



**Evelyn Wastl**

# **Geruchsmonitoring eines industriellen Prozesses**

## **MASTERARBEIT**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Diplomingenieurs  
der Studienrichtung Biotechnologie

Eingereicht an der Technischen Universität Graz  
unter Betreuung von

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Leitner Erich  
Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie

Graz, März 2014

## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....

.....

(Unterschrift)

## STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....

date

.....

(signature)

## Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Leitner bedanken, der mir dieses interessante Projekt ermöglicht hat und für die Betreuung meiner Diplomarbeit viel Zeit investierte.

Besonderer Dank gilt meinen Projektpartnern, Herr Dipl.-Ing. Weißböck und Herr Dipl.-Ing. Kubik. Danke für die tolle Zusammenarbeit, das entspannte Verhältnis und für die aktive Hilfe in allen Belangen.

Ich möchte auch meiner Arbeitsgruppe für die gemeinsame Zeit und die Hilfe in analytischen Fragestellungen danken. Ein besonderer Dank gilt allen „Schnüffelnasen“ und dem Sensorikpanel, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben.

Einen riesigen Dank möchte ich meinen Bürokollegen Erika, Jan und Alex aussprechen. Ich habe die vielen Gespräche und die Zeit, die ich mit ihnen teilen durfte sehr genossen. Ich bin sehr dankbar dafür, dass sie mich immer aufgemuntert haben und mir zur Seite gestanden sind.

Danke an Carina, die beste Freundin und Arbeitskollegin, die man sich wünschen kann.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Florian, der mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden ist, mir Mut zugesprochen hat und mich immer wieder zum Lachen gebracht hat.

Das letzte, jedoch größte Danke gilt meiner Familie. Danke, dass ihr immer für mich da wart, mich so liebevoll unterstützt und immer an mich geglaubt habt. Ich bin so dankbar, dass ich euch habe und ich mich immer auf euch verlassen konnte.

## Kurzfassung

Gerüche in der Umwelt haben großen Einfluss auf die Lebensqualität der Menschen. Positive Eindrücke steigern das Wohlbefinden, negativ behaftete Gerüche sorgen vermehrt für Unbehagen. Geruchsemissionen industrieller Herkunft stellen speziell für Anrainer durch permanente Exposition oft eine Belastung dar. Durch den Einsatz prozessrelevanter Chemikalien bzw. deren Umwandlung kann es zur Bildung geruchsaktiver Verbindungen kommen. Häufig handelt es sich dabei um schwefelhaltige Moleküle, welche teilweise aufgrund extrem niedriger Geruchsschwellenwerte, noch in geringen Mengen nachweislich einen charakteristischen Geruch verursachen.

Ziel der Diplomarbeit bestand in der Identifikation und Abschätzung des Geruchspotentials der geruchsaktiven Verbindungen von prozessinternen, geruchsbehafteten Kühlwasser- und Luftproben einer Firma.

Eine Charakterisierung der Luftproben der näheren Umgebung der Firma sollte dazu dienen, diese als Geruchsquelle zu verifizieren. Für qualitative und quantitative Analysen wurden sowohl diverse Methoden zur Probenvorbereitung, als auch unterschiedliche, auf gaschromatographischen Trennmethode basierende, Messtechniken eingesetzt.

Durch qualitative Analysen des Kühlwassers wurden insgesamt 39 unterschiedliche Schwefelverbindungen identifiziert. Bezüglich Probenahmezeit/-ort wiesen die wässrigen Proben teilweise große Schwankungen sowohl in der Zusammensetzung, als auch in der Konzentration auf. Die schwefelhaltige Verbindung 2-Furfurylthiol ( $C_5H_6OS$ ) konnte als hauptverantwortlich für den intensiv kaffeeartigen, röstigen und schwefeligen Geruch des Kühlwassers und der Emissionen in Kühlturmnähe ermittelt werden. Ein Sensorikpanel bestimmte den Geruchsschwellenwert dieser Verbindung in wässriger Matrix mit 0,6 ng/L. Quantitative Analysen des Kühlwassers resultierten in Konzentrationen zwischen 0,2 und 19 µg/L. Die sich daraus ergebenden Aromawerte über 10000 machten das gewaltige Geruchspotential von 2-Furfurylthiol erst ersichtlich. Durch die Freisetzung von zirka 2,0 g/h in die Umwelt, spielt diese Verbindung daher die tragende Rolle in der Geruchsproblematik am Firmenstandort. In Luftproben der näheren Umgebung konnte 2-Furfurylthiol aufgrund ungünstiger Wetterverhältnisse nicht eindeutig nachgewiesen werden.

## **Abstract**

Odors in our environment play an important role for the life quality of humans. Positive impressions improve the well-being; negative odors can lead to feeling unwell. Odor emissions produced by industries can cause annoyance of the citizens. The usage of process relevant chemicals and their conversion can lead to formation of odor-active compounds. Often sulphur-containing molecules are responsible for a characteristic odor, partially even in very low concentrations due to extremely low odor thresholds.

The aim of this diploma thesis was the identification and the appraisal of the odor potential of the odor-active compounds of process linked, odor-bound cooling water and air samples from a company.

Air in the surrounding area of the company should also be evaluated to assign the smell to the company. For qualitative and quantitative analysis several methods of sample preparation as well as different measurement techniques, based on gas chromatographic separation methods, were used.

Qualitative analysis of the cooling water resulted in the identification of 39 different sulphurous compounds. Depending on sampling time and place differences within concentration and composition were detected. The most odor-active compound was found to be 2-furfurylthiol, which was mainly responsible for the intensive coffee-like, roasted and sulphurous odor of the cooling water and the emissions near the cooling tower. The sensory panel determined the odor threshold for 2-furfurylthiol in a liquid matrix at 0.6 ng/L. Quantitative analysis resulted in concentrations between 0.2 and 19 µg/L for this substance. This results lead to extremely high "odor activity values" up to 10000. These values showed the enormous odor activity of 2-furfurylthiol. Due to the release of approximately 2.0 g/h into the environment, this substance plays the most important role in the odor thriller. Due to unfavourable weather conditions 2-furfurylthiol could not be detected unequivocally in air samples of the surrounding area of the company.

# INHALTSVERZEICHNIS

Eidesstattliche Erklärung.....	II
Danksagung .....	III
Kurzfassung .....	IV
Abstract .....	V
Abkürzungsverzeichnis.....	i
1. Theoretische Grundlagen.....	- 1 -
1.1. Geruchsaktive (Schwefel-)Verbindungen.....	- 1 -
1.2. Industrielle Geruchsproblematik.....	- 3 -
1.3. Prozessbeschreibende Parameter des Viskose- und Spinnbadprozesses.....	- 5 -
1.4. Technologien zur Beseitigung industrieller Geruchsemissionen .....	- 7 -
1.5. Probenahme flüchtiger Verbindungen.....	- 9 -
1.6. Analytik flüchtiger Verbindungen.....	- 12 -
1.6.1. Dampfraumanalyse-Festphasenmikroextraktion .....	- 12 -
1.6.2. Gaschromatographie – Flammenionisationsdetektor und flammenphotometrischer Detektor .....	- 14 -
1.6.3. Gaschromatographie Massenspektrometrie.....	- 16 -
1.6.4. Mehrdimensionale Gaschromatographie.....	- 17 -
1.7. Methoden der Ionisation.....	- 19 -
1.7.1. Elektronenstoßionisation (EI) .....	- 20 -
1.7.2. Positiv chemische Ionisation (PCI) .....	- 21 -
1.7.3. Negativ chemische Ionisation (NCI).....	- 21 -
1.8. Identifikation geruchsaktiver Verbindungen: GC-O und ihre Limitierungen .....	- 23 -
1.9. Geruchsschwellenwert und seine Bestimmung .....	- 25 -
2. Material und Methoden.....	- 28 -
2.1. Probenbeschreibung.....	- 28 -
2.1.1. Flüssige Proben .....	- 28 -
2.1.2 Luftproben .....	- 29 -
2.2. Qualitative Analyse.....	- 30 -
2.2.1. GC-FID-FPD.....	- 30 -
2.2.2. GC-MS .....	- 31 -
2.2.3. GCxGC .....	- 31 -

2.3. Identifikation der geruchsaktiven Substanzen: GC-O Analyse .....	- 32 -
2.3.1. Kühlwasserproben .....	- 32 -
2.3.2. Luftproben .....	- 32 -
2.4. BET-Analyse .....	- 33 -
2.5. Quantitative Analyse .....	- 33 -
2.5.1. GC-FID-FPD.....	- 33 -
2.5.2. GC-MS .....	- 34 -
2.5.3. Derivatisierung.....	- 34 -
2.5.4. Wiederfindung interner Standard durch erhöhte PFBBr Konzentration.....	- 36 -
3. Ergebnisse und Diskussion .....	- 37 -
3.1. Qualitative Analyse.....	- 37 -
3.1.1. GC-FID-FPD.....	- 37 -
3.1.2. GC-MS .....	- 43 -
3.1.3. GCxGC .....	- 46 -
3.2. GC-O.....	- 50 -
3.2.1. Kühlwasserproben .....	- 50 -
3.2.2. Vergleich Geruch durch veränderte Parameter Zeit und Ort.....	- 54 -
3.2.3. Messung von Luftproben .....	- 56 -
3.3. BET Analyse.....	- 61 -
3.4. Quantitative Analyse .....	- 63 -
3.4.1. GC-FID-FPD.....	- 63 -
3.4.2. GC-MS .....	- 65 -
3.4.3. Derivatisierung.....	- 67 -
3.4.4. Wiederfindung interner Standard durch erhöhte PFBBr Konzentration.....	- 73 -
3.4.5. OAV .....	- 73 -
4. Literaturverzeichnis.....	- 75 -
5. Abbildungsverzeichnis.....	- 79 -
6. Tabellenverzeichnis .....	- 80 -
7. Anhang.....	- 82 -
7.1. Chemikalien und Herstellerliste .....	- 82 -
7.2. Geräte und Methodenparameter GC-FID-FPD.....	- 82 -
7.3. Geräte und Methodenparameter GC-MS.....	- 83 -

7.4. Geräte und Methodenparameter GCxGC.....	- 83 -
7.5. Geräte und Methodenparameter GC-O .....	- 83 -
7.6. Geräte und Methodenparameter GC-MS EI-Methode .....	- 84 -
7.7. Geräte und Methodenparameter GC-MS NCI-Methode.....	- 84 -
7.8. Qualitative Analyse: GC-FID-FPD - Stabilitätsversuche .....	- 85 -
7.9. GC-MS - Qualitative Analyse.....	- 86 -

**Abkürzungsverzeichnis**

PN	Probenahme
KW	Kühlwasser
GC-FID-FPD	Gaschromatographie – Flammenionisationsdetektor – Flammenphotometrischer Detektor
GC-MS	Gaschromatographie – Massenspektrometrie
TIC	Totalionenstrom
SIM	selected ion monitoring
EI	Elektronenstoßionisation
NCI	Negativ chemische Ionisation
PCI	Positiv chemische Ionisation
GCxGC	Komprehensive 2D
PFS	portable field sampler
GC-O	Gaschromatographie Olfaktometrie
RI	Retentionsindex
HS-SPME	headspace – solid phase microextraction (Dampfraumanalyse – Festphasenmikroextraktion)
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en
PFBBr	Pentafluorobenzylbromid
FFT	2-Furfurylthiol
DVB/Carb/PDMS	Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxan
BET	best estimate treshold
WSA-Verfahren	Kontaktverfahren zur Rückgewinnung von H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
3-AFC-Test	3-Alternative-Forced-Choice Test
RT	Raumtemperatur
OAV	odor activity value (Aromawert)

# 1. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

## 1.1. Geruchsaktive (Schwefel-)Verbindungen

Gerüche spielen eine zentrale Rolle im Leben der Menschen. Sie tragen maßgeblich zur Lebensqualität bei. Der menschliche Geruchssinn ist sehr empfindlich und tausende unterschiedliche Gerüche können wahrgenommen und differenziert werden. Gerüche liefern uns wichtige Informationen über beispielsweise unser Essen, Trinken, die Umwelt, Mitmenschen und können sogar als Frühwarnsystem fungieren [1]. Menschen reagieren oft sehr subjektiv auf Gerüche, da Gerüche oft mit Emotionen verknüpft sind [2]. Die Diskussion rund um den Geruch stellt somit ein hoch sensibles Thema dar.

Menschen besitzen durchschnittlich 350 Geruchsrezeptoren. Nur flüchtige Verbindungen mit einem Molekulargewicht von bis zu 300 Dalton können an diese Rezeptoren binden. Die Interaktion der Verbindungen mit den Rezeptoren löst eine Kaskade an Reaktionen aus. Sehr vereinfacht beschrieben, wird ein Membranpotential erzeugt, und über den Riechkolben werden die Informationen ins Gehirn weitergeleitet, wo sie übersetzt und bewertet werden [3][4]. Moleküle mit größerem Molekulargewicht als 300 Dalton verursachen keinen Geruchseindruck.

Durch eine Anosmie kann ebenfalls kein Geruch wahrgenommen werden. Als Anosmie wird das Fehlen oder die Hemmung eines Rezeptors bezeichnet, wodurch Moleküle nicht binden können und keinen Geruchseindruck hinterlassen. Es gibt verschiedene Arten von Anosmien, wie beispielsweise die Total- und die Partialanosmie. Durch die Totalanosmie können überhaupt keine Geruchseindrücke wahrgenommen werden. Ein vollständiger Verlust des Riechvermögens wird beobachtet. Bei einer Partialanosmie, oder auch selektive Anosmie genannt, ist der Geruchssinn nur teilweise eingeschränkt. Es können nur bestimmte Duftstoffe bzw. Verbindungen nicht wahrgenommen werden [5]. Jeder Mensch weist diverse angeborene Anosmien gegenüber gewissen Gerüchen auf.

Gerüche bestehen meist nicht nur aus einer Verbindung, sondern aus der komplexen Zusammensetzung mehrerer Verbindungen. Oft kann erst durch das Zusammenspiel diverser Moleküle eine olfaktorische Wahrnehmung für Menschen entstehen [6].

Wie bereits beschrieben können Gerüche als Frühwarnsystem agieren, jedoch sagt ein intensiver Geruch oft nichts über dessen Quantität bzw. Konzentration aus. Gerüche können in wässriger Matrix bereits in sehr geringen Konzentrationen im ng/L-Bereich wahrgenommen werden. Intensive Geruchseindrücke sind also nicht immer gleichbedeutend mit hohen und/oder auch toxikologisch relevanten Konzentrationsbereichen einer Verbindung [1].

Eine besondere Stellung nehmen hier flüchtige, niedermolekulare Schwefelverbindungen ein. Diese können in organische (z.B.: Dimethyldisulfid) und anorganische Verbindungen (z.B.: Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S)) unterschieden werden. Diese Verbindungen werden oft als sehr unangenehm empfunden und sind trotz geringer Konzentration über eine weite Distanz wahrnehmbar. Gerüche industriellen Ursprungs werden oft noch kilometerweit von der Emissionsquelle entfernt gerochen [7].

Schwefelverbindungen sind im alltäglichen (Küchen-)Leben oft unumgänglich. Einige Schwefelverbindungen können freudige, positive Emotionen auslösen, wie zum Beispiel die bei der Maillard-Reaktion durch Cystein-Abbau entstehenden Röstaromen auf Schwefelbasis. Auch das Aroma von frisch aufgebrühtem Kaffee ist zu einem Teil auf Schwefelverbindungen, wie 2-Furfurylthiol, zurückzuführen. Eher Ekel auslösend wirkt hingegen der in verdorbenen Eiern gebildete H<sub>2</sub>S. Unabhängig von positiven oder negativen Eindrücken, stellt die Gruppe der flüchtigen Schwefelverbindungen eine der bedeutendsten geruchsaktiven Moleküle dar.

Die Schwefelverbindungen besitzen oftmals sehr niedrige Geruchsschwellenwerte, wodurch geringe Mengen ausreichen, um sehr intensive Gerüche zu erzeugen. Beispielsweise kann ein Gramm einer Verbindung mit einem Geruchsschwellenwert von 1 µg/kg eine Geruchskontamination von 1000 Tonnen Wasser, was zirka dem Inhalt eines 25x13x3m großen Schwimmbeckens entspricht, verursachen. Bezogen auf Luft, würde ein Gramm einer Verbindung mit dem Schwellenwert von 1 µg/m<sup>3</sup> ein Lagerhaus mit 100 Metern Länge, Breite sowie Höhe mit ihrem Geruch belasten.

Geruchsaktive Verbindungen bzw. deren Geruchsschwellenwerte bewegen sich in einem bemerkenswert großen Konzentrationsbereich. Wie groß dieser Bereich sein kann, zeigt eindrucksvoll Tabelle 1. Darin sind Geruchsschwellenwerte einiger Verbindungen in den Medien Wasser und Luft dargestellt.

Tabelle 1: [8] Schwefelverbindungen und deren Geruchsschwellenwerte

Schwefelverbindung	Geruchsschwellenwert in Wasser [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]	Literaturquelle
Ethanol	950 000	Giri <i>et al.</i> , 2010
2-(Ethylthio)ethanal	0,8	Rössner <i>et al.</i> , 2002
2-Thiophenthiol	0,6	Burdack-Freitag & Schieberle, 2010
2-Furfurylthiol	0,001 0,036	Marchand <i>et al.</i> , 2000 Czerny <i>et al.</i> , 2008
3-Mercapto-2-methyl-1-pentanol	0,0016	Granvogel <i>et al.</i> , 2004
2,4,6-Trichloranisol	0,000 03	Curtis <i>et al.</i> , 1972
Schwefelverbindung	Geruchsschwellenwert in Luft [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Literaturquelle
Schwefelwasserstoff	1,8	Ueno <i>et al.</i> , 2009
Ethanthiol	0,022	Nagata, 2003
2-(1-Mercaptoethyl)furan	0,009	Hofmann & Schieberle, 1997
3-Mercapto-2-methyl-1-butanol	0,004	Acuna <i>et al.</i> , 2004

Betrachtet man beispielsweise die Geruchsschwellenwerte von Ethanol im Vergleich zu 2,4,6-Trichloranisol, wird sofort ersichtlich, dass sich diese Verbindungen in ihren Geruchspotentialen extrem stark unterscheiden. Die Geruchsschwelle von 2,4,6-Trichloranisol ist milliardenfach niedriger, als vergleichsweise die Schwelle von Ethanol.

Die Gerüche in unserer Umgebung tragen, wie bereits beschrieben, sehr zum Wohlbefinden oder auch Unbehagen der Menschen bei. Unbehagen bereiten oftmals vom Menschen selbst erzeugte Geruchsemissionen durch Industrien, welche in der modernen Gesellschaft unumgänglich geworden sind. Das nachfolgende Kapitel geht speziell auf die Problematik der durch industrielle Quellen hervorgerufenen Gerüche ein.

## 1.2. Industrielle Geruchsproblematik

Eine Vielzahl von Industrien und Betrieben emittieren Gerüche, welche von Menschen als unangenehm und störend empfunden werden. Die Anzahl der Beschwerden steigt, da immer mehr und neue Industrien geschaffen werden, wodurch die Menschen in Folge deren Emissionen ausgesetzt werden. Andererseits siedeln viele Menschen, etwa aufgrund des Arbeitsplatzes, in die Nähe von bereits existierenden Betrieben. Berichte zeigen, dass in einigen europäischen Ländern 13 bis 20% der Bevölkerung von Geruchsemissionen betroffen sind [2].

Als Hauptverursacher von unangenehmen Gerüchen sind einerseits landwirtschaftliche Betriebe, andererseits chemische Industrien zu nennen. Durch landwirtschaftliche Betriebe, wie zum Beispiel Bauernhöfe, aber auch Mülldeponien und Kläranlagen, entstehen Gerüche

hauptsächlich durch Fermentation und mikrobielle Zersetzung. In Raffinerien, Müll-beseitigungsanlagen, Tierkörperverwertungen, kunststoff- und farbstoffherstellenden oder auch lebensmittelverarbeitenden Betrieben, sowie in Papier- und Zellstofffabriken liegt die Geruchsentwicklung oftmals chemischen Reaktionen zugrunde.

In Zusammenhang mit Geruchsbelästigung industriellen Ursprungs werden Verbindungen wie Essigsäure, Aceton, Ammoniak, Chlor, Di- und Trimethylamin, Dimethylsulfid, Schwefelwasserstoff, Methylmercaptan, Phenole, Styren, Schwefeldioxid und Toluol beschrieben [9][2].

Der Großteil der Bevölkerung reagiert extrem sensibel auf diese Gerüche. Menschen, welche permanent unangenehmen Geruchsemissionen ausgesetzt sind, zeigen manchmal körperliche Reaktionen wie beispielsweise Kopfschmerzen, Übelkeit, Erbrechen oder Atemprobleme. Obwohl dokumentierte Fälle von physiologischer Krankheit vorliegen, verursachen Geruchsemissionen überwiegend psychische oder mentale Probleme. Leiden wie Schlaflosigkeit, Appetitlosigkeit, verändertes, irrationales Verhalten, Frustration und Stress werden beschrieben [2].

Gerüche industriellen Ursprungs werden oft aufgrund der beschriebenen negativen Effekte auf die Bevölkerung als Kontamination bzw. sensorische Verschmutzung eingestuft. In den letzten Jahren arbeiten immer mehr Länder an gesetzlichen Regelungen und Richtlinien zur Vermeidung von Geruchsbelästigung. Beispiele dafür sind der Europäische Standard (DIN EN 13725, 2003) zur Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration durch dynamische Olfaktometrie oder die Richtlinie für die Geruchsbegehungen (VDI 3940 E, 1993) [10]. Die gesetzlichen Regelungen bezüglich Geruchsemission und Geruchskonzentration sind länderspezifisch und von diversen Faktoren abhängig. Somit sind die Richtlinien völlig unterschiedlich und uneinheitlich [2].

Großen Einfluss auf die Geruchswahrnehmung haben die als FIDOL bezeichneten Faktoren [2]. FIDOL bedeutet „frequency, intensity, duration, offensiveness and location“, zu Deutsch Frequenz, Intensität, Dauer, Anstößigkeit und Ort. Durch Einbezug dieser Faktoren wurde eine Basis für eine objektive Geruchsbestimmung und Regulierung gelegt. Wünschenswert wäre eine gleichzeitige Zufriedenstellung der Bevölkerung, ohne Behinderungen oder Einschränkungen der Produktion in Betrieben/Industrie.

Irrelevant ob gesetzliche Regelungen existieren, sollten zum Schutz der Bevölkerung die Geruchsemissionen auf ein angemessenes Maß reduziert, oder falls möglich, ganz vermieden werden [11][2]. Dazu gibt es eine Vielzahl an Möglichkeiten, welche ausführlich in Kapitel 1.4. beschrieben werden.

Emissionen geruchsaktiver Stoffe sind für Industrien oft unvermeidbar. Die als belästigend für die Bevölkerung empfundenen industriellen Geruchsemissionen nahe Papier- und Zellstofffabriken sollen hier als Beispiel dienen. Diese unangenehmen fauligen Gerüche sind vorwiegend auf organische, schwefelhaltige Verbindungen zurückzuführen. Sie entstehen durch den Aufschlussprozess des Holzes, in Rückgewinnungsanlagen oder in diversen Prozessschritten durch Einsatz schwefelhaltiger Chemikalien. Diese Verbindungen werden als „total reduced sulfur“-Komponenten (TRS) bezeichnet und schließen Methylmercaptan ( $\text{CH}_4\text{S}$ ), Dimethylsulfid ( $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ), Dimethyldisulfid ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$ ) und Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) ein. Diese schwefelhaltigen, flüchtigen Verbindungen werden als äußerst störend und unangenehm empfunden und stellen trotz Implementierung geruchsvermindernder Technologien eine Belastung für die Bevölkerung dar [12]. Der oftmals sehr niedrige Geruchsschwellenwert einer flüchtigen Verbindung erschwert die komplette Beseitigung, da Konzentrationen in wässriger Matrix im mg/kg bis ng/kg Bereich ausreichen können, um eine Belästigung auszulösen.

Der auf Schwefelverbindungen basierende Geruch rund um Viskose- oder Zellstofffabriken ist wie bereits beschrieben, auf unterschiedliche Quellen zurückzuführen. Wie solche Gerüche in einem Prozess beispielsweise entstehen können, soll nachfolgend anhand des Spinnbadprozesses, welcher als Teilprozess in der Viskoseherstellung dient, beschrieben werden.

### **1.3. Prozessbeschreibende Parameter des Viskose- und Spinnbadprozesses**

Wie zuvor hingewiesen, dient dieses Kapitel als industrielles Beispiel, wie es zur Entstehung geruchsaktiver, schwefelhaltiger Verbindungen innerhalb einer Produktion kommen kann. In der Viskoseherstellung wird der Rohstoff Holz in vielen Produktionsschritten zum Endprodukt Viskose verarbeitet. Im Spinnbadprozess, einem speziellen Teilprozess in der Viskoseherstellung, stellt der Einsatz von schwefelhaltigen Chemikalien einen unverzichtbaren Bestandteil dieses Produktionsschrittes dar. Somit trägt dieser Prozess

vermutlich zur Entstehung schwefelhaltiger, geruchsaktiver Stoffe bei und soll deshalb näher beleuchtet werden.

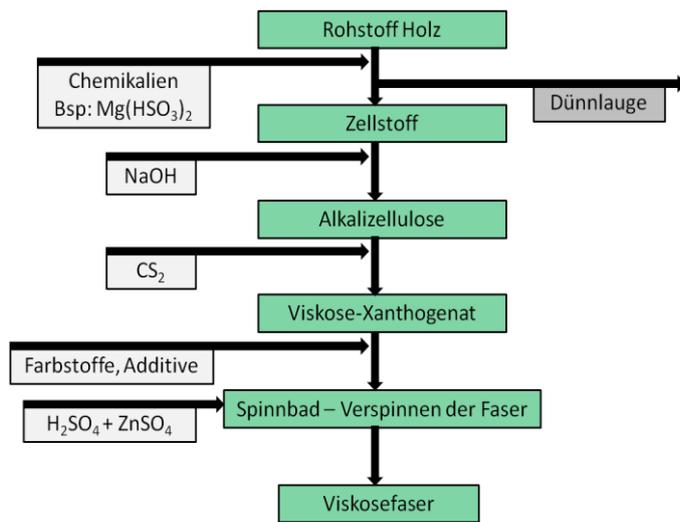


Abbildung 1: Viskoseherstellung - Prozessschritte

Abbildung 1 zeigt in sehr vereinfachter und verkürzter Form die wichtigsten Prozessschritte im Viskoseherstellungsverfahren. Nach dem Holzaufschluss wird der Zellstoff von der Dünnlauge getrennt. Der Zellstoff wird gebleicht, entwässert und mit NaOH aufgeschlossen, wodurch die sogenannte Alkalizellulose (AC) entsteht. Der Polymerisationsgrad der AC, wichtig für spätere Verwendung des

Produkts, wird hier eingestellt. Durch Zugabe von Kohlenstoffdisulfid ( $\text{CS}_2$ ) wird das Viskose-Xanthogenat gebildet, welches nach Filtration und Nachreife eine zähflüssige Lösung darstellt. Nach Zugabe von Additiven etc. wird die Viskose-Lösung durch feine Düsen in das Spinnbad gedrückt.

Dem Spinnbad werden Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und Zinksulfat ( $\text{ZnSO}_4$ ) zugesetzt. Das Alkali der Viskose wird durch eine Neutralisationsreaktion mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und Wasser umgesetzt. Im Spinnbad fallen die Viskosefasern aus und werden über Rollen aus dem Bad transportiert. Das gebundene  $\text{CS}_2$  wird wieder aus der Viskose freigesetzt und zusammen mit  $\text{H}_2\text{S}$  als Starkgas abgesaugt. In Rückgewinnungsanlagen wird aus dem Starkgas wieder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewonnen [13][14].

Durch die prozessinterne Rückführung und diverse Abluftreinigungsanlagen kann eine Geruchsbelästigung durch  $\text{CS}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  (Geruchsschwellenwerte nach Nagata, 2003 bzw. Ueno *et al.*, 2009:  $650 \mu\text{g}/\text{m}^3$  bzw.  $1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ausgeschlossen werden. Vielmehr könnten die im Spinnbad gebildeten flüchtigen, organischen Schwefelverbindungen für die Geruchsbelästigung der Anrainer verantwortlich gemacht werden. Diese entstehen durch Reaktionen der schwefelhaltigen Chemikalien mit den organischen, bereits in der Viskoselösung enthaltenen Verbindungen. Die flüchtigen Schwefelverbindungen gelangen durch das Verdampfen des Spinnbades in den Kühlkreislauf, wo sie über den Kühlturm in die Umwelt gelangen. Trotz geringer Konzentrationen kann der Geruch in einer Bandbreite von

Röstaromen bis zu penetrant wahrgenommen werden. Durch die bereits beschriebenen niedrigen Geruchsschwellenwerte dieser Stoffgruppe ist eine Beseitigung oft schwierig. Siehe dazu Kapitel 1.4.

Der Viskose- und insbesondere der Spinnbadprozess sollten als industrielles Beispiel für Geruchsemission dienen. Zusätzlich wurde eine völlig andere Problematik aufgezeigt, nämlich die Auffindung der geruchsverursachenden Prozessschritte. Evident ist, dass Gerüche ihren Ursprung auch manchmal in nicht offensichtlichen Quellen haben.

In großen Betrieben oder Industrien kann über die Herkunft eines Geruches erst durch die Aufstellung einer Geruchsbewertung („odor assessment“) eine Aussage getroffen werden. Das odor assessment beinhaltet die Auffindung, Charakterisierung und Auswertung von Emissionsquellen [15]. Zusätzlich müssen diverse chemische Analysen durchgeführt werden. Das odor assessment ermöglicht eine umfangreiche Beurteilung, auf der die Beseitigung von Geruchsemissionen aufbauen kann. Verschiedene Techniken zur Vermeidung dieser Emissionen finden in der Industrie Anwendung.

#### **1.4. Technologien zur Beseitigung industrieller Geruchsemissionen**

Zur Beseitigung von Geruchsemissionen industriellen Ursprungs steht eine Vielzahl moderner Technologien zur Verfügung. Geruchsprobleme entstehen aufgrund unterschiedlichster Ursachen und sind oft von verschiedener Natur. Daher muss für jedes Problem eine individuell passende Technik gewählt werden. Die Techniken können prinzipiell in physikalische, chemische und biologische Prozesse eingeteilt werden.

##### Physikalische Prozesse

- *Adsorption*: Die geruchsaktiven Moleküle werden an einer festen Oberfläche, wie Aktivkohle, Zeolith oder Kieselerde adsorbiert. Oft werden Adsorber mit anderen Technologien kombiniert und als Anreicherungsschritt verwendet.

##### Chemische Prozesse

- *Absorption*: Verbindungen werden aufgrund ihrer Löslichkeit in einer Waschlösung absorbiert. Für große gas-flüssig Grenzflächen sorgt eine gepackte Säule. Bei chemischer Absorption werden der Waschlösung Chemikalien wie O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder NaOCl zugegeben, welche mit den gelösten Verbindungen reagieren.

- *Verbrennung*: Eine Verbrennung stellt immer eine Oxidation dar. Da die Konzentration der flüchtigen organischen Kohlenstoffverbindungen (VOCs) oft sehr gering ist, muss eine Anreicherung (Adsorption) oder Zugabe von Erdgas erfolgen. Katalytische (WSA-Verfahren [16]) und nicht katalysierte Prozesse werden in der Literatur beschrieben.
- *Nicht-thermisches Oxidationsverfahren – UV-Bestrahlung*: Durch die Bestrahlung mit UV-Licht werden hoch reaktive Radikale und Ionen gebildet, welche die organischen Verbindungen oxidieren.
- *Nicht-thermisches Oxidationsverfahren – Plasma*: Starke wechselnde elektrische Ströme oder Mikrowellenstrahlung erzeugen Radikale, welche wie bei der UV-Bestrahlung, mit den geruchsaktiven Verbindungen reagieren. Beide Verfahren erzeugen einen Ozonüberschuss welcher katalytisch entfernt werden muss.

#### Biologische Prozesse

Biologische Prozesse funktionieren auf der Basis von Mikroorganismen, welche in der Lage sind, organische Verbindungen aus dem Abgasstrom zu metabolisieren. Die Organismen verarbeiten geruchsaktive Verbindungen im besten Fall zu CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und geruchlosen Molekülen.

- *Biofilter*: Die Abluft strömt durch ein biologisches Filterbett, auch Festbettreaktor genannt. Die Mikroorganismen befinden sich im Filterbett und bilden einen Biofilm auf der Oberfläche des Bettes. Die Feuchtigkeit im Filterbett sollte immer zwischen 40 bis 60% liegen, um eine optimale Lebensgrundlage für die Mikroorganismen zu schaffen. Der Abluftstrom sollte daher nicht trocken sein, sondern durch Nasswäscher mit Wasser gesättigt werden. Auch Bio-Wäscher werden zu diesem Zweck eingesetzt.
- *Bio-Wäscher (bio trickling filter)*: Die Mikroorganismen sind in einer Waschflüssigkeit suspendiert, welche sich in einer Absorptionskolonne befindet. Durch den Massentransport zwischen Flüssig- und Gasphase können die Mikroorganismen die gelösten Verbindungen verwerten. Gegenstromanlagen sind die häufigste Betriebsweise.

Einen besonders effizienten Weg zur Beseitigung geruchsaktiver Verbindungen stellt die Kombination von Bio-Wäscher und Biofilter dar [15].

Tabelle 2: Übersicht - Technologien und Anwendungen zur Geruchsbeseitigung

Prozess	Bezeichnung	Verwendung / Beispiele
Physikalisch	Adsorber	Trockene Abluft; Anreicherung
Chemisch	Absorber	NH <sub>3</sub> Beseitigung durch Schwefelsäure-Wäscher in Schweinefarmen Saure (H <sub>2</sub> S) und auch organische Schwefelverbindungen mit Na- oder KOH-Wäschern
	Verbrennung	Jede Art von Abluft, Min. Konz. an organischen Verbindungen: 1 g/m <sup>3</sup> Katalytisches WSA-Verfahren: H <sub>2</sub> S und CS <sub>2</sub> Oxidation zu SO <sub>2</sub> [16]
	UV-Bestrahlung	Geruchsaktive organische Verbindungen in wässriger Matrix, nicht passend für Behandlung von geruchsbelastetem Gas Sterilisation von Trinkwasser, Abwasser Behandlung
	Plasma	Geruchsaktive organische Verbindungen wie Limonen, α-Pinen und Dimethyldisulfid in Abgas
Biologisch	Biofilter	Abgas von Kläranlagen, Mülldeponien oder Verwertungsanlagen Keine S- oder N haltigen Verbindungen die ein saures Milieu schaffen
	Biowäscher	Geruchsaktive Verbindungen wie Methylmercaptan oder hydrophobe VOCs in Abgas [17]

Stoffklasse und Eigenschaften der geruchsaktiven Verbindungen sind unter anderem entscheidend für die Wahl der passenden Technik.

Für die Bestimmung der Stoffklasse bzw. die Identifizierung der Verbindungen sind chemische Analysen Voraussetzung. Im Kapitel 1.3. wurde ebenfalls auf die Notwendigkeit chemischer Analysen zur Charakterisierung des Geruches im Zuge der Geruchsbeseitigung hingewiesen. In diesem Zusammenhang häufig eingesetzte Analysemethoden werden in Kapitel 1.6. näher beschrieben. Die Basis aller Analysen bildet allerdings die Probenahme, auf welche im folgenden Kapitel genauer eingegangen wird.

## 1.5. Probenahme flüchtiger Verbindungen

Die Probenahme ist einer der kritischsten und gleichzeitig auch fehlerbelastetsten Schritte in einem analytischen Prozess. Natürlich wird der Fehler des gesamten Analysenprozesses als die Summe der Varianzen von Probenahme, Probenvorbereitung und Messung betrachtet.

$$\sigma_{\text{Gesamt}}^2 = \sigma_{\text{Probenahme}}^2 + \sigma_{\text{Probenvorbereitung}}^2 + \sigma_{\text{Messung}}^2$$

$\sigma$  = Varianz, Standardabweichung

Jedoch kann davon ausgegangen werden, dass die Probenahme die Hauptfehlerquelle durch unsachgemäße Durchführung und/oder falsche Probenahmegefäße etc. darstellt. Beschrieben wurden Fehler wie Einschleppung von Fremdstoffen, welche den Analyten enthalten, Verflüchtigung des Analyten, Metabolisierung durch Mikroorganismen oder auch irreversible Absorption an Oberflächen.

Flüchtige Verbindungen stellen analytisch sicherlich eine besondere Herausforderung dar. Im Fall von wässrigen Probenahmen sollen Flaschen aus Glas oder Quarz verwendet werden, welche den Verlust der Analyten während Transport und Lagerung verhindern und den Eintrag von Fremdstoffen unterbinden. Zur Stabilisierung der Proben ist Kühlung von Vorteil. Bei Probenahme anorganischer Verbindungen können auch Säuren zum Einstellen des pH Wertes oder andere Konservierungsstoffe zugesetzt werden [18].

Bezüglich der Probenahme von gasförmigen Proben wird oft eine anspruchsvollere Ausrüstung als bei Probenahmen von Feststoffen oder Flüssigkeiten benötigt [19]. Hierbei gibt es je nach Fragestellung eine große Vielfalt unterschiedlicher Verfahren. So können für eine Vor-Ort-Analyse Prüfröhrchen eingesetzt werden, welche eine simple Ja/Nein Aussage über das Vorhandensein eines Analyten bzw. auch teilweise Konzentrationsbestimmungen zulassen. Andere Verfahren benötigen spezielle Analysen und erfolgen in einem Labor. Die Probenahme von Luft kann in aktive Probenahme und passive Probenahme unterschieden werden, obwohl die Übergänge manchmal fließend sind. Prinzipiell wird bei aktiven Probenahmen die Luft mit Hilfe einer Pumpe in das Probenahmegefäß gesaugt. Bei passiven Probenahmen mit Diffusions- oder Passivsammlern wird nur der Konzentrationsgradient genutzt. Alle Verfahren können zusätzlich noch in Probenahmen ohne (z.B. Sammlung in Spritzen) und mit Anreicherung (z.B. Impinger-Gefäße) unterschieden werden. Für die Anreicherung werden verschiedene Adsorptionsmaterialien wie Kieselgel, Aktivkohle, Carbo-pack B, Tenax TA uvm. verwendet [20].

Im Zuge dieser Diplomarbeit erfolgte die Probenahme flüchtiger Verbindungen in der Luft mittels Festphasenmikroextraktion. Aus diesem Grund wird nachfolgend ausschließlich auf diese spezielle Methode eingegangen.

Die Festphasenmikroextraktion (Englisch: solid phase microextraction - SPME) ist eine lösungsmittelfreie Extraktionsmethode. Diese zeichnet sich unter anderem auch durch Schnelligkeit und den Verzicht auf aufwendige Probenvorbereitung aus. Analyten werden an einer mit Absorbens oder Adsorbens ummantelten Quarzglas-, Stableflex oder Metalllegierungsfaser ab- bzw. adsorbiert [21]. Durch den Konzentrationsunterschied zwischen Faser und der umgebenden Matrix ad- bzw. absorbieren Analyten solange, bis das Verteilungsgleichgewicht erreicht ist. Die Analyten werden somit auf der Faser konzentriert. Um eine Überladung der Faser zu vermeiden, wird meist eine definierte Expositionszeit

bestimmt. Die (rasche) Desorption der Analyten von der Faser erfolgt direkt im heißen Injektor eines Gaschromatographen, wodurch die Analyten anschließend auf die Trennsäule gelangen [22].

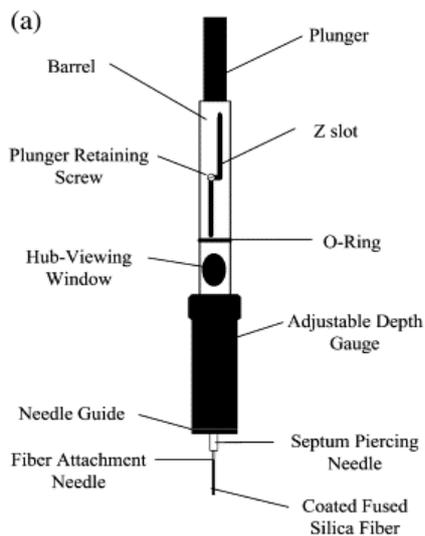


Abbildung 2: [24] SPME Faser - Portable Field Sampler

Das mobile Probenahmegerät wird als „portable field sampler“ (PFS) bezeichnet. Diese PFS erlauben eine Extraktion vor Ort, individuelle Positionierung und einen sicheren Transport ohne Verlust der Analyten. Der Aufbau eines PFS ist in Abbildung 2 dargestellt.

Die Faser mit dem gebundenen Adsorber/Absorber am unteren Ende befindet sich in einer schützenden, spritzenähnlichen Ummantelung. Diese Schutzhülle kann problemlos durch das Septum eines Vials oder des GC-Injektors gestochen werden, ohne die Faser dabei zu

zerstören. Die Faser kann mit Hilfe eines Kolbens aus der Schutzhülle ausgefahren (Exposition, Desorption) bzw. wieder eingezogen (Transport) werden. Die gesamte Konstruktion wird von einer schützenden Außenhülle umgeben.

Die Effektivität der Anreicherung hängt hauptsächlich von den verwendeten Adsorbieren bzw. Absorbieren ab. Dessen Eigenschaften und Selektivität gegenüber dem Analyten, jedoch auch die Dicke der Schicht sind maßgebend. So benötigen dickere Schichten durch langsamere Diffusion längere Expositionszeiten. Ausgehend von Molekulargewicht und Polarität des Analyten müssen unterschiedliche stationäre Phasen gewählt werden. Polymere wie Polydimethylsiloxan (PDMS), PDMS-Divinylbenzen (PDMS/DVB), Polyacrylate (PA) und Carboxen (Carb) dienen als Standardpolymere für die Analyse von unpolaren, semi-polaren oder polaren Verbindungen. Einige vom Hersteller [23] empfohlene Anwendungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: [19][21][23] Übersicht SPME, stationäre Phasen und Anwendungen

Stationäre Phase	Absorption/Adsorption	Anwendung
Polydimethylsiloxan (PDMS) 100 µm 30 µm  7 µm	Absorption	Niedermolekulare flüchtige Verbindungen Unpolar-schwerflüchtige und hochmolekulare Verbindungen Moderat polare und unpolare sowie hochmolekulare schwerflüchtige Verbindungen
Polyacrylat (PA)	Absorption	(Sehr) polare schwerflüchtige Verbindungen
Polyethylenglycol (PEG)	Absorption	Polare Verbindungen
Polydimethylsiloxan/Divinylbenzen (PDMS/DVB)	Adsorption	Polare flüchtige Verbindungen
Polydimethylsiloxan/Carboxen (PDMS/Carb)	Adsorption	Spurenanalytik
Carbowax/Divinylbenzen (CW/DVB)	Adsorption	Polare Verbindungen
Divinylbenzen/Carboxen/Polydimethylsiloxan (DVB/Carb/PDMS)	Adsorption	Bipolar

Die SPME Technik ermöglicht eine rasche und bequeme Probenahme vor Ort und einen sicheren Transport [24][22][25][21]. Durch die problemlose Transportierbarkeit der SPME-Fasern, können die damit gezogenen Proben in Laboren diversen Analyseverfahren unterzogen werden. Für die Diplomarbeit wurde die SPME-Technik ausschließlich in Kombination mit gaschromatographischen Analysemethoden eingesetzt. Die Gaschromatographie und diverse Kombinationsmöglichkeiten mit unterschiedlichen Detektoren werden ausführlich im nachfolgenden Kapitel 1.6. vorgestellt.

