

Ber. nat.-med. Verein Innsbruck	Band 84	S. 7 – 17	Innsbruck, Okt. 1997
---------------------------------	---------	-----------	----------------------

”On-line” Spurengasanalyse im ppt-Bereich und ihre Anwendungen auf Gebieten der Medizin, Lebensmittelforschung und Luftqualität¹⁾

von

Alfons JORDAN, Armin HANSEL, Carsten WARNECKE, Rupert HOLZINGER,
Peter PRAZELLER, Wolfgang VOGEL & Werner LINDINGER *)

On-line Trace Gas Analysis at ppt-Levels: Medical Applications, Food Research and Air Quality

Synopsis: A proton transfer reaction mass spectrometer (PTR-MS) system has been developed which allows for on-line measurements of complex mixtures of trace gas components with concentrations as low as 50 ppt.

In vivo observation of the conversion of iso-propanol into acetone, analysis of breath taken from smokers and non-smokers and analysis of garlic breath and similar results are typical examples of medical applications of PTR-MS. The time evolution of several volatile organic compounds during degradation of meat has been investigated and the obtained data allow for a fast check on the degree of freshness of given samples of meat. The emission of aromatic compounds from food is demonstrated by the time evolution of aroma patterns in coffee and data on the diurnal variation of hydrocarbons in air serve as examples for the applicability of PTR-MS for monitoring of air quality.

1. Einleitung:

Gaschromatographische Methoden wurden im Laufe der letzten Jahrzehnte soweit verbessert, daß sich komplexe Mischungen von Spurenkomponenten in Luft bis hinab zu Konzentrationen von wenigen ppt quantitativ analysieren lassen. Während diese Methoden für die Untersuchung von statischen Mischungen unübertroffen sind, treten Schwierigkeiten bei der Messung von zeitlich stark variablen Spurendichten auf, da ein Meßvorgang von Konzentrationen im subppb-Bereich typisch 30 - 60 Minuten in Anspruch nimmt. Massenspektrometrische Verfahren andererseits sind extrem schnell aber konventionelle Methoden, bei denen die Ionisierung der nachzuweisenden Komponenten mittels Elektronenstoß erfolgt, leiden an der starken Fragmentierung insbesondere von volatilen organischen Komponenten, was eine Analyse von komplexen Mischungen nahezu unmöglich macht. Eine starke Verminderung der Fragmentierung ergab sich durch die Anwendung von ”Chemischen Ionisationsmethoden” (CI), bei denen Ionen-Molekül-Reaktionen zur Ionisierung der zu analysierenden Komponenten herangezogen wurden. Hierbei

*) Anschriften der Verfasser: Dr. A. Jordan, Dr. A. Hansel, Mag. C. Warneke, Mag. R. Holzinger, Mag. P. Prazeller und Univ. Prof. Dr. W. Lindinger, Institut für Ionenphysik der Universität Innsbruck, Technikerstraße 25, A-6020 Innsbruck und Doz. Dr. W. Vogel, Universitätsklinik für Innere Medizin, Allgemeines Krankenhaus, 6020-Innsbruck, Österreich.

¹⁾ Teilweise unterstützt vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

konnten große Fortschritte zur Analyse von Multikomponenten-Mischungen erzielt werden, doch eine genaue Quantifizierung von solchen Mischungen ist auch mittels der verschiedenen CI-Methoden immer noch extrem schwierig (MUNSON and FIELD 1966).

Die am Institut für Ionenphysik der Universität Innsbruck entwickelte Methode der "Protonen-Transfer-Reaktionen-Massenspektrometrie" (PTR-MS) vereint in hohem Maße die Vorteile der hohen Empfindlichkeit der Gas-Chromatographie und der Schnelligkeit der Datenerfassung der Chemischen Ionisationsmethoden. PTR-MS verbindet das Prinzip der CI, nämlich der Ionisierung der zu untersuchenden Komponenten mittels Ionen-Molekül-Reaktionen, wobei hier der Typ der Protonen-Tausch-Reaktionen zum Einsatz kommt, mit einer von FERGUSON (1991) und Mitarbeitern bereits vor mehr als 20 Jahren entwickelten "Flow-Drift-Tube"-Anordnung. Dieses Verfahren wurde primär zur Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen und zur Ermittlung von Reaktionskonstanten dieser Reaktionen entwickelt. Primär-Ionen driften dabei in einem Puffergas in welchem Reaktantgas in variabler Konzentration zugegeben wird. Am Ende der Driftröhre werden sowohl die Konzentrationen der Primär-Ionen, wie auch der bei den Ionen-Molekül-Reaktionen im Driftraum entandenen Produkt-Ionen gemessen und daraus die Reaktionskonstanten berechnet. Bei der PTR-MS-Methode wird im Prinzip das obige Verfahren zur Ermittlung von Reaktionskonstanten umgekehrt: Primär-Ionen, die durch ein Puffergas driften, welches unbekannte Konzentrationen von volatilen Komponenten (VK) enthält, produzieren in Reaktionen mit diesen VK Produkt-Ionen und aus den gemessenen Konzentrationen dieser Ionen berechnen wir mit bekannten Reaktionskonstanten die Konzentrationen dieser volatilen Komponenten (HANSEL et. al. 1995). Als Puffergas wird dabei die Luft selbst, welche die zu untersuchenden Spurenkomponenten enthält, verwendet und als Primär-Ion dient H_3O^+ , das protonierte Wassermolekül. H_2O besitzt eine Protonenaffinität, die größer ist als die Protonenaffinitäten aller in reiner Luft vorkommenden Komponenten. H_3O^+ kann daher eine Vielzahl von Stößen in Luft bei niedrigem Druck durchführen, ohne sein Proton zu verlieren. Fast alle volatilen organischen Komponenten (VOK) aber haben höhere Protonenaffinitäten als H_2O , daher führt jeder Stoß eines H_3O^+ -Ions mit einem Molekül einer VOK zum Protonen-Tausch und somit zur Produktion eines neuen, protonierten Moleküls, welches in der Folge massenspektrometrisch nachgewiesen wird. Diese Vorgänge erfolgen im Bruchteil einer Sekunde, sodaß auch zeitlich sehr stark variable Konzentrationsgemische "on-line" quantifiziert werden können. Es lassen sich daher mittels PTR-MS so schnell ablaufende Prozesse, wie die Konversion von Iso-propanol zu Aceton in der menschlichen Leber ebenso quantitativ verfolgen, wie der Verlauf der Konzentrationen von aromatischen Kohlewasserstoffen in der Außenluft im Randbereich von Innsbruck, wo diese Konzentrationen zeitweise nur 100 ppt oder weniger betragen.

