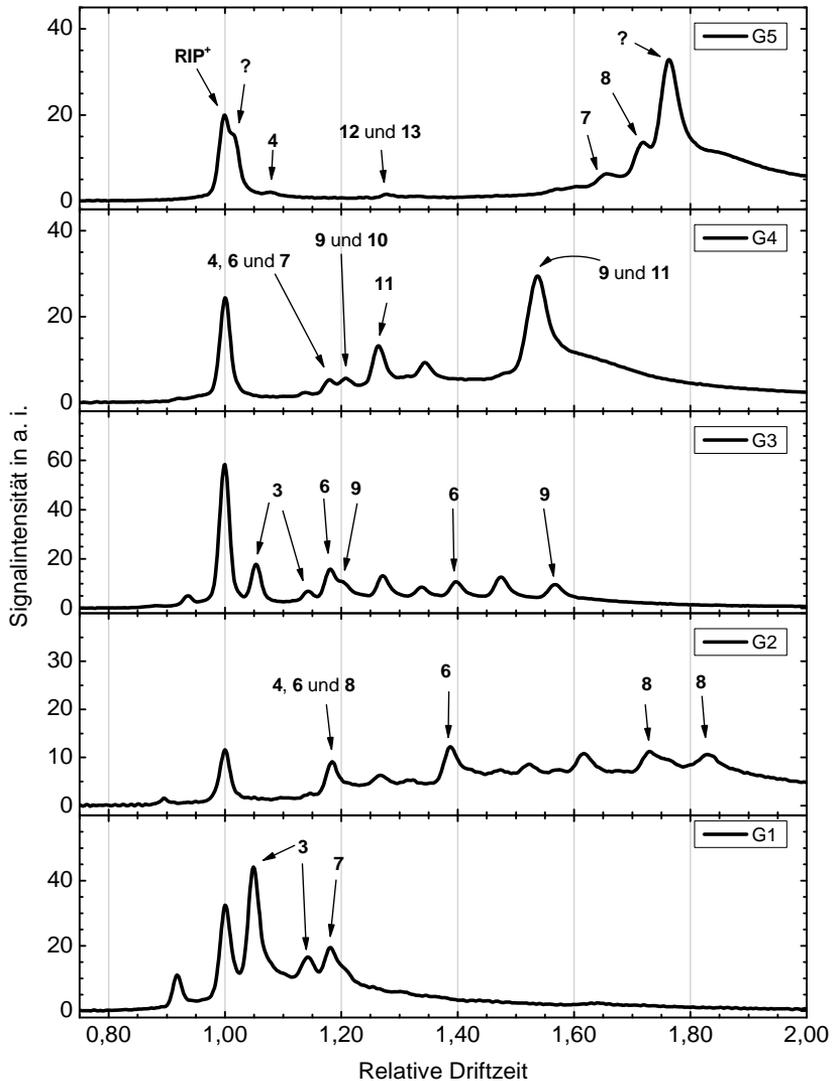


Abbildung 7.1: Spektren der Mehrkomponentengemische G1 bis G5 mit den jeweiligen Signalen der untersuchten Verbindungen. Nicht markierte Signale können keiner Verbindung zugeordnet werden.

7.2 Untersuchung von Querempfindlichkeiten

Dieser Punkt beschreibt die ermittelten Spektren von Produkten, die aus weiteren leicht flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) bestehen, im Haushalt angewendet werden und die Detektion von MVOC in Innenräumen negativ beeinflussen können.

In Rahmen dieser Arbeit werden die Spektren von Transpulmin[®], einer kampferhaltigen Salbe (Q1), weißer Latexfarbe - Baufan[®] (Q2), ethanolhaltigem Fensterreiniger (Q3), Febreze[®] - ein ethanolhaltiges Desinfektionsmittel (Q4) und gasförmige Abbrennprodukte einer Räucherkerze (Q5) gezeigt und erläutert (Abbildung 7.2). Die Spektren der einzelnen Untersuchungen, inklusive Messbedingungen, sind im elektronischen Anhang zusammengefasst - Ordner „07 MVOC Gemische und Querempfindlichkeiten“.

Bei den folgenden Betrachtungen werden die ermittelten relativen Driftzeiten t_{rd} unter Berücksichtigung einer 3%igen Standardabweichung der qualitativen MVOC-Kalibrierung (siehe Punkt 5.2) miteinander verglichen. In der Tabelle 7.2 sind die ermittelten relativen Driftzeiten der Signale der Spektren aus Abbildung 7.2 dargestellt.

Tabelle 7.2: Ermittelte t_{rd} -Werte der fünf Haushaltsprodukte.

Signalnr.	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5
	t_{rd}	t_{rd}	t_{rd}	t_{rd}	t_{rd}
1	0,90	0,92	0,88	---	0,91
2	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
3	1,05	1,05	1,05	1,05	---
4	---	---	1,07	---	---
5	---	1,10	---	---	---
6	1,14	1,14	1,14	1,15	1,14
7	---	---	1,18	---	---
8	---	1,19	---	---	---
9	---	---	1,20	---	---
10	---	1,25	1,25	---	---
11	---	---	1,29	---	1,28
12	1,32	---	---	---	---
13	---	1,35	---	---	---
14	---	---	---	1,39	1,38
15	---	---	---	---	1,41
16	1,43	---	1,44	---	---
17	1,49	---	---	---	---
18	1,60	---	---	---	---
19	---	---	---	1,67	1,67
20	1,74	---	---	---	---
21	1,77	---	---	---	---
22	1,84	---	---	---	---

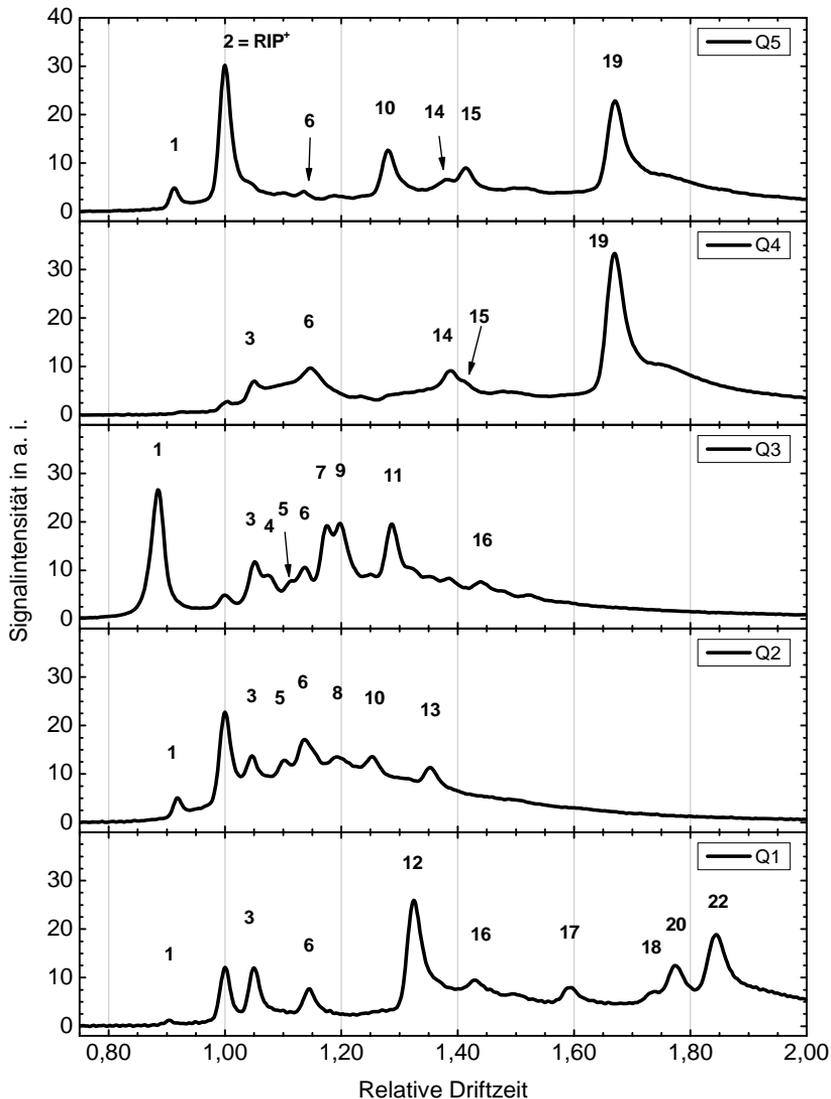


Abbildung 7.2: Ermittelte Spektren der fünf Haushaltsprodukte (Q1 bis Q5).

Das Spektrum Q1 von Transpulmin® zeigt eine Vielzahl an Signalen. Die Signale 3 und 6 können Ethanol **3** zugeordnet werden. Die relative Driftzeit des stark ausgeprägten Signals 12 beträgt 1,32. Diese Signallage entspricht der von 3-Octanon **14**. Signal 22 mit einer relativen Driftzeit von 1,84 repräsentiert die Signallage des dritten Signals von 3-Octanol **8**. Die Signale 16, 17, 18 und 20 können keiner relativen Driftzeit der in Punkt 5.2 ermittelten qualitativen Daten zugeordnet werden.

Das Spektrum der Wandfarbe (Q2) weist einen erhöhten Untergrund auf. Dadurch heben sich die Signale gering von der Basislinie ab. Dieses Emissionsspektrum zeigt ebenfalls Signalpositionen, die aus der Untersuchung von MVOC Hauptindikatoren bekannt sind. Zum Beispiel repräsentiert Signal 8 bei einer relativen Driftzeit von 1,19 die monomeren Signale von 1-Octen-3-ol **7**, 2-Methyl-1-propanol **6** und von Dimethyldisulfid **4**.

Im Spektrum des Fensterreinigers (Q3) wurden die Signale 3 und 6 detektiert. Diese entsprechen den Monomer- und Dimer-Ionen von Ethanol **3**. Das Signal 7 mit einer relativen Driftzeit von 1,18 entspricht den Monomersignalen der Substanzen 2-Methyl-1-propanol **6** und 1 Octen-3-ol **7**. Signal 9 ist den Monomer-Ionen von 2-Hexanon **9** zuzuordnen. In diesem Spektrum wurde das Signal 1 bei einer relativen Driftzeit von 0,88 bestimmt. Dieses Signal ist gleich der relativen Driftzeit von Ammoniak bzw. den hydratisierten Ammonium-Ionen des Typs $H_4^+N(H_2O)_n$. Zum Vergleich ist das Spektrum von reinem Ammoniak im Punkt 13.3.3 abgebildet.

Die Emissionsspektren des Desinfektionsmittels (Q4) und der Räucherkerze (Q5) zeigen ein intensives Signal 19 bei einer relativen Driftzeit von 1,67. Unter Berücksichtigung der Toleranzgrenze aus den Untersuchungen reiner MVOC kann dieses Signal sowohl dem Dimer-Ion von 1-Octen-3-ol **7** ($t_{rd} = 1,65$) oder 2-Heptanon **13** mit ($t_{rd} = 1,69$) zugeordnet werden.

Diese Versuche haben gezeigt, dass IMS-Signale haushaltsüblicher Produkte mit hohen Eigenemissionen detektierbar sind. Bei diesen Spektren können die Signale denen von reinen MVOC zugeordnet werden. Hier ist anzumerken, dass diese MVOC gar nicht enthalten sind. Somit können Produkte die selbst VOC emittieren, die Detektion von MVOC aus Schimmelpilzen beeinflussen, wenn diese Verbindungen beispielsweise gleiche relative Driftzeiten aufweisen. Andererseits können die Signale nicht eindeutig einem bestimmten Stoff zugeordnet werden, da nicht auszuschließen ist, dass noch andere Stoffe, die in dieser Arbeit nicht untersucht wurden, die gleichen relativen Driftzeiten aufweisen wie die verwendeten reinen MVOC. Das heißt, dass VOC aus der Innenraumluft das Vorhandensein von MVOC-Indikatoren vortäuschen und so zu einem „falsch-positiven“ Ergebnis führen können. Die Vielzahl möglicher Emissionen aus haushaltstypischen Produkten und die daraus resultierenden Spektren bzw. Signale stehen den MVOC als Metaboliten von Schimmelpilzen gegenüber. Bei Versuchen in Innenräumen muss daher stets berücksichtigt werden, dass die Interpretation der Spektren durch weitere VOC gestört werden kann. Für die Auswertung der Spektren wird daher ein multivariates Datenanalyseverfahren verwendet (Punkte 8 und 9).

8 Detektion von MVOC aus kultivierten Schimmelpilzen

Zahlreiche Pilze können im Wohnbereich an vielen Stellen auf unterschiedlichen Materialoberflächen (z. B. Tapete und Holz) optimal bei hoher Luftfeuchte bzw. hohen a_w -Werten und ausreichendem Nahrungsangebot wachsen und ein Spektrum verschiedenster Metaboliten von MVOC produzieren.

Die Daten der Schimmelpilzuntersuchungen befinden sich zusätzlich im elektronischen Anhang - Ordner „08 Schimmelpilze“.

8.1 Methoden zur Überimpfung und Aufbau der Emissionskammer

8.1.1 Kultivierung auf Nährmedien

Aus einer Vielzahl von Schimmelpilzarten, welche häufig in Innenräumen isoliert wurden, sind sieben für eine Untersuchung nach einer Literaturstudie ausgewählt worden (siehe Punkt 13.4). Durch die Untersuchung der emittierten leicht flüchtigen Verbindungen dieser Pilzarten soll festgestellt werden, ob Schimmelpilze MVOC art- und altersspezifisch produzieren. Die Ergebnisse der Arten *Aspergillus niger* (DSM 1957), *Chaetomium globosum* (DSM 1962) und *Penicillium chrysogenum* (DSM 1075) werden in diesem Punkt erläutert.

Die Arten stammen aus der DMSZ Deutsche Sammlung für Mikroorganismen und Zellkulturen. Als Reinkulturen wurden diese auf Medium 90 (Malzextrakt-Agar, Fa. Merck; *Chaetomium globosum*) und Medium 129 (Kartoffelstärke-Glucose-Agar, Fa. Merck, *Aspergillus niger* und *Penicillium chrysogenum*) kultiviert. Das Nährmedium wurde entsprechend der Anleitungen vorbereitet, in Kulturschalen ($d = 9$ cm) gegossen, getrocknet und nach Autoklavierung steril verschlossen. Zur Überimpfung wurden auf mindestens 7 Tage alten Nährmedium 100 μL einer Sporensuspension mit einer Konzentration 10^8 Sporen pro Milliliter per Drigalski-Spatel unter sterilen Bedingungen verteilt.

8.1.2 Kultivierung auf Baumaterialien

Es wurden folgende unsterile Baumaterialien mit verschiedenen Schimmelpilzarten als Mischsporenkultur besiedelt: Raufasertapete - 16 Stücke $d = 9$ cm mit *Alternaria alternata* (DSM 62010), Kiefernholz - 20 Normhölzer a $5 \times 2,5 \times 1$ cm, Gipskartonplatten - 11 Stücke a $5 \times 5 \times 1$ cm). Das Ziel dieser Versuche ist, festzustellen, welchen Einfluss die Eigenemissionen der Baumaterialien auf die emittierten MVOC haben und ob MVOC-Emissionen durch ein Pilzwachstum nachzuweisen sind.

Dabei wurde wie folgt vorgegangen. Zuerst wurden die zu besiedelnden Baumaterialien befeuchtet. Die Materialien wurden für einen Tag in destilliertes Wasser getaucht. Danach sind die Baumaterialien in eine 22,4 L große Emissionskammer gelegt worden, um Eigenemissionen aus den befeuchteten Materialien als Blindwert zu detektieren.

Im zweiten Schritt wurden Schimmelpilzsporen aus einer wässrigen Suspension in der Emissionskammer vernebelt (Ultraschall-Aerosol-Beimpfungsgerät UAB-1, Technologiezentrum Oberflächentechnik und Umweltschutz Leipzig GmbH). Die verschiedenen Baumaterialien wurden durch die sedimentierenden Sporen des Aerosols beimpft. Für diese Versuche wurde Suspensionen (a 10 mL mit 10^8 KBE mL^{-1}) von Schimmelpilzen eingesetzt, die die Arten *Stachybotrys chartarum* (DSM 2144), *Aspergillus niger* (DSM 1957), *Cladosporium cladosporioides* (DSM 62121) und *Penicillium chrysogenum* (DSM 1075) enthielt.^[98] In Abbildung 8.1 wird die Beimpfung von Baumaterialien gezeigt.



Abbildung 8.1: Schema Ultraschall-Aerosol-Beimpfung, 10 mL Sporensuspension im Ultraschallbad (A); zu beimpfende Baumaterialien, auf denen das Sporenaerosol durch den orangefarbenen Trichter verteilt wird (B).

Auf den drei Materialien - Raufasertapete, Kiefernholz und Gipskarton - ließ sich ein Schimmelpilzwachstum feststellen (Abbildung 8.2). Die Luft innerhalb der Emissionskammer wurde mittels IMS untersucht. Die ermittelten Spektren befinden sich im elektronischen Anhang (Ordner 83 Pilze auf Baumaterialien).



A



B



C

Abbildung 8.2: Gipskarton, 13 d nach Beimpfung (A), Kiefernholz, 13 d nach Beimpfung (B), Raufasertapete, 7 d nach Beimpfung (C).

8.1.3 Experimenteller Aufbau der Emissionsmessungen

Aufgebaut wurde eine Emissionskammer, welche eine ausreichend große Wachstumsfläche, für die Erzeugung von MVOC unterschiedlicher Art und Konzentration unter Beachtung des Gesundheitsschutzes gestattet. Die Möglichkeit einer künstlichen Atmosphäre zum Wachstum der Pilze wurde durch eine 22,4 L Emissionskammer (Exsikkator) realisiert. Um eine konstante Luftfeuchte von mindestens 75 % während der Kultivierungsphase zu ermöglichen, wurden am Boden der Emissionskammer 100 mL einer autoklavierten, übersättigten Kochsalzlösung (36%ig; Natriumchlorid, pro analysis, Th. Geyer) gestellt.^[99] Die Kultivierungstemperatur betrug 21 °C. Die Überprüfung der klimatischen Bedingungen - Luftfeuchte und Temperatur - in der Emissionskammer wurde mit einem kapazitiven Feuchtesensor bestimmt (FUNKY, ESYS GmbH).

Um die Emissionskammeratmosphäre vor Luftverunreinigungen bzw. vor Fremdinfektionen anderer Mikroorganismen zu schützen, wurden an der Frischluftzufuhr (Lufteingang) ein Aktivkohlefilter (Rotilabo[®], Fa. Roth) sowie ein Sporenfilter/Partikelfilter zum sterilen Belüften (Midisart[®] 2000, Fa. Sartorius) angebracht. Am Ausgangsstutzen wurde ebenfalls ein Sporenfilter angeschlossen, um eine Verteilung der sich in der Emissionskammer befindlichen Sporen in die Umgebungsluft sowie ein mögliches Eindringen ins IMS-MINI zu vermeiden (siehe Abbildung 8.3).

Die Schlauchklemmen werden nacheinander nur während der Probenahme geöffnet. Dabei wurden 200 mL min⁻¹ Luft vom IMS-MINI angesaugt und analysiert. Die Dauer der Beprobung hat 10 Minuten betragen.

Die MVOC-Messungen mittels Ionenmobilitätsspektrometer wurden mit GC-MS-Analysen verglichen. Dafür wurden MVOC aus der Emissionskammeratmosphäre auf einem Adsorbens (Anasorb 747, Fa. SKC) angereichert. Die experimentelle Anordnung einer Anreicherung von MVOC auf Adsorbentien ist schematisch in Abbildung 8.4 dargestellt. Zum Zeitpunkt der Probenahme wurden die Verbindungen der Emissionskammer geöffnet, so dass die Luft der Emissionskammer mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 mL min⁻¹ über das Adsorbentmaterial strömt. Das Probenahmevervolumen beträgt 72 L. Die verwendete GC-MS-Methode ist im Punkt 13.5.1 beschrieben.

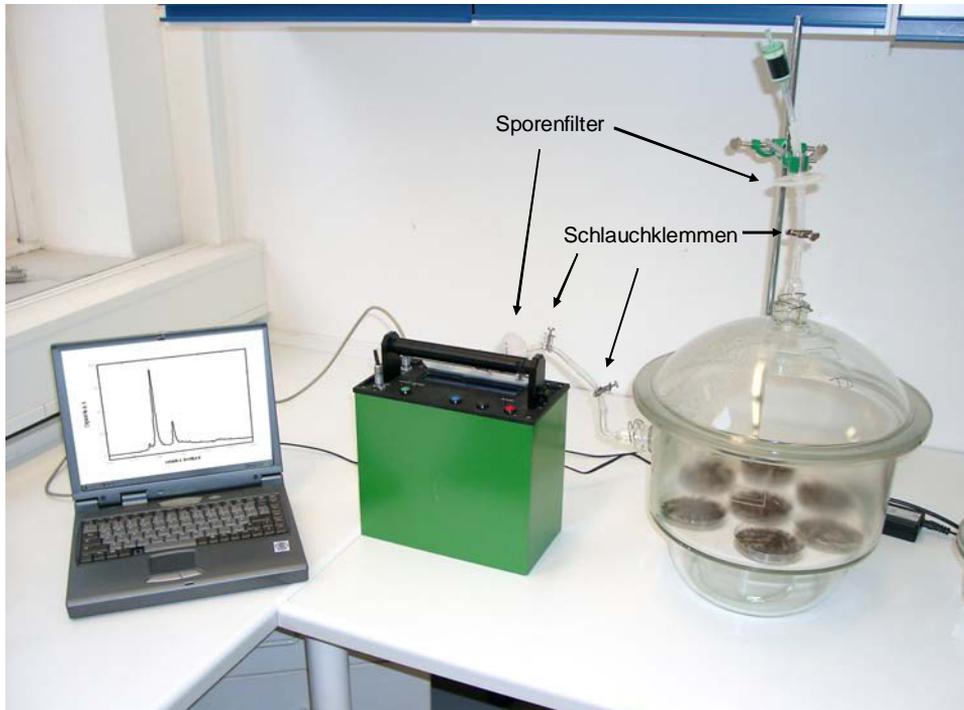


Abbildung 8.3: Versuchsaufbau zur MVOC-Detektion mittels IMS-MINI.

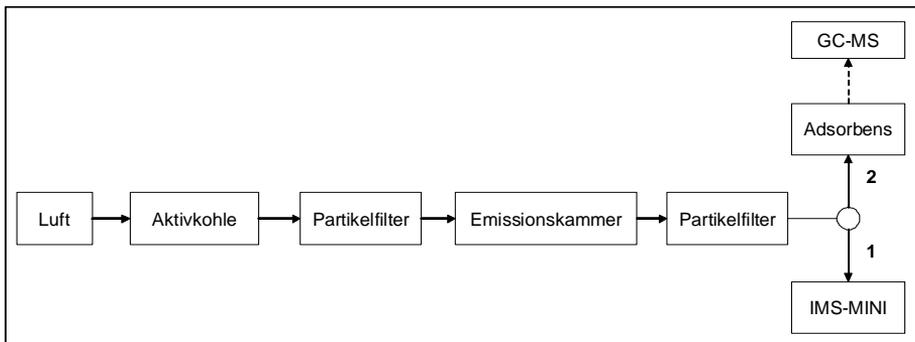


Abbildung 8.4: Schema für die MVOC-Detektion mittels IMS-MINI sowie für die externe GC-MS-Analytik im Labor.

8.1.4 Anwendung der Hauptkomponentenanalyse (PCA) zur Auswertung der Ionenmobilitätsspektren

Die Hauptkomponentenanalyse (englisch *principal component analysis*, PCA) als chemometrisch-multivariates Verfahren wurde 1901 von K. Pearson entwickelt und ist 1933 von H. Hotelling angewendet worden. Mit dem Aufkommen leistungsstarker Rechner wurde dieses Verfahren seit den 1970er Jahren in der analytischen Chemie etabliert. Das Ziel der PCA ist eine einfache graphische Darstellung eines Datensatzes zum Erkennen von Ähnlichkeiten, Abhängigkeiten und Zusammenhängen. Dabei wird ein Verlust an Informationen möglichst gering gehalten. Mit der Hauptkomponentenanalyse werden aus den gemessenen Daten neue künstliche Merkmale gewonnen, die als Hauptkomponenten (PC) / Faktoren bezeichnet werden. Die Ausgangsdaten werden dafür mathematisch transformiert. Aus mathematischer Sicht entspricht dies dem Auffinden der Eigenwerte und Eigenvektoren des Datensatzes.^[96, 100-104] In der Ionenmobilitätsspektrometrie wurde dieses multivariate Verfahren von KARPAS et al. angewendet, um leicht flüchtige Amine zu detektieren, die durch bakterielle Vaginose gebildet wurden: Die IMS-Spektren wurden mittels PCA ausgewertet wobei Unterschiede zwischen gesunden und kranken Probanden sich feststellen ließen.^[105, 106]

In den Versuchsreihen wurden zunächst drei Spektren mittels IMS-MINI vor der Beimpfung gemessen, um das Eigenemissionsspektrum der Baumaterialien zu ermitteln. Diese Spektren stellen den Vergleichswert der Betrachtungen dar. Weitere Luftproben wurden ab dem Zeitpunkt der Überimpfung der Baumaterialien zu verschiedenen Kultivierungszeiten genommen und deren Spektren bestimmt. Durch die Besiedlung der feuchten Baumaterialien wird mit fortschreitender Kultivierungszeit eine Veränderung der Gaszusammensetzung in der Emissionskammer erwartet. Mittels der Hauptkomponentenanalyse wird untersucht, ob aus vorhandenen Merkmalen (Signalintensitäten) der Spektren (Objekte) durch lineare Übertragung neue Merkmale abzubilden und dabei die Menge an Informationen auf einen Punkt zu reduzieren sind.

Für die multivariate Darstellung der IMS-Spektren durch die Hauptkomponentenanalyse wurde eine Verfahrensprozedur entwickelt, die beispielhaft an einem Spektrum der Kiefernholzkultivierung erklärt wird. Zunächst wurden die ausgewählten Spektren mit der Software „IMS_1“ ausgewertet (siehe Punkt 2.2). Die Driftzeiten wurden nach Gleichung (2-26) auf den RIP⁺ normiert.