## 1.6. Analytik flüchtiger Verbindungen

Die Gaschromatographie (GC) ist eine vielseitig einsetzbare Methode in der analytischen Chemie, welche aus Laboren weltweit nicht mehr wegzudenken ist. Sie stellt für die Analytik flüchtiger Verbindungen eine unverzichtbare Standardmethode dar. Durch die Kombination der GC mit der modernen Probenvorbereitungstechnik, der Dampfraumanalyse-Festphasenmikroextraktion (headspace - solid phase microextraction: HS-SPME), kann sowohl die Analytik von unterschiedlichsten Verbindungen in Luft, als auch die Analyse fester und flüssiger Proben problemlos gewährleistet werden. Bevor auf die Funktionsweise der GC näher eingegangen wird, soll zuerst die HS-SPME detailliert beschrieben werden.

### 1.6.1. Dampfraumanalyse-Festphasenmikroextraktion

Die Dampfraumanalyse-Festphasenmikroextraktion oder HS-SPME ist, wie der Name schon sagt, die Analyse der flüchtigen Verbindungen im Dampfraum über der Probe. Somit besteht die Möglichkeit, auch flüssige und feste Proben auf flüchtige Inhaltsstoffe zu untersuchen.

Eine Voraussetzung besteht jedoch darin, dass die Verbindungen unzersetzt verdampfbar sein müssen.

Die Probe wird in einem gasdicht verschlossenen Gefäß thermostatisiert und es kommt zur Gleichgewichtseinstellung zwischen Probe und dem Dampfraum darüber. Bei Raumtemperatur können nur leichtflüchtige Verbindungen in die Gasphase übergehen. Schwerflüchtigere Verbindungen benötigen jedoch höhere Temperaturen für den Übergang in den Dampfraum [26].

Die SPME Faser, welche bereits in Kapitel 1.5. beschrieben wurde, wird mit der schützenden Ummantelung durch das Septum gestochen. Die ausgefahrene SPME-Faser extrahiert die flüchtigen Analyten aus dem Dampfraum. Nach der Extraktion wird die wieder in die Schutzhülle eingezogene Faser zum erhitzten GC-Injektor transportiert und darin exponiert. Dies hat eine rasche Desorption zur Folge. Der Vorgang ist in Abbildung 3 dargestellt. Vom Injektor gelangen die Analyten auf die Säule.

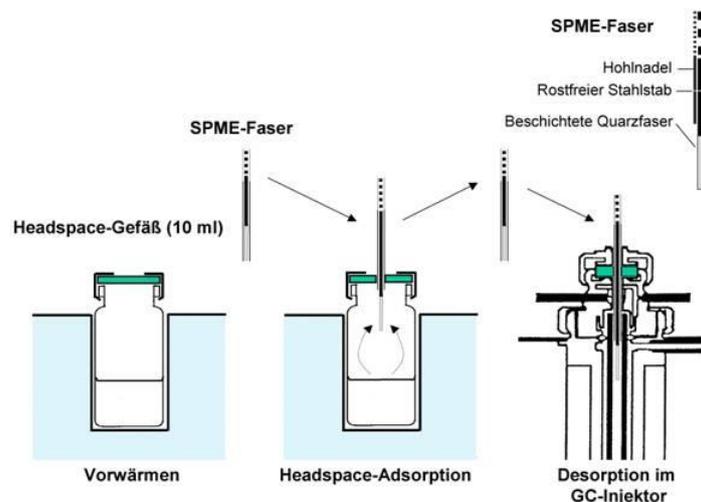


Abbildung 3: [27] HS-SPME

Die HS-SPME ermöglicht nicht nur lösungsmittelfreies Arbeiten und eine schnelle, einfache Probenvorbereitung, sondern minimiert auch Matrixeffekte. Ein weiterer Vorteil stellt die Automatisierung dieser Technik dar, wodurch der Arbeitsaufwand zusätzlich verringert werden kann. Die HS-SPME wird als Extraktionsmethode der Wahl in Kombination mit gaschromatographischen Methoden gehandelt [27][26][28].

Die GC kann, wie bereits beschrieben, mit unterschiedlichen Detektoren gekoppelt werden, wodurch eine Vielzahl an verschiedensten Informationen generiert werden kann. In den

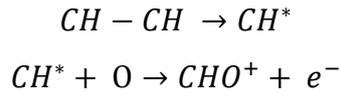
nachfolgenden Unterkapiteln werden im Detail jedoch nur jene Detektoren beschrieben, welche für die Diplomarbeit relevant sind.

Prinzipiell werden in der GC die zu analysierenden, flüchtigen Verbindungen beim Injektor in das System eingebracht und mit Trägergas über die Säule zum Detektor transportiert. Als Trägergas werden Helium, Stickstoff oder Wasserstoff verwendet. Wechselwirkungen der Analyten mit diesen inerten Trägergasen können ausgeschlossen werden. Die flüchtigen Verbindungen der mobilen Phase wechselwirken mit der stationären Phase der Säule. In den oft verwendeten Kapillarsäulen werden als stationäre Phasen meist quervernetzte Siloxanpolymere eingesetzt. Durch unterschiedlich starke Wechselwirkungen einzelner Verbindungen mit der stationären Phase retardieren diese unterschiedlich. Beispielsweise dauert der Transport einer polaren Verbindung über eine polare Säule länger, da die Wechselwirkungen stark sind. Unpolare Verbindungen hingegen erreichen den Detektor schneller. Meist basiert die Trennung aber auf einer Kombination physikalischer und chemischer Eigenschaften der Analyten [20]. Dampfdruck und Siedepunkt der Analyten tragen in der GC wesentlich zur Trennung bei. So werden Temperaturgradienten (stufenweise oder konstant) programmiert, wodurch die Säule im Ofen während der Messung mit gewünschter Rate ( $^{\circ}\text{C}/\text{Min}$ ) aufgeheizt wird. Im Gegensatz zur isothermen Temperatur kann durch den Temperaturgradienten eine Optimierung durch verkürzte Analysenzeiten, schmälere Peakformen und Erhöhung des Siedebereiches der Analyten erreicht werden [18][29].

### **1.6.2. Gaschromatographie - Flammenionisationsdetektor und flammenphotometrischer Detektor**

Die Verbindung der Gaschromatographie mit dem Flammenionisationsdetektor und dem flammenphotometrischen Detektor, kurz GC-FID-FPD, ist eine Kombination der GC mit zwei unterschiedlichen Detektoren. Der FID ist ein universeller, der FPD ein selektiver Detektor. Die Kopplung ermöglicht eine parallele Analyse einer Probe mit FID als auch FPD, in nur einer Messung.

Der universelle FID erzeugt ein Signal für jede organische Verbindung die von der Säule eluiert wird. Die von der Säule kommenden Moleküle werden in einer Wasserstoffflamme pyrolysiert und durch anschließende Oxidation mit Sauerstoff werden aus den Fragmenten Ionen gebildet. Die folgenden Formeln beschreiben diese Reaktion.



Die positiven Ionen erzeugen einen Strom, indem sie zur negativen Sammelelektrode (Kollektor) fließen. Nach elektronischer Verstärkung wird ein Signal erzeugt und über ein Datenverarbeitungssystem aufgezeichnet. Das Signal ist proportional zur Konzentration der ionisierten organischen Verbindung.

Geringe Empfindlichkeit bzw. Unempfindlichkeit zeigt der Detektor jedoch gegenüber funktionellen Gruppen, wie Carbonyl-, Alkohol-, Halogen- und Aminogruppen, sowie nicht brennbaren Gasen wie  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  und  $NO_x$ . Heteroatome am Kohlenstoff, wie beispielsweise Sauerstoff bei Formaldehyd oder Ameisensäure, können die Fragmentbildung und somit die Ionisierung stören und verhindern die Erzeugung eines Signals.

Der FID wird nicht nur aufgrund seiner Fähigkeiten der universellen Detektion gerne verwendet. Dieser „Allrounddetektor“ kann leicht betrieben werden, besitzt eine niedrige Nachweisgrenze von  $10^{-13}$  g Kohlenstoff/s und einen großen linearen Bereich, der sich über 7 Zehnerpotenzen erstreckt.

Im Gegensatz zum universellen FID, ist der FPD ein selektiver Detektor für Schwefel und Phosphor. Der FPD ist ein optischer Detektor. Das bedeutet, emittiertes Licht der angeregten  $S_2$  bzw. HPO Moleküle wird in ein elektrisches Signal umgewandelt.

Die  $S_2$  bzw. HPO Moleküle entstehen, wenn schwefel- oder phosphorhaltige Verbindungen in der kühlen, wasserstoffreichen Flamme verbrannt werden.  $S_2$  und HPO befinden sich in einem angeregten Zustand wodurch die Anregungsenergie als Licht emittiert wird, wenn die Moleküle in den Grundzustand zurückfallen. Das Maximum liegt für Schwefel bei 394 nm und für Phosphor bei 526 nm. Nur Licht dieser Wellenlängen ist für den Filter durchlässig und trifft auf einem Photomultiplier auf, welcher ein elektrisches Signal erzeugt. Emittiertes Licht anderer Verbindungen wird durch den Filter ausgeblendet.

Die Detektion des Schwefels ist gut für die qualitative Analyse einsetzbar, quantitatives Arbeiten erfordert jedoch aufwendige Kalibrierung und Voruntersuchungen. Die lineare Abhängigkeit des Signals (I) zur Schwefelmenge [S] ist nicht gegeben, da Schwefel als diatomares  $S_2$ -Molekül detektiert wird. Es ergibt sich eine annähernd quadratische Abhängigkeit:

$$I = k * [S]^n$$

I = Signal

k = Konstante

[S] = Schwefelmenge

n = Abhängig von Faktoren wie Gasflüssen, Geometrie des Detektors, Detektortemperatur, Funktionelle Gruppen im Analyten...

Die Nachweisgrenzen sind für Phosphor mit  $3 \cdot 10^{-13}$  g Phosphor/s etwas niedriger als für Schwefel mit  $3,6 \cdot 10^{-12}$  g Schwefel/s. Der lineare Bereich für Phosphor erstreckt sich über fünf Zehnerpotenzen. Die Nachweisgrenzen und linearen Bereiche des FID und FPD sind nachfolgend in Tabelle 3 zusammengefasst [20][18].

Tabelle 4: [18][20][30] FPD und FID Eigenschaften

Name	Abkürzung	Selektivität	Nachweisgrenze	Linearer Bereich
Flammenionisationsdetektor	FID	universell	$10^{-13}$ g/s	$10^7$
Flammenphotometrischer Detektor	FPD	Phosphor Schwefel	$3 \cdot 10^{-13}$ g P/s $3,6 \cdot 10^{-12}$ g S/s	$10^5$

### 1.6.3. Gaschromatographie Massenspektrometrie

Die Kombination der Gaschromatographie mit der Massenspektrometrie (GC-MS) stellt ein unverzichtbares Routineverfahren, sowohl in der qualitativen als auch quantitativen Analytik, dar. Durch die vorgeschaltete Trennung des Stoffgemisches mittels GC, kann durch die anschließende Verwendung des Massenspektrometers als Detektor eine rasche Substanzidentifikation ermöglicht werden.

Die Säule der GC ist über ein kurzes, beheizbares Verbindungsstück mit dem Massenspektrometer verbunden. Über dieses sogenannte Interface ist die Säule direkt an die Ionenquelle des Massenspektrometers angeschlossen. Üblicherweise werden Probenmengen von  $10^{-9}$  bis  $10^{-15}$  g pro Einzelsubstanz für die GC-MS Analyse empfohlen. Die nacheinander eluierenden Verbindungen werden im Hochvakuum ionisiert, und die Fragmente nachfolgend nach Masse/Ladungs-Verhältnis (m/z) aufgetrennt. Die Auftrennung der Ionen erfolgt durch Quadrupolmassenfilter, Ionenfallen, Flugzeit-MS (time of flight: TOF) oder Sektorfeldgeräte bevor sie den eigentlichen Massendetektor mit Auswertesystem erreichen. Verschiedene Ionisationstechniken sind in Kapitel 1.7. beschrieben.

Durch die simultane Aufzeichnung des Chromatogrammes und der Massenspektren (Massenchromatogramm) wird die GC-MS als mehrdimensionales Analyseverfahren bezeichnet.

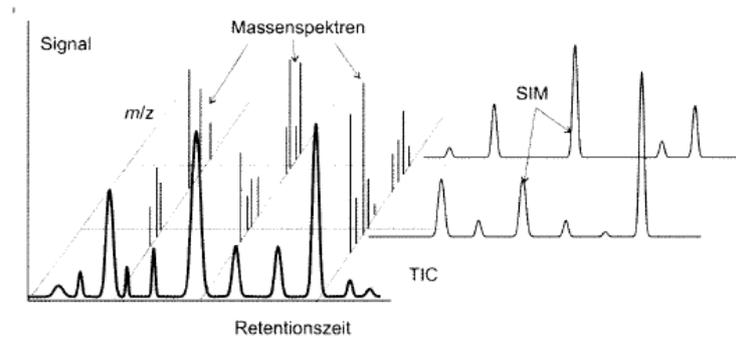


Abbildung 4: [18] GC-MS Sim/Scan Chromatogramm und Massenspektrum (Quadrupol)

Die Auswertung der Massenchromatogramme erfolgt über den Totalionenstrom (TIC). Mit TIC werden universell alle Ionen aufgezeichnet, wodurch die so erhaltenen Massenspektren mit Onlinedatenbanken verglichen, und die Verbindungen identifiziert werden können. Im Vergleich dazu werden bei der „selected ion monitoring“ (SIM) Methode nur ausgewählte Ionen herausgefiltert und detektiert. Messungen im SIM-Modus sind jedoch ausschließlich in Verbindung mit Quadrupolmassenfiltern durchführbar. Mit SIM kann außerdem keine Identifikation über eine Spektrendatenbank erfolgen [20][30].

#### 1.6.4. Mehrdimensionale Gaschromatographie

Die mehrdimensionale Gaschromatographie beinhaltet Analyseverfahren flüchtiger Verbindungen in zwei Dimensionen. Diese Methoden ermöglichen die Trennung komplex zusammengesetzter Stoffgemische, welche mit konventionellen eindimensionalen Trenntechniken nicht gewährleistet werden können. Beispielsweise können chirale Verbindungen unterschieden und Koelution von Verbindungen ähnlicher Polarität verhindert werden.

Im Gegensatz zum „heart-cut“-Modus (Multidimensionale Gaschromatographie: MDGC), welcher nur die Trennung in der zweiten Dimension einer ausgewählten Fraktion erlaubt, gewährleistet die Komprehensive 2D (GCxGC) eine zweidimensionale Trennung über den gesamten Retentionsbereich. Siehe Abbildung 5.

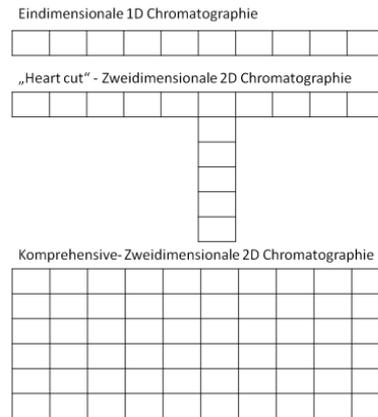


Abbildung 5: [31] Vergleich Multidimensionale Gaschromatographie

Die GCxGC stellte für die Diplomarbeit ein wichtiges Analysewerkzeug zur weiterführenden Identifizierung von Schwefelverbindungen dar und soll hier näher erklärt werden.

In der GCxGC werden zwei Säulen mit unterschiedlichen stationären Phasen (Prinzip der Orthogonalität) miteinander verbunden, um eine Trennung in zwei Dimensionen zu gewährleisten [30]. Die erste Säule besitzt für gewöhnlich eine unpolare stationäre Phase und weist eine Standardlänge zwischen 25 und 50 Metern auf. Durch den kryogenen Modulator gelangen die Verbindungen in konstant gepulsten Intervallen auf die zweite Säule. Diese Intervalle werden als Modulationszeit bezeichnet. Der kryogene Modulator besitzt eine Schleifenform wodurch die Moleküle in der Kapillarsäule an zwei Stellen durch einen Kaltluftstrom, dem sogenannten „cold jet“, durch kalten Stickstoff ausgefroren werden. Die einzelnen Verbindungen des Eluates der ersten Säule werden durch das erste Ausfrieren akkumuliert. Durch den „hot jet“, einem Heißluftstrom werden die Verbindungen wieder verflüchtigt und als konzentrierter Puls weitergeleitet. Durch wiederholtes Ausfrieren im „cold jet“ und Verflüchtigen im „hot jet“ gelangen die Verbindungen scharf und symmetrisch gepulst auf die zweite Säule [31][18][32][33].

Die nachgeschaltete Säule ist meist eine „high-speed-high-resolution“ also hochgeschwindigkeitshochauflösende Säule. Diese Säule besitzt eine andere Polarität als die erste Säule und ist mit einer Länge zwischen 0,5 bis 2 Metern sehr kurz. Der Trennvorgang auf der zweiten Säule verläuft um zirka drei Größenordnungen schneller als auf der ersten Säule. Die Hochgeschwindigkeitstrennung der zweiten Säule macht einen schnell registrierenden Detektor (Quadrupol oder TOF-MS) und ein leistungsstarkes Datenverarbeitungssystem mit großem Datenspeicher essentiell.

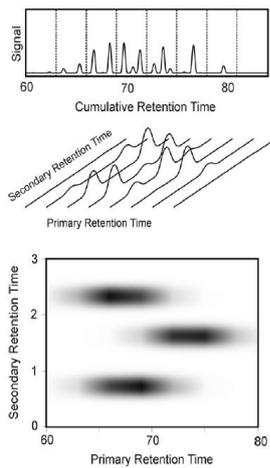


Abbildung 6: [33] Datenverarbeitung GCxGC

Abbildung 6 skizziert die Verarbeitung der gespeicherten Messdaten. Die erhaltenen Signale werden in ein 2D Chromatogramm überschrieben, indem die Signale in Segmente unterteilt werden. Diese Segmente besitzen die Breite der Modulationszeit und werden aneinandergereiht. 2D Chromatogramme werden meist als „Contour Plot“ dargestellt. Durch die verwendete Software können sogar 3D Modelle erstellt werden [33].

Die Entwicklung der zweidimensionalen GCxGC ermöglicht eine hochauflösende Trennung komplexer Proben gegenüber der eindimensionalen Analyse.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Kombinationsmöglichkeiten der Gaschromatographie mit den oben beschriebenen Detektoren, die Generierung einer Vielzahl an unterschiedlichen Informationen ermöglicht. Je nach Detektor liefern die Analysegeräte sowohl qualitative Daten über enthaltene (Schwefel-)Verbindungen, als auch quantitative Werte.

Hervorzuheben ist hier die GC-MS, welche als Standardinstrument für qualitative Analysen eingesetzt wird. Sie kann die Identifizierung einer großen Anzahl an Verbindungen gewährleisten. Im Folgenden soll auf die Bedeutung der unterschiedlichen Ionisationstechniken der GC-MS hingewiesen werden. Diese Techniken erlauben die Analyse verschiedener Substanzklassen und werden daher auch für unterschiedliche Zielsetzungen benutzt. Das nächste Kapitel beschäftigt sich mit den Ionisationstechniken und deren Einsetzbarkeit in unterschiedlichen Problemstellungen.

## 1.7. Methoden der Ionisation

In Kapitel 1.6.3. wurden die GC-MS Analyse und deren Funktionsweise umrissen. In diesem Kapitel soll genauer auf die Ionisationstechniken der GC-MS eingegangen werden, da im Zuge der Diplomarbeit Messungen mit unterschiedlichen Ionisationsarten durchgeführt wurden.

Für die Ionisation der verdampften neutralen Moleküle in der Ionenquelle wird die kinetische Energie von Elektronen, Ionen, Atomen, Molekülen, Photonen sowie thermische und elektrische Energie benutzt. Prinzipiell wird trotzdem nur zwischen zwei Ionisationsarten unterschieden, welche durch Gasphasen- bzw. Desorptionsquellen erreicht werden. Desorptionsquellen werden bei der Analyse nicht-flüchtiger oder thermisch labiler Verbindungen, aber auch biochemischer Moleküle mit hohen Molekularmassen bis zu  $10^6$  Dalton eingesetzt. Durch die hohe zugeführte Energie ist eine direkte Ionisierung auch ohne Verflüchtigung des Analyten möglich. Zu nennen sind hier die Methode der Felddesorption (FD), das Fast Atom Bombardement (FAB) oder auch das induktiv gekoppelte Plasma (ICP). Diese Methoden werden hier nicht weiter behandelt.

Die Gasphasenionisation basiert, wie der Name bereits vermuten lässt, auf der Ionisation der sich in der Gasphase befindlichen Verbindungen. Elektronenstoßionisation (EI), (negativ oder positiv) chemische Ionisation (N bzw. P(Cl)), Photoionisation (PI) und Feldionisation (FI) sind gebräuchliche Methoden.

Im Detail werden hier nur EI und NCI näher erläutert, da diese beiden Methoden in der praktischen Arbeit eingesetzt wurden. Zusätzlich wird auch die Methode der PCI vorgestellt.

### **1.7.1. Elektronenstoßionisation (EI)**

Bei der Elektronenstoßionisation werden die gasförmigen Verbindungen in der Ionenquelle mit Elektronen mit einer kinetischen Energie von 70 eV beschossen. Diese werden aus einem heißen Wolfram- oder Rheniumdraht emittiert und zur gegenüberliegenden Anode beschleunigt. Auf dem Weg zur Anode kollidieren die Elektronen mit den gasförmigen Verbindungen und positive Radikationen, mit stark angeregten Schwingungs- und Rotationszuständen, entstehen. Durch Zusammenstöße mit anderen Partikeln oder Bindungsbrüche durch die Relaxation entstehen positive Tochterionen. Diese Fragmente werden durch ein angelegtes elektrisches Feld Richtung Massenseparationssystem hin beschleunigt. Neutrale Moleküle und Radikale werden nicht detektiert.

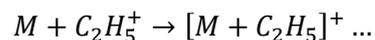
Bei der EI liegt die Ionisationsausbeute im ppm Bereich was bedeutet, dass das Verhältnis ionisierter zu unveränderten Molekülen  $1:10^6$  beträgt. Somit ist der Wirkungsgrad nur sehr gering.

Ein weiterer Nachteil liegt in der „harten“ Ionisation der EI. Das bedeutet, durch den Überschuss an Energie wird die Verbindung so stark fragmentiert, dass viele kleine

Bruchstücke entstehen und der Molekülpeak des Mutterions häufig fehlt. Die Massenzahl des Mutterions entspricht der relativen Molekülmasse einer Verbindung. Der Vorteil der EI besteht in der Analyse einer Vielzahl von organischen und metallorganischen Verbindungen [18][20]. Durch die speziell auf EI-Messung basierenden Spektrenbibliotheken wird eine Identifikation dieser Verbindungen ermöglicht. Dieser Umstand bewirkt, dass die EI die Standardmethode der GC-MS Messung unbekannter Proben darstellt.

### 1.7.2. Positiv chemische Ionisation (PCI)

Die PCI stellt im Gegensatz zur EI eine „weiche“ Ionisationsmethode dar. Durch PCI wird eine weniger starke Fragmentierung erreicht. Bei dieser Methode werden Reaktandgase, wie beispielsweise Methan, Isobutan oder auch Ammoniak ionisiert, welche anschließend mit nicht ionisierten Reaktandgasmolekülen kollidieren. Die entstandene reaktive Spezies bildet bei Kollision mit den Probemolekülen Fragmente. Je nach verwendetem Reaktandgas entstehen unterschiedliche Fragmente. Der Prozess soll hier am Beispiel vom Reaktandgas Methan veranschaulicht werden:

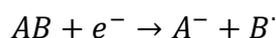
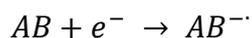


Die Formeln zeigen bereits, dass es zu unterschiedlichen Reaktionen bei der Ionisation kommen kann. Proton Transfer, Addition der reaktiven Reaktandmoleküle, Hydrid- abspaltung aber auch Ladungsaustausch werden beschrieben [34].

### 1.7.3. Negativ chemische Ionisation (NCI)

Die NCI stellt ebenfalls eine „weiche“ Ionisationsmethode dar. Aufgrund des benötigten hohen Druckes in der Ionenquelle wird die NCI oft als CI beschrieben. Die Ionenbildung wird jedoch auf völlig unterschiedliche Weise erreicht.

Das Funktionsprinzip der NCI beruht auf dem Einfang von Elektronen durch die Analyten. Die Elektronen besitzen kinetische Energien zwischen Null und 10 eV. Durch den Einfang entstehen radikale Molekülanionen. Es kann zu assoziativem oder dissoziativem Elektroneneinfang kommen.



Die NCI ist eine sehr selektive Methode, da nur wenige Verbindungen im Stande sind, Elektronen effizient einzufangen. Eine Verbindungsklasse stellen fluorierte Moleküle dar. Durch Derivatisierung mit Verbindungen dieser Klasse, werden Messungen mit NCI ermöglicht. Verwendung finden beispielsweise Pentafluorobenzyllderivate [35]. Durch die Derivatisierung mit diesen fluorierten Molekülen können Verbindungen mit reaktiven funktionellen Gruppen analysiert werden, welche mit EI nicht reproduzierbar messbar sind. Ein weiterer großer Vorteil der NCI ist die sehr hohe Empfindlichkeit der Messungen, welche die EI Methode weit überragt.

Zusammenfassend sind die wichtigsten Parameter der EI, NCI und PCI in Tabelle 5 dargestellt. Abschließend kann gesagt werden, dass organische Verbindungen in Abhängigkeit der Ionisierungsart ein charakteristisches Fragmentierungsmuster erzeugen [20].

Tabelle 5: [18] Arten der Ionisation

Ionisation	Abkürzung	Ionisationsquelle	Reaktion
Elektronenstoßionisation	EI	Elektronen	$M + e^{-} \rightarrow M^{+\bullet} + 2e^{-}$
Positiv chemische Ionisation	PCI	Reaktandgase ( $CH_5^{+}$ , $NH_4^{+}$ ...)	$M + CH_5^{+} \rightarrow [M+H]^{+} + CH_4$
Negativ chemische Ionisation	NCI	Elektronen	$M + e^{-} \rightarrow M^{-}$

Die analytische Chemie verfügt über eine Vielzahl an Analysemöglichkeiten flüchtiger Verbindungen wie in Kapitel 1.6. und 1.7. beschrieben. Die bisher vorgestellten Analysemethoden werden für qualitative bzw. quantitative Beurteilung der Inhaltsstoffe einer Probe herangezogen. Diese herkömmlichen Analysegeräte ermöglichen somit die Identifizierung der Verbindungen, lassen jedoch keinerlei Rückschlüsse auf den Geruch der Probe bzw. darin enthaltene, geruchsaktive Moleküle und deren Geruchspotential zu. Gelöst wurde dieser Umstand durch die Entwicklung der Gaschromatographie-Olfaktometrie (GC-O). Auch geruchsaktive Verbindungen können dank dieser Methode detektiert und bewertet werden.

## 1.8. Identifikation geruchsaktiver Verbindungen: GC-O und ihre Limitierungen

Die GC-O ist ein unverzichtbares Instrument für die Identifikation geruchsaktiver Verbindungen. Diese einzigartige Technik erlaubt eine Kopplung der GC mit dem „menschlichen Detektor – Nase“. Gleichzeitig erlaubt ein konventioneller Detektor (Massendetektor, FID, etc.) eine parallele Aufzeichnung von Chromatogrammen. So können geruchsaktive Substanzen einzelnen Peaks bzw. relevanten Abschnitten zugeordnet werden. Die für die Diplomarbeit verwendete GC-O, war an einen FID Detektor gekoppelt.

Die Funktionsweise der GC-O wird folgendermaßen beschrieben. Die Probe durchläuft die gaschromatographische Trennung auf der Kapillarsäule. Der eluierte Probenstrom wird geteilt, wodurch ein Teilstrom zum FID, der andere zum sogenannten „Sniffing Port“ (Glaskonus) geleitet wird. Um Austrocknung der Nasenschleimhäute zu verhindern, wird ein zusätzlicher feuchter Luftstrom dem Sniffing Port zugeführt [3]. Im Sniffing Port wird die Nase platziert und die Probe kann so durch trainierte Sensoriker charakterisiert werden. Abbildung 7 zeigt eine vereinfachte Darstellung der GC-O.

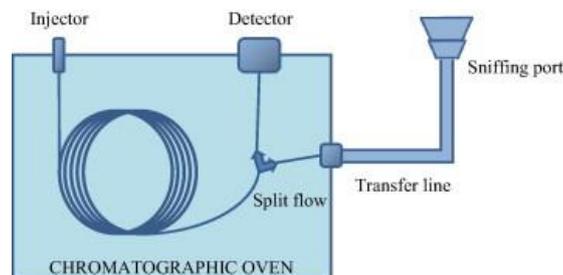


Abbildung 7: [36] Aufbau GC-O

Durch Betätigen eines Controllers wird für jeden wahrgenommenen Geruchseindruck ein Signal aufgezeichnet. Diese Signale werden in ein binäres System umgewandelt, indem „eins“ einen Geruchseindruck, „null“ keine Wahrnehmung darstellt.

Durch Berechnung der Retentionsindizes (RI) nach Kovats und Kratz [37] für die gesuchten Verbindungen, können diese durch Abgleich mit Online-Datenbanken identifiziert werden. Siehe dazu auch Kapitel 3.2.

Nur durch die hohe Sensitivität und Selektivität des menschlichen Geruchssinnes ist eine olfaktorische Charakterisierung durchführbar. Allerdings stellt der „Detektor-Mensch“ selbst immer einen Unsicherheitsfaktor dar. Durch angeborene Anosmien, Emotionen und dem tagesabhängigen Gemüts- bzw. Gesundheitszustand, können die Ergebnisse Schwankungen

unterliegen. Um diese auszuschließen, werden für die Charakterisierung der geruchsaktiven Verbindungen immer mehrere Sensoriker eingesetzt.

Eine Analyse sollte die Dauer von 20 Minuten nicht überschreiten, da die Konzentrationsfähigkeit stark abnimmt. Auch sollten pro Tag nicht mehr als zwei bis drei Analysen von einer Person durchgeführt werden, da es leicht zu Ermüdungserscheinungen und zu erniedrigter Sensibilität kommen kann.

Die Berechnung der Retentionsindizes stellt das wichtigste Werkzeug zur qualitativen Bestimmung der Verbindungen dar. Durch die RIs wird die Identifikation der Verbindungen erst ermöglicht. Trotzdem erweist sich diese Methode manchmal als durchaus schwierig. Viele Verbindungen weisen ähnliche RIs auf, und eine Abweichung von  $-/+ 10$  RI-Einheiten kann nicht ausgeschlossen werden. Oftmals fehlen auch eindeutige Geruchsbeschreibungen, oder die Datenbanken sind nicht vollständig.

Eine Limitierung der GC-O ist die Bestimmung des Gesamtaromas. Die komplexe Matrix wird in Einzelverbindungen aufgespalten. Diese werden gerochen und identifiziert, lassen jedoch nur schwer Rückschlüsse auf die Beteiligung am Gesamtaroma zu [38]. Durch Verdünnungsanalysen kann zumindest die sensorische Relevanz einzelner Verbindungen einer Matrix herausgefiltert werden [39].

Trotz diverser Limitierungen stellt die GC-O ein wertvolles und einzigartiges Analysegerät zur Identifizierung geruchsaktiver Verbindungen dar. Die Vielseitigkeit der GC-O erlaubt die Erstellung eigener Geruchsprofile einzelner Proben. Neben der Screening Methode ist beispielsweise auch die quantitative Bestimmung der Geruchsintensität einzelner Verbindungen möglich. Die Auswahl der Methode oder auch die Kombination folgender Techniken ist für eine Charakterisierung von extremer Wichtigkeit [36].

- „detection frequency“: Ein Panel, bestehend aus mehreren Personen, detektiert Gerüche in einer Probe aufgrund ihrer Geruchsaktivität bzw. Intensität. Wird eine geruchsaktive Verbindung simultan von mehreren oder allen Panelmitgliedern gerochen, wird dieser hohe Bedeutung zugesprochen [40]. Hier wird allerdings nur eine qualitative Ja/Nein-Aussage über das Vorhandensein eines Geruches getroffen. Quantitative Auswertungen, wie intensiv der Geruch wahrgenommen wird, sind nicht möglich.

- „dilution to treshold“: Hierbei wird die Probe so lange verdünnt bis keine Geruchseindrücke mehr wahrgenommen werden können. Durch diese Verdünnungsanalyse werden die geruchsaktivsten Verbindungen herausgefiltert.
- „time-intensity“: Die Intensität eines Geruches wird, unter anderem als Funktion der Zeitdauer, durch Verwendung einer Skala angegeben. Die Detektion bzw. die Abschätzung der Intensität erfolgt simultan zur Elution des Peaks [40].
- „direct intensity“: Diese Methode lässt auch eine Abschätzung der Intensität durch Bewertung mittels Skala zu. Diese Bewertung erfolgt jedoch erst nach der Elution der Verbindung von der Säule [40][36].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch den Einsatz der GC-O Informationen bezüglich der Identität der geruchsaktiven Verbindungen einer Probe gewonnen werden können. Auch eine Abschätzung der Intensität einzelner Verbindungen ist möglich.

Um Substanzen in der GC-O überhaupt wahrnehmen zu können, müssen diese den Geruchsschwellenwert überschreiten bzw. in dementsprechenden Konzentrationsbereichen vorliegen. Bereits in Kapitel 1.1. wurde erwähnt, dass der Geruchsschwellenwert einer Substanz eine wichtige Rolle in der Wahrnehmung der Menschen spielt. Im folgenden Kapitel werden daher der Geruchsschwellenwert und dessen Bestimmung näher erklärt.

## **1.9. Geruchsschwellenwert und seine Bestimmung**

Auch bei niedrigen Konzentrationen in Luft, Wasser oder auch Lebensmitteln besitzen diverse Verbindungen großes Geruchspotential. Zur Einschätzung dieses Potentials werden sensorische Schwellenwerte ermittelt [41].

Der Geruchsschwellenwert wird in der Literatur als Konzentrationsbereich beschrieben, zwischen dem ein Stimulus eine Reaktion erzeugt und ein Stimulus nicht mehr als solcher wahrgenommen werden kann. Es können vier verschiedene Arten von sensorischen Schwellenwerten unterschieden werden.

- Der Wahrnehmungs- bzw. Reizschwellenwert bezeichnet die Konzentration, bei welcher eine Substanz eine Reaktion auslöst. Qualitative Eindrücke können jedoch nicht beschrieben und einer Verbindung zugeordnet werden. Das Vorhandensein eines Geruches wird bemerkt.

- Der Erkennungsschwellenwert hingegen beschreibt die Konzentration, bei welcher nicht nur ein Geruch wahrgenommen werden kann, sondern auch qualitative Beschreibungen einer Verbindung möglich sind. Der Stimulus wurde richtig erkannt und kann zugeordnet werden.

Ein Erkennungsschwellenwert kann nur für Einzelverbindungen angegeben werden und wird als absoluter Wert angesehen [6]. Dieser absolute Wert kann jedoch, je nach Literaturquelle und trotz identer Matrix, großen Schwankungen über mehrere Zehnerpotenzen unterliegen. Das ist auf verschiedene Faktoren, wie die unterschiedliche sensorische Sensibilität der Personen, des Panels, vorangegangenes sensorisches Training, Prüfzeitpunkt, räumlichen Rahmenbedingungen und der Bestimmungsmethode selbst zurückzuführen [39].

Geruchsschwellenwerte können in unterschiedlichen Medien wie Wasser, Luft oder auch anderen Matrizen angegeben werden. Eine große Vielfalt diverser Reizschwellen- („detection threshold“) und Erkennungsschwellenwerte („recognition threshold“) können in Gemerts' Buch „Odor thresholds“ nachgeschlagen werden [8].

- Der differenzierte Schwellenwert oder auch Unterschiedsschwelle genannt, ermöglicht eine Differenzierung der kleinsten noch wahrnehmbaren Konzentrationsunterschiede.
- Abschließend soll der Sättigungsschwellenwert genannt werden. Eine Konzentrationssteigerung über diesen Sättigungsschwellenwert hinaus, kann keine Intensivierung der sensorischen Wahrnehmung bewirken. Der Geruch bleibt gleich, und kann nicht mehr gesteigert werden [39].

Die Bestimmung des Schwellenwertes kann auf Basis zweier Techniken basieren. Es werden direkte und indirekte Bestimmungsmethoden angewandt. Direkte Methoden, wie beispielsweise die Bestimmung der Geschmacksempfindlichkeit nach DIN 10959, beinhalten die Verkostung einer Grundgeschmacksart in wässriger Lösung in aufsteigender Konzentration. Bei direkten Methoden kann es durch diverse Faktoren jedoch leicht zu Verfälschungen des Ergebnisses kommen.

Demzufolge wird indirekten Methoden der Vorzug gegeben. Hier soll ganz besonders die Bestimmung nach ASTM E679 Norm beleuchtet werden [41]. Lösungen der Verbindung werden dem Panel in unterschiedlichen Konzentrationsstufen, in aufsteigender Reihenfolge gereicht. Bei dieser Methode werden mit „3-alternative-forced-choice tests“ (3-(AFC)-Tests) für jede Konzentrationsstufe der Verbindung zusätzlich zwei Leerproben, welche nur die Matrix enthalten, gereicht. Die abweichende Probe soll erkannt werden. Jede Konzentrationsstufe stellt somit einen Triangeltest dar. Der 3-(AFC)-Test liefert den „best estimate threshold“ (BET), welcher als gute Abschätzung des Schwellenwertes angesehen werden kann. Siehe zu diesem Thema auch Kapitel 3.3. [39].

In Kombination mit dem Geruchsschwellenwert, soll hier ein weiterer, sensorisch wichtiger Wert vorgestellt werden. Dieser Wert wird als Aromawert oder „odor activity value“ (OAV) bezeichnet und dient zum verbesserten Verständnis der wechselseitigen Beziehung zwischen Konzentration und Geruchsschwellenwert [40]. Dadurch erlaubt der OAV die Abschätzung des Geruchspotentials einer Verbindung. Der OAV wird als Quotient der Konzentration einer Verbindung durch deren Geruchsschwellenwert berechnet. Er gibt den Einfluss einer Verbindung auf das Gesamtaroma eines Lebensmittels an. Bei einem OAV über eins kann von einer Beeinflussung des Aromas durch die Substanz ausgegangen werden.

Anhand des Beispiels der potenten Geruchsstoffe in Camembert Käse und deren OAV-Werten von Kubicková und Grosch [42] kann die Bedeutung des OAV gut veranschaulicht werden. Hierbei kann gezeigt werden, dass Schwefelverbindungen wie Methional, Methanthiol und Dimethyldisulfid trotz geringer Konzentrationen, durch ihre niedrigen Geruchsschwellenwerte, maßgeblich zum Aroma beitragen. Andererseits üben Verbindungen, welche in größeren Konzentrationen vorliegen, wie beispielsweise 2-Undecanone und  $\delta$ -Decalactone durch ihre hohen Geruchsschwellenwerte wenig Einfluss auf das Aroma aus.

Tabelle 6: [42] Konzentration, Geruchsschwellenwert und OAV - Camembert Käse

Verbindung	Konzentration [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]	Geruchsschwellenwert in Sonnenblumenöl [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]	OAV
Methanthiol	260	0,06	4333
Methional	125	0,2	625
Dimethyldisulfid	250	1,2	208
$\delta$ -Decalactone	1080	400	3
2-Undecanone	700	3400	<1

## 2. MATERIAL UND METHODEN

Eine Auflistung der für diese Diplomarbeit verwendeten Chemikalien und deren Hersteller sind Tabelle 30, Kapitel 7.1. zu entnehmen.

### 2.1. Probenbeschreibung

#### 2.1.1. Flüssige Proben

Die wässrigen Proben wurden aus fünf unterschiedlichen Kühlkreisläufen (A, B, C, D und E) gezogen. Die Kühlkreisläufe wurden durch die zugehörigen Verdampfer (VA, VB, VC, VD und VE) definiert. Um Vergleiche zwischen dem Kühlwasser vor und nach der Niederschlagung ziehen zu können, wurden einerseits Proben aus dem Überlauf des Kühlturmes und andererseits an der Entnahmestelle beim Zulauf zum Kühlturm entnommen. Die Proben wurden wie folgt bezeichnet: Proben „Überlauf Kühlturm“ und Proben „Zulauf Kühlturm“.