In der Folge werden Resultate aus Anwendungen von PTR-MS auf Gebieten der Medizin und Hygiene, der Lebensmittelforschung und Luftqualität dargestellt, die den weiten Applikationsbereich von PTR-MS demonstrieren.

2. Medizinische Anwendungen:

Die menschliche Atemluft enthält ca. 30 volatile organische Komponenten mit Konzentrationen über 1 ppb. Die Konzentrationen dieser Komponenten stehen im Gleichgewicht mit ihren Konzentrationen in der Körperflüssigkeit, wobei die Konzentrationsverhältnisse über die jeweilige Henry-Konstante bestimmt werden, sodaß sich aus der gemessenen Konzentration einer Komponente in der Atemluft, die Gesamtmenge dieser Komponente im menschlichen Körper errechnen läßt. Die fünf VOK mit den höchsten Konzentrationen in der Atemluft sind Aceton, Ethanol, Methanol, Propanol und Isopren, mit Werten von ca. 1 ppm bis 100 ppb, während Komponenten wie Benzol, Azetonitril, Diallylsulfid, Allylmethylsulfid, Allylmethylsulfid, Diallyldisulfid, Diallyltrisulfid, Dimethylsulfid und andere nur Konzentrationen von einigen wenigen ppb aufweisen.

Viele dieser Komponenten zeigen beim gesunden Menschen nur eine sehr geringe zeitliche Schwankungsbreite auf. Einige wenige Komponenten aber ändern ihre Konzentrationen signifikant nach Einnahme bestimmter Nährstoffe, aber auch bei körperlicher Anstrengung. Nach Verzehr von Obst, wie z.B. zwei bis drei Äpfeln steigt binnen 3 bis 5 Stunden der Methanolgehalt im Atem und damit auch im Blut auf etwa den drei bis fünffachen Normalwert an, da bei der Verdauung im Dickdarm das natürliche, zu ca. 70 % methylierte Pektin zersetzt und das dabei freiwerdende Methanol resorbiert wird (TAUCHER et. al. 1995). Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß nahezu das gesamte im Fruchtpektin gebundene Methanol abgetrennt und resorbiert wird, d.h. nach Genuß von etwa 1/2 bis 3/4 kg Äpfeln wird dem Körper ca. 0.5 g Methanol zugeführt. Dies entspricht der Menge an Methanol, die üblicherweise in 0.25 bis 0.30 l Obstbranntwein (40 %) enthalten ist.

Raucher nehmen beim Inhalieren des Rauches eine Vielzahl von Komponenten auf, die teilweise eine lange Verweilzeit im Körper aufweisen: Wie mittels PTR-MS festgestellt werden konnte, enthält der Atem von Nichtraucher Acetonitril in typischen Konzentrationen von 5 bis 10 ppb, während bei Rauchern Werte zwischen 50 und 200 ppb üblich sind. Beendet jemand das Rauchen, so dauert es etwa eine Woche bis die Acetonitrilwerte im Atem dieser Person auf die für Nichtraucher üblichen Konzentrationen abgesunken sind. Benzol stellt ebenso wie Acetonitril ein Stoffwechselprodukt dar und ist im Atem von Nichtrauchern mit Konzentrationen von 3-5 ppb vorhanden. Bei Rauchern erhöht sich die Benzolkonzentration nach dem Rauchen einer Zigarette auf 20 bis 30 ppb, sinkt dann aber innerhalb einer halben Stunde wieder auf Normalwerte ab, da Benzol im Gegensatz zu Acetonitril sehr rasch aus dem Körper ausgeschieden wird (JORDAN et al. 1995).

Oral eingenommenes Iso-propanol wird bereits im Magen enzymatisch in Aceton umgewandelt, erst dieses wird resorbiert. Bei oraler Einnahme von kleinen Mengen Isopropanol (0.5 bis 1g) wird daher kein Anstieg der Isopropanol-Konzentration im Atem beobachtet, die Konzentration von Aceton hingegen steigt innerhalb von 10-15 min um ca. zwei Größenordnungen an. Wird Isopropanol intravenös verabreicht, so steigt sofort die Isopropanolkonzentration im Atem, um kurz darauf wieder auf den ursprünglichen Wert abzusinken. Dieses rasche Absinken ist durch die Konversion von Isopropanol in Aceton in der Leber bedingt, wobei der Wert der Acetonkonzentration stark ansteigt und wegen des langsamen Acetonabbaues für längere Zeit auf hohem Niveau verbleibt.

