

**Methodische Untersuchungen zum Nachweis
organischer Schadstoffe in überwiegend gering
belasteten Gewässern am Beispiel des Einzugsgebietes
des ehemaligen Salzigen Sees im Mansfelder Land**

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Frau Diplomchemikerin Antje Hahn
geb. am 29.02.1972 in Potsdam-Babelsberg

Gutachter:

1. Prof. Dr. Wilhelm Lorenz
2. Prof. Dr. Gerrit Schüürmann

Halle/Saale, 25.01.2007

urn:nbn:de:gbv:3-000011286

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000011286>]

Die hier vorliegende Dissertation wurde in der Zeit vom September 2000 bis August 2004 am Institut für Analytik und Umweltchemie der Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg angefertigt.

An dieser Stelle bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. W. Lorenz, der mich während meiner Arbeit an der MLU betreute und mir Anregungen zur Bearbeitung des Promotionsthemas gab. Ferner gilt mein Dank Frau Dr. A. Kraus und Herrn Doz. Dr. K. Pilchowski sowie allen weiteren Kollegen der Arbeitsgruppe Umweltchemie, die mir mit Ratschlägen und praktischen Tipps zur Seite standen.

Weiterhin danke ich meinen jetzigen Kollegen im Landeskriminalamt Brandenburg, Dezernat Forensische Chemie, für die Unterstützung und das Verständnis, das sie mir entgegengebracht haben.

Besonders möchte ich mich an dieser Stelle bei meinem Mann und meinen Kindern bedanken, die mir auch in schwierigen Situationen zur Seite standen und die Durchführung und erfolgreiche Beendigung dieser Promotion erst ermöglicht haben.

Inhaltsverzeichnis	Seite
Abkürzungsverzeichnis	
Abbildungsverzeichnis	
Tabellenverzeichnis	
1. Einleitung	1
1.1. Einführung	1
1.2. Zielsetzung	3
2. Charakterisierung des Untersuchungsgebietes und der zu untersuchenden Schadstoffe	4
2.1. Untersuchungsgebiet	4
2.2. Begründung der Schadstoffauswahl	6
3. Theoretische Grundlagen	12
3.1. Adsorption	12
3.2. Absorption	17
3.3. Probenvorbereitungstechniken	20
3.3.2. Festphasenextraktion	20
3.3.2. Festphasenmikroextraktion	22
3.3.3. Stir Bar Sorptive Extraction	27
3.4. Messmethoden	29
3.4.1. Chromatographische Auftrennung	29
3.4.2. MS und MS/MS	32
4. Methoden und Materialien	36
4.1. Chemikalien	36
4.2. Kalibrier- und Dotierlösungen	37
4.3. Wasserproben	38
4.4. Probenvorbereitung	38
4.4.1. Flüssig/Flüssig-Extraktion	39
4.4.2. SPE	39
4.4.3. SPME	40
4.4.4. SBSE	40
4.5. Angewandte Messmethoden	41
4.5.1. GC/MS	41
4.5.2. GC/MS/MS zur Trennung der Atrazinmetaboliten	42
4.6. Statistische Berechnungen	42
4.7. Umwelt- und Entsorgungsaspekte	43

5. Ergebnisse und Diskussion	44
5.1. Optimierung der Extraktions- und Analysenmethoden	44
5.1.1. Optimierung der Festphasenextraktion	44
5.1.2. Optimierung der Festphasenmikroextraktion	51
5.1.3. Aspekte der Twister-Extraktion	55
5.1.4. Bewertung der Extraktionsmethoden	57
5.1.5. Erstellen der GC/MS-Multimethode	60
5.1.6. Test einer MS/MS-Methode zum Nachweis von Triazinen und Atrazinmetaboliten	63
5.2. Identifizierung und Quantifizierung realer Wasserproben	65
5.2.1. Ergebnisse bereits vorliegender Schadstoffanalysen	65
5.2.2. Darstellung und Bewertung eigener Untersuchungsergebnisse	69
6. Zusammenfassung	78
7. Literatur	81
8. Anhang	

Abkürzungen

BTEX	leichtflüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe
C22	n-Docosan, C ₂₂ H ₄₆
C24	n-Tetracosan, C ₂₄ H ₅₀
C28	n-Octacosan, C ₂₈ H ₅₈
C32	n-Dotriacontan, C ₃₂ H ₆₆
CAR	Carboxen
CW	Carbowax
DDD	Dichlordiphenyldichlorethan
DDE	Dichlordiphenyldichlorethen
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DDX	Summe von DDT und seinen Metaboliten
DVB	Divenylbenzen
GC	Gaschromatographie
GC/MS	Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion
HCB	Hexachlorbenzol
Σ HCH	Σ Hexachlorcyclohexan (Lindan)
kCounts	10 ³ Peakflächeneinheiten als Maß der Signalintensität bei der GC
KW	Kohlenwasserstoffe
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser der für die Wasserwirtschaft und das Wasserrecht zuständigen Ministerien der Bundesländer der Bundesrepublik Deutschland
LLE	Flüssig/Flüssig-Extraktion
LHKW	leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe
LM	Lösungsmittel
MCounts	10 ⁶ Peakflächeneinheiten als Maß der Signalintensität bei der GC
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
n.b.	nicht bestimmbar; nicht quantifizierbar, da unterhalb der Bestimmungsgrenze
n.n.	nicht nachweisbar

PA	Polyacrylat
PAK	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PBSM	Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel
PCB	polychlorierte Biphenyle
PCB 28	2,4,4'-Trichlorbiphenyl
PCB 52	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl
PCB 101	2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl
PCB 138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl
PCB 153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl
PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl
PCDD/F	polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane
PDMS	Polydimethylsiloxan
RP	Reversed Phase (Umkehrphase)
RSD	Relative Standard Deviation (relative Standardabweichung)
SBSE	Stir Bar Sorptive Extraction
SIM	Single Ion Monitoring
SPE	Solid Phase Extraction (Festphasenextraktion)
SPME	Solid Phase Micro Extraction (Festphasenmikroextraktion)
WFR	Wiederfindungsrate
WGK	Wassergefährdungsklasse
Σ	als Summenparameter erfasste Schadstoffgruppe

Abbildungsverzeichnis

Abb.		Seite
1-1	Einzugsgebiet des ehemaligen Salzigen Sees	1
2-1	Teileinzugsgebiete des ehemaligen Salzigen Sees	4
3-1	Konzentrationsprofil in einem Adsorber	16
3-2	Durchbruchskurve eines Adsorbers	16
3-3	Abhängigkeit der theoretischen Wiederfindungsrate eines Analyten vom Quotienten $\log K_{O/W}/\beta$	19
3-4	Konzentrations-Abstands-Profil einer statischen Lösung	26
3-5	Theoretische Wiederfindungsrate in Abhängigkeit vom $\log K_{O/W}$ -Wert	28
3-6	Van-Deemter-Kurve	31
3-7	Schematischer Aufbau einer Ionenfalle	32
3-8	Erzeugung von MS/MS-Spektren in der Ionenfalle (schematisch)	35
5-1	Wiederfindungsraten der Analyten im Extraktionssystem nach der SPE	45
5-2	SPE-Wiederfindungsraten bei verschiedenen Dotierungsmethoden	46
5-3	Wiederfindungsraten und relative Standardabweichungen bei der Verwendung sorbenskombinierter SPE-Säulen	50
5-4	Optimierung der SPME-Bedingungen und Faserauswahl	52
5-5	Sorptionsraten (%) an der PA-Faser	54
5-6	Theoretische Wiederfindung in Abhängigkeit vom $\log K_{O/W}$ -Wert	58
5-7	Chromatogramm des Analytgemisches	61
5-8	Chromatogrammausschnitte von n-Docosan und p,p'-DDE	62
5-9	Chromatogramm des Triazingemisches	64
5-10	Chromatogramm einer Teufe-Probe nach SPME mit PA-Faser	70
5-11	Gewässerbelastung im Teileinzugsgebiet der Bösen Sieben	71
5-12	Gewässerbelastung im Teileinzugsgebiet von Querne und Weida	72
5-13	Gewässerbelastung in der Teufe sowie im Mittelgraben und im Ringkanal	72
5-14	Gewässerbelastung im Süßen See	72
5-15	Gewässerbelastung im Ablauf des Süßen Sees, im Bindersee und im Kernersee sowie in Salza und Wellbach	73
5-16	Chromatogramm einer Teufe-Probe nach SPME-GC/MS	74
5-17	n-Alkangehalte der Gewässer Teufe, Mittelgraben und Ringkanal	75

Tabellenverzeichnis

Tab.		Seite
1-1	Pflanzenschutzmittel-Belastung des Bodens im Jahre 1991	11
4-1	Verwendete Referenzmaterialien für die Kalibrierlösungen	36
4-2	Verwendete Lösungsmittel	37
4-3	Wetterbedingungen bei den Probenahmen	38
5-1	Überblick über veröffentlichte Analyseergebnisse aus dem Untersuchungsgebiet	65
5-2	Pestizid- und PCB-Konzentrationen im Boden des Einzugsgebietes des ehemaligen Salzigen Sees	65
5-3	Kohlenwasserstoffbelastung von Boden- und Wasserproben aus dem Gebiet rund um die Teufe und vom Süßen See	67

1. Einleitung

1.1. Einführung

Der Süden Sachsen-Anhalts ist an den Standorten Leuna, Schkopau und Bitterfeld seit über 100 Jahren durch die chemische Industrie geprägt. Unzureichende Entsorgung von Produktionsrückständen, fehlende Umweltschutzvorrichtungen und zum Teil Schäden aus dem 2. Weltkrieg hatten eine jahrelange Kontaminierung der Umgebung mit Schadstoffen, z. B. Mineralölprodukten, Phenolen, polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), leichtflüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffen (BTEX) und Schwermetallen zur Folge [1 – 5].

Das nordwestlich des Chemiestandortes Merseburg gelegene ehemalige Kupferschieferbergbaugebiet Mansfeld ist durch nutzungstypische Boden- und Grundwasserbelastungen mit Schwermetallen sowie durch Bodenbelastungen mit Kohlenwasserstoffen gekennzeichnet. Darüber hinaus bestehen radiologische Belastungen des Bodens (Pb 210 und Po 210) sowie Schadstoffbelastungen durch Umgang und Lagerung produktionsbedingter Hilfsstoffe wie Öle, Emulsionen, Beizen und Säuren [1, 6].