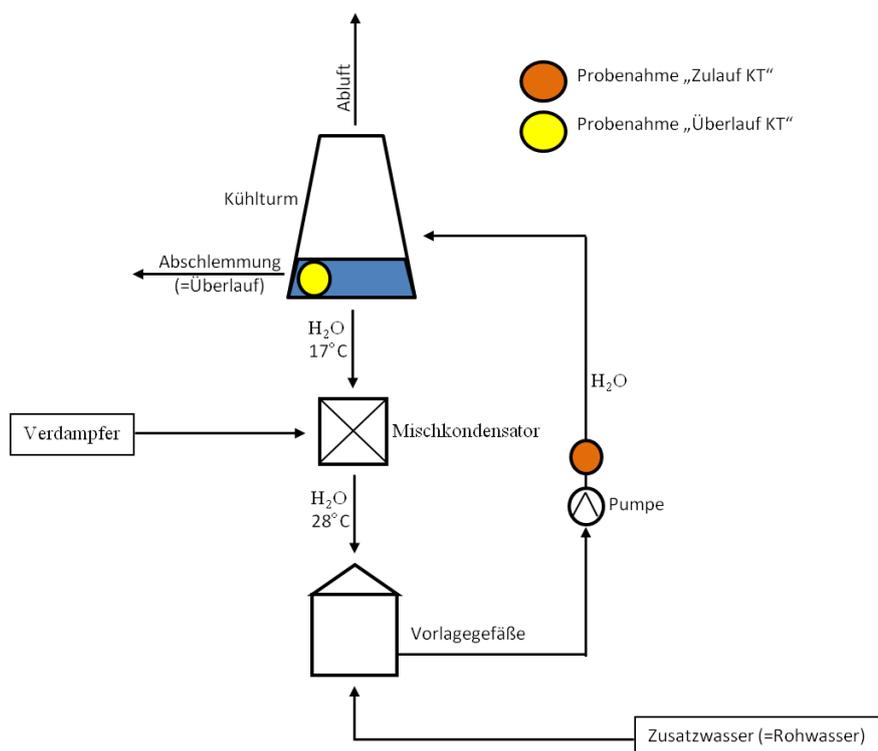


Abbildung 8: Probe-Entnahmestellen - Kühlkreislauf

Die Probenahme erfolgte in einem Zeitraum von März bis Oktober 2013. Die genauen Daten sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 7: Probenahme Kühlwasser

Datum	Bezeichnung	Kühlkreislauf	Probenahme	Volumen	Gefäß
22.03.2013	PN KW I*	A, B, C, D	Überlauf Kühlturm	0,5 L	Glasflasche
15.05.2013	PN KW II	A, B, C, D, E	Überlauf Kühlturm Zulauf Kühlturm	50 mL	Kunststoff Schraub- eprouvette
16.05.2013	PN KW III				
17.05.2013	PN KW IV				
18.05.2013	PN KW V				
21.05.2013	PN KW VI				
25.06.2013	PN KW VII	A / E	Überlauf Kühlturm	0,5 L	Glasflasche
26.06.2013	PN KW VIII				
07.08.2013	PN KW IX	C	Überlauf Kühlturm	0,5 L	Glasflasche
11.09.2013	PN KW X	A, B, C, D, E	Überlauf Kühlturm	1,5 L	Glasflasche
12.09.2013	PN KW XI		Zulauf Kühlturm		
21.10.2013	PN KW XII	A, B, C, D, E	Überlauf Kühlturm Zulauf Kühlturm	0,5 L	Glasgefäß

\*PN = Probenahme; KW = Kühlwasser

### 2.1.2 Luftproben

Die Luftproben wurden mit Hilfe von 75 µm Carboxen/Polydimethylsiloxan (Carb/PDMS) StableFlex SPME-Fasern von Supelco gezogen. Diese Carb/PDMS (1 cm) Fasern wurden nachfolgend als „portable field sampler“ (PFS) bezeichnet. Die Auslegung erfolgte in der Nähe der Kühltürme, jedoch auch in der näheren Umgebung der Firma. Auch die Auslegungsdauer wurde zwischen zwei und 24 Stunden variiert. Die genaue Auflistung kann Tabelle 8 entnommen werden.

Tabelle 8: Probenahme Luftproben

Datum	Bezeichnung	Auslegungs-Ort	Dauer Auslegung
16.04.2013	PN PFS I	Nähe Kühlturm B	2, 8 und 48 Stunden
15.05.2013	PN PFS II	Abluftstrom Verdampfer A; Umgebung VD	5 Minuten; 8 Stunden
18.07.2013	PN PFS III	Zwischen Kühltürmen A-E; Windfahne Kühltürme	2 Stunden
04.11.2013	PN PFS IV	Zwischen Kühltürmen A-E; Umfahrung Werkszaun „Hochregallager“; Umfahrung Werkszaun „Koordinatorhaus“	2,5 Stunden
19.11.2013	PN PFS V	Zwischen Kühltürmen A-E; Umfahrung Werkszaun „Feuerwehr LAG“; Umfahrung Werkszaun „Koordinatorhaus“	3,5; 9 und 24 Stunden

## 2.2. Qualitative Analyse

Für die HS-SPME wurden 50/30 µm DVB/Carb/PDMS (2 cm) Fasern verwendet.

### 2.2.1. GC-FID-FPD

Die Geräte und Methodenparameter sind Tabelle 31 - Punkt 7.2. zu entnehmen.

#### 2.2.1.1. Methodenoptimierung

Wässrige Proben aus früheren Probenahmen und PN KW I aus den Kühlkreisläufen A, B, C und D wurden für die Methodenoptimierung verwendet. Unterschiedliche Probenvolumina von ein oder fünf mL wurden getestet. Die Proben wurden in HS-SPME-Vials pipettiert und im Tray positioniert. Um optimale Parameter für die HS-SPME zu bestimmen, wurde das PAL System auf unterschiedliche Temperatur und Expositionsdauer programmiert. Getestete Einstellungen können Tabelle 9 entnommen werden.

Tabelle 9: PAL-Einstellungen

Einstellung	Volumen [mL]	Temperatur [°C]	Zeit [Min]
Einstellung 1	5	60	30
Einstellung 2	5	50	40
Einstellung 3	5	45	30
Einstellung 4	5	80	20
Einstellung 5	5	80	30
Einstellung 6	1	40	30
Einstellung 7	1	60	30

#### 2.2.1.2. Stabilitätsversuche

Für die Untersuchung der Stabilität der wässrigen Proben von PN KW I, wurden 500 mL von den Kreisläufen A, B, C und D im Kühlraum bei 6°C und 500 mL bei Raumtemperatur im Dunkeln gelagert. Die wässrigen Proben wurden in Zeitabständen von mehreren Tagen wiederholt vermessen. Die Vergleichsmessung wurde mit 1mL/60°C/30 Minuten durchgeführt.

#### 2.2.1.3. GC-FID-FPD-Messungen

Nach der Methodenoptimierung wurde für die HS-SPME aller darauffolgenden Kühlwasserproben (PN KW II bis XII) ein Probenvolumen von 5 mL verwendet. Die Faser wurde 30 Minuten bei 80°C exponiert. Die Messungen erfolgten in Dreifach- bzw. Fünffachbestimmungen.

### 2.2.2. GC-MS

Die Geräte und Methodenparameter können Tabelle 32 - Punkt 7.2. entnommen werden.

Analysiert wurden alle wässrigen Proben von PN KW I bis XII. Dazu wurden definierte Probevolumina, von 1 bzw. 5 mL, in Headspace Vials überführt und diese im Tray positioniert. Die Extraktion der flüchtigen Verbindungen erfolgte analog zur GC-FID-FPD für 30 Minuten bei 80°C. Für die Basisanalyse wurde eine Scan-Methode gewählt, weiterführend eine „selected ion monitoring“ (SIM) Methode entwickelt. Die SIM Methode wurde zusätzlich für weitere Analysen verwendet.

Zur Verifizierung von bisher identifizierten Schwefelverbindungen wurde eine Mischung aus den Verbindungen 2-Methylthiophen, 2(5H)-Thiophenon, 4-Methylthiazole, Trans-4,5-dihydroxy-1,2-Dithion hergestellt und in Methanol auf 1 mg/L verdünnt. Die zu einem späteren Zeitpunkt erhaltenen Verbindungen 2-Thiophenecarboxaldehyd, Dihydro-2-(3H)-thiophenone und 2-Furfurylthiol wurden ebenfalls in Methanol auf 1 mg/L verdünnt. 10 µL wurden in ein HS-Vial überführt, bei 60°C für 30 Minuten extrahiert und im Scan Modus gemessen.

Die PFS wurden manuell bei 270°C injiziert und im Scan (PN PFS I – Nähe Kühlturm B - 2, 8 und 48 Stunden / PN PFS II – Abluftstrom VA, Nähe Kühlturm VD – 5 Minuten und 8 Stunden) bzw. ScanSIM (PN PFS III – Zwischen Kühltürmen A-E, Windfahne Kühltürme – 2 Stunden) Modus gemessen.

### 2.2.3. GCxGC

Die Geräte und Methodenparameter können im Anhang unter Punkt 7.4. nachgeschlagen werden.

Die Probenvorbereitung erfolgte analog zur GC-MS und GC-FID-FPD. 5 mL der Kühlwasserproben wurden in HS-SPME-Vials pipettiert und diese im Tray positioniert. Die Extraktion mit Hilfe des PAL Systems erfolgte bei 60°C für 30 Minuten.

Folgende Kühlwasserproben wurden für die GCxGC Analyse verwendet:

- PN KW I: A, B, C und D
- PN KW II: A, B, C, D und E

## 2.3. Identifikation der geruchsaktiven Substanzen: GC-O Analyse

Die Geräte und Methodenparameter sind Kapitel 7. - Punkt 7.4. zu entnehmen.

### 2.3.1. Kühlwasserproben

#### 2.3.1.1. Verdünnungsanalyse

Für die Identifikation geruchsaktiver Verbindungen wurde Probe VE von PN KW III ausgewählt. Für die Verdünnungsanalyse wurde, ausgehend von 500 µL dieser Kühlwasserprobe, das Volumen auf 100 µL und danach auf 10 µL reduziert. Ein Panel, bestehend aus 10 Personen, wurde für dieses Experiment herangezogen.

Da die Verwendung eines PAL Systems hier keine Anwendung findet, wurden die Proben in den HS-SPME-Vials in einem Heizblock (Heidolph MR 3001K) bei 80°C für 30 Minuten mit der Faser (DVB/Carb/PDMS, 2 cm) manuell exponiert. Das Injizieren der Faser in das GC-System erfolgte ebenfalls manuell.

Als Standard und Auswertungsbasis (Retentionsindexberechnung) wurde ein Mix aus n-Alkanen zwischen C6 und C26 verwendet. Die Probenvorbereitung erfolgte analog zu den Kühlwasserproben. Das Probenvolumen betrug 10 µL, ausgehend von einer Stammlösung von 10 mg/L.

#### 2.3.1.2. Vergleich Geruch durch veränderte Parameter Zeit und Ort

Zur Bestimmung der Veränderung des Geruches über die Zeit wurden 100 µL Kühlwasser von VE, PN KW III und PN KW VIII olfaktometrisch analysiert.

Für einen Vergleich des Geruches verschiedener Kühltürme wurden 100 µL Kühlwasser von VE, PN KW III und VC, PN KW IX bearbeitet.

### 2.3.2. Luftproben

Die PFS wurden ohne Probenvorbereitung direkt in das GC-System bei 270°C injiziert. Bearbeitet wurden folgende PFS:

- PN PFS II: Abluftstrom VA (5 Minuten) und Umgebung VD (8 Stunden)
- PN PFS III: Zwischen Kühltürmen A-E und Windfahne Kühltürme (jeweils 2 Stunden)
- PN PFS IV: Nähere Umgebung der Firma (2,5 Stunden)
- PN PFS V: Nähere Umgebung der Firma (8 bzw. 24 Stunden)

## 2.4. BET-Analyse

Lösungen von 2-Furfurylthiol mit den Konzentrationen 945; 94,5; 9,45; 0,945 und 0,0945 ng/L wurden hergestellt. Für jede der fünf unterschiedlichen Konzentrationsstufen wurde ein Triangeltest durchgeführt. Beim Triangeltest wurden drei Gläser bereitgestellt, wobei zwei Gläser mit Wasser und nur ein Glas mit der wässrigen 2-Furfurylthiol-Lösung gefüllt wurde (siehe Abbildung 9).

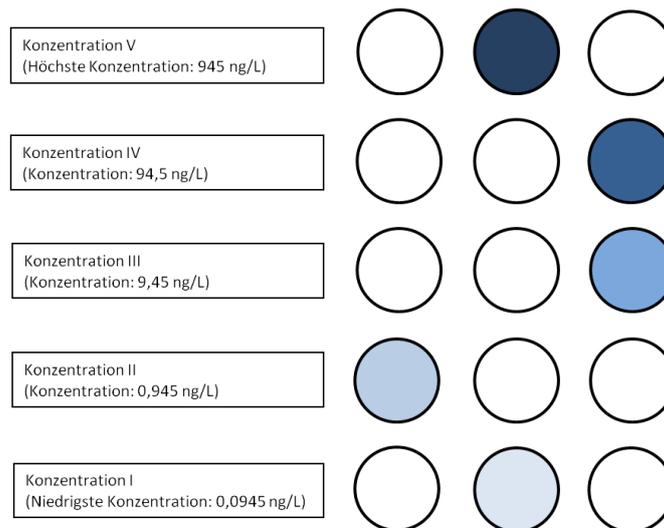


Abbildung 9: BET-Analyse

Die abweichende Probe sollte vom Panel erkannt und der Geruch beschrieben werden. Das Panel umfasste 12 Personen mit sensorischer Ausbildung. Eine wiederholte BET-Analyse wurde in einem Konzentrationsbereich zwischen 94,5 und 0,00945 ng/L durchgeführt.

## 2.5. Quantitative Analyse

### 2.5.1. GC-FID-FPD

#### 2.5.1.1. Externe Kalibration

Für die externe Kalibration wurden Standards von 2-Methylthiophen, 3-Methylthiophen, 2-Thiophencarboxaldehyd, Dihydro-2-(3H)-thiophenon, Butylsulfid und Methylphenylsulfid verwendet. Die Kalibration erfolgte einerseits durch Messung der in Methanol verdünnten Reinsubstanzen im Bereich zwischen 1 und 35 ng Substanz absolut. Das Pal System wurde analog zu den Kühlwasserproben auf 80°C/30 Minuten programmiert.

Die externe Kalibration sollte anschließend in wässriger Matrix wiederholt werden. Für die Messung der Kühlwasserproben wurden 5 mL Probe verwendet. Daher wurde eine erneute

Kalibration von 2-Methylthiophen in 5 mL deionisiertem H<sub>2</sub>O im Konzentrationsbereich zwischen 1 und 20 µg/L durchgeführt.

#### 2.5.1.2. Standardaddition

Für die Standardaddition wurde Kühlwasser VC von PN IX verwendet. Dazu wurden jeweils 10 µL der in Methanol verdünnten 2-Methylthiophen Standard-Lösungen (0,098; 0,49; 0,98; 1,47 und 1,96 mg/L) zu 5 mL Kühlwasser VC zupipettiert. Zur Nullprobe wurden 10 µL Methanol zugegeben. Die Extraktion der flüchtigen Verbindungen erfolgte bei 80°C für 30 Minuten.

### 2.5.2. GC-MS

#### 2.5.2.1. Externe Kalibration

Für die externe Kalibration im Scan Modus wurde ein Konzentrationsbereich zwischen 0,4 und 20 µg/L gewählt. Ein Schwefelmix, bestehend aus 2-Methylthiophen, 2(5H)-Thiophenon, 4-Methylthiazol, Trans-4,5-dihydroxy-1,2-Dithion und 2-Furfurylthiol wurden in entsprechenden Konzentrationen zu 5 mL deionisiertem H<sub>2</sub>O zupipettiert. Für alle Messungen wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

Zu einem späteren Zeitpunkt wurde eine externe Kalibration im SIM Modus mit den Verbindungen 2-Methylthiophen, 3-Methylthiophen, 2-Furfurylthiol, 2-Thiophen-carboxaldehyd, Dihydro-2-(3H)-thiophenon und 2[5H]-Thiophenon durchgeführt. Um Konzentrationen von ungefähr 2, 20 und 100 µg/L zu erhalten wurden die Verbindungen in entsprechenden Mengen zu 5 mL deionisiertem H<sub>2</sub>O zupipettiert.

#### 2.5.2.2. Standardaddition

Für den Versuch einer Standardaddition bezüglich 2-Furfurylthiol, wurde der Standard zur Probe VE PN KW VIII so zugegeben, dass eine Konzentration von 10 µg/L in 5 mL erhalten wurde.

### 2.5.3. Derivatisierung

Die reaktive freie Thiolgruppe von 2-Furfurylthiol wurde für die Quantifizierung mittels Pentafluorobenzylbromid (PFBB<sub>r</sub>) derivatisiert. Als Vorlage diente die Publikation von M. Vivaracho *et al.* [43]. Einige Parameter wurden abgeändert, wie zum Beispiel die

Verwendung von Cyclohexan anstelle von Benzen oder die Verwendung von Benzylmercaptan als interner Standard.

Reaktionsgleichungen:

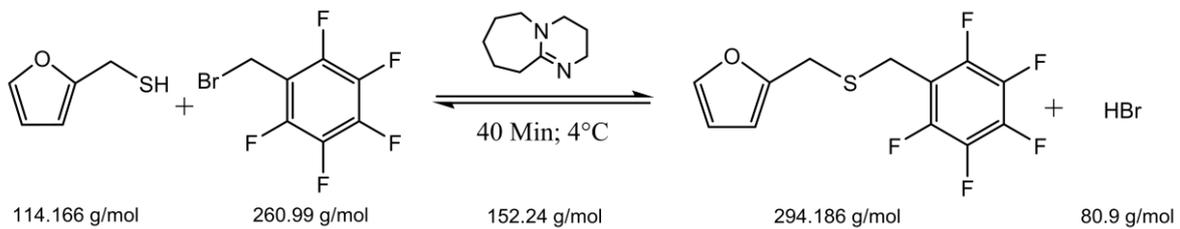


Abbildung 10: Derivatisierung 2-Furfurylthiol

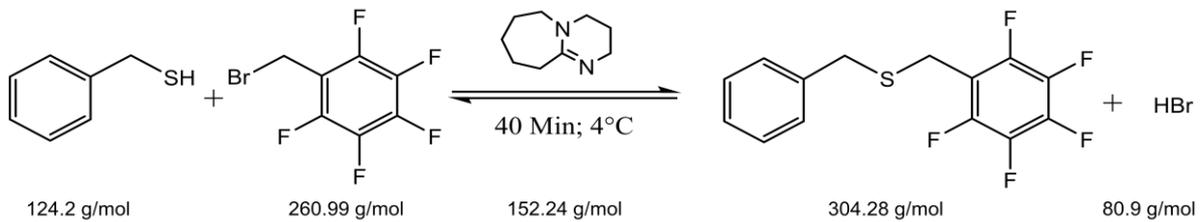


Abbildung 11: Derivatisierung Benzylmercaptan

### 2.5.3.1. Kalibration

900  $\mu\text{L}$  von 2-Furfurylthiol in Cyclohexan (1370; 137; 68,5; 13,7  $\mu\text{g/L}$  bzw. 137; 68,5; 13,7; 6,85; 1,37 und 0,137  $\mu\text{g/L}$ ) wurden in ein gekühltes 4 mL Schraubvial (Analysetechnik; Markus Bruckner) pipettiert und mit 50  $\mu\text{L}$  PFBBBr-Lösung (2 g/L PFBBBr in Cyclohexan) und 50  $\mu\text{L}$  einer alkalischen 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en (DBU) Lösung (20% DBU in Cyclohexan) versetzt.

Der Ansatz wurde für 40 Minuten im Kühlschrank bei 6°C kühl gestellt. Danach wurden die Schraubvials aus dem Kühlschrank genommen und für fünf Minuten auf Raumtemperatur gebracht. Der Extrakt wurde dreimal mit 900  $\mu\text{L}$  einer Waschlösung, bestehend aus 0,5M HCl (20% Methanol), gewaschen. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  versetzt. Nachfolgend wurden die Extrakte auf der GC-MS vermessen (Flüssiginjektion) oder im Kühlschrank bei 6°C gelagert.

### 2.5.3.2. Derivatisierung Kühlwasserproben

5 mL der Kühlwasserproben (PN KW X, XI und XII) wurden in 20 mL Zentrifugenröhrchen mit 1 mL Cyclohexan überschichtet. 10  $\mu\text{L}$  des internen Standards Benzylmercaptan (5,65  $\text{ng}/\mu\text{L}$ )

wurden zu den Proben zugegeben. Die Luft im Röhrchen wurde durch Einleiten von Stickstoff für zwei Minuten, verdrängt. Das Röhrchen wurde verschlossen und 15 Minuten bei 6°C geschüttelt (IKA®Vortex, Genius 3). Die Phasentrennung wurde durch Zentrifugieren (Rotina 420R, Hettich Zentrifugen) bei 6°C, 2600 RPM für 20 Minuten gewährleistet. 900 µL der organischen Phase wurden entnommen und für die Derivatisierung verwendet. Die detaillierte Durchführung der Derivatisierung wurde im Punkt 2.5.3.1. zuvor beschrieben.

#### *2.5.3.3. Alternative Probenvorbereitung*

5 mL der Proben VA und VE von PN KW X wurden für den Versuch herangezogen. Die 5 mL wurden mit 1 mL Cyclohexan bei Raumtemperatur geschüttelt. Anschließend wurden, ohne Zentrifugationsschritt, 500 µL der organischen Phase für die darauffolgende Derivatisierung abgezogen. Die Derivatisierung und Aufarbeitung erfolgte analog, zu der zuvor beschriebenen Durchführung.

Die Extrakte wurden in GC-MS Systeme mit Elektronenstoßionisation (EI) und Negativ chemischer Ionisation (NCI) flüssig injiziert. Nach der Identifikation der empfindlichsten Ionen der Verbindungen mittels Scan Modus wurde eine SIM Methode erstellt. Die Geräte- und Methodenparameter können Tabellen 35 und 36, Kapitel 7.6 und 7.7. entnommen werden.

#### **2.5.4. Wiederfindung interner Standard durch erhöhte PFBBr Konzentration**

Für diesen Versuch wurde Probe VE vom Zulauf Kühlturm von PN KW XII verwendet. Die Extraktion erfolgte analog zur bereits vorher beschriebenen Durchführung. Der interne Standard wurde so zugegeben, dass eine Endkonzentration von 11,3 µg/L erreicht wurde.

Die Derivatisierung erfolgte durch Zugabe von 50 µL von 20, 10, 4 und 2 g/L PFBBr und 50 µL 80, 60, 40 und 20% DBU-Lösung. Eine Dreifachbestimmung für jede Konzentrationsstufe wurde durchgeführt. Parallel dazu wurde ein Standard (13.7 µg/L FFT) und reines Cyclohexan, welches nur internen Standard enthielt mit denselben Konzentrationen an PFBBr und DBU derivatisiert.

### 3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Folgendes Fließschema bietet einen Überblick über die praktische Vorgehensweise während der Diplomarbeit.

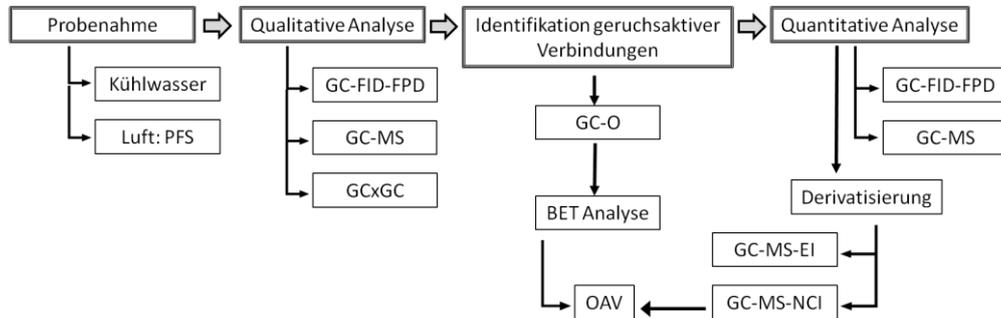


Abbildung 12: Fließschema Analytik

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Ergebnisse für jeden Analyseschritt detailliert beschrieben und diskutiert.

### 3.1. Qualitative Analyse

#### 3.1.1. GC-FID-FPD

Die GC-FID-FPD Messungen lieferten durch den schwefelselektiven Detektor Informationen über alle enthaltenen Schwefelverbindungen in den Proben. Parallel dazu generierte der universelle FID Detektor Chromatogramme, in welchen alle Verbindungen der Proben sichtbar waren. Durch die Kombination beider Chromatogramme konnten die Positionen der Schwefelverbindungen im universellen Chromatogramm eruiert werden.

Die generierten GC-FID-FPD Chromatogramme lieferten keine Informationen bezüglich der Identität der Inhaltsstoffe der Proben. Daher musste für die Identifikation der Schwefelverbindungen ein Vergleich mit den universellen Chromatogrammen der GC-MS gezogen werden. Die Verbindungen im Chromatogramm der GC-MS wurden mit Hilfe der Wiley/NIST Datenbank identifiziert.

Der Vergleich der durch GC-MS und GC-FID generierten Chromatogramme war möglich, da dieselben Säulen verwendet, und idente Methoden und PAL-Einstellungen auf beiden Analysegeräten programmiert wurden. Es wurde eine Verschiebung der Retentionszeit von nur +0.3 bis 0.4 Minuten der GC-FID gegenüber der GC-MS festgestellt. Abbildung 13 zeigt

die GC-MS und GC-FID-FPD Chromatogramme VA PN KW I und die Vorgehensweise bezüglich der Identifikation.

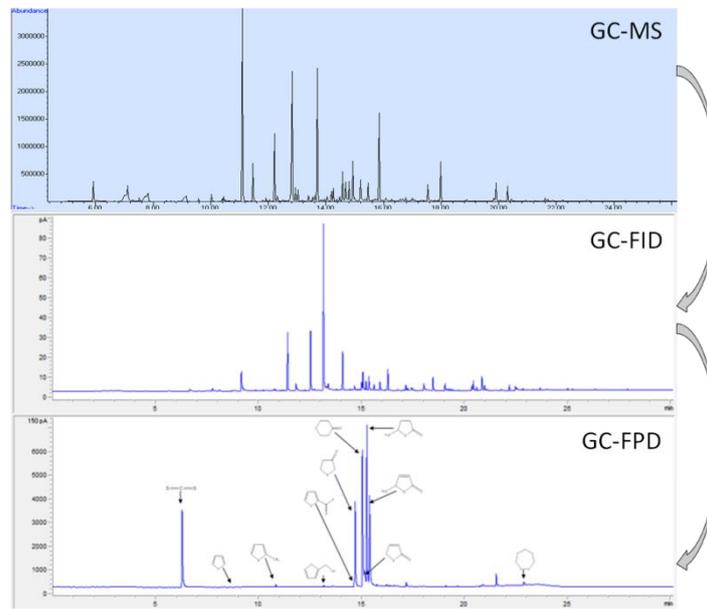


Abbildung 13: Identifizierung der Schwefelverbindungen

Für die Integration der Schwefelpeaks wurden konstante Integrationsparameter programmiert. Die Auswertung erlaubte semi-quantitative Aussagen bezüglich den enthaltenen Schwefelverbindungen der Kühlwasserproben.

#### 3.1.1.1. Probenvorbereitung und Methodenoptimierung

Die intensivsten Signale konnten bei einer PAL Programmierung von 80°C und 30 Minuten und einem Probevolumen von 5 mL erreicht werden.

#### 3.1.1.2. Stabilitätsversuche

Die Stabilitätsversuche zeigten, dass im Kühlraum gelagerte Proben über einen Zeitraum von drei Wochen relativ stabil blieben. Bei Raumtemperatur gelagerte Proben zeigten signifikante Veränderungen bezüglich der Konzentration und der Zusammensetzung der Schwefelverbindungen. Durch Lagerung bei Raumtemperatur wurde beispielsweise in Probe VD PN KW I Dimethyldisulfid (Retentionszeit: 10,347 Minuten) gebildet. Auffällig ist ebenso, dass die Konzentration an 5-Methyltetrahydrothiophen-2-on, Elution bei 15,259 Minuten, drastisch anstieg. Diese Verbindung stellte augenscheinlich ein stabiles Endprodukt dar. Ebenso konnten intensivere Signale der Verbindungen 2-Thiophencarboxaldehyd und

Dihydro-2-(3H)-thiophenon, welche bei 14,696 Minuten co-eluierten, festgestellt werden. Andererseits konnten Schwefelverbindungen wie 3-(Methylthio)-thiophen (15,400 Minuten) nicht mehr detektiert werden.

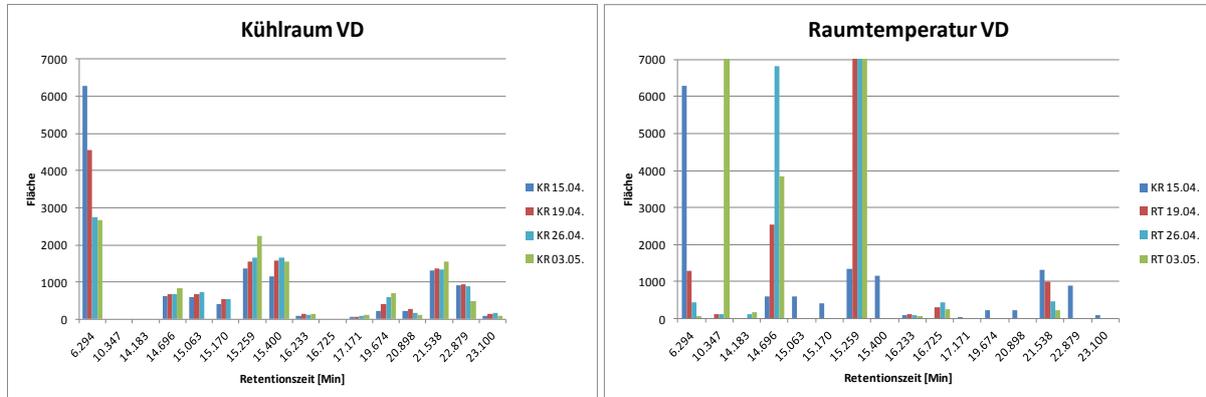


Abbildung 14: Stabilitätsvergleich VD PN KW I

Die Veränderung der Konzentration und Zusammensetzung wurde wahrscheinlich durch Zerfalls- oder Umlagerungsreaktionen ausgelöst, welche bei höherer Temperatur wesentlich schneller einsetzen, als bei niedrigen Temperaturen. Infolgedessen wurden alle erhaltenen Kühlwasserproben im Kühlraum bei 6°C gelagert.

### 3.1.1.3. Qualitative Analytik - Kühlwasser

Jede Kühlwasserprobe (VA bis VE - PN KW I-XII) wurde mit Hilfe des FPD auf enthaltene Schwefelverbindungen hin untersucht. Auffällig waren die teilweise großen Unterschiede in der Zusammensetzung der Proben. Dieses Ergebnis wurde nicht nur bei dem Vergleich der Kühltürme A-E untereinander festgestellt. Auch Proben desselben Kühlturmes, bei unterschiedlichen Probenahmen (I-XII) wiesen Schwankungen in der Zusammensetzung auf. Homogenere Zusammensetzungen und viele Übereinstimmungen in unterschiedlichen Schwefelspezies konnten in den Proben der Probenahmen VA bis VE, X-XII gefunden werden. Die Tabellen 37 bis 47 im Anhang (Kapitel 7.9.) enthalten eine detaillierte Aufschlüsselung, welche Schwefelverbindungen in den zugehörigen Proben gefunden wurden.

PN KW II-VI diente sowohl zur Erfassung von Kühlturm-, als auch produktionsbedingter Unterschiede bezüglich Vorkommen und Konzentration der Schwefelverbindungen in fünf aufeinanderfolgenden Tagen. Die Messungen zeigten, dass große Unterschiede im Bezug auf

Gesamtmenge an Schwefelverbindungen zwischen den Kühltürmen auftraten. Jedoch auch jeder Kühlturm für sich zeigte hohe Schwankungen an den aufeinanderfolgenden Tagen.

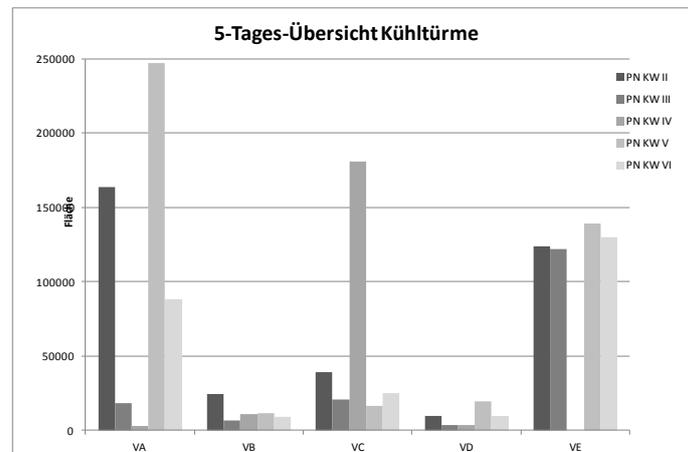


Abbildung 15: 5-Tages-Übersicht Kühltürme PN KW II-VI

Auffällig sind vor allem die extremen Schwankungen, welche bei Kühlturm VA festgestellt wurden. Der Vergleich der Summen aller Schwefelverbindungen an fünf aufeinanderfolgenden Tagen zeigte, dass die Schwefelmenge keinesfalls als konstant angesehen werden konnte. Dieser Umstand spiegelte sich auch in den Ergebnissen für Kühlturm VC wider. Vermutet wurde ein Zusammenhang mit der Produktion, welche je nach Bedarf erhöht bzw. erniedrigt wurde.

Kühltürme VB und VD wiesen im Vergleich zu VA und VC, eine mehr oder weniger konstante Schwefelmenge auf. Ebenfalls konstant präsentierten sich die Ergebnisse für Kühlturm VE. Im Kühlwasser VE wurden vergleichsweise große Schwefelmengen nachgewiesen. Aufgrund von Stillstand konnte PN KW IV bei Kühlturm VE nicht durchgeführt werden. Bezüglich der Schwefelmenge konnte ein Zusammenhang mit den zugehörigen internen Kreisläufen festgestellt werden.

Die Kühlkreisläufe sind mit dem vorangehenden Prozessschritt gekoppelt. In diesem Schritt kommt es zur mehr oder weniger schlechten Entgasung des Produktgemisches. Kreislauf Y gilt dabei als Sauberkreislauf und wird besser entgast als andere Kreisläufe. In Kühlwasserproben von den Kreisläufen X und Y konnten erhöhte Schwefelmengen detektiert werden.

Die Schwefelverbindungen im Zulauf zum Kühlturm und dem Überlauf im Kühlturm sollten analysiert werden. Über den Kühlturm entweicht ein Teil des Wassers (und der darin enthaltenen Schwefelverbindungen) als Wasserdampf in die Umwelt. Im Überlauf wird das

wieder niedergeschlagene Wasser aufgefangen. Daher wurde eine höhere Konzentration im Zulauf zum Kühlturm, als im Überlauf erwartet. Durch PN KW II–VI konnte diese Theorie nicht einwandfrei bestätigt werden. Jedoch weist ein Trend auf höhere Konzentrationen an Schwefelverbindungen im Zulauf hin.

Dieses unschlüssige Ergebnis ist höchstwahrscheinlich auf ungeeignete Probenahmegefäße zurückzuführen. Für die Probenahmen PN KW II-VI wurden 50 mL Kunststoffprouvetten verwendet. Diese wurden auch für die Lagerung der Kühlwasserproben benutzt. Durch die Verwendung der Kunststoffprouvetten kam es während dem Transport und der Lagerung zur Sorption einiger Schwefelverbindungen an den Kunststoff. Dieser Umstand führte zu einer Verfälschung der Messergebnisse. Eine Analyse der Kunststoffprouvetten erbrachte den Beweis, dass Schwefelverbindungen wie Schwefelkohlenstoff, 4H-Thiopyran-4-on, 2(5H)-Thiophenon, 5-Methyltetrahydrothiophen-2-on und 5-Methyl-2(5H)-thiophenon bereits an den Prouvetten sorbiert worden waren.

Durch den großen Probenumfang und die Analysedauer, wurden die Proben mit zeitlichen Abständen von bis zu 7 Tagen analysiert. Durch die Lagerung in Kunststoffprouvetten könnte es, trotz nachgewiesener Stabilität bei kühler Lagerung, schon während dieser „Wartezeit“ zu einer leichten Konzentrationsabnahme der Schwefelverbindungen durch Sorption gekommen sein. Die wässrigen Proben „Zulauf Kühlturm“ wurden erst nach den Proben „Überlauf Kühlturm“ vermessen.

Diese Analyse bestätigt, wie wichtig die Probenahme in einem analytischen Prozess für das Endergebnis sein kann. In diesem Fall wurden ungeeignete Probenahmegefäße aus Kunststoff verwendet, welche in folgenden Probenahmen durch Gefäße aus Glas ersetzt wurden.

Die Wiederholung dieser Analyse erforderte eine erneute Probenahme (PN KW X, XI und XII). Diese erfolgte in Glasflaschen und einer raschen Analyse nach den Probenahmen. Die Vermutung, dass eine höhere Konzentration an Schwefelverbindungen im Zulauf zum Kühlturm als im Überlauf herrscht, konnte mit diesen Messungen bestätigt werden. Die Differenz an Schwefelverbindungen zwischen Zulauf und Überlauf betrug, wie in Abbildung 16 ersichtlich, teilweise über 50%.

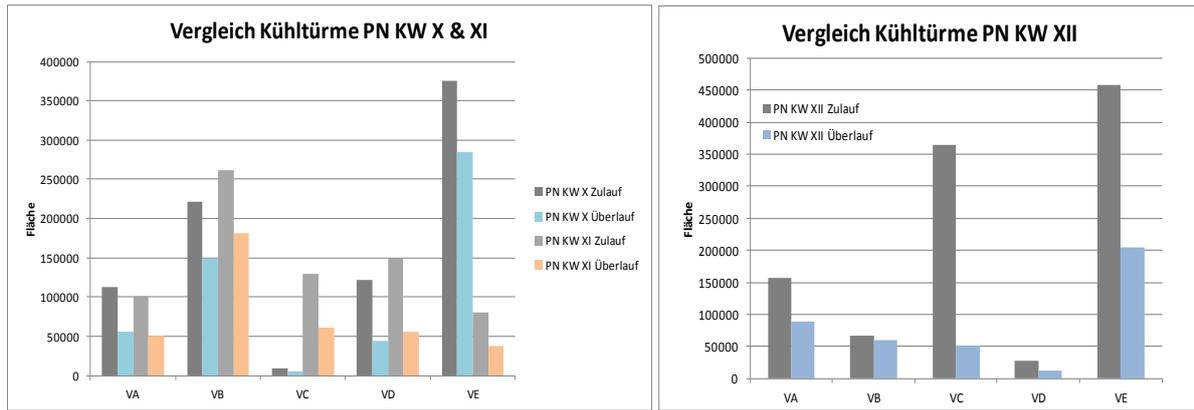


Abbildung 16: Vergleich Kühltürme Zulauf-Überlauf, Links: PN KW X & IX, Rechts: PN KW XII

Es kann davon ausgegangen werden, dass die nicht wiedergefundenen Schwefelverbindungen über die Kühltürme in die Umwelt entweichen.

#### 3.1.1.4. Biozidspülung

Um eine mikrobielle Kontamination zu vermeiden, wird das Kühlwasser täglich mit Starklauge versetzt und danach mit dem Biozid STABREX® ST40 (Nalco) gespült. Während der Spülung werden der Überlauf und das Zusatzwasser blockiert, wodurch das Kühlwasser für eine Stunde in der Anlage in dem geschlossenen Kreislauf geführt wird. Das Wasser erreicht dadurch einen pH von 10,5.

PN KW VII und VIII zeigte die Wirkung der Spülung im Gegensatz zum Normalbetrieb auf. Die Summe der Schwefelverbindungen nahm während der Biozidspülung stark ab.

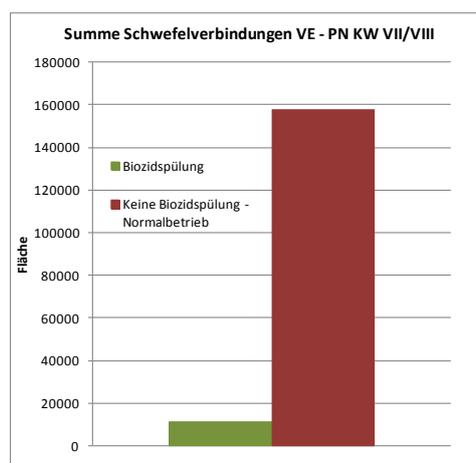


Abbildung 17: Vergleich Biozidspülung – Normalbetrieb; VE, PN KW VII/VIII

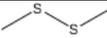
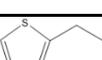
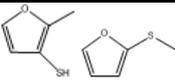
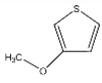
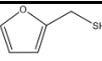
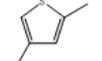
Durch den geschlossenen Kreislauf können während einer Biozidspülung keine prozessbedingten Schwefelverbindungen in den Kühlkreislauf gelangen. Die Abnahme im

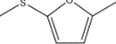
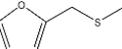
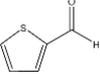
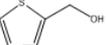
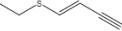
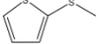
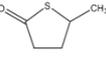
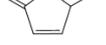
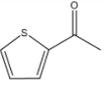
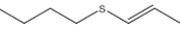
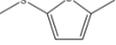
Gegensatz zum Normalbetrieb ist somit selbsterklärend. Durch die Biozidspülung sollten alle Mikroorganismen abgetötet werden. Folglich kann die Entstehung der Schwefelverbindungen durch mikrobielle Aktivität ausgeschlossen werden. Andererseits konnten trotzdem einige schwefelhaltige Verbindungen festgestellt werden. Diese wurden höchstwahrscheinlich vor Blockade des Überlaufes und Zusatzwassers prozessbedingt eingeschleppt und befanden sich daher zum Zeitpunkt der Probenahme noch immer im Kühlwasser.

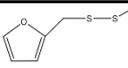
### 3.1.2. GC-MS

Für die qualitative Analyse der Kühlwasserproben PN KW I bis XII wurde die Datenbank Wiley/NIST verwendet, welche als Standard Bibliothek der MSD ChemStation Data Analysis Software installiert war. Es konnten insgesamt 39 verschiedene Schwefelverbindungen in allen Kühlwasserproben PN KW I-XII identifiziert werden. Die Verbindungen sind nachfolgend in Tabelle 10 mit Molekulargewicht und den empfindlichsten Ionen dargestellt.