Diese Datenvorbehandlung wurde für jedes ermittelte Spektrum der Schimmelpilzkultivierung angewendet. Die gewonnenen normierten Merkmale aller Spektren des Versuchs wurden in einer neuen Matrix entsprechend angeordnet. Einen Ausschnitt dieser Datenanordnung der spektralen Merkmale zeigt Tabelle 8.1. In der Kopfzeile sind die relativen Driftzeiten von 0,75

bis 2,00 angegeben. Die Spalte „Nr.“ gibt die Spektrenbezeichnung an. In den Zeilen sind die Signalintensitäten in a. i. der jeweiligen Spektren aufgelistet. In Abbildung 8.5 ist beispielhaft dieser ausgewählte Spektralbereich von 0,75 bis 2,00 relativer Driftzeit rot markiert. Die Datennummern „KH-02-1“ bis „KH-02-3“ stellen die Merkmale der Blindwertbestimmung (unbeimpfte Materialien) dar. Im Tabellenkopf sind die relativen Driftzeiten angeordnet. Diese Art der Datenvorbehandlung wird als Q-Technik bezeichnet - Objekte (Spektrum) als Zeile und Merkmale (Signalintensität) als Spalte.^[103] Die Hauptkomponentenanalyse dieser Matrizen wurde mit der Software Rapid Miner, Version 4.6, (Rapid-I GmbH) über eine Kovarianzmatrix mit 95%igem Vertrauensbereich berechnet. Die Darstellung der Ergebnisse dieser PCA erfolgt im Punkt 8.3.2.

Tabelle 8.1: Normierte Merkmale der Kiefernholz-Untersuchung.

Nr.	0,750	0,751	0,753	...	0,998	1,000	1,002	...	1,997	1,998	2,000
KH-02-1	0,061	0,073	0,067	...	37,042	37,469	37,000	...	1,123	1,135	1,154
KH-02-2	0,153	0,177	0,146	...	25,977	25,983	25,537	...	1,489	1,440	1,416
KH-02-3	0,073	0,024	0,000	...	24,103	24,371	24,188	...	1,385	1,434	1,538
KH000-1	0,085	0,079	0,055	...	7,794	7,898	7,892	...	2,606	2,686	2,728
KH000-2	0,043	0,067	0,092	...	7,361	7,446	7,422	...	2,710	2,722	2,722
KH000-3	0,055	0,061	0,073	...	7,080	7,098	7,025	...	2,850	2,869	2,863
KH005-1	0,037	0,024	0,006	...	8,710	8,850	8,722	...	3,015	2,966	2,911
KH005-2	-0,018	-0,012	0,012	...	9,460	9,467	9,167	...	2,917	2,887	2,869
KH005-3	0,055	0,024	-0,006	...	5,078	5,096	4,980	...	3,210	3,217	3,210
KH013-1	0,085	0,098	0,085	...	10,236	10,242	9,961	...	2,203	2,216	2,258
KH013-2	0,018	0,000	-0,012	...	3,345	3,394	3,345	...	2,637	2,637	2,643
KH013-3	0,043	0,043	0,031	...	1,752	1,782	1,776	...	2,795	2,765	2,753
KH049-1	-0,110	-0,024	0,061	...	20,428	20,923	20,795	...	1,721	1,642	1,544
KH049-2	-0,043	-0,049	-0,031	...	4,663	4,767	4,761	...	2,490	2,411	2,393
KH049-3	0,018	0,012	0,018	...	2,887	2,905	2,893	...	2,563	2,533	2,545
KH145-1	-0,122	-0,104	-0,024	...	7,440	7,526	7,397	...	2,319	2,283	2,246
KH183-1	0,049	0,067	0,073	...	6,110	6,128	5,994	...	2,258	2,228	2,209
KH183-2	0,067	0,024	0,006	...	8,832	9,009	8,954	...	2,222	2,203	2,191
KH183-3	0,024	0,024	0,031	...	5,768	5,927	5,927	...	2,380	2,386	2,386

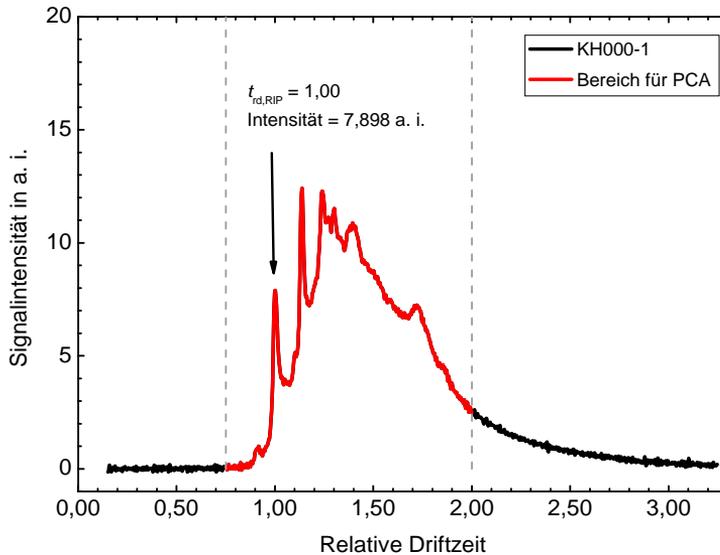


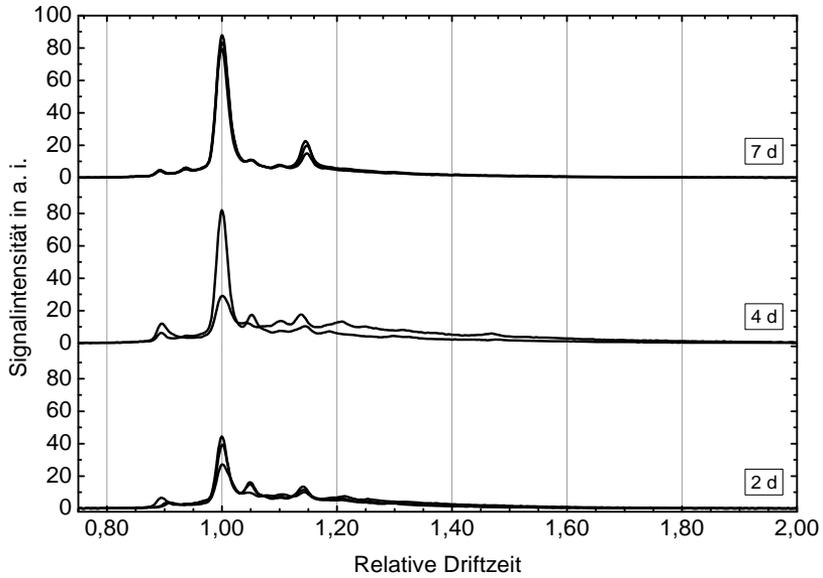
Abbildung 8.5: Grafische Darstellung des Objekts KH000-1. Das Spektrum wurde bei 1019 hPa und 319 K aufgenommen. Die Driftzeit des RIP⁺ beträgt 6,61 ms.

8.2 Ergebnisse der Schimmelpilzkultivierung auf Nährmedien

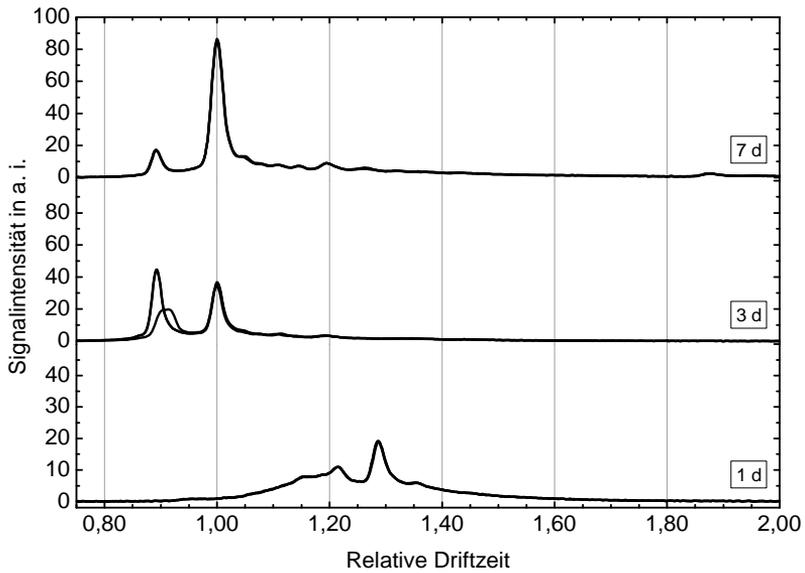
8.2.1 Emissionsspektren der Nährmedien (Blindwert)

Zunächst sind unbeimpfte Nährmedien für eine Woche in die Emissionskammer hineingestellt worden. Dabei wurden die Eigenemissionen der unbeimpften Nährmedien mittels IMS-MINI bestimmt. Diese Messungen der Eigenemissionen der Nährmedien werden als Blindwert im Vergleich zu den beimpften und kultivierten Schimmelpilzen verwendet.

Die ermittelten Ionenmobilitätsspektren der Emissionen sind in Abbildung 8.6 dargestellt. In diesen Spektren ist festzustellen, dass die Intensität der Eigenemissionen nach sieben Tagen in der Emissionskammer abnimmt. Es werden lediglich Signale leicht flüchtiger Verbindungen geringer Intensität detektiert, obwohl das Nährmedium einen charakteristischen Geruch hat. Für die Kultivierungen wurden Agarschalen mit Nährmedien verwendet, welche länger als eine Woche gelagert wurden. Dadurch ist kein signifikanter Einfluss der Nährmedienemissionen auf die MVOC-Emissionen kultivierter Schimmelpilzarten zu erwarten.



A



B

Abbildung 8.6: IMS-Spektren der unbeimpften Nährmedien 90 (A) und 129 (B).^[135]

8.2.2 IMS-Spektren der Schimmelpilzkultivierung

Die charakteristischen Emissionsspektren der drei Schimmelpilzarten wurden mittels IMS-MINI bis zu einem Zeitpunkt von 45-tägiger Kultivierungsdauer untersucht. Die Spektren, die im Abstand von einigen Tagen aufgenommen wurden sind für *Aspergillus niger* in Abbildung 8.7 dargestellt, für *Penicillium chrysogenum* in Abbildung 8.8 und für *Chaetomium globosum* in Abbildung 8.9. Die IMS Signalmuster zeigen Unterschiede im Vergleich zu den Blindwertmessungen und detektieren die Emission leicht flüchtiger organischer Verbindungen mikrobiellen Ursprungs bereits nach zwei bis vier Tagen. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Schimmelpilze während der Kultivierung kein konstantes Emissionsmuster haben. Sowohl die Art der Verbindung als auch deren Konzentration variiert über die gesamte Versuchsdauer.

In der ersten Phase - 2 bis 17 Tage nach Überimpfung - werden durch das IMS-MINI eine Vielzahl an Signalen im relativen Driftzeitenbereich von 0,75 bis 2,00 neben dem Reaktantionen-Peak ermittelt. Nach dieser Phase sinkt die Signalintensität der MVOC im Allgemeinen, aber es werden dennoch einige Signale leicht flüchtiger Verbindungen an späteren Kultivierungszeitpunkten detektiert.

Die GC-MS Analysenergebnisse der MVOC Emissionen sind in den Abbildungen 8.10 bis 8.12 dargestellt. Dabei sind die berechneten Konzentration der Hauptverbindungen und die Total-MVOC-Konzentration in Abhängigkeit zur Kultivierungszeit aufgetragen. So konnten erhebliche MVOC Emissionen in der Zeitspanne von 3 bis 15 Tagen der Kultivierung für alle drei Arten festgestellt werden. Ein weiterer intermediärer Anstieg der MVOC-Konzentration wurde bei *Chaetomium globosum* festgestellt. Bei allen drei untersuchten Arten wurde die Bildung von 3-Octanon **14** beobachtet. In der Gasanalyse von *Aspergillus niger* und *Chaetomium globosum* wurde weiterhin 2-Methylfuran **12** detektiert. *Aspergillus niger* emittiert zudem Dimethyldisulfid **4** und *Chaetomium globosum* auch 1-Octen-3-ol **7** und 3-Octanol **8**. Die ermittelte Total-MVOC-Konzentration der Arten *Penicillium chrysogenum* und *Aspergillus niger* erreichte ein Maximum von $35 \mu\text{g m}^{-3}$ zwischen 3 und 15-tägiger Kultivierungsdauer. Im Vergleich zur Analyse von *Chaetomium globosum* wurde hierbei eine MVOC-Bildung über einen längeren Zeitraum gefunden. Aus diesen Ergebnissen ist zu erkennen, dass die höchste MVOC-Konzentration zu Beginn der Kultivierung emittiert wird. Mit dem Ende der Trophophase (exponentielle Wachstumsphase) nach ca. 3 Tagen ändert sich der Metabolismus der Schimmelpilze hin zur Idiophase (stationäre Wachstumsphase). Zu diesem Zeitpunkt werden die Konidien sowie die Sporen gebildet und MVOC freigesetzt. Nach 15 Tagen sind die meisten Nährstoffe aus den Nährmedien verwertet, weshalb ab diesem Zeitpunkt die MVOC-Emissionen sinken. Wie die Untersuchung an *Chaetomium globosum* zeigt, wurden hierbei MVOC-Emissionen über einen längeren Zeitraum der Kultivierung detektiert.

In der Literatur wurden ähnliche Ergebnisse mittels GC-MS zur Korrelation zwischen MVOC Produktion und Art- sowie Substratspezifität beschrieben ^[28, 75]. Auch der Einfluss der Kultivierungszeit auf die emittierten MVOC und deren Konzentration konnte im Vergleich mit KELLER^[85] bestätigt werden.

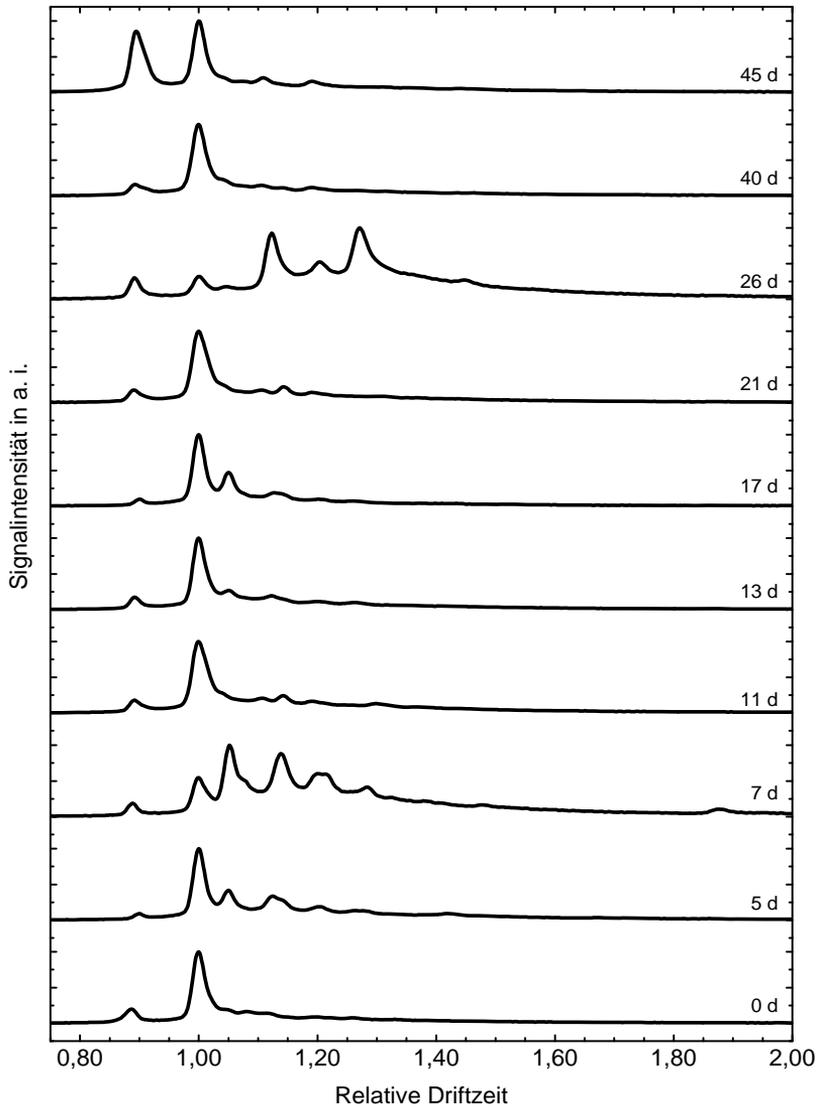


Abbildung 8.7: IMS-Spektren der Kultivierung von *Aspergillus niger*. Jedes Spektrum ist mit der entsprechenden Kultivierungszeit gekennzeichnet.^[135]

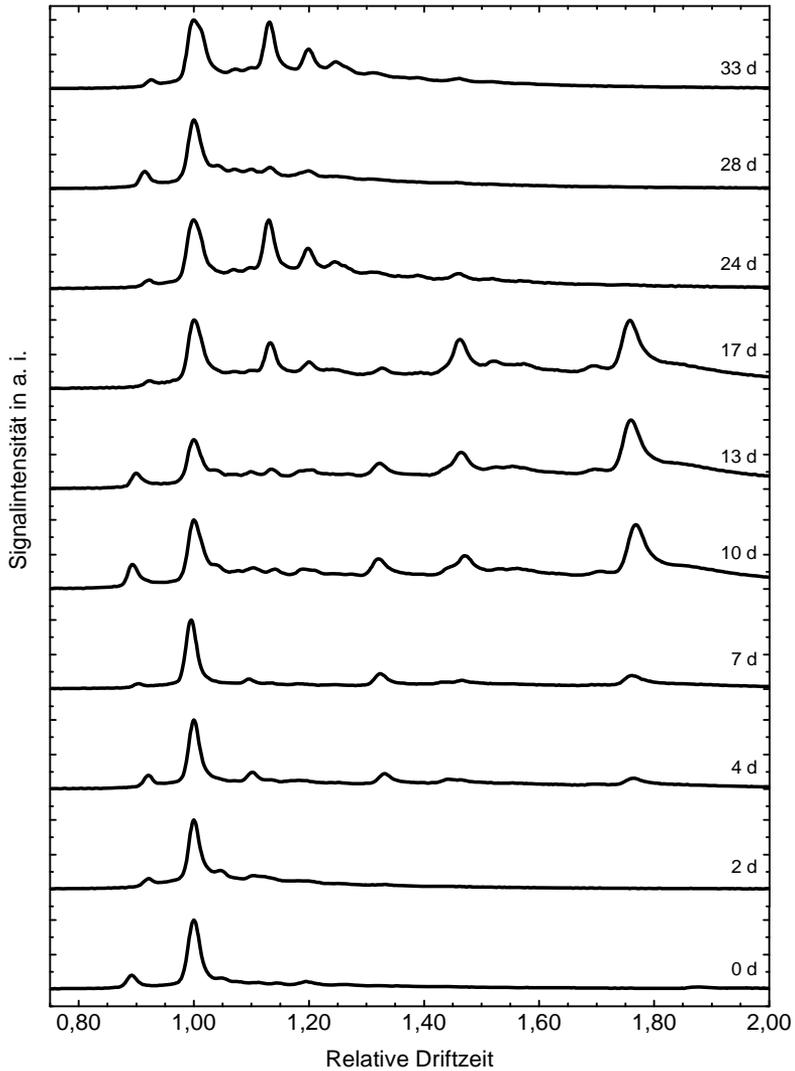


Abbildung 8.8: IMS-Spektren der Kultivierung von *Penicillium chrysogenum*. Jedes Spektrum ist mit der entsprechenden Kultivierungszeit gekennzeichnet.^[135]

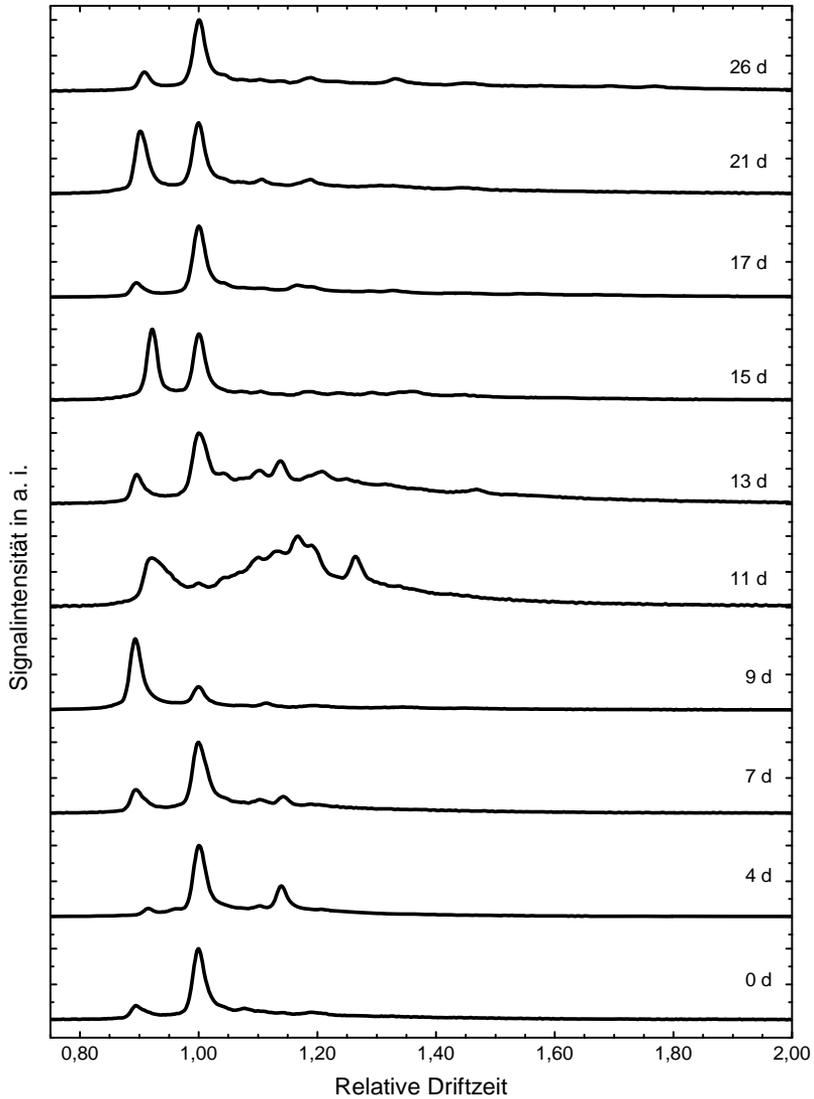


Abbildung 8.9: IMS-Spektren der Kultivierung von *Chaetomium globosum*. Jedes Spektrum ist mit der entsprechenden Kultivierungszeit gekennzeichnet.^[135]

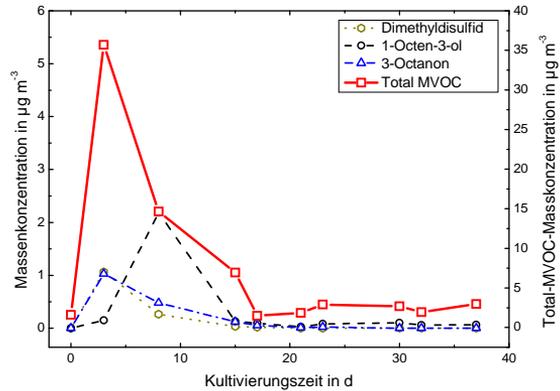


Abbildung 8.10: Mittels GC-MS bestimmte MVOC von *Aspergillus niger*.^[135]

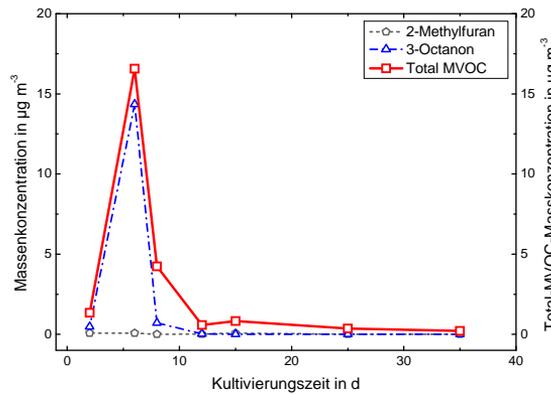


Abbildung 8.11: Mittels GC-MS bestimmte MVOC von *Pen. chrysogenum*.^[135]

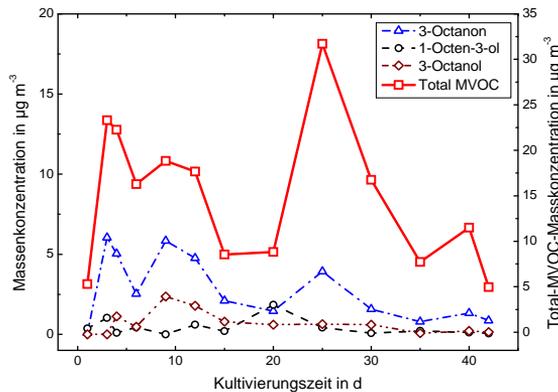


Abbildung 8.12: Mittels GC-MS bestimmte MVOC von *Cha. globosum*.^[135]

8.2.3 Signalzuordnung und Hauptkomponentenanalyse ausgewählter IMS-Spektren

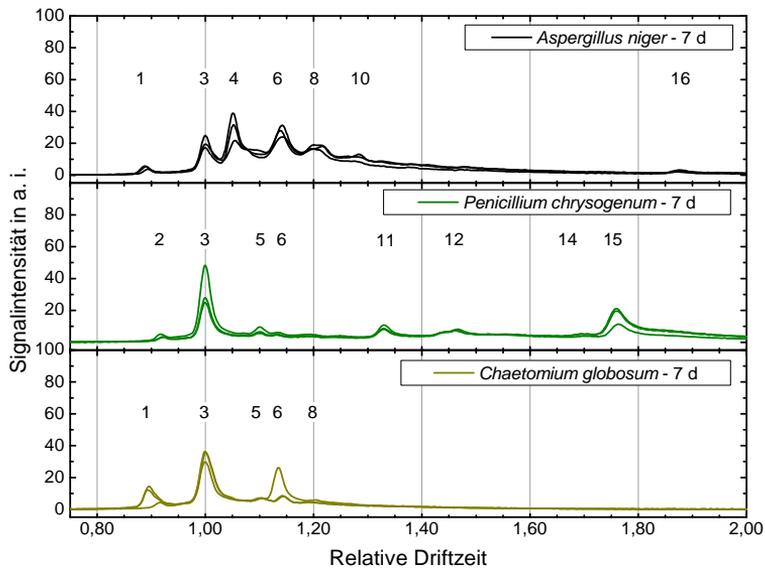
Charakteristische IMS-Spektren der MVOC-Gemische von drei Schimmelpilzarten nach sieben und 17-tägiger Kultivierungsdauer sind in Abbildung 8.13 dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass die Spektren zu einem bestimmten Kultivierungszeitpunkt für die jeweilige Art spezifisch sind. Vor dem Signal der Reaktant-Ionen (RIP^+) sind ein oder zwei Signale mit einer höheren Mobilität erkennbar. In diesen Spektren wurden des Weiteren 13 Signale detektiert, welche eine geringere Mobilität als die Reaktant-Ionen haben.