Zwischen diesen industriell geprägten Gebieten liegt das Einzugsgebiet des ehemaligen Salzigen Sees im Mansfelder Land. Mit dem Fortschreiten des Kupferschieferbergbaus wurde in die unterirdischen Zirkulationswege des Wassers eingegriffen, so dass es um 1890/91 zum Einbruch des Wassers in die unterirdische Mansfelder Mulde kam [7]. Um das Eindringen in Grubengebäude und Stollen zu unterbinden, wurde das Wasser abgepumpt und die Mansfelder Mulde trockengelegt. Der rapide Abfall des Wasserspiegels führte zu Erdbeben, in deren Folge Ölvorratsbecken der angrenzenden Mineralölfabrik Bunge & Corte in Röblingen barsten, so dass 6000 L Gasöl und 3750 kg Öl in den Untergrund versickerten und zum Teil am südlichen Steilufer des Sees (heute „Teufe“) wieder austraten. Die durch die Trockenlegung gewonnenen Flächen werden seit Beginn des 20. Jahrhunderts landwirtschaftlich genutzt. Vom ehemaligen Salzigen See sind heute nur wenige kleine Restgewässer vorhanden, z. B. der Kernersee, der Bindersee und die Teufe (s. Abb. 1-1). Seit 1993 laufen die Planungen zur Wiederentstehung des Salzigen Sees als Naherholungsgebiet [8, 9].

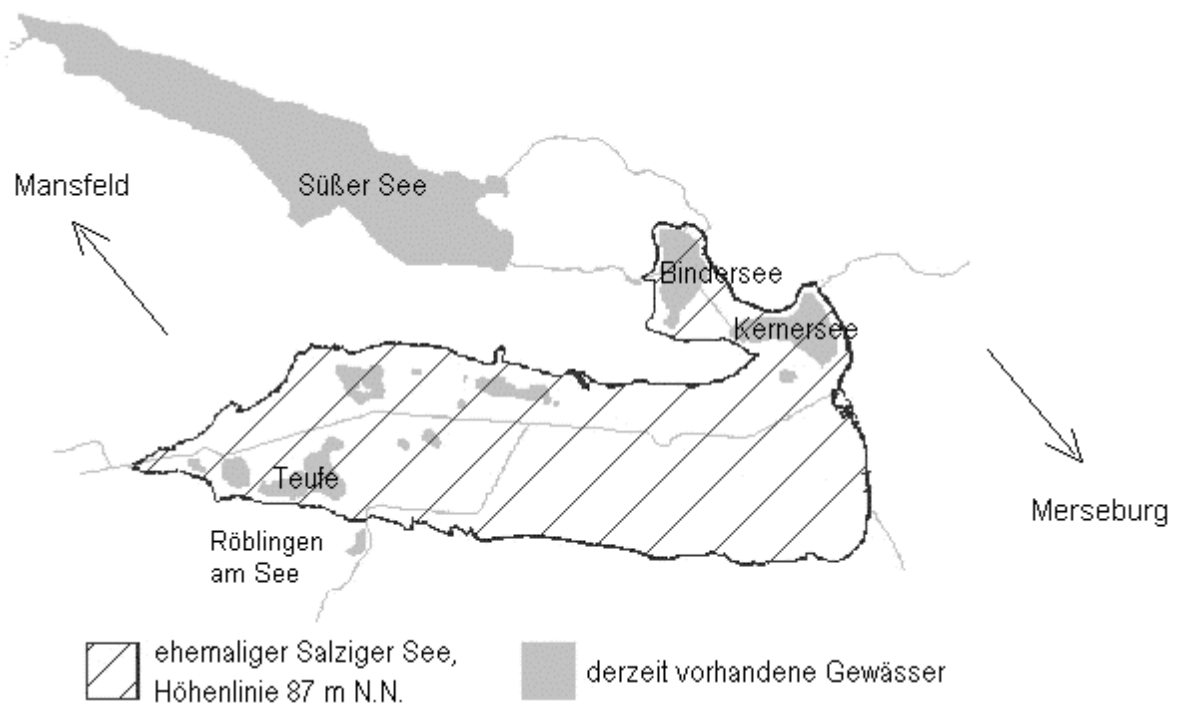


Abb. 1-1: Einzugsgebiet des ehemaligen Salztigen Sees

Die Kontaminationen konzentrieren sich im Mansfelder Land auf das nahe Umfeld von Hütten und Halden sowie den Standort der ehemaligen Paraffinfabrik Bunge & Corte am Ufer des ehemaligen Salztigen Sees in Röblingen [10, 11]. Bei Untersuchungen des ehemaligen Seegebietes in den 1990er Jahren wurden PAK und leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW) sowie Phenole und Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) in verschiedenen Umweltkompartimenten verbreitet über dem Maßnahmewert der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) bestimmt [12, 13]. Neben punktuellen Belastungen des Bodens mit Lindan, p,p'-DDE und polychlorierten Biphenylen (PCB) wurde die Kontamination des Süßen Sees mit Simazin festgestellt [11, 14]. Des Weiteren ist eine mögliche Belastung des landwirtschaftlich genutzten Seebeckens mit Atrazin, resultierend aus dem Maisanbau, nicht auszuschließen [15]. Das Potential dieser organischen Verbindungen, nachhaltig die physikalische, chemische oder biologische Beschaffenheit des Wassers nachteilig zu verändern, führte zu einer Einstufung als wassergefährdende Stoffe (s. Anhang I) [16].

Insgesamt betrachtet ist das Gebiet des ehemaligen Salztigen Sees als gering belastet einzuschätzen. Um jedoch eine Mobilisierung der im Boden enthaltenen Schadstoffe bei der Flutung des Seebeckens zu vermeiden, ist die Altlastenbeseitigung auf dem Gelände der einstigen Mineralölfabrik an der Teufe sowie die Abreicherung im Boden enthaltener Agrarchemikalien geboten. Der Überwachung der Wasserqualität kommt dabei eine besondere Aufgabe zu.

1.2. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war es, eine universelle Methode zur Trennung und Identifizierung organischer Umweltkontaminanten in Wasserproben zu entwickeln und anschließend auf Realproben anzuwenden. Die zu erstellende Methode soll ein breites Spektrum der für das Untersuchungsgebiet typischen Xenobiotica erfassen. Besonderes Augenmerk lag auf der Übertragbarkeit dieser Analysenmethode auf gering belastete Gewässermatrizes.

Als Untersuchungsgebiet wurde das Einzugsgebiet des ehemaligen Salzigen Sees ausgewählt. Zunächst sollte anhand veröffentlichter Untersuchungen verschiedener Autoren (s. Kap. 5.2.1.) eine Auswahl der zu untersuchenden Schadstoffe getroffen werden.

Auf Grund ihrer unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften erfordern diese Leitchemikalien verschiedene Extraktions- und Messbedingungen. Aus den optimalen Analysenbedingungen für die einzelnen Schadstoffgruppen sollte eine Methode zur Untersuchung des gesamten Schadstoffspektrums entwickelt werden. Dabei waren neuere Probenvorbereitungsmethoden (Festphasenextraktion - SPE, Festphasenmikroextraktion – SPME, Stir Bar Sorptive Extraction - SBSE) in Verbindung mit der Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC/MS mit Ion Trap-Technik) anzuwenden. Als Aufgabe stand die Erarbeitung eines Überblicks über die spezifische Leistungsfähigkeit der Probenvorbereitungstechniken bei der Analyse gering belasteter Gewässerproben. Dabei sollte die vorhandene technische Laborausstattung optimal ausgenutzt werden. Ein weiterer Aspekt war der ressourcenschonende Umgang mit Adsorbentien und Lösungsmitteln.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die erstellte Multimethode am Beispiel von stichprobenartig untersuchten Wasserproben der überwiegend gering belasteten Gewässer im Einzugsgebiet des ehemaligen Salzigen Sees getestet werden. Die ermittelten Kontaminationen waren mit vorhandenen Untersuchungsergebnissen früherer Untersuchungen (s. Kap. 5.2.1) zu vergleichen, um die Eignung der optimierten Untersuchungsmethoden für die Analyse realer Wasserproben zu überprüfen. Die Bewertung der ermittelten Gewässerbelastungen erfolgt anhand von Richt- und Grenzwerten.

2. Charakterisierung des Untersuchungsgebietes und der zu untersuchenden Schadstoffe

2.1. Untersuchungsgebiet

Bis zum Ende des 19. Jahrhunderts bildete der Salzige See zusammen mit dem Süßen See das „blaue Augenpaar“ des Mansfelder Landes, das sich zwischen den östlichen Ausläufern des Harzes, dem Hornburger Sattel und dem Halle-Hettstedter Gebirgsrücken erstreckt [17]. Das Einzugsgebiet des ehemaligen Salzigen Sees mit einer Fläche von etwa 410 km² lässt sich in mehrere Teileinzugsbereiche untergliedern (s. Abb. 2-1, s. Anhänge II und III).