Tabelle 10: Identifizierte Verbindungen GC-MS

Verbindung	Strukturformel	Molekulargewicht [g/mol]	Empfindlichste Ionen
Schwefelkohlenstoff	$S=C=S$	76,139	76, 32, 44, 78, 38
Thiophen		84,14	84, 58, 45, 28, 39
Dimethyl Disulfid		94,20	94, 79, 45, 64,
2,3-Dihydrothiophen		86,16	85, 86, 45, 58, 43
2-Methylthiophen		98,17	97, 98, 45, 39, 27
3-Methylthiophen		98,17	97, 98, 45, 99, 39
2-Ethylthiophen		112,19	97, 112, 45, 39, 53
2-Methylmercaptofuran bzw. 2-Methylthiofuran		14,1655	114, 55, 71, 99, 45
3-Methoxythiophen		114,166	114, 99, 45, 84, 39
2,4-Dithiapentan	$H_3C-S-CH_2-CH_2-S-CH_3$	106,23	61, 108, 45, 35, 27
2-Furfurylthiol		114,166	114, 81, 53, 39, 45
2,4-Dimethylthiophen		112,19	111, 112, 97, 45, 39

2-Methyl-5-(methylthio)-furan		128,192	128, 113, 85, 45, 43
2-Methyl-tetrahydrothiophen-3-on		116,181	60, 116, 27, 45, 59
2-[(Methylthio)methyl]-furan		128,192	81, 128, 53, 27, 45
2-Thiophenecarboxaldehyd		112,150	111, 112, 39, 45, 83
Dihydro-2-[3H]-thiophenon		102,155	102, 55, 42, 41, 54
2-Thiophenemethanol		114,17	114, 85, 97, 45, 39
4H-Thiopyran-4-one		112,15	112, 86, 58, 84, 28
But-3-en-1-ynyl ethyl sulfid		112,193	112, 84, 58, 39, 45
2(5H)-Thiophenon		100,14	100, 72, 39, 55, 44
2-(Methylthio)-thiophen		130,235	130, 115, 71, 45, 69
Dihydro-5-methyl-2(3H)-thiophenon (5-Methyltetrahydrothiophen-2-on)		116,181	116, 41, 56, 55, 61
5-methyl-2(5H)-Thiophenon		114,166	114, 86, 71, 59, 53
3-(Methylthio)-thiophen		130,231	130, 115, 45, 71, 97
3-Methyl-2-Thiophenecarboxaldehyd		126,18	126, 125, 45, 97, 53
2-Methyl-thiophenethiol		130,233	130, 97, 129, 45, 59
1-(2-Thienyl)-ethanon		126,176	111, 126, 39, 43, 83
1,2,4-Trithiolan		124,248	124, 78, 45, 46, 60
Butyl-propenyl-sulfid		130,251	74, 130, 41, 45, 87
2-methyl-5-(methylthio)-thiophen		144,258	144, 129, 85, 45, 53
Thieno(3,2b)-thiophen		140,23	140, 96, 69, 70, 45
[1,2]-Dithian-4-on		134,233	134, 46, 55, 78, 45
1,3-Dithiole-2-thion		134,24	134, 58, 76, 44, 45
2-Methyl-1,3-dithian		134,26	134, 74, 119, 45, 60

1,2,4,5-Tetrathian		156,313	156, 110, 45, 46, 64
2-[(Methyldithio)methyl]-furan		160,257	81, 53, 45, 160, 82
Bis(2-furfuryl)disulfid		226,315	81, 128, 53, 27, 45
Lenthionin		188,38	78, 142, 45, 156, 124

Ein Großteil der Schwefelverbindungen konnte der Gruppe der Heterozyklen zugeordnet werden. Aromatische Furan oder Thiophenderivate gehörten ebenfalls zu den häufigsten Verbindungen. Nur fünf lineare Schwefelverbindungen wurden identifiziert.

Einige Moleküle wie 2-Thiophenecarboxaldehyd, Dihydro-2-[3H]-thiophenon, Thiophen, 2-Methylthiophen und 5-Methyltetrahydrothiophen-2-on konnten in allen Kühlwasserproben (I – XII) aller Kühltürme nachgewiesen werden. Andere Verbindungen jedoch konnten nur in vereinzelten Proben festgestellt werden. So konnte Bis(2-furfuryl)disulfid nur in VA PN KW III, IV und V identifiziert werden. Die Ergebnisse der qualitativen Analysen aller Proben können dem Anhang (Kapitel 7.9. - Tabellen 37 bis 47) entnommen werden.

Wie bereits in den GC-FID-FPD Daten erkannt, bestätigten sich durch die GC-MS Messungen die Schwankungen bezüglich der Zusammensetzung und der Konzentrationen der Schwefelverbindungen. Dieser Umstand gilt sowohl für Proben innerhalb jedes Kühlturmes bei unterschiedlichen Probenahmen, als auch für Proben unterschiedlicher Kühltürme.

Durch die Vermessung der absoluten Reinsubstanzen sollten die Verbindungen 2-Methylthiophen, 3-Methylthiophen, 2(5H)-Thiophenon, 4-Methylthiazol, Trans-4,5-dihydroxy-1,2-Dithion, 2-Thiophen-carboxaldehyd, Dihydro-2-(3H)-thiophenon und 2-Furfurylthiol verifiziert und die Retentionszeiten bestimmt werden. Eine Übersicht bietet Tabelle 11.

Tabelle 11: Retentionszeiten Reinsubstanzen GC-MS

Verbindung	Retentionszeit [Min]
2-Methylthiophen	10,498
3-Methylthiophen	10,643
4-Methylthiazol	11,201
2-Furfurylthiol	12,774
2-Thiophenecarboxaldehyd	14,198
Dihydro-2-(3H)-thiophenon	14,263
2(5H)-Thiophenon	14,684
Trans-4,5-dihydroxy-1,2-Dithion	19,467

Diese Retentionszeiten wurden für die Identifizierung der Verbindungen herangezogen. So konnten die Verbindungen 2-Methylthiophen, 2(5H)-Thiophenon, 2-Thiophencarboxaldehyd, Dihydro-2-(3H)-thiophenon und 2-Furfurylthiol verifiziert werden. Keine Übereinstimmung mit den Retentionszeiten der Proben zeigten 4-Methylthiazol und Trans-4,5-dihydroxy-1,2-Dithion. Es wurde daraus geschlossen, dass diese beiden Schwefelverbindungen nicht in den Proben vorhanden waren.

Die mit Hilfe der PFS gezogenen Luftproben wurden im Scan Modus vermessen. Es konnten jedoch keine Schwefelverbindungen in den Chromatogrammen der gemessenen Luftproben nachgewiesen werden. Auch die wiederholte Messung mit programmierter SIM Methode lieferte dasselbe Ergebnis.

### 3.1.3. GCxGC

Die Auswertung der GCxGC Messungen erfolgte mit der Software „GC Image“. Nachstehend sind die Chromatogramme von VA-VD PN KW I dargestellt.

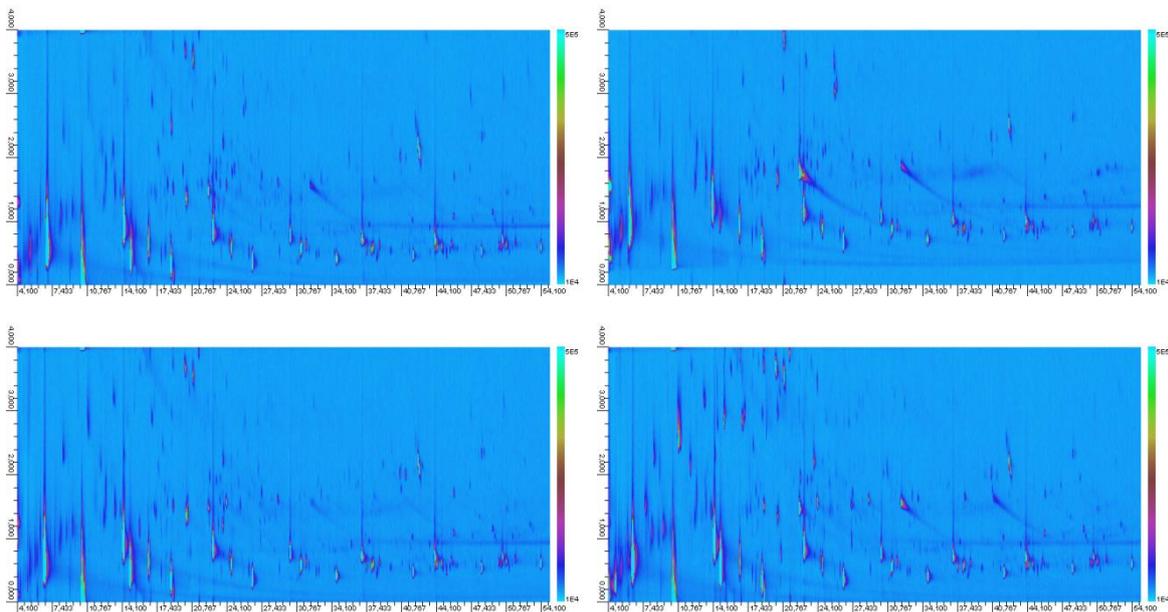


Abbildung 18: GCxGC; PN KW I; Oben: links-VA, rechts-VB; Unten: links-VC, rechts-VD

Schon durch einen optischen Vergleich der abgebildeten Chromatogramme (Abbildung 18) sind deutlich erkennbare Unterschiede in der Zusammensetzung erkennbar.

Die Messungen der GCxGC dienten zur zusätzlichen Identifikation von Schwefelverbindungen, welche in der GC-MS möglicherweise durch Koelution verdeckt blieben. Zusätzlich wurde eine Verifizierung, der bereits mit Hilfe der GC-MS gefundenen Verbindungen, ermöglicht. In Tabelle 12 wurden alle identifizierten Verbindungen von PN KW I aufgelistet.

Tabelle 12: GCxGC, Identifizierte Verbindungen PN KW I; VA-VD

Retentionszeit [min]	Modulation	VA – PN KW I	VB – PN KW I	VC – PN KW I	VD – PN KW I
5,367	0,280	Thiophen	Thiophen	-	-
8,233	0,800	2-Methylthiophen	2-Methylthiophen	-	2-Methylthiophen
13,233	1,840	2,4-Dithiapentan	-	-	-
17,567	2,140	2-Methyl-3-(methylthio)-furan	-	2-Methyl-3-(methylthio)-furan	-
18,767	2,200	2-[(Methylthio)methyl]-furan	-	-	-
18,833	2,660	-	-	-	5-Methyl-2(5H)-thiophenon
18,900	3,420	-	-	-	2-Thiophenecarboxaldehyd
18,967	3,060	Dihydro-2(3H)-thiophenon	-	Dihydro-2(3H)-thiophenon	Dihydro-2(3H)-thiophenon
20,100	3,680	But-3-en-1-ynyl ethyl sulfid	-	But-3-en-1-ynyl ethyl sulfid	But-3-en-1-ynyl ethyl sulfid
20,767	3,140	-	2-(Methylthio)-thiophen	-	-
20,833	3,540	Dihydro-5-methyl-2(3H)-thiophenon	Dihydro-5-methyl-2(3H)-thiophenon	Dihydro-5-methyl-2(3H)-thiophenon	Dihydro-5-methyl-2(3H)-thiophenon
21,367	3,920	-	-	5-Methyl-2(5H)-thiophenon	5-Methyl-2(5H)-thiophenon
22,967	3,200	3-(Methylthio)-thiophen	3-(Methylthio)-thiophen	-	-
25,633	3,500	-	2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	-	-
25,700	2,460	2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	-	-
25,900	3,120	-	2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	-	-

Deutlich erkennbar ist, dass einige Verbindungen nur in gewissen Proben identifiziert werden konnten. So konnten zum Beispiel 2-[(Methylthio)methyl]-furan und 2,4-Dithiapentan nur in VA, 2-(Methylthio)-thiophen nur in VB und 5-Methyl-2(5H)-thiophenon nur in VD nachgewiesen werden. Einzig Dihydro-5-methyl-2(3H)-thiophenon konnte in allen Proben nachgewiesen werden. Insgesamt kann geschlossen werden, dass die Proben VA, VB, VC und VD sich in ihrer Zusammensetzung bezüglich Schwefelverbindungen unterscheiden. Durch den direkten Vergleich der qualitativen Ergebnisse der GC-MS mit GCxGC konnten folgende Verbindungen beispielsweise für VA verifiziert werden: Thiophen, 2-Methylthiophen, Dihydro-2(3H)-thiophenon und Dihydro-5-methyl-2(3H)-thiophenon. Zusätzlich konnten durch GCxGC Messungen auch 2,4-Dithiapentane, 2-Methyl-3-(methylthio)-furan, 2-[(Methylthio)methyl]-furan, But-3-en-1-ynyl ethyl sulfid, 3-(Methylthio)-thiophen und 2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen nachgewiesen werden. Überraschenderweise konnten jedoch auch einige Verbindungen wie 2-Furfurylthiol, 2-

Thiophencarboxaldehyd, 4-H-Thiopyran-4-on, 5-Methyl-2[5H]-thiophenon, 1,3-Dithian und 1,4-Dithian-4-on, welche mit Hilfe der GC-MS Messungen identifiziert wurden, in der GCxGC nicht wiedergefunden werden.

Dasselbe Verhalten zeigten auch die Proben VB, VC und VD. Es konnten einige Verbindungen verifiziert, andere nicht wiedergefunden bzw. dafür aber neue Verbindungen identifiziert werden.

Die Identifizierung neuer Verbindungen mit Hilfe der GCxGC kann durch die verbesserte Trennleistung gegenüber der GC-MS erklärt werden. Durch eine technische Verzögerung entstand eine Zeitspanne von 10 Tagen zwischen der GC-MS und GCxGC Messung. Obwohl die Kühlwasserproben bei kühler Lagerung Stabilität aufwiesen, wie in Punkt 3.1.1.2. gezeigt, könnte die zeitliche Verzögerung für die nicht mehr auffindbaren Verbindungen verantwortlich sein.

Sehr viel homogener präsentierten sich die Messergebnisse der Analyse von PN KW II VA-VE. Nachfolgend sind die Chromatogramme von VA, VB, VC und VE dargestellt.

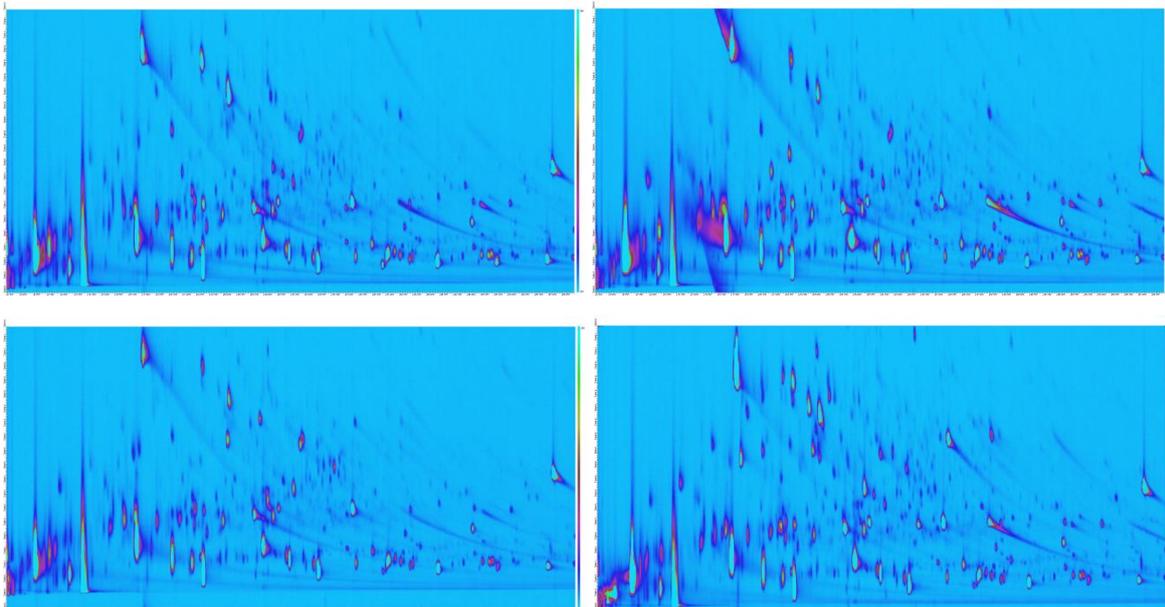


Abbildung 19: GCxGC; PN KW II; Oben: links-VA, rechts-VB; Unten: links-VC, rechts-VE

Ein Vergleich der Schwefelverbindungen der fünf Kühltürme miteinander zeigte, dass die Proben Ähnlichkeiten aufwiesen. So konnten 2-Methylthiophen, 2-Thiophencarboxaldehyd, Dihydro-2-[3H]-thiophenon und Dihydro-5-methyl-2(3H)-thiophenon in allen fünf Proben festgestellt werden. Auch der Vergleich mit den GC-MS Daten ergab eine höhere

Übereinstimmung. So wurden bei VA beispielsweise neun Verbindungen verifiziert. Mit Hilfe der GCxGC konnten noch zusätzlich sieben Verbindungen identifiziert werden. Nur vier Verbindungen konnten nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 13 beinhaltet eine Auflistung aller Verbindungen, welche in PN KW II gefunden wurden.

Tabelle 13: GCxGC, Identifizierte Verbindungen PN KW II; VA-VE

Retentionszeit [min]	Modulation	VA – PN KW II	VB – PN KW I	VC – PN KW I	VD – PN KW I	VE VA – PN KW I
5,567	1,020	Thiophen	Thiophen	Thiophen	Thiophen	-
9,300	1,880	2-Methylthiophen	2-Methylthiophen	2-Methylthiophen	2-Methylthiophen	2-Methylthiophen
14,467	2,880	-	3-Methoxythiophen	3-Methoxythiophen	-	--
15,300	3,240	-	2,4-Dithiapentan	-	-	-
16,767	3,600	2-Furfurylthiol	2-Furfurylthiol	2-Furfurylthiol	-	2-Furfurylthiol
21,300	3,400	2-Methyl-5-(methylthio)-furan	2-Methyl-5-(methylthio)-furan	2-Methyl-5-(methylthio)-furan	2-Methyl-5-(methylthio)-furan	-
23,033	3,960	2-[(Methylthio)methyl]-furan	2-[(Methylthio)methyl]-furan	2-[(Methylthio)methyl]-furan	2-[(Methylthio)methyl]-furan	-
23,167	6,180	2-Thiophen-carboxaldehyd	2-Thiophen-carboxaldehyd	2-Thiophen-carboxaldehyd	2-Thiophen-carboxaldehyd	2-Thiophen-carboxaldehyd
23,300	6,520	Dihydro-2-[3H]-thiophenon	Dihydro-2-[3H]-thiophenon	Dihydro-2-[3H]-thiophenon	Dihydro-2-[3H]-thiophenon	Dihydro-2-[3H]-thiophenon
24,767	5,940	But-3-en-1-ynyl ethyl sulfid	But-3-en-1-ynyl ethyl sulfid	-	But-3-en-1-ynyl ethyl sulfid	But-3-en-1-ynyl ethyl sulfid
25,433	5,260	2-Thiophenmethanol	2-Thiophenmethanol	-	-	2-Thiophenmethanol
25,567	7,280	2(5H)Thiophenon	-	-	-	2(5H)Thiophenon
25,700	4,580	2-(Methylthio)thiophene	2-(Methylthio)thiophene	2-(Methylthio)thiophene	2-(Methylthio)thiophene	-
25,833	5,600	Dihydro-5-methyl-2(3H)-thiophenon	Dihydro-5-methyl-2(3H)-thiophenon	Dihydro-5-methyl-2(3H)-thiophenon	Dihydro-5-methyl-2(3H)-thiophenon	Dihydro-5-methyl-2(3H)-thiophenon
26,633	6,540	-	5-Methyl-2(5H)-thiophenon	-	-	5-Methyl-2(5H)-thiophenon
28,900	5,140	3-(Methylthio)thiophene	3-(Methylthio)thiophene	3-(Methylthio)thiophene	3-(Methylthio)thiophene	--
29,033	5,460	-	-	3-Methyl-2-thiophen-carboxaldehyd	-	-
29,700	6,080	1-(2-Thienyl)ethanon	1-(2-Thienyl)ethanon	-	-	1-(2-Thienyl)ethanon
29,700	7,340	-	1,2,4-Trithiolan	1,2,4-Trithiolan	1,2,4-Trithiolan	-
29,967	5,580	Butyl-propenyl-sulfid	-	-	--	-
32,900	4,360	2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	-
35,167	7,780	-	-	-	-	[1,4]-Dithian-2-on
38,233	5,360	-	-	2-[(Methyldithio)methyl]-furan	2-[(Methyldithio)methyl]-furan	-

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Messungen mit Hilfe der GCxGC Verbindungen identifiziert werden konnten, welche durch GC-MS nicht nachgewiesen wurden. Die gegenseitige Ergänzung der qualitativen Daten von GCxGC, GC-MS und GC-FID-FPD ergab, dass die Proben VA-VE PN KW II jeweils ungefähr 20 Schwefelverbindungen enthielten.

Durch die qualitative Analyse der Kühlwasserproben wurde der Grundstein für die weiterführende Analytik, die Identifizierung der geruchsaktiven Verbindungen, gelegt.

### 3.2. GC-O

Mit Hilfe der Auswertesoftware konnten die während einer Messung abgegebenen Signale, in ein binäres System mit 1 und 0 umgewandelt werden. In diesem System bedeutete die Zahl 1 einen Geruchseindruck und 0 bedeutete, dass kein Geruch wahrgenommen wurde. Die Summe der abgegebenen Signale wurde gegen die Retentionszeit aufgetragen, wie in den Diagrammen in Abbildung 21 zu sehen ist. Damit konnten die Retentionszeiten der geruchsaktiven Verbindungen eruiert werden. Diese dienten zur Berechnung der linearen Retentionsindizes (RI), welche für die Identifikation der geruchsaktiven Verbindungen benötigt wurden. Die Berechnung erfolgte nach der Formel von Van Dool und Kratz.[37]

$$RI = 100 * \frac{(T_x - T_z)}{(T_{z+1} - T_z)} + 100 * z$$

$T_x$	Retentionszeit der Verbindung X
$T_z, T_{z+1}$	Retentionszeit der n-Alkane, Elution vor bzw. nach Verbindung X
$z, z+1$	Anzahl an Kohlenstoffatomen der n-Alkane

Die berechneten RIs wurden mit den RIs von Onlinedatenbanken verglichen. Jeder RI in der Datenbank steht dabei für eine geruchsaktive Verbindung. Oft sind zusätzlich Informationen über den Geruch der Verbindung angeführt. Diese können mit den Geruchsbeschreibungen der Panelmitglieder verglichen werden und so ebenfalls zur Identifikation beitragen.

#### 3.2.1. Kühlwasserproben

Die sensorische Bewertung der Probe VE, PN KW III mit 500 µL ergab eine große Vielfalt an Geruchseindrücken. Ein Geruchseindruck wurde als solcher gewertet, wenn 50% des Panels einen Geruch wahrnehmen konnten. Es wurden 12 unterschiedliche Geruchseindrücke von dem Panel unterschieden. Die stärksten Eindrücke wurden bei den Retentionszeiten von 2,33; 3,80; 5,14; 5,80; 7,07; 9,00 und 10,14 Minuten empfunden. Diese Retentionszeiten entsprechen den berechneten Retentionsindizes von 660, 790, 870, 912, 986, 1090 bis 1108 und 1169. Die Geruchsbeschreibungen reichen von geröstetem Knoblauch und Zwiebel, gekochter Milch und nussigen Noten bis hin zu intensivem geröstetem Kaffee, Pilzen, Karamell und altem gemahlten Kaffee.

Die Verdünnungsanalyse diente zum Filtern der intensivsten Geruchseindrücke. Nur die geruchsaktivsten Verbindungen wurden noch vom Panel erkannt. Durch Verwendung von nur 100 µL derselben Kühlwasserprobe VE, konnte eine Reduzierung von zwölf auf fünf Geruchseindrücke erreicht werden.

Das kleinste eingesetzte Volumen der Verdünnungsanalyse betrug 10 µL. Bei dieser Stufe wurden nur noch drei Gerucheindrücke vom Panel wahrgenommen. Abbildung 20 zeigt beispielhaft die Geruchsbeschreibungen des Panels der Probe VE, PN KW III bei Einsatz von 10 µL.

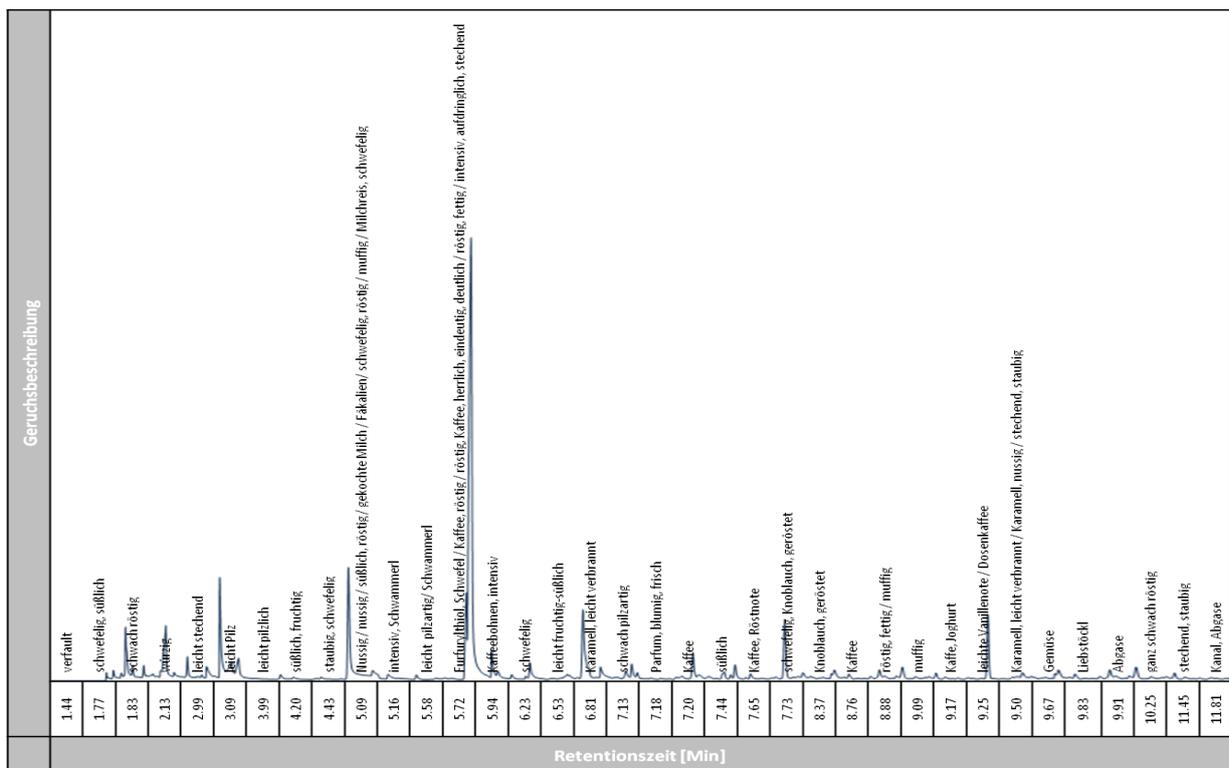


Abbildung 20: Geruchseindrücke bei Einsatz von 10 µL - VE, PN KW III

Den intensivsten Gerüchen konnten Retentionsindizes von 870, 912 und 1090 bis 1108 zugeordnet werden. Beschreibungen für den Geruch des RIs 870 reichen von nussig, gekochter Milch, Milchreis, süßlich, Popcorn bis hin zu schwefelig, muffig und sogar Fäkalien. Der intensivste Geruchseindruck wurde bei RI 912 empfunden und als röstig, gerösteter Kaffee, intensiv, Kaffeebohnen, schwefelig und stechend beschrieben. Als Karamell, malzig, alter gemahlener Kaffee, verbrannt, Kaffee und röstig wurde die Verbindung mit dem RI zwischen 1090 und 1107 bezeichnet. Der Indexbereich erstreckte sich über fast 30 RI-Einheiten. Durch diese ungenaue Bestimmung des RI Wertes war eine Suche mit den

Datenbanken nur schwer möglich. Viele Verbindungen könnten in diesem großen Indexbereich für den Geruch verantwortlich gemacht werden.

Als sehr hilfreich erwiesen sich dabei die Geruchsbeschreibungen der Panelmitglieder. Diese wurden mit den Geruchsbeschreibungen der Verbindungen in den Datenbanken verglichen. Dadurch konnten zumindest viele Verbindungen, mit völlig unterschiedlichen Geruchsbeschreibungen, ausgeschlossen werden.

In den Diagrammen ist deutlich zu erkennen, dass die Geruchseindrücke von 500  $\mu\text{L}$  zu 10  $\mu\text{L}$  deutlich abnehmen, jedoch Gerüche der Verbindungen bei 5,05 und 5,80 Minuten (RI 870 und 912) immer am stärksten wahrgenommen wurden.

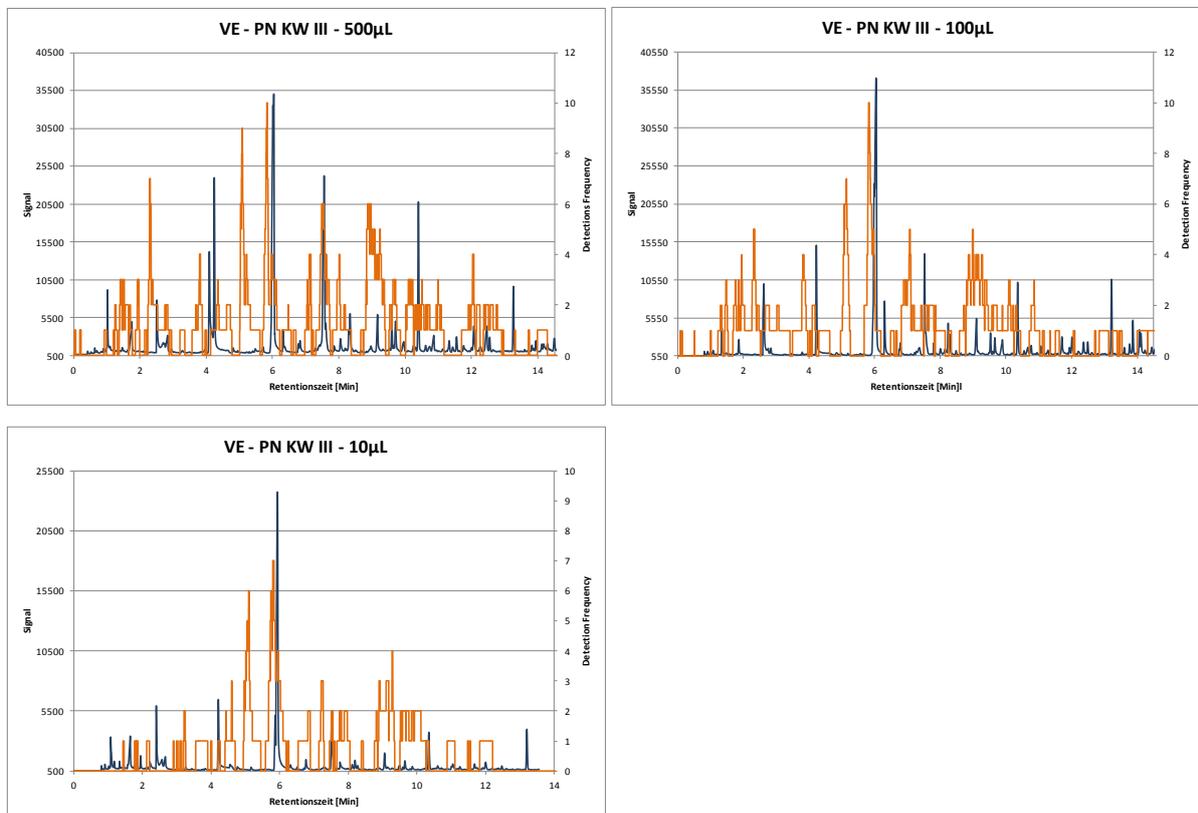


Abbildung 21: Verdünnungsanalyse VE PN KW III; Oben: Links — 500  $\mu\text{L}$ , Rechts - 100  $\mu\text{L}$ , Unten: 10  $\mu\text{L}$

Wie bereits beschrieben, konnten durch Einsetzen der Retentionszeiten in die Formel von Van Dool und Kratz, die linearen Retentionsindizes für jeden Geruchseindruck berechnet werden. Diese RIs wurden mit Datenbanken abgeglichen, um die Verbindungen identifizieren zu können. Die Datenbanken Pherobase [44], Flavornet [45], LRI & Odour Database [46] und NIST Datenbank [47] wurden für die Identifizierung herangezogen.

Zusätzlich wurden die Chromatogramme des (GC-O-)FID Detektors mit den Chromatogrammen der GC-MS und GC-FID-FPD abgeglichen. Der direkte Vergleich gestaltete sich jedoch schwierig, da die Signale kaum Übereinstimmungen zeigten. Das wiederum ließ sich durch den Einsatz von unterschiedlichen Säulen und Temperaturprogrammen erklären, wodurch die Verbindungen ein verändertes Elutionsverhalten aufwiesen. Beispielsweise musste die Dauer der GC-O Messung stark verkürzt werden. Dies war notwendig, da Menschen nicht länger als 20 Minuten konzentriert riechen können. Dadurch startete die Analyse der GC-O bereits bei 35°C, anstatt bei -10°C in GC-FID-FPD.

Durch eine Gegenüberstellung beider Auswertungsmethoden (GC-O Datenbanken/GC-MS) wurden teilweise Übereinstimmungen festgestellt.

Tabelle 14: Vergleich GC-O und GC-MS

Retentionszeit [Min]	RI - Berechnet	RI - Datenbanken	Verbindung laut Datenbanken	Verbindung laut GC-MS
1,23	506	500 505	Methanthiol Dimethylsulfid	-
1,45	564	568	Schwefelkohlenstoff	Schwefelkohlenstoff
2,33	660	667	Thiophen	Thiophen
3,33	750	753	2-Methylbutenal	-
3,64	776	765	2-Methylthiophen	2-Methylthiophene
3,80	790	785	Dimethyldisulfid	-
3,95	801	786	3-Methylthiophen	-
4,28	821	821	Methylbutenthio	-
5,05	870	868 874	2-Methyl-3-Furanthiol 2-Ethylthiophene	2-Ethylthiophene
5,78	912	912	2-Furfurylthiol	2-Furfurylthiol
7,11	986	985 973	6-Methyl-5-hepten-2-one 1-Octen-3-on	1-Octen-3-on
7,48	1008	1002 1016	2-[(Methylthio)methyl]furan Methylfurfurylthiol	2,3-Dimethylthiophene
7,65	1018	1020	Acetylthiazole	2-Thiophenecarboxaldehyd
7,80	1028	1030	2-Methyl-3-thiophenethiol	2(5H)Thiophenone 5-Methyltetrahydrothiophen-2-one
8,67 bis 9,10	1090 – 1108	1070 1081 1090	Maltol Thenylthiol Acetylthiophene	5-Methyl-2-thiophenecarboxaldehyd 1-Butene-1-(methylthio)
9,18	1108	1107	Sotolon	-
10,14	1169	1170	Methyl-(methylthio)furan	1,2-Dithian-4-one
10,84	1217	1229	Furfurylmethylsulfid	-

Durch die Verdünnungsanalyse wurde 2-Furfurylthiol (RI 912) als geruchsaktivste Verbindung identifiziert. Den Verbindungen 2-Ethylthiophen (RI 870) und Thenylthiol/Acetylthiophen (RI 1081/1090) konnte ebenfalls starke Geruchsaktivität zugeschrieben werden.

### 3.2.2. Vergleich Geruch durch veränderte Parameter Zeit und Ort

Die Untersuchung des Einflusses der zeitlichen Komponente der Kühlwasserproben zeigte ein eindeutiges Ergebnis. Den stärksten Geruchseindruck der Probe VE, PN KW VIII empfanden die Panelmitglieder bei RI 660. Jedoch konnten auch die intensivsten Gerüche aus Probe VE, PN KW III 100 µL wiedergefunden werden.

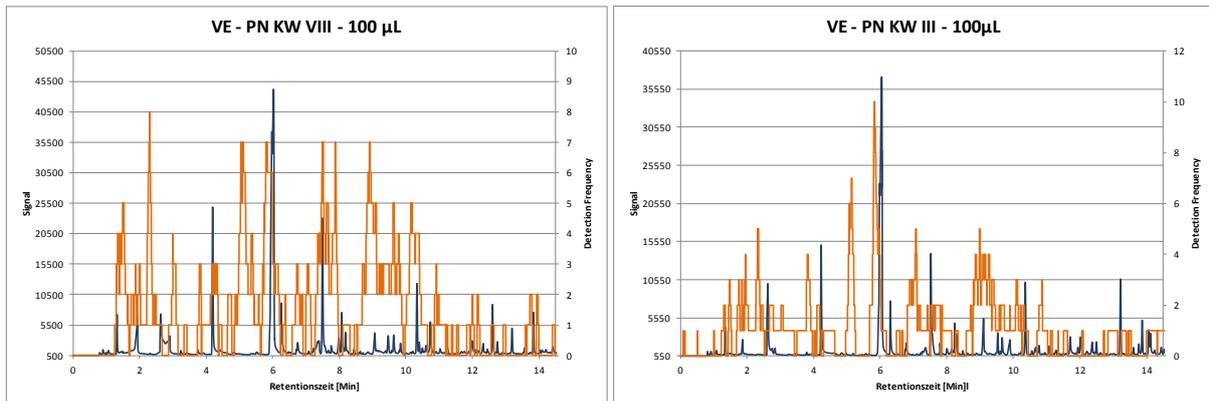


Abbildung 22: Vergleich Parameter Zeit; Links: VE PN KW VIII, Rechts: VE PN KW III

Übereinstimmungen bei RI 660, 870, 912, 986 und 1090 bis 1108 konnten festgestellt werden. Das Ergebnis zeigt, dass die Geruchscharakteristik der Kühlwasserproben sich nicht signifikant veränderte. Mit einer zeitlichen Differenz von zirka einem Monat zwischen den Probenahmen, wurden dieselben Gerüche festgestellt.

Der Vergleich des Geruches wässriger Proben unterschiedlicher Kühltürme, erfolgte anhand der Proben VE, PN KW VIII und VC, PN KW IX. Gut ersichtlich ist, dass die Geruchseindrücke des Kühlwassers VC zu einem Großteil mit den Geruchseindrücken VE identisch waren.

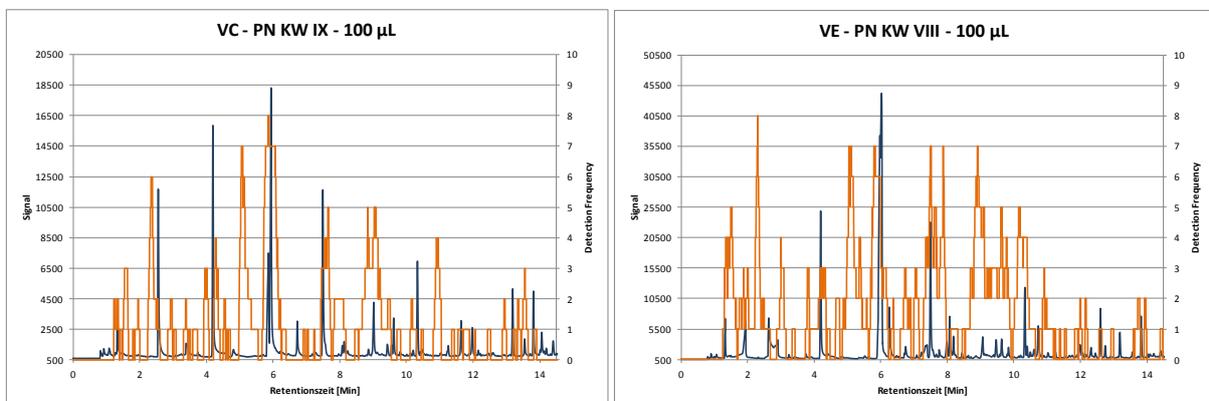


Abbildung 23: Vergleich Parameter Kühltürme; Links: VC PN KW IX, Rechts: VE PN KW VIII

Die geruchsaktiven Verbindungen der Probe VC, PN KW III wurden detektiert und RI-Werte von 660, 870, 912, 1008, 1090 und 1101 berechnet. Auch hier kann nur ein breiter Indexbereich zwischen RI 1090 und 1101 bestimmt werden. Wie bereits beschrieben, kann in diesem Indexbereich eine Vielzahl von Verbindungen für den Geruch verantwortlich sein. Verbindungen mit unpassenden Geruchsbeschreibungen, verglichen mit den Beschreibungen des Panels wurden ausgeschlossen. So konnte die Suche eingegrenzt werden.

Die GC-O Analyse der Probe VC wurde nicht nur für den Vergleich der Gerüche unterschiedlicher Kühltürme herangezogen. Die Probenahme VC, PN KW IX, erfolgte zwei Monate nach VE, PN KW VIII. Somit kann zusätzlich der Einfluss der Zeit auf den Geruch bewertet werden. Wie bereits erwähnt, sind die Geruchseindrücke der Proben VC und VE sehr ähnlich. Folglich kann daraus geschlossen werden, dass trotz der Parameter Zeit und Probenahmeort, der Geruch des Kühlwassers zum größten Teil unverändert bleibt.

Die nachfolgende Tabelle ermöglicht einen raschen Überblick über alle bearbeiteten Kühlwasserproben und die Übereinstimmungen in der Geruchswahrnehmung.

Tabelle 15: Zusammenfassung GC-O Kühlwasser

Retentionszeit [min]	RI Berechnet	Verbindung	RI Datenbanken	VE – PN KW III 500 µL	VE – PN KW III 100 µL	VE – PN KW III 10 µL	VE – PN KW VIII 100 µL	VC – PN KW IX 100 µL
1,45	564	Schwefelkohlenstoff	568	1,45			1,45	
1,95	626	2-Methylfuran	626		1,95			
2,33	662	Thiophen	667	2,33	2,33		2,33	2,33
3,80	793	Dimethyldisulfid	785	3,80	3,80			
4,28	821	Methylbutenthiol	821					4,28
5,05	870	Methylfuranthiol 2-Ethylthiophen	868 874	5,05	5,05	5,05	5,05	5,05
5,82	912	2-Furfurylthiol	912	5,82	5,82	5,82	5,82	5,82
7,11	988	1-Octen-3-on	973	7,11	7,11			
7,48	1008	Methylfurfurylthiol	1016	7,48			7,48	7,48
7,65	1018	Acetylthiazole	1020				7,65	7,65
7,80	1028	2-Methyl-3-thiophenthiol	1058	7,80			7,80	
8,88	1090	Thenylthiol	1081	8,88			8,88	8,88
8,95	1094	Acetylthiophen	1090	8,95			8,95	
9,07	1101	Acetylthiophen	1090	9,07	9,07	9,07	9,07	9,07
9,18	1108	Sotolon	1007	9,18				
9,23	1111	Sotolon	1007	9,23		9,23		
9,65	1139	2-Methylacetophenon	1139				9,65	
10,14	1169	Methyl-(methylthio)furan	1170	10,14			10,14	
10,93	1217	Furfurylmethylsulfid	1229					10,93
12,04	1291	Undecanaldehyd	1291	12,04				

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich keine großen Unterschiede in der sensorischen Wahrnehmung zwischen den Kühlturmwässern VE und VC feststellen lassen. Ebenso wenig wird der Geruch vom zeitlichen Aspekt beeinflusst. Auch wenn partielle Unterschiede festgestellt wurden, so sind doch die „Hauptgerüche“, welche als Thiophen, 2-Ethylthiol, 2-Furfurylthiol und Thenylthiol/Acetylthiophen identifiziert wurden, in allen bearbeiteten Proben vom Panel gerochen worden.