Das Spektrum von *Aspergillus niger* weist vier intensive Signale im Bereich 1,00 bis 1,30 relativer Driftzeit auf. Zusätzlich erscheinen bei relativen Driftzeiten von 0,90 und 1,90 zwei weitere Signale. Das Spektrum von *Penicillium chrysogenum* hat drei charakteristische Signale im Bereich von 1,30 bis 1,80 relativer Driftzeit. Dahingegen zeigt das Spektrum von *Chaetomium globosum* zwei intensive Signale bei einer relativen Driftzeit von 0,89 und 1,14.

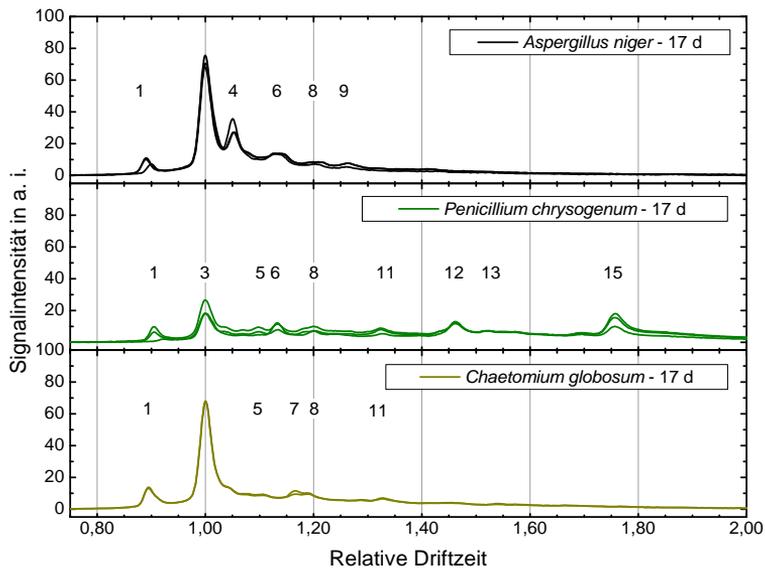
Eine Hauptkomponentenanalyse dieser Spektren wurde durchgeführt, um die Unterschiede der einzelnen MVOC-Spektren der Emissionskammeratmosphäre zu verdeutlichen. Die Darstellung der zwei größten Hauptkomponenten zeigt, dass die Spektren der Schimmelpilzarten vom unbeimpften Nährmedium zu unterscheiden sind (Abbildung 8.14). Auch können anhand der MVOC-Emissionen die Schimmelpilzarten untereinander unterschieden werden. Allerdings sind die Unterschiede zum Blindwert nach 17-tägiger Kultivierungsdauer für *Aspergillus niger* und *Chaetomium globosum* geringer als nach sieben Tagen.

Eine Zuordnung der IMS-Signale zu spezifischen MVOC kann auf Basis der GC-MS-Untersuchungen sowie über die ermittelten Mobilitätsparameter der einzeln mittels IMS untersuchten Verbindungen (siehe Punkt 5.2, Tabelle 5.1) erreicht werden. Da Schimmelpilze keine Reinstoffe, sondern Gemische an MVOC mit unterschiedlichen Konzentrationen emittieren, sind in den Spektren die in Punkt 7.1 beschriebenen Effekte und überlagerte Signale erkennbar. In dieser formellen Betrachtung wurde eine Toleranz der relativen Driftzeit von 0,02 sowie der reduzierten Mobilität von $0,025 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die Zuordnung spezifischer, leicht flüchtiger Verbindungen berücksichtigt. Die Signale bei 0,89 und 0,92 relativer Driftzeit, welche oft in vielen weiteren Luftspektren festzustellen sind, werden durch Ammoniak ($PA = 853,6 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[107] und Stickstoffmonoxid-Ionen hervorgerufen (Signal 1 und 2).^[55] Die Detektion dieser Ionen mit einer hohen Protonenaffinität führt oft zu ausgeprägten Signalen in IMS Spektren und beeinflusst den Protonentransfer der Reaktant-Ionen zu weiteren Analytmolekülen geringerer Protonenaffinität. Signal 3 in Abbildung 8.13 ist das Signal der positiven Reaktant-Ionen und Signal 4 kann den Monomer-Ionen von Ethanol **3** zugerechnet werden. Das Signal 6 entspricht den dimeren Ionen von Ethanol **3** und Aceton **5**. Signal 8

kann den drei Monomer-Ionen von 1-Octen-3-ol **7**, 2-Methyl-1-propanol **6** und 2-Hexanon **9**, Signal 9 3-Methyl-1-butanol **11** (Monomer-Ion) und Signal 10 den Monomer-Signalen von 2-Methylfuran **12** und 2-Heptanon **13** zugeordnet werden. Diese leicht flüchtigen Verbindungen gelten als typische Indikatoren von Schimmelpilzen.^[14] Signal 11 des Gasraumspektrums von *Penicillium chrysogenum* wird 3-Octanon **14** (Monomer) zugeschrieben und die Signale 12, 13, 14 und 15 den Signalen der Dimer-Ionen von 2-Pentanol **10**, 3-Methyl-1-butanol **11**, 2-Heptanon **13** und 3-Octanon **14**. Die in den Spektren von *Chaetomium globosum* detektierten Signale 4 und 6 entsprechen den Verbindungen Ethanol **3** und Aceton **5**; Signal 8 den Monomer-Ionen von 2-Methyl-1-propanol **6**, 1-Octen-3-ol **7** sowie 3-Octanol **8**. Die Signale 5, 7 und 16 können keinen der untersuchten MVOC zugerechnet werden. Diese Signale resultieren von nicht identifizierten Verbindungen oder sind durch Überladungen verschiedener Signale ähnlicher Positionen entstanden. Die vorgeschlagene Zuordnung der IMS-Signale der kultivierten Schimmelpilze ist in Tabelle 8.2 zusammengefasst. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass typische MVOC als Emissionsprodukte von Schimmelpilzen mittels IMS zu detektieren sind.



A



B

Abbildung 8.13 IMS-Spektren von drei Schimmelpilzarten nach (A) 7- und (B) 17-tägiger Kultivierung.^[135]

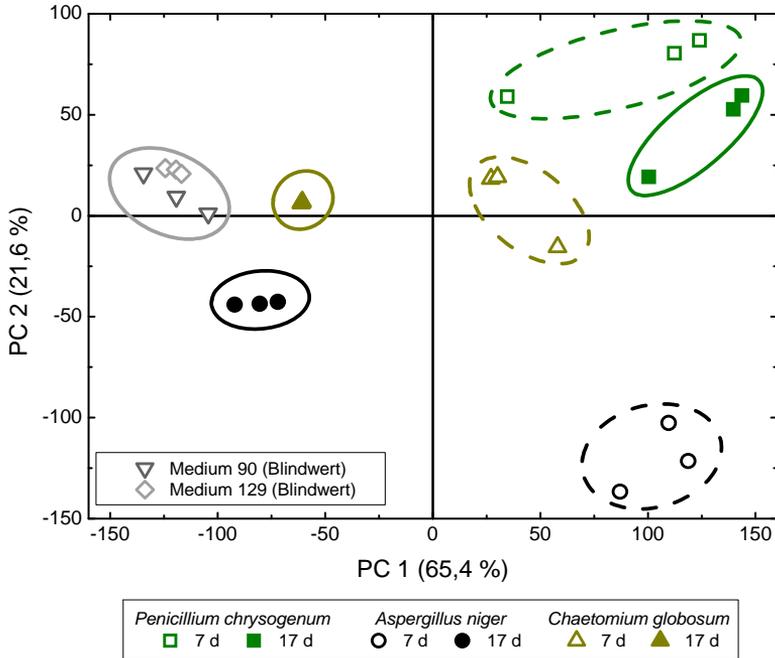


Abbildung 8.14: Hauptkomponentenanalyse von IMS-MVOC Spektren - Schimmelpilzarten nach 7 und 17-tägiger Kultivierung im Vergleich zum unbeimpften Nährmedium.^[135]

Tabelle 8.2: Relative Driftzeit und reduzierte Mobilitäten der Monomer- (m) und Dimerionen (d) der MVOC von ausgewählten Schimmelpilzarten.^[135]

Signal-Nr.	<i>Asp. niger</i>		<i>Pen. chrysogenum</i>		<i>Cha. globosum</i>		Zuordnung ($t_{rd} \pm 0,02$) ($K_o \pm 0,025 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
	t_{rd}	K_o $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	t_{rd}	K_o $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	t_{rd}	K_o $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
1	0,89	1,84	0,90	1,83	0,89	1,83	NH_4^+ , $(\text{H}_2\text{O})\text{NH}_4^+$, $(\text{N}_2)\text{NH}_4^+$
2	-	-	0,92	1,76	-	-	NO^+ , $(\text{H}_2\text{O})\text{NO}^+$, $(\text{N}_2)\text{NO}^+$
3	1,00	1,64	1,00	1,62	1,00	1,61	RIP ⁺
4	1,05	1,56	-	-	-	-	Ethanol (m)
5	-	-	1,10	1,47	1,10	1,46	?
6	1,14	1,44	1,14	1,43	1,14	1,42	Ethanol (d), Aceton (d)
7	-	-	-	-	1,17	1,41	?
8	1,20	1,37	1,20	1,35	1,20	1,34	2-Methyl-1-propanol (m), 1-Octen-3-ol (m), 3-Octanol (m), 2-Hexanon (m)
9	1,26	1,30	-	-	-	-	3-Methyl-1-butanol (m)
10	1,28	1,28	-	-	1,29	1,27	2-Heptanon (m), 2-Methylfuran (m)
11	-	-	1,33	1,22	1,32	1,24	3-Octanon (m)
12	-	-	1,47	1,10	-	-	2-Pentanol (d)
13	-	-	1,52	1,06	-	-	3-Methyl-1-butanol (d)
14	-	-	1,70	0,96	-	-	2-Heptanon (d)
15	-	-	1,79	0,92	-	-	3-Octanon (d)
16	1,88	0,87	-	-	-	-	?

8.2.4 Schlussfolgerungen

Es wurde in diesen Versuchen gezeigt, dass mittels IMS-MINI und der GC-MS leicht flüchtige Emissionsprodukte von Schimmelpilzen detektierbar sind. Erste MVOC wurden bereits nach zweitägiger Kultivierung detektiert und identifiziert. Die höchsten Total-MVOC-Konzentrationen wurden in einem Kultivierungszeitraum von 3 bis 10 Tagen festgestellt. Danach sinkt die MVOC-Bildung von *Aspergillus niger* und *Penicillium chrysogenum* ab und erreicht nach 15 Tagen einen gleich bleibend niedrigen Wert bis ca. 45 Tagen. Im Vergleich dazu emittiert *Chaetomium globosum* mehr MVOC über einen längeren Zeitraum. Es wurde beobachtet, dass die Bildung von MVOC bezüglich Konzentration und Verbindungen signifikant von der Schimmelpilzart und dem Kultivierungszeitraum abhängt. Die Signale der IMS-Spektren können nach qualitativer Kalibrierung des IMS-MINI und auch GC-MS-Messungen verschiedenen MVOC zugeordnet werden. Neben den häufig in der Literatur ^[14, 28, 31, 75, 108, 109] beschriebenen MVOC müssen für Schimmelpilze auch weniger typische Verbindungen wie Ethanol, Aceton und Ammoniak als sekundäre Metaboliten berücksichtigt werden. Die Anwendung der Hauptkomponentenanalyse unterstützt die Unterscheidung verschiedener IMS-Spektren zwischen Schimmelpilzkultivierungen und unbeimpften Nährmedien. Weiterhin wurde dadurch eine Unterscheidung der Pilzarten durchführbar.

Es ließ sich mittels IMS-MINI feststellen, dass Schimmelpilze MVOC-Gemische emittieren und die Detektion einzelner MVOC in den IMS-Spektren beeinflussen, siehe auch Punkt 7.1. Durch die multivariate Methode der Hauptkomponentenanalyse (PCA), können art- und altersspezifische MVOC-Emissionen voneinander unterschieden werden.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) einen sensitiven Gasdetektor für den Nachweis von MVOC darstellt und für den zeitsparenden, prozessnahen Nachweis eines aktiven Schimmelpilzwachstums sowie für die Überwachung einer Schimmelpilzkultivierung in Emissionskammern eingesetzt werden kann.

8.3 Schimmelpilzkultivierung auf Baumaterialien

Die bislang beschriebenen MVOC-Detektionen mittels IMS-MINI erfolgten durch Auswertung der relativen Driftzeiten und den ermittelten Signalintensitäten. Bei der Besiedlung von Baumaterialien ist mit einer Eigenemission der verwendeten Baumaterialien zu rechnen - die Atmosphäre der Emissionskammer ist mit anderen VOC angereichert. Die Anwendung der Hauptkomponentenanalyse soll prüfen, ob es möglich ist, die VOC-Eigenemission der Baumaterialien von den besiedelten Baumaterialien mit MVOC-Emissionen zu unterscheiden.

Kultivierungsversuche auf den Materialien Gasporenstein und Dichtmasse bei einer relativen Luftfeuchte in der Emissionskammer von 80 % und einer Temperatur von 21 °C führten jedoch zu keinem Pilzwachstum, weshalb im Folgenden nicht weiter darauf eingegangen wird.

8.3.1 Darstellung der klimatischen Parameter

Am Beispiel der Kultivierung von *Alternaria alternata* auf Raufasertapete wird der Verlauf der Prozessparameter Temperatur und Luftfeuchte erklärt. Durch ein sensorischen Datenlog dieser für ein Schimmelpilzwachstum essentieller Parameter, lassen sich die klimatischen Bedingungen in der Emissionskammer während der Kultivierung ermitteln (Abbildung 8.15). Die Kultivierung lässt sich in zwei Phasen einteilen. Die Untersuchung der Eigenemission der Raufasertapete fand in Phase I statt, die Raufasertapete lagerte im unbeimpften Zustand in der Emissionskammer. Zum Zeitpunkt der Überimpfung wurde die Emissionskammer für ca. 3 h geöffnet. Nach erfolgter Überimpfung wurde die Emissionskammer verschlossen und Phase II begann, die Kultivierung der Schimmelpilze auf der Raufasertapete. Die Materialfeuchte der Raufasertapete stieg durch die Ultraschall-Aerosol-Beimpfung an. Während der ersten 8 Tage erreichte die relative Luftfeuchte ein Maximum von 99 %. Eine Reduzierung auf eine relative Feuchte von 81 % durch die gesättigte Salzlösung wird erst nach 10-tägiger Versuchsdauer erreicht. Die Aufzeichnung dieser Parameter zeigt während der Kultivierung zwischen 10 und 30 Tagen kurzzeitige Minima, diese repräsentieren die einzelnen Luftprobenahmen mittels Ionenmobilitätsspektrometer (IMS-MINI).

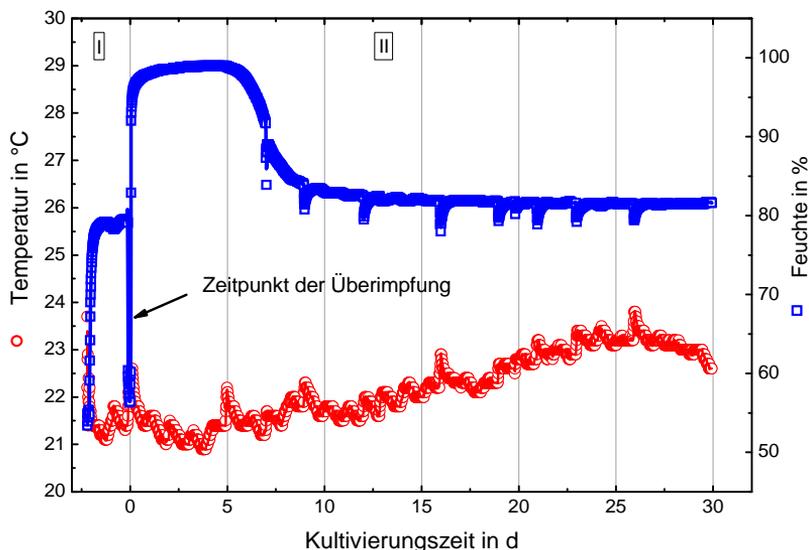


Abbildung 8.15: Verlauf der Temperatur (rot) und Luftfeuchte (blau) während der Kultivierung von *Alternaria alternata* auf Tapete.

8.3.2 Auswertung der Schimmelpilzkultivierung auf Kiefernholz mittels Hauptkomponentenanalyse (PCA)

Die IMS-Spektren der auf Kiefernholz kultivierten Mischkultur sind in Abbildung 8.16 dargestellt. Die Kultivierung wurde bei einer Temperatur von 20 °C und einer relativen Luftfeuchte von 88 % in der Emissionskammer durchgeführt. Die Spektren der unbeimpften Baumaterialien (KH-unbeimpft) stellen den Blindwert bzw. die Eigenemission des Kiefernholzes dar. Sechs Stunden nach Überimpfung ließen sich bereits erste MVOC mittels IMS-MINI detektieren. Weitere Emissionsmessungen folgten zu verschiedenen Kultivierungszeiten in unregelmäßigen Zeitabständen. Anhand der ermittelten IMS-Spektren sind zwei Gruppen ähnlicher Spektrentypen festzustellen. Die erste Gruppe bilden die Emissionen des unbeimpften Materials. Darin ist das Signal der Reaktant-Ionen stark ausgeprägt. Des Weiteren hebt sich die Signalintensität des Spektrums im Bereich $t_{\text{rd}} = 1,05$ bis 1,80 von der Basislinie ab, ohne deutliche Signale anzuzeigen. Es wird davon ausgegangen, dass der Einfluss der Eigenemissionen der Bestandteile des Kiefernholzes, u. a. α -Pinen^[143], zu diesem Spektrum führt.

Bereits sechs Stunden nach Überimpfung sind Änderungen in der Signalverteilung der Spektren erkennbar. Im Spektrum zum Kultivierungszeitpunkt von fünf Tagen sind sechs verschiedene Signale zu erkennen. Die Anzahl der Signale verändert sich bis zum 183. Tag der Kultivierung nicht, dagegen variiert die Intensität der einzelnen Signale über die gesamte

Versuchsdauer. Das heißt, die MVOC werden in unterschiedlichen Konzentrationen detektiert.

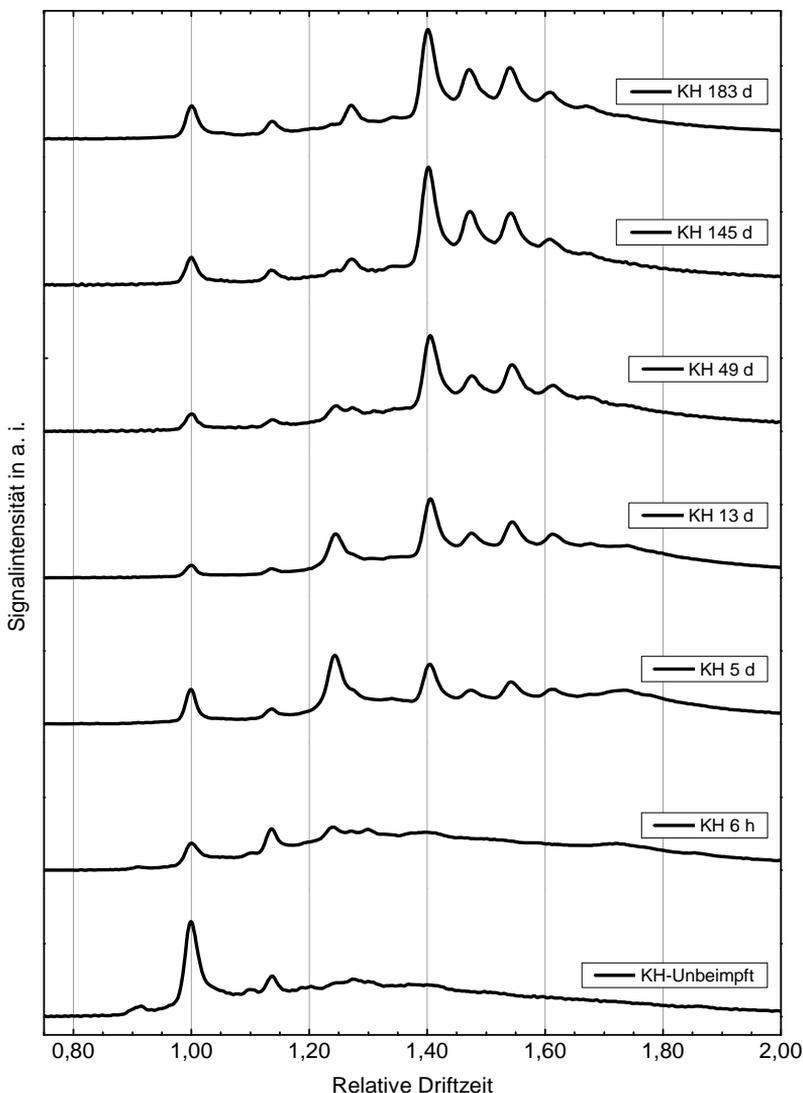


Abbildung 8.16: IMS-Spektren der Kiefernholzuntersuchung.

Das Ergebnis der PCA zeigt Abbildung 8.17. In dieser Darstellung bilden die ähnlichen Datenpunkte der Emissionsspektren der unbeimpften Kiefernholzspektren die Gruppe 1. Diese Datenpunkte liegen in den Bereichen PC 1: -130 bis -90 sowie PC 2: -50 bis -20. Durch die Datenpunkte der Gruppe 2 im Bereich PC 1: -40 bis 80 und PC 2: -40 bis 45 werden die

Ähnlichkeiten der beimpften Kiefernholzproben dargestellt. Die große Varianz der Datenpunkte dieser Gruppe basiert auf den altersspezifischen MVOC-Emissionen der Schimmelpilze.

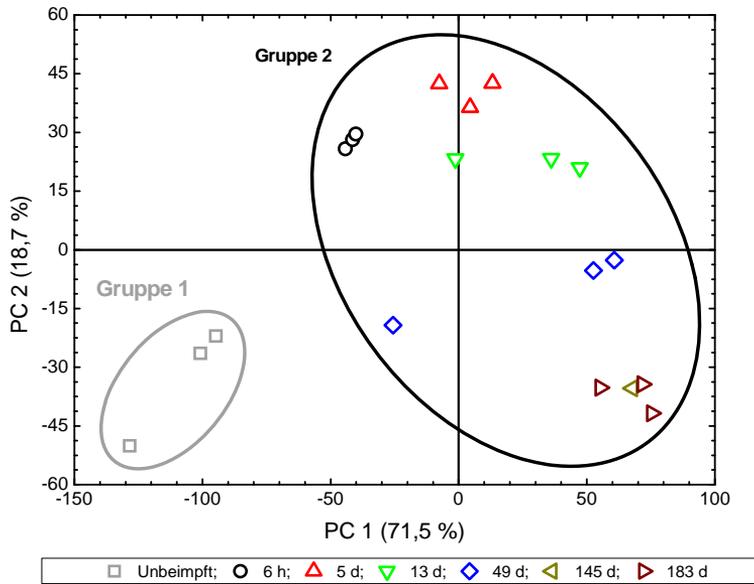


Abbildung 8.17: PCA der Kiefernholzbesiedlung.

8.3.3 Auswertung der Schimmelpilzkultivierung auf Gipskartonplatten mittels Hauptkomponentenanalyse (PCA)

In Abbildung 8.18 sind die mittels IMS-MINI detektierten MVOC-Emissionen der auf Gipskartonplatten kultivierten Mischsporensuspension dargestellt. Die Gipskartonplatten lagerten bei 19 °C sowie 94,9 % ± 0,3 % relativer Luftfeuchte.

Der Blindwert dieses unbeimpften Baumaterials (GK-Blindwert) spiegelt dabei die Eigenemission der Gipskartonplatten wider. Das Spektrum zeigt nach fünftägiger Kultivierungsdauer erste Veränderungen in der Luftzusammensetzung der Emissionskammer durch gebildete MVOC der kultivierten Schimmelpilze. Das dabei ermittelte Signal bei einer relativen Driftzeit von 1,20 lässt sich den Monomer-Signalen der MVOC 1-Octen-3-ol **7**, 3-Octanol **8** und 2-Hexanon **9** zuordnen. Darüber hinaus ist am dreizehnten Tag der Kultivierung das Monomer-Signal von 3-Octanon **14** bei einer relativen Driftzeit von 1,32 detektiert worden.

Anhand der Hauptkomponentenanalyse (PCA) können die IMS-Spektren in zwei Gruppen unterteilt werden. Die erste Gruppe bildet dabei die IMS-Spektren der unbeimpften sowie der beimpften Gipskartonplatten nach sechsständiger Kultivierungsdauer ab. Die zweite Gruppe, die die IMS-Spektren nach längerer Kultivierung darstellt, hebt sich von der ersten insofern ab, als dass – abhängig von der Kultivierungsdauer – neue Signale erkennbar sind. Dieses Experiment zeigt zum Einen also die altersabhängige Bildung von MVOC durch Schimmelpilze auf Gipskartonplatten. Zum anderen bestätigt sich, dass auf Grund der Unterschiede zwischen den Spektren der unbesiedelten und besiedelten Platten ein Schimmelpilzwachstum anhand der detektierten MVOC-Emissionen mittels IMS-MINI festgestellt werden kann (Abbildung 8.19).