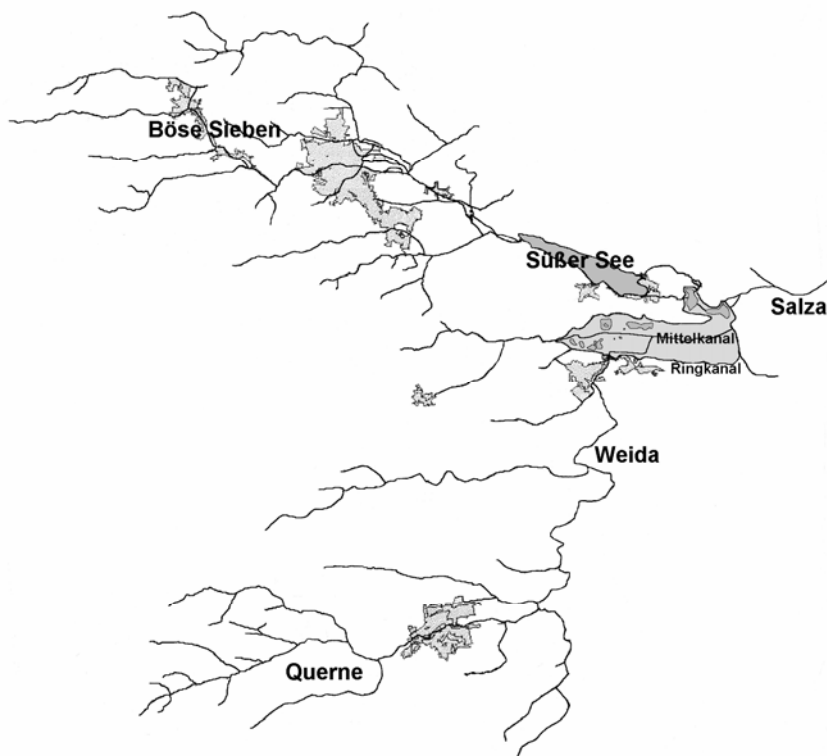


Abb. 2-1: Teileinzugsgebiete des ehemaligen Salzigen Sees

Das Einzugsgebiet des Flusses „Böse Sieben“ ist durch jahrhundertelange Bergbauaktivitäten und intensive Landwirtschaft geprägt. Die vorherrschenden klimatischen Bedingungen (mitteldeutsches Trockengebiet) und die Bodenbeschaffenheit begünstigen durch Boden-erosion die starke Nährstoff- und Sedimentbelastung der Gewässer [7, 11, 18 – 21]. Die „Böse Sieben“ mündet am nordwestlichen Ufer des Süßen Sees, dessen Hänge seit Jahrzehnten zum Obstbau genutzt werden und der seinerseits dem Eintrag von

Agrarchemikalien unterliegt. Der Süße See nimmt die Funktion einer Stoffsenke ein, so dass bei einer Flutung nur sehr geringe Stofffrachten in den Salzigen See gelangen würden.

Östlich dieses Gebietes liegt der Bindersee (s. Abb. 1-1). Dieser wird durch 2 Zuflüsse aus dem Süßen See gespeist, dem Rollsdorfer Mühlgraben im Nordosten und dem Wilden Graben im Südosten. An den Bindersee schließt sich, verbunden durch einen Graben, der Kernersee an. Dieser fließt an seinem nördlichen Ufer in einen Graben ab, der in die Salza mündet. Beide Seen befinden sich im nördlichen Teil des ehemaligen Sees, der durch eine Landzunge, genannt „Teufelsspitze“, vom wesentlich größeren südlichen Teil des Sees getrennt war. Die im südlichen Teil des Seebeckens verbliebenen Gewässer, z. B. die Teufe, der Tausendsee und das Hellerloch, sind Standgewässer ohne Zu- und Abfluss [8]. Die derzeit im Seebecken vorhandenen Standgewässer haben zusammen ein Volumen von etwa 2,35 Mio m³ Wasser.

Südlich und südwestlich des ehemaligen Salzigen Sees erstreckt sich das Teileinzugsgebiet der Querne bzw. Weida, die durch relativ dünn besiedeltes Gebiet mit überwiegend landwirtschaftlicher Nutzung fließen. Die Weida mündet im Süden des Seebeckens in den Ringkanal, der ebenso wie der Mittelkanal und der Schmiergraben zur Entwässerung der Flächen dient. Nach der Mündung des Mittelkanals in den Ringkanal im Osten des Seebeckens wird das Wasser am Pumpwerk Wansleben gehoben und in die Salza geleitet. Diese fließt aus dem Einzugsgebiet des ehemaligen Salzigen Sees heraus und mündet bei Salzmünde in die Saale.

Die Teufe ist ein wassergefüllter Erdfall im südwestlichen Teil des ehemaligen Seebeckens, der durch die Erdbeben in den 1890er Jahren entstand. Das „Altlastengebiet Teufe“ umfasst 3 Altstandorte bzw. –ablagerungen: den Standort der ehemaligen Mineralölfabrik Bunge & Corte, die Altablagerung Schmiere und die ehemalige Hausmülldeponie der Gemeinde Röblingen. Die Mineralölfabrik grenzte im Bereich der Teufe an das südliche Seeufer des Salzigen Sees. Daneben grenzt die Altablagerung Schmiere an das südliche Ufer der Teufe. Es handelt sich hierbei um einen Komplex von Ablagerungen unterschiedlicher Zusammensetzung: Aschen und Schlacken aus dem Produktionsbetrieb der Mineralölfabrik sowie Hausmüll, Erdaushub und Bauschutt, die in den 1980er Jahren abgekippt wurden. Des Weiteren wurden flüssige Abprodukte bzw. schadstoffhaltige Abwässer der Mineralölfabrik direkt in die Teufe geleitet bzw. in ufernahen Bassins versickert. Die ehemalige Deponie, auf der Hausmüll und Bauschutt abgelagert wurden, schließt unmittelbar östlich an die Schmiere an. Beide Altablagerungen sind inzwischen abgedeckt und begrünt [22].

2.2. Begründung der Schadstoffauswahl

Die zur Untersuchung der Gewässer ausgewählten ökologisch relevanten Substanzen wurden bereits in früheren Studien [11, 14] bzw. bei eigenen Screeninganalysen des Untersuchungsgebietes in den Jahren 2001 und 2002 identifiziert und können als Leitschadstoffe angesehen werden. Die Notwendigkeit ihrer Überwachung ergibt sich auch aus den Qualitätszielen für Oberflächengewässer, die vom Land Sachsen-Anhalt nach Vorgaben der Europäischen Union festgelegt wurden (s. Anhang I).

Unter dem Begriff **Mineralölkohlenwasserstoffe** werden die Bestandteile komplexer Kohlenwasserstoffgemische zusammengefasst, die aus Erdöl, Steinkohlen- oder Braunkohlenteer durch Destillation, Aufarbeitung mit selektiven Lösungsmitteln oder Hydrierung gewonnen werden, wie Benzine, Petroleum, Gasöle, Heiz- und Schmieröle [23]. Etwa 90 bis 95 % der erfassten Unfälle mit wassergefährdenden Stoffen sind auf solche mit Mineralöl bzw. Mineralölprodukten zurückzuführen. Mineralölkohlenwasserstoffe weisen demnach ein erhebliches Gefährdungspotential für Grundwasser und Boden auf. Sie sind daher der Wassergefährdungsklasse 3 zugeordnet. Durch Sorption an die Bodenmatrix, hauptsächlich an Huminstoffe und Tonminerale, werden die Kohlenwasserstoffe teilweise dem Stoffkreislauf entzogen. Solche Sorptionsvorgänge sind jedoch häufig reversibel, da die Schadstoffe z. B. durch nachfließendes Wasser wieder mobilisiert werden können und so ins Grund- und Oberflächenwasser gelangen [24]. Der mikrobiologische Abbau von MKW im Boden erfolgt über einen Zeitraum von mehreren Jahrzehnten durch adaptive Bakterien, Pilze und Enzyme. Durch das Überangebot an Kohlenwasserstoffen steigt die Population der KW-Zersetzer an, wodurch andere Mikroorganismen verdrängt werden [25]. Der Abbau von Kohlenwasserstoffverbindungen hängt in hohem Maße von den Umgebungsbedingungen wie Temperatur, Nährstoffangebot, Sauerstoffverfügbarkeit und pH-Wert ab [26 – 30].

In den Jahren 1890/91 versickerten nach dem Bersten von Ölvorratsbecken große Mengen an Mineralölkohlenwasserstoffen auf dem Gelände der ehemaligen Mineralölfabrik Bunge & Corte in Röblingen am See (s. Kap. 1.1.). Im Rahmen einer Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit wurden im Jahre 1991 in der Umgebung der Teufe beträchtliche Verunreinigungen des Bodens sowie des Grund- und Sickerwassers mit Alkanen, Phenolen, leichtflüchtigen und chlorierten Kohlenwasserstoffen nachgewiesen (s. Kap. 5.2.1.) [11].

Da neben aliphatischen Kohlenwasserstoffen (KW) eine Reihe anderer umweltrelevanter Verbindungen wie PAK und aromatische Verbindungen in Mineralölen enthalten sind, können n-Alkane als Indikatoren für Kontaminationen mit Mineralölprodukten herangezogen werden. Als Vertreter der n-Alkane werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit n-Docosan, n-Tetracosan, n-Octacosan und n-Dotriacontan untersucht.

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen hauptsächlich bei unvollständiger Verbrennung organischen Materials bei Temperaturen oberhalb 700 °C [31]. In der Umwelt sind PAK ubiquitär verbreitet [32]. Seit 1966 ist mehrfach von PAK biogenen Ursprungs berichtet worden [33 – 35]. PAK werden seit 1979 bei der US EPA als „priority pollutants“ behandelt. Die 16 wichtigsten Verbindungen werden als so genannte „EPA–PAK“ zum Parameter Σ PAK zusammengefasst [36]. Ihre umweltchemische Bedeutung liegt im kanzerogenen, teratogenen und mutagenen Potential, vor allem der höher kondensierten Einzelsubstanzen (ab 4 Benzolringen) [37]. Benzo(a)pyren gilt als der gefährlichste Vertreter dieser Verbindungsklasse, da es weit verbreitet und stark carcinogen ist [38]. Mit zunehmendem Kondensationsgrad nimmt die ohnehin geringe Wasserlöslichkeit und damit die Mobilisierbarkeit ab. PAK sind durch eine geringe Flüchtigkeit, eine hohe Sorptions- sowie hohe Bio- und Geoakkumulationstendenz gekennzeichnet. Der Abbau erfolgt zum Teil mikrobiell, Hydrolyse findet unter Umweltbedingungen nicht statt [39 – 41]. Seit 1983 sind Fluoranthen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Benzo(ghi)perylen und Indeno-1,2,3,cd-pyren in der Liste der laut Trinkwasserverordnung zu überwachenden Substanzen enthalten [42].