Dieser Umstand lässt darauf schließen, dass die geruchsaktiven Verbindungen in allen Kühlwasserproben enthalten sein müssen. Verbindungen welche nur in gewissen Proben identifiziert wurden, fallen somit als geruchsverursachende Faktoren aus. Die geruchspotenteste Schwefelverbindung, 2-Furfurylthiol, konnte in fast allen Kühlwasserproben nachgewiesen werden.

### **3.2.3. Messung von Luftproben**

Die PFS wurden verwendet um luftgetragene organische Verbindungen am Firmengelände bzw. der näheren Umgebung der Firma aufzunehmen. Die Geruchseindrücke der Luftproben sollten mit den Eindrücken der Kühlwasserproben verglichen werden.

Der erste Vorversuch der Probenahme von flüchtigen Verbindungen in der Luft mit Hilfe der PFS, diente zur Beurteilung der Durchführbarkeit dieser Technik. Die Luftproben der PN PFS I und II konnten mittels GC-O erfolgreich sensorisch beurteilt werden. Die PFS wurden somit für weitere Auslegungen als geeignet angesehen.

Durch die Probenahme PN PFS III in der Nähe der Kühltürme konnte der Geruch, welcher am Firmengelände vorherrscht, charakterisiert werden. Die Auswertung ergab in der Windfahne der Kühltürme nur eine Übereinstimmung bei RI 911. Mehrere Übereinstimmungen wurden bei den PFS festgestellt, welche zwischen den Kühltürmen A-E ausgelegt wurden. Die Berechnung der RIs ergab Werte von 776, 801, 872, 911, 983 und 1092.

In Abbildung 24 wurden die Summen der abgegebenen Signale von PN PFS II und PN PFS III übereinandergelegt. Trotz unterschiedlicher Probenahmeorte konnte ein klares Bild vom Geruch in der Nähe der Kühltürme generiert werden.

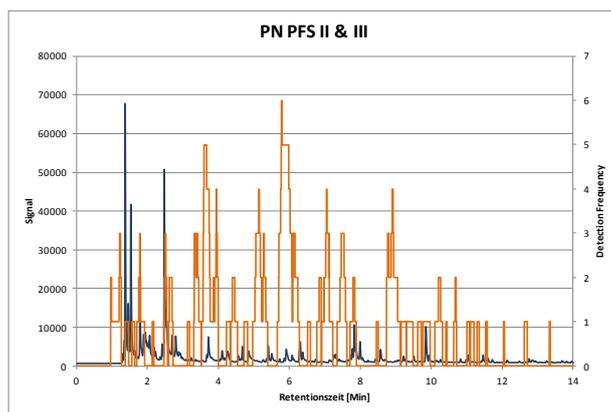


Abbildung 24: GC-O PFS PN II & III

Beim Vergleich der Geruchscharakteristik der Luftproben mit dem Kühlturmwater konnten große Ähnlichkeiten festgestellt werden. RI Werte von 872, 911, 983 und 1092 wurden für die Geruchseindrücke berechnet. Die Beschreibung der Gerüche der analysierten PFS, wich jedoch teilweise sehr von der Beschreibung der Gerüche der Kühlwasserproben ab. Das lässt auf eine veränderte Wahrnehmung bei geringerer Konzentration der Verbindungen schließen. So wurde 2-Ethylthiophen (RI 872) bezüglich der Luftproben als Papier, Karton, leicht abgestanden und verbannter Kunststoff bezeichnet. Im Gegensatz dazu wurden Beschreibungen wie zerlassene Butter, nussig, süßlich, röstig und schwefelig bei den Kühlwasserproben verwendet.

Trotz kleiner Unterschiede konnte eine Übereinstimmung der Geruchscharakteristik der Luftproben und der Kühlwasserproben festgestellt werden.

Tabelle 16: Vergleich VE, PN KW III und PFS Kühltürme

	Retentionszeit [min]								
RI - Berechnet	626	662	776	793	801	872	911	983	1092
VE – PN KW III – 100 µL	1,95	2,33		3,80		5,05	5,82	7,11	9,07
PFS – Nähe Kühltürme			3,54		3,95	5,10	5,80	7,06	8,92

Wie in Tabelle 16 ersichtlich, konnten vier charakteristische Geruchseindrücke des Kühlwassers, in der Luft in Kühlturmnähe wiedergefunden werden. Somit konnte bewiesen werden, dass in der Luft dieselben geruchsaktiven Verbindungen vorhanden waren. Es konnte davon ausgegangen werden, dass diese Verbindungen, insbesondere 2-Furfurylthiol, für einen Großteil des Geruches am Firmengelände verantwortlich waren.

Die ausgelegten PFS der PN PFS IV und V sollten den Beweis erbringen, ob der Geruch in der näheren Umgebung der Firma, mit dem Geruch direkt am Firmengelände korrelierte. Bei einer Übereinstimmung könnte der Geruch zweifelfrei der Firma zugeordnet werden.

Dazu wurden die Geruchseindrücke der direkt am Firmengelände und der in Firmennähe ausgelegten PFS verglichen. Die Auslegung der PFS in Firmennähe erfolgte an zwei unterschiedlichen Stellen (Umfahrung Werkszaun: Hochregallager und Koordinatorhaus).

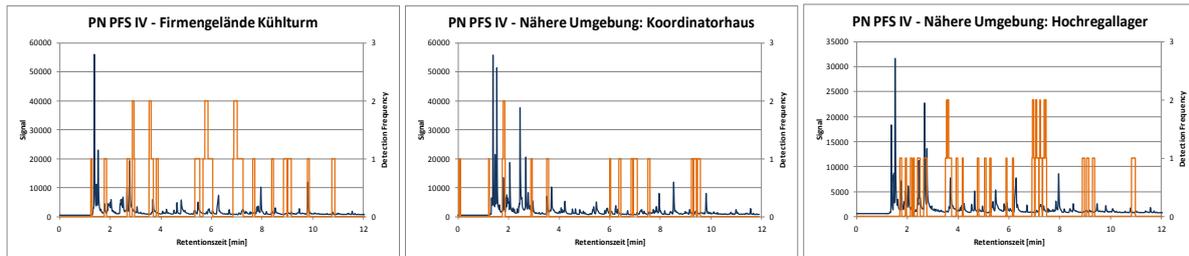


Abbildung 25: Vergleich PFS IV - Firmengelände und Umgebung Firma

PN PFS IV zeigte, dass keine eindeutig übereinstimmende Geruchscharakteristik festgestellt werden konnte. Dies wird durch Tabelle 17 zusätzlich verdeutlicht.

Tabelle 17: Vergleich PFS IV - Firmengelände und Umgebung Firma

Übereinstimmung	Retentionszeit [Min]							
RI - Berechnet	633	732	780	912	983	989	997	1009
Firmengelände	-	2,85	3,55	5,8	6,96	-	-	-
Koordinatorhaus	1,82	-	-	-	-	-	-	-
Hochregallager	-	-	3,58	-	6,94	7,07	7,22	7,42

Es konnten nur zwei Übereinstimmungen bei RI 780 und 983 gefunden werden. Die Verbindungen 2-Methylthiophen (RI 780) stellt die einzige Schwefelverbindung dar, welche sowohl am Firmengelände, als auch in der näheren Umgebung der Firma gerochen wurde. Die Geruchsbeschreibungen reichen von Lösungsmittel, Uhu-Kleber, warmer Kunststoff, bis hin zu leicht grünlich und dumpf. Die Verbindung 1-Octen-3-on (RI 983), welche als schwach pilzartig beschrieben wurde, konnte ebenfalls am Gelände und der Umgebung wahrgenommen werden.

Die geruchsintensivste und charakteristischste Verbindung, 2-Furfurylthiol, welche als hauptverantwortlich für den Geruch am Firmengelände eingestuft wurde, konnte nicht wiedergefunden werden. Durch diesen Umstand konnte der Geruch in der näheren Umgebung der Firma, dieser nicht eindeutig zugeordnet werden.

Jedoch war nicht auszuschließen, dass der Geruch tatsächlich von der Firma erzeugt wurde. Die Windverhältnisse, Hoch- und Tiefdruck während der Probenahme, sowie saisonale Unterschiede spielten hier eine große Rolle. Für die Probenahme musste zusätzlich die korrekte Windrichtung (Ostwind) abgewartet werden.

Eine erhöhte Geruchsbelästigung in der näheren Umgebung der Firma konnte in den Sommermonaten verzeichnet werden. Da die Probenahme im Herbst erfolgte, lagen veränderte Bedingungen vor. Niedrige Temperaturen von maximal 12°C und Tiefdruck könnten die Wahrnehmung des Geruches unterbunden haben. Besonders das herbstliche Tiefdruckwetter könnte eine Ausbreitung des Geruches in Bodennähe verhindert haben. Die bodennahe, feuchte Luft wurde erwärmt und stieg durch den entstandenen Druckunterschied in die Höhe. Im Sommer, als Hochdruck herrschte, wurde der Geruch durch die sinkenden Luftmassen wieder Richtung Erde gedrückt [48].

Ein Mitarbeiter der Firma bestätigte, dass während der Probenahme PN PFS IV und V im Herbst der „typische“ Geruch nur sehr schwach, bis gar nicht wahrgenommen wurde.

Eine Wiederholung des Versuches wurde angestrebt, da PN PFS IV keine Zuordnung des Geruches zur Firma zuließ. Auch bei PN PSF V herrschten herbstliche Wetterbedingungen, jedoch wurden die PFS 3,5; 9 und 24 Stunden exponiert.

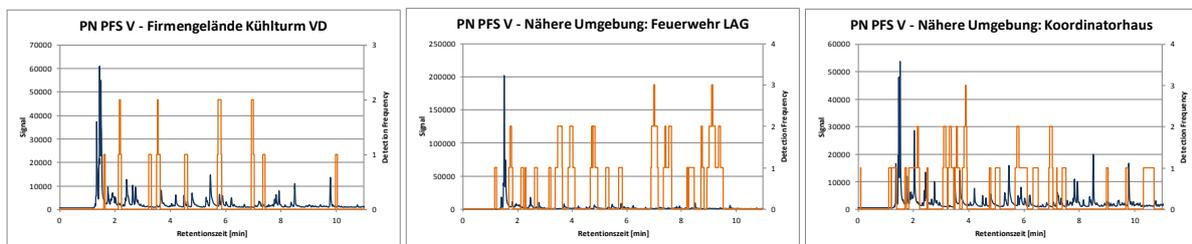


Abbildung 26: Vergleich PFS V - Firmengelände und Umgebung Firma

Durch die Darstellungen der Diagramme (Abbildung 26) wurde rasch ersichtlich, dass auch hier keine übereinstimmende Charakteristik festgestellt werden konnte. Die Geruchseindrücke unterschieden sich trotz verlängerter Expositionszeit.

Tabelle 18: Vergleich PFS V - Firmengelände und Umgebung Firma

Übereinstimmung	Retentionszeit [Min]												
RI	625	677	753	767	782	806	852	857	916	986	1004	1088	1127
Firmengelände VD	-	2,17	-	-	3,54	-	-	-	5,81	6,97	-	-	-
Feuerwehr LAG	1,75	-	-	-	3,58	3,95	4,72	4,80	-	7,01	7,33	8,74	9,39
Koordinatorhaus	-	2,16	3,14	3,35	3,56	3,89	-	-	5,79	6,99	-	-	-

Wiederum konnten durch die erneute Messung der PN PFS V nur 2-Methylthiophen und 1-Octen-3-on sowohl am Firmengelände, als auch in der näheren Umgebung gerochen werden. Auch hier muss gesagt werden, dass trotz Übereinstimmung dieser beiden Gerüche, eine eindeutige Zuordnung des Geruches zur Firma nicht bestätigt werden konnte.

In der näheren Umgebung der Firma konnte die geruchsaktivste Verbindung, 2-Furfurylthiol, nicht nachgewiesen werden. Diese wurde nur am Firmengelände eindeutig identifiziert. Der intensiv röstige und kaffeeartige Geruch von 2-Furfurylthiol (RI 912) wurde hier klar wahrgenommen. Die Übereinstimmung mit den Proben „Kordinatorhaus“ könnte jedoch auf dieselbe Verbindung hindeuten. Allerdings wurde hier kein Kaffeegeruch festgestellt. Der Geruch wurde hier als säuerlich und nach Erbrochenem beschrieben. Man darf nicht außer Acht lassen, dass Gerüche sich mit geringerer Konzentration verändern können. Jedoch wurde in der Literatur kein Hinweis auf einen säuerlichen Geruch bzw. Geruch nach Erbrochenem, in Bezug auf 2-Furfurylthiol gefunden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass 2-Furfurylthiol als geruchsbestimmendste und charakteristischste Verbindung sowohl in den Kühlwasser- als auch in den Luftproben am Firmengelände identifiziert wurde. Aus diesem Grund konzentrierten sich nachfolgende quantitative Analysen auf diese Substanz.

Andererseits konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob der Geruch in der näheren Umgebung der Firma, wirklich auf diese zurückzuführen ist. Übereinstimmungen der Verbindungen 2-Methylthiophen und 1-Octen-3-on sprachen dafür. Das Fehlen des Geruches von 2-Furfurylthiol jedoch ließ Zweifel offen. Saisonale und wetterbedingte Umstände behinderten möglicherweise den Vergleich des Geruches am Firmengelände mit dem Geruch in der näheren Umgebung der Firma.

Zusätzlich wurde vermutet, dass 2-Furfurylthiol auch aufgrund chemischer Reaktionen nicht mehr nachweisbar war. Nach Adsorption an die SPME-Faser des PFS, könnte die reaktive Thiolgruppe mit anderen Verbindungen abreagiert haben.

### 3.3. BET Analyse

Durch die Auswertung der GC-O Analysen wurde 2-Furfurylthiol als geruchsaktivste Verbindung identifiziert. In der Literatur werden unterschiedlichste Geruchsschwellenwerte für 2-Furfurylthiol in der Matrix Wasser angegeben [8].

Tabelle 19: [8] Geruchsschwellenwerte von 2-Furfurylthiol in wässriger Matrix

Geruchsschwellenwert [ng/L] in Wasser	Literatur
120 – 130	Grosch <i>et al.</i> , 1993; Guth&Grosch, 1994
36	Czerny <i>et al.</i> , 2008
10	Kerscher&Grosch, 2000, Binggeli, 2003
5 – 10	Silvar, 1982; Tressl, 1989/1990
6	Buttery <i>et al.</i> , 1997; Buttery&Ling, 1998
1	Marchand <i>et al.</i> , 2000

Durch diesen Umstand wurde selbst eine Bestimmung des Geruchsschwellenwertes von 2-Furfurylthiol in wässriger Matrix vorgenommen. Diese erfolgte durch Anwendung der BET-Analyse. Für jedes Panel-Mitglied wurde der individuelle BET-Wert von 2-Furfurylthiol ermittelt. Als Berechnungsbasis diente der geometrische Mittelwert aus zwei bestimmten Konzentrationsstufen der 2-Furfurylthiolverdünnungen. Errechnet wurde der BET durch die Konzentrationen, bei welcher eine Differenzierung der 2-Furfurylthiollösung zu Wasser möglich bzw. nicht mehr möglich war.

$$\text{Individueller Best Estimate Treshold } \left[\frac{ng}{L}\right] = \sqrt[2]{(K_P * K_N)}$$

K<sub>P</sub>... Konzentration Positiv = Konzentration, bei der Differenzierung möglich

K<sub>N</sub>... Konzentration Negativ = Konzentration, bei der Differenzierung nicht mehr möglich

Panelmitglieder, welche sogar die niedrigste Konzentrationsstufe der 2-Furfurylthiollösungen von den Blindproben differenzieren konnten, wurden nicht in die Berechnungen mit einbezogen.

Der Gruppen-BET wurde als geometrisches Mittel aus allen individuellen BETs errechnet. Die erste BET Analyse des geschulten Sensorikpanels erbrachte einen Gruppen-BET von 1 ng/L. Bei der zweiten BET-Analyse konnte ein geometrischer Mittelwert von 0,4 ng/L für die Gruppe ermittelt werden. Aus beiden BET-Analysen wurde ein mittlerer Geruchsschwellenwert für 2-Furfurylthiol in wässrigen Lösungen von 0,6 ng/L errechnet.

Tabelle 20: Ergebnisse erste BET-Analyse

Laufende Prüfernummer	Konzentration [ng/L]					Individueller BET [ng/L]	Gruppen-BET [ng/L]
	0,0945	0,945	9,45	94,5	945		
1						0,3	1
2						0,3	
3						3	
4						3	
5						0,3	
6						30	
7						0,3	
8						0,3	
9						3	
10						0,3	
11						3	

Tabelle 21: Ergebnisse zweite BET-Analyse

Laufende Prüfernummer	Konzentration [ng/L]					Individueller BET [ng/L]	Gruppen-BET [ng/L]
	0,00945	0,0945	0,945	9,45	94,5		
1						0,03	0,4
2						0,3	
3						0,03	
4						3	
5						0,3	
6						3	
7						0,3	
8						3	
9						3	
10						0,03	

Bei der zweiten BET-Analyse ließ sich eine leichte Steigerung der Sensibilität der Panelmitglieder gegenüber 2-Furfurylthiol feststellen. Vier Mitglieder konnten in dieser Bestimmung deutlich geringere Konzentrationen differenzieren, als in der ersten BET-Analyse. Drei weitere Sensoriker konnten in beiden Analysen denselben BET-Wert erreichen. Nur zwei Panelmitglieder verschlechterten ihren individuellen BET im Gegensatz zur ersten Analyse.

Aus diesen Umständen lässt sich ablesen, dass Personen auf einen Geruch „eingeschult“ werden können. Man kann die Sensibilität gegenüber einer Verbindung mit charakteristischem Geruch durch wiederholtes Training steigern.

Die erneute BET-Analyse zeigte auch auf, dass die Geruchswahrnehmung auch tagesabhängig sein kann. Großen Einfluss darauf haben zuvor genossene Speisen, Getränke, Zigaretten, jedoch auch der Gesundheitszustand, persönliche Gefühle und Stress. Somit können Schwankungen in den Ergebnissen nicht ausgeschlossen werden und eine Doppelbestimmung ist von Vorteil.

### 3.4. Quantitative Analyse

Die quantitative Analyse sollte anfänglich für eine Reihe ausgewählter Schwefelverbindungen durchgeführt werden. Dazu wurden unterschiedliche Methoden und Messtechniken angewandt. Durch die Identifizierung von 2-Furfurylthiol als geruchsverursachende Verbindung wurde der Fokus jedoch weiterführend auf dessen Quantifizierung gelegt.

#### 3.4.1. GC-FID-FPD

##### 3.4.1.1. Externe Kalibration

Die Kalibration der in Methanol verdünnten Reinsubstanzen 2-Methylthiophen, 3-Methylthiophen, 2-Thiophencarboxaldehyd, Dihydro-2-(3H)-thiophenon, Butylsulfid und Methylphenylsulfid konnte erfolgreich durchgeführt werden. In der nachfolgenden Abbildung ist die Kalibration von Dihydro-2-(3H)-thiophenon sowohl für den FID als auch den FPD Detektor dargestellt. Gut erkennbar ist die lineare Abhängigkeit des FID Detektors bzw. die nicht lineare Abhängigkeit des FPD Detektors.

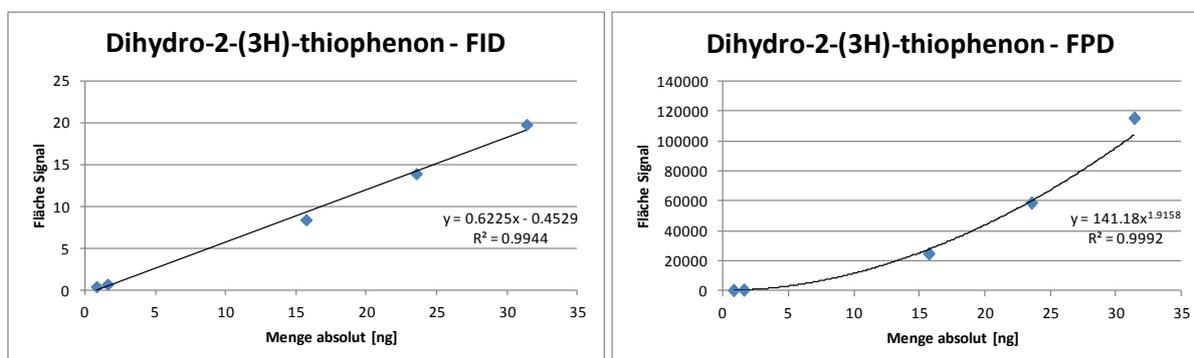


Abbildung 27: Kalibration GC-FID-FPD: Dihydro-2-(3H)-thiophenon

Des Weiteren wurde versucht, eine Mischung aller Standards herzustellen um nachfolgende Kalibrationen und Messungen zu erleichtern. Die Messungen zeigten jedoch, dass 2-Thiophencarboxaldehyd und Dihydro-2-(3H)-thiophenon koeluierten und die Peaks nicht voneinander getrennt werden konnten. Auch durch die Verringerung der Temperaturrampe von 12°C/Minute auf 8°C/Minute, 3°C/Minute bzw. 1°C/Minute, konnte keine Trennung erzielt werden. Eine gleichzeitige Kalibration für 2-Thiophencarboxaldehyd und Dihydro-2-(3H)-thiophenon war daher nicht durchführbar.

Die externe Kalibration muss in derselben Matrix stattfinden, in welcher auch die Proben vorliegen. Daher wurde eine externe Kalibration für 2-Methylthiophen in wässriger Matrix durchgeführt, um diese der Probenmatrix anzugleichen. Diese war im Bereich zwischen 0,98 und 19,8 µg/L mit FID Detektor erfolgreich und ein Bestimmtheitsmaß von 0,9981 wurde erreicht. Die Messungen konnten reproduzierbar durchgeführt werden, die Daten zeigten nur geringe Standardabweichungen von 3%. Für den FPD Detektor konnte keine Abhängigkeit der Messpunkte festgestellt werden. Die Daten konnten durch keine Gleichung beschrieben werden. Dieser Versuch der externen Kalibration in wässriger Matrix erwies sich, im Bezug auf den FPD-Detektor, als ungeeignet. Trotz Durchführbarkeit unter Verwendung des FID, wurde für die quantitative Analyse die Standardaddition für das weitere Vorgehen angewandt.

### 3.4.1.2. Standardaddition

Auch hier wurde die Verbindung 2-Methylthiophen versuchsweise eingesetzt.

Die Konzentration der zugegebenen 2-Methylthiophenlösungen wurde auf die eingesetzten 5 mL umgerechnet, um die wahre Konzentration in der Probe VC, PN IX zu bestimmen. Die Dreifachbestimmung der verschiedenen Konzentrationsstufen konnten sowohl im FID als auch im FPD geringe Standardabweichungen (2%) erreicht werden. Somit wurde die Messung als reproduzierbar angesehen.

Für die Auswertung der FID und FPD Messdaten wurde, wie in Abbildung 28 gezeigt, die wahre Konzentration gegen die Fläche aufgetragen. Danach wurden sowohl die lineare als auch die polynomische Regressionsgerade bis zum Schnittpunkt mit der x-Achse verlängert. Der so erhaltene negative Wert wurde anschließend mit (-1) multipliziert um einen positiven Wert zu erhalten.

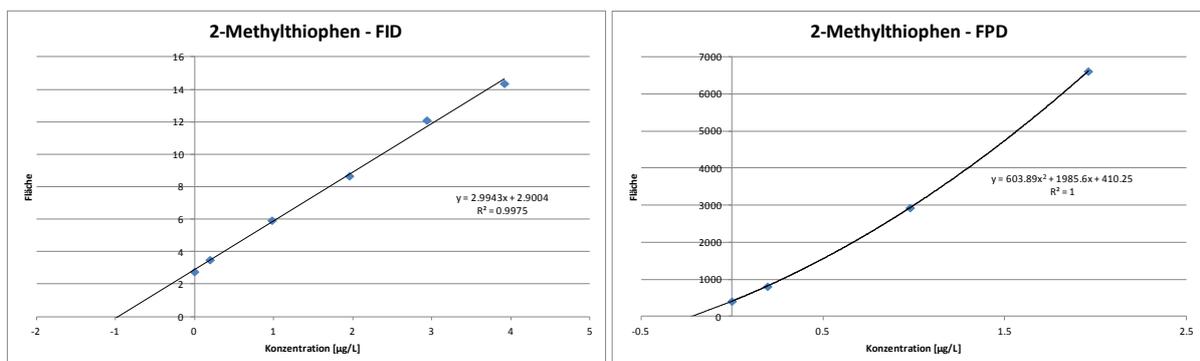


Abbildung 28: Standardaddition GC-FID-FPD: 2-Methylthiophen

Zusätzlich konnte durch Einsetzen in die Geradengleichung für den FID eine Konzentration von  $0,98 \pm 0,02 \mu\text{g/L}$  errechnet werden. Für den FPD wurde eine Konzentration von  $0,22 \pm 0,03 \mu\text{g/L}$  bestimmt. Durch Standardaddition konnte somit ein Konzentrationsbereich von 2-Methylthiophen in Probe VC, PN IX zwischen 0,2 und  $1 \mu\text{g/L}$  festgestellt werden.

### 3.4.2. GC-MS

Die externe Kalibration des Schwefelmixes, bestehend aus 2-Methylthiophen, 2(5H)-Thiophenon, 4-Methylthiazol, Trans-4,5-dihydroxy-1,2-Dithion und 2-Furfurylthiol in 5 mL H<sub>2</sub>O lieferte überraschende Ergebnisse. Eine Kalibration in wässriger Matrix konnte nur mit den Verbindungen 2-Methylthiophen und 4-Methylthiazol erreicht werden. Mit diesen beiden Verbindungen war es möglich für alle Konzentrationsstufen (0,4; 1; 2; 10 und 20  $\mu\text{g/L}$ ) auswertbare Peaks zu erhalten. Durch die Mehrfachbestimmung der Messungen konnten Standardabweichungen zwischen 0,1 bis 2,1% für 2-Methylthiophen und 2,2 bis 9,3% für 4-Methylthiazol erreicht werden. Diese niedrigen Abweichungen lassen auf gute Reproduzierbarkeit schließen.

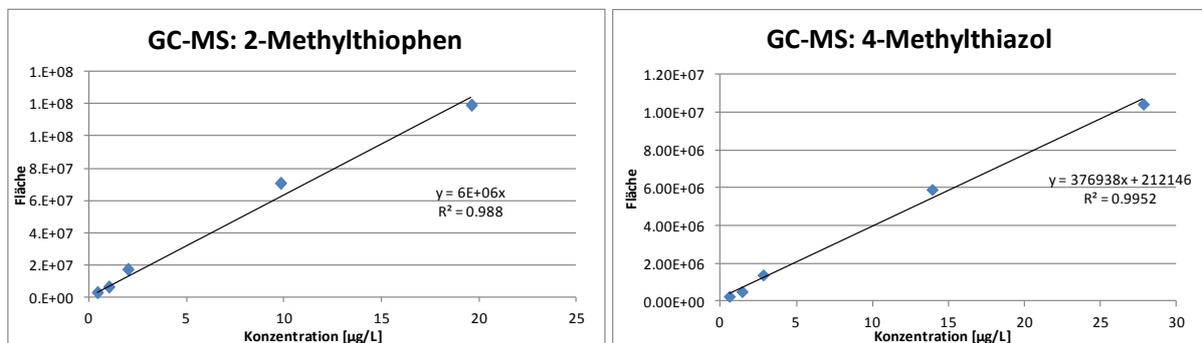


Abbildung 29: Kalibration GC-MS in 5 ml H<sub>2</sub>O –Links: 2-Methylthiophen; Rechts: 4-Methylthiazol

Das Bestimmtheitsmaß der Regressionsgerade von 2-Methylthiophen besitzt mit 0,988 nur schlechte Qualität. Mit der Verbindung 4-Methylthiazole konnte ein Bestimmtheitsmaß von 0,9952 erreicht werden. Allerdings wurde zu einem späteren Zeitpunkt festgestellt, dass 4-Methylthiazole nicht in den Realproben enthalten war, womit diese Verbindung nicht weiter behandelt wurde.

Die Verbindung 2-Furfurylthiol konnte erst ab einer Konzentration von  $3,2 \mu\text{g/L}$  detektiert werden. Keine Signale erzeugt wurden bei den niedrigsten zwei Kalibrationspunkten mit Konzentrationen von 0,64 und  $1,60 \mu\text{g/L}$ . Die dadurch aus nur drei Punkten erstellte Kalibrationsgerade wies ein Bestimmtheitsmaß von 0,9919 auf. Hohe

Standardabweichungen von bis zu 30% wurden jedoch festgestellt. Vermutlich verhinderte die reaktive Thiolgruppe des 2-Furfurylthiols (FFT) eine reproduzierbare Messung. Eine externe Kalibration für FFT in wässriger Matrix wurde somit ausgeschlossen.

Die anderen beiden Verbindungen 2(5H)-Thiophenon und Trans-4,5-dihydroxy-1,2-Dithion konnten nicht detektiert werden. Möglicherweise konnten diese beiden Verbindungen aufgrund der wässrigen Matrix nicht an die DVB/Carb/PDMS Faser adsorbieren.

Nach Erstellung einer SIM Methode für die bereits identifizierten Verbindungen und deren charakteristischste Ionen wurde erneut versucht eine externe Kalibration zu erstellen. Untersucht wurde, ob durch die Verwendung der SIM anstatt der Scan-Methode verbesserte Messergebnisse erhalten werden konnten.

Tatsächlich konnten nur für 2-Thiophencarboxaldehyd und Dihydro-2-(3H)-thiophenon Kalibrationsgeraden mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,9997 erstellt werden. Das Bestimmtheitsmaß der Verbindungen 2-Methylthiophen und 3-Methylthiophen erreichte nur einen Wert von 0,9867 bzw. 0,9818. Für 2-Furfurylthiol war auch im SIM Modus wenig Linearität feststellbar. 2[5H]-Thiophenon konnte erst ab einer Konzentration von 100 µg/L detektiert werden. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass eine externe Kalibration in wässriger Matrix für die quantitative Analyse einiger Verbindungen, wie zum Beispiel 2-Furfurylthiol, als ungeeignet eingestuft werden sollten.

Zeitgleich wurde durch die GC-O Analyse der Kühlwasserproben VE, PN KW III und der PFS, 2-Furfurylthiol als geruchsaktivste Verbindung identifiziert. Somit wurde der Fokus auf die Quantifizierung dieser Verbindung gelegt.

Wie bereits beschrieben konnte keine reproduzierbare externe Kalibration für 2-Furfurylthiol in wässriger Matrix erstellt werden. Der Versuch FFT in Probe VE, PN KW VIII über eine Standardaddition quantitativ auszuwerten, erwies sich durch hohe Standardabweichungen von bis zu 70% ebenfalls als ungeeignet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch zu hohe Schwankungen und Standardabweichungen die Verbindung nicht reproduzierbar ausgewertet werden konnte. Dieser Umstand liegt an der hoch reaktiven freien SH-Gruppe des 2-Furfurylthiols. Dieses Thiol kann analytisch nur schwer erfasst werden. Es reagiert höchstwahrscheinlich mit anderen Verbindungen, dem Säulenmaterial und nicht zuletzt auch mit sich selbst. Somit

kann eine quantitative Analyse von 2-Furfurylthiol durch externe Kalibration oder Standardaddition nicht gewährleistet werden.

In der Literatur wurden einige Analysenmethoden zur quantitativen Bestimmung von 2-Furfurylthiol beschrieben [49][50][51][43]. In allen Fällen wurde eine Derivatisierung der Thiolgruppe als Lösung präsentiert. Durch die derivatisierte und somit unreaktive SH-Gruppe kann eine Quantifizierung der Verbindung bis in den ng/L-Bereich erfolgen [43].

### 3.4.3. Derivatisierung

#### 3.4.3.1. GC-MS-EI

Durch eine Messung im Scan Modus konnten folgende Retentionszeiten und spezifische Ionen für die gesuchten Verbindungen identifiziert werden.

Tabelle 22: GC-MS-EI

Verbindung	Retentionszeit [Min]	Masse [g/mol]	Empfindlichste Ionen
Pentafluorbenzylbromid (PFBBBr)	5,980	260,99	181, 161, 81
2-Furfurylthiolderivat	13,066	294,19	81, 181, 294
Benzylmercaptanderivat	14,920	304,28	91, 304, 181

Ausgehend von diesen Daten wurde eine SIM Methode erstellt. Das Ionenverhältnis der empfindlichsten Ionen der 2-Furfurylthiol- und Benzylmercaptanderivate wurde berechnet.

- 2-Furfurylthiolderivat -> 81:181:294 = 8.5:1.3:1
- Benzylmercaptanderivat -> 91:181:304 = 8.6:1:2

#### A. Externe Kalibration

Die externe Kalibration mit den 2-Furfurylthiolstandards konnte erfolgreich durchgeführt werden. Die Berechnung der richtigen Konzentrationen wurde bereits in der Kalibration berücksichtigt. Die Konzentration der Standards wurde auf das Volumen der Proben (5 mL) umgerechnet. Ebenso wurde der Faktor 0,9 eingerechnet, da die Derivatisierung nur mit 900 µL durchgeführt wurde.

Tabelle 23: GC-MS-EI Auswertung

Retentionszeit [Min]	Konzentration [µg/L]	Faktor	Volumen [mL]	Konzentration in Probe [µg/L]	Mittelwert Fläche	% Abweichung
13,034	1370	0,9	5	246,6	617910 ± 3670	0,6
	137	0,9	5	24,7	17371 ± 392	2,3
	68,5	0,9	5	12,3	5734 ± 64	1,1

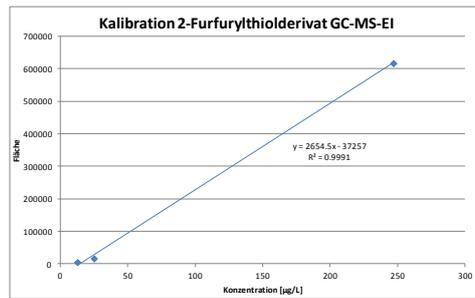


Abbildung 30: Kalibration GC-MS-EI: 2-Furfurylthioetherderivat

Die Kalibration enthielt nur drei Messpunkte, da der unterste Kalibrationspunkt mit einer Konzentration von 13,7 µg/L nicht detektiert werden konnte. Diese Kalibration diente als Basis für die Abschätzung der Konzentration von FFT in den Kühlwasserproben PN KW X, VA und VE.

#### B. Derivatisierung der Proben und alternative Probenderivatisierung

Nur die vorschriftsmäßig derivatisierten Kühlwasserproben VA und VE von PN KW X lieferten auswertbare Signale. Durch die alternative Probenvorbereitung konnte keine Derivatisierung des FFT und des internen Standards erreicht werden. Somit wurden alle weiteren Derivatisierungen streng nach Vorschrift durchgeführt.

Die Peaks der nach Vorschrift behandelten Proben VA und VE wurden integriert. Durch Einsetzen der berechneten Flächen in die umgeformte Geradengleichung der Kalibration konnte die Konzentration in den Proben ermittelt werden. Konzentrationen von  $18,4 \pm 0,2$  µg/L und  $19,3 \pm 0,3$  µg/L für die Proben VA und VE wurden berechnet.

Die Umstellung vom GC-MS-EI System auf das GC-MS-NCI System erfolgte einerseits durch den Bezug auf die Publikation von Vivaracho *et al.* [43]. Andererseits konnte durch NCI, im Vergleich zum EI-System, die Empfindlichkeit der Messung enorm gesteigert werden (siehe Kapitel 1.7). Die Empfindlichkeit wurde durch das Signal-Rausch Verhältnis berechnet. Eine Messung des 2-Furfurylthioetherderivatstandards (12,3 µg/L) sowohl im NCI, als auch im EI-Modus resultierte in einer 3800-fachen Empfindlichkeitssteigerung.

Die nachstehende Abbildung zeigt Messungen des FFT-Derivates gemessen im EI und NCI Scan-Modus. Der Vergleich der Massenspektren der FFT-Standards zeigt, dass durch die Art der Ionisation völlig unterschiedliche Fragmente gebildet wurden.

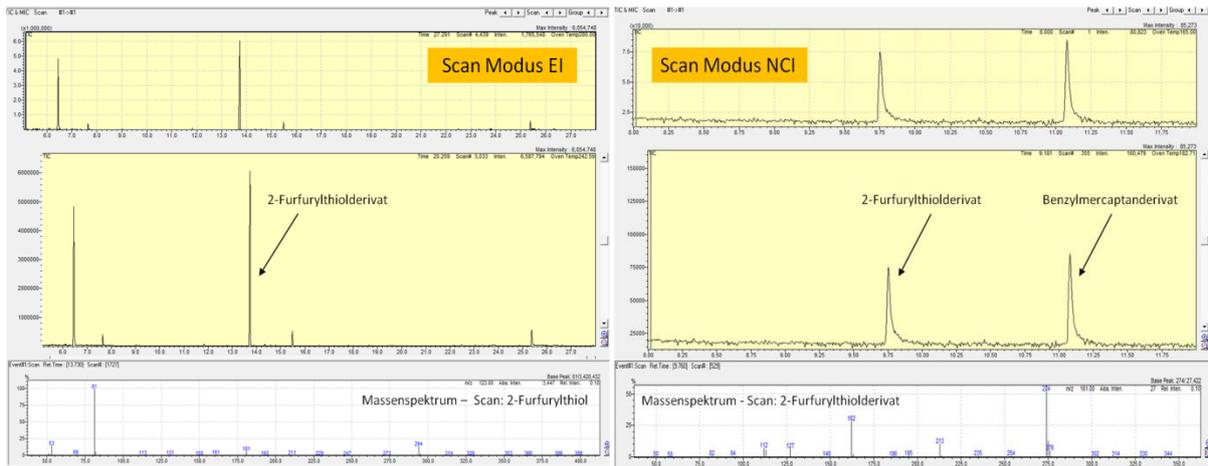


Abbildung 31: FFT-Derivat - Vergleich EI und NCI (Scan-Modus): Links - EI; Rechts - NCI

### 3.4.3.2. NCI-Messungen

Durch Messungen im Scan Modus konnten die spezifischen Ionen 274 und 284 für das 2-Furfurylthiol- bzw. das Benzylmercaptanderivat identifiziert werden. Die Retentionszeit der Derivate betrug 9,720 und 11,050 Minuten. Die daraus erstellte SIM Methode konnte eine rasche Identifizierung gewährleisten. In Abbildung 32 sind die Scan und SIM Spektren der derivatisierten Verbindungen (je 100 µg) dargestellt.

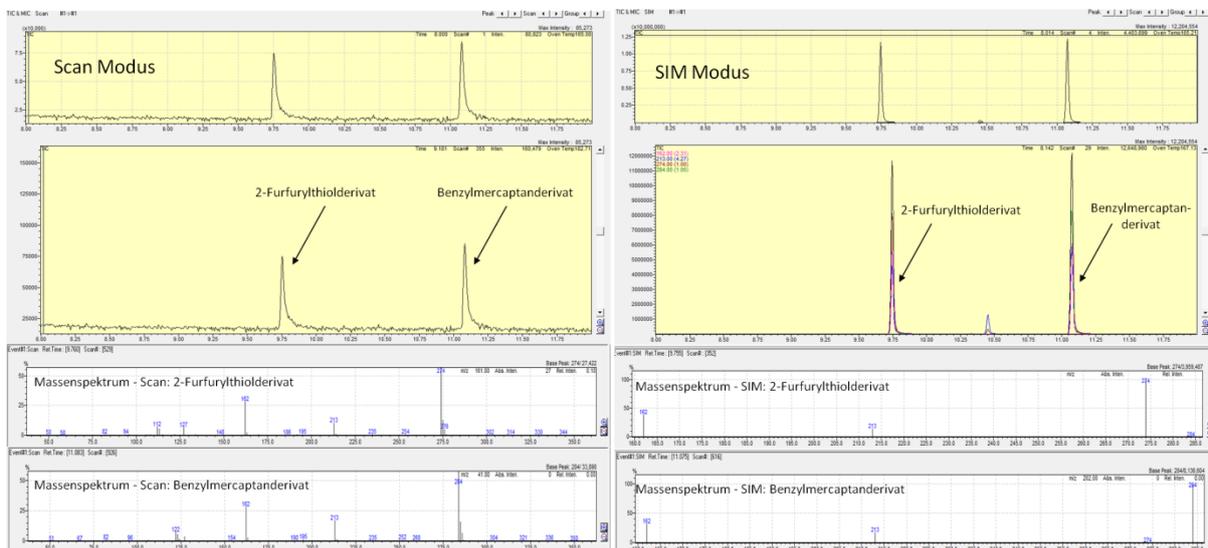


Abbildung 32: Derivatisierung GC-MS-NCI: Rechts - Scan Modus; Links: SIM Modus

#### A. Kalibration über interne Standardisierung

Durch Division der Flächen der 2-Furfurylthiolstandards durch die Flächen des internen Standards konnte eine Kalibration mit den daraus folgenden Quotienten erstellt werden. Die

richtigen Konzentrationen wurden wie bereits zuvor erwähnt, schon in die Kalibration mit einberechnet.

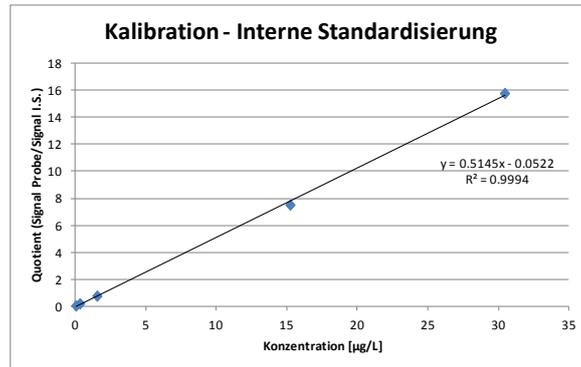


Abbildung 33: Kalibration GC-MS-NCI Interne Standardisierung

Die Standardabweichungen aus den Dreifachbestimmungen betragen zwischen 0,5 und 1,9%. Diese niedrigen Standardabweichungen stehen für gute Reproduzierbarkeit.

### B. Derivatisierung Proben

In den Proben PN KW X, XI und XII vom Zulauf und Überlauf der Kühltürme sollte die FFT Konzentration bestimmt werden. Die Flächen der Proben wurden ebenfalls durch die Flächen des internen Standards dividiert. Die Quotienten wurden in die Kalibrationsgerade eingesetzt und die Konzentration errechnet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 24, 25 und 26 dargestellt. Ebenfalls ersichtlich sind die Differenzen der Konzentrationen aus dem Zulauf und dem Überlauf der Kühltürme.