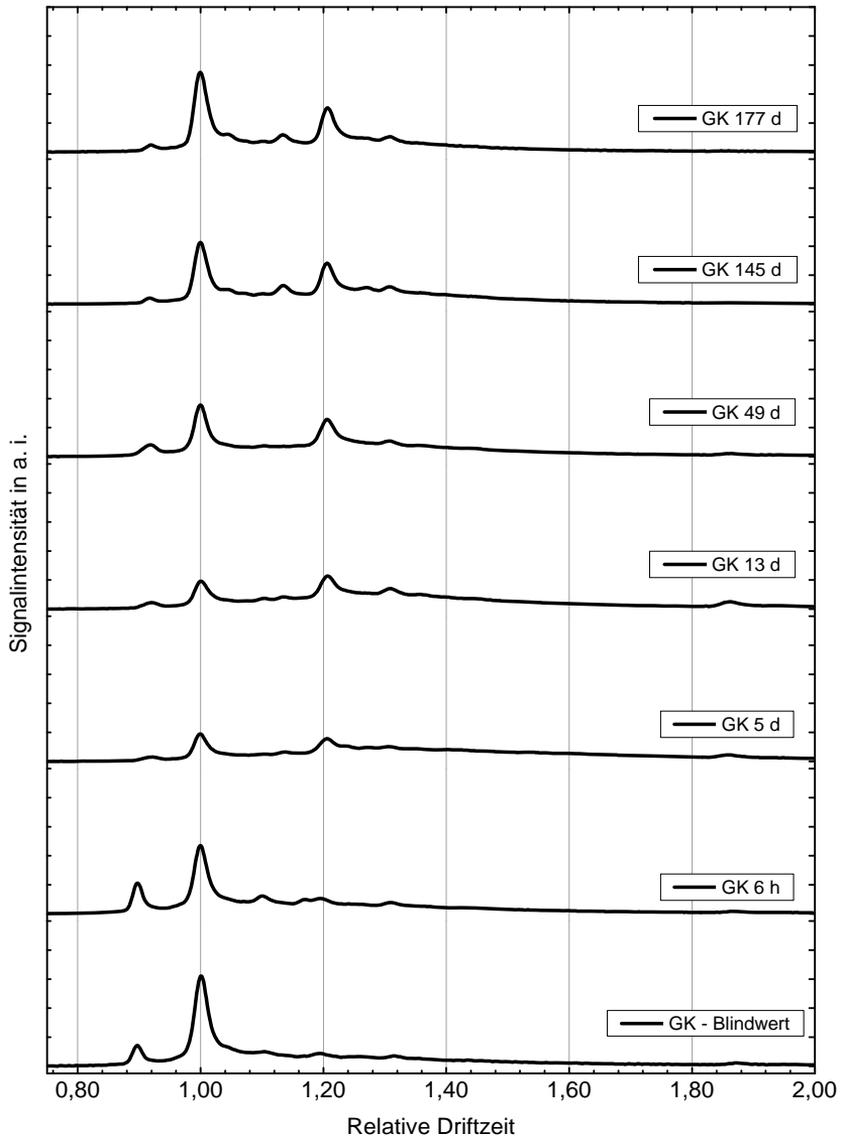


Abbildung 8.18: IMS-Spektren der Gipskartonplattenuntersuchung.

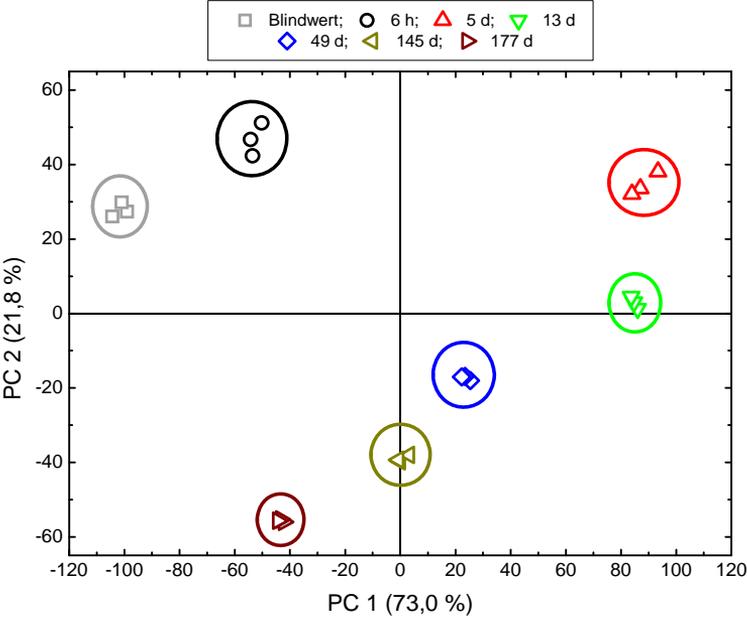


Abbildung 8.19: PCA der Gipskartonplattenuntersuchung.

8.3.4 Auswertung der Schimmelpilzkultivierung auf Raufasertapete mittels Hauptkomponentenanalyse (PCA)

Die klimatischen Bedingungen der Schimmelpilzkultivierung auf Raufasertapete wurden bereits im Punkt 8.3.1 beschrieben.

In dieser Untersuchungsreihe sind die in Abbildung 8.20 gezeigten IMS-Spektren ermittelt worden. Als Blindwert wird in diesem Experiment das IMS-Spektrum zum Kultivierungsbeginn (T_{0d}) verwendet. Nach fünftägiger Kultivierung weist das Spektrum der Luft in der Emissionskammer ein intensives Signal mit einer relativen Driftzeit von 1,11 auf. Dieses kann den Dimer-Ionen von Ethanol **3** und Aceton **5** jedoch nur nach Erweiterung der Toleranzen um ($\Delta t_{rd} = - 0,04$) zugeordnet werden. Hier kommen die im Punkt 7.1 beschriebenen Effekte bei der Detektion von MVOC-Gemischen zum Tragen. Denn ab diesem Zeitpunkt der Kultivierung wurden Signale zusätzlicher MVOC im Bereich der relativen Driftzeiten von 1,19 bis 1,60 detektiert, die wie bereits beschrieben den jeweiligen MVOC lediglich bedingt zugeordnet werden können.

Die Anwendung der Hauptkomponentenanalyse (PCA) ermöglicht hier jedoch eine klare Differenzierung zwischen den IMS-Spektren der unbeimpften und der beimpften Tapete. Hierbei ist wiederholt festzustellen, dass sich die Zusammensetzung der Emissionskammeratmosphäre durch die Bildung von MVOC während der gesamten Kultivierungsdauer verändert und so das Schimmelpilzwachstum anhand dieser Verbindungen erkennbar ist (Abbildung 8.21).

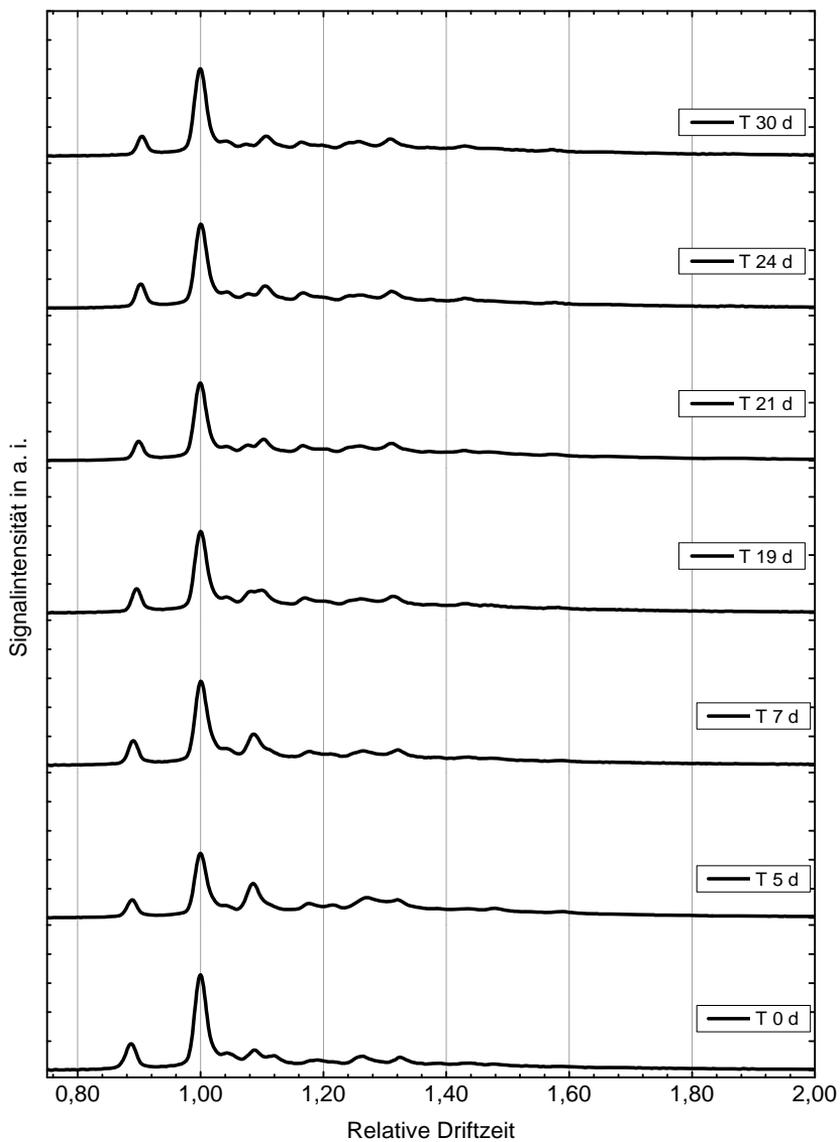


Abbildung 8.20: IMS-Spektren der Raufasertapetenuntersuchung.

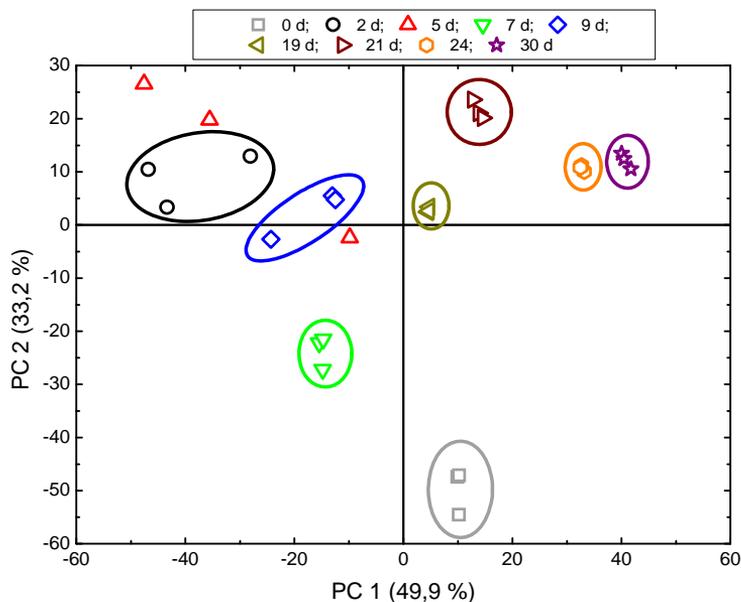


Abbildung 8.21: PCA der Raufasertapetenuntersuchung.

8.3.5 Schlussfolgerungen

Auf den untersuchten Baumaterialien lassen sich Schimmelpilze bei einer relativen Luftfeuchte über 65 % und einer Temperatur von 19 °C kultivieren. Mittels IMS-MINI können MVOC-Emissionen schnell und prozessnah detektiert werden. Bei der Kultivierung von Schimmelpilzen auf Baumaterialien, wie auch auf den Nährmedien (Punkt 8.2), wurden altersspezifische MVOC-Emissionen festgestellt. Die Hauptkomponentenanalyse unterstützt hierbei die Auswertung der IMS-Spektren. Durch die Reduktion der Dateninformationen der Spektren zeigt sich, dass sich die MVOC-Emissionen der mit Schimmelpilzen besiedelten Baumaterialien mit der Zeit verändern. Die Anwendung der PCA zeigte ebenfalls, dass es bei dieser Art der Interpretation nicht notwendig ist, die exakte Zusammensetzung der leicht flüchtigen organischen Verbindungen zu kennen, um Variationen in den MVOC-Emissionen zu detektieren.

9 Feldversuche

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, Schimmelpilzbefall in Innenräumen durch eine zeitsparende IMS-Detektion vor-Ort anhand der emittierten MVOC zu ermitteln. Entsprechende Räume wurden in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 4300-1 und dem Schimmelpilz-Leitfaden des Umweltbundesamtes beprobt.^[3, 110]

Dabei wird zuerst der entsprechende Raum eines Gebäudes besichtigt und es werden Raumparameter wie Temperatur, Atmosphärendruck, Geruch (organoleptischer Eindruck), Luftfeuchte, Raummaße und Probleme der Bewohner notiert. Im zweiten Schritt ist zwischen einem sichtbaren und einem möglichen, verdeckten Schimmelpilzbefall zu unterscheiden. In beiden Fällen wurde die Innenraumluft beprobt, zum einen, um die Nachweisfähigkeit des IMS-MINI zu testen, zum anderen, um die IMS-Ergebnisse mit einem möglichen Schimmelpilzbefall zu vergleichen.

Die bisher gezeigten Ergebnisse zeigten die Detektierbarkeit der MVOC mittels IMS-MINI unter Laborbedingungen. Mit den daraus gewonnenen Kenntnissen wird das IMS-MINI nun unter realen Bedingungen in verschiedenen Innenräumen getestet. Das IMS-MINI saugte unter Berücksichtigung der Innenraumluftkonvektion in einer Höhe von 1 bis 2 m in einem Abstand von mehr als 0,5 m zu den Wänden an. Dabei wird eine homogene Verteilung der MVOC angenommen. Für die GC-MS-Analysen wurden Luftproben unter analogen Bedingungen gesammelt.

Insgesamt wurden im Rahmen dieser Arbeit 28 Innenräume unterschiedlicher Raumtypen untersucht: sieben Schlafzimmer, sieben Kellerräume, sechs Wohnzimmer, fünf Badezimmer, drei Arbeitszimmer und ein Archiv.

In allen untersuchten Innenräumen war keine raumluftechnische Anlage zur Belüftung installiert. In den untersuchten Räumen wurden weder vor oder während der Messung Tabakwaren konsumiert. Die Messung der M/VOC-Zusammensetzung der Außenluft wurde als Vergleichswert zur Auswertung der IMS-Spektren herangezogen. Des Weiteren werden die Innenraumluftuntersuchungen mittels IMS mit Resultaten aus GC-MS Analysen verglichen.

9.1 Ergebnisse der Feldversuche

An fünf Beispielen werden die Ergebnisse der Feldversuche beschrieben.

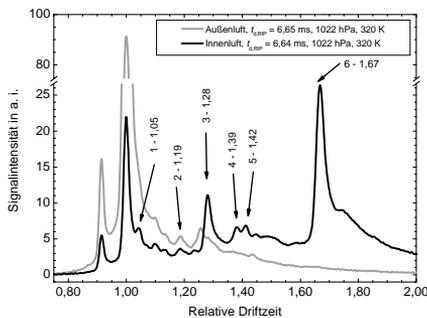
9.1.1 Untersuchung eines leerstehenden Wohnzimmers



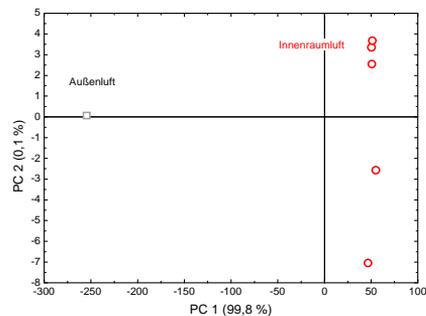
A



B



C



D

Abbildung 9.1: **A** - Sichtbarer Schimmelpilzbefall, **B**- Detailaufnahme, **C** - IMS-Spektren, **D** - PCA des Feldversuchs.

Das erste untersuchte Objekt war ein sanierter Innenraum ohne Mobiliar und hatte eine Größe von $5,0 \times 4,5 \times 2,75$ m. Dieser Raum wurde 2 Monate vor der Untersuchung aufgrund eines Wasserschadens saniert. An der nördlichen Außenwand war ein sichtbarer Schimmelpilzbefall mit einer Gesamtfläche von ca. $4,5 \text{ m}^2$ festgestellt worden (Abbildung 9.1 - **A** und **B**). In diesem Innenraum wurde eine relative Luftfeuchte von 68 % bei einer Temperatur von $19 \text{ }^\circ\text{C}$ festgestellt. Der Luftdruck betrug 1022 hPa. Daraus lässt sich eine absolute Feuchte von $11,1 \text{ g m}^{-3}$ ableiten. Die IMS-Spektren der Innenraumluft zeigen neben dem RIP^+ sechs weitere Signale. Diese können den MVOC wie folgt zugeordnet werden: Signal 1 ($t_{\text{rd}} = 1,05$) entspricht den Monomer-Ionen von Ethanol **3**; Signal 2 ($t_{\text{rd}} = 1,19$) entspricht den Monomer-Ionen von 1-Octen-3-ol **7** und 2-Methyl-1-propanol **6**; Signal 3 ($t_{\text{rd}} = 1,28$) entspricht den

Monomer-Ionen von 2-Heptanon **13**, Signal 4 ($t_{rd} = 1,39$) entspricht den Dimer-Ionen von 2-Methyl-1-propanol **6**; Signal 5 ($t_{rd} = 1,42$) relative Driftzeit kann keiner MVOC zugeordnet werden und Signal 6 ($t_{rd} = 1,67$) entspricht den Dimer-Ionen von 2-Heptanon **13**. Das Ionenmobilitätsspektrum zeigt anhand der detektierten MVOC-Signale sehr deutliche Hinweise auf sichtbaren Befall.

Anhand der Hauptkomponentenanalyse lassen sich die IMS-Spektren der Außen- und Innenraumluft in zwei Gruppen unterteilen. Das heißt, die Zusammensetzung leicht flüchtiger organischer Verbindungen der Außenluft ist im Vergleich zur Innenraumluft unterschiedlich.

9.1.2 Untersuchung eines Wohnzimmers

Der Feldversuch FV-005 beschreibt die Untersuchung eines Wohnzimmers mit Pressholzmöbeln. Der Innenraum hatte eine Größe von $5 \times 5,7 \times 3,6$ m. Ein Schimmelpilzbefall war hinter einer Schrankwand erkennbar (Abbildung 9.3 - **A**). Kleine Kolonien (15 cm^2) waren außerdem um die zwei Fensterrahmen des Objekts zu erkennen (**B**). Die relative Luftfeuchte betrug 64 %. Laut Bewohner der Wohnung wurde bei der Sanierung des Wohnhauses eine Hohlraumversiegelung der Außenwände durchgeführt. Dadurch wird eine natürliche Diffusion des Wasserdampfes stark eingeschränkt. Die bauphysikalische Veränderung könnte somit eine mögliche Ursache für den Befall sein.

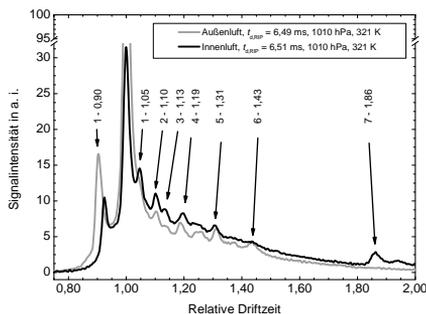
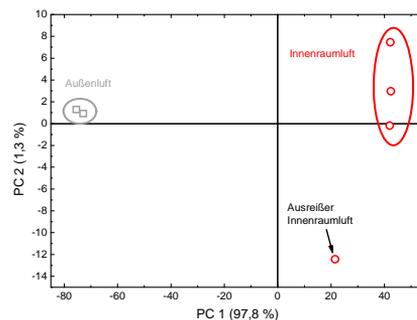
**A****B****C****D**

Abbildung 9.2: **A** - Sichtbarer Schimmelpilzbefall, **B**- Detailaufnahme am Fensterrahmen, **C** - IMS-Spektren, **D** - PCA des Feldversuchs.

Alle ermittelten Signalintensitäten des Innenraumluftspektrums sind höher als in der Außenluft. Das in der Außenluft detektierte Signal 6 mit der relativen Driftzeit von 1,43 wurde im Innenraum nicht nachgewiesen (Abbildung 9.3 - **C**). Anhand der detektierten Signale, welche nach einem Vergleich mit Tabelle 5.1 den MVOC zugeordnet werden können, lässt sich in diesem Fall ein Schimmelpilzschadens bedingt detektieren. Es ist in diesem Fall zu berück-

sichtigen, dass die Intensität der Signale sich nur im geringen Maße zur Außenluft unterscheidet. Die Ursache dafür ist womöglich, dass kein aktives Schimmelpilzwachstum zum Zeitpunkt der Messung tatsächlich vorhanden war.

Die Hauptkomponentenanalyse (Abbildung 9.3 - D) der IMS-Spektren zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen den Innenraum- und Außenluftspektren. Mit den Hauptkomponenten (PC 1 und PC 2) lässt sich die MVOC-Luftzusammensetzung der Innenraum- und Außenluft unterscheiden. Bei der Untersuchung der Innenraumlufte zeigte das dritte Spektrum eine andere Position in der PCA-Auswertung. Diese ist darauf zurückzuführen, dass ein IMS-Signal des dritten Spektrums eine deutlich höhere Intensität (unterschiedliches Merkmal) als die übrigen Signale der anderen Spektren hatte.

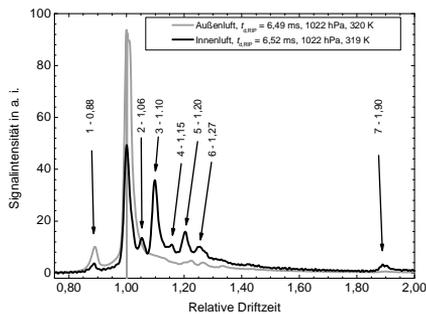
9.1.3 Untersuchung eines Badezimmers



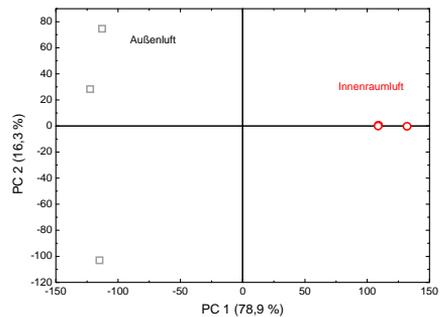
A



B



C



D

Abbildung 9.3: **A** - Vermuteter Schimmelpilzbefall, **B**- Detailaufnahme von VOC-Störeinflüssen am Fensterrahmen, **C** - IMS-Spektren, **D** - PCA des Feldversuchs.

In diesem Badezimmer ($1,95 \times 3,0 \times 2,75$ m) wurde ca. ein Vierteljahr vor der Messung eine Renovierung der Tapeten auf Grund eines Schimmelpilzbefalls durchgeführt. Der Anwohner teilte während der Begehung mit, dass sich bereits kurze Zeit nach der Sanierung wieder die Tapete des Badezimmers von der Wand löste (Abbildung 9.4 - A). Der Raum sollte daher auf einen möglichen Schimmelpilzbefall hin untersucht werden. Das Rauminventar bestand aus einer Badewanne, WC und einem Spiegelschrank aus Kunststoff. In diesem Raum standen einige geöffnete Flaschen von Reinigungs- und Pflegemitteln, Flüssigwaschmittel und ein Duftstein (B). Dieser Feldversuch FV-011 zeigt daher die in Punkt 7.2 bereits beschriebene Beeinflussung einer MVOC-Detektion durch VOC-Emissionen von Haushaltsprodukten (Querempfindlichkeit). Die relative Feuchte des Raumes betrug 51 % bei einer Temperatur von 22 °C. Daraus resultiert eine absolute Feuchte von $9,9 \text{ g m}^{-3}$ bei einem Atmosphärendruck von 1022 hPa.

Die Innenraumlufspektren des IMS-MINI zeigen einen deutlichen Unterschied zur Außenluftuntersuchung (**C**). Das Signal 3 mit einer relativen Driftzeit von 1,10 ist dabei das intensivste. Jedoch wurde dieses Signal bei der Zuordnung der MVOC-Hauptindikatoren nicht berücksichtigt. Wahrscheinlich stellt dieses Signal ein Mischsignal vieler Produkt-Ionen dar. Auch die Hauptkomponentenanalyse zeigt deutliche Unterschiede zwischen den Innenraum- und Außenlufspektren (**D**). Nichtsdestotrotz können die ermittelten Spektren leicht flüchtiger organischer Verbindungen in diesem Innenraum nicht allein auf ein Schimmelpilzwachstum zurückgeführt werden. Hier wurden eher die Eigenemissionen der Haushaltsprodukte in der Innenraumluft detektiert.

9.1.4 Untersuchung eines Schlafzimmers

In der Kellerebene eines Einfamilienhauses wurde ein $3,5 \times 3,5 \times 2,2$ m großes Schlafzimmer auf mögliches Schimmelpilzwachstum untersucht. Ein sichtbarer Befall war nicht festzustellen. Die relative Luftfeuchte des Raums betrug 73 % bei 18 °C. Daraus resultiert eine absolute Feuchte von $11,3 \text{ g m}^{-3}$ bei 1019 hPa.

Die Untersuchung der Innenraum- und der Außenluft zeigt deutliche Unterschiede (Abbildung 9.5 - **A**). Mittels IMS-MINI konnten in der Innenraumluft u. a. das Signal 5 und 6 mit einer relativen Driftzeit von 1,26 sowie 1,33 bestimmt werden. Das Signal 5 kann den Monomer-Ionen von 3-Methyl-1-butanol **11** und Signal 6 den Monomer-Ionen von 3-Octanon **14** zugeordnet werden. Des Weiteren wurde dieser Unterschied der Luftzusammensetzung ebenfalls mittels Hauptkomponentenanalyse bestätigt (**B**). In diesem Innenraum standen ein Bett und ein Schrank aus Massivholz. Jedoch wurde in einer organoleptischen Prüfung kein typischer Holzgeruch wahrgenommen. Die Luftfeuchte von 73 % in diesem Innenraum bietet bei dieser Temperatur bereits ideale Wachstumsvoraussetzungen von Schimmelpilzen im Bett (Matratze) oder der Raufasertapete des Raumes. Es kann wahrscheinlich davon ausgegangen werden, dass die detektierten MVOC von Schimmelpilzen emittiert wurden.