Im Untersuchungsgebiet sind besonders Naphthalin, Phenanthren, Fluoranthen sowie Benzo(a)pyren verbreitet. Diese Substanzen wurden bereits in allen Umweltkompartimenten nachgewiesen [11, 14, 43, 44]. Um ein breites Spektrum der polycyclischen Aromaten zu repräsentieren, wurden zusätzlich zu diesen Verbindungen Benzo(ghi)perylen und Acenaphthen untersucht. Letzteres wurde bei eigenen Analysen im Untersuchungsgebiet nachgewiesen (s. Kap. 5.2.2.).

Polychlorierte Biphenyle treten in der Umwelt als Gemisch verschiedener Kongenere auf. Bei allen kommerziellen PCB-Produkten handelt es sich um analytisch schwer trennbare Mischungen verschieden chlorierter Biphenyle, in denen etwa 120 der theoretisch 209 möglichen Kongenere enthalten sein können. Der Chlorgehalt liegt in der Regel zwischen 20 und 60 %. Seit auf Grund einer Empfehlung der OECD aus dem Jahr 1973 PCB nur noch in

geschlossenen Systemen angewendet werden sollen, sind Herstellung und Verwendung drastisch zurückgegangen. Durch die Stockholmer Übereinkunft über persistente organische Schadstoffe (persistent organic pollutants, POP) vom 22. Mai 2001 wurde der Einsatz von PCB weltweit verboten. Dennoch gelangen weiterhin PCB aus Altlasten wie z. B. Farbanstrichen oder aus geschlossenen Systemen in die Umwelt. Die stabilen PCB werden schlecht abgebaut und verbleiben lange Zeit im Ökosystem, wo sie oftmals nicht eliminiert, sondern nur verlagert werden. Aufgrund ihrer lipophilen Eigenschaften kommt es zur Akkumulation in höheren Ebenen der Nahrungskette. Obwohl PCB kaum akut toxisch wirken, stellen sie doch ein Gefahrenpotential dar, da bei Verbrennungsprozessen eine Oxidation zu hochtoxischen polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen (PCDD/F) erfolgt. Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass PCB kanzerogen sowie endokrin wirksam sind [45]. So wurde z. B. für Arochlor 1221, ein technisches PCB-Gemisch mit weniger als 40 % Chlorgehalt, ein östrogenes Wirkungspotential festgestellt [46]. Polychlorierte Biphenyle wurden 1997 im Mansfelder Land in Agrarböden und im Weizen nachgewiesen, die Referenzwerte für Böden bzw. die Futtermittelgrenzwerte wurden jedoch deutlich unterschritten [43]. Im Süßen See wurden 1990 keine PCB nachgewiesen [11]. Um einen Überblick über die Verbreitung der PCB im Untersuchungsgebiet zu erhalten, werden in der vorliegenden Arbeit 6 Indikator-PCB (nach BALLSCHMITER) [47] in das Spektrum der Leitsubstanzen aufgenommen (s. Anhang I).

Das Untersuchungsgebiet ist bis heute von landwirtschaftlicher Nutzung sowie Obstanbau geprägt. Dabei kamen und kommen die verschiedensten Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PBSM) zum Einsatz.

p,p'-DDT (Dichlordiphenyltrichlorethan), ein Organochlorpestizid, wurde während des 2. Weltkrieges zur Bekämpfung der Überträger von Malaria und Typhus großflächig ausgebracht. Bis in die 70er Jahre wurde DDT in der Landwirtschaft als Insektizid eingesetzt. DDT ist mit einer Halbwertszeit von 2-15 Jahren sehr persistent, ubiquitär verteilt und schwerlöslich in Wasser. Auf Grund seiner Lipophilie wird es im Fett akkumuliert und dadurch in der Nahrungskette angereichert. Es wird davon ausgegangen, dass eine mit der Bioakkumulation von DDT/DDE in Verbindung stehende Calcium-Stoffwechselstörung für die Reduzierung der Dicke der Eierschalen von Greifvögeln bzw. der Schalen von Perlmuscheln verantwortlich ist [48, 49]. Auf eine Vielzahl von aquatischen Invertebraten und Fischen wirkt es

sehr toxisch, z. B. auf Kellerasseln, Daphnien, Flusskrebse, Regenbogenforellen und Forellenbarsche. Technisches DDT wird als Gemisch dreier Isomere produziert: p,p'-DDT (85 %), o,p'-DDT und o,o'-DDT. Die Hauptmetaboliten sind p,p'-Dichlordiphenyldichloroethan (p,p'-DDD) und p,p'-Dichlordiphenyldichlorethen (p,p'-DDE) [50]. Die DDX sind wegen ihrer endokrinen Wirksamkeit in den letzten Jahren erneut ins öffentliche Interesse gerückt. Schon seit den 60er Jahren ist die östrogene Wirkung von o,p'-DDT bekannt, inzwischen ist die antiandrogene Wirkung von p,p'-DDE nachgewiesen worden [46, 51]. Im Rahmen der Stockholmer Konvention über persistente organische Schadstoffe vom 22. Mai 2001 wurde die Produktion und der Gebrauch von p,p'-DDT weltweit verboten. Als Leitsubstanz für DDX wurde auf Grund seiner Persistenz und seiner endokrinen Wirkung p,p'-DDE ausgewählt.

Hexachlorbenzol (HCB) wurde zunächst in der Landwirtschaft als Fungizid zum Schutz der Weizensämlinge ausgebracht. In Böden beträgt die Halbwertszeit bis zu 7,5 Jahren. Während es von der Bodenoberfläche schnell verdunstet, wird es in tieferen Bodenschichten fest gebunden. Dennoch ist bedingt durch die große Persistenz eine Kontamination des Grundwassers denkbar. HCB ist schwerlöslich in Wasser, gelangt jedoch durch Oberflächenabfluss gebunden an Bodenpartikel in Oberflächengewässer. Dort wird HCB zügig und annähernd vollständig zu Pentachlorphenol (PCP) und ähnlichen Verbindungen abgebaut. HCB wirkt sich schwach toxisch auf Vögel und Fische aus, in deren Organismen es stark angereichert wird.

Lindan (γ -Hexachlorcyclohexan, γ -HCH) ist ein Insektizid, das vorwiegend gegen Bodenschädlinge und rindenbewohnende Forstschädlinge eingesetzt wurde. Die insektizide Wirkung des technischen HCH-Gemisches wurde 1933 erkannt, seit Mitte der 40er Jahre wurde es in der Landwirtschaft eingesetzt. Seit 1950 wird anstelle des technischen HCH-Gemisches Lindan als Pflanzenschutzmittel eingesetzt. Technisches HCH enthält 5 weitere Isomere, die jedoch keine insektizide Wirkung aufweisen. Die akute Toxizität von Lindan ist größer als die der anderen Isomere, die chronische Toxizität auf Grund der guten Wasserlöslichkeit dagegen geringer. In Wasser wird Lindan durch mikrobiologische Degradation, Adsorption an Bodenpartikeln oder Aufnahme durch Fische abgereichert. Fotochemischer Abbau findet nicht statt. Lindan ist sehr toxisch gegenüber Wasserlebewesen wie Daphnien, Steinfliegen und verschiedene Fischarten, z. B. Forellen, Barsche, Karpfen. Problematisch wirkt Lindan auch auf Grund seiner hohen Toxizität gegenüber Bienen.

Simazin ist ein selektives Triazin-Herbizid, das hauptsächlich im Maisanbau eingesetzt wird. Vor 1992 wurde es auch in großen Aquarien, Fischzuchtbecken, Schwimmbecken u. ä. angewendet, um Algenbildung zu unterdrücken. Da der Wirkungsmechanismus des Simazins auf dem Unterbinden der Fotosynthese beruht, wirkt es sich auf Tiere nicht toxisch aus. Während simazinresistente Pflanzen den Wirkstoff schnell metabolisieren, wird es von sensitiven Pflanzen unverändert akkumuliert. Im Gegensatz zu vielen Chlorpestiziden ist es relativ kurzlebig mit einer durchschnittlichen Halbwertszeit von 60 Tagen. Simazin wird mäßig an Böden sorbiert, vorwiegend an Lehm. In Böden mit hohem pH-Wert unterliegt Simazin einem deutlichen Abbau durch Mikroorganismen, bei geringem pH-Wert der Hydrolyse. Natürliche UV-Strahlung sowie Volatisation tragen nicht zur Metabolisierung von Simazin in der Umwelt bei. Auf Grund seiner geringen Wasserlöslichkeit ist Simazin wenig mobil, kann aber mit Bodenpartikeln abgewaschen werden und so ins Wasser gelangen.

Atrazin gehört ebenfalls in die Gruppe der Triazin-Herbizide und wurde insbesondere im Maisanbau eingesetzt. Die Wirkung beruht ebenfalls auf der Hemmung der Fotosynthese. Die Persistenz im Boden ist bei Atrazin größer als beim Simazin. Je nach Beschaffenheit des Bodens beträgt die Halbwertszeit bis zu 100 Tage. Der Abbau des Atrazins erfolgt in erster Linie durch chemische Hydrolyse in sauren oder basischen Böden, in zweiter Linie durch mikrobiologische Metabolisierung. In Böden mit geringen Anteilen an Lehm und organischer Substanz wird Atrazin kaum sorbiert, so dass es schnell zu einer Verlagerung ins Grundwasser kommen kann. Atrazin ist gut wasserlöslich und wird kaum an Sedimenten sorbiert. Aus dem Wasser wird es hauptsächlich durch Hydrolyse und Bioabbau eliminiert, während Volatisation und Bioakkumulation keine Rolle spielen.

Im Gegensatz zu Atrazin, das bei verschiedenen Untersuchungen nicht nachgewiesen werden konnte, wurde Simazin bereits 1991 im Rahmen der oben angeführten UBA-Studie mit Konzentrationen von 0,89 µg/L im Süßen See sowie 1,43 mg/L im Grundwasser bei Unterrißdorf nachgewiesen [11]. Obwohl die Insektizide p,p'-DDT und Lindan seit 1980 nicht mehr im Gebiet des ehemaligen Salzigen Sees eingesetzt werden, wurden diese Substanzen bzw. ihre Metaboliten 1991 in den Böden des Obstanbaugebietes am Ufer des Süßen Sees aber auch in Böden der umliegenden Ortschaften nachgewiesen (s. Tab. 1-1).