Die erstmals in vivo und "on-line" erzielten diesbezüglichen Daten sind in Abb. 1 dargestellt. Die Konversion des injizierten Isopropanol in Aceton erfolgt innerhalb von wenigen Minuten, d.h. etwa innerhalb eines Durchlaufes des gesamten Blutes durch die Leber. Es ist zu erwarten, daß bei fortgeschrittener Leberzirrhose die Konversion langsamer erfolgt, da hierfür nur noch ein Bruchteil des gesamten Lebervolumens zur Verfügung steht. Damit könnte sich die "on-line" Beobachtung der Isopropanol-Konversion als einfache Diagnostikmethode für Leberinsuffizienz erweisen.

Knoblauch wurde bereits von den Ägyptern, Griechen und Römern (BLOCK et al. 1993) als wichtiger Speisезusatz und als Medizin zur Behandlung vieler Krankheiten verwendet. Während intakter Knoblauch kaum merklichen Geruch aufweist, entwickelt geschnittener oder gepresster Knoblauch einen sehr starken Geruch, der nach dem Konsum von Knoblauch noch viele Stunden lang im Atem der betreffenden Personen zu bemerken ist. Innerhalb der Zellen von Knoblauch befindet sich geruchloses Alliin und davon separiert enthalten Zellwände das Enzym Alliinase. Wenn durch äußere Krafteinwirkung, wie Zerdrücken des Knoblauches, aber auch durch das Eindringen von Insekten, Bakterien oder Pilzen die Zellen zerstört werden, kommt das Enzym in Kontakt mit Alliin, welches nun in Allizin umgewandelt wird, das einen starken "Knoblauchgeruch" hervorruft. Allizin wird in der Folge in ebenfalls stark riechende Organosulfide transferiert. Unter anderem entsteht Diallyldisulfid, welches die Aktivierung von Nitrosaminen

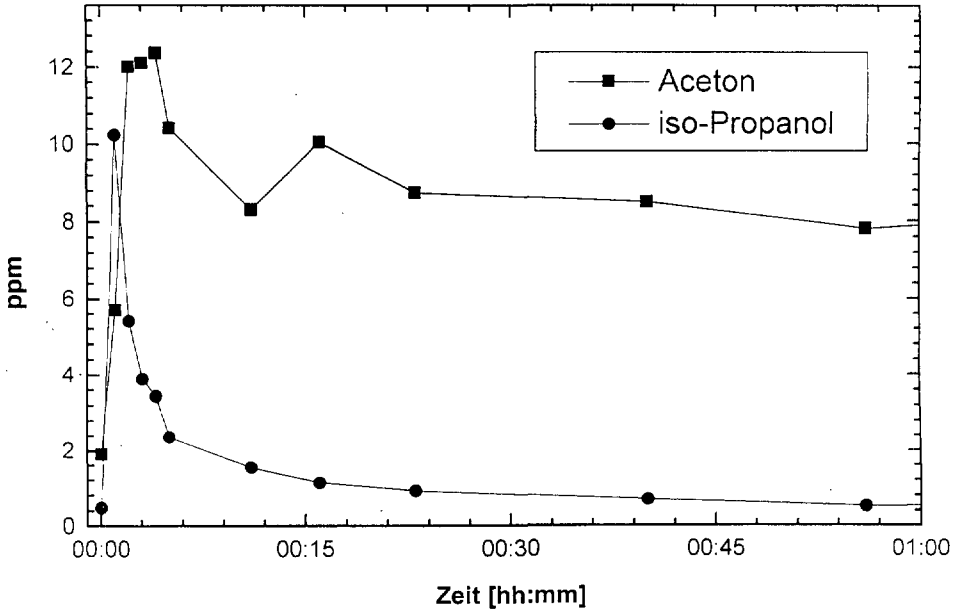


Abb. 1: Zeitabhängigkeit der Konzentrationen von Aceton und Isopropanol im Atem einer Testperson nach intravenöser Applikation von 0.45 ml Isopropanol.

behindert und dabei die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Magenkrebs reduziert (BLOCK 1992). Allicin selbst hat eine stark antibakterielle und fungizide Wirkung, was die seit Jahrtausenden erfolgreiche Anwendung von Knoblauch zur Behandlung von verschiedenen Erkrankungen erklärt. Die Analyse des menschlichen Atems nach Knoblauchgenuß mittels PTR-MS zeigt einerseits das kurzzeitige Auftreten von Komponenten, wie Diallylsulfid, Allylmethyldisulfid, Diallyldisulfid und Diallyltrisulfid, die offenbar im menschlichen Körper einer raschen weiteren Umwandlung unterliegen, andererseits zeigen Komponenten wie Allylmethylsulfid und Dimethylsulfid auch noch nach 30 Stunden stark erhöhte Konzentrationen (Abb. 2). Ein bemerkenswerter Befund ist das ebenfalls starke Ansteigen der Konzentration von Aceton. Üblicherweise verbleibt die Acetonkonzentration beim gesunden Menschen innerhalb eines Bereiches von 0.5 bis 2 ppm. Nur bei längerem Fasten (nach 15 bis 20 Stunden) oder bei Dauersport, nach etwa 1,5 bis 3 Stunden, steigt, nachdem der Körper die Blutzuckerreserven aufgebraucht und auf Fettmetabolismus umgeschaltet hat, Aceton als Abbauprodukt von Fett stark an. In diesem Zusammenhang scheinen Resultate von BAKHSH und CHUGHTAI (1984) von Bedeutung zu sein, die zeigen, daß bei Versuchspersonen, nach Verabreichung einer fettreichen Diät über sieben Tage, die Werte von Serum Cholesterol, Serum Triglycerid und Lipide stark ansteigen. Kein solcher Anstieg hingegen erfolgt, wenn denselben Versuchspersonen die gleiche fettreiche Diät über sieben Tage unter reichlichem Zusatz von Knoblauch verabreicht wird. Der von uns beobachtete Anstieg von Aceton nach Knoblauchverzehr könnte darauf hinweisen, daß gewisse Knoblauch-Komponenten den Fettmetabolismus stark anregen, was zur vermehrten Produktion des Abbauproduktes Aceton führen müßte.