Tabelle 24: Ergebnisse GC-MS-NCI PN KW X

Proben: PN KW X: VA-VE			
Probe	Konzentration [µg/L]	% Standardabweichung	Differenz [µg/L]
VA Zulauf	11,1 ± 9,7	87,8	10,0
VA Überlauf	1,1 ± 0,3	26,0	
VB Zulauf	25,6 ± 18,1	70,9	24,0
VB Überlauf	1,6 ± 0,3	18,0	
VC Zulauf	1,9 ± 2,4	131,0	1,6
VC Überlauf	0,2 ± 0,1	23,1	
VD Zulauf	4,2 ± 0,3	7,4	2,5
VD Überlauf	1,7 ± 0,1	5,0	
VE Zulauf	5,5 ± 2,4	42,9	1,8
VE Überlauf	3,7 ± 1,4	38,4	

Tabelle 25: Ergebnisse GC-MS-NCI PN KW XI

<b>Proben: PN KW XI: VA-VE</b>			
Probe	Konzentration [ $\mu\text{g/L}$ ]	% Standardabweichung	Differenz [ $\mu\text{g/L}$ ]
VA Zulauf	$4,0 \pm 0,3$	6,5	2,8
VA Überlauf	$1,2 \pm 0,4$	31,5	
VB Zulauf	$5,3 \pm 0,9$	16,7	3,2
VB Überlauf	$2,0 \pm 0,2$	10,1	
VC Zulauf	$8,3 \pm 3,6$	43,1	4,2
VC Überlauf	$4,1 \pm 2,7$	65,1	
VD Zulauf	$5,8 \pm 1,4$	24,1	-5,0
VD Überlauf	$10,7 \pm 4,4$	40,7	
VE Zulauf	$13,5 \pm 0,9$	7,0	5,7
VE Überlauf	$7,8 \pm 2,7$	34,4	

Tabelle 26: Ergebnisse GC-MS-NCI PN KW XII

<b>Proben: PN KW XII: VA-VE</b>			
Probe	Konzentration [ $\mu\text{g/L}$ ]	% Standardabweichung	Differenz [ $\mu\text{g/L}$ ]
VA Zulauf	$10,5 \pm 0,4$	3,4	7,7
VA Überlauf	$2,8 \pm 0,2$	7,5	
VB Zulauf	$4,2 \pm 0,9$	22,7	3,7
VB Überlauf	$0,4 \pm 0,1$	26,5	
VC Zulauf	$19,0 \pm 0,5$	2,6	16,6
VC Überlauf	$2,4 \pm 0,4$	16,0	
VD Zulauf	$5,5 \pm 1,7$	31,2	1,4
VD Überlauf	$4,1 \pm 2,0$	48,7	
VE Zulauf	$13,2 \pm 0,1$	1,1	6,7
VE Überlauf	$6,4 \pm 2,2$	34,4	

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass große Standardabweichungen vorliegen. Auch spricht die geringe Wiederfindung des internen Standards, welche zwischen 1,6 und 45,9% lag, gegen die Anwendung dieser Methode.

Die hohen Abweichungen sind wahrscheinlich auf Probleme mit der Extraktion zurückzuführen. Die Derivatisierung der FFT-Standards für die Kalibration erfolgte ohne Extraktionsschritt, wodurch Standardabweichungen von nur 2% konnten erreicht werden. Durch den benötigten Extraktionsschritt bei der Derivatisierung des FFT in den wässrigen Proben, erwies sich dieser somit als kritisch. Eine unvollständige Extraktion aus der wässrigen in die organische Phase wäre denkbar. Auch die Wiederfindung des internen Standards konnte nicht gewährleistet werden, welcher eigentlich zur Überprüfung des Verfahrens eingesetzt wurde. Dieses Ergebnis bestätigt zusätzlich, dass die Extraktion unvollständig war. Durch diese Umstände sind die quantitativen Ergebnisse nur als Richtwerte zu betrachten. Das Ergebnis zeigt, dass sich die Konzentrationen an 2-Furfurylthiol, in einem Bereich von 0,1 und 25  $\mu\text{g/L}$  bewegen.

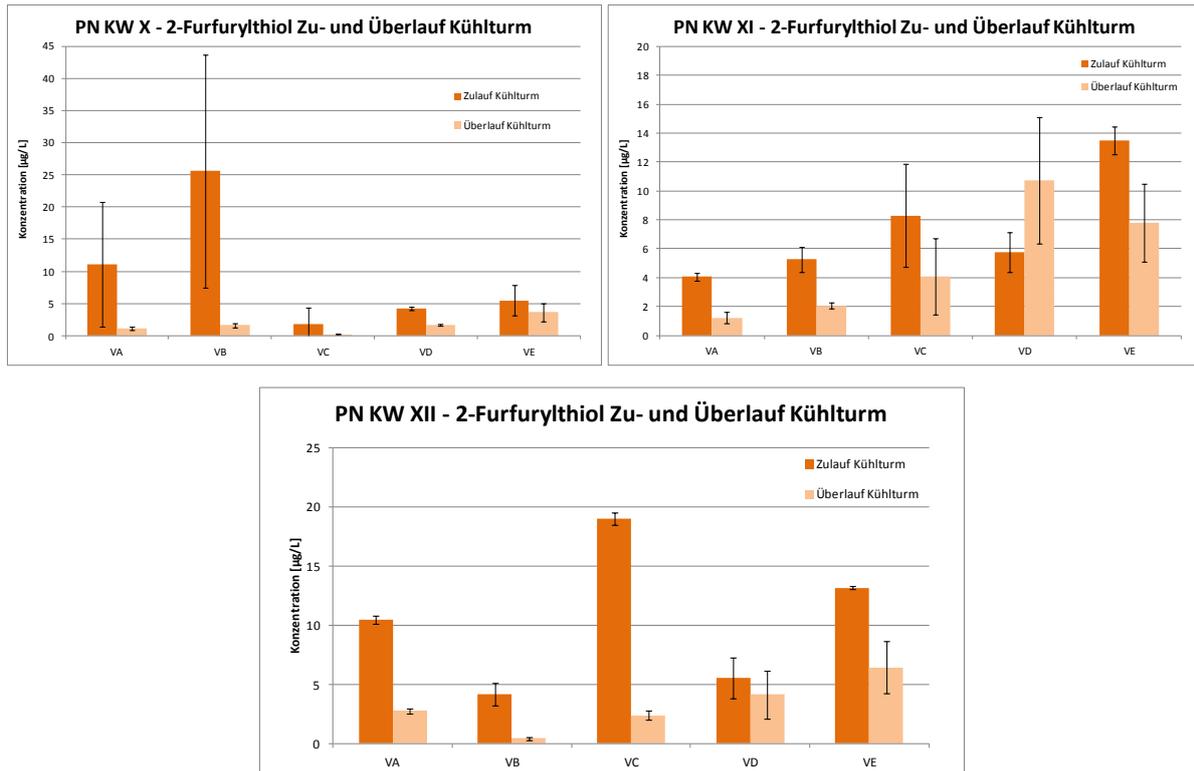


Abbildung 34: Ergebnisse GC-MS-NCI: PN KW X, XI, XII

Gut erkennbar ist, dass die Auswertung der Proben PN KW XII deutlich geringere Standardabweichungen ergab, im Gegensatz zu PN KW X und XI. Dies konnte wahrscheinlich durch die Optimierung der Durchführung erreicht werden.

Die Konzentrationsdifferenz des 2-Furfurylthiols vom Zulauf zum Überlauf der Kühltürme, bildete die Basis für eine grobe quantitative Abschätzung der Abgabe der Verbindung in die Luft. Dazu wurde die Differenz mit der Umwälzmenge der Kühltürme multipliziert.

Tabelle 27: Abgabe von 2-Furfurylthiol in die Luft - PN KW X

PN KW X	VAI + VAII	VB	VC	VD	VE
Verlust 2-Furfurylthiol [µg/L]	10,0 + 10,0	24,0	1,6	2,5	1,8
Umwälzmenge [m3/h]	350 + 350	380	360	360	460
Abgabe in die Luft 2-Furfurylthiol [g/h]	2,5 + 2,5	9.1	0.6	0.9	0.8
Durchschnittliche Abgabe in die Luft [g/h]	2,7				

Tabelle 28: Abgabe von 2-Furfurylthiol in die Luft - PN KW XI

PN KW XI	VAI + VAII	VB	VC	VD	VE
Verlust 2-Furfurylthiol [µg/L]	2,8 + 2,8	3,2	4,2	0,0	5,7
Umwälzmenge [m3/h]	350 + 350	380	360	360	460
Abgabe in die Luft 2-Furfurylthiol [g/h]	0,7 + 0,7	1,2	1,5	0,0	2,6
Durchschnittliche Abgabe in die Luft [g/h]	1,1				

Tabelle 29: Abgabe von 2-Furfurylthiol in die Luft - PN KW XII

PN KW XII	VAI + VAII	VB	VC	VD	VE
Verlust 2-Furfurylthiol [ $\mu\text{g/L}$ ]	7,7 + 7,7	3,7	16,6	1,4	6,7
Umwälzmenge [ $\text{m}^3/\text{h}$ ]	350 + 350	380	360	360	460
Abgabe in die Luft 2-Furfurylthiol [ $\text{g/h}$ ]	1,9 + 1,9	1,4	6,0	0,5	3,1
Durchschnittliche Abgabe in die Luft [ $\text{g/h}$ ]	2,5				

Es wurde eine durchschnittliche Abgabe von 2-Furfurylthiol in die Luft von 2,7; 1,1 und 2,5 g/h für die Probenahmen PN KW X, XI und XII errechnet. Diese Werte könnten weiterführend für eine Ausbreitungsrechnung der Verbindung herangezogen werden.

Der Geruchsschwellenwert für 2-Furfurylthiol wurde nur in wässriger Matrix (0,6 ng/L) bestimmt. Für die Matrix Luft werden in der Literatur Schwellenwerte von 4,9 ng/m<sup>3</sup> (Miyazawa *et al.* (2009)) beschrieben [8]. Auch wenn eine Berechnung des OAV für Luft nicht möglich ist, lässt sich trotzdem leicht erkennen, dass 2-Furfurylthiol durch die Freisetzung von zirka 2 g/h und diesem niedrigen Geruchsschwellenwert ein enormes Geruchspotential besitzt.

#### 3.4.4. Wiederfindung interner Standard durch erhöhte PFBBr Konzentration

Die Steigerung der Konzentration des PFBBr konnte eine verbesserte Wiederfindung des internen Standards bewirken. Dennoch blieb die Wiederfindung im Allgemeinen in zu niedrigen Bereichen. Wiederfindungsraten von nur 19% konnten durch die Derivatisierung mit der höchsten Konzentration an PFBBr erreicht werden. Diese niedrige Wiederfindungsrate spricht sehr gegen ein analytisch korrektes Verfahren.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass reaktive Schwefelspezies wie 2-Furfurylthiol, für die quantitative Analytik eine Herausforderung darstellen. Abhilfe kann durch Derivatisierung der freien Thiolgruppe geschaffen werden, obwohl auch diese Methode noch einige Schwierigkeiten mit sich bringt.

#### 3.4.5. OAV

Zur Berechnung des Aromawertes (OAV) wurde folgende Formel verwendet:

$$OAV = \frac{\text{Konzentration der Verbindung}}{\text{Geruchsschwellenwert der Verbindung}}$$

Eingesetzt wurden die durchschnittlichen Konzentrationen des Verlustes von 2-Furfurylthiol von den Probenahmen PN KW X, XI und XII, welche ungefähr 8,0; 4,0 und 7,2 µg/L betragen. Der Geruchsschwellenwert wurde mit 0,6 ng/L bestimmt (siehe Kapitel 3.3.). Daraus ergaben sich OAVs von 13327, 6641 und 12065 für eine wässrige Matrix.

Kapitel 1.9. beschäftigte sich bereits mit dem Aromawert. Wie beschrieben wird dieser normalerweise zur Abschätzung des Beitrags geruchsaktiver Verbindungen zum Aroma in Lebensmitteln angewendet. Substanzen mit einem OAV über Eins besitzen bereits Einfluss auf das Aroma eines Lebensmittels. Der Aromawert wird jedoch nicht nur im Bereich der Lebensmittelanalytik eingesetzt. Er dient auch, wie hier im Fall von 2-Furfurylthiol, zur Abschätzung des Geruchspotentials einer Substanz.

Wie in der Formel ersichtlich, beschreibt der Aromawert den Zusammenhang zwischen Konzentration und Geruchsschwellenwert. Das ist von großer Bedeutung, da rein quantitative Daten nichts über den Einfluss einer Verbindung auf den Geruch aussagen. Eine hohe Konzentration ist nicht immer gleichbedeutend mit intensivem Geruch. Umgekehrt ist eine niedrige Konzentration auch nicht mit geruchslos gleichzusetzen. Der Aromawert ist daher von extremer Wichtigkeit, da er Informationen zum Geruchspotential einer Verbindung liefert.

Die berechneten Konzentrationen für 2-Furfurylthiol in den Kühlwasserproben lagen im µg/L Bereich. FFT besitzt jedoch einen extrem niedrigen Geruchsschwellenwert in wässriger Matrix im ng/L Bereich. Die daraus berechneten hohen Aromawerte für FFT zeigen, dass diese Verbindung ein gewaltiges Geruchspotential in wässrigen Lösungen besitzt, und lassen somit den enormen Einfluss dieser Verbindung auf den Geruch erkennen. FFT wäre sogar nach tausendfacher Verdünnung des Kühlwassers immer noch wahrnehmbar.

Prinzipiell kann gesagt werden, je kleiner der Geruchsschwellenwert einer Verbindung, desto größer ist der Aromawert und somit auch das Geruchspotential.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass FFT trotz geringer Konzentrationen einen so ausgesprochen intensiven Geruch zur Folge hat. Daher spielt diese Verbindung die tragende Rolle rund um die Geruchsproblematik. Durch die Freisetzung des FFT über die Kühltürme in die Umwelt, wird der charakteristische Geruch nach geröstetem Kaffee durch die permanente Exposition sogar als äußerst unangenehm empfunden.

#### 4. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Wypych, *"Handbook of Odors in Materials - Chapter 1: Introduction"*, 2012, pp. 1–3.
- [2] J. a. Nicell, *"Assessment and regulation of odour impacts,"* Jan. 2009, *Atmos. Environ.*, vol. 43, no. 1, pp. 196–206.
- [3] A. Zellner, P. Dugo, G. Dugo, L. Mondello, V. Annunziata, and D. Farmaco-chimico, *"Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications"*, 2012, Pages 599-663 Chapter 19 – Flavors and Odors. Elsevier, 2012, pp. 599–663.
- [4] G. Wypych, *"Handbook of Odors in Materials - Chapter 3: Distinctive Odors"*, 2012, pp. 21-29.
- [5] Onmeda, [Online], *"www.onmeda.de/symptome/geruchsstoerung.html"* [Accessed: 07-Mar-2014].
- [6] Bayrisches Landesamt für Umwelt, *"Gerüche und Geruchsbelästigungen,"* 2008, Infozentrum UmweltWissen. [Online], *"http://www.buerger-fuer-eggebek.de/downloads/biogeruch 2005.pdf"* [Accessed: 20-Jan-2014].
- [7] K. Himberg, H. Pyysalo, A. Päällysaho, V. Väätäinen, *"Composition of sulphurous exhaust gases from sulphate and semi-alkaline pulping (SAP) processes of a pulp mill"*, 1987, *Atmos. Environ.*, vol. 21, no. 7, pp. 1671–1674.
- [8] L.J. Gemert, *"Odor thresholds - Compilations of odor threshold values in air, water and other media"*, 2011, 2nd ed.
- [9] F. Lestremau, V. Desauziers, J.-C. Roux, and J.-L. Fanlo, *"Development of a quantification method for the analysis of malodorous sulphur compounds in gaseous industrial effluents by solid-phase microextraction and gas chromatography-pulsed flame photometric detection"*, May 2003, *J. Chromatogr. A*, vol. 999, no. 1–2, pp. 71–80.
- [10] R. Ranau, K. K. Kleeberg, M. Schlegelmilch, J. Streese, R. Stegmann, and H. Steinhart, *"Analytical determination of the suitability of different processes for the treatment of odorous waste gas"*, Jan. 2005, *Waste Manag.*, vol. 25, no. 9, pp. 908–16.
- [11] K. Kim, E. Jeon, Y. Choi, and Y. Koo, *"The emission characteristics and the related malodor intensities of gaseous reduced sulfur compounds ( RSC ) in a large industrial complex"*, 2006, *Atmos. Environ.*, vol. 40, pp. 4478–4490.
- [12] S.-H. Yoon, X.-S. Chai, J. Y. Zhu, J. Li, and E. W. Malcolm, *"In-digester reduction of organic sulfur compounds in kraft pulping"*, Feb. 2001, *Adv. Environ. Res.*, vol. 5, no. 1, pp. 91–98.
- [13] Lenzing AG, Lenzing Technik, [Online], *"http://www.lenzing.com/engineering/products/viskose-und-fasertechnik/viskosetechnologie/spinnbad-und-rueckgewinnung/spinnbadkreislauf.html"* [Accessed: 15-Sep-2013].
- [14] Deutsches Institut für Textil und Faserforschung Stuttgart, [Online], *"http://www.cleaner-production.de/fileadmin/assets/pdfs/Externe\_Projektbeschreibungen/Naturfasern\_aus\_der\_Schmelze.pdf"*, [Accessed: 07-Jan-2014].

- [15] M. Schlegelmilch, J. Streese, and R. Stegmann, "Odour management and treatment technologies: an overview", Jan. 2005, Waste Manag., vol. 25, no. 9, pp. 928–39.
- [16] Lenzing AG, Lenzing Technik, "Umwelttechnik", Jun. 2010, Chemie unserer Zeit, vol. 44, no. 3, pp. 172–172.
- [17] R. Lebrero, E. Rodríguez, J. M. Estrada, P. a García-Encina, and R. Muñoz, "Odor abatement in biotrickling filters: effect of the EBRT on methyl mercaptan and hydrophobic VOCs removal", Apr. 2012, Bioresour. Technol., vol. 109, pp. 38–45.
- [18] M. Otto, "Analytische Chemie", 2011, 4th ed. Wiley-Vch.
- [19] H. M. W. R.Kellner, J.-M. Mermet, M.Otto, M. Valcárcel, "Analytical Chemistry", 2004, 2nd ed. Wiley-Vch.
- [20] Karl Cammann, "Instrumentelle Analytische Chemie – Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung", 2001, Heidelberg, Berlin: Spektrum Akademischer Verlag.
- [21] Sigma-Aldrich, "Solid Phase Microextraction Theory and Basics of a modern Sample Preparation Technique", [Online], "[http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Sigma/General\\_Information/spme\\_basics\\_sa.pdf](http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Sigma/General_Information/spme_basics_sa.pdf)", [Accessed: 24-Feb-2014].
- [22] Z. Mester, R. Sturgeon, and J. Pawliszyn, "Solid phase microextraction as a tool for trace element speciation", 2001, Spectrochimica Acta, Part B 56, pp. 233-260.
- [23] Sigma-Aldrich, [Online], "<http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/sample-preparation/spme/selecting-spme-fiber.html>", [Accessed: 04-Jan-2014].
- [24] S. Koning, H.-G. Janssen, and U. a. T. Brinkman, "Modern Methods of Sample Preparation for GC Analysis", Feb. 2009, Chromatographia, vol. 69, no. S1, pp. 33–78.
- [25] H. Lord and J. Pawliszyn, "Evolution of solid-phase microextraction technology", 2000, J.of Chromatography, vol. 885, pp. 153–193.
- [26] J. Pawliszyn, "Handbook of solid phase microextraction - Chapter 2: Theory of Solid-Phase Microextraction", 2012, Elsevier Inc., pp. 13–60.
- [27] V. Auwärter, "Fettsäureethylester als Marker exzessiven Alkoholkonsums - Analytische Bestimmung im Haar und in Hautoberflächenlipiden mittels Headspace-Festphasenmikroextraktion und Gaschromatographie-Massenspektrometrie", 2006, Dissertation, Universität Berlin.
- [28] J. Pawliszyn, D. Vuckovic, S. Risticvics and F. Mirnaghi, "Handbook of solid phase microextraction - Chapter 5: Automated SPME Systems", 2012, Elsevier Inc., pp. 135–166.
- [29] ETH Zürich, Vorlesung: "Analytische Chemie, Kapitel 4 : Gaschromatographie ( GC)", WS 2013, pp. 93–116.
- [30] E. Leitner, persönliche Kommunikation - nicht veröffentlicht.
- [31] E. Leitner, Technische Universität Graz; Vorlesung "Aromastoffanalytik ", WS 2013.

- [32] Zoex Corporation, [Online], "<http://zoex.com/wp-content/uploads/2012/07/About-GCxGC-PDF-FINAL.pdf>", [Accessed: 22-Jan-2013].
- [33] J. V Seeley, *"Multidimensional and Comprehensive Gas Chromatography"*, 2012, Elsevier Inc, pp. 161–185.
- [34] Shimadzu, *"Features of PCI"* [Online], "[http://www.shimadzu.com/an/features\\_of\\_pci.html](http://www.shimadzu.com/an/features_of_pci.html)", [Accessed: 05-Feb-2014].
- [35] H. M. W. R.Kellner, J.-M. Mermet, M.Otto, M.Valcárcel, *"Analytical Chemistry - A Modern Approach to Analytical Science"*, 2004, 2nd ed., p. 1182.
- [36] S. López-Feria, S. Cárdenas, and M. Valcárcel, *"Simplifying chromatographic analysis of the volatile fraction of foods"*, Oct. 2008, TrAC Trends Anal. Chem., vol. 27, no. 9, pp. 794–803.
- [37] P. Farkas, J. L. Le Quere, H. Maarse, and M. Kovac, *"The Standard GC retention Index library of flavour compounds"*, 1994, vol. 169, pp. 50–53.
- [38] E. Leitner, Technische Universität Graz; Vorlesung *"Flüchtige und geruchsaktive Verbindungen in Gewürzen"*, 2008, pp. 1–8.
- [39] B. Siegmund, *"Die sensorische Qualität von Fruchtsäften und -nektaren"*, 2008, Habilitationsschrift.
- [40] B. d'Acampora Zellner, P. Dugo, G. Dugo, and L. Mondello, *"Gas chromatography-olfactometry in food flavour analysis"* Apr. 2008, J. Chromatogr. A, vol. 1186, no. 1–2, pp. 123–43.
- [41] ASTM International- ASTM Standard: *"ASTM\_E679\_04: Determination of odor and taste threshold by a forced-choice ascending concentration series method of limits"*.
- [42] J. Kubíčková and W. Grosch, *"Quantification of potent odorants in camembert cheese and calculation of their odour activity values,"* 1998, Int. Dairy J., vol. 8, no. 1, pp. 17–23.
- [43] L. Mateo-Vivaracho, J. Cacho, and V. Ferreira, *"Quantitative determination of wine polyfunctional mercaptans at nanogram per liter level by gas chromatography-negative ion mass spectrometric analysis of their pentafluorobenzyl derivatives"* Apr. 2007, J. Chromatogr. A, vol. 1146, no. 2, pp. 242–50.
- [44] Pherobase, [Online], "<http://www.pherobase.com/database/kovats/kovats-index.php>", [Accessed: 20-Aug-2013].
- [45] Flavornet, [Online], "<http://www.flavornet.org/flavornet.html>", [Accessed: 20-Aug-2013].
- [46] LRI and Odour Database, [Online], "<http://www.odour.org.uk/>", [Accessed: 25-Aug-2013].
- [47] National Institute of Standards and Technology (NIST), [Online], "<http://webbook.nist.gov/chemistry/>", [Accessed: 25-Aug-2013].
- [48] Espere, [Online], "[http://www.atmosphere.mpg.de/enid/1\\_\\_Wetter\\_und\\_Fronten/\\_Hochdruck\\_und\\_Tiefdruck\\_3a0.html](http://www.atmosphere.mpg.de/enid/1__Wetter_und_Fronten/_Hochdruck_und_Tiefdruck_3a0.html)", [Accessed: 13-Jan-2014].

- [49] T. Tominaga and D. Dubourdieu, "A novel method for quantification of 2-methyl-3-furanthiol and 2-furanmethanethiol in wines made from *Vitis vinifera* grape varieties", Jan. 2006, *J. Agric. Food Chem.*, vol. 54, no. 1, pp. 29–33.
- [50] L. Mateo-Vivaracho, V. Ferreira, and J. Cacho, "Automated analysis of 2-methyl-3-furanthiol and 3-mercaptophexyl acetate at ng L(-1) level by headspace solid-phase microextracion with on-fibre derivatisation and gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometric determination", Jul. 2006, *J. Chromatogr. A*, vol. 1121, no. 1, pp. 1–9.
- [51] L. Mateo-Vivaracho, J. Cacho, and V. Ferreira, "Improved solid-phase extraction procedure for the isolation and in-sorbent pentafluorobenzyl alkylation of polyfunctional mercaptans. Optimized procedure and analytical applications", Mar. 2008, *J. Chromatogr. A*, vol. 1185, no. 1, pp. 9–18.

**5. ABBILDUNGSVERZEICHNIS**

Abbildung 1: Viskoseherstellung - Prozessschritte..... - 6 -

Abbildung 2: [24] SPME Faser - Portable Field Sampler..... - 11 -

Abbildung 3: [27] HS-SPME ..... - 13 -

Abbildung 4: [18] GC-MS Sim/Scan Chromatogramm und Massenspektrum (Quadrupol)..... - 17 -

Abbildung 5: [31] Vergleich Multidimensionale Gaschromatographie..... - 18 -

Abbildung 6: [33] Datenverarbeitung GCxGC..... - 19 -

Abbildung 7: [36] Aufbau GC-O ..... - 23 -

Abbildung 8: Probe-Entnahmestellen - Kühlkreislauf ..... - 28 -

Abbildung 9: BET-Analyse..... - 33 -

Abbildung 10: Derivatisierung 2-Furfurylthiol..... - 35 -

Abbildung 11: Derivatisierung Benzylmercaptan..... - 35 -

Abbildung 12: Fließschema Analytik ..... - 37 -

Abbildung 13: Identifizierung der Schwefelverbindungen..... - 38 -

Abbildung 14: Stabilitätsvergleich VD PN KW I ..... - 39 -

Abbildung 15: 5-Tages-Übersicht Kühltürme PN KW II-VI..... - 40 -

Abbildung 16: Vergleich Kühltürme Zulauf-Überlauf, Links: PN KW X & IX, Rechts: PN KW XII ..... - 42 -

Abbildung 17: Vergleich Biozidspülung – Nomalbetrieb; VE, PN KW VII/VIII..... - 42 -

Abbildung 18: GCxGC; PN KW I; Oben: links-VA, rechts-VB; Unten: links-VC, rechts-VD ..... - 46 -

Abbildung 19: GCxGC; PN KW II; Oben: links-VA, rechts-VB; Unten: links-VC, rechts-VE..... - 48 -

Abbildung 20: Geruchseindrücke bei Einsatz von 10 µL - VE, PN KW III ..... - 51 -

Abbildung 21: Verdünnungsanalyse VE PN KW III; Oben: Links – 500 µL, Rechts - 100 µL,  
Unten: 10 µL ..... - 52 -

Abbildung 22: Vergleich Parameter Zeit; Links: VE PN KW VIII, Rechts: VE PN KW III ..... - 54 -

Abbildung 23: Vergleich Parameter Kühltürme; Links: VC PN KW IX, Rechts: VE PN KW VIII..... - 54 -

Abbildung 24: GC-O PFS PN II & III ..... - 57 -

Abbildung 25: Vergleich PFS IV - Firmengelände und Umgebung Firma ..... - 58 -

Abbildung 26: Vergleich PFS V - Firmengelände und Umgebung Firma ..... - 59 -

Abbildung 27: Kalibration GC-FID-FPD: Dihydro-2-(3H)-thiophenon..... - 63 -

Abbildung 28: Standardaddition GC-FID-FPD: 2-Methylthiophen ..... - 64 -

Abbildung 29: Kalibration GC-MS in 5 ml H<sub>2</sub>O –Links: 2-Methylthiophen; Rechts: 4-Methylthiazol - 65 -

Abbildung 30: Kalibration GC-MS-EI: 2-Furfurylthiolderivat..... - 68 -

Abbildung 31: FFT-Derivat - Vergleich EI und NCI (Scan-Modus): Links - EI; Rechts - NCI ..... - 69 -

Abbildung 32: Derivatisierung GC-MS-NCI: Rechts - Scan Modus; Links: SIM Modus ..... - 69 -

Abbildung 33: Kalibration GC-MS-NCI Interne Standardisierung..... - 70 -

Abbildung 34: Ergebnisse GC-MS-NCI: PN KW X, XI, XII ..... - 72 -

Abbildung 35: Stabilitätsversuche - Oben: VA Kühlraum/Raumtemperatur - Mitte: VB  
Kühlraum/Raumtemperatur - Unten: VC Kühlraum/Raumtemperatur..... - 85 -

## 6. TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: [8] Schwefelverbindungen und deren Geruchsschwellenwerte .....	- 3 -
Tabelle 2: Übersicht - Technologien und Anwendungen zur Geruchsbeseitigung .....	- 9 -
Tabelle 3: [19][21][23] Übersicht SPME, stationäre Phasen und Anwendungen .....	- 12 -
Tabelle 4: [18][20][30] FPD und FID Eigenschaften.....	- 16 -
Tabelle 5: [18] Arten der Ionisation .....	- 22 -
Tabelle 6: [42] Konzentration, Geruchsschwellenwert und OAV - Camembert Käse .....	- 27 -
Tabelle 7: Probenahme Kühlwasser .....	- 29 -
Tabelle 8: Probenahme Luftproben .....	- 29 -
Tabelle 9: PAL-Einstellungen .....	- 30 -
Tabelle 10: Identifizierte Verbindungen GC-MS.....	- 43 -
Tabelle 11: Retentionszeiten Reinsubstanzen GC-MS .....	- 45 -
Tabelle 12: GCxGC, Identifizierte Verbindungen PN KW I; VA-VD .....	- 47 -
Tabelle 13: GCxGC, Identifizierte Verbindungen PN KW II; VA-VE.....	- 49 -
Tabelle 14: Vergleich GC-O und GC-MS.....	- 53 -
Tabelle 15: Zusammenfassung GC-O Kühlwasser .....	- 55 -
Tabelle 16: Vergleich VE, PN KW III und PFS Kühltürme .....	- 57 -
Tabelle 17: Vergleich PFS IV - Firmengelände und Umgebung Firma .....	- 58 -
Tabelle 18: Vergleich PFS V - Firmengelände und Umgebung Firma .....	- 59 -
Tabelle 19: [8] Geruchsschwellenwerte von 2-Furfurylthiol in wässriger Matrix.....	- 61 -
Tabelle 20: Ergebnisse erste BET-Analyse.....	- 62 -
Tabelle 21: Ergebnisse zweite BET-Analyse.....	- 62 -
Tabelle 22: GC-MS-EI .....	- 67 -
Tabelle 23: GC-MS-EI Auswertung .....	- 67 -
Tabelle 24: Ergebnisse GC-MS-NCI PN KW X.....	- 70 -
Tabelle 25: Ergebnisse GC-MS-NCI PN KW XI.....	- 71 -
Tabelle 26: Ergebnisse GC-MS-NCI PN KW XII.....	- 71 -
Tabelle 27: Abgabe von 2-Furfurylthiol in die Luft - PN KW X.....	- 72 -
Tabelle 28: Abgabe von 2-Furfurylthiol in die Luft - PN KW XI.....	- 72 -
Tabelle 29: Abgabe von 2-Furfurylthiol in die Luft - PN KW XII.....	- 73 -
Tabelle 30: Verwendete Chemikalien und Hersteller .....	- 82 -
Tabelle 31: Geräte und Methodenparameter GC-FID-FPD .....	- 82 -
Tabelle 32: Geräte und Methodenparameter GC-MS.....	- 83 -
Tabelle 33: Geräte und Methodenparameter GCxGC.....	- 83 -
Tabelle 34: Geräte und Methodenparameter GC-O .....	- 83 -
Tabelle 35: Geräte und Methodenparameter GC-MS EI-Methode.....	- 84 -
Tabelle 36: Geräte und Methodenparameter GC-MS NCI-Methode.....	- 84 -
Tabelle 37: Qualitative Ergebnisse PN KW I .....	- 86 -
Tabelle 38: Qualitative Ergebnisse PN KW II-VI; VA .....	- 86 -
Tabelle 39: Qualitative Ergebnisse PN KW II-VI; VB .....	- 87 -
Tabelle 40: Qualitative Ergebnisse PN KW II-VI; VC .....	- 88 -
Tabelle 41: Qualitative Ergebnisse PN KW II-VI; VD.....	- 88 -
Tabelle 42: Qualitative Ergebnisse PN KW II-VI; VE .....	- 89 -
Tabelle 43: Qualitative Ergebnisse PN KW VII und VIII.....	- 89 -

Tabelle 44: Qualitative Ergebnisse PN KW IX ..... - 90 -  
Tabelle 45: Qualitative Ergebnisse PN KW X ..... - 91 -  
Tabelle 46: Qualitative Ergebnisse PN KW XI ..... - 93 -  
Tabelle 47: Qualitative Ergebnisse PN KW XII ..... - 95 -

## 7. ANHANG

### 7.1. Chemikalien und Herstellerliste

Tabelle 30: Verwendete Chemikalien und Hersteller

Chemikalien	Bezugsfirma / Hersteller
2(5H)-Thiophenon	Sigma Aldrich
4-Methylthiazol	Sigma Aldrich
Trans-4,5-Dihydroxy-1,2-dithion	Sigma Aldrich
2-Methylthiophen	Sigma Aldrich
2-Thiophencarboxaldehyd	Sigma Aldrich
Dihydro-2(3H)-thiophenon	Sigma Aldrich
Butylsulfid	Sigma Aldrich
Methylphenylsulfid	Sigma Aldrich
Benzylmercaptan	Sigma Aldrich
2-Furfurylthiol	Alfa Aesar®
3-Methylthiophen	Alfa Aesar®
Pentafluorobenzylbromid	VWR Chemicals
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en	Sigma Aldrich
Salzsäure, 37%	ROTH
Methanol für Analysen; 99.9% Reinheit	ROTH
Cyclohexan für Analysen; 99.9% Reinheit	ROTH
Aceton für Analysen; 99.9% Reinheit	ROTH
Ethanol für Analysen; 99.9% Reinheit	Merck
Dichlormethan für Analysen; 99.9% Reinheit	LGC Promochem

### 7.2. Geräte und Methodenparameter GC-FID-FPD

Tabelle 31: Geräte und Methodenparameter GC-FID-FPD

Geräteparameter	
Analysengerät	Agilent Technologies; Agilent 6890 Plus GC
Säule	Phenomenex; Zebron ZB-5 (30m x 0.25mm x 1µm)
Trägergas	Helium Fluss: 1,4 mL/Min Druck: 86 kPa Fluss-Modus: constant flow
PAL System	CTC Analytics; Combi PAL
Faser	DVB/Carb/PDMS; 2cm
Methode	
Injektion	270°C, splitless
Temperaturprogramm	-10°C (1 Min) – 12°C/Min – 280°C (5 Min)
Detektion	FID (280°C) und FPD (240°C)

### 7.3. Geräte und Methodenparameter GC-MS

Tabelle 32: Geräte und Methodenparameter GC-MS

Geräteparameter	
Analysengerät	Agilent Technologies; Agilent 7890A GC-System
Säule	Agilent J&W Scientific; HP-5MS UI (30m x 0.25mm x 1µm)
Trärgas	Helium Fluss: 1,9 mL/Min Säulenvordruck: 133 kPa Fluss-Modus: constant flow
PAL System	CTC Analytics; Combi PAL
Faser	50/30 DVB/Carb/PDMS, 2cm
Methode	
Modus	Scan und SIM
Injektion	270°C, splitless
Temperaturprogramm	-10°C (1 Min) – 12°C/Min – 280°C (3 Min)
Detektion	5975C VL MSD with Triple-Axis Detector

### 7.4. Geräte und Methodenparameter GCxGC

Tabelle 33: Geräte und Methodenparameter GCxGC

Geräteparameter	
Analysengerät	Shimadzu; GC-MS-QP2010 Ultra
Säule	HP-5MS (30m x 0.25mm x 0.25µm) BPX50 (2.5m x 0.15mm x 0.15µm)
Trärgas	Helium Fluss: 2,77 mL/Min Druck: 150 kPa Fluss-Modus: constant flow
PAL System	CTC Analytics; Combi PAL
Faser	50/30 DVB/Carb/PDMS, 2cm
Methode	
Injektion	260°C, splitless
Temperaturprogramm	-10°C (1 Min) – 12°C/Min – 260°C (1 Min)
Detektion	GCMS-QP2010

### 7.5. Geräte und Methodenparameter GC-O

Tabelle 34: Geräte und Methodenparameter GC-O

Geräteparameter	
Analysengerät	Hewlett Packard 5890 Series II
Olfactory Detection Port (ODP)	Gerstel
Säule	Agilent J&W GC-Columns; DB-5 (30m x 0.320mm x 0.25µm)
Trärgas	Helium Fluss-Modus: constant flow
Faser	DVB/Carb/PDMS, 2cm

Methode	
Injektion	270°C, splitless
Temperaturprogramm	35°C (1Min) – 10°C/Min – 280°C (1Min)
Detektion	FID (300°C) und ODP – Menschliche Nase

## 7.6. Geräte und Methodenparameter GC-MS EI-Methode

Tabelle 35: Geräte und Methodenparameter GC-MS EI-Methode

Geräteparameter	
Analysengerät	Agilent Technologies 7890A; Jasunis
Säule	Agilent J&W GC-Columns; HP-5 MS IU (30m x 25 mm x 25 µm)
Trärgas	Helium Fluss: 1,2 mL/Min Säulenvordruck: 67 kPa Fluss-Modus: constant flow
Ionisation	Elektronenstoß Ionisation (EI)
Methode	
Methode	Scan und SIM
Injektion	Flüssiginjektion, 1 µL, splitless, 230°C
Temperaturprogramm	50°C (1Min) – 10°C/Min – 280°C (10Min)

## 7.7. Geräte und Methodenparameter GC-MS NCI-Methode

Tabelle 36: Geräte und Methodenparameter GC-MS NCI-Methode

Geräteparameter	
Analysengerät	GCMS-QP2010 Plus; Shimadzu
Säule	Zebron ZB-SHT; Phenomenex (30m x 25 mm x 25 µm)
Trärgas	Helium Fluss: 1,2 mL/Min Druck: 72.8 kPa Fluss-Modus: Lineare Geschwindigkeit
Ionisation	Negativ Chemische Ionisation (NCI)
Methode	
Methode	SIM
Injektion	Flüssiginjektion, 1 µL, splitless, 240°C
Temperaturprogramm	60°C (1Min) – 15°C/Min – 230°C (1Min) – 20°C/Min – 290°C (3Min)

### 7.8. Qualitative Analyse: GC-FID-FPD - Stabilitätsversuche

Darstellung der Stabilitätsversuche von PN KW I von VA, VB und VC.