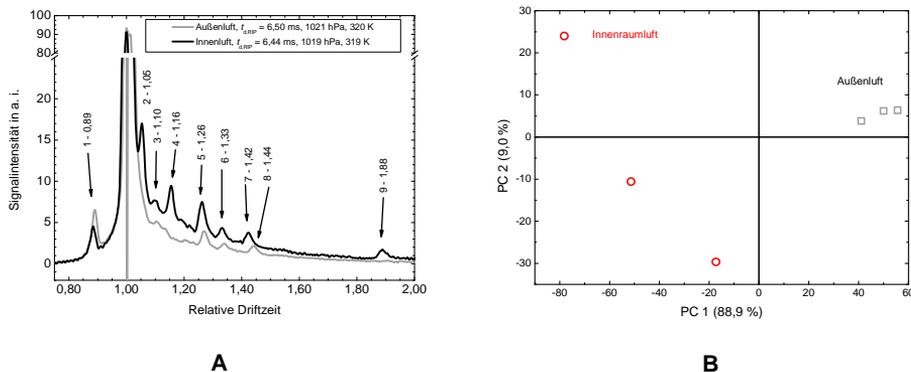


Abbildung 9.4: **A** - IMS-Spektren, **B** - PCA des Feldversuchs.

9.1.5 Untersuchung eines Kellerraumes

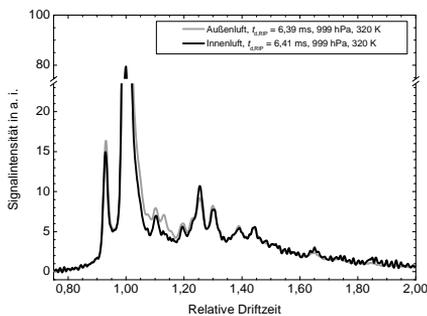
Der Feldversuch FV-027 wurde in einem Kellerraum eines Bürogebäudes durchgeführt, welches sich an einer 4-spurigen Bundesstraße befindet. Der Kellerraum diente als Lager für Akten und Werkzeuge. Der Raum hatte die Maße $6,1 \times 3,1 \times 2,55$ m. Von der gesamten Raumhöhe (2,55 m) befanden sich etwa 1,50 m unterhalb der Erdoberfläche. Die Wände des Raumes waren mit Putz und einem Anstrich beschichtet. Der Fußboden bestand aus lackiertem Estrich. Eine Entlüftung des Raumes war durch Öffnen eines Isolierglasfensters möglich. Die Temperatur des Innenraums betrug $22,4$ °C und die relative Luftfeuchte 59 %.



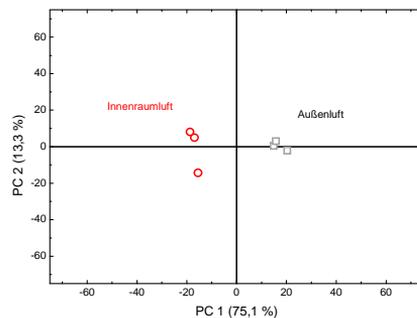
A



B



C



D

Abbildung 9.5: **A** - Vermuteter Schimmelpilzbefall an Wand 1, **B** - Vermuteter Schimmelpilzbefall an Wand 2, **C** - IMS-Spektren, **D** - PCA des Feldversuchs.

In diesem Raum wurde ein mikrobieller Befall (Schimmelpilze) aufgrund eines leicht „muffigen“ Geruchs und oberflächlicher Erscheinungen (Abbildung 9.5 **A** und **B**) in einer Höhe bis ca. 30 cm über dem Fußboden vermutet. Es sollte geprüft werden, ob es sich tatsächlich um einen mikrobiellen Schaden handelt.

Mittels IMS-MINI konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen Blindwert und Raumluftmessung festgestellt werden (Abbildung 9.5 - C). Es ist davon auszugehen, dass die nachzuweisenden MVOC in einer zu geringen Konzentration im untersuchten Objekt vorkommen. Die Hauptkomponentenanalyse bestätigt dies. Denn wie die Abbildung 9.5 - D zeigt, unterscheiden sich die Merkmale der Außen- und Innenraumluft nicht signifikant.

Es gibt Hinweise auf erhöhte Luftfeuchte im untersuchten Objekt. Die dort gemessene Luftfeuchte ist bei vorherrschenden Messbedingungen mit absoluten $11,7 \text{ g m}^{-3}$ geringfügig höher als in den Vergleichsräumen. So wurde in einem weiteren Kellerraum des Hauses ein absoluter Wassergehalt von $9,9 \text{ g m}^{-3}$ ermittelt. Der im Kellergang ermittelte absolute Wassergehalt beträgt $9,8 \text{ g m}^{-3}$.

Die oberflächlichen Erscheinungen in einer Höhe von 30 cm über dem Fußboden sind nach diesen Erkenntnissen wahrscheinlich salzartige Ausscheidungen an der Oberfläche. Solche Erscheinungen entstehen durch die Einwirkung von Feuchtigkeit (Wasser) auf die anorganischen Baumaterialien. Dabei wird Salz aus dem Mauerwerk gelöst und an die Oberfläche transportiert. Nach Verdunstung des Wassers bleiben kristalline Stoffe zurück. Diese können auch verfärbt sein, was eine Verwechslung mit mikrobiellen Schäden bewirkt. Ursachen für diese so genannten Salzausblühungen (z. B. Salpeter - Felsensalze) sind vorhandene Baufeuchtigkeit und kapillar aufsteigende Feuchtigkeit der erdberührenden Bauteile - hier der Außenwände. Es handelt sich hier wahrscheinlich nicht um einen Schimmelpilzschaden, sondern um ausgewaschene kristallisierte anorganische Salze.

9.2 Gesamtvergleich und Fazit

In der folgenden Tabelle 9.1 sind alle Feldversuche FV-001 bis FV-028 aufgeführt. Die „fett“ markierten Nummern der Feldversuche wurden im Punkt 9.1 näher beschrieben. In den jeweiligen Innenräumen wurde zum einen die Innenraumluft sowie die Außenluft als Blindwert vor-Ort mit einem Ionenmobilitätsspektrometer auf leicht flüchtige organische Verbindungen mikrobiellen Ursprungs (MVOC) untersucht. Parallel dazu wurden die Temperatur und die relative Luftfeuchte der untersuchten Objekte bestimmt sowie als Vergleich GC-MS-Analysen im Labor durchgeführt.

Tabelle 9.1: Übersicht der Feldversuche und Klassifizierung der Ergebnisse.

Nr.	Raumtyp	SB	GC-MS	IMS-MINI	U %	T_{amb} °C
FV-001	Wohnzimmer (ohne Inventar)	++	n. b.	++	68	19
FV-002	Arbeitszimmer	o	n. b.	--	60	20
FV-003	Keller	o/-	--	-	n. b.	n. b.
FV-004	Keller	-	--	--	73	16
FV-005	Wohnzimmer	+	--	o	64	26
FV-006	Wohnzimmer	o	--	--	47	23
FV-007	Archiv	+	o	--	51	19
FV-008	Dusche mit WC	--	n. b.	++	45	19
FV-009	Duschraum	++	++	++	48	20
FV-010	Arbeitszimmer (Büro)	++	-	o	52	21
FV-011	Bad	o	-	++	51	22
FV-012	Wohnzimmer	++	+	+	65	19
FV-013	Schlafzimmer	-	+	+	55	21
FV-014	Ess-/Wohnzimmer	--	n. b.	--	58	19
FV-015	Schlafzimmer	++	++	+	71	18
FV-016	Keller	--	n. b.	-	61	20
FV-017	Keller	+	n. b.	+	75	18
FV-018	Keller	o/+	+	o/+	> 90	18
FV-019	Keller (Waschküche)	-	-	-	42	18
FV-020	Schlafzimmer	o/+	+	++	65	21
FV-021	Schlafzimmer	-	--	-	58	19
FV-022	Schlafzimmer	o	--	+	73	18
FV-023	Arbeitszimmer im Keller	o/-	o/-	o	61	21
FV-024	Schlafzimmer	++	--	++	63	21
FV-025	Schlafzimmer	-	-	+	54	22
FV-026	Ess-/Wohnzimmer	-	-	o/+	56	22
FV-027	Keller/Abstellraum	+	--	--	64	23
FV-028	Bad	-	n. b.	n. b.	81	21

Legende: sehr deutlicher Hinweis
deutlicher Hinweis
Hinweis
geringer Hinweis
kein Hinweis

SB = Sichtbarer Befall
U = relative Feuchte
 T_{amb} = Raumtemperatur
n. b. = nicht bestimmt

Diese Versuche haben gezeigt, dass das IMS-MINI sehr empfindlich ist und so auch Stoffe nachgewiesen werden, die nicht von Schimmelpilzen stammen.

Anhand der Klassifizierung der Ergebnisse (Tabelle 9.1) eines sichtbaren Befalls mit den ermittelten IMS-Spektren können formal für ca. 59 % der Untersuchungen eine richtige Prognose vor Ort gestellt werden (Tabelle 9.2). Bei der nachträglichen Analyse im Labor mittels GC MS wurde in 57 % der Untersuchungen eine richtige Prognose gestellt. Eine Korrelation zwischen GC und IMS-Messungen aus der Messreihe konnten in 62 % der Fälle bestimmt werden. Manche der oft als positiv eingeschätzten IMS-Ergebnisse müssen dadurch relativiert werden, dass jeder Innenraum anderes Inventar besitzt. Die Inventarvielfalt reicht von Tierpräparaten über Waschmittelpackungen hin zu Grünpflanzen, welche von Mikroorganismen besiedelt sind, die auch MVOC produzieren.

Tabelle 9.2: Vergleich der Methoden.

Vergleich	Zahl der Vergleiche	positiv	negativ
Sichtbarer Befall - IMS	27	16	11
Sichtbarer Befall – GC-MS	21	12	9
Korrelation GC-MS - IMS	21	13	8

Anhand der Messergebnisse hinsichtlich Art und Konzentration von MVOC soll mit hoher Zuverlässigkeit auf einen biogenen Befall geschlossen werden können. Dabei sollten weitere einfach zu erfassende Umweltbedingungen (Bauzustand, Baumaterialien, Zimmerausstattung, Möbel, Teppich, Biomüll, Pflanzen, Haustiere, Lebensmittel als Störkomponenten, Luft- und Mauerwerksfeuchte) berücksichtigt werden. Dennoch lässt sich auch anhand der Feuchtwerte allein ein Schimmelpilzbefall ebenfalls nicht vorhersagen. Dieser Parameter gibt Hinweise ob diesen Mikroorganismen generell die Möglichkeit zum Auskeimen gegeben ist. Die Anwendung statistischer bzw. chemometrischer Auswerteverfahren (PCA) zum Vergleich der Innenraumluft mit der Außenluft erwies sich als sinnvoll. Jedoch sind die Unterschiede kritisch zu betrachten, wenn mittels IMS-MINI beispielsweise VOC aus Haushaltsprodukten in den jeweiligen Innenräumen verteilt sind und detektiert werden. Solche Ergebnisse führen zu falsch-positiven Aussagen. Dann kann diese Methode zur Detektion eines Schimmelpilzbefall anhand der MVOC-Indikatoren und der GC-MS nicht angewandt werden.

Ist kein oder wenig sichtbarer Schimmelpilzbefall festzustellen, hingegen jedoch als unangenehm wahrnehmbare Gerüche, hohe Feuchtigkeit sowie gesundheitliche Beschwerden der Anwohner, dann ist eine Messung der Luftzusammensetzung in Bezug auf M/VOC des Raumes sinnvoll, ohne Dielen oder Wandverkleidungen zu demontieren. Für die hier be-

schriebenen Messungen bedeutete dies eine Detektion von MVOC in der Innenraum- und Außenluft mittels IMS. In den Laborversuchen wurde gezeigt, dass kultivierte Schimmelpilze alterspezifische MVOC-Emissionen aufweisen. Dieser Aspekt ist für die Innenraumuntersuchung zu berücksichtigen, da der genaue Kultivierungsstatus der Schimmelpilze nicht bekannt ist.

Verdecktes Schimmelpilzwachstum ist sehr wahrscheinlich, wenn die Total-MVOC-Konzentration entsprechend dem Bewertungsschema nach LORENZ^[14] im Raum größer als $1 \mu\text{g m}^{-3}$ ist bzw. wenn ein Hauptindikator in einer Konzentration von größer als $0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ detektiert wurde. Die Notwendigkeit einer Sanierung ist gegeben, wenn ein Schimmelpilzbefall ein Ausmaß größer als $0,4 \text{ m}^2$ aufweist. Jedoch sind zunächst die Ursachen wie Isolierungsprobleme, Wärmebrücke, Kondenswasser, Wasserrohrschäden, Grundwassereintritt etc. zu beheben, bevor mit einer Sanierung begonnen wird.

Aus dem MVOC-Bewertungsschema (Tabelle 9.3) geht hervor, dass bei Nachweis eines MVOC-Hauptindikators in einer Konzentration größer als $0,10 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. bei einer Total-MVOC-Konzentration über $1,00 \mu\text{g m}^{-3}$ ein mikrobieller Befall (Schimmelpilze) in dem untersuchten Raum vorhanden bzw. sehr wahrscheinlich ist. Hingegen ist mikrobieller Befall als unwahrscheinlich angegeben, wenn kein MVOC-Hauptindikator nachgewiesen wurde und die VOC-Summenkonzentration unter $0,50 \mu\text{g m}^{-3}$ liegt. Mit Hilfe dieses Bewertungsschemas erfolgt eine Bewertung des IMS-MINI anhand der ermittelten Nachweisgrenzen.

Die bestimmten Nachweisgrenzen des IMS-MINI (siehe Punkt 6.2) liegen im Vergleich zum Bewertungsschemas (siehe Tabelle 9.3) über $1 \mu\text{g m}^{-3}$. Der Einsatz des Ionenmobilitätsspektrometers zur Detektion von Schimmelpilzmetaboliten ist bei erhöhten MVOC-Konzentrationen möglich. Aber es wird daher eine Weiterentwicklung des Gerätes empfohlen, um gerade in dem kritischen MVOC-Konzentrationsbereich zwischen $0,1$ und $1,0 \mu\text{g m}^{-3}$ Signale sicher detektieren zu können.

Tabelle 9.3: MVOC-Bewertungsschema nach LORENZ.^[14]

Hauptindikatoren Summenkonzentration	Kein Nachweis ^{a)}	0,05 bis 0,10 µg m ^{-3 a)}	> 0,10 µg m ^{-3 a)}
< 0,5 µg m ⁻³	kein mikrobieller Befall	lokal begrenzter Befall, oft ein raumhygienisches Problem	mikrobieller Befall ist wahrscheinlich
0,5 bis 1,0 µg m ⁻³	vermutlich kein mikrobieller Befall, raumhygienisches Problem	mikrobieller Befall ist wahrscheinlich	mikrobieller Befall ist sehr wahrscheinlich
> 1,0 µg m ⁻³	mikrobieller Befall ist wahrscheinlich	mikrobieller Befall ist sehr wahrscheinlich	mikrobieller Befall muss vorhanden sein

Legende

a) bei mindestens einem Hauptindikator

10 Zusammenfassende Diskussion

In diesem Punkt werden die Fragen der Zielstellung (Punkt 1.4) diskutiert.

- Zu Frage 1 - Welche MVOC (Hauptindikatoren) sind für die Kalibrierung des IMS zu wählen, die in ausreichender Konzentration und als Metaboliten von Schimmelpilzen auftreten können?

Die verwendeten MVOC zur Kalibrierung des IMS-MINI sind nach einer Literaturstudie ausgewählt worden. Obwohl MVOC in einer großen Vielfalt vorkommen können, werden für Innenraumlufuntersuchungen zum Nachweis eines sichtbaren bzw. verdeckten Schimmelpilzbefalls zunächst auf die Hauptindikatoren Dimethyldisulfid **4**, 1-Octen-3-ol **7**, 2-Hexanon **9** bis 3-Octanon **14** sowie einiger Nebenindikatoren (**1**, **2**, **3**, **5** und **6**) zurückgegriffen. Diese Stoffe können durch den Metabolismus der Schimmelpilze produziert, in die Umwelt emittiert und mittels IMS-MINI detektiert werden. Die Detektion dieser Metaboliten erfolgte im Labor bis zu einer Konzentration von $35 \mu\text{g m}^{-3}$ (GC-MS Analytik). Die berechneten Nachweisgrenzen des IMS-MINI liegen für die 14 Stoffe im Bereich 2 bis $192 \mu\text{g m}^{-3}$ (1 bis 51 ppbv). Das heißt, dass MVOC-Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze statistisch sicher detektierbar sind.

- Zu Frage 2 - Gibt es MVOC-Gemische, die spezifisch für verschiedene Schimmelpilzarten sind?

Die Kultivierungsversuche der Schimmelpilze im Labor zeigten, dass MVOC-Gemische art-spezifisch sind, wenn Spektren verschiedener Arten zum gleichen Kultivierungszeitpunkt miteinander verglichen werden. Denn wie sich in diesen Versuchen herausstellte, variieren die MVOC-Emissionen auch innerhalb einer Art über die Kultivierungsdauer. Die Aussage, dass Schimmelpilze art- und alterspezifische MVOC-Gemische emittierten, wird sowohl durch IMS- als auch durch GC-MS-Untersuchungen bestätigt. Für die Anwendung im Innenraum ist dies zu berücksichtigen. So kann es sein, dass zu verschiedenen Probenahmetagen unterschiedliche Signale gemessen werden können.

- Zu Frage 3 - Lassen sich charakteristische MVOC Muster hinsichtlich der Schimmelpilzarten ableiten?

Es können zwar artspezifische MVOC-Muster der IMS-Spektren von Reinkulturen abgeleitet werden, jedoch variieren die einzelnen MVOC-Konzentrationen in Abhängigkeit zur Kultivierungszeit. Das Vorkommen von Reinkulturen in Innenräumen ist jedoch sehr unwahrscheinlich, da Schimmelpilzsporen verschiedener Arten ubiquitär verteilt sind, so dass häufig mehrere Arten in den betroffenen Räumen vorkommen.

- Zu Frage 4 - Kann das IMS-Spektrums eines Gemisches von MVOC aus den Einzelspektren seiner Komponenten erklärt werden?

IMS-Spektren aus Einzelstoffen zu simulieren, ist bei komplexen Gemischen mit mehr als drei Komponenten schwierig. Die Versuche zur Charakterisierung von MVOC-Gemischen haben gezeigt, dass es dabei häufig zu überlagerten bzw. verschobenen Signalen der Ionenarten kommt. Daraus resultieren unbekannte Signale, die sich in den Mobilitätsparameter von den reinen Verbindungen unterscheiden.

- Zu Frage 5 - Welche Störkomponenten existieren und wie beeinflussen sie den Nachweis von MVOC (Robustheit des Verfahrens, Querempfindlichkeiten, Matrixeffekte durch andere leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe)?

Neben den MVOC können weitere leichtflüchtige organische Verbindungen (VOC), beispielsweise aus Baumaterialien, Kosmetikartikeln, Waschmitteln und Arzneimitteln, emittieren und damit die Spektren der Innenraumluft ebenfalls beeinflussen. Um solche Überlagerungseffekte auszuschließen, ist der Einsatz integrierter Vor-Trennmethoden der MVOC-Gemische oder eine chemometrische Auswertung in Betracht zu ziehen.

- Zu Frage 6 - Wie müssen Prüfgase hergestellt werden, um einen sicheren Nachweis von MVOC zu ermöglichen?

Zur Generierung von Prüfgasen kann das Prinzip der permeativen Beimengung in einen Trägergasstrom (synthetische Luft) für einen Gaskonzentrationsbereich von 1 ppb_v bis ca. 10000 ppb_v angewendet werden. Die Unsicherheit der generierten Gaskonzentrationen lag in diesen Versuchen zwischen 0,9 % bis 18 %. Die Permeationsrate bei einer konstanten Temperatur und damit die Prüfgaskonzentration ist mittels Wägung der Permeationsröhrchen bestimmbar.

- Zu Frage 7 - Kann eine chemometrische Verfahrensweise gefunden werden, um die Spektren zu interpretieren (Anwendung multivariater/chemometrischer Methoden)?

Zur Auswertung der Spektren kann die Hauptkomponentenanalyse herangezogen werden, um IMS-Spektren vergleichen zu können. Die Daten der Spektren müssen dazu vorbehandelt werden (RIP⁺-Normierung). Es wurde anhand der Hauptkomponentenanalyse dargestellt, dass Schimmelpilze art- und altersspezifische MVOC-Emissionen aufweisen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Eigenemissionen unbeimpfter Baumaterialien von beimpften (kultivierte Schimmelpilze) anhand der Hauptkomponentenanalyse unterschieden werden.

Die Anwendung der Hauptkomponentenanalyse für die Vorhersage eines verdeckten Schimmelpilzbefalls in Innenräumen ist bedingt anwendbar. Beim Vergleich der Innenraumluft- und Außenluftzusammensetzung wurden zwar Unterschiede festgestellt, jedoch lässt sich nicht exakt feststellen, ob diese Unterschiede tatsächlich von einem Schimmelpilzbefall verursacht werden oder von anderen leicht flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) stammen.

- Zu Frage 8 - Ist die Kombination mit Sensoren zur Bestimmung der Umgebungsfeuchte und weiteren Parametern sinnvoll?

Eine Kombination des IMS-MINI mit einem Sensor zur Bestimmung der relativen Luftfeuchte der Probenluft wird als sinnvoll eingeschätzt. Oft weist die relative Luftfeuchte auf bauliche oder lüftungsbedingte Probleme hin. Abbildung 10.1 zeigt ein Behaglichkeitsmodell für die Nutzer von Innenräumen. Die graue Fläche stellt einen klimatisch behaglichen Bereich für Innenraumnutzer dar. Bei höheren Luftfeuchten im Temperaturbereich von 15 bis 25 °C ist ein mikrobielles Wachstum wahrscheinlich. Neben der MVOC-Detektion mittels IMS-MINI kann mit einem zusätzlichen integrierten Sensor zur Bestimmung der relativen Luftfeuchte ein weiterer entscheidender Parameter sowohl von Emissionskammermessungen als auch von Innenraumluftuntersuchungen gewonnen werden.

Des Weiteren ist die Integration eines Spurenfuchtesensors in den Driftgasstrom empfehlenswert, der die absolute Feuchte in einem Bereich von 0 bis 2000 ppm_v bestimmen kann. Mit solch einem miniaturisiertem Sensor kann somit die Feuchte des Driftgases und damit auch die Zusammensetzung der Reaktant-Ionen (Größe der Hydrathülle) prozessnah vom IMS-MINI bestimmt werden.

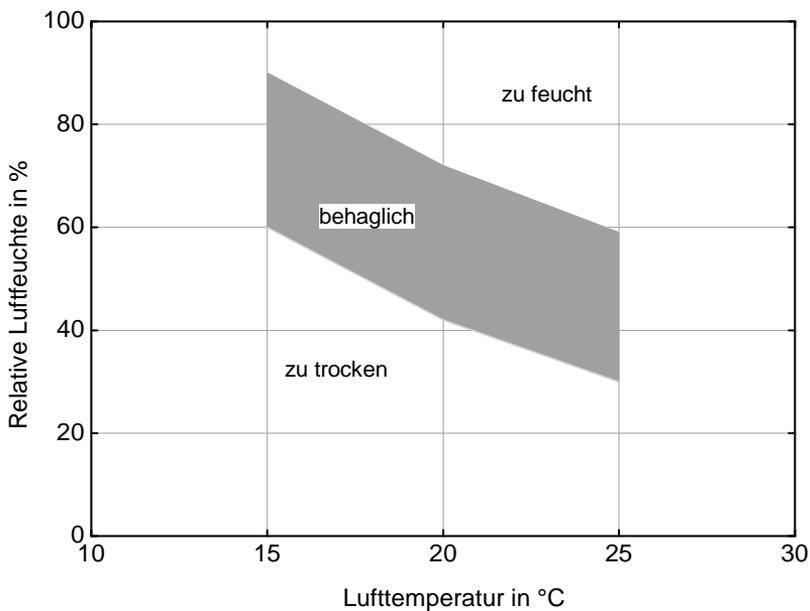


Abbildung 10.1: Behaglichkeit in Innenräumen.^[5]

11 Ausblick

Bei zukünftigen Messungen sollen die K_0 -Werte einzelner Stoffe mit den reduzierten Mobilitäten von 2,6-Di-*tert*-butylpyridin als internen Standard verglichen werden. Die ermittelten reduzierten Mobilitäten einer Verbindung lassen sich dann zwischen verschiedenen IMS-Geräten vergleichen.

Der Einsatz der Ionenmobilitätsspektrometrie zur Detektion von MVOC in Innenräumen ist vielversprechend. Es sind weitere Feldversuche durchzuführen, um die Aussagefähigkeit einer Schimmelpilzdetektion anhand dieser Raumluftparameter zu verbessern.

Im Rahmen einer Diplomarbeit zeigte die Entwicklung einer Anreicherungseinheit bereits Signalverstärkungen um den Faktor 140. Damit konnten 0,2 ppb_v (0,7 µg m⁻³) der Verbindung 3-Methyl-1-butanol **11** detektiert werden.^[111] Die Entwicklung dieser Technik wird weiter verfolgt, um in dem Konzentrationsbereich zwischen 0,1 und 1,0 µg m⁻³ sichere Signale zu detektieren.

Die Anwendbarkeit der Hauptkomponentenanalyse (PCA) an den ermittelten IMS-Spektren ermöglicht eine Unterscheidung verschiedener Gasgemische ohne deren tatsächliche Zusammensetzung zu kennen. Ein automatischer Algorithmus zu einer vereinfachten Datenvorbehandlung, insbesondere einer automatischen RIP⁺-Normierung, ist dafür in Betracht zu ziehen.

Damit eine bessere Identifizierung von Gasgemischen möglich ist, wird zur Vortrennung von Gasgemische in zukünftigen Detektionen eine Kapillarsäule zur Trennung solcher Gemische in Betracht gezogen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine weitere SPME-Anreicherungseinheit entwickelt und gefertigt (siehe Punkt 13.6). Diese wird in weiteren Versuchen zur Probenahme von MVOC in einer Emissionskammer für eine zeitsparende Probenvorbereitung in der GC-MS-Vergleichsanalytik eingesetzt.