Der oben erwähnte Anstieg der Acetonkonzentration bei Dauersport wurde mittels PTR-MS, on-line an mehreren Versuchspersonen untersucht, die über mehrere Stunden ein stationäres

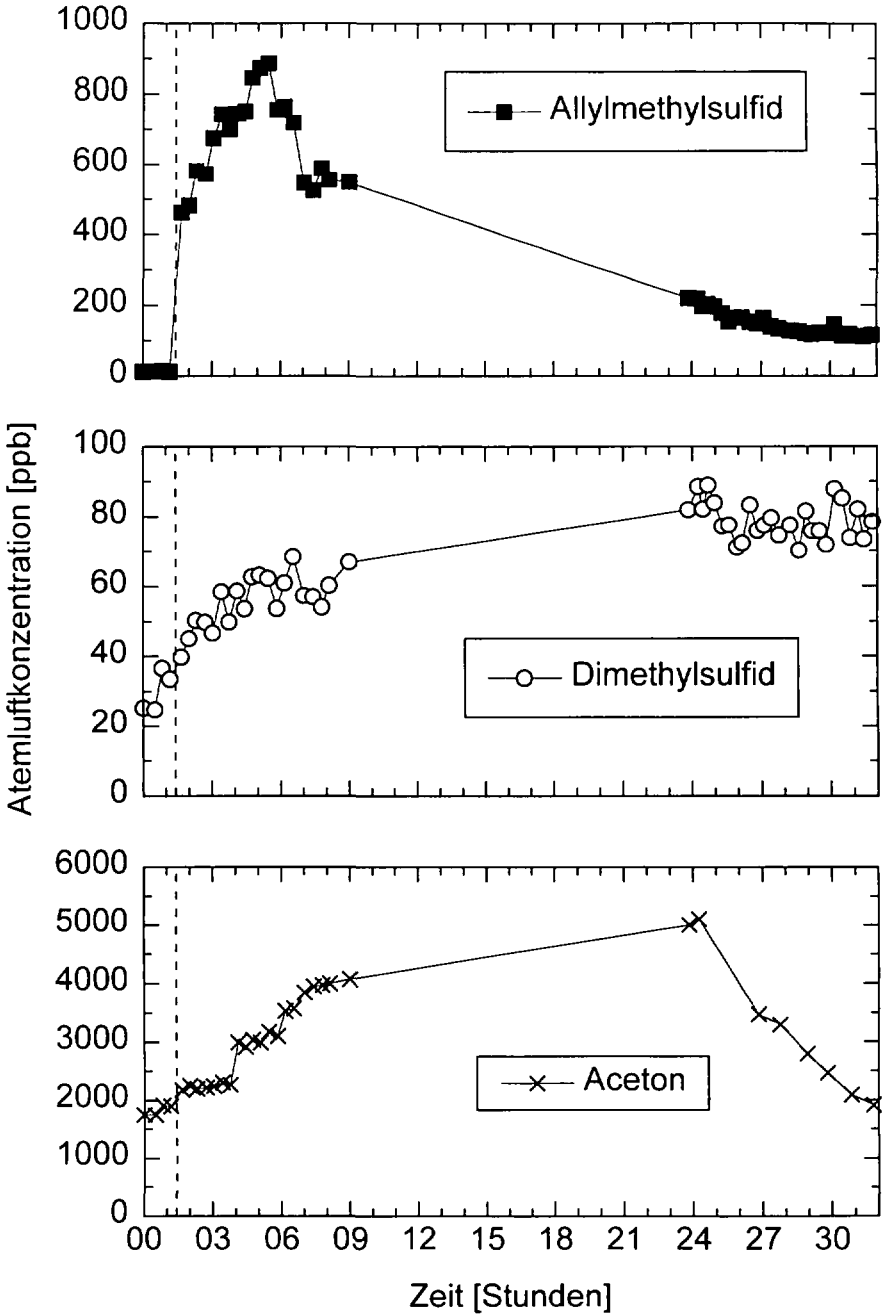


Abb. 2: Zeitabhängigkeit der Konzentrationen von Allylmethylsulfid, Dimethylsulfid und Aceton im Atem einer Testperson ca. 1 Stunde vor und 30 Stunden nach Genuß von Knoblauch.