Tab. 1-1: Pflanzenschutzmittel-Belastung des Bodens im Jahre 1990 [11]

Probenahmestelle	Verbindung	Konzentration [$\mu\text{g}/\text{kg}$]
Ufer des Süßen Sees	p,p'-DDT	52
	p,p'-DDD	14
	p,p'-DDE	190
Wansleben	Lindan	30
	p,p'-DDT	59
	p,p'-DDD	10
Röblingen	p,p'-DDE	12
	Lindan	45

Ebenso wurde im Untersuchungsgebiet Hexachlorbenzol (2 bis 7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Boden) nachgewiesen. Während die Konzentrationen von Lindan und HCB als Hintergrundbelastung einzuschätzen sind, lag die Konzentration von DDT und Metaboliten zum Teil deutlich über den Hintergrundwerten [52].

Benzophenon-4 (Diphenylketon) entsteht u. a. als industrielles Zwischenprodukt bei der Herstellung von Pharmazeutika und Pestiziden. Es gehört zu den chemischen Lichtschutzsubstanzen und findet in vielen Kosmetika Anwendung, z. B. in Sonnenschutzmitteln und Parfüms. Außerdem wird Benzophenon zur Herabsetzung der Lichtempfindlichkeit von Wolle und Pestiziden sowie als UV-Filter in der Farben- und Lackindustrie verwendet. Durch sein breites Anwendungsspektrum ist Benzophenon nahezu ubiquitär verteilt. Es ist wasserunlöslich und biologisch nicht abbaubar. Benzophenon ist sehr giftig für Wasserorganismen. Daher ist es der Wassergefährdungsklasse 2 zugeordnet. Benzophenon gehört zu den endokrin wirksamen Substanzen [53]. Das östrogene Potential dieser Substanz liegt allerdings deutlich unter dem des natürlichen Steroidhormons 17 β -Estradiol. Weiterhin steht es im Verdacht, antiandrogen wirksam zu sein [51]. Bei ersten Screeninganalysen des Untersuchungsgebietes im Rahmen dieser Arbeit wurde Benzophenon in verschiedenen Gewässern nachgewiesen.

3. Theoretische Grundlagen

Zum Nachweis bzw. zur Bestimmung geringer Analytkonzentrationen ist eine Anreicherung der interessierenden Komponenten unerlässlich. Dabei hat sich die Miniaturisierung von Labormethoden zum dominierenden Trend der vergangenen Jahrzehnte entwickelt. Typische Beispiele bei der Probenvorbereitung sind die Mikro-Flüssig-Flüssig-Extraktion, die statische Headspace sowie die Disk-Cartridge-SPE, die auf den Prinzipien von Adsorption und Absorption beruhen. In Verbindung mit modernsten Analyseverfahren, z. B. GC/MS und LC/MS, führt das zu schnelleren Analysen, höherem Probendurchsatz, niedrigerem Lösungsmittelverbrauch und weniger Arbeitsaufwand für die Probenvorbereitung. Die Nachweisstärke der Analysemethoden dagegen bleibt erhalten oder wird gesteigert [54 – 59].

3.1. Adsorption

Kondensierte Phasen können aus ihrer Umgebung Fremdmoleküle aufnehmen. Dieser Vorgang wird allgemein als Sorption bezeichnet. Der aufzunehmende Stoff (Sorptiv) kann dabei in das Innere der kondensierten Phase (Sorbens) eindringen oder sich an seiner Grenzfläche anreichern. Dringt das Sorptiv in die Volumenphase des Sorbens ein und verteilt es sich dort homogen, spricht man von Absorption. Erfolgt eine Anreicherung des Sorptivs an der Grenzfläche des Sorbens, dann handelt es sich um Adsorption. Der Begriff Sorption ist im engeren Sinne somit ein Oberbegriff für Ab- und Adsorption.

Unter Adsorption versteht man also die Anreicherung von Molekülen einer gasförmigen oder flüssigen Phase (Bulkphase) an der Oberfläche von Festkörpern (Adsorbentien). Der zu adsorbierende Stoff wird als Adsorptiv bezeichnet, bereits adsorbierte Moleküle als Adsorbat. Die beladene Grenzflächenschicht zwischen Adsorbens und Bulkphase heißt Adsorbat.

Es wird unterschieden zwischen physikalischer (Physisorption) und chemischer Adsorption (Chemisorption). Die Physisorption ist charakterisiert durch van-der-Waals-Kräfte, die im Allgemeinen einen reversiblen exothermen Prozess mit einer molaren Adsorptionsenthalpie $\Delta_A H < 50 \text{ kJmol}^{-1}$ darstellen. Bei der Chemisorption findet eine chemische Reaktion zwischen Adsorbens und Adsorptiv statt, bei der in der Regel irreversible Bindungen eingegangen

werden. Die Desorption, das heißt die Ablösung der Analyten vom beladenen Adsorbens, kann entweder mittels Wasserdampf oder Heißgas in eine Gasphase oder mit Lösungsmitteln in eine flüssige Phase erfolgen [60].

Auf Seiten des Adsorbens beeinflussen vor allem die Größe der inneren Oberfläche sowie die Beschaffenheit des Porensystems die Adsorption. Wichtige Parameter des Adsorptivs sind die Molekülgröße, Polarität und funktionelle Gruppen. Des Weiteren hängt der Adsorptionsvorgang von den Eigenschaften der Bulkphase (Temperatur, Zusammensetzung des Adsorptivs, Konzentration und pH-Wert der flüssigen Bulkphase) ab.

Folgende allgemeine Grundsätze sind für die Adsorption charakteristisch [61]:

- Die Adsorption großer Moleküle mit großer Molmasse ist stärker als die kleiner Moleküle.
- Die Adsorption polarer Moleküle ist stärker als die unpolare Moleküle.
- Die Adsorption undissoziierter Moleküle ist stärker als die dissoziierter Moleküle. Durch Einstellung eines geeigneten pH-Wertes in der Adsorptivlösung sollte zuerst das undissoziierte Molekül gebildet werden.
- Bei höherer Temperatur wird der Adsorptionsprozess beschleunigt, die Beladung jedoch verringert.
- Sind mehrere adsorbierbare Komponenten in der Bulkphase, sind Überlagerungs- und Verdrängungseffekte möglich, die zu einer geringeren Beladung führen können als für die Einzelkomponenten möglich wäre.

Adsorptionsgleichgewichte folgen den klassischen thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten, nach denen die Adsorption so lange erfolgt, bis die chemischen Potentiale des Adsorptivs in der Bulkphase und im adsorbierten Zustand ausgeglichen sind.

Der Gleichgewichtszustand ist gekennzeichnet durch die Abhängigkeit der Oberflächenkonzentration (Beladung des Adsorbens) von der Temperatur und der Konzentration bzw. dem Druck des Adsorptivs:

$$a_{eq} = f(c_{eq}, T) \quad (3-1)$$

a_{eq} - Gleichgewichtsbeladung des Adsorbens

c_{eq} - Gleichgewichtskonzentration des Adsorptivs

T - Temperatur

Bei konstanter Temperatur ermittelt, lässt sich dieser Zusammenhang als Adsorptionsisotherme darstellen:

$$a_{eq} = f(c_{eq})_{T=const.} \quad (3-2)$$

Es existieren verschiedene Modelle, um die experimentell ermittelten Kurvenverläufe mathematisch zu beschreiben. So beschreibt die HENRY-Isotherme [60] den linearen Zusammenhang zwischen Konzentration und Beladung anhand einer einparametrischen Gleichung, die für geringe Oberflächenkonzentrationen geeignet ist:

$$a = K_H \cdot c \quad (3-3)$$

K_H - Koeffizient der HENRY-Isotherme

c - Konzentration

Die FREUNDLICH-Isotherme [62] beschreibt die Adsorption an heterogenen Oberflächen in einem zweiparametrischen Modell, das besonders den gekrümmten Teil der Adsorptionskurve gut wiedergibt:

$$a = K_F \cdot c^n \quad (3-4)$$

K_F - Koeffizient der FREUNDLICH- Isotherme

n - Isothermenexponent

Die LANGMUIR-Isotherme [63] beschreibt in Abhängigkeit von zwei Parametern die Adsorption an energetisch homogenen Oberflächen mit monomolekularer Bedeckung, d. h. dass jeder Elementarbezirk nur ein Molekül adsorbiert. Wechselwirkungen zwischen den Adsorptmolekülen in der Monoschicht werden vernachlässigt, die Adsorptionsenergien werden als gleichartig und konstant vorausgesetzt:

$$a = a_m \frac{K_L \cdot c}{1 + K_L \cdot c} \quad (3-5)$$

a_m - Beladung bei monomolekularer Bedeckung

K_L - Koeffizient der LANGMUIR-Isotherme

Die LANGMUIR-FREUNDLICH-Isotherme [64] ist eine modifizierte Form von Gl. (3-5). Über den Parameter n wird die energetische Heterogenität der Adsorbensoberfläche einbezogen:

$$a = a_m \frac{K_{LF} \cdot c^n}{1 + K_{LF} \cdot c^n} \quad (3-6)$$

K_{LF} - Koeffizient der LANGMUIR-FREUNDLICH-Isotherme

Um die Anreicherung mittels Adsorption in möglichst kurzer Zeit zu vollziehen, ist es notwendig, dass der Adsorptionsprozess zügig abläuft. Die **Kinetik** beschreibt den zeitlichen Verlauf bis zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes [65]. Vor der Bindung des Adsorptivs an die Adsorbenspartikel finden folgende Stofftransportprozesse statt:

- Diffusion und Konvektion in der Bulkphase
- Diffusion durch den hydrodynamischen Grenzfilm der Adsorptionspartikel
- Diffusion im Inneren des Adsorbenskorns (abhängig von der Porenstruktur und den Moleküleigenschaften des Adsorptivs).

Die Diffusion, die auf dem Konzentrationsgefälle des Adsorptivs zwischen Bulkphase und Adsorbensmaterial beruht, gliedert sich in zwei Teilschritte: Film- und Korndiffusion. Beide Diffusionsarten erfolgen im Allgemeinen langsamer als die Konvektion und Adsorption, sie limitieren daher meistens die Adsorptionskinetik.