12 Literaturverzeichnis

- [1] K. Sedlbauer, Vorhersage von Schimmelpilzbildung auf und in Bauteilen, *Dissertation*, **2001**.
- [2] J. Reiß, *Schimmelpilze: Lebensweise, Nutzen, Schaden, Bekämpfung*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, **1986**.
- [3] B. Seifert et al., "Schimmelpilzleitfaden", Umweltbundesamt, Berlin, **2002**.
- [4] W. Mücke, C. Lemmen, *Schimmelpilze - Vorkommen, Gesundheitsgefahren und Schutzmaßnahmen*, ecomed Medizin Verlag, Landberg am Lech, **2004**.
- [5] F. Frössel, *Schimmelpilze in Wohnungen - Wenn der Pilz zur Untermiete wohnt*, Baulino Verlag, Waldshut – Tiengen, **2006**.
- [6] G. Hankammer, W. Lorenz, *Schimmelpilze und Bakterien in Gebäuden: Erkennen und Beurteilen von Symptomen und Ursachen* Verlagsgesellschaft Müller, Köln, **2007**.
- [7] Anonymus, *Wormser Zeitung*, **2007-11-01**.
- [8] Anonymus, *Berliner Zeitung*, **2007-01-26**.
- [9] G. F., *Süddeutsche Zeitung*, **2008-03-26**.
- [10] S. Hoenig, *Magdeburger Volksstimme*, **2008-03-31**.
- [11] V. Lehmkuhl, *FOCUS-Online*, **2008-02-12**.
- [12] M. Müller, *Magdeburger Volksstimme*, **2009-02-11**.
- [13] A. Schemann, *Ostseezeitung*, **2008-06-24**.
- [14] W. Lorenz, *Zeitschrift für Umweltmedizin* **2001**, 9, 33.
- [15] G. Schön, *Pilze - Lebewesen zwischen Pflanze und Tier*, Verlag C. H. Beck, **2005**.
- [16] *Pilze, RÖMPP Online*, Georg-Thieme-Verlag, **2009-09-01**.
- [17] T. Fester, E. Peerenboom, M. Weiß, D. Strack, <http://www.ipb-halle.de/myk/start/index.html>, IPB Halle, **2009**.
- [18] *Mykotoxine, RÖMPP Online*, Georg-Thieme-Verlag, **2007-02-15**.
- [19] 31. BImSchV - Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes, **2001**.
- [20] Flüchtige organische Verbindungen, <http://de.wikipedia.org/>, **2010-01-08**.
- [21] T. Börjesson, Volatile fungal metabolites as indicators of mould growth in stored cereals, *Dissertation*, **1993**.
- [22] M. Wurzenberger, W. Grosch, *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -forschung* **1982**, 175, 186.
- [23] F. Challenger, P. T. Charlton, *Journal of the Chemical Society* **1947**, 424.
- [24] <http://www.bibel-online.net/buch/03.3-mose/14.html>, **2009-08-05**.
- [25] S. Rohde, L. Dorsch, *Stern* **2009**, 44, 90.
- [26] ECA Report No. 12, **1993**, 12.
- [27] M. Blei, *Atemwegs- und Lungenkrankheiten* **2005**, 31, 9.
- [28] H. Schleibinger, D. Laussmann, C. Brattig, M. Mangler, D. Eis, H. Ruden, *Indoor Air* **2005**, 15, 98.
- [29] K. Fiedler, E. Schutz, S. Geh, *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **2001**, 204, 111.
- [30] V. Ruzsanyi, J. I. Baumbach, G. A. Eiceman, *International Journal for Ion Mobility Spectrometry* **2003**, 6, 53.
- [31] V. Ruzsanyi, S. Sielemann, J. I. Baumbach, *International Journal for Ion Mobility Spectrometry* **2002**, 5, 138.
- [32] G. A. Eiceman, J. A. Stone, *Analytical Chemistry* **2004**, 76, 390a.
- [33] H. H. Hill, W. F. Siems, R. H. Stlouis, D. G. McMinn, *Analytical Chemistry* **1990**, 62, A1201.
- [34] J. Stach, J. I. Baumbach, *International Journal for Ion Mobility Spectrometry* **2002**, 5, 1.
- [35] E. Rutherford, *Philosophical Magazine Series 5* **1897**, 44, 422.
- [36] A. P. Chattock, *Philosophical Magazine Series 5* **1899**, 48, 401.
- [37] D. I. Carroll, I. Dzidic, R. N. Stillwell, E. C. Horning, *Analytical Chemistry* **1975**, 47, 1956.

- [38] F. W. Karasek, S. H. Kim, H. H. Hill, *Analytical Chemistry* **1976**, *48*, 1133.
- [39] G. A. Eiceman, Z. Karpas, *Ion Mobility Spectrometry*, Vol. 2, second ed. ed., Taylor & Francis, Boca Raton, **2005**.
- [40] S. Harden, *International Journal for Ion Mobility Spectrometry* **2004**, *7*.
- [41] J. W. Leonhardt, W. Rohrbeck, H. Bensch, *International Journal for Ion Mobility Spectrometry* **2000**, *3*, 43.
- [42] R. H. St.Louis, H. H. Hill, G. A. Eiceman *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **1990**, *21*, 321.
- [43] W. Vautz, J. I. Baumbach, E. Uhde, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2006**, *384*, 980.
- [44] T. Limeró, J. James, E. Reese, J. Trowbridge, R. Hohmann, in 32nd International Conference on Environmental Systems, *SAE Technical Paper Series*, **2002**.
- [45] W. Vautz, D. Zimmermann, M. Hartmann, J. I. Baumbach, J. Nolte, J. Jung, *Food Additives and Contaminants* **2006**, *23*, 1064.
- [46] J. I. Baumbach, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2006**, *384*, 1059.
- [47] M. Westhoff, P. Litterst, L. Freitag, W. Urfer, S. Bader, J. I. Baumbach, *Thorax* **2009**, *64*, 744.
- [48] U. Banach, C. Tiebe, T. Hubert, Olfaction and Electronic Nose, *AIP-Proceedings* **2009**, *1137*, 301.
- [49] J. W. Leonhardt, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **1996**, *206*, 333.
- [50] R. G. Ewing, G. A. Eiceman, J. A. Stone, *International Journal of Mass Spectrometry* **1999**, *193*, 57.
- [51] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, New York, **1995**.
- [52] Tritium, *RÖMPP Online*, Georg-Thieme-Verlag, **2008-01-08**.
- [53] A. Good, D. A. Durden, P. Kebarle, *Journal of Chemical Physics* **1970**, *52*, 212.
- [54] A. Good, D. A. Durden, P. Kebarle, *Journal of Chemical Physics* **1970**, *52*, 222.
- [55] S. H. Kim, K. R. Betty, F. W. Karasek, *Analytical Chemistry* **1978**, *50*, 2006.
- [56] J. M. Preston, L. Rajadhyax, *Analytical Chemistry* **1988**, *60*, 31.
- [57] P. Kebarle, *Annual Review of Physical Chemistry* **1977**, *28*, 445.
- [58] G. Nicol, J. Sunner, P. Kebarle, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1988**, *84*, 135.
- [59] J. Sunner, G. Nicol, P. Kebarle, *Analytical Chemistry* **1988**, *60*, 1300.
- [60] Protonenaffinität Wasser, <http://webbook.nist.gov/chemistry>, **2009-10-15**.
- [61] S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1984**, *13*, 695.
- [62] Protonenaffinität, *RÖMPP Online*, Georg-Thieme-Verlag, **2008-07-16**.
- [63] E. W. McDaniel, V. Cermak, A. Dalgarno, E. E. Ferguson, L. Friedman, *Ion Molecule Reactions*, John Wiley & Sons, New York, **1970**.
- [64] A. Schumann, Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit der IMS als Detektionsverfahren für flüchtige Thermolyseprodukte bei der Entstehung von Bränden, *Dissertation*, **2001**.
- [65] Normzustand, *RÖMPP Online*, Georg-Thieme-Verlag, **2009-07-22**.
- [66] H. E. Revercomb, E. A. Mason, *Analytical Chemistry* **1975**, *47*, 970.
- [67] D. Rondeshagen - IUT Institut für Umwelttechnologien GmbH, *Persönliche Mitteilung*, **2009-05-18**.
- [68] H. Miessner - IUT Institut für Umwelttechnologien GmbH, *Persönliche Mitteilung*, **2008-07-01**.
- [69] S. Rokushika, H. Hatano, M. A. Baim, H. H. Hill, *Analytical Chemistry* **1985**, *57*, 1902.
- [70] VDI/VDE 3514-1:**2007-11**.
- [71] IMS-MINI, Bedienungsanleitung, IUT Institut für Umwelttechnologien GmbH, Version 1.1.
- [72] G. A. Eiceman, E. G. Nazarov, J. E. Rodriguez, J. F. Bergloff, *International Journal for Ion Mobility Spectrometry* **1998**, *1*, 28.

- [73] A. S. Claeson, J. O. Levin, G. Blomquist, A. L. Sunesson, *Journal of Environmental Monitoring* **2002**, *4*, 667.
- [74] A. S. Claeson, J. O. Levin, G. Blomquist, A. L. Sunesson, *Proceedings: Indoor Air* **2002**, 437.
- [75] K. Wilkins, K. Larsen, *Chemosphere* **1995**, *31*, 3225.
- [76] F. D. Whillans, G. S. Lamont, in 7th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, **1996**, *3*, 215.
- [77] K. Wilkins, E. M. Nielsen, P. Wolkoff, *Indoor Air* **1997**, *7*, 128.
- [78] T. S. Borjesson, U. M. Stollman, J. L. Schnurer, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1993**, *41*, 2104.
- [79] A. L. Sunesson, W. H. J. Vaes, C. A. Nilsson, G. Blomquist, B. Andersson, R. Carlsson, *Applied and Environmental Microbiology* **1995**, *61*, 2911.
- [80] S. Matysik, O. Herbarth, A. Mueller, *Chemosphere* **2009**, *76*, 114.
- [81] E. Kaminski, L. M. Libbey, S. Stawicki, E. Wasowicz, *Applied Microbiology* **1972**, *24*, 721.
- [82] E. Kaminski, S. Stawicki, E. Wasowicz, *Applied Microbiology* **1974**, *27*, 1001.
- [83] T. O. Larsen, J. C. Frisvad, *Mycological Research* **1995**, *99*, 1167.
- [84] A. L. Pasanen, S. Lappalainen, P. Pasanen, *Analyst* **1996**, *121*, 1949.
- [85] R. Keller, Microbial volatile organic compounds (MVOCs) in Innenräumen: Entwicklung einer Methode zur Detektion von MVOCs aus Schimmelpilzen, **2002**.
- [86] J. M. Sedlak, K. F. Blurton, *Analytical Chemistry* **1976**, *48*, 2020.
- [87] VDI 3490-9:1980-12.
- [88] VDI 2100-4:2003-11.
- [89] ISO 6145-10:2002-02.
- [90] C. Bliefert, *Umweltchemie*, Wiley-VCH, **2002**.
- [91] W. Hässelbarth, BAM-Leitfaden zur Ermittlung von Messunsicherheiten bei quantitativen Prüfergebnissen **2004**.
- [92] C. Tiebe, B. Koch, H. Miessner, T. Hübert, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2009**, *395*, 2313.
- [93] A. Döbert, IMS-Anwendung für Schimmelpilzbefall in Wohnräumen mit Hilfe charakteristischer Biomarker, *Diplomarbeit Universität Greifswald*, **2007**.
- [94] A. K. Viitanen, T. Mauriala, T. Mattila, A. Adamov, C. S. Pedersen, J. M. Makela, M. Marjamaki, A. Sysoev, J. Keskinen, T. Kotiaho, *Talanta* **2008**, *76*, 1218.
- [95] G. A. Eiceman, E. G. Nazarov, J. A. Stone, *Analytica Chimica Acta* **2003**, *493*, 185.
- [96] K. Danzer, H. Hobert, C. Fischbacher, K.-U. Jagemann, *Chemometrik: Grundlagen und Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, **2001**.
- [97] H. Kaiser, *Zeitschrift für Analytische Chemie Fresenius* **1965**, *209*, 1.
- [98] DIN EN ISO 846:1997-10.
- [99] R. Wernecke, *Industrielle Feuchtemessung*, WILEY-VCH, Weinheim, **2003**.
- [100] H. Hotelling, *Journal of Educational Psychology* **1933**, *24*, 417.
- [101] W. Kessler, *Multivariate Datenanalyse: für die Pharma, Bio- und Prozessanalytik*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [102] K. Pearson, *Philosophical Magazine Series 6* **1901**, *2*, 559.
- [103] M. Winterstein, *Vorlesungsskript Hauptkomponentenanalyse (HKA)*, Hochschule Magdeburg-Stendal (FH), **2002**.
- [104] Hauptkomponentenanalyse, *RÖMPP Online*, Georg-Thieme-Verlag, **2009-11-05**.
- [105] Z. Karpas, W. Chaim, R. Gdalevsky, B. Tilman, *International Journal for Ion Mobility Spectrometry* **2002**, *5*, 49.
- [106] Z. Karpas, W. Chaim, R. Gdalevsky, B. Tilman, A. Lorber, *Analytica Chimica Acta* **2002**, *474*, 115.
- [107] E. P. L. Hunter, S. G. Lias, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1998**, *27*, 413.
- [108] H. Schleibinger, D. Laussmann, C. G. Bornehag, D. Eis, H. Rueden, *Indoor Air* **2008**, *18*, 113.
- [109] B. Wessen, K. O. Schoeps, *Analyst* **1996**, *121*, 1203.
- [110] VDI 4300-1:1995-12.

- [111] S. Schmidt, Erprobung und Verbesserung der Konstruktion eines elektromechanischen Bauteils (Prototyp) zur Thermodesorption eines transportablen Ionenmobilitätsspektrometers, *Diplomarbeit FHTW Berlin*, **2009**.
- [112] 1-Octen-3-ol, *Sicherheitsdatenblatt Merck* **2004**.
- [113] 2-Heptanon, *Sicherheitsdatenblatt Alfa-Aesar* **2006**.
- [114] 2-Hexanon, *Sicherheitsdatenblatt Alfa-Aesar* **2006**.
- [115] 2-Methyl-1-propanol, *Sicherheitsdatenblatt Sigma-Aldrich* **2009**.
- [116] 2-Methyl-3-buten-2-ol, *Sicherheitsdatenblatt Sigma-Aldrich* **2009**.
- [117] 2-Methylfuran, *Sicherheitsdatenblatt Merck* **2004**.
- [118] 2-Pentanol, *Sicherheitsdatenblatt Merck* **2005**.
- [119] 3-Methyl-1-butanol, *Sicherheitsdatenblatt Sigma-Aldrich* **2008**.
- [120] 3-Octanol, *Sicherheitsdatenblatt Merck* **2007**.
- [121] 3-Octanon, *Sicherheitsdatenblatt Merck* **2005**.
- [122] Aceton, *Sicherheitsdatenblatt Merck* **2006**.
- [123] Dimethyldisulfid, *Sicherheitsdatenblatt Alfa-Aesar* **2009**.
- [124] Ethanol, *Sicherheitsdatenblatt Merck* **2006**.
- [125] Methanol, *Sicherheitsdatenblatt Merck* **2006**.
- [126] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, **2009**.
- [127] *Alternaria*, *RÖMPP Online*, Georg-Thieme-Verlag, **2007-02-15**.
- [128] *Aspergillus*, *RÖMPP Online*, Georg-Thieme-Verlag, **2007-02-15**.
- [129] *Cladosporium*, *RÖMPP Online*, Georg-Thieme-Verlag, **2009-10-13**.
- [130] *Penicillium*, *RÖMPP Online*, Georg-Thieme-Verlag, **2007-02-15**.
- [131] C. Teuber, Persönliche Mitteilung, **2007-3-01**.
- [132] DIN ISO 16000-6:2004-12.
- [133] J. Gierds, Persönliche Mitteilung, **2009-12-10**.
- [134] S. Nickel, S. Schlau, T. Bernstein, M. Hollesch, Wissenschaftlicher Gerätebau - BAM Z.5, **2009**.
- [135] C. Tiebe, T. Hübert, U. Ritter, B. Koch, I. Stefan, *International Journal for Ion Mobility Spectrometry* **2010**, 13, 17.
- [136] <http://www.indexfungorum.org/names/NamesRecord.asp?RecordID=119834>, **2010-07-02**.
- [137] <http://www.indexfungorum.org/names/NamesRecord.asp?RecordID=165757>, **2010-07-02**.
- [138] <http://www.indexfungorum.org/names/NamesRecord.asp?RecordID=172159>, **2010-07-02**.
- [139] <http://www.indexfungorum.org/names/NamesRecord.asp?RecordID=172545>, **2010-07-02**.
- [140] <http://www.indexfungorum.org/names/NamesRecord.asp?RecordID=284309>, **2010-07-02**.
- [141] <http://www.indexfungorum.org/names/NamesRecord.asp?RecordID=294915>, **2010-07-02**.
- [142] <http://www.indexfungorum.org/names/NamesRecord.asp?RecordID=306362>, **2010-07-02**.
- [143] D. W. Li, Y. Shi, X. Y. He, W. Chen, X. Chen, *Botanical Studies* **2008**, 49, 67.

13 Anhang

13.1 Daten zur Untersuchung des Einflusses der relativen Luftfeuchte auf Ionenmobilitätsspektren

In Tabelle 13.1 sind die Daten der generierten relativen Luftfeuchte U , der korrigierte Taupunkt T_p , die korrigierte Umgebungstemperatur T_{amb} sowie die Parameter der IMS-Untersuchungen (p und T_{Det}) angegeben.

Der Taupunkt wurde mit dem Polynom $y = 0,0006x^2 + 1,0051x - 0,1566$ korrigiert. Der Temperatursensor zur Anzeige der Umgebungstemperatur wurde mit dem Polynom $y = 0,9974x - 0,04$ korrigiert. Mit diesen Werten wurde die relative Feuchte U bei Normaldruck mit der Software HumiCalc, Version 1.21w (Thunder Scientific) berechnet.

Tabelle 13.1: Feuchte- und IMS-Parameter.

Nr.	U %	T_p °C	T_{amb} °C	t_d		p hPa	T_{Det} K	K_0		t_{rd}		Intensität		HWB		Fläche		Auflösung	
				in ms	RIP*			in $cm^2 V^{-1} s^{-1}$	RIP*	in a. i.	RIP*	in ms	RIP*	RIP*	RIP*				
F-B1	0,00	n. b.	24,00	6,58	6,11	1015	320	1,63	1,75	1,00	0,93	93,11	12,57	0,12	0,08	21,25	2,30	27,88	38,67
F-B2	0,00	n. b.	24,00	6,58	6,10	1015	320	1,63	1,75	1,00	0,93	92,93	11,83	0,12	0,08	20,62	2,08	28,12	39,10
F-B3	0,00	n. b.	24,00	6,57	6,10	1015	320	1,63	1,75	1,00	0,93	93,05	12,26	0,11	0,08	20,34	2,26	29,07	37,65
F-01	35,71	7,82	23,90	6,65	6,17	1022	320	1,62	1,75	1,00	0,93	85,71	12,82	0,10	0,08	18,44	5,53	32,60	39,55
F-02	36,20	8,02	23,90	6,65	6,16	1021	319	1,62	1,75	1,00	0,93	84,71	12,12	0,10	0,08	18,10	2,16	32,60	38,99
F-03	35,74	7,92	24,00	6,65	6,16	1022	320	1,62	1,75	1,00	0,93	84,58	12,87	0,10	0,08	18,01	2,27	32,60	38,99
F-04	41,58	10,16	24,00	6,68	6,19	1022	320	1,61	1,74	1,00	0,93	87,66	12,47	0,11	0,08	18,56	12,47	31,81	39,18
F-05	41,55	10,06	23,90	6,67	6,18	1022	320	1,62	1,74	1,00	0,93	88,41	12,49	0,10	0,08	18,55	2,24	32,70	38,15
F-06	41,30	10,06	24,00	6,67	6,18	1022	320	1,62	1,74	1,00	0,93	88,90	13,28	0,10	0,08	18,64	2,34	32,07	39,62
F-07	51,57	13,42	24,00	6,64	6,16	1020	320	1,62	1,74	1,00	0,93	91,80	23,03	0,16	0,08	23,50	3,68	20,75	40,00
F-08	51,90	13,52	24,00	6,64	6,16	1020	320	1,62	1,74	1,00	0,93	91,39	23,43	0,16	0,08	23,03	3,72	20,75	40,00
F-09	51,57	13,42	24,00	6,64	6,16	1021	320	1,62	1,75	1,00	0,93	91,47	23,42	0,16	0,08	22,90	5,26	20,49	39,49
F-10	62,45	16,39	24,00	6,65	6,17	1020	320	1,62	1,74	1,00	0,93	89,40	11,82	0,10	0,08	17,98	2,05	32,60	40,59
F-11	62,84	16,49	24,00	6,65	6,17	1020	320	1,62	1,74	1,00	0,93	89,28	12,21	0,10	0,08	17,98	2,18	32,60	39,05
F-12	62,07	16,39	24,10	6,64	6,16	1020	320	1,62	1,74	1,00	0,93	88,73	11,30	0,10	0,08	17,31	1,94	34,23	40,53
F-13	72,50	18,85	24,10	6,67	6,20	1022	320	1,61	1,74	1,00	0,93	93,19	14,42	0,11	0,08	20,48	2,59	29,25	38,27
F-14	72,95	18,95	24,10	6,66	6,19	1022	320	1,62	1,74	1,00	0,93	92,80	15,95	0,11	0,08	19,79	2,69	31,42	40,19
F-15	72,50	18,85	24,10	6,66	6,18	1022	320	1,62	1,74	1,00	0,93	92,39	16,11	0,12	0,08	20,25	2,80	28,71	39,62
F-16	83,99	21,52	24,40	6,62	6,14	1019	320	1,62	1,75	1,00	0,93	91,00	24,16	0,16	0,08	23,30	3,86	20,31	39,36
F-17	83,99	21,52	24,40	6,63	6,14	1019	320	1,62	1,75	1,00	0,93	90,11	25,89	0,16	0,08	22,44	4,09	20,59	39,87
F-18	83,99	21,52	24,40	6,63	6,15	1019	320	1,62	1,74	1,00	0,93	89,72	26,18	0,15	0,08	21,45	4,14	22,71	39,94

13.2 Daten und Strukturformeln der verwendeten MVOC

13.2.1 Stoffdaten

Zur Kalibrierung des IMS-MINI wurden die in Tabelle 13.2 genannten Verbindungen verwendet. Die Molmassen sind den entsprechenden Sicherheitsblättern^[112-125] und die Daten der Protonenaffinität *PA* der NIST-Datenbank entnommen worden.^[107, 126] Die Werte der Protonenaffinität für die Verbindungen **9**, **12**, **13** und **14** gelten für die strukturisomeren Verbindungen 3-Hexanon, 3-Methylfuran, 3-Heptanon und 2,2,4-Trimethyl-3-pentanon.

Tabelle 13.2: Übersicht der verwendeten MVOC zur Prüfgaserzeugung.

Nr.	Verbindung	Hersteller	Qualität	CAS-No.	<i>M</i> g/mol	Formel (Hill)	<i>PA</i> kJ mol ⁻¹
0	Wasser	---	---	7732-18-5	18,0	H ₂ O	691,0
1	2-Methyl-3-buten-2-ol	Sigma-Aldrich	99 %	115-18-4	86,1	C ₅ H ₁₀ O	---
2	Methanol	Merck	p. a. ^{a)}	67-56-1	32,0	CH ₄ O	754,3
3	Ethanol	Merck	abs. ^{b)}	64-17-5	46,1	C ₂ H ₆ O	776,4
4	Dimethyldisulfid	Alfa Aesar	99 %	624-92-0	94,2	C ₂ H ₆ S ₂	815,0
5	Aceton	Merck	p. a.	67-64-1	58,1	C ₃ H ₆ O	812,0
6	2-Methyl-1-propanol	Sigma-Aldrich	99 %	78-83-1	74,1	C ₄ H ₁₀ O	793,7
7	1-Octen-3-ol	Merck	p. s. ^{c)}	3391-86-4	128,2	C ₈ H ₁₆ O	---
8	3-Octanol	Sigma-Aldrich	99 %	589-98-0	130,2	C ₈ H ₁₈ O	---
9	2-Hexanon	Alfa Aesar	98 %	591-78-6	100,2	C ₆ H ₁₂ O	843,2
10	2-Pentanol	Merck	p. s.	6032-29-7	88,2	C ₅ H ₁₂ O	---
11	3-Methyl-1-butanol	Sigma-Aldrich	99 %	123-51-3	88,2	C ₅ H ₁₂ O	---
12	2-Methylfuran	Merck	p. s.	534-22-5	82,1	C ₅ H ₆ O	854,0
13	2-Heptanon	Alfa Aesar	99 %	110-43-0	114,2	C ₇ H ₁₄ O	845,0
14	3-Octanon	Merck	p. s.	106-68-3	128,2	C ₈ H ₁₆ O	856,9

Legende:

- a) zur Analyse
- b) absolut
- c) zur Synthese

13.2.2 Strukturformeln der verwendeten MVOC

Die Strukturformeln der verwendeten MVOC sind in Tabelle 13.3 aufgelistet.

Tabelle 13.3: Strukturformeln der MVOC

Nr.	Struktur	Nr.	Struktur
1		8	
2		9	
3		10	
4		11	
5		12	
6		13	
7		14	

13.3 Daten für den Vergleich der Mobilitätsparameter

13.3.1 Verwendete Daten zum Vergleich der relativen Driftzeiten - siehe Punkt 5.2.2

Zum Vergleich der relativen Driftzeiten zweier Ionenmobilitätsspektrometer wurden die Daten dieser Arbeit (siehe Punkt 5.2) mit denen von DÖBERT^[93] in Abhängigkeit zum Masse-zu-Ladungsverhältnisses (m/z) verglichen.

Table 13.4: Vergleich relativer Driftzeiten von MVOC von zwei baugleichen IMS-MINI.