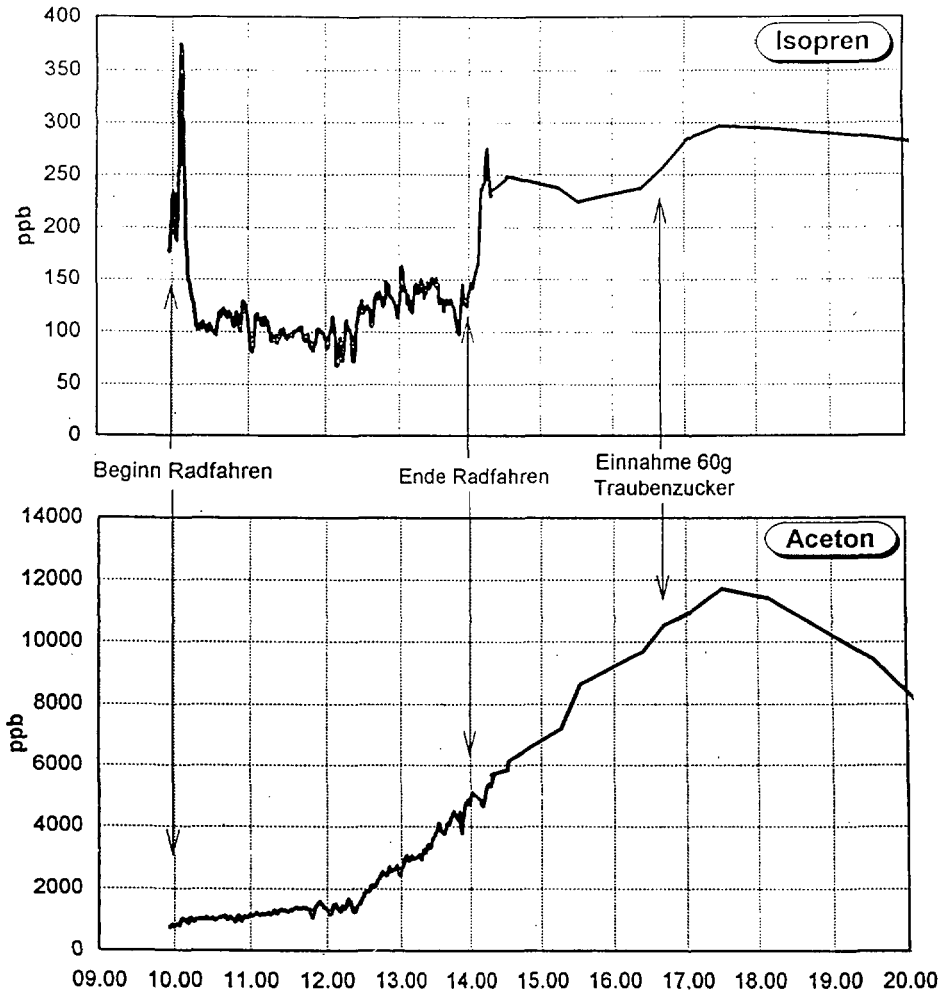


Abb. 3: Zeitabhängigkeit der Konzentrationen von Isopren und Aceton in Atem einer Testperson, die zwischen 10.00 Uhr und 14.00 Uhr eine konstante körperliche Betätigung bei einer Pulsfrequenz von ca. 120 Schlägen pro Minute ausübte. Ab 14.00 blieb die Testperson in Ruhe und nahm um 16.40 ca. 60 g Traubenzucker mit Flüssigkeit zu sich.

Fahrrad betrieben. Abb. 3 zeigt typische diesbezügliche Daten, wobei eine Testperson um 10.00 Uhr mit der Übung begann und die Belastung über vier Stunden hinweg so dosierte, daß die Pulsfrequenz nur innerhalb eines engen Bereiches von 115 bis 125 Schlägen pro Minute schwankte. Während die Acetonkonzentration über die ersten zweieinhalb Stunden nur um ca. 1 ppm anstieg, folgte in anschließenden eineinhalb Stunden ein weiterer Anstieg um ca. 4 ppm. Offenbar waren gegen 12.30 die Blutzuckerreserven aufgebraucht, sodaß ab dieser Zeit der Fettabbau als Energiequelle zum Tragen kam. Um 14.05 wurde die Übung beendet, der Acetonanstieg setzte sich aber bis nach Einnahme von Traubenzucker (16.40 Uhr) fort, um nach Erreichen eines Maximalwertes gegen 17.30 Uhr kontinuierlich abzufallen. Neben Aceton wurden auch eine Reihe von

anderen VOK analysiert, wobei die Konzentrationen von Isopren einen völlig unerwarteten Verlauf zeigte. Gleich nach Beginn der Übung stieg die Konzentration von ca. 200 ppb innerhalb von etwa 5 Minuten auf über 350 ppb an, um in den nächsten Minuten auf ca. 100 ppb abzufallen. Dieser Durchlauf eines stark ausgeprägten Konzentrationsmaximums fiel zeitlich zusammen mit dem Anstieg der Pulsfrequenz von 60 auf 120 Schlägen pro Minute. Während der gesamten vier Stunden der Dauerbelastung verblieb die Isoprenkonzentration auf dem für die Testperson üblich niedrigen Wert von 100 bis 150 ppb. Normalerweise liegen bei dieser Testperson die Tages-Isoprenkonzentrationen zwischen 200 und 300 ppb. Nur ca. 15 Minuten nach Beendigung der vierstündigen Übung stieg die Isoprenkonzentration wieder auf einen für die Testperson üblichen Wert von ca. 250 ppb an, wobei ein, wenn auch nicht stark ausgeprägtes Maximum von 275 ppb überschritten wurde. Innerhalb dieser 15 minütigen Anpassung der Isoprenkonzentration an den Normalwert sank die Pulsfrequenz von 120 auf 75 bis 70 Schläge pro Minute, wo sie in der Folge für längere Zeit verblieb. Bisher war über die Isoprenkonzentration im Atem nur bekannt, daß sie während des Tages nahezu konstant ist, aber in der Nacht ein ausgeprägtes Maximum erreicht, wodurch sie als Indikator für den Schlaf- bzw. Wachzustand eingestuft wurde. Weitere Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit haben ergeben, daß auch ein starker proportionaler Zusammenhang zwischen dem Grad der Müdigkeit und der Isoprenkonzentration im Atem gegeben ist und daß bei Kleinkindern extrem geringe Isoprenkonzentrationen (bei Tag 20 bis 100 ppb) vorliegen.