Die Filmdiffusion, d. h. Diffusion des Adsorptivs durch den hydrodynamischen Grenzfilm um das Adsorbenskorn, lässt sich durch das 1. FICK'sche Diffusionsgesetz beschreiben.

Die Korndiffusion schließt die Poren- und Oberflächendiffusion unter der Annahme ein, dass die Adsorptivmoleküle entweder in die Porenflüssigkeit diffundieren oder sich auf Grund von Anziehungskräften im adsorbierten Zustand an der Porenwand entlang bewegen. Für die Charakterisierung der Korndiffusion werden differentielle Diffusionsgleichungen analog dem 1. FICK'schen Gesetz für den stationären Zustand und analog dem 2. FICK'schen Gesetz für den nichtstationären Zustand angewendet.

Dynamische Adsorptionsprozesse in der Säule werden durch die sich ausbildenden Konzentrationsprofile charakterisiert. Die Adsorptionssäule gliedert sich in drei Bereiche: das unbeladene Adsorbens, die Adsorptionszone, in der die Beladung des Adsorbens erfolgt und die Sättigungszone, in der das Adsorbens bereits vollständig beladen wurde (s. Abb. 3-1).

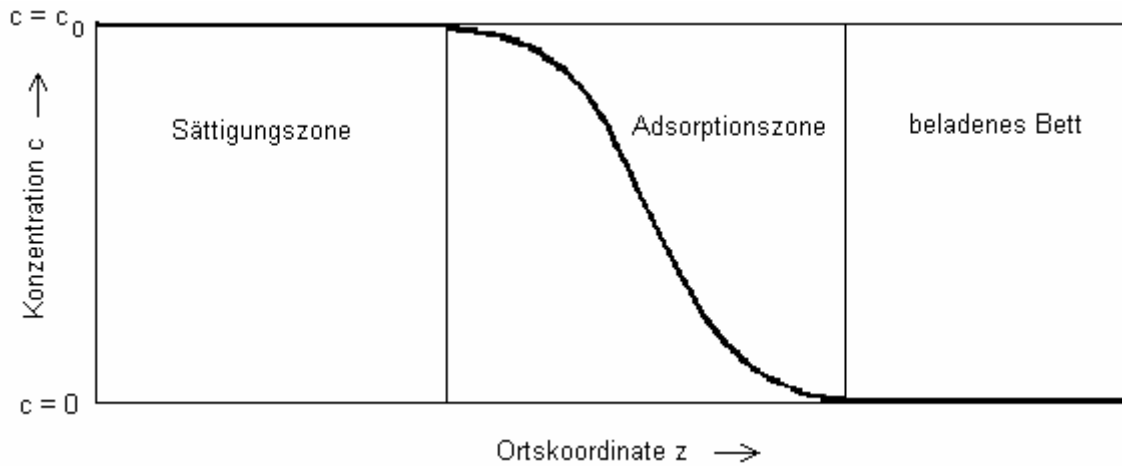


Abb. 3-1: Konzentrationsprofil in einem Adsorber

Erreicht die Adsorptionsfront das Ende der Säule, so bricht das Adsorptiv durch, das heißt, das Adsorbens konnte nicht die gesamte zu adsorbierende Substanzmenge binden. Das Konzentrations-Zeit-Diagramm der Adsorption am Säulenausgang ist in der Durchbruchskurve dargestellt (s. Abb. 3-2)

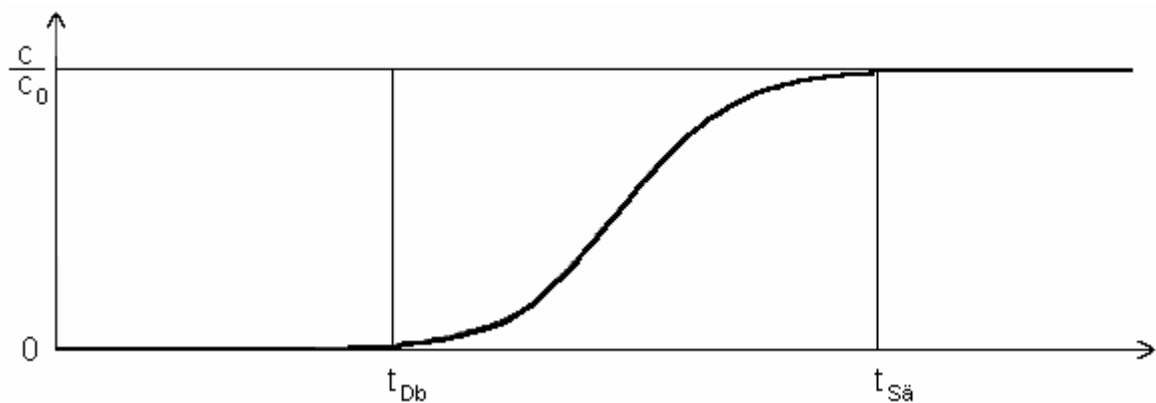


Abb. 3-2: Durchbruchskurve eines Adsorbers

Die Durchbruchzeit t_{Db} und die Sättigungszeit $t_{Sä}$ können zur Berechnung der Durchbruch- bzw. Sättigungskapazität herangezogen werden [60].

3.2. Absorption

Neben der Adsorption als Extraktionsprinzip werden häufig Absorptionsprozesse für die Extraktion von Analyten ausgenutzt. Das solchen Prozessen zugrunde liegende Phänomen ist das Flüssig/Flüssig-Phasengleichgewicht:



Für das chemische Potential in beiden Phasen gilt:

$$\mu_A^i = \mu_A^{i^\circ} + RT \cdot \ln a_A^i \quad (3-8)$$

$$\mu_B^i = \mu_B^{i^\circ} + RT \cdot \ln a_B^i \quad (3-9)$$

μ_A^i - chemisches Potential des Analyten i in der Phase A

$\mu_A^{i^\circ}$ - chemisches Standardpotential des Analyten i in der Phase A

μ_B^i - chemisches Potential des Analyten i in der Phase B

$\mu_B^{i^\circ}$ - chemisches Standardpotential des Analyten i in der Phase B

R - allgemeine Gaskonstante ($R = 8,314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

T - Temperatur

a_A^i - Aktivität des Analyten i in der Phase A

a_B^i - Aktivität des Analyten i in der Phase B

Im Gleichgewichtszustand gilt $\mu_A^i = \mu_B^i$. Da die chemischen Standardpotentiale deutlich von der Temperatur und nur wenig vom Druck abhängig sind, folgt daraus:

$$\ln \frac{a_A^i}{a_B^i} = \frac{\mu_B^{i^\circ} - \mu_A^{i^\circ}}{RT} \quad (3-10)$$

Mit
$$a_A^i = f_A^i \cdot c_A^i \quad (3-11)$$

und
$$a_B^i = f_B^i \cdot c_B^i \quad (3-12)$$

c_A^i - Konzentration des Analyten i in der Phase A

c_B^i - Konzentration des Analyten i in der Phase B

f_A^i - Aktivitätskoeffizient des Analyten i in der Phase A

f_B^i - Aktivitätskoeffizient des Analyten i in der Phase B

$f_A^i = f_B^i = 1$ (bei unendlich verdünnter Lösung)

ergibt sich bei Konstanthaltung von Temperatur und Druck das NERNST'sche Verteilungsgesetz: Wird ein Stoff in ein System aus zwei nicht mischbaren, nicht miteinander reagierenden Flüssigkeiten gegeben, so erfolgt so lange ein Übergang des in Phase A gelösten Stoffes in die Phase B bis die chemischen Potentiale beider Phasen gleich sind. Hat sich das Gleichgewicht zwischen beiden Phasen eingestellt, nimmt der Verteilungskoeffizient K_{AB}^i einen konstanten Wert an, der umso größer wird, je größer die Differenz der Löslichkeiten von Komponente i in Phase A zu Phase B ist.

$$K_{AB}^i = \frac{c_A^{i\infty}}{c_B^{i\infty}} \quad (3-13)$$

K_{AB}^i - Verteilungskoeffizient

$c_A^{i\infty}$ - Gleichgewichtskonzentration des Stoffes i in der Phase A (organisch)

$c_B^{i\infty}$ - Gleichgewichtskonzentration des Stoffes i in der Phase B (wässrig)

Zur Extraktion von Umweltkontaminanten aus wässrigen Matrices unter Anwendung von Verteilungsgleichgewichten eignen sich die Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE), die Festphasenmikroextraktion und die Stir Bar Sorptive Extraction.

Für die nachfolgende Auftrennung der Analyten im GC-System ist eine saubere Abtrennung von der wässrigen Phase unerlässlich. Auf Grund des sehr hohen Dampfausbreitungsvolumens von Wasser (ca. 1000 x) können schon geringste Mengen im Injektor des Gaschromatographen zur Überladung der Trennkapillare führen. Das Wasser benetzt zwar die herkömmlichen gaschromatographischen Trennphasen nicht, es beeinträchtigt jedoch die Peakformen anderer Analyten. Eine Abtrennung des Wassers kann zum einen durch Trocknen der organischen Lösungsmittelphase geschehen oder zum anderen durch Verwendung eines

Extraktionsmittels, das sich nicht mit Wasser mischt. Eine solche Substanz ist Polydimethylsiloxan (PDMS), das in der SPME sowie der SBSE als Extraktionsmittel Anwendung findet. Durch die Verwendung derartiger Materialien sind sämtliche Interferenzen durch Wasser ausgeschlossen.

Für das System unpolares Lösungsmittel/Wasser wird anstelle des Verteilungskoeffizienten K_{AB}^i häufig der Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient $K_{O/W}$ bzw. die logarithmierte Form $\log K_{O/W}$ verwendet. Der wesentliche Faktor, der die Sorptionsrate bei Flüssig/Flüssig-Verteilungen beeinträchtigt, ist der Quotient aus $\log K_{O/W}$ und dem Phasenverhältnis β zwischen wässriger und organischer Phase [66]

$$\beta = \frac{V_w}{V_o} \quad (3-14)$$

V_o - Volumen der organischen Phase

V_w - Volumen der wässrigen Phase

β - Volumenverhältnis von wässriger Phase zu PDMS-Phase

Die folgende Abb. demonstriert die Sorptionsrate (= Wiederfindungsrate) als Funktion des Quotienten $\log K_{O/W}/\beta$.