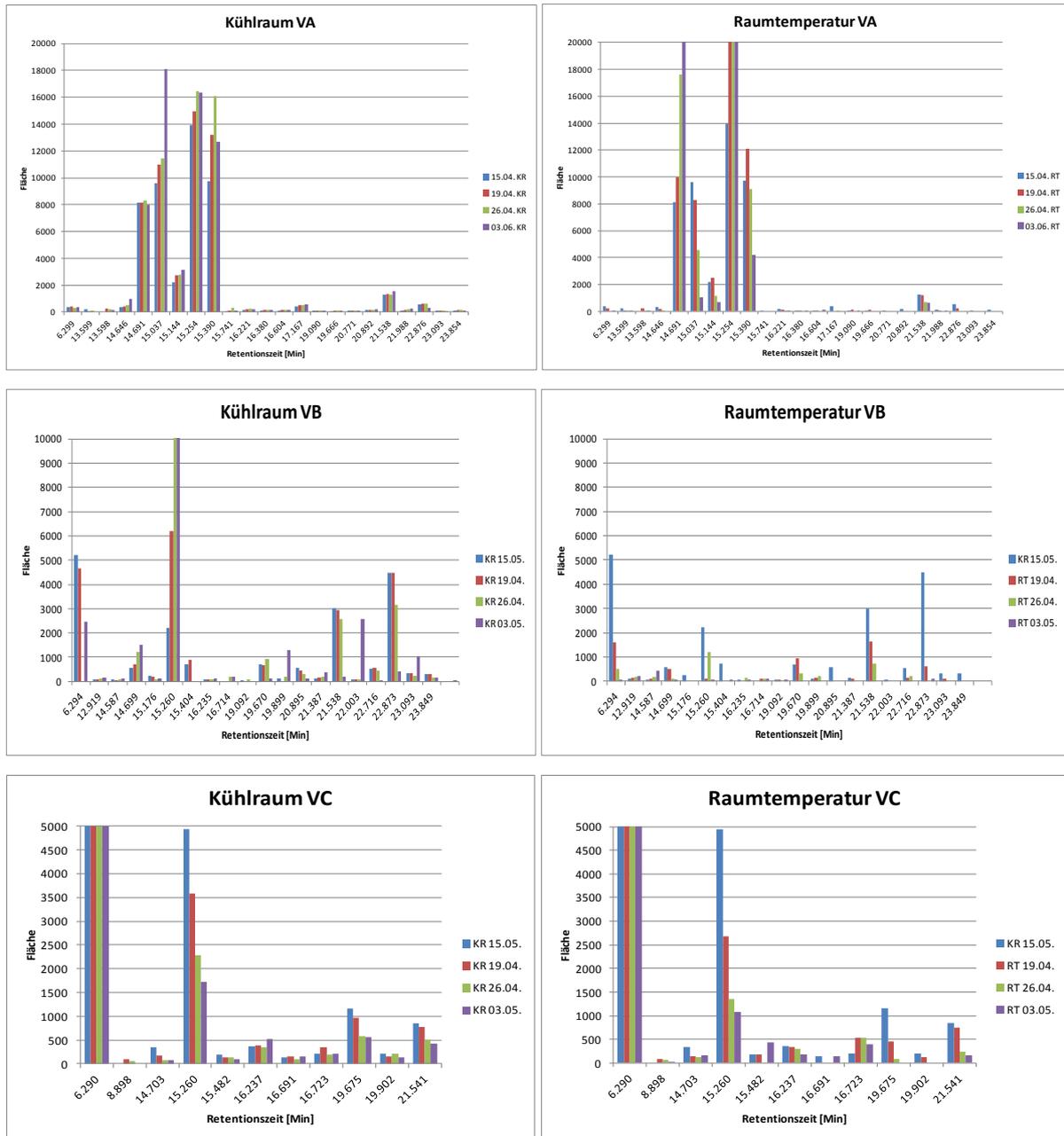


Abbildung 35: Stabilitätsversuche - Oben: VA Kühlraum/Raumtemperatur - Mitte: VB Kühlraum/Raumtemperatur - Unten: VC Kühlraum/Raumtemperatur

## 7.9. GC-MS-Qualitative Analyse

## PN KW I

Tabelle 37: Qualitative Ergebnisse PN KW I

Verbindung	Retentionszeit [Min]	VA - PN KW I	VB - PN KW I	VC - PN KW I	VD - PN KW I
Schwefelkohlenstoff	5,919	Scan: (76) 5458649 ± 194631	Scan: (76) 22235174 ± 338762	Scan: (76) 97934580 ± 1020268	Scan: (76) 25380444 ± 351429
Thiophen	8,604	Scan: (84) 90396 ± 1537	Scan: (84) 210590 ± 6228	Scan: (84) 248098 ± 4024	Scan: (84) 99426 ± 2382
2-Methylthiophen	10,497	Scan: (97) 207086 ± 9614	Scan: (97) 222296 ± 5962	Scan: (97) 162047 ± 11811	Scan: (97) 109742 ± 2494
3-Methylthiophen	10,627	-	Scan: (97) 15529 ± 811	Scan: (97) 55387 ± 1405	Scan: (97) 8850 ± 444
2-Ethylthiophen	12,091	Scan: (97) 123090 ± 9469	-	Scan: (97) 37299 ± 1355	Scan: (97) 33351 ± 1379
2,4-Dithiapentan	12,506	-	Scan: (108) 48202 ± 1368	-	-
2-Furfurylthiol	12,764	Scan: (114) 99848 ± 13666	Scan: (114) 3497 ± 689	Scan: (114) 2392 ± 210	Scan: (114) 34687 ± 8333
Tetrahydrothiophen-3-on	13,429	-	-	Scan: (102) 22131 ± 555	Scan: (102) 18543 ± 1435
2-Methyl-5-(methylthio)-furan	13,74	-	Scan: (128) 33151 ± 946	Scan: (128) 19800 ± 562	-
2-[(Methylthio)-methyl]-furan	14,141	-	Scan: (81) 215430 ± 6008	-	-
2-Thiophen-carboxaldehyd	14,195	Scan: (111) 470872 ± 19264	Scan: (111) 118437 ± 16222	Scan: (111) 37822 ± 1306	Scan: (111) 105776 ± 4009
Dihydro-2-[3H]-thiophenon	14,254	Scan: (102) 1002266 ± 40679	Scan: (102) 197550 ± 7781	Scan: (102) 379519 ± 6460	Scan: (102) 237015 ± 6127
4H-Thiopyran-4-on	14,577	Scan: (112) 2356381 ± 86638	Scan: (112) 510860 ± 25975	Scan: (112) 54143 ± 3222	Scan: (112) 808852 ± 12912
2-(5H)-Thiophenon	14,683	Scan: (100) 547388 ± 37473	Scan: (100) 130374 ± 6637	Scan: (100) 45845 ± 3994	Scan: (100) 188046 ± 7027
5-Methyltetrahydrothiophen-2-on	14,803	Scan: (116) 1140015 ± 49159	Scan: (116) 341008 ± 10515	Scan: (116) 761173 ± 12724	Scan: (116) 238709 ± 8001
2-(Methylthio)-thiophen	14,836	-	Scan: (130) 55148 ± 2188	Scan: (130) 112808 ± 1684	-
5-Methyl-2(5H)-thiophenon	14,931	Scan: (114) 1133944 ± 85905	Scan: (114) 174760 ± 14961	-	Scan: (114) 241159 ± 16949
Methylthiofuran	15,249	Scan: (114) 107605 ± 12217	-	-	-
3-(Methylthio)-thiophen	15,406	-	Scan: (130) 44158 ± 2433	Scan: (130) 45672 ± 696	-
1,2,4-Trithiolan	15,742	-	-	Scan: (124) 62560 ± 1990	Scan: (124) 20673 ± 4627
1,3-Dithian	15,888	Scan: (120) 24661 ± 2412	-	-	-
2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	16,179	-	Scan: (144) 96256 ± 4479	Scan: (144) 349786 ± 6431	Scan: (144) 10017 ± 574
2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	16,232	-	Scan: (144) 20965 ± 1028	Scan: (144) 40992 ± 1591	-
1,2-Dithian-4-on	16,666	Scan: (134) 124948 ± 7295	Scan: (134) 44378 ± 2000	Scan: (134) 19257 ± 484	Scan: (134) 32228 ± 659
1,3-Dithiole-2-thion	18,973	Scan: (134) 15184 ± 709	Scan: (134) 58075 ± 5875	Scan: (134) 49653 ± 1844	Scan: (134) 43749 ± 3285
1,2,4,5-Tetrathian	19,095	Scan: (156) 17498 ± 2280	Scan: (156) 50976 ± 3654	Scan: (156) 143960 ± 5480	Scan: (156) 29405 ± 2075
Lenthionin	22,227	Scan: (142) 17388 ± 740	Scan: (142) 52859 ± 6811	Scan: (142) 26287 ± 1021	Scan: (142) 26121 ± 2460

## VA – PN KW II bis VI

Tabelle 38: Qualitative Ergebnisse PN KW II-VI; VA

Verbindung	Retentionszeit [Min]	VA - PN KW II	VA - PN KW III	VA - PN KW IV	VA - PN KW V	VA - PN KW VI
Thiophen	8,602	Scan: (84) 61398 SIM: 61990	Scan: (84) 57071 SIM: 45630	Scan: (84) 85069 SIM: 94465	Scan: (84) 47184 SIM: 57368	Scan: (84) 49731 SIM: 58066
2-Methylthiophen	10,452	Scan: (97) 106892 SIM: 130439	Scan: (97) 95760 SIM: 105973	Scan: (97) 816503 SIM: 1062301	Scan: (97) 104053 SIM: 145920	Scan: (97) 223066 SIM: 299574
3-Methylthiophen	10,631	Scan: (97) 10625 SIM: 12117	Scan: (97) 20248 SIM: 19576	Scan: (97) 9795 SIM: 10853	Scan: (97) 7504 SIM: 10192	Scan: (97) 6790 SIM: 10017
2-Furfurylthiol	12,774	Scan: (114) 13422 SIM: 16409	Scan: (114) 6525 SIM: 5032	Scan: (114) 62306 SIM: 68619	Scan: (114) 5131 SIM: 8450	Scan: (114) 20278 SIM: 229228
2-Methyl-5-(methylthio)-furan	13,745	Scan: (128) 133154 SIM: 177473	Scan: (128) 185587 SIM: 224750	-	Scan: (128) 139313 SIM: 198066	-
2-[(Methylthio)-methyl]-furan	14,137	-	Scan: (81) 156814 SIM: 173236	-	Scan: - SIM: 11193	-
Methylthiofuran	14,188	-	-	-	-	Methylthiofuran Scan: (114) 37263 Sim: -
2-Thiophen-carboxaldehyd	14,198	Scan: (111) 76766 SIM: 91541	Scan: (111) 37047 SIM: 32925	Scan: (111) 50792 SIM: 73053	Scan: (111) 65623 SIM: 100471	Scan: (111) 18171 SIM: 234077
Dihydro-2-[3H]-thiophenon	14,256	Scan: (102) 2227318 SIM: 2652912	Scan: (102) 52783 SIM: 104335	-	Scan: (102) 1492075 SIM: 1952919	Scan: (102) 123180 SIM: 1559938
But-1-en-3-ynyl ethyl sulfid	14,593	Scan: (114) 69148 SIM: 63542	-	-	-	-

Verbindung	Retentionszeit [Min]	VA - PN KW II	VA - PN KW III	VA - PN KW IV	VA - PN KW V	VA - PN KW VI
2(5H)-Thiophenon	14,697	Scan: (100) 427407 SIM: 386818	-	-	Scan: (100) 756462 SIM: 1136583	Scan: (100) 729260 SIM: 793385
5-Methyltetrahydrothiophen-2-on	14,810	Scan: (116) 7432181 SIM: 8501511	-	-	Scan: (116) 9100437 SIM: 11250078	Scan: (116) 2249404 SIM: 2887251
2-Methylthiothiophen	14,833	-	Scan: (130) 166520 SIM: 206782	-	-	-
3-Methylthiothiophen oder 2-Formyl-5-methylthiophen	15,409	-	3-Methylthiothiophen Scan: (130) 129606 SIM: 151945	2-Formyl-5-methylthiophen Scan: (126) 66701 SIM:-	-	-
1,2,4-Trithiolan	15,747	-	Scan: (124) 21338 SIM: 21952	-	-	-
2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	16,179	Scan: (144) 144189 SIM: 219072	Scan: (144) 728345 SIM: 892645	Scan: - SIM: 6343	Scan: (144) 85040 SIM: 143008	-
2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	16,231	-	Scan: (144) 446964 SIM: 546676	Scan: - SIM: 1504	Scan: (144) 34264 SIM: 57039	-
1,2-Dithian-4-on	16,664	-	-	-	-	Scan: (134) 119970 SIM: 164642
Bis(2-furfuryl)disulfid	17,160	-	Scan: (81) 157876 SIM:-	Scan: (81) 142584 SIM: -	Scan: (81) 70335 SIM: -	-
2-Methyl-1,3-dithian	17,431	-	-	-	-	Scan: (134) 84180 SIM: 107801
2-Benzothiazole-carboxaldehyd	18,904	-	-	Scan: (163) 311227 SIM: -	-	-
Lenthionin	22,225	-	-	-	-	Scan: (142) 25930 SIM: 32455

## VB – PN KW II bis VI

Tabelle 39: Qualitative Ergebnisse PN KW II-VI; VB

Verbindung	Retentionszeit [Min]	VB - PN KW II	VB - PN KW III	VB - PN KW IV	VB - PN KW V	VB - PN KW VI
Thiophen	8,602	Scan: (84) 62814 SIM: 122531	Scan: (84) 63536 SIM: 137543	Scan: (84) 63898 SIM: 141136	Scan: (84) 53335 SIM: 132117	Scan: (84) 66279 SIM: 155372
2-Methylthiophen	10,452	Scan: (97) 56823 SIM: 130368	Scan: (97) 52523 SIM: 174453	Scan: (97) 49393 SIM: 129707	Scan: (97) 47970 SIM: 133627	Scan: (97) 69797 SIM: 185311
3-Methylthiophen	10,631	Scan: (97) 10868 SIM: 24403	Scan: (97) 11144 SIM: 17363	Scan: (97) 13912 SIM: 44026	Scan: (97) 15371 SIM: 37347	Scan: (97) 17402 SIM: 38905
2-Ethylthiophen	12,094	-	Scan: (97) 47698 SIM:-	Scan: (97) 31196 SIM:-	Scan: (97) 43080 SIM:-	Scan: (97) 44545 SIM:-
2-Furfurylthiol	12,774	Scan: (114) 7496 SIM: 38378	Scan: (114) 3532 SIM: 26386	Scan: (114) 2659 SIM: 33127	Scan: (114) 3217 SIM: 17922	Scan: (114) 30455 SIM: 291568
2-Methyl-5-(methylthio)-furan	13,745	Scan: (128) 492521 SIM: 697382	Scan: (128) 257154 SIM: 314450	Scan: (128) 177113 SIM: 231220	Scan: (128) 141660 SIM: 179690	Scan: (128) 67554 SIM: 94895
2-[(Methylthio)methyl]-furan	14,137	Scan: (81) 759773 SIM: 1329495	Scan: (81) 1397055 SIM: 2435434	Scan: (81) 1094571 SIM: 2385861	Scan: (81) 961516 SIM: 1884487	Scan: (81) 1275720 SIM: 2431265
2-Thiophen-carboxaldehyd	14,198	Scan: (111) 115708 SIM: 234687	Scan: (111) 47866 SIM: 138552	Scan: (111) 52706 SIM: 160392	Scan: (111) 49982 SIM: 158282	Scan: (111) 50254 SIM: 156892
Dihydro-2-[3H]-thiophenon	14,256	Scan: (102) 619073 SIM: 1089120	Scan: (102) 99795 SIM: 186459	Scan: (102) 172762 SIM: 325590	Scan: (102) 179929 SIM: 393097	Scan: (102) 28837 SIM: 75161
But-1-en-3-ynyl ethyl sulfid oder 4H-Thiopyran-4-on	14,593	Scan: (112) 360701 SIM: 406064	Scan: (112) 66555 SIM: 126934	Scan: (112) 90347 SIM: 155449	Scan: (112) 149767 SIM: 231150	Scan: (112) 62798 SIM: 82598
2(5H)-Thiophenon	14,697	Scan: (100) 180209 SIM: 271996	Scan: (100) 168428 SIM: 336467	Scan: (100) 129368 SIM: 335287	Scan: (100) 149965 SIM: 360743	Scan: (100) 89972 SIM: 204727
5-Methyltetrahydrothiophen-2-on	14,810	Scan: (116) 1115565 SIM: 1991452	Scan: (116) 409165 SIM: 713847	Scan: (116) 597650 SIM: 1370975	Scan: (116) 870497 SIM: 1860650	Scan: (116) 127258 SIM: 236289
2-Methylthiothiophen	14,833	-	-	-	-	Scan: (130) 73363 SIM: 209769
1,2,4-Trithiolan	15,747	-	-	-	-	Scan: (124) 57492 SIM: 142894
2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	16,179	Scan: (144) 169904 SIM: 628614	Scan: (144) 75481 SIM: 190666	Scan: (144) 117646 SIM: 353196	Scan: (144) 112842 SIM: 310318	Scan: (144) 262331 SIM: 775852
2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	16,231	Scan: (144) 72862 SIM: 251268	Scan: (144) 53801 SIM: 146340	Scan: (144) 125206 SIM: 377348	Scan: (144) 103802 SIM: 300824	Scan: (144) 110724 SIM: 321453
1,3-Dithiole-2-thion	19,008	Scan: (134) 138446 SIM: 175363	Scan: (134) 85810 SIM: 116753	Scan: (134) 65613 SIM: 154235	Scan: (134) 117848 SIM: 174192	Scan: (134) 110590 SIM: 141669
1,2,4,5-Tetrathian	19,098	Scan: (156) 33258 SIM: 85787	Scan: (156) 10751 SIM: 34064	Scan: (156) 16625 SIM: 51876	Scan: (156) 34161 SIM: 100527	Scan: (156) 15982 SIM: 48400

## VC – PN KW II bis VI

Tabelle 40: Qualitative Ergebnisse PN KW II-VI; VC

Verbindung	Retentionszeit [Min]	VC - PN KW II	VC - PN KW III	VC - PN KW IV	VC - PN KW V	VC - PN KW VI
Thiophen	8,602	Scan: (84) 126406 SIM: 271478	Scan: (84) 114400 SIM: 227149	Scan: (84) 171370 SIM: 376400	Scan: (84) 87322 SIM: 187552	Scan: (84) 87689 SIM: 186866
2-Methylthiophen	10,452	Scan: (97) 123523 SIM: 283105	Scan: (97) 156312 SIM: 359810	Scan: (97) 327307 SIM: 721894	Scan: (97) 351619 SIM: 826695	Scan: (97) 112692 SIM: 290489
3-Methylthiophen	10,631	Scan: (97) 28254 SIM: 63246	Scan: (97) 19169 SIM: 40993	Scan: (97) 29576 SIM: 65352	Scan: (97) 26551 SIM: 61718	Scan: (97) 24645 SIM: 58027
2-Furfurylthiol	12,774	Scan: (114) 16462 SIM: 223750	Scan: (114) 16632 SIM: 145112	Scan: (114) 42555 SIM: 373692	Scan: (114) 8501 SIM: 131446	Scan: (114) 23630 SIM: 411591
2-Methyl-5-(methylthio)-furan	13,745	Scan: (128) 37980 SIM: 30226	Scan: (128) 228616 SIM: 292727	Scan: (128) 81232 SIM: 102667	Scan: (128) 72435 SIM: 94182	Scan: (128) 21463 SIM: 28553
2-[[Methylthio)methyl]-furan	14,137	Scan: (81) 57792 SIM: 115656	Scan: (81)58252 SIM: 115173	Scan: (81) 81261 SIM: 157255	Scan: (81) 63352 SIM: 122007	Scan: (81) 36708 SIM: 81363
2-Thiophen-carboxaldehyd	14,198	Scan: (111) 76713 SIM: 196059	Scan: (111) 117845 SIM: 270720	Scan: (111) 139505 SIM: 317325	Scan: (111) 129736 SIM: 285170	Scan: (111) 63788 SIM: 175897
Dihydro-2-[3H]-thiophenon	14,256	Scan: (102) 424221 SIM: 896646	Scan: (102) 494264 SIM: 848979	Scan: (102) 707011 SIM: 1355825	-	Scan: (102) 335491 SIM: 804470
2-Thiophenmethanol	14,580	-	-	-	Scan: (114) 53732 SIM: 85464	-
But-1-en-3-ynyl ethyl sulfid oder 4H-Thiopyran-4-one	14,593	Scan: (112) 105114 SIM: 235430	Scan: (112) 167017 SIM: 275518	Scan: (112) 153970 SIM: 302591	-	Scan: (112) 130107 SIM: 223012
2(5H)-Thiophenon	-	Scan: (100) 81605 SIM: 185734	Scan: (100) 127236 SIM: 252089	Scan: (100) 131045 SIM: 248210	Scan: (100) 8256 SIM: 50959	Scan: (100) 127753 SIM: 330000
5-Methyltetrahydrothiophen-2-on	14,810	Scan: (116) 784569 SIM: 1458534	Scan: (116) 839285 SIM: 1400278	Scan: (116) 914731 SIM: 1207805	-	Scan: (116) 366862 SIM: 629091
2-Methylthiothiophen	14,833	Scan: (130) 950166 SIM: 2527878	Scan: (130) 333977 SIM: 844075	Scan: (130) 2508893 SIM: 6239091	Scan: (130) 445196 SIM: 1217146	Scan: (130) 899534 SIM: 2569383
3-Methylthiothiophen	15,409	Scan: (130) 436289 SIM: 866646	Scan: (130) 367765 SIM: 678593	Scan: (130) 1595637 SIM: 2889890	Scan: (130) 291955 SIM: 600560	Scan: (130) 318069 SIM: 712170
1,2,4-Trithiolan	15,742	Scan: (124) 44364 SIM: 113845	Scan: (124) 52068 SIM: 122328	Scan: (124) 32688 SIM: 89550	Scan: (124) 109287 SIM: 295712	Scan: (124) 50356 SIM: 137558
2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	16,176	Scan: (144) 626339 SIM: 1664542	Scan: (144) 254023 SIM: 616900	Scan: (144) 1303114 SIM: 3042325	Scan: (144) 565288 SIM: 1476427	Scan: (144) 975171 SIM: 2566698
2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	16,244	Scan: (144) 160642 SIM: 470682	Scan: (144) 195590 SIM: 519325	Scan: (144) 724407 SIM: 1905643	Scan: (144) 232823 SIM: 641131	Scan: (144) 162115 SIM: 469080
2-[[Methylthio)methyl]-furan	17,159	-	Scan: (81) 309063 SIM:-	Scan: (81) 466809 SIM:-	-	Scan: (81) 295753 SIM:-
1,3-Dithiole-2-thion	19,008	Scan: (134) 120228 SIM: 173368	Scan: (134) 129691 SIM: 172497	Scan: (134) 139896 SIM: 167428	Scan: (134) 134198 SIM: 220001	Scan: (134) 124927 SIM: 197129
1,2,4,5-Tetrathian	19,098	Scan: (156) 11091 SIM: 30026	Scan: (156) 11688 SIM: 28701	-	-	Scan: (156) 11460 SIM: 35424

## VD – PN KW II bis VI

Tabelle 41: Qualitative Ergebnisse PN KW II-VI; VD

Verbindung	Retentionszeit [Min]	VD - PN KW II	VD - PN KW III	VD - PN KW IV	VD - PN KW V	VD - PN KW VI
Thiophen	8,602	Scan: (84) 66985 SIM: 142007	Scan: (84)74006 SIM: 153907	Scan: (84) 78131 SIM: 171513	Scan: (84) 115089 SIM: 231377	Scan: (84) 53986 SIM: 118043
2-Methylthiophen	10,452	Scan: (97) 50925 SIM: 138294	Scan: (97) 54956 SIM: 152446	Scan: (97) 53132 SIM: 156840	Scan: (97) 74823 SIM: 197133	Scan: (97) 71248 SIM: 196314
3-Methylthiophen	10,631	Scan: (97) 16028 SIM: 33794	Scan: (97) 14697 SIM: 35675	Scan: (97) 21381 SIM: 44049	Scan: (97) 19879 SIM: 44161	Scan: (97) 15268 SIM: 35085
2-Furfurylthiol	12,774	Scan: (114) 6558 SIM: 52990	Scan: (114) 11587 SIM: 98875	Scan: (114) 10854 SIM: 89698	Scan: (114) 19682 SIM: 218594	Scan: (114) 14640 SIM: 205986
2-Methyl-5-(methylthio)-furan	13,745	Scan: (128) 283402 SIM: 349248	Scan: (128) 229464 SIM: 292684	Scan: (128) 174191 SIM: 217834	Scan: (128) 119656 SIM: 162562	Scan: (128) 102376 SIM: 152907
2-[[Methylthio)methyl]-furan	14,137	Scan: (81) 26672 SIM: 52329	Scan: (81) 36015 SIM: 65641	Scan: (81) 27919 SIM: 61317	Scan: (81) 42318 SIM: 92455	Scan: (81) 21965 SIM: 51245
2-Thiophen-carboxaldehyd	14,198	Scan: (111) 66280 SIM: 160444	Scan: (111) 56618 SIM: 126175	Scan: (111) 62293 SIM: 197624	Scan: (111) 63941 SIM: 171039	Scan: (111) 50378 SIM: 121913
Dihydro-2-[3H]-thiophenon	14,256	Scan: (102) 276597 SIM: 516792	Scan: (102) 79076 SIM: 177505	Scan: (102) 103395 SIM: 169847	Scan: (102) 72902 SIM: 177997	Scan: (102) 32613 SIM: 87478
But-1-en-3-ynyl ethyl sulfid oder 4H-Thiopyran-4-on	14,593	Scan: (112) 272060 SIM: 389524	Scan: (112) 74933 SIM: 133485	Scan: (112) 71606 SIM: 178824	-	-
2(5H)-Thiophenon	14,693	Scan: (100) 193285 SIM: 406113	Scan: (100) 163698 SIM: 297314	Scan: (100) 133222 SIM: 307803	Scan: (100) 136172 SIM: 266562	Scan: (100) 43591 SIM: 129754
5-Methyltetrahydrothiophen-2-on	14,810	Scan: (116) 549411 SIM: 1138506	Scan: (116) 127621 SIM: 247896	Scan: (116) 237068 SIM: 482550	Scan: (116) 227802 SIM: 415317	-
2-Methylthiothiophen	14,833	Scan: (130) 31506 SIM: 117515	Scan: (130) 76599 SIM: 185886	Scan: (130) 78360 SIM: 204357	Scan: (130) 750945 SIM: 2110581	Scan: (130) 242196 SIM: 768429
3-Methylthiothiophen	15,409	Scan: (130) 54809 SIM: 130740	-	Scan: (130) 113523 SIM: 262640	Scan: (130) 315514 SIM: 653395	Scan: (130) 99441 SIM: 240854
1,2,4-Trithiolan	15,742	Scan: (124) 41603 SIM: 113915	-	Scan: (124) 14509 SIM: 51988	-	Scan: (124) 107968 SIM: 246495
2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	16,176	Scan: (144) 87526 SIM: 237281	Scan: (144) 88925 SIM: 223690	Scan: (144) 135378 SIM: 374515	Scan: (144) 797823 SIM: 2089695	Scan: (144) 597931 SIM: 1727457

Verbindung	Retentionszeit [Min]	VD - PN KW II	VD - PN KW III	VD - PN KW IV	VD - PN KW V	VD - PN KW VI
2-Methyl-5-(methylthio)-thiophene	16,244	Scan: (144) 32386 SIM: 96448	Scan: (144) 55347 SIM: 149007	Scan: (144) 126898 SIM: 381461	Scan: (144) 197557 SIM: 558003	Scan: (144) 154668 SIM: 475168
2-Benzothiazol-carboxaldehyd	18,906	Scan: (163) 252274 SIM: -	-	-	-	-
2-[(Methylthio)methyl]-furan	17,159	-	Scan: (81) 148010 SIM: -	Scan: (81) 138142 SIM: -	Scan: (81) 183190 SIM: -	Scan: (81) 99732 SIM: -
1,3-Dithiole-2-thion	19,008	Scan: (134) 100815 SIM: 142110	Scan: (134) 79168 SIM: 115305	Scan: (134) 82792 SIM: 146053	Scan: (134) 91064 SIM: 166500	Scan: (134) 100409 SIM: 155361
1,2,4,5-Tetrathian	19,098	Scan: (156) 18626 SIM: 42033	-	-	-	-

VE – PN KW II bis VI

Tabelle 42: Qualitative Ergebnisse PN KW II-VI; VE

Verbindung	Retentionszeit [Min]	VE - PN KW II	VE - PN KW III	VE - PN KW V	VE - PN KW VI
Thiophen	8,602	Scan: (84) 82954 SIM: 163194	Scan: (84) 70737 SIM: 136019	Scan: (84) 5631 SIM: 118729	Scan: (84) 8944 SIM: 190184
Thiazol	9,641	Scan: (85) 39825 SIM: 33618	Scan: (85) 45786 SIM: 37266	-	-
2-Methylthiophen	10,502	Scan: (97) 411712 SIM: 840140	Scan: (97) 338169 SIM: 685971	Scan: (97) 27346 SIM: 636453	Scan: (97) 45547 SIM: 996811
3-Methylthiophen	10,635	Scan: (97) 15841 SIM: 40894	Scan: (97) 9866 SIM: 33247	Scan: - SIM: 27339	Scan: (97) 1284 SIM: 27205
2-Furfurylthiol	12,761	Scan: (114) 116650 SIM: 723372	Scan: (114) 114615 SIM: 882256	Scan: (114) 8221 SIM: 998649	Scan: (114) 12085 SIM: 1028783
2-Thiophen-carboxaldehyd	14,205	Scan: (111) 373079 SIM: 895157	Scan: (111) 283668 SIM: 504770	Scan: (111) 16532 SIM: 401642	Scan: (111) 539164 SIM: 1380028
Dihydro-2-[3H]-thiophenon	14,256	Scan: (102) 1237246 SIM: 2671924	Scan: (102) 1730457 SIM: 3233808	Scan: (102) 120167 SIM: 2442911	Scan: (102) 1160328 SIM: 2384139
4H-Thiopyran-4-on	14,580	Scan: (112) 3091904 SIM: 4379338	Scan: (112) 3143064 SIM: 4186722	Scan: (112) 294191 SIM: 3891947	Scan: (112) 4046050 SIM: 5665968
2(5H)-Thiophenon	14,693	Scan: (100) 866713 SIM: 1694741	Scan: (100) 1015560 SIM: 1975811	Scan: (100) 116842 SIM: 2630698	Scan: (100) 1003946 SIM: 2086502
5-Methyltetrahydrothiophen-2-on	14,797	Scan: (116) 3083285 SIM: 6303627	Scan: (116) 3293877 SIM: 6070432	Scan: (116) 300331 SIM: 5971428	Scan: (116) 1575239 SIM: 3131066
5-Methyl-2[5H]-thiophenon	14,936	Scan: (114) 991042 SIM: 3755308	Scan: (114) 939961 SIM: 4025549	Scan: (114) 83802 SIM: 3830635	Scan: (114) 1274462 SIM: 4206964
5-Methyl-2-thiophen-carboxaldehyd	15,405	-	-	-	Scan: (126) 63407 SIM: 40755
2,3,4,5-Tetramethylthiophen	15,470	-	Scan: (125) 931631 SIM: 114959	Scan: (125) 62792 SIM: 107805	-
1,2-Dithian-4-on	16,664	Scan: (134) 162022 SIM: 290734	Scan: (134) 136955 SIM: 224949	Scan: (134) 12849 SIM: 220515	Scan: (134) 187384 SIM: 340491
2-Methyl-1,3-dithian	17,419	-	-	Scan: (134) 8889 SIM: 284179	-
1,3-Dithiole-2-thion	18,988	Scan: (134) 53916 SIM: 93625	Scan: (134) 51862 SIM: 82378	Scan: (134) 4137 SIM: 65970	Scan: (134) 55688 SIM: 76901
1,2,4,5-Tetrathian	19,105	Scan: (156) 35502 SIM: 60734	Scan: (156) 26579 SIM: 79173	Scan: (156) 1911 SIM: 60075	Scan: (156) 25597 SIM: 55057

PN KW VII+VIII

Tabelle 43: Qualitative Ergebnisse PN KW VII und VIII

Verbindung	Retentionszeit [Min]	VA - PN KW VII	VE - PN KW VII	VA - PN KW VIII	VE - PN KW VIII
Schwefelkohlenstoff	5,511	Scan: (76) 2505759 ± 55526 SIM: -	Scan: (76) 15725205 ± 446158 SIM: -	Scan: (76) 4167117 ± 141566 SIM: -	Scan: (76) 4369880 ± 132379 SIM: -
Thiophen	8,204	Scan: (84) 76904 ± 9221 SIM: 307928	Scan: (84) 94962 ± 1721 SIM: 272276	Scan: (84) 80423 ± 830 SIM: 286330	Scan: (84) 104898 ± 3816 SIM: 285136
2,3-Dihydrothiophen	9,958	Scan: (85) 42160 ± 1890 SIM: 98499	Scan: (85) 31988 ± 1162 SIM: 63322	Scan: (85) 26728 ± 931 SIM: 43960	Scan: (85) 79300 ± 2516 SIM: 162882
2-Methylthiophen	10,113	Scan: (97) 164003 ± 36340 SIM: 746868	Scan: (97) 690408 ± 17195 SIM: 1773680	Scan: (97) 198233 ± 1930 SIM: 570095	Scan: (97) 476889 ± 10204 SIM: 975587
3-Methylthiophen	10,246	-	Scan: (97) 23921 ± 2172 SIM: 63842	Scan: (97) 11474 ± 924 SIM: 42227	Scan: (97) 13962 ± 507 SIM: 35722
2-Ethylthiophen	11,709	Scan: (97) 40416 ± 4717 SIM: 170672	Scan: (97) 34313 ± 2296 SIM: 8021	Scan: (97) 40513 ± 2079 SIM: 100801	Scan: (97) 43007 ± 2489 SIM: 201972
2-Furfurylthiol	12,402	Scan: (114) 23077 ± 4232 SIM: 404615	-	-	Scan: (114) 40090 ± 2859 SIM: 363335
2,4-Dimethylthiophen	13,690	-	-	-	2,4-Dimethylthiophen Scan: 76088 ± 2112 (111) SIM: 329881
Methylthiofuran	13,835	Scan: (114) 91858 ± 1851 SIM: 675133	-	-	-
2-Thiophen-carboxaldehyd	13,848	Scan: (111) 236463 ± 7228 SIM: 775133	Scan: (111) 71215 ± 1236 SIM: 75189	Scan: (111) 59546 ± 3381 SIM: 79807	Scan: (111) 555657 ± 9261 SIM: 1656584

Verbindung	Retentionszeit [Min]	VA - PN KW VII	VE - PN KW VII	VA - PN KW VIII	VE - PN KW VIII
Dihydro-2-[3H]-thiophenon	13,894	Scan: (102) 666697 ± 22373 SIM: 2250824	Scan: (102) 716825 ± 34589 SIM: 1515272	Scan: (102) 1456926 ± 64934 SIM: 5040001	Scan: (102) 229176 ± 6295 SIM: 710740
2-Thiophenmethanol	14,227	-	Scan: (114) 41292 ± 1026 SIM: 180153	-	-
4H-Thiopyran-4-on	14,234	Scan: (112) 1034818 ± 25731 SIM: 3014872	-	Scan: (112) 322477 ± 10253 SIM: 521964	Scan: (112) 1545797 ± 17117 SIM: 4804433
2(5H)-Thiophenon	14,334	Scan: (100) 196677 ± 9060 SIM: 510039	-	Scan: (100) 68418 ± 3189 SIM: 284084	Scan: (100) 661086 ± 21492 SIM: 1910945
5-Methyltetrahydrothiophen-2-on	14,455	Scan: (116) 929034 ± 16437 SIM: 3845115	Scan: (116) 141236 ± 2783 SIM: 386874	Scan: (116) 2585344 ± 55708 SIM: 9975840	Scan: (116) 299774 ± 4549 SIM: 1049125
5-Methyl-2(5H)-thiophenon	14,590	Scan: (114) 491355 ± 10697 SIM: 1594596	-	Scan: (114) 106682 ± 2807 SIM: 43366	Scan: (114) 808174 ± 21927 SIM: 3252136
2-Formyl-5-methylthiophen	15,069	-	Scan: (126) 17478 ± 1126 SIM: 232619	-	-
1,2,4-Trithiolan	15,393	-	Scan: (124) 26189 ± 2251 SIM: 79948	-	-
2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	15,851	-	Scan: (144) 37114 ± 237 SIM: 454575	Scan: (144) 95953 ± 6952 SIM: 444669	-
2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	15,902	-	Scan: (144) 9664 ± 442 SIM: 134051	Scan: (144) 43106 ± 5616 SIM: 232242	-
1,2-Dithian-4-on	16,336	Scan: (134) 89476 ± 4965 SIM: 212441	-	Scan: (134) 49930 ± 3232 SIM: 64729	Scan: (134) 111918 ± 4808 SIM: 301472
Lenthionin	21,947	-	-	-	Scan: (142) 44943 ± 9135 SIM: 181107

## PN KW IX

Tabelle 44: Qualitative Ergebnisse PN KW IX

Verbindung	Retentionszeit [Min]	VC - PN KW IX
Thiophen	8,204	Scan: (84) 1267988 ± 67896 SIM: 2627963 ± 136584
2,3-Dihydrothiophen	9,958	Scan: (85) 112505 ± 23755 SIM: 181343 ± 36334
2-Methylthiophen	10,113	Scan: (97) 2936850 ± 75247 SIM: 5747356 ± 313177
3-Methylthiophen	10,252	Scan: (97) 100896 ± 11543 SIM: 172145 ± 18997
2-Ethylthiophen	11,719	Scan: (97) 428820 ± 139400 SIM: 526989 ± 140519
2-Furfurylthiol	12,402	Scan: - SIM: 70240 ± 1775
2-Methyl-5-(methylthio)-furan	13,397	Scan: (128) 820293 ± 17043 SIM: 1642385 ± 78322
2-Methyl-tetrahydrothiophen-2-on	13,65	Scan: (116) 69418 ± 3094 SIM: -
2-Thiophencarboxaldehyd	13,856	Scan: (111) 392552 ± 11145 SIM: 438433 ± 17126
Dihydro-2-[3H]-thiophenon	13,903	Scan: (102) 1585222 ± 48426 SIM: 2754083 ± 85312
4H-Thiopyran-4-on	14,234	Scan: (112) 700245 ± 25658 SIM: 2084601 ± 159701
2(5H)-Thiophenon	14,341	Scan: (100) 225277 ± 3076 SIM: 354882 ± 21829
5-Methyltetrahydrothiophen-2-on	14,455	Scan: (116) 1068842 ± 31656 SIM: 1630621 ± 153143
2-(Methylthio)-thiophen	14,493	Scan: (130) 243952 ± 5504 SIM: 495132 ± 13918
5-Methyl-2(5H)-thiophenon	14,596	Scan: (114) 153545 ± 11153 SIM: 308082 ± 25967
3-(Methylthio)-thiophen	15,066	Scan: (130) 278928 ± 11597 SIM: 748255 ± 28753
1,2,4-Trithiolan	15,400	Scan: (124) 292478 ± 62340 SIM: 554497 ± 147593
2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	15,849	Scan: (144) 659672 ± 19674 SIM: 1305279 ± 62332
2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	15,897	Scan: (144) 376133 ± 9658 SIM: 1036731 ± 53106
1,2-Dithian-4-on	16,336	Scan: - SIM: 147825 ± 16017
1,2,4,5-Tetrathian	18,785	Scan: (156) 251107 ± 22018 SIM: 416233 ± 26191
Lenthionin	21,937	Scan: (142) 96851 ± 15711 SIM: 117506 ± 23277

PN KW X

Tabelle 45: Qualitative Ergebnisse PN KW X

Verbindung	Retentions-Zeit [Min]	VA Zulauf	VA Überlauf	VB Zulauf	VB Überlauf	VC Zulauf	VC Überlauf	VD Zulauf	VD Überlauf	VE Zulauf	VE Überlauf
Thiophen	8,204	Scan: (84) 1439456 ± 80350 SIM: 2959212 ± 175767	Scan: (84) 513230 ± 169275 SIM: 1069083 ± 305483	Scan: 1292975 SIM: 2679626	Scan: (84) 817156 ± 28373 SIM: 1682318 ± 73519	Scan: (84) 386830 ± 28664 SIM: 783865 ± 44505	Scan: (84) 405978 ± 5020 SIM: 839409 ± 21090	Scan: (84) 1963245 ± 96826 SIM: 3976965 ± 172020	Scan: (84) 1068799 ± 163022 SIM: 2201978 ± 332101	Scan: (84) 1577520 ± 95976 SIM: 3236239 ± 196052	Scan: (84) 852903 ± 97950 SIM: 1772923 ± 209564
Dimethyl- disulfid	9,637	-	-	-	-	Scan: (94) 69200 ± 14179 SIM: -	Scan: (94) 74295 ± 7138 SIM: -	-	-	-	-
2,3-Dihydro- thiophen	9,958	Scan: (85) 204501 ± 26815 SIM: 52947 ± 40986	Scan: (85) 204501 ± 35152 SIM: 334198 ± 45662	Scan: 206781 SIM: 323119	Scan: (85) 197334 ± 35898 SIM: 303133 ± 58707	Scan: (85) 220486 ± 9054 SIM: 216062 ± 20162	Scan: (85) 111852 ± 7749 SIM: 238565 ± 7432	Scan: (85) 254529 ± 14888 SIM: 407846 ± 11272	Scan: (85) 147145 ± 10880 SIM: 246692 ± 8397	Scan: (85) 654183 ± 32258 SIM: 1125359 ± 55534	Scan: (85) 529528 ± 42950 SIM: 889466 ± 97326
2-Methyl- thiophen	10,113	Scan: (97) 2451971 ± 68503 SIM: 4522752 ± 147249	Scan: (97) 603908 ± 21708 SIM: 1282648 ± 32650	Scan: (97) 1953808 SIM: 3696149	Scan: (97) 795690 ± 7371 SIM: 1593231 ± 30946	Scan: (97) 220486 ± 2170 SIM: 406741 ± 6680	Scan: (97) 212737 ± 4425 SIM: 383140 ± 2320	Scan: (97) 2342009 ± 86484 SIM: 4325996 ± 169237	Scan: (97) 564893 ± 72160 SIM: 1187699 ± 207128	Scan: (97) 3256358 ± 18144 SIM: 5857353 ± 33433	Scan: (97) 1836860 ± 65496 SIM: 3383253 ± 115116
3-Methyl- thiophen	10,252	Scan: (97) 61639 ± 9098 SIM: 80528 ± 13559	Scan: (97) 20521 ± 551 SIM: 79495 ± 10819	Scan: 77178 SIM: 104685	Scan: (97) 73030 ± 15341 SIM: 104568 ± 29498	Scan: - SIM: 40256 ± 2905	Scan: - SIM: 47299 ± 5054	Scan: (97) 104340 ± 7545 SIM: 172823 ± 24661	Scan: (97) 63592 ± 19228 SIM: 76268 ± 24661	-	Scan: (97) 49875 ± 7704 SIM: 75739 ± 17375
2- Ethylthiophen	11,719	Scan: (97) 226911 ± 31234 SIM: 416119 ± 63440	Scan: (97) 169068 ± 25440 SIM: 304376 ± 65429	Scan: 180529 SIM: 291646	Scan: (97) 199786 ± 51166 SIM: 320371 ± 48975	Scan: (97) 50609 ± 973 SIM: 61251 ± 7612	Scan: (97) 61221 ± 12998 SIM: 69376 ± 9052	Scan: (97) 227865 ± 18551 SIM: 385026 ± 38740	Scan: (97) 146227 ± 44291 SIM: 215795 ± 15097	Scan: (97) 83718 ± 36 SIM: 145046 ± 9142	Scan: (97) 162736 ± 39403 SIM: 406905 ± 64984
Methylthio- furan	12,167	Scan: (114) 69505 ± 4030 SIM: 1370984 ± 429610	Scan: (114) 152589 ± 7865 SIM: 49845 ± 9384	Scan: (114) 102565 SIM: 2090197	Scan: (114) 165239 ± 16488 SIM: 77631 ± 11443	-	-	-	-	-	-
2-Furfurylthiol	12,402	Scan: (114) 1219295 ± 142572 SIM: 6266185 ± 16167	Scan: (114) 161806 ± 62662 SIM: 915722 ± 380971	Scan: (114) 523938 SIM: 2958194	Scan: (114) 130678 ± 16106 SIM: 701973 ± 157026	Scan: - SIM: 30184 ± 522	Scan: - SIM: 28658 ± 308	Scan: (114) 554370 ± 73286 SIM: 3532533 ± 392614	Scan: (114) 31291 ± 7786 SIM: 129924 ± 19471	Scan: (114) 1325706 ± 43151 SIM: 7675146 ± 67221	Scan: (114) 251953 ± 27094 SIM: 1462864 ± 198458
2,4- Dimethylthio- phen	13,373	Scan: - SIM: 405669 ± 67284	-	-	-	Scan: - SIM: 297114 ± 70092	Scan: - SIM: 314476 ± 21627	Scan: - SIM: 388634 ± 138616	Scan: - SIM: 206964 ± 92921	Scan: (111) 436068 ± 3909 SIM: 1003407 ± 880	Scan: (111) 323268 ± 31202 SIM: 717094 ± 57638
2-Methyl-5- (methylthio)- furan	13,397	Scan: - SIM: 285438 ± 117469	Scan: - SIM: 483822 ± 174176	-	-	-	-	Scan: - SIM: 259271 ± 87739	Scan: - SIM: 225198 ± 93337	-	-
2-[(Methyl- thio)-methyl]- furan	13,808	-	-	Scan: (128) 160742 SIM: 210822	Scan: (128) 114296 ± 1458 SIM: 181862 ± 21523	Scan: (128) 40172 ± 58 SIM: 103396 ± 2506	Scan: (128) 49813 ± 660 SIM: 105543 ± 12358	-	-	-	-
2- Thiophencarbo- xaldehyd	13,856	Scan: (111) 1027822 ± 54839 SIM: 1457077 ± 56606	Scan: (111) 729244 ± 5003 SIM: 1040959 ± 60328	Scan: (111) 1674248 SIM: 1932243	Scan: (111) 1425285 ± 32203 SIM: 1874282 ± 115250	-	-	Scan: (111) 922694 ± 31556 SIM: 1217768 ± 59915	Scan: (111) 563590 ± 75069 SIM: 704290 ± 103767	Scan: (111) 3532443 ± 21366 SIM: 5302338 ± 138185	Scan: (111) 2640647 ± 193733 SIM: 3926097 ± 411871
Dihydro-2- [3H]- thiophenon	13,903	Scan: (102) 3313573 ± 107738 SIM: 5656455 ± 128905	Scan: (102) 3877033 ± 74319 SIM: 6797570 ± 111141	Scan: (102) 1261645 SIM: 2232961	Scan: (102) 1670745 ± 28578 SIM: 2982844 ± 10334	Scan: (102) 93797 ± 16808 SIM: 305343 ± 44976	Scan: (102) 106497 ± 10141 SIM: 263625 ± 5182	Scan: (102) 997716 ± 18941 SIM: 1808547 ± 49861	Scan: (102) 1291516 ± 27298 SIM: 2337245 ± 15533	Scan: (102) 1636871 ± 33037 SIM: 2851277 ± 72761	Scan: (102) 2632660 ± 147254 SIM: 4686094 ± 270384
4H-Thiopyran- 4-on	14,234	Scan: (112) 3511070 ± 199040 SIM: 6520340 ± 390444	Scan: (112) 4075045 ± 82467 SIM: 7495447 ± 391724	Scan: (112) 1606444 SIM: 3335260	Scan: (112) 1810924 ± 13886 SIM: 3947109 ± 124535	-	-	Scan: (112) 1105006 ± 26877 SIM: 2210210 ± 196539	Scan: (112) 1226693 ± 25280 SIM: 2627825 ± 189166	Scan: (112) 9598343 ± 67643 SIM: 15644186 ± 35982	Scan: (112) 10007795 ± 489873 SIM: 16695381 ± 905322