3. Lebensmitteluntersuchungen:

Die zeitliche Abfolge von Geruchskomponenten ist im gesamten Lebensmittelbereich von großer Bedeutung, was an zwei Beispielen demonstriert werden soll: Wenn Instant-Kaffee ange richtet wird, soll sich möglichst rasch ein Strauß von angenehmen Aromakomponenten entfalten um den Kaffeegenießer in eine möglichst positive Erwartungshaltung zu versetzen. In der Tat zeigt sich bei manchen Kaffeesorten ein intensiver Aromaschwall der nur wenige Sekunden nach dem Wasseraufguß über der vollen Tasse eine maximale Intensität erreicht, die in den folgenden Minuten abklingt (Abb. 4). Ähnlich rasche Abfolgen, wie die in Abb. 5 gezeigten, lassen sich mittels PTR-MS beim Kochen von Speisen, Rösten von Kaffee oder Braten von Fleisch dokumentieren.

Jeden Sommer besteht die Gefahr, daß nicht genügend kühl gelagertes Fleisch einen Zustand erreicht, in dem es dem Zugriff des Konsumenten entzogen werden sollte. Mittels PTR-MS läßt sich in Minutenschnelle der Lagerzustand einer Fleischprobe ermitteln. Abb. 5 zeigt die zeitabhängig festgestellten Head-Space-Konzentrationen dreier von vielen VOK, die von Fleisch bei Zimmertemperatur emittiert wurden. Nach natürlichem Bakterienbefall entwickeln sich die unterschiedlichen VOK verschieden schnell und die zeitliche Abfolge ihrer Konzentrationen ist von Komponente zu Komponente ganz verschieden. Wird das Fleisch bei niedrigerer Temperatur gelagert, dann bleiben die relativen Dichteverläufe der VOK gleich, aber die Zeitskala wird entsprechend gestreckt. Ein Spektrum der Head-Space-Konzentrationen gibt in jedem Fall die Relativkonzentrationen der VOK an, woraus sofort über die Genießbarkeit des Fleisches geschlossen werden kann. Wenn z. B. die Konzentration von Methanthiol größer ist als die von Dimethylsul fid, ist vom Genuß des Fleisches abzuraten.

4. Luftgüte:

Untersuchungen der VOK-Konzentration in Wohnungen im Bereich Innsbruck haben ergeben, daß in neu eingerichteten Wohnungen (bis zu zwei Jahre alt) gegenüber älteren (5 bis 10 Jahre alt) zwar deutlich höhere Konzentrationen an unkritischen Komponenten wie Acetaldehyd, Methanol, Propanol und Azeton vorliegen, aber bei Formaldehyd keine Erhöhungen zu beobachten sind.

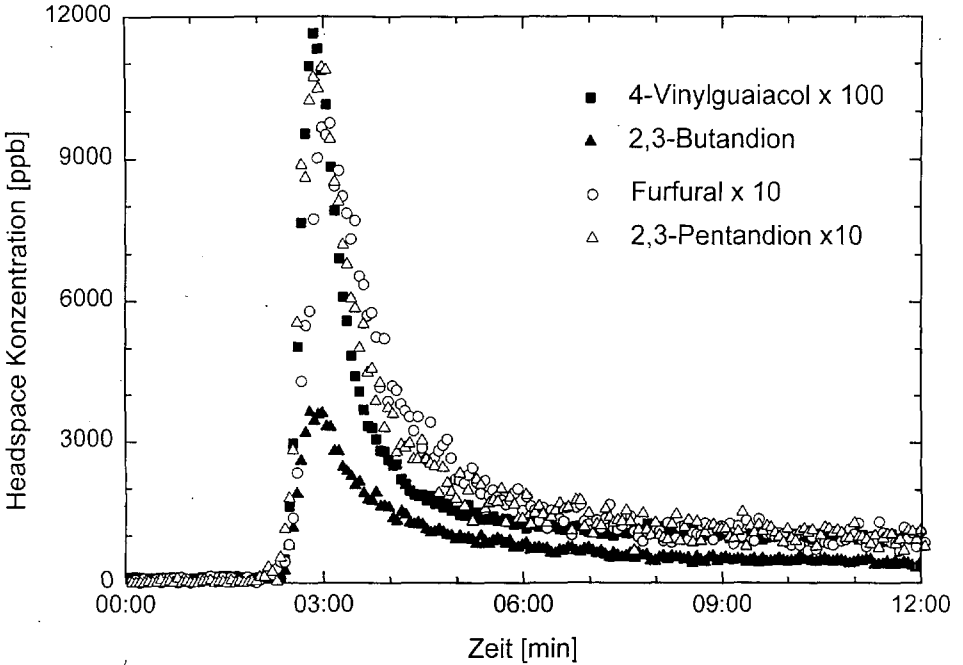


Abb. 4: Zeitabhängigkeit der Konzentrationen von 4-Vinylguaiacol, 2,3-Butandion, Furfural und 2,3-Pentandion über einer Tasse, in der bei $t = 2.30$ min Wasser von 70° auf Instant-Kaffee aufgegossen wurde.