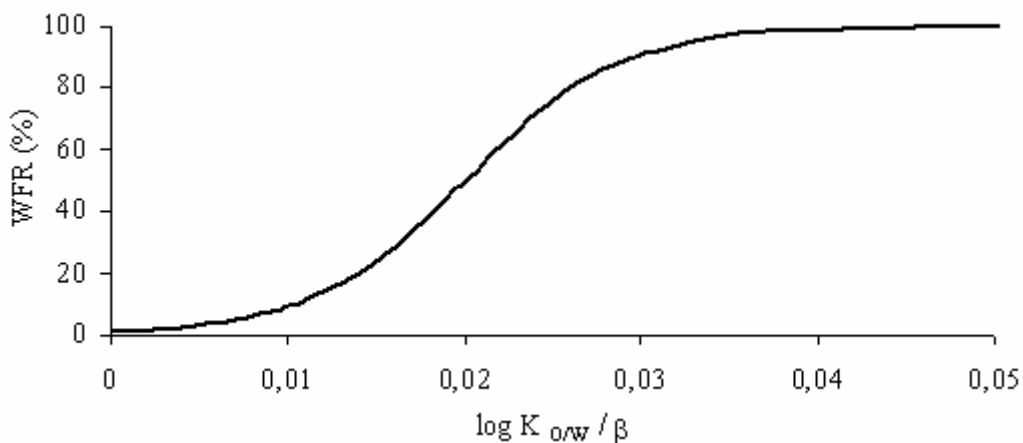


Abb. 3-3: Abhängigkeit der theoretischen Wiederfindungsrate eines Analyten vom Quotienten $\log K_{O/W}/\beta$

Da der Quotient $\log K_{O/W}/\beta$ aus beliebigen Kombinationen von $\log K_{O/W}$ - bzw. β - Werten

gebildet werden kann, ist er universell sowohl für die Flüssig/Flüssig-Extraktion als auch für die SBSE sowie die SPME gültig. Während bei $\log K_{O/W/\beta} = 0,02$ die Wiederfindungsrate 50 % beträgt, verläuft die Extraktion bei $\log K_{O/W/\beta} > 0,035$ annähernd quantitativ. Bei geringen $\log K_{O/W/\beta}$ -Werten verhält sich die Wiederfindung annähernd proportional zum Quotienten $K_{O/W/\beta}$, wodurch die Extraktionsausbeute äußerst gering wird.

3.3. Probenvorbereitungstechniken

3.3.1. Festphasenextraktion

Die Festphasenextraktion ist die geläufigste Extraktionsmethode in der organischen Spurenanalytik, die auf den chromatographischen Prinzipien von Adsorption und Desorption beruht. Je nach Polarität des Festphasen-Materials werden entweder Analyten oder Matrixbestandteile adsorbiert. Es gibt zahlreiche Adsorbentien mit unterschiedlichen Eigenschaften und Selektivitäten bezüglich der Analyten, die nach drei verschiedenen Mechanismen wirken: Umkehrphasen- (reversed phase, RP) SPE, Normalphasen- (normal phase) SPE und Ionenaustausch-SPE.

Um unpolare Analyten aus polaren Matrices, z. B. Wasser, zu extrahieren, werden Umkehrphasen eingesetzt. Das Sorbensmaterial, bestehend aus Siliziumdioxid modifiziert mit hydrophoben Alkylgruppen (z. B. Octadecyl, C18 und Octyl, C8) oder Polymermaterial (z. B. chemisch vernetztes Polystyrol), adsorbiert die unpolaren Analyten hauptsächlich über van-der-Waals-Kräfte.

Normalphasen-SPE wird zur Extraktion von polaren Analyten aus unpolarer Matrix, z. B. aus fetthaltigen Lebensmittelproben, angewandt. Die Adsorbentien, z. B. unmodifiziertes oder mit CN-, NH₂- bzw. OH-Gruppen modifiziertes Kieselgel, Florisil sowie Aluminiumoxid, treten über Dipol/Dipol- und π/π -Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen mit den Analyten in Wechselwirkung und retardieren diese.

Bei ionischen Analyten bieten sich Ionenaustauschphasen an. Zur Extraktion anionischer Analyten werden mit kationischen Gruppen modifizierte Sorbenzien eingesetzt, z. B. mit primären, sekundären, tertiären und quartären Aminen modifizierte Ionenaustauscher. Zur Extraktion kationischer Analyten wird das Sorbens (Kieselgel) z. B. mit Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen modifiziert.

Die genannten Wechselwirkungen treten bei der SPE selten in reiner Form, sondern meist in Kombination auf. Modifizierte Kieselgele weisen neben den gewünschten funktionellen Gruppen noch freie Silanolgruppen auf, die sekundäre Wechselwirkungen eingehen können. Durch Derivatisierung der freien Silanolgruppen mit kurzkettigen Silanen („Endcapping“) können sekundäre Wechselwirkungen ausgeschlossen werden [67 – 69].

Um einen optimalen Oberflächenkontakt zwischen Sorbenspartikeln und zu extrahierender Flüssigkeit zu gewährleisten, wird das Adsorbens benetzt. Zur Extraktion von Wasserproben wird die SPE-Säule zuerst mit einem wassermischbaren Lösungsmittel, z. B. Methanol, und anschließend mit destilliertem Wasser konditioniert. Nach der Konditionierung wird die Probe über das Sorbens geleitet. Das geschieht im Allgemeinen durch Druck oder Anlegen eines Vakuums, wodurch eine konstante Flussrate eingestellt werden kann. Ein Trockenlaufen der Säule ist unbedingt zu vermeiden, da für eine optimale Extraktion die permanente Benetzung der Sorbenspartikel wichtig ist. Die Analyten werden auf dem Trägermaterial sorbiert, während die Matrix eluiert. Dabei werden die Analyten angereichert. (Je nach Problemstellung können aber auch die Matrixpartikel sorbiert und die Analyten eluiert werden.) Durch anschließendes Waschen des Sorbens werden kosorbierte Matrixpartikel von der SPE-Säule entfernt. Die Sorption erfolgt im Allgemeinen aus wässriger Phase, so dass die Sorbenspartikel nach der Probenaufgabe mit Wasser benetzt sind. Da die Desorption der Analyten mit organischen Lösungsmitteln erfolgt, würde das Eluat ein Lösungsmittel-Wasser-Gemisch darstellen oder in Form zweier nicht mischbarer Phasen auftreten. Um diese mögliche Fehlerquelle zu vermeiden, wird das Sorbens vor der Elution unter Vakuum oder im Stickstoffstrom getrocknet. Die Elution erfolgt durch Unterbrechen der Wechselwirkungen zwischen Sorbens und Analyten durch ein geeignetes Lösungsmittel mit ähnlicher Polarität wie die der Analyten. Der Verbrauch an Extraktionsmittel ist gering und liegt im unteren Milliliterbereich.

Bei komplexen Matrixproben ist die Selektivität der SPE zur Analytabtrennung häufig nicht ausreichend. In diesen Fällen ist eine Vorreinigung der Probenlösung (Clean-up), z. B. durch Filtration, erforderlich [70]. Reale Wasserproben enthalten häufig unpolare Substanzen, die schwer wasserlöslich, jedoch an Schweb- oder Sedimentpartikeln gebunden sind. Im Falle einer Filtration besteht die Gefahr der Abtrennung aus der Probelösung, was die Erfassung dieser Stoffe verhindern würde. WOLSKA et al. stellten 1999 eine komplexe Filtereinrichtung zur Abtrennung und Extraktion der Schwebstoffe in einem Zuge mit der SPE-Extraktion vor [71].

Der Hauptanwendungsbereich der SPE liegt in der Extraktion von realen Wasserproben. Weitere Applikationsmöglichkeiten der SPE bestehen für Lebensmittel, biologische sowie pharmazeutische Proben [67, 72].

3.3.2. Festphasenmikroextraktion

Die SPME wurde von PAWLISZYN et al. erstmals 1990 beschrieben [73]. Bei dieser Proben-vorbereitungstechnik werden die Analyten der zu analysierenden Probe an einer beschichteten Faser sorbiert und anschließend direkt im Injektor des Gaschromatographen thermisch desorbiert und auf die Säule überführt. Die Anreicherung der Analyten kann entweder direkt durch Eintauchen der Faser in die intensiv gerührte flüssige Analytlösung oder indirekt durch Exposition der Faser im Dampfraum über der Matrix erfolgen. Die direkte Extraktion ist vor allem für mittel- und schwerflüchtige Verbindungen wie PCB, PAK und Pestizide geeignet. Voraussetzung ist eine matrixarme Lösung, da irreversibel adsorbierte Verunreinigungen die Adsorptionskapazität der Faser beeinflussen und so die Lebensdauer der Faser verringern können. Bei sehr sauberen Matrices ohne Schwebstoffe wie Wasser oder Wein und bei mittel- bis schwerflüchtigen Analyten kann durch die direkte Anreicherung eine höhere Extraktionseffizienz erreicht werden; störende leichtflüchtige Begleitsubstanzen können in die Gasphase übergehen und behindern dadurch nicht die Extraktion an der Faser. Bei Proben mit faser-schädigender Matrix wie Boden- oder Blutproben sowie Klärschlamm sollte die Anreicherung über die Gasphase erfolgen (Headspace-SPME). Auch bei leicht- oder wasserdampf-flüchtigen Stoffen ist die Headspace-SPME vorteilhaft. Für komplexe Proben besteht somit die Möglichkeit, die leichtflüchtigen Verbindungen aus der Gasphase und die schwerflüchtigen Verbindungen direkt aus der Matrix zu extrahieren.