Verbindung	Retentions-Zeit [Min]	VA Zulauf	VA Überlauf	VB Zulauf	VB Überlauf	VC Zulauf	VC Überlauf	VD Zulauf	VD Überlauf	VE Zulauf	VE Überlauf
2(5H)-Thiophenon	14,341	Scan: (100) 1487597 ± 118675 SIM: 2494392 ± 68229	Scan: (100) 887566 ± 40058 SIM: 1522648 ± 29086	Scan: (100) 704618 SIM: 986759	Scan: (100) 705886 ± 11750 SIM: 1260491 ± 135347	-	-	Scan: (100) 626426 ± 45243 SIM: 1134404 ± 91325	Scan: (100) 336925 ± 29255 SIM: 534788 ± 22079	Scan: (100) 4184452 ± 79793 SIM: 6660348 ± 46471	Scan: (100) 2575170 ± 167959 SIM: 4043974 ± 132720
5-Methyltetrahydrothiophen-2-on	14,455	Scan: (116) 3282793 ± 53648 SIM: 5306622 ± 62129	Scan: (116) 3620132 ± 33714 SIM: 5870794 ± 118546	Scan: (116) 845608 SIM: 1459694	Scan: (116) 1147428 ± 43339 SIM: 1982809 ± 84997	Scan: (116) 157716 ± 8371 SIM: 186477 ± 20834	Scan: (116) 174508 ± 7122 SIM: 315216 ± 5577	Scan: (116) 654661 ± 3201 SIM: 1174955 ± 63095	Scan: (116) 792700 ± 24263 SIM: 1311013 ± 51029	Scan: (116) 1477690 ± 742 SIM: 2610585 ± 18451	Scan: (116) 2308589 ± 175750 SIM: 3721444 ± 285268
2-(Methylthio)-thiophen	14,493	-	-	-	-	Scan: (130) 184388 ± 13426 SIM: 415200 ± 20602	Scan: (130) 185255 ± 23790 SIM: 416145 ± 24410	-	-	-	-
5-Methyl-2(5H)-thiophenon	14,596	Scan: (114) 1854873 ± 26400 SIM: 1386505 ± 65005	Scan: (114) 1402304 ± 3679 SIM: 2535199 ± 58234	Scan: (114) 835247 SIM: 430501	Scan: (114) 746541 ± 75014 SIM: 1157724 ± 40807	-	-	Scan: (114) 853097 ± 10593 SIM: 1659122 ± 203653	Scan: (114) 510390 ± 1719 SIM: 1815755 ± 79384	Scan: (114) 5802875 ± 180143 SIM: 9168158 ± 344746	Scan: (114) 4231239 ± 260567 SIM: 7050612 ± 171823
2-Methyl-3-thiophenethiol	14,774	-	-	-	-	-	-	Scan: (130) 199346 ± 23774 SIM: -	-	Scan: (130) 504029 ± 18088 SIM: -	-
2-Formyl-5-methylthiophen										Scan: (126) 175126 ± 4130 SIM: -	-
3-(Methylthio)-thiophen	15,066	-	-	-	-	Scan: (130) 165724 ± 17916 SIM: 310346 ± 3336	Scan: (130) 173565 ± 17827 SIM: 345702 ± 12952	Scan: (130) 57333 ± 3060 SIM: 296494 ± 8009	-	-	-
1,2,4-Trithiolan	15,400	Scan: (124) 83902 ± 3090 SIM: 180190 ± 9699	Scan: (124) 67146 ± 9023 SIM: 132357 ± 38948	Scan: (124) 67635 SIM: 133501	Scan: (124) 67487 ± 7553 SIM: 111951 ± 7455	Scan: (124) 218601 ± 11325 SIM: 464197 ± 19370	Scan: (124) 247076 ± 13242 SIM: 518035 ± 39702	Scan: (124) 69019 ± 2187 SIM: 116257 ± 19324	Scan: (124) 57208 ± 8274 SIM: 125184 ± 35504	-	-
2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	15,849	Scan: (144) 119074 ± 18698 SIM: 231014 ± 37468	Scan: (144) 81115 ± 25550 SIM: 151700 ± 47153	Scan: (144) 130289 SIM: 242688	Scan: (144) 139132 ± 21807 SIM: 273699 ± 44862	Scan: (144) 828016 ± 66608 SIM: 1715869 ± 127446	Scan: (144) 848635 ± 94465 SIM: 1742810 ± 174624	Scan: (144) 91608 ± 5490 SIM: 171714 ± 14437	Scan: (144) 71269 ± 12142 SIM: 139855 ± 32626	Scan: (144) 63467 ± 2468 SIM: 93188 ± 6399	-
2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	15,897	-	-	-	-	Scan: (144) 349559 ± 43908 SIM: 770813 ± 96960	Scan: (144) 371352 ± 48082 SIM: 809107 ± 128512	-	-	-	-
1,2-Dithian-4-on	16,336	Scan: (134) 266121 ± 26086 SIM: 356882 ± 38500	Scan: (134) 266703 ± 32269 SIM: 320738 ± 11853	Scan: (134) 223732 SIM: 283378	Scan: (134) 291898 ± 14252 SIM: 360221 ± 59685	-	-	Scan: (134) 151274 ± 10083 SIM: 190029 ± 28153	Scan: (134) 126763 ± 10996 SIM: 163628 ± 30923	Scan: (134) 506961 ± 15991 SIM: 621540 ± 27222	Scan: (134) 505316 ± 44610 SIM: 692131 ± 72099
1,2,4,5-Tetrathian	18,785	Scan: (156) 104434 ± 7734 SIM: 169174 ± 364	Scan: (156) 87752 ± 19256 SIM: 136026 ± 51341	Scan: (156) 67015 SIM: 101439	Scan: (156) 74634 ± 5782 SIM: 98368 ± 11241	Scan: (156) 18151 ± 1536 SIM: 38167 ± 178	Scan: (156) 17763 ± 800 SIM: 41469 ± 2344	Scan: (156) 149434 ± 2771 SIM: 333364 ± 13213	Scan: (156) 66511 ± 2989 SIM: 174143 ± 1638	Scan: (156) 96230 ± 7613 SIM: 281053 ± 9640	Scan: (156) 47906 ± 2923 SIM: 143693 ± 12061
Lenthionin	21,937	Scan: (142) 125875 ± 3672 SIM: 163525 ± 3915	Scan: (142) 51710 ± 6404 SIM: 69251 ± 11873	Scan: (142) 134327 SIM: 182132	Scan: (142) 92734 ± 13865 SIM: 123718 ± 24475	-	-	Scan: (142) 365228 ± 17490 SIM: 447789 ± 21355	Scan: (142) 60180 ± 6773 SIM: 75805 ± 8980	Scan: (142) 429859 ± 12659 SIM: 540057 ± 23829	Scan: (142) 133130 ± 19675 SIM: 179448 ± 18979

PN KW XI

Tabelle 46: Qualitative Ergebnisse PN KW XI

Verbindung	Retentions-Zeit [Min]	VA Zulauf	VA Überlauf	VB Zulauf	VB Überlauf	VC Zulauf	VC Überlauf	VD Zulauf	VD Überlauf	VE Zulauf	VE Überlauf
Thiophen	8,204	Scan: (84) 1240075 ± 85220 SIM: 2558951 ± 151447	Scan: (84) 525859 ± 50593	Scan: (84) 1230679 ± 101500	Scan: (84) 643286 ± 55285 SIM: 1314133 ± 101821	Scan: (84) 1322970 ± 68391	Scan: (84) 670186 ± 27164 SIM: 2776529 ± 170071	Scan: (84) 1697227 ± 131653	Scan: (84) 953429 ± 85089 SIM: 1955249 ± 127937	Scan: (84) 1700786 ± 93734 SIM: 3550576 ± 229179	Scan: (84) 844171 ± 22348 SIM: 1801886 ± 75264
2,3-Dihydrothiophen	9,958	Scan: (85) 227284 ± 25051 SIM: 385605 ± 52874	Scan: (85) 149950 ± 10678	Scan: (85) 172402 ± 16155	Scan: (85) 174832 ± 10932 SIM: 279840 ± 21049	Scan: (85) 143867 ± 8366 SIM: 228575 ± 9754	Scan: (85) 130497 ± 16091 SIM: 203939 ± 18134	Scan: (85) 220303 ± 17635 SIM: 340772 ± 27473	Scan: (85) 152180 ± 13822 SIM: 232219 ± 24484	Scan: (85) 506414 ± 13365 SIM: 892493 ± 18242	Scan: (85) 498231 ± 25722 SIM: 877613 ± 16002
2-Methylthiophen	10,113	Scan: (97) 1961984 ± 98986 SIM: 3718167 ± 85863	Scan: (97) 472360 ± 28732	Scan: (97) 1852357 ± 70387	Scan: (97) 633130 ± 20251 SIM: 1387031 ± 40304	Scan: (97) 1878006 ± 68803	Scan: (97) 660428 ± 24891 SIM: 1399263 ± 3872	Scan: (97) 1915227 ± 103212	Scan: (97) 549422 ± 24305 SIM: 3486309 ± 79486	Scan: (97) 2829136 ± 49438 SIM: 5041395 ± 81438	Scan: (97) 2411896 ± 34004 SIM: 4470869 ± 40499
3-Methylthiophen	10,252	Scan: (97) 56222 ± 3492 SIM: 124580 ± 790	Scan: (97) 27210 ± 1527	Scan: (97) 71796 ± 894	Scan: (97) 50716 ± 5184 SIM: 46586 ± 3880	Scan: (97) 137474 ± 5420 SIM: 202554 ± 10372	Scan: (97) 110397 ± 2092 SIM: 170004 ± 254	Scan: (97) 73488 ± 12177 SIM: 140418 ± 14213	Scan: (97) 39493 ± 776 SIM: 38478 ± 4602	Scan: (97) 220215 ± 13200 SIM: 449051 ± 12898	Scan: (97) 195719 ± 3211 SIM: 293508 ± 9027
2-Ethylthiophen	11,719	Scan: (97) 164174 ± 13953 SIM: 436253 ± 38082	Scan: (97) 105931 ± 10895	Scan: (97) 165585 ± 2269	Scan: (97) 118547 ± 3627 SIM: 264368 ± 626	Scan: (97) 122280 ± 8481 SIM: 170728 ± 11538	Scan: (97) 92228 ± 7008 SIM: 118504 ± 436	Scan: (97) 191602 ± 8235 SIM: 359805 ± 75		Scan: (97) 136981 ± 1893 SIM: 204051 ± 2340	Scan: (97) 112957 ± 4209 SIM: 207760 ± 6261
Methylthiofuran	11,834	Scan: (114) 86554 ± 7952 SIM: 2873370 ± 195188	Scan: (114) 177638 ± 10958	Scan: (114) 180137 ± 2539	Scan: (114) 238418 ± 945 SIM: 111006 ± 6042	Scan: (114) 288567 ± 4948 SIM: -	Scan: (114) 266504 ± 3930 SIM: -				
Ethenylthiophen	12,145	-	-	-	-	Scan: (110) 71787 ± 5171 SIM: -				Scan: (110) 134716 ± 3737 SIM: -	Scan: (110) 148844 ± 3318 SIM: -
2-Furfurylthiol	12,402	Scan: (114) 1002300 ± 777671 SIM: 5560493 ± 772115	Scan: (114) 56763 ± 842	Scan: (114) 586859 ± 28214	Scan: (114) 110659 ± 178 SIM: 587249 ± 34786	Scan: (114) 33396 ± 650 SIM: 210506 ± 1167	Scan: (114) 27239 ± 1311 SIM: 260653 ± 52286	Scan: (114) 642109 ± 9103 SIM: 3860243 ± 276715	Scan: (114) 43451 ± 7957 SIM: 325116 ± 40726	Scan: (114) 24037 ± 1540 SIM: 213687 ± 12056	Scan: (114) 192629 ± 3078 SIM: 164183 ± 9874
2,4-Dimethylthiophen	13,373	Scan: - SIM: 1831550 ± 258644	Scan: - SIM: 1481132 ± 302117	-	-			Scan: - SIM: 1842383 ± 206017	Scan: - SIM: 1410561 ± 217421	Scan: - SIM: 1816880 ± 217432	Scan: - SIM: 1415063 ± 253636
2-Methyl-5-(methylthio)furan	13,397	Scan: - SIM: 162685 ± 33448	Scan: - SIM: 229602 ± 80988	Scan: - SIM: 2205710 ± 190856	Scan: - SIM: 2095903 ± 294256	Scan: (128) 160049 ± 940 SIM: 2399541 ± 225504					
2-[(Methylthio)-methyl]-furan	13,808	-	-	Scan: (81) 314621 ± 29666 SIM: 535775 ± 31386	Scan: (81) 138769 ± 5368 SIM: 239193 ± 3574						
2-Thiophencarboxaldehyd	13,856	Scan: (111) 724639 ± 84409 SIM: 1148025 ± 119333	Scan: (111) 471007 ± 67593	Scan: (111) 1506390 ± 80059	Scan: (111) 1044118 ± 20066 SIM: 1234400 ± 50726	Scan: (111) 359146 ± 25728 SIM: 369809 ± 34354	Scan: (111) 256111 ± 19059 SIM: 248141 ± 36065	Scan: (111) 870302 ± 33659 SIM: 1124724 ± 54075	Scan: (111) 533404 ± 85257 SIM: 656775 ± 93429	Scan: (111) 1270814 ± 114850 SIM: 1364740 ± 118391	Scan: (111) 953897 ± 183677 SIM: 939445 ± 196284
Dihydro-2-[3H]-thiophenon	13,903	Scan: (102) 2586573 ± 126905 SIM: 4534639 ± 211205	Scan: (102) 3145415 ± 32179 SIM: 5533097 ± 59662	Scan: (102) 1133034 ± 31625 SIM: 2000978 ± 77163	Scan: (102) 1445345 ± 20158 SIM: 2578655 ± 15387	Scan: (102) 773917 ± 40319 SIM: 1383280 ± 59809	Scan: (102) 790134 ± 40873 SIM: 1419379 ± 47285	Scan: (102) 896657 ± 27151 SIM: 1636029 ± 47285	Scan: (102) 1290150 ± 14330 SIM: 2331173 ± 3925	Scan: (102) 4770217 ± 81521 SIM: 8391357 ± 146377	Scan: (102) 6260115 ± 41919 SIM: 11120707 ± 94024
4H-Thiopyran-4-on	14,234	Scan: (112) 3071063 ± 178482 SIM: 5546091 ± 331056	Scan: (112) 3198337 ± 216967	Scan: (112) 1708968 ± 80980 SIM: 3225366 ± 179529	Scan: (112) 1761884 ± 5132 SIM: 3331297 ± 84142	Scan: (112) 993242 ± 28020 SIM: 1817307 ± 34124	Scan: (112) 932222 ± 204056 SIM: 1801542 ± 320190	Scan: (112) 1075156 ± 23275 SIM: 2174850 ± 49104	Scan: (112) 1285639 ± 19063 SIM: 2679079 ± 69835	Scan: (112) 2382706 ± 70230 SIM: 4387416 ± 49036	Scan: (112) 973522 ± 168079 SIM: 2037228 ± 299775

Verbindung	Retentions-Zeit [Min]	VA Zulauf	VA Überlauf	VB Zulauf	VB Überlauf	VC Zulauf	VC Überlauf	VD Zulauf	VD Überlauf	VE Zulauf	VE Überlauf
2(5H)-Thiophenon	14,341	Scan: (100) 1048565 ± 66642 SIM: 1386659 ± 133107	Scan: (100) 634002 ± 29195	Scan: (100) 578072 ± 23361	Scan: (100) 528036 ± 4691	Scan: (100) 379817 ± 10238	Scan: (100) 365799 ± 10922	Scan: (100) 607034 ± 22411	Scan: (100) 368397 ± 31852	Scan: (100) 3057080 ± 57287 SIM: 5079254 ± 34157	Scan: (100) 1943565 ± 73300 SIM: 3420084 ± 118373
5-Methyltetrahydrothiophen-2-on	14,455	Scan: (116) 3196683 ± 2723 SIM: 5275559 ± 40993	Scan: (116) 3516199 ± 34323 SIM: 5800991 ± 4730	Scan: (116) 1055103 ± 14565 SIM: 1948687 ± 2710	Scan: (116) 1312075 ± 19773 SIM: 2401842 ± 122243	Scan: (116) 530726 ± 6258	Scan: (116) 535078 ± 25703 SIM: 938456 ± 8493	Scan: (116) 656321 ± 5103 SIM: 1122938 ± 1714	Scan: (116) 835676 ± 35871 SIM: 1398409 ± 85791	Scan: (116) 2693218 ± 59445 SIM: 4436795 ± 84691	Scan: (116) 1980577 ± 23281 SIM: 3342723 ± 36716
2-(Methylthio)-thiophen	14,493	-	-	-	-	Scan: (130) 1896378 ± 77432 SIM: 3598684 ± 151431	Scan: (130) 1501077 ± 105699 SIM: 2981503 ± 199745	-	-	-	-
5-Methyl-2(5H)-thiophenon	14,596	Scan: (114) 1738597 ± 85476 SIM: 2674265 ± 154542	Scan: (114) 1244014 ± 64546 SIM: 3199879 ± 173235	Scan: (114) 960122 ± 7059	Scan: (114) 868873 ± 2459	Scan: (114) 399678 ± 9636	Scan: (114) 232156 ± 84386 SIM: 839974 ± 241544	Scan: (114) 891713 ± 6333 SIM: 730776 ± 23954	Scan: (114) 630865 ± 19843 SIM: 1868597 ± 66705	Scan: (114) 1084852 ± 25464 SIM: 1551185 ± 182345	Scan: (114) 312842 ± 56334 SIM: 675867 ± 19150
2-Methyl-3-thiophenethiol	14,774	Scan: (130) 127590 ± 21675 SIM:-	-	-	-	-	-	Scan: (130) 169313 ± 6741 SIM:-	-	-	-
2-Formyl-5-methylthiophen	15,078	-	-	-	-	-	-	-	-	Scan: (126) 201301 ± 8897 SIM:-	-
3-(Methylthio)-thiophen	15,066	-	-	Scan: (130) 112501 ± 8272 SIM: 364733 ± 3818	-	Scan: (130) 593259 ± 28810 SIM: 1005042 ± 46389	Scan: (130) 512878 ± 55709 SIM: 942690 ± 80756	-	-	-	-
1,2,4-Trithiolan	15,400	Scan: (124) 93870 ± 602 SIM: 220631 ± 12448	Scan: (124) 60868 ± 3468 SIM: 99162 ± 9921	Scan: (124) 81556 ± 4421 SIM: 278692 ± 8291	Scan: (124) 77111 ± 1321 SIM: 242205 ± 31321	Scan: (124) 128076 ± 3675 SIM: 333081 ± 28440	Scan: (124) 114585 ± 280 SIM: 328212 ± 1864	Scan: (124) 76141 ± 3942 SIM: 217344 ± 15920	Scan: (124) 76128 ± 505 SIM: 189943 ± 6916	Scan: (124) 94329 ± 2806 SIM: 372894 ± 10016	Scan: (124) 175145 ± 4906 SIM: 445913 ± 8375
2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	15,849	Scan: (144) 171782 ± 31670 SIM: 333104 ± 66331	Scan: (144) 86492 ± 24624 SIM: 290852 ± 70761	Scan: (144) 326051 ± 27689 SIM: 648417 ± 55927	Scan: (144) 306850 ± 32452 SIM: 613060 ± 65635	Scan: (144) 4404727 ± 152447 SIM: 9021911 ± 419953	Scan: (144) 3292778 ± 251926 SIM: 6665236 ± 506883	Scan: (144) 103913 ± 3512 SIM: 205437 ± 10833	Scan: (144) 86824 ± 23955 SIM: 168492 ± 47226	Scan: (144) 309363 ± 55280 SIM: 620324 ± 107325	Scan: (144) 204454 ± 59187 SIM: 408822 ± 126356
2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	15,897	-	-	-	-	Scan: (144) 445790 ± 11851 SIM: 980405 ± 21031	Scan: (144) 338070 ± 17081 SIM: 781815 ± 11354	-	-	-	-
1,2-Dithian-4-on	16,336	Scan: (134) 187945 ± 12934 SIM: 237418 ± 20211	Scan: (134) 151160 ± 15673 SIM: 192140 ± 25756	Scan: (134) 197058 ± 12191 SIM: 235878 ± 10737	Scan: (134) 193074 ± 11016 SIM: 226938 ± 5947	Scan: (134) 132095 ± 10098 SIM: 157390 ± 14321	Scan: (134) 122134 ± 36479 SIM: 117281 ± 53997	Scan: (134) 135228 ± 4000 SIM: 146102 ± 5329	Scan: (134) 101804 ± 13807 SIM: 119121 ± 16440	Scan: (134) 314517 ± 11325 SIM: 411768 ± 10067	Scan: (134) 297626 ± 13180 SIM: 406828 ± 15112
Thieno-(3,2b)-thiophen	16,901	-	-	-	-	Scan: (140) 117304 ± 5658 SIM:-	-	Scan: (140) 126213 ± 4944 SIM:-	-	Scan: (140) 200857 ± 9091 SIM:-	-
1,3-Dithiole-2-thion	18,719	-	-	-	-	Scan: (134) 274500 ± 18388 SIM: 314435 ± 18839	Scan: (134) 290001 ± 31696 SIM: 324927 ± 48524	Scan: (134) 370867 ± 1594 SIM: 455756 ± 22665	Scan: (134) 341055 ± 15119 SIM: 396587 ± 32627	-	-
1,2,4,5-Tetrathian	18,785	Scan: (156) 117662 ± 10241 SIM: 183553 ± 12151	Scan: (156) 51638 ± 2729 SIM: 66733 ± 4870	Scan: (156) 101883 ± 1958 SIM: 140957 ± 455	Scan: (156) 77863 ± 1458 SIM: 106372 ± 7228	Scan: (156) 257577 ± 27797 SIM: 463400 ± 36619	Scan: (156) 177725 ± 15850 SIM: 380525 ± 36999	Scan: (156) 157853 ± 3187 SIM: 253800 ± 5121	Scan: (156) 97717 ± 1930 SIM: 224477 ± 8677	Scan: (156) 81122 ± 2040 SIM: 219865 ± 6598	Scan: (156) 45102 ± 8547 SIM: 146682 ± 6052

Verbindung	Retentions-Zeit [Min]	VA Zulauf	VA Überlauf	VB Zulauf	VB Überlauf	VC Zulauf	VC Überlauf	VD Zulauf	VD Überlauf	VE Zulauf	VE Überlauf
Lenthionin	21,937	Scan: (142) 114239 ± 16249 SIM: 146804 ± 18892	-	Scan: (142) 195905 ± 3728 SIM: 256521 ± 964	Scan: (142) 137409 ± 15047 SIM: 177962 ± 12636	Scan: (142) 116482 ± 4680 SIM: 143684 ± 10853	Scan: (142) 64380 ± 4720 SIM: 82113 ± 10424	Scan: (142) 355219 ± 3805 SIM: 442121 ± 6147	Scan: (142) 73446 ± 11241 SIM: 99433 ± 12514	-	-

PN KW XII

Tabelle 47: Qualitative Ergebnisse PN KW XII

Verbindung	Retentions-Zeit [Min]	VA Zulauf	VA Überlauf	VB Zulauf	VB Überlauf	VC Zulauf	VC Überlauf	VD Zulauf	VD Überlauf	VE Zulauf	VE Überlauf
Thiophen	8,204	Scan: (84) 243597 ± 11096 SIM: 516045 ± 27577	Scan: (84) 65344 ± 4064 SIM: 134934 ± 3818	Scan: (84) 123734 ± 1448 SIM: 264610 ± 6215	Scan: (84) 96906 ± 6180 SIM: 199849 ± 18537	Scan: (84) 617206 ± 18279 SIM: 1285455 ± 46790	Scan: (84) 148520 ± 7040 SIM: 313687 ± 10919	Scan: (84) 201663 ± 1548 SIM: 423545 ± 3885	Scan: (84) 77933 ± 4197 SIM: 168480 ± 6208	Scan: (84) 201476 ± 8261 SIM: 419593 ± 15090	Scan: (84) 96926 ± 4016 SIM: 208536 ± 9970
Dimethyl-disulfid	9,621	-	-	-	-	-	-	Scan: (94) 12574 ± 4659 SIM: -	Scan: (94) 12990 ± 1246 SIM: -	-	-
2,3-Dihydrothiophen	9,958	Scan: (85) 28093 ± 1533 SIM: 47381 ± 2238	Scan: (85) 19013 ± 2207 SIM: 34464 ± 2295	Scan: (85) 12525 ± 542 SIM: 22251 ± 135	Scan: (85) 12115 ± 1458 SIM: 18782 ± 304	Scan: (85) 24458 ± 960 SIM: 44661 ± 2553	Scan: (85) 16774 ± 946 SIM: 29479 ± 3812	Scan: (85) 12594 ± 706 SIM: 22992 ± 696	Scan: (85) 11041 ± 501 SIM: 17124 ± 678	Scan: (85) 89583 ± 8055 SIM: 173614 ± 12585	Scan: (85) 80549 ± 3567 SIM: 155624 ± 7654
2-Methylthiophen	10,113	Scan: (97) 504796 ± 5895 SIM: 962414 ± 9760	Scan: (97) 149176 ± 2712 SIM: 327579 ± 5292	Scan: (97) 249520 ± 4144 SIM: 503261 ± 10489	Scan: (97) 122623 ± 1364 SIM: 246013 ± 18443	Scan: (97) 1821549 ± 75799 SIM: 3360830 ± 159725	Scan: (97) 603480 ± 28205 SIM: 1200341 ± 32697	Scan: (97) 468720 ± 2777 SIM: 1005563 ± 103619	Scan: (97) 162213 ± 4367 SIM: 348313 ± 3838	Scan: (97) 655470 ± 16511 SIM: 1232363 ± 34342	Scan: (97) 448269 ± 4811 SIM: 860403 ± 34172
3-Methylthiophen	10,252	Scan: (97) 21612 ± 1900 SIM: 38376 ± 3865	Scan: (97) 8205 ± 1205 SIM: 13406 ± 858	Scan: (97) 8884 ± 716 SIM: 26738 ± 2289	Scan: (97) 10890 ± 970 SIM: 16164 ± 1214	Scan: (97) 34623 ± 1768 SIM: 88936 ± 6111	-	Scan: (97) 19047 ± 1394 SIM: 37791 ± 1505	Scan: (97) 15908 ± 413 SIM: 23348 ± 285	Scan: (97) 16521 ± 1626 SIM: 29905 ± 2204	Scan: (97) 9498 ± 941 SIM: 17407 ± 1015
2-Ethylthiophen	11,719	Scan: (97) 37542 ± 1872 SIM: 65182 ± 2819	Scan: (97) 28431 ± 402 SIM: 56907 ± 4744	Scan: (97) 31018 ± 932 SIM: 50971 ± 2779	Scan: (97) 26969 ± 2041 SIM: 46204 ± 3722	Scan: (97) 105315 ± 7350 SIM: 183942 ± 11675	Scan: (97) 93391 ± 12845 SIM: 161191 ± 21508	Scan: (97) 48056 ± 2903 SIM: 79838 ± 3403	Scan: (97) 43452 ± 2972 SIM: 73677 ± 2542	Scan: (97) 58881 ± 3812 SIM: 130505 ± 10213	Scan: (97) 44860 ± 1578 SIM: 111444 ± 8166
Methylthiofuran	11,834	Scan: (114) 20640 ± 137 SIM: 576055 ± 2710	Scan: (114) 35418 ± 479 SIM: 521731 ± 8496	Scan: (114) 316818 ± 9323 SIM: 135828 ± 4418	Scan: (114) 388543 ± 26831 SIM: 179418 ± 12510	Scan: (114) 6524 ± 578 SIM: 18067 ± 1807	Scan: (114) 25071 ± 343 SIM: 24048 ± 2565	Scan: (114) 31430 ± 823 SIM: 31190 ± 7617	Scan: (114) 51595 ± 1530 SIM: 18499 ± 445	-	-
2-Furfurylthiol	12,402	Scan: (114) 4586 ± 704 SIM: 34585 ± 670	Scan: (114) 7413 ± 442 SIM: 71429 ± 2236	Scan: (114) 71074 ± 6508 SIM: 354504 ± 16917	Scan: (114) 11627 ± 1407 SIM: 99028 ± 2164	Scan: (114) 26818 ± 2823 SIM: 171292 ± 10411	Scan: (114) 12728 ± 3565 SIM: 92588 ± 1070	Scan: (114) 10192 ± 1200 SIM: 102592 ± 8876	Scan: (114) 6146 ± 514 SIM: 10716 ± 477	Scan: (114) 462102 ± 28864 SIM: 3148110 ± 200548	Scan: (114) 105793 ± 5820 SIM: 655880 ± 23207
2,5-Dimethylthiophen	13,373	-	-	-	-	-	-	-	-	Scan: (111) 133473 ± 6873 SIM: 325100 ± 15949	Scan: (111) 83825 ± 6199 SIM: 209661 ± 13113
2-Methyl-tetrahydrothiophen-3-one	13,650	-	-	-	-	Scan: (116) 19311 ± 525 SIM: -	Scan: (116) 19170 ± 2185 SIM: -	-	-	-	-
2-Methyl-5-(methylthio)furan	13,397	Scan: - SIM: 107586 ± 38421	Scan: - SIM: 395843 ± 19836	Scan: - SIM: 1701685 ± 129056	Scan: - SIM: 1747908 ± 174050	-	Scan: - SIM: 412440 ± 35443	Scan: - SIM: 383132 ± 45848	Scan: - SIM: 558458 ± 16573	-	-
2-[(Methylthio)-methyl]-furan	13,808	-	-	Scan: (81) 532619 ± 47014 SIM: 940347 ± 62257	Scan: (81) 164028 ± 4094 SIM: 305330 ± 8323	Scan: (81) 26398 ± 2991 SIM: 46793 ± 7410	Scan: (81) 30964 ± 1610 SIM: 55924 ± 6731	Scan: (81) 53052 ± 3358 SIM: 91299 ± 7857	Scan: (81) 84493 ± 1268 SIM: 151902 ± 4154	-	-

Verbindung	Retentions-Zeit [Min]	VA Zulauf	VA Überlauf	VB Zulauf	VB Überlauf	VC Zulauf	VC Überlauf	VD Zulauf	VD Überlauf	VE Zulauf	VE Überlauf
2-Thiophencarboxaldehyd	13,856	Scan: (111) 119885 ± 5477 SIM: 247030 ± 24877	Scan: (111) 96472 ± 1229 SIM: 229507 ± 13496	Scan: (111) 87601 ± 6977 SIM: 117625 ± 8950	Scan: (111) 91587 ± 4301 SIM: 111026 ± 4855	Scan: (111) 222667 ± 12352 SIM: 267453 ± 20681	Scan: (111) 194921 ± 23948 SIM: 224804 ± 30585	Scan: (111) 149838 ± 5174 SIM: 140964 ± 16129	Scan: (111) 126660 ± 9736 SIM: 129426 ± 4824	Scan: (111) 1045802 ± 51959 SIM: 1855015 ± 94737	Scan: (111) 656592 ± 25821 SIM: 1236085 ± 45962
Dihydro-2-[3H]-thiophenon	13,903	Scan: (102) 1355019 ± 15444 SIM: 2394634 ± 25554	Scan: (102) 1644851 ± 22561 SIM: 2918871 ± 42072	Scan: (102) 289865 ± 6788 SIM: 475815 ± 10137	Scan: (102) 333777 ± 4833 SIM: 574648 ± 3269	Scan: (102) 411329 ± 3900 SIM: 720205 ± 14195	Scan: (102) 423794 ± 42533 SIM: 767733 ± 78779	Scan: (102) 281452 ± 5260 SIM: 515952 ± 19782	Scan: (102) 324705 ± 3141 SIM: 592293 ± 11112	Scan: (102) 268395 ± 5280 SIM: 535618 ± 18570	Scan: (102) 564645 ± 52679 SIM: 1025425 ± 84009
2-Thiophenmethanol	14,212	-	-	-	-	Scan: (114) 129707 ± 6320 SIM: -	Scan: (114) 159806 ± 19224 SIM: -	Scan: (114) 102306 ± 15552 SIM: -	Scan: (114) 133818 ± 6584 SIM: -	-	-
4H-Thiopyran-4-on	14,234	Scan: (112) 680928 ± 73566 SIM: 1283570 ± 128960	Scan: (112) 1065053 ± 110470 SIM: 1977575 ± 206883	Scan: (112) 400368 ± 13024 SIM: 778709 ± 30062	Scan: (112) 308263 ± 3498 SIM: 620160 ± 18617	Scan: (112) 321248 ± 12827 SIM: 785391 ± 30019	Scan: (112) 454882 ± 69617 SIM: 1076808 ± 164197	Scan: (112) 129272 ± 30631 SIM: 458200 ± 52009	Scan: (112) 203220 ± 21925 SIM: 638524 ± 41391	Scan: (112) 1695590 ± 102612 SIM: 3011644 ± 157032	Scan: (112) 2196189 ± 59182 SIM: 3876667 ± 74142
2[5H]-Thiophenon	14,341	Scan: (100) 466514 ± 43076 SIM: 725918 ± 59309	Scan: (100) 469604 ± 44824 SIM: 725634 ± 74089	Scan: (100) 137015 ± 8493 SIM: 165775 ± 9520	Scan: (100) 127802 ± 3327 SIM: 157230 ± 2721	Scan: (100) 134883 ± 5886 SIM: 180584 ± 12059	Scan: (100) 117846 ± 17068 SIM: 151076 ± 20119	Scan: (100) 131494 ± 17919 SIM: 163151 ± 19810	Scan: (100) 134344 ± 1425 SIM: 231870 ± 4384	Scan: (100) 1118496 ± 58561 SIM: 1598583 ± 63874	Scan: (100) 649365 ± 29953 SIM: 897051 ± 35463
5-Methyltetrahydrothiophen-2-on	14,455	Scan: (116) 5078306 ± 377476 SIM: 8016962 ± 666712	Scan: (116) 4314363 ± 199416 SIM: 6990787 ± 320082	Scan: (116) 387464 ± 22857 SIM: 562929 ± 32623	Scan: (116) 407999 ± 19789 SIM: 643353 ± 24409	Scan: (116) 1155668 ± 86293 SIM: 1844577 ± 121975	Scan: (116) 675283 ± 33856 SIM: 1086293 ± 86381	Scan: (116) 616778 ± 12597 SIM: 946712 ± 74282	Scan: (116) 545789 ± 8926 SIM: 873086 ± 14349	Scan: (116) 329069 ± 13483 SIM: 575378 ± 29266	Scan: (116) 683227 ± 64116 SIM: 1086832 ± 101586
2-(Methylthio)-thiophen	14,493	Scan: (130) 57565 ± 1319 SIM: 190356 ± 2168	-	Scan: (130) 310316 ± 24100 SIM: 657704 ± 46966	Scan: (130) 157074 ± 12852 SIM: 315869 ± 29489	Scan: (130) 57045 ± 7536 SIM: 109726 ± 17574	Scan: (130) 52380 ± 3927 SIM: 90218 ± 8613	Scan: (130) 133842 ± 3102 SIM: 247800 ± 9063	Scan: (130) 59101 ± 663 SIM: 95059 ± 8198	-	-
5-Methyl-2[5H]-thiophenon	14,596	Scan: (114) 316890 ± 60204 SIM: 533316 ± 97717	Scan: (114) 344624 ± 31305 SIM: 356029 ± 45702	Scan: (114) 171081 ± 7496 SIM: 227333 ± 11039	Scan: (114) 122210 ± 9722 SIM: 122381 ± 10188	Scan: (114) 179002 ± 18320 SIM: 483692 ± 48818	Scan: (114) 147880 ± 28144 SIM: 186953 ± 41712	Scan: (114) 66191 ± 2949 SIM: 272796 ± 7771	Scan: (114) 61022 ± 3936 SIM: 1892412 ± 145531	Scan: (114) 1471048 ± 67952 SIM: 1731407 ± 117358	Scan: (114) 1125919 ± 54246 SIM: 1242741 ± 68351
2-Methyl-3-thiophenethiol	14,774	-	-	-	-	-	-	-	-	Scan: (130) 128155 ± 3343 SIM: -	-
3-(Methylthio)-thiophen	15,066	Scan: (130) 24355 ± 258 SIM: 132573 ± 8280	-	Scan: (130) 182553 ± 14512 SIM: 385331 ± 25022	Scan: (130) 98059 ± 8612 SIM: 235896 ± 12348	Scan: (130) 38499 ± 3619 SIM: 181375 ± 9340	Scan: (130) 52390 ± 4109 SIM: 179813 ± 10574	Scan: (130) 156798 ± 3972 SIM: 379528 ± 10579	Scan: (130) 75115 ± 3811 SIM: 215641 ± 5121	-	-
5-Methyl-2-thiophenecarboxaldehyd	15,191	-	-	-	-	-	-	-	-	Scan: (125) 80184 ± 6598 SIM: -	Scan: (125) 66864 ± 3265 SIM: -
Butylpropylsulfid	15,303	Scan: (130) 25098 ± 3403 SIM: 57791 ± 5465	Scan: (130) 16722 ± 1380 SIM: 34941 ± 2909	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,4-Trithiolan	15,400	Scan: (124) 33758 ± 2968 SIM: 65639 ± 4052	Scan: (124) 16590 ± 666 SIM: 27111 ± 799	Scan: (124) 37724 ± 2416 SIM: 94596 ± 8221	Scan: (124) 41500 ± 3422 SIM: 105456 ± 12794	Scan: (124) 87600 ± 7575 SIM: 168325 ± 16378	Scan: (124) 54009 ± 3314 SIM: 128372 ± 8288	Scan: (124) 21046 ± 3714 SIM: 35959 ± 4227	Scan: (124) 19929 ± 1039 SIM: 32503 ± 783	-	-
2-Methyl-5-(methylthio)-thiophen	15,849	Scan: (144) 187428 ± 12176 SIM: 390183 ± 25085	Scan: (144) 97218 ± 13568 SIM: 199259 ± 29121	Scan: (144) 883639 ± 92979 SIM: 1852324 ± 191960	Scan: (144) 476497 ± 54057 SIM: 1003530 ± 129262	Scan: (144) 87226 ± 13184 SIM: 180941 ± 28518	Scan: (144) 106185 ± 12992 SIM: 210328 ± 26961	Scan: (144) 339280 ± 13890 SIM: 714243 ± 28105	Scan: (144) 171953 ± 1842 SIM: 358831 ± 6532	-	-

Verbindung	Retentions-Zeit [Min]	VA Zulauf	VA Überlauf	VB Zulauf	VB Überlauf	VC Zulauf	VC Überlauf	VD Zulauf	VD Überlauf	VE Zulauf	VE Überlauf
1,2-Dithian-4-on	16,336	Scan: (134) 66732 ± 7404 SIM: 89949 ± 10605	-	-	-	-	-	-	-	Scan: (134) 133290 ± 12659 SIM: 185999 ± 18657	Scan: (134) 132307 ± 6690 SIM: 185230 ± 6541
Thieno-(3,2b)-thiophen	16,901	-	-	-	-	Scan: (140) 48351 ± 1004 SIM: -	-	-	-	-	-
1,3-Dithiole-2-thion	18,719	-	-	Scan: (134) 124752 ± 5271 SIM: 130780 ± 8804	Scan: (134) 104969 ± 5310 SIM: 119070 ± 9984	Scan: (134) 195911 ± 6927 SIM: 214727 ± 15808	Scan: (134) 174868 ± 20968 SIM: 193240 ± 32064	Scan: (134) 110367 ± 7620 SIM: 135032 ± 9702	Scan: (134) 103020 ± 2499 SIM: 120704 ± 11120	-	-
1,2,4,5-Tetrathian	18,785	Scan: (156) 60997 ± 17125 SIM: 106747 ± 31167	Scan: (156) 24344 ± 3188 SIM: 55311 ± 6911	Scan: (156) 47780 ± 5519 SIM: 117215 ± 9379	Scan: (156) 67303 ± 5225 SIM: 144022 ± 13170	Scan: (156) 733144 ± 65915 SIM: 1315266 ± 118485	Scan: (156) 106636 ± 18597 SIM: 239176 ± 28652	Scan: (156) 31780 ± 3886 SIM: 72295 ± 8312	Scan: (156) 31826 ± 2164 SIM: 81425 ± 848	Scan: (156) 94575 ± 15280 SIM: 162542 ± 26854	Scan: (156) 56893 ± 9569 SIM: 87784 ± 5874
Lenthionin	21,937	Scan: (142) 37348 ± 19526 SIM: 45115 ± 22582	Scan: (142) 8891 ± 1839 SIM: 11605 ± 1956	Scan: (142) 29714 ± 7881 SIM: 38687 ± 7856	Scan: (142) 42709 ± 4437 SIM: 51698 ± 7381	Scan: (142) 409839 ± 86740 SIM: 476103 ± 97356	Scan: (142) 47816 ± 13287 SIM: 58829 ± 14608	-	-	Scan: (142) 287188 ± 39135 SIM: 332539 ± 43942	Scan: (142) 101370 ± 9141 SIM: 121602 ± 13183