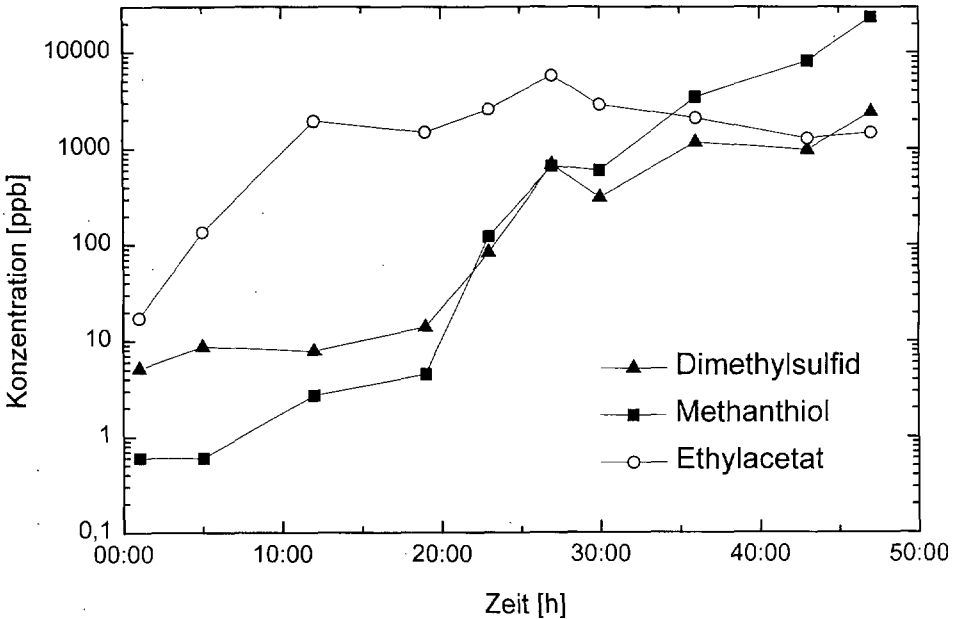


Abb. 5: Zeitabhängigkeit der Konzentrationen von Dimethylsulfid, Methanthiol und Ethylacetat über einer Fleischprobe, die bei Zimmertemperatur gelagert wurde.

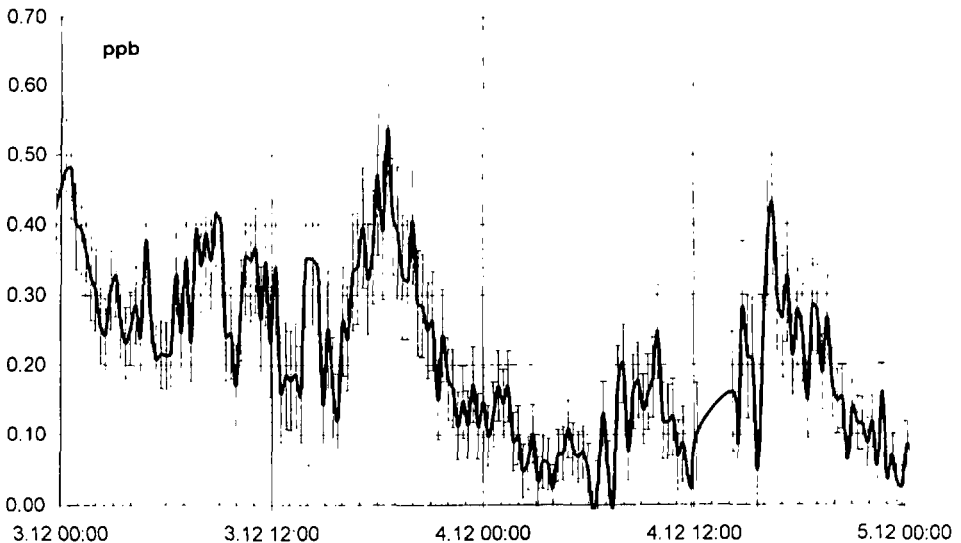


Abb. 6: Meßwerte mit Standardabweichungen für die Konzentration von Alkyl- C_{10} -Benzol in der Außenluft, am westlichen Stadtrand von Innsbruck (westlich des Institutsgebäudes, Technikerstraße 25) im Zeitraum 3.12.1996, 0 Uhr bis 4.12.1996, 24 Uhr.

Die volle Leistungsfähigkeit von PTR-MS zeigt sich bei der Kontrolle von Außenluft wo es gelingt, spezifische Komponenten bis hinunter zu Konzentrationen von 50 ppt noch on-line zu erfassen. Abb. 6 zeigt den Konzentrationsverlauf der Alkyl- C_{10} -Benzole über den Zeitraum von 3.12.1996, 0 Uhr bis 4.12.1996, 24 Uhr, wie er in der Außenluft westlich des Institutsgebäudes Technikerstraße 25, 6020 Innsbruck, gemessen wurde. Gleichzeitig wurden die Konzentrationen von Benzol, Toluol, Alkyl- C_9 -Benzole, Xylol, Acetaldehyd, Propionaldehyd und weiterer VOK ermittelt, die alle deutlich höhere Werte als die der Alkyl- C_{10} -Benzole aufweisen und sich daher mit größerer Genauigkeit ermitteln lassen. Exemplarisch sind in Abb. 7 und 8 die an der selben Stelle wie oben ermittelten 3-Stunden-Mittelwerte für die Konzentrationen von Benzol und Acetaldehyd für den Zeitraum von 1.12.1996, 0 Uhr bis 4.12.1996, 24 Uhr dargestellt.

5. Zusammenfassung:

Die am Institut für Ionenphysik entwickelte Methode zur on-line Erfassung von gasförmigen Spurenkomponenten hat sich beim Einsatz für medizinische Problemstellungen ebenso bewährt, wie für Lebensmitteluntersuchungen und auch bei der Erfassung von Luftverunreinigungen bis hinab in den Konzentrationsbereich von 50 ppt.