Die Fasern aus hochtemperaturstabilem Quarzglas (fused-silica material) sind entweder mit hochviskosen Polymeren wie Polydimethylsiloxan, Polyacrylat (PA) oder einer Kombination von Adsorbens - und Polymermaterial wie z. B. Carboxen/Polydimethylsiloxan (CAR/PDMS) oder Carbowax/Divinylbenzen (CW/DVB) beschichtet. Die Porosität und die große Oberfläche des Adsorbens ermöglichen es, kleine Analyten besonders gut zurückzuhalten und die Kapazität der Faser zu erhöhen. Je nach Art des Polymers werden entweder verstärkt polare oder unpolare Verbindungen selektiv angereichert [74]. Durch die Variation der Beschichtungsdicken von 7 bis 100 μm können unterschiedliche Anreicherungszeiten und Beladungsmengen realisiert werden.

Der Verteilungskoeffizient K_{AB}^i ist abhängig von den chemischen Eigenschaften des Stoffes i und spezifisch für das jeweilige System aus wässriger (B) und Polymerphase (A) im Gleichgewicht. Wird in Gl. (3-13) die Konzentration des Analyten in der Faserbeschichtung durch

$$c_A^i = \frac{n_A}{V_A} \quad (3-15)$$

ersetzt, so folgt:

$$n_A = K_{AB}^i \cdot V_A \cdot c_B^i \quad (3-16)$$

n_A - Stoffmenge des Analyten in der Faser

V_A - Volumen der Faserbeschichtung

Mit Hilfe von Gl. (3-16) lässt sich die absolute Stoffmenge eines Analyten bestimmen, die durch die Faserbeschichtung aufgenommen werden kann. Die Anzahl der in das Sorbens übergehenden Analytmoleküle ist somit direkt proportional dem Verteilungskoeffizienten, dem Volumen der stationären Phase sowie der Konzentration des jeweiligen Analyten in der Wasserprobe. Voraussetzung für die Gültigkeit von Gleichung (3-16) ist eine nur geringe Änderung der Konzentration des Analyten in der wässrigen Phase. Dies ist der Fall, wenn die Extraktion durch die Faser nicht mehr als 1 % der Ausgangsstoffmenge beträgt. Werden höhere Extraktionsraten erreicht, verändert sich der Verteilungskoeffizient. Die in die organische Phase aufgenommene Analytmenge wird dann nach folgender Gleichung berechnet [75]:

$$n_A = \frac{K_{AB}^i \cdot V_A \cdot V_B \cdot c_B^i}{V_B + K_{AB}^i \cdot V_A} \quad (3-17)$$

V_B - Volumen der wässrigen Phase

Gl. (3-17) ist dann gültig, wenn sich kein Dampfraum über der Probe befindet. Somit besteht ein direkt proportionaler Zusammenhang zwischen der Konzentration des Analyten in der Probe und der extrahierten Analytmenge in der Faserbeschichtung. Durch diese Beziehung ist eine Quantifizierung der extrahierten Analyten möglich.

Befindet sich die Faser in der wässrigen Probe mit darüber liegendem Dampfraum (D), und definiert man einen Verteilungskoeffizienten K_{AD}^i (Polymerphase/Dampfraum) mit

$$K_{AD}^i = \frac{c_A^i}{c_D^i} \quad (3-18)$$

sowie einen Verteilungskoeffizienten K_{DB}^i (Dampfraum/wässrige Phase) mit

$$K_{DB}^i = \frac{c_D^i}{c_B^i} \quad (3-19)$$

so gilt:

$$n_A = \frac{K_{AD} \cdot K_{DB} \cdot V_A \cdot V_B \cdot c_{B_0}^i}{K_{AD} \cdot K_{DB} \cdot V_A + K_{DB} \cdot V_D + V_B} \quad (3-20)$$

$c_{B_0}^i$ - Anfangskonzentration des Stoffes i in der wässrigen Probe

Bei Konstanzhaltung aller Extraktionsparameter kann dieses Verteilungsgleichgewicht zur Quantifizierung der Analyten herangezogen werden. Auf Grund der unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten der Analyten müssen die Wiederfindungsraten in Abhängigkeit von den gewählten SPME-Parametern gesondert bestimmt werden.

Die Geschwindigkeit der SPME ist durch die Kinetik des Extraktionsprozesses limitiert, bei der die Diffusion der Analyten durch die Matrix hin zur Faserbeschichtung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Der Massentransport durch Diffusion lässt sich mit dem 2. FICK'schen Gesetz beschreiben, das für eindimensionale, nichtstationäre Systeme lautet:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t \quad (3-21)$$

x - Koordinate des eindimensionalen Raumes
 D - Diffusionskoeffizient

Für den dreidimensionalen Raum gilt dementsprechend:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right) \quad (3-22)$$

x, y, z - Koordinaten des dreidimensionalen Raumes.

Unter Berücksichtigung der zylindrischen Geometrie der Faser gilt unter der Voraussetzung, dass es keine Wechselwirkungen zwischen den Analyten und dem Faserkern bzw. der Gefäßoberfläche gibt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r}\right) \quad (3-23)$$

r - Radius der Faser

Faktoren wie thermische Ausdehnung oder Schwellung der Faser sowie Analyt-Analyt-Wechselwirkungen werden vernachlässigt [76].

Die Lösung von Gl. (3-23) beschreibt das Konzentrationsprofil des Analyten in Abhängigkeit vom Radius. An der Grenzfläche Polymer/wässrige Phase verarmt die Lösung an den Analyten. Mit fortschreitender Zeit bildet sich ein Konzentrations-Abstands-Profil, welches in Abb. 3-4 schematisiert ist.

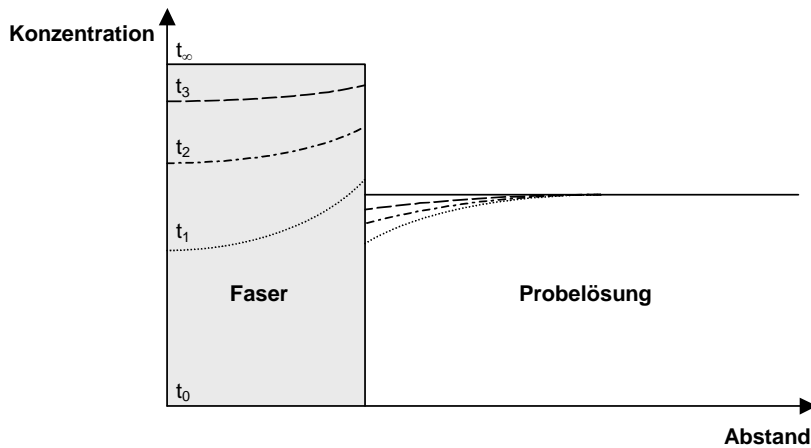


Abb. 3-4: Konzentrations-Abstands-Profil einer statischen Lösung [77]

Im Inneren der Faserbeschichtung entsteht in Abhängigkeit von der Extraktionsdauer ein komplementäres Profil mit ansteigender Analytkonzentration.

Die Konzentration einer Verbindung zu einer bestimmten Zeit in einem definierten Abstand zur Faser kann berechnet werden nach:

$$c_{x,t} = \frac{c_0}{\sqrt{(4\pi Dt)}} \cdot e^{\frac{-x^2}{4Dt}} \quad (3-24)$$

$c_{x,t}$ - Konzentration im Abstand x zur Zeit t

c_0 - Anfangskonzentration des Analyten

Um die Anreicherungszeit der Analyten in einer Probe zu verkürzen, lässt sich der Massentransport durch Konvektion beschleunigen. Die Agitation kann durch Rühren, Schütteln, Ultraschall oder Bewegung der Faser erfolgen. Mit zunehmender Stärke der Probenagitation verringert sich die Diffusionsgrenzschicht, welche die Faser umgibt [76]. Die Dicke dieser Schicht, in der Größenordnung von einigen Mikrometern, ist abhängig von den Agitationsbedingungen und der Viskosität der Flüssigkeit. Mit größer werdendem Abstand zur Faser nimmt die Fließgeschwindigkeit in der Grenzschicht zu. Unmittelbar nach Eintauchen der Faser in die Lösung werden nahezu alle Analyten aus der angrenzenden statischen Schicht in die Faserbeschichtung aufgenommen. Dadurch verarmt die statische Schicht, die Konzentration der Analyten verringert sich und die weitere Diffusion wird verlangsamt. Bei Einstellung des Gleichgewichts hat sich eine konstante Konzentration der Analyten in der Faserbeschichtung, der statischen Schicht und der Volumenphase eingestellt.

Die Extraktionsausbeute lässt sich durch Variation der Extraktionsdauer und -temperatur sowie durch Zugabe von Salz optimieren [77].

3.3.3. Stir Bar Sorptive Extraction

Zur Extraktion der Wasserprobe wird die flüssige Probe mit einem speziell beschichteten Magnetrührstäbchen (Twister) gerührt. Die Glasummantelung dieses Magnetrührstäbchens ist mit einer 500 µm bzw. 1 mm dicken Polydimethylsiloxanschicht belegt. Nach der Extraktion der Analysenlösung wird der Twister in die eigens dafür entwickelte Thermodesorptions-einheit des GC-Systems eingeführt, wo die Analyten thermisch desorbiert und nach der Fokussierung direkt in die Trennsäule überführt werden. Alternativ können die Analyten vom Twister auch mit Lösungsmitteln desorbiert und der Extrakt in ein HPLC- oder GC-System injiziert werden.

Die Theorie der SBSE basiert auf den gleichen Grundlagen wie bei der SPME. Geht man näherungsweise davon aus, dass der Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und PDMS proportional zum Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten $\log K_{O/W}$ ist [66], lässt sich der Gleichgewichtszustand durch folgende Gleichung beschreiben:

$$K_{O/W} = K_{PDMS/W} = \frac{c_{PDMS}}{c_W} = \frac{\frac{m_{PDMS}}{V_{PDMS} \cdot M}}{\frac{m_W}{V_W \cdot M}} = \frac{m_{PDMS}}{m_W} \cdot \frac{V_W}{V_{PDMS}} = \frac{m_{PDMS}}{m_W} \cdot \beta \quad (3-25)$$

- $K_{O/W}$ - Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
- $K_{PDMS/W}$ - Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und PDMS
- c_{PDMS} - Konzentration des Analyten in der PDMS-Phase
- c_W - Konzentration des Analyten in der wässrigen Phase
- m_{PDMS} - Masse des Analyten in der PDMS-Phase
- m_W - Masse des