Nr.	Verbindung	m/z	t_{rd} - Monomer-Ionen		m/z	t_{rd} - Dimer-Ionen	
			DdA	Döbert		DdA	Döbert
0	RIP ⁺ als (H ₂ O)H ⁺	19,0	1,00	1,00	---	---	---
4	Dimethyldisulfid	95,9	1,04	n. b.	189,4	1,18	1,18
6	2-Methyl-1-propanol	75,1	1,19	1,19	149,2	1,39	1,41
7	1-Octen-3-ol	129,2	1,19	1,19	257,4	1,65	n. b.
8	3-Octanol ^{a)}	131,2	1,19	1,20	261,5	1,83	1,86
9	2-Hexanon	101,2	1,21	1,22	201,3	1,55	1,56
10	2-Pentanol	89,2	1,23	1,26	177,3	1,48	1,50
11	3-Methyl-1-butanol	89,2	1,25	1,27	177,3	1,54	1,55
12	2-Methylfuran	83,1	1,29	1,29	165,2	1,36	1,37
13	2-Heptanon	115,2	1,27	1,29	229,4	1,70	1,70
14	3-Octanon	129,2	1,31	1,34	257,4	1,79	1,80

Legende:

- a) Zwei Signale wurden von Döbert bestätigt, jedoch wurde ein zusätzliches Signal bei $t_{rd} = 1,73$ in dieser Arbeit detektiert.
- n. b. nicht bestimmt
- DdA Daten aus dieser Arbeit, siehe Punkt 5.2

13.3.2 Verwendete Daten zum Vergleich der reduzierten Mobilitäten - siehe Punkt 5.2.3

Tabelle 13.5: Verwendete K_0 -Werte.^[31, 39, 92]

Nr.	Verbindung	Diese Arbeit		Ruzsanyi		Eiceman	
		K_0 in $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$					
		Monomer	Dimer	Monomer	Dimer	Monomer	Dimer
0	RIP ⁺ als H ⁺ (H ₂ O)	1,65	---	1,87	---	2,17	---
2	Methanol	1,60	---	n. b.	n. b.	2,09	---
3	Ethanol	1,58	1,45	n. b.	n. b.	1,91	---
5	Aceton	---	1,44	n. b.	n. b.	---	1,88
6	2-Methyl-1-propanol	1,38	1,18	1,61	1,38	1,84	1,57
7	1-Octen-3-ol	1,38	0,99	1,62	1,19	n. b.	n. b.
8	3-Octanol ^{a)}	1,38	0,95	n. b.	n. b.	1,48	1,13
9	2-Hexanon	1,37	1,06	1,59	1,29	1,79	1,41
10	2-Pentanol	1,33	1,11	1,56	1,33	n. b.	n. b.
11	3-Methyl-1-butanol	1,33	1,09	1,54	1,28	n. b.	n. b.
12	2-Methylfuran	1,27	1,21	1,93	1,43	n. b.	n. b.
13	2-Heptanon	1,31	0,98	1,68	1,50	1,69	1,30
14	3-Octanon	1,27	0,93	1,44	1,12	1,70	1,25

Legende:

a) Hier werden die Werte von 1-Octanol (Eiceman) mit denen von 3-Octanol dieser Arbeit verglichen.

n. b. nicht bestimmt

13.3.3 Ammoniakspektrum

Das Spektrum von Ammoniak wurde im positiven Modus ohne Konzentrationsbestimmung detektiert. Das ermittelte Spektrum ist in Abbildung 13.1 dargestellt.

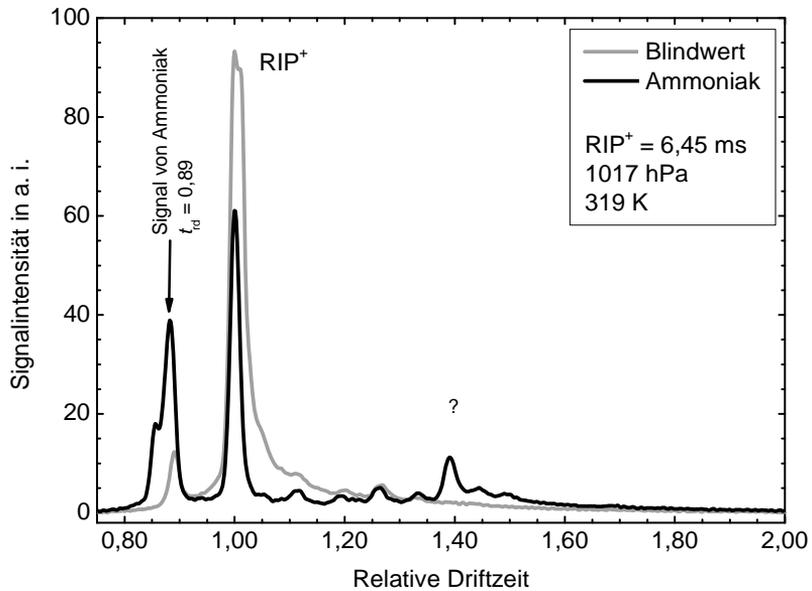


Abbildung 13.1: Spektrum von Ammoniak im positiven Modus.

13.4 Auswahl der Schimmelpilzarten

Nach eingehender Literaturstudie über isolierte Pilzarten, die typischerweise häufig in Innenräumen nachgewiesen wurden, wurden sieben Pilzarten der Abteilung Ascomycota ausgewählt und auf Kartoffelstärke-Glucose-Agar (Medium 129, Merck) kultiviert. Die DSM-Stammmnummer bezieht sich auf Arten, welche aus der DSMZ Deutschen Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH, Braunschweig stammen. Fotos der ausgewählten Pilzarten sind in Abbildung 13.2 gezeigt. Die taxonomische Einteilung der Schimmelpilzarten ist in Tabelle dargestellt.

- Kennzeichen für *Alternaria alternata* (DSM 62010) sind die durch Melamineinlagerung typisch schmutzig grau-grünen Kolonien mit kurzen, dunklen, unverzweigten Konidiophoren. Das Temperaturoptimum des Pilzes liegt bei ca. 20 °C. Die optimale relative Luftfeuchte beträgt ca. 90 %. Dieser Pilz ist ubiquitär anzutreffen und wächst bevorzugt im Boden, auf Lebensmitteln, Getreide und Gemüse. Eine Nährmöglichkeit für dessen Wachstum in Innenräumen bieten u. a. Tapeten, Farben, Teppiche, Textilien und Fassadenbeschichtungen.^[1, 2, 4, 5, 127]
- Die Art *Aspergillus niger* (DSM 1957) wird im trivialen Sprachgebrauch aufgrund seiner dunkelbraun-schwarzen Sporen oft Schwarzsimmel genannt. Verschiedene Arten der Gattung *Aspergillus* gehören im natürlichen Ökosystem zu den wichtigsten Bodenpilzen.^[129] Jedoch ist *Asp. niger* in der humanen Umwelt ein weit verbreiteter Zerstörer von Lebensmitteln und Baumaterialien in Innenräumen (Papier, Pappe, Kunststoff, Putz, Teppich, Textilien, Spanplatten, Isoliermaterial, Fassaden). Diese Art kann häufig Auslöser von Krankheiten wie der so genannten Aspergillose sein. Von dieser Erkrankung sind u. a. die Lunge, das zentrale Nervensystem und die Leber betroffen.^[1, 2, 4, 5, 128]
- Die ebenfalls zur Gattung *Aspergillus* gehörende Art *Asp. versicolor* (DSM 1943) kommt häufig auf Lebensmitteln, auf Hausstaubpartikeln und auf Innenraummaterialien vor (u. a. Baumwollstoffe, Cellulose, Tapete, Holz, Papier, Naturstein, Kunststoffe, Putz, Farben und Isoliermaterial). Ebenfalls ist diese Art in der Lage Aspergillose beim Menschen auszulösen.
- Natürlich wächst *Chaetomium globosum* (DSM 1962) häufig auf pflanzlichen Rückstände, kompostierten Küchenabfälle und sonstigen cellulosehaltigen Materialien. In Innenräumen tritt dieser Pilz oft nach Wasserschäden auf. Nach bzw. während solcher Situationen ist *Cha. globosum* in der Lage Cellulose, Holz, Papier und Spanplatten zu zersetzen. Ein optimales Wachstum wird in einem Temperaturbereich von 18 bis 24 °C beobachtet.^[1, 2, 4, 5]

- Die oliv- bis grau-grün erscheinende Kolonie der Art *Cladosporium cladosporioides* (DSM 62121) kommt natürlich in Wald- und Sumpfbereichen vor und wächst bevorzugt auf abgestorbenem Laub. Ein Wachstum dieser Art ist im Temperaturbereich von -7 bis 32 °C möglich. Aufgrund der Mykotoxinbildung (Gibbereline und Cladosporinsäuren) gilt er als starker Allergieauslöser. In abgeschlossenen Räumen siedelt sich diese Art bevorzugt auf Naturstein, Beton, Farbe, Anstrichen, Papier und Fassadenmaterialien an.^[1, 2, 4, 5, 129]
- Abgeleitet aus dem lateinischen Wort *penicillus* existiert für die Gattung *Penicillium* die deutsche Bezeichnung Pinselschimmel. Die blau-grün gefärbten Konidien gelten als wichtiges Kennzeichen für *Penicillium chrysogenum* (DSM 1075). Aufgrund geringer Temperaturansprüche ist diese Art in breiten Teilen der gemäßigten Klimazone zu finden. Für ein optimales Wachstum wird eine Feuchtigkeit von ca. 78 % benötigt. Cellulose, Naturstein, Beton, Tapete, Gipskarton, Keramiken, Kunststoffe, Silikondichtungen, Farben, Holz, Hausstaub, Papier und Spanplatten bieten dieser Art ein umfangreiches Besiedlungsangebot in Innenräumen. A. FLEMMING isolierte aus dieser Art den antibiotischen Naturstoff Penicillin und erhielt dafür im Jahr 1945 den Nobelpreis für Medizin.^[1, 2, 4, 5, 130]
- Die weit verbreitete Art *Stachybotrys chartarum* (DSM 2144) ist in der Lage Stoffe mit hoher pathogener Potenz zu bilden. Diese Gifte gehören der Klasse Trichothecene an und können sowohl durch Hautkontakt als auch über die Atemwege (meist durch Sporen und Neuansiedlung auf der Lungenoberfläche) in den menschlichen Organismus gelangen. *Sta. chartarum* findet eine Wachstumsmöglichkeit oft unter feuchten Bedingungen, welche sich meist nach einem Wasserschaden bieten. Besiedelte Materialien sind meist Cellulose, Tapete, Gipskarton, Kunststoff, Holz, Teppich, Textilien, Stroh, Papier, Fassaden, Faserplatten.^[1, 2, 4, 5]

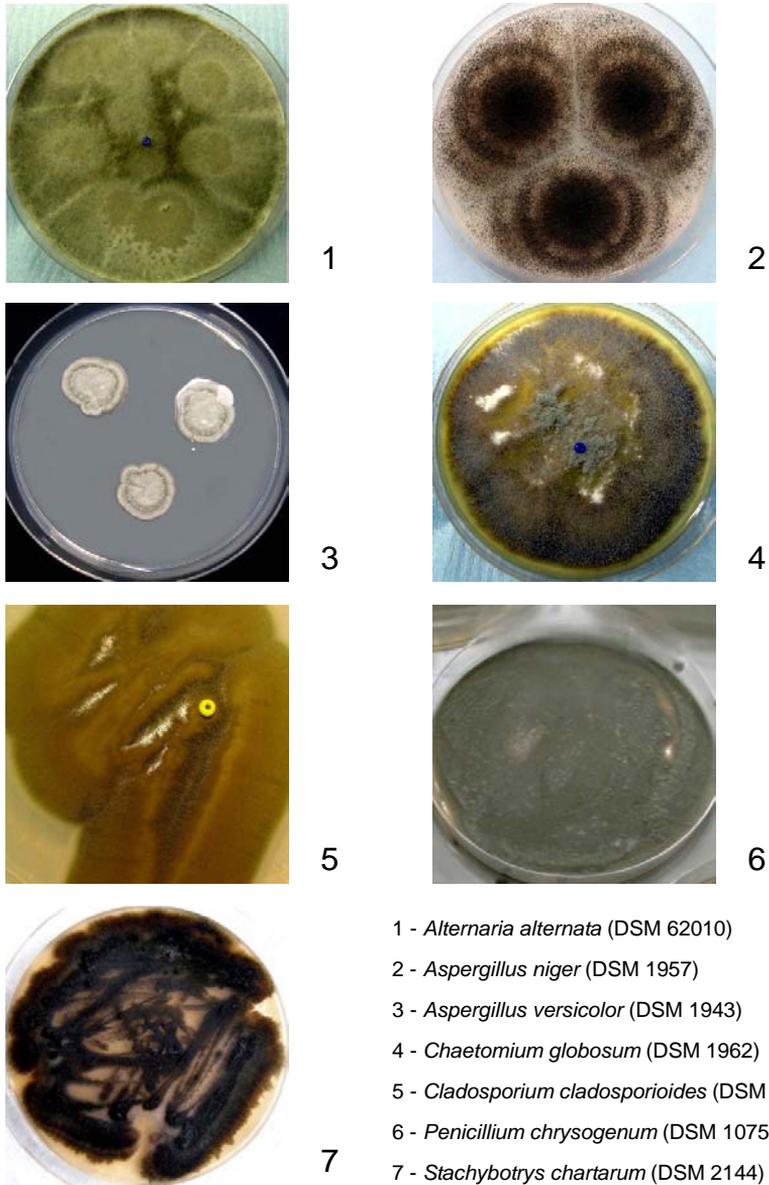


Abbildung 13.2: Schimmelpilze auf Agar-Schalen.^[131]

Die verwendeten Schimmelpilze gehören gemäß der biologischen Taxonomie zum Reich (*Regnum*) Mycota sowie zur Abteilung (*Phylum*) Ascomycota - Abbildung 13.3.^[136-142]

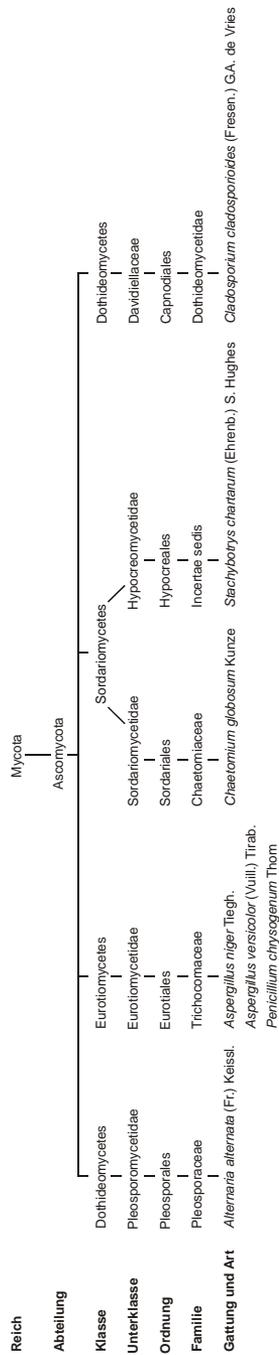


Abbildung 13.3: Biologische Taxonomie der ausgewählten Schimmelpilze.^[136-142]

13.5 Analyse von MVOC mit gaschromatographischen Methoden

13.5.1 Lösemittlextraktion und GC-MS

Die von den kultivierten Schimmelpilzen emittierten MVOC wurden auf Anasorb 747 (SKC) angereichert. Nach der Probenahme wurden die Röhrchen mit einem Glasschneider geöffnet und das erste Festbett in ein 4 mL Probefläschchen überführt. Die adsorbierten MVOC wurden mit 1 mL Schwefelkohlenstoff extrahiert. Das Extraktionsmittel beinhaltete Chlorbenzol in einer Konzentration von $0,044 \mu\text{g mL}^{-1}$ als internen Standard. Die verschlossenen Probefläschchen wurden für die Extraktion für 15 min in ein Ultraschallbad gestellt. Der Extrakt wurde durch einen $0,45 \mu\text{m}$ großen Spritzenfilter gereinigt in ein 1 mL großes Probefläschchen überführt und mittels GC-MS entsprechend den in Tabelle 13.6 beschriebenen Parametern analysiert.

Diese Analysenmethode wurde für die Untersuchung der Schimmelpilze auf Nährmedien und zur Auswertung der Feldversuche benutzt.

Tabelle 13.6: GC-MS Parameter für die Analyse von MVOC.

GC-Parameter	
GC-MS:	GCMS-QP 5050 A (Shimadzu)
MS:	Quadrupol-MS
Säule:	CP-Sil 8 CB - Chrompack; 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm (Film)
Injektor:	250 °C
Transferleitung GC-MS:	250 °C
Spiltrate:	19
Trärgas:	He
Startdruck:	1130 hPa für 5 min
Enddruck:	1340 hPa für 25 min
p-Rampe:	15 hPa min^{-1}
Gesamtfluss:	21,4 mL min^{-1}
Säulenfluß:	1,1 mL min^{-1}
Ofenprogramm:	40 °C - 5 min halten → 15 °C min^{-1} auf 250 °C aufheizen und 25 min halten
Detektor:	FID 280 °C

Die Masse m_i einer extrahierten Substanz i in 1 mL Extraktionsmittel steht im Verhältnis zur darin enthaltenen Masse des internen Standards (m_{IST}). Die Konzentration der Verbindung i wird aus dem Flächenverhältnis der Verbindung (A_i) und des internen Standards (A_{IST}) entsprechend den Gleichungen (13-1 und 13-2) berechnet.

Beispiel:

$$m_i = \frac{A_i \cdot m_{\text{IST}}}{A_{\text{IST}}} = \frac{8000 \cdot 0,044 \mu\text{g}}{10000} = 0,035 \mu\text{g} \quad \text{Gleichung (13-1)}$$

Unter Berücksichtigung des Volumens der Luftprobe (V_{PN}) von 72 L ($0,072 \text{ m}^3$) errechnet sich daraus die resultierende Massenkonzentration von $0,48 \mu\text{g m}^{-3}$.

$$\beta_i = \frac{m_i}{V_{\text{PN}}} = \frac{0,035 \mu\text{g}}{0,072 \text{ m}^3} = 0,48 \mu\text{g m}^{-3} \quad \text{Gleichung (13-2)}$$

13.5.2 Thermodesorption

Experimenteller Aufbau der Probenahme

Eine Alternative zur Lösemittlextraktion stellt die Thermodesorption (TD) von adsorbierten MVOC und deren anschließende Trennung in einem Gaschromatographen dar. Dabei wurden in der Probenluft enthaltene MVOC auf Tenax TA® (poröses Polymer, auf 2,6-Diphenylenoxid basierend, Fa. Gerstel, 60 mm, 180 mg) angereichert. Die desorbierten Substanzen wurden mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) detektiert. Um die Retentionszeiten der MVOC zu bestimmen wurden die acht MVOC Hauptindikatoren (**4**, **7**, **9** bis **14**, siehe Tabelle 13.7) qualitativ und quantitativ untersucht. Dafür wurden Permeationsröhrchen der MVOC hergestellt und in einer 0,15 L großen Emissionskammer (Gassammelrohr) mit synthetischer Luft mit einem Fluss von $0,20 \text{ L min}^{-1}$ umströmt (Abbildung 13.4). Am Gasauslass der Emissionskammer wurde das Adsorptionsrohr angeschlossen. Durch Variierung der Probenahmezeiten von 0,5, 1, 2, 5, 10 bis 20 min wurden unterschiedliche Massen ($m_{\text{ads},1}$ bis 6) adsorbiert.

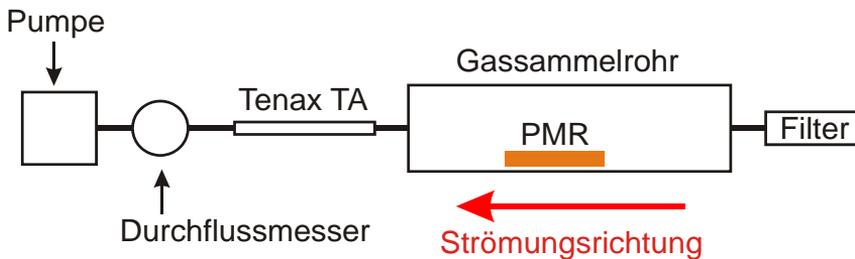


Abbildung 13.4: Fließschema der MVOC-Adsorption auf Tenax TA.

Die acht ermittelten Permeationsraten und die adsorbierten Massen sind in Tabelle 13.7 dargestellt.

Tabelle 13.7: Gaskonzentrationen und adsorbierte Massen der TD-GC-FID Kalibrierung.

Nr.	Stoff	Typ PMR	PR ng min ⁻¹	u (PR) %	s ppb _v	b µg m ⁻³	m _{ads,1}	m _{ads,2}	m _{ads,3}	m _{ads,4}	m _{ads,5}	m _{ads,6}
							ng	ng	ng	ng	ng	ng
4	Dimethylsulfid	PTFE 6 cm	39,3	2,00	47	183	20	39	79	196	393	785
7	1-Octen-3-ol	PE 6 cm	72,4	2,80	63	337	36	72	145	362	724	1448
9	2-Hexanon	PTFE 3 cm	20,1	2,10	22	94	10	20	40	101	201	402
10	2-Pentanol	PE 3 cm	65,1	3,60	83	303	33	65	130	326	651	1302
11	3-Methyl-1-butanol	PE 6 cm	60,2	2,90	76	280	30	60	120	301	602	1204
12	2-Methylfuran	PTFE 3 cm	243,5	2,10	332	1134	122	244	487	1218	2435	4870
13	2-Heptanon	PTFE 6 cm	39,3	3,40	39	183	20	39	79	196	393	785
14	3-Octanon	PTFE 6 cm	26,4	6,30	23	123	13	26	53	132	264	529

Ergebnisse

Für eine Bestimmung der Kalibrierfunktion werden die Substanzflächen (A_i) des FID in Abhängigkeit zu den adsorbierten Massen aufgetragen. Für jede injizierte Verbindung ergibt sich daraus ein proportionaler Zusammenhang. Die Steigung dieser Funktion (im linearen Bereich) entspricht dem Responsefaktor der zu detektierenden MVOC.

Die Kennwerte (Achsenabschnitt a , Anstieg b , Bestimmtheitsmaß r^2) aus der Kalibrierung befinden sich in Tabelle 13.8. Die Kalibrierung (lineare Anpassung) wurde mit Origin 8 durchgeführt.

Tabelle 13.8: Ermittelte Parameter der TD-GC-FID Kalibrierung.

Nr.	Stoff	LINEAR		
		a	b	r ²
4	Dimethylsulfid	-1,513	0,053	0,989
7	1-Octen-3-ol	-16,991	1,196	0,927
9	2-Hexanon	0,314	0,086	0,974
10	2-Pentanol	-0,388	0,134	0,971
11	3-Methyl-1-butanol	0,564	0,196	0,974
12	2-Methylfuran	44,641	0,161	0,989
13	2-Heptanon	9,058	0,527	0,975
14	3-Octanon	8,876	0,891	0,990

Die dazugehörigen Diagramme der linearen Anpassung sind in der angefügten PDF-Datei TD-GC-FID_Kalibrierung.PDF zusammengefasst. Die rot markierten Datenpunkte wurden für die Kalibrierung nicht berücksichtigt (siehe elektronischer Anhang - Ordner „Anhang“).

Am Beispiel einer untersuchten Raumlufprobe wird die GC-FID Kalibrierung beschrieben. Aus der ermittelten Kalibrierfunktion eines Stoffes ist die Fläche des Stoffes A_i , der Anstieg der Geraden b_i , und der Achsenabschnitt a_i bekannt.

$$A_i = b_i m_i + a_i$$

Gleichung (13-3)

Die Berechnung der Masse m_i einer nachgewiesenen leicht flüchtigen Verbindung erfolgt entsprechend Gleichung (13-4). Die Masse des Blindwertes m_0 wird auf gleiche Weise berechnet.

$$m_i = \frac{A_i}{b_i} - a_i \quad \text{Gleichung (13-4)}$$

Die Konzentration β_i ergibt sich aus den Massen des Stoffes i abzüglich der Blindwertmasse m_0 und dem Probenahmevolumen V_{PN} (Gleichung 13-5).

$$\beta_i = \frac{m_i - m_0}{V_{PN}} \quad \text{Gleichung (13-5)}$$

Die Gleichungen sind der DIN ISO 16000-6:2004-12 entnommen worden.^[132]

Aus der GC-FID-Vergleichsanalytik des Feldversuchs FV-027 (siehe Punkt 9.1.5) wurden die in Tabelle 13.9 angegebenen Konzentrationen der Innenraum- und Außenluft ermittelt.

Tabelle 13.9: GC-FID-Auswertung des Feldversuchs FV-027.

Verbindung	Außenluft (Blindwert)			Innenraumluft		
	A_0 in FE	m_0 in ng	β_0 in $\mu\text{g m}^{-3}$	A_i in FE	m_i in ng	β_i in $\mu\text{g m}^{-3}$
2-Hexanon	13,82	160	27	11,8	38	-20
2-Heptanon	4,2	0,45	0,08	2,4	-0,41	-0,14

Fazit dieses Vergleichs: Im beprobten Kellerraum (FV-027, siehe 9.1.5) wurden zwar zwei MVOC-Hauptindikatoren nachgewiesen, jedoch sind die bestimmten Konzentrationen geringer als die des Blindwertes. Deshalb ist davon auszugehen, dass die nachgewiesene MVOC-Emission im untersuchten Raum wahrscheinlich nicht von einem Schimmelpilzbefall herrührt. Mit diesen Ergebnissen kann diese Methode für weitere Luftuntersuchungen zur Detektion und Quantifizierung der MVOC aus Tabelle 13.8 verwendet werden.

Analysenparameter mit TDS, KAS und GC

TDS-Parameter (TDS-2, Fa. Gerstel):

Modus:	Standard/Splitlos
Starttemperatur:	40 °C
Haltezeit:	1 min.
1. Rampe:	mit 40 °C min ⁻¹ auf 240 °C aufheizen und 5 min bei 240 °C halten
Transfer-Temp.:	260 °C

KAS-Parameter (KAS-4, Fa. Gerstel):

Optionen:	Splitlos Kryofokussierung
Splitless Time:	0,5 min
Starttemperatur:	- 150 °C
Haltezeit:	1 min
Heizrampe:	12 °C s ⁻¹ auf 240 °C aufheizen und 5 min bei 240 °C halten

GC-Parameter:

Säule:	HP-1: 30 m × 0,25 mm × 1µm Film
Einlassmodus:	Solvent Vent
Gas:	Helium
Druck:	5860 hPa
Gesamtfluss:	40,8 mL min ⁻¹
Säulenfluss:	0,7 mL min ⁻¹
Mode:	Konstanter Gasfluss
Ofenprogramm:	30 °C 8,5 min halten → 6 °C/min auf 100 °C aufheizen und 1 min halten → 8 °C/min auf 150 °C aufheizen und 10 min halten
Detektor:	Flammenionisationsdetektor FID 280 °C

13.6 SPME-Anreicherungseinheit

Für weitere MVOC-Analysen mittels GC-MS bzw. FID wird eine Adsorption der leicht flüchtigen organischen Verbindungen auf eine SPME-Faser (SPME = solid phase micro extraction) erfolgen. Der Vorteil des Einsatzes einer SPME-Faser liegt in einer verkürzten Probenaufbereitungszeit im Vergleich zur Lösemittlextraktion. Außerdem werden für die Probenaufgabe keine extra Thermodesorptionseinheit und kein Kaltaufgabesystem benötigt. Dazu wurde eine entsprechende Anreicherungseinheit entwickelt.

Die SPME-Anreicherungseinheit ist Abbildung 13.5 gezeigt.



Abbildung 13.5: SPME-Anreicherungseinheit.^[133, 134]

13.7 Gleichungen

13.7.1 Statistische Gleichungen

- Berechnung von Mittelwerten x_{50} :

$$x_{50} = \frac{\sum x_i}{n}$$

- Berechnung der Standardabweichung s_x

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_{50})^2}{n - 1}}$$

n Anzahl der Werte

x_i Einzelner Wert

$\sum x_i$ Summe der Einzelwerte

- Berechnung der Messunsicherheit der Permeationsrate $u_{(PR)}$

Der Standardfehler als Messunsicherheit der Permeationsrate PR wurde durch eine lineare Anpassung mit der Software Origin berechnet.

Die verwendete Gleichung befindet sich im elektronischen Anhang - Ordner „Anhang“ Datei-name: Origin-Lab_LinearRegressionResults.pdf.

13.7.2 Berechnung der Wasserdampfdichte (absolute Feuchte)

Die Wasserdampfdichte wurde mit der Software HumiCalc, Version 1.21w (Thunder Scientific) berechnet.

13.8 Elektronischer Anhang

Der elektronische Anhang befindet sich auf einer CD-ROM je Exemplar, welche der Universitätsbibliothek Ilmenau bereitgestellt worden sind.

01	Einleitung
02	Ionenmobilitätsspektrometrie
03	Feuchte
04	Pruefgase
05-06	MVOC Qualitativ und Quantitativ
07	MVOC Gemische und Querempfindlichkeiten
08	Pilzkultivierung
09	Feldversuche
10	Zusammenfassende Diskussion
12	Anhang

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1.1: ZWEI UNTERSUCHTE INNENRÄUME MIT SICHTBAREM SCHIMMELPILZBEFALL UND SCHLAGZEILEN DER TAGESPRESSE. ^[7-13]	2
ABBILDUNG 1.2: SCHEMA DER BIOSYNTHESE VON MVOC NACH BÖRJESSON. TCA-ZYKLUS = ZITRONENSÄUREZYKLUS, COA - COENZYM A. ^[21]	5
ABBILDUNG 2.1: SIGNALINTENSITÄTEN VON PRODUKT- UND REAKTANT-IONEN IN ABHÄNGIGKEIT DER PROBENKONZENTRATION FÜR LADUNGSÜBERTRAGUNGSREAKTIONEN NACH STACH UND BAUMBACH. ^[34]	20
ABBILDUNG 2.2: VERWENDETES IONENMOBILITÄTSSPEKTROMETER - IMS-MINI. ^[67]	21
ABBILDUNG 2.3: SCHEMATISCHER AUFBAU DES IMS-MINI.	22
ABBILDUNG 2.4: AUFBAU DER DRIFTZELLE DES IMS-MINI. ^[68]	23
ABBILDUNG 2.5: DARSTELLUNG VON 120 SPEKTREN ALS SPEKTRENSERIE EINER DREIFACHBESTIMMUNG FÜR 2-HEPTANON 13 MIT DER SOFTWARE IMS_1.	24
ABBILDUNG 2.6: SPEKTRENTWICKLUNG AM BEISPIEL VON 2-HEPTANON 13 - POSITIVER MODUS.	25
ABBILDUNG 2.7: DAS SPEKTRUM VON 2-HEPTANON 13 WURDE IM POSITIVEN MODUS BEI 322 K UND 1016 HPA AUFGENOMMEN. DIE DRIFTZEIT DES RIP ⁺ BETRÄGT 6,43 MS.	25
ABBILDUNG 2.8: SPEKTRUM DER REAKTANT-IONEN, AUFGENOMMEN BEI 1017 HPA UND 317 K.	26
ABBILDUNG 3.1: A - REDUZIERTER MOBILITÄT UND B - SIGNALINTENSITÄT IN ABHÄNGIGKEIT ZUR BEFEUCHTETEN SYNTHETISCHEN LUFT.	28
ABBILDUNG 4.1: SCHEMA DER EXPONENTIELLEN VERDÜNNUNG UND DETEKTION MITTELS IMS.	31
ABBILDUNG 4.2: VERFAHRENSSCHEMA ZUR PRÜFGASGENERIERUNG DURCH PERMEATION.	32
ABBILDUNG 4.3: PERMEATIONSGEFÄß, IN DAS DIE PERMEATIONSRÖHRCHEN GEGEBEN WERDEN (A), PERMEATIONSSYSTEM KIN-TEK 491M (B).	33
ABBILDUNG 4.4: PERMEATIONSRÖHRCHEN MIT 60 MM LÄNGE AUS POLYETHYLEN (PE).	33
ABBILDUNG 4.5: MASSENABNAHME DES PE-PERMEATIONSRÖHRCHENS - 1-OCTEN-3-OL 7 .	35
ABBILDUNG 5.1: SPEKTRUM VON 2-METHYL-3-BUTEN-2-OL 1 .	38
ABBILDUNG 5.2: SPEKTRUM VON METHANOL 2 .	38
ABBILDUNG 5.3: SPEKTRUM VON ETHANOL 3 .	39
ABBILDUNG 5.4: SPEKTRUM VON DIMETHYLDISULFID 4 .	39
ABBILDUNG 5.5: SPEKTRUM VON ACETON 5 .	40
ABBILDUNG 5.6: SPEKTRUM VON 2-METHYL-1-PROPANOL 6 .	40
ABBILDUNG 5.7: SPEKTRUM VON 1-OCTEN-3-OL 7 .	41
ABBILDUNG 5.8: SPEKTRUM VON 3-OCTANOL 8 .	41
ABBILDUNG 5.9: SPEKTRUM VON 2-HEXANON 9 .	42
ABBILDUNG 5.10: SPEKTRUM VON 2-PENTANOL 10 .	42
ABBILDUNG 5.11: SPEKTRUM VON 3-METHYL-1-BUTANOL 11 .	43

ABBILDUNG 5.12: SPEKTRUM VON 2-METHYLFURAN 12 .	43
ABBILDUNG 5.13: SPEKTRUM VON 2-HEPTANON 13 .	44
ABBILDUNG 5.14: SPEKTRUM VON 3-OCTANON 14 .	44
ABBILDUNG 5.15: KORRELATION ZWISCHEN M/Z UND K_0 DER UNTERSUCHTEN VERBINDUNGEN. DIE PUNKTE MIT DEN VERBINDUNGSNUMMERN REPRÄSENTIEREN DIE MONOMER- SOWIE DIE DIMER-IONEN.	50
ABBILDUNG 5.16: KORRELATION ZWISCHEN DEM VERHÄLTNIS MASSE-ZU-LADUNG UND DER RELATIVEN DRIFTZEITEN DER MVOC VON DÖBERT ^[93] UND DEN WERTEN AUS PUNKT 5.2.	51
ABBILDUNG 5.17: VERGLEICH DER EIGENEN K_0 -WERTE MIT DENEN VON RUZSANYI ^[31] UND EICEMAN ^[39] .	53
ABBILDUNG 6.1: KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER IMS-SIGNALE VON 2-METHYL-3-BUTEN-2-OL 1 .	58
ABBILDUNG 6.2: KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER IMS-SIGNALE VON METHANOL 2 .	58
ABBILDUNG 6.3: KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER IMS-SIGNALE VON ETHANOL 3 .	59
ABBILDUNG 6.4: KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER IMS-SIGNALE VON DIMETHYLDISULFID 4 .	59
ABBILDUNG 6.5: KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER IMS-SIGNALE VON ACETON 5 .	60
ABBILDUNG 6.6: KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER IMS-SIGNALE VON 2-METHYL-1-PROPANOL 6 .	60
ABBILDUNG 6.7: KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER IMS-SIGNALE VON 1-OCTEN-3-OL 7 .	61
ABBILDUNG 6.8: KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER IMS-SIGNALE VON 3-OCTANOL 8 .	61
ABBILDUNG 6.9: KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER IMS-SIGNALE VON 2-HEXANON 9 .	62
ABBILDUNG 6.10: KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER IMS-SIGNALE VON 2-PENTANOL 10 .	62
ABBILDUNG 6.11: KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER IMS-SIGNALE VON 3-METHYL-1-BUTANOL 11 .	63
ABBILDUNG 6.12: KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER IMS-SIGNALE VON 2-METHYLFURAN 12 .	63
ABBILDUNG 6.13: KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER IMS-SIGNALE VON 2-HEPTANON 13 .	64
ABBILDUNG 6.14: KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER IMS-SIGNALE VON 3-OCTANON 14 .	64
ABBILDUNG 6.15: DARSTELLUNG DER BLINDWERTE; $T_{RD,1} = 1,19 \equiv$ RELATIVE DRIFTZEIT DER MONOMER-IONEN VON 6 .	66
ABBILDUNG 6.16: INTENSITÄTEN DER MONOMER-IONEN IM LINEAREN BEREICH VON 6 .	68
ABBILDUNG 7.1: SPEKTREN DER MEHRKOMPONENTENGEMISCHE G1 BIS G5 MIT DEN JEWEILIGEN SIGNALEN DER UNTERSUCHTEN VERBINDUNGEN. NICHT MARKIERTE SIGNALE KÖNNEN KEINER VERBINDUNG ZUGEORDET WERDEN.	73
ABBILDUNG 7.2: ERMITTELTE SPEKTREN DER FÜNF HAUSHALTSPRODUKTE (Q1 BIS Q5).	75

ABBILDUNG 8.1: SCHEMA ULTRASCHALL-AEROSOL-BEIMPFUNG, 10 ML SPORENSUSPENSION IM ULTRASCHALLBAD (A); ZU BEIMPFENDE BAUMATERIALIEN, AUF DENEN DAS SPORENAEROSOL DURCH DEN ORANGEFARBENEN TRICHTER VERTEILT WIRD (B).	78
ABBILDUNG 8.2: GIPSKARTON, 13 D NACH BEIMPFUNG (A), KIEFERNHOLZ, 13 D NACH BEIMPFUNG (B), RAUFASERTAPETE, 7 D NACH BEIMPFUNG (C).	79
ABBILDUNG 8.3: VERSUCHSAUFBAU ZUR MVOC-DETEKTION MITTELS IMS-MINI.	81
ABBILDUNG 8.4: SCHEMA FÜR DIE MVOC-DETEKTION MITTELS IMS-MINI SOWIE FÜR DIE EXTERNE GC-MS-ANALYTIK IM LABOR.	81
ABBILDUNG 8.5: GRAFISCHE DARSTELLUNG DES OBJEKTS KH000-1 . DAS SPEKTRUM WURDE BEI 1019 HPA UND 319 K AUFGENOMMEN. DIE DRIFTZEIT DES RIP ⁺ BETRÄGT 6,61 MS.	84
ABBILDUNG 8.6: IMS-SPEKTREN DER UNBEIMPFTE NÄHRMEDIEN 90 (A) UND 129 (B). ^[135]	86
ABBILDUNG 8.7: IMS-SPEKTREN DER KULTIVIERUNG VON ASPERGILLUS NIGER. JEDES SPEKTRUM IST MIT DER ENTSPRECHENDEN KULTIVIERUNGSZEIT GEKENNZEICHNET. ^[135]	89
ABBILDUNG 8.8: IMS-SPEKTREN DER KULTIVIERUNG VON PENICILLIUM CHRYSOGENUM. JEDES SPEKTRUM IST MIT DER ENTSPRECHENDEN KULTIVIERUNGSZEIT GEKENNZEICHNET. ^[135]	90
ABBILDUNG 8.9: IMS-SPEKTREN DER KULTIVIERUNG VON CHAETOMIUM GLOBOSUM. JEDES SPEKTRUM IST MIT DER ENTSPRECHENDEN KULTIVIERUNGSZEIT GEKENNZEICHNET. ^[135]	91
ABBILDUNG 8.10: MITTELS GC-MS BESTIMMTE MVOC VON ASPERGILLUS NIGER. ^[135]	92
ABBILDUNG 8.11: MITTELS GC-MS BESTIMMTE MVOC VON PEN. CHRYSOGENUM. ^[135]	92
ABBILDUNG 8.12: MITTELS GC-MS BESTIMMTE MVOC VON CHA. GLOBOSUM. ^[135]	92
ABBILDUNG 8.13 IMS-SPEKTREN VON DREI SCHIMMELPILZARTEN NACH (A) 7- UND (B) 17-TÄGIGER KULTIVIERUNG. ^[135]	95
ABBILDUNG 8.14: HAUPTKOMPONENTENANALYSE VON IMS-MVOC SPEKTREN - SCHIMMELPILZARTEN NACH 7 UND 17-TÄGIGER KULTIVIERUNG IM VERGLEICH ZUM UNBEIMPFTE NÄHRMEDIUM. ^[135]	96
ABBILDUNG 8.15: VERLAUF DER TEMPERATUR (ROT) UND LUFTFEUCHTE (BLAU) WÄHREND DER KULTIVIERUNG VON ALTERNARIA ALTERNATA AUF TAPETE.	99
ABBILDUNG 8.16: IMS-SPEKTREN DER KIEFERNHOLZUNTERSUCHUNG.	100
ABBILDUNG 8.17: PCA DER KIEFERNHOLZBESIEDLUNG.	101
ABBILDUNG 8.18: IMS-SPEKTREN DER GIPSKARTONPLATTENUNTERSUCHUNG.	103
ABBILDUNG 8.19: PCA DER GIPSKARTONPLATTENUNTERSUCHUNG.	104
ABBILDUNG 8.20: IMS-SPEKTREN DER RAUFASERTAPETENUNTERSUCHUNG.	106
ABBILDUNG 8.21: PCA DER RAUFASERTAPETENUNTERSUCHUNG.	107
ABBILDUNG 9.1: A - SICHTBARER SCHIMMELPILZBEFALL, B- DETAILAUFNAHME, C - IMS-SPEKTREN, D - PCA DES FELDVERSUCHS.	109
ABBILDUNG 9.2: A - SICHTBARER SCHIMMELPILZBEFALL, B- DETAILAUFNAHME AM FENSTERRAHMEN, C - IMS-SPEKTREN, D - PCA DES FELDVERSUCHS.	111

ABBILDUNG 9.3: A - VERMUTETER SCHIMMELPILZBEFALL, B - DETAILAUFNAHME VON VOC-STÖREINFLÜSSEN AM FENSTERRAHMEN, C - IMS-SPEKTREN, D - PCA DES FELDVERSUCHS.	113
ABBILDUNG 9.4: A - IMS-SPEKTREN, B - PCA DES FELDVERSUCHS.	115
ABBILDUNG 9.5: A - VERMUTETER SCHIMMELPILZBEFALL AN WAND 1, B - VERMUTETER SCHIMMELPILZBEFALL AN WAND 2, C - IMS-SPEKTREN, D - PCA DES FELDVERSUCHS.	116
ABBILDUNG 10.1: BEHAGLICHKEIT IN INNENRÄUMEN. ^[5]	124
ABBILDUNG 13.1: SPEKTRUM VON AMMONIAK IM POSITIVEN MODUS.	135
ABBILDUNG 13.2: SCHIMMELPILZE AUF AGAR-SCHALEN. ^[131]	138
ABBILDUNG 13.3: BIOLOGISCHE TAXONOMIE DER AUSGEWÄHLTEN SCHIMMELPILZE. ^[136-142]	139
ABBILDUNG 13.4: FLIEßSCHEMA DER MVOC-ADSORPTION AUF TENAX TA.	142
ABBILDUNG 13.5: SPME-ANREICHERUNGSEINHEIT. ^[133, 134]	146

Tabellenverzeichnis

TABELLE 1.1: RISIKOEINSCHÄTZUNG DER INNENRAUMLUFT ANHAND DER KBE PRO KUBIKMETER INNENRAUMLUFT VON PRIVATHÄUSERN. ^[26, 27]	7
TABELLE 2.1: MOBILITÄTSPARAMETER DER REAKTANT-IONEN.	26
TABELLE 4.1: ÜBERSICHT VERWENDETER VERBINDUNGEN.	30
TABELLE 4.2 ERMITTELTE PERMEATIONS-RATEN UND UNSICHERHEITEN DER PRÜFGASGENERIERUNG DER MVOC.	36
TABELLE 5.1: ERMITTELTE MOBILITÄTSPARAMETER DER 14 MVOC IM LABOR. ^[92]	45
TABELLE 6.1: SIGNALINTENSITÄTEN DER MONOMER-IONEN (SIGNAL 1) IN ABHÄNGIGKEIT VON DER PRÜFGASKONZENTRATION.	67
TABELLE 6.2: ÜBERSICHT DER BERECHNETEN NACHWEIS- UND BESTIMMUNGSGRENZEN.	69
TABELLE 7.1: MASSENKONZENTRATIONEN DER MVOC-GEMISCHE G1 BIS G5.	70
TABELLE 7.2: ERMITTELTE T_{RD} -WERTE DER FÜNF HAUSHALTS-PRODUKTE.	74
TABELLE 8.1: NORMIERTE MERKMALE DER KIEFERNHOLZ-UNTERSUCHUNG.	84
TABELLE 8.2: RELATIVE DRIFTZEIT UND REDUZIERTER MOBILITÄTEN DER MONOMER- (M) UND DIMER-IONEN (D) DER MVOC VON AUSGEWÄHLTEN SCHIMMELPILZARTEN. ^[135]	96
TABELLE 9.1: ÜBERSICHT DER FELDVERSUCHE UND KLASSIFIZIERUNG DER ERGEBNISSE.	118
TABELLE 9.2: VERGLEICH DER METHODEN.	119
TABELLE 9.3: MVOC-BEWERTUNGSSCHEMA NACH LORENZ. ^[14]	121
TABELLE 13.1: FEUCHTE- UND IMS-PARAMETER.	130
TABELLE 13.2: ÜBERSICHT DER VERWENDETEN MVOC ZUR PRÜFGASERZEUGUNG.	131
TABELLE 13.3: STRUKTURFORMELN DER MVOC	132
TABELLE 13.4: VERGLEICH RELATIVER DRIFTZEITEN VON MVOC VON ZWEI BAUGLEICHEN IMS-MINI.	133
TABELLE 13.5: VERWENDETE K_0 -WERTE. ^[31, 39, 92]	134
TABELLE 13.6: GC-MS PARAMETER FÜR DIE ANALYSE VON MVOC.	140
TABELLE 13.7: GASKONZENTRATIONEN UND ADSORBIERTE MASSES DER TD-GC-FID KALIBRIERUNG.	143
TABELLE 13.8: ERMITTELTE PARAMETER DER TD-GC-FID KALIBRIERUNG.	143
TABELLE 13.9: GC-FID-AUSWERTUNG DES FELDVERSUCHS FV-027.	144

Publikationsliste

Im Rahmen dieser Arbeit sind folgende Publikationen hervorgegangen.

Patent

- T. Hübert, C. Tiebe, B. Koch, H. Miessner *Verfahren zum Nachweis von aktivem Schimmelpilzbefall auch in versteckter Form* DE 10 2008 003 190 A1 (Veröffentlichungstag: 29. August 2009).

Zeitschriftenartikel

- C. Tiebe, H. Miessner, B. Koch, T. Hübert *Detection of microbial volatile organic compounds (MVOCs) by ion-mobility spectrometry* Analytical and Bioanalytical Chemistry, **2009**, 395, 2313.
- C. Tiebe, T. Hübert, U. Ritter, B. Koch, I. Stephan *Investigation of gaseous metabolites from moulds by Ion Mobility Spectrometry (IMS) and Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)* International Journal for Ion Mobility Spectrometry, **2010**, 1, 17.

Konferenzbeiträge

- T. Hübert, C. Tiebe, I. Stephan, H. Miessner, B. Koch, *Detection of mould in indoor environments using a mini ion-mobility spectrometer system* EUROSENSORS XXII, Proceedings, **2008**, 300.
- C. Tiebe, T. Hübert, M. Linke *Inline detection of microbial infections on the basis of airborne metabolites using ion mobility spectrometry* Bornimer Agrartechnische Berichte, Heft 64, **2008**, 156.
- U. Banach, C. Tiebe, T. Hübert *Application of electronic nose and ion mobility spectrometer to quality control of spice mixtures* in: 13th International symposium on olfaction and electronic nose (Proceedings) American Institute of Physics, **2009**, 1137, 301.

Vorträge

- C. Tiebe, T. Hübert, U. Ritter, H. Mießner, B. Koch *Entwicklung und Validierung eines Verfahrens zur Bestimmung von verdecktem Schimmelpilzbefall mittels Ionenmobilitätsspektrometrie* 2. IMS Anwendertreffen, Leipzig, 26. bis 27. Mai 2008.
- C. Tiebe, T. Hübert, H. Mießner, B. Koch, U. Ritter *Detektion von Schimmelpilzen* Multigassensoren und Life Science, Berlin, 4. Dezember 2008.
- C. Tiebe, T. Hübert, U. Ritter, H. Mießner, B. Koch *Detection of microbial volatile organic compounds by IMS* 18th International Conference on Ion Mobility Spectrometry, Thun/CH, 26. bis 31. Juli 2009.
- C. Tiebe, T. Hübert, B. Koch, I. Stephan *Problematik Wohnraumlüftung - angewandte Messmethoden und aktuelle Ergebnisse* Lüftungskonferenz, Rostock, 22. Januar 2010.
- J. Gierds, T. Hübert, C. Tiebe, L. Kroh *Detektion von leicht flüchtigen organischen Verbindungen mikrobiellen Ursprungs (MVOC) in Gewürzen mittels Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)* 3. IMS Anwendertreffen, Schwerin, 27. bis 28. April 2010.

Poster

- C. Tiebe, T. Hübert, U. Ritter *Entwicklung und Validierung eines Verfahrens zur Bestimmung von MVOC mittels Ionenmobilitätsspektrometrie* 2. Doktorandenseminar Attendorn, 10. bis 12. Februar 2008
- T. Hübert, C. Tiebe, I. Stephan, H. Mießner, B. Koch *Detection of mould by a mini ion mobility spectrometer* Eurosensors XXII, Dresden, 7. bis 10. September 2008.
- C. Tiebe, T. Hübert, M. Linke *Inline detection of microbial infections on the basis of airborne metabolites using ion mobility spectrometry* Postharvest Unlimited 2008, Berlin, 4. bis 7. November 2008.
- C. Tiebe, T. Hübert, H. Mießner, B. Koch *Detektion von leicht flüchtigen Schimmelpilzmetaboliten mittels Ionen-Mobilitäts-Spektrometrie (IMS)* ANAKON 2009, Berlin, 17. bis 20. März 2009.
- U. Banach, C. Tiebe, T. Hübert *Application of Electronic Nose and Ion Mobility Spectrometer to Quality Control of Spice Mixtures* 13th International symposium on olfaction and electronic nose, Brescia/ITA, 15. bis 17. April 2009.

Danksagung

Für die finanzielle Unterstützung bedanke ich mich zum einen bei der AiF Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen Otto von Guericke e. V. - Projektnummer KF0133712DA6 und zum anderen bei dem Doktorandenprogramm der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Herrn Dr. Thomas Hübert von der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (VI.44) danke ich für die Bereitstellung dieses interessanten Themas zur selbstständigen Bearbeitung, für seine intensive Diskussionsbereitschaft und für die immer gewährte Unterstützung und konstruktive Kritik. Herrn Prof. Dr. Peter Scharff und Herrn Dr. Uwe Ritter von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der TU Ilmenau danke ich für das Gutachten und die wissenschaftliche Betreuung. Bei Frau Susann Günther und Frau Katrin Risch bedanke ich mich für die Durchführung der Analysen mittels TD-GC-FID an der TU Ilmenau.

Für die Erstellung des dritten Gutachtens danke ich Herrn Prof. Dr. Ludger Wessjohann sowie Herrn Dr. Norbert Arnold vom IPB Leibniz-Institut für Pflanzenbiochemie Halle (Saale) für die wertvollen Hinweise zum Thema Schimmelpilze.

Frau Dr. Ina Stephan und Frau Christel Teuber der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (IV.12) danke ich für die Bereitstellung überimpfter Nährmedien sowie den wertvollen Diskussionen zum Thema Schimmelpilze.

Ein großer Dank gilt Herrn Dr. Georg Reiners, Herrn Dr. Ulrich Banach, Herrn Dr. Uwe Beck, Frau Cindy Lang, Frau Heidi Lorenz, Frau Katrin Oleszak, Frau Manuela Büttner und Frau Jana Gierds der BAM-Fachgruppe VI.4 für die angenehme Arbeitsatmosphäre, organisatorische Unterstützung und Durchführung von Versuchen im Labor.

Den Mitarbeitern der IUT Institut für Umwelttechnologien GmbH - Herr Professor Jürgen Leonhardt, Herr Dr. Hans Mießner, Herr Dr. Bernhard Koch und Herr Simon Bockisch - danke ich für die Bereitstellung des Messgerätes und die gerätetechnische Unterstützung.

Für die Bereitstellung von Messobjekten (Innenräume) danke ich Herrn Prof. Holm Bleyer und Herrn Hermann Friebel - Air Screen GmbH, Rostock - sowie Frau Margit Schlieker und Herrn Jens Hallaschk - M-VENA, Rostock.

Der GDCh Gesellschaft Deutscher Chemiker e. V. danke ich für das Konferenzstipendium zur Teilnahme an der EUROPACT 2008 in Frankfurt (Main).

Privat danke ich Cora, meinen Eltern und meinen Freunden.