Weitere, bereits erprobte Anwendungsbereiche sind z.B. die Untersuchung der Emissionen von VOK aus lebender und zerfallender Biomaterie und die Ermittlung von Neutralprodukten in Plasmen. Geplant sind zudem Anwendungen zur Abluftüberwachung, Prozeßsteuerung und Optimierung von katalytischen Prozessen.

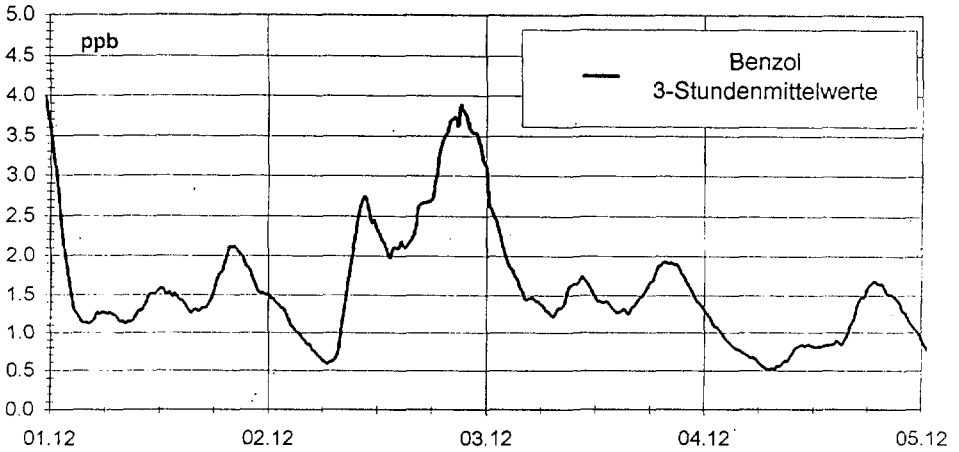


Abb. 7: 3-Stundenmittelwerte für die Konzentration von Benzol in Außenluft am westlichen Stadtrand von Innsbruck (westlich des Institutsgebäudes, Technikerstraße 25) für die Zeit vom 1.12. 1996, 0 Uhr bis 4.12. 1996, 24 Uhr.

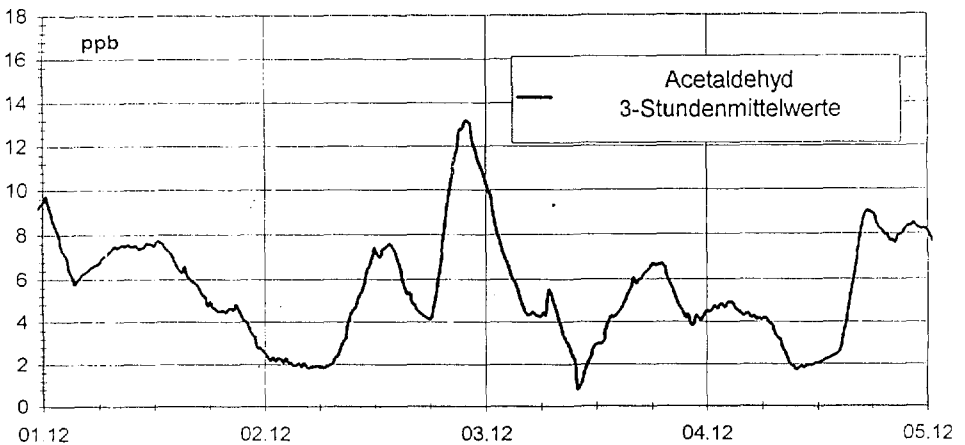


Abb. 8: 3-Stundenmittelwerte für die Konzentration von Acetaldehyd in Außenluft am westlichen Stadtrand von Innsbruck (westlich des Institutsgebäudes, Technikerstraße 25) für die Zeit vom 1.12.1996, 0 Uhr bis 4.12. 1996, 24 Uhr.

6. Literatur:

- BAKHSH, R. & M.I.D. CHUGHTAI (1984): Influence of garlic on serum cholesterol, serum triglycerides, serum total lipids and serum glucose in human subjects. – *Nahrung* **28**: 159 - 163.
- BLOCK, E. (1992): The organosulfur chemistry of the garlic allium – implications for the organic chemistry of sulfur. – *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31**: 1135 - 1178.
- BLOCK, E., S. NAGANTHAN, D. PUTMAN & S.H. ZHAO (1993): Organosulfur chemistry of garlic and anion: recent results. – *Pure Appl. Chem.*: 625 - 632.
- FERGUSON, E.E. (1991): A personal history of the early development of the Flowing Afterglow Technique for Ion-Molecule-Reaction studies. – *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **3**: 479 - 486.

- HANSEL, A., A. JORDAN, R. HOLZINGER, P. PRAZELLER, W. VOGEL & W. LINDINGER (1995): Proton transfer reaction mass spectrometry: on-line trace gas analysis at the ppb level. — *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **149/150**: 609-619.
- JORDAN, A., A. HANSEL, R. HOLZINGER & W. LINDINGER (1995): Acetonitrile and benzene in the breath of smokers and non-smokers investigated by proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS). — *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **148**: L1 - L3.
- MUNSON, M.S.B. & F.H. FIELD (1966): Chemical ionization mass spectrometry. I. General introduction. — *J. Am. Chem. Soc.* **88**: 2621.
- TAUCHER, J., A. LAGG, A. HANSEL, W. VOGEL & W. LINDINGER (1995): Methanol in human breath. — *Alcoholism: Clin. Exp. Res.* **19**: 1147 - 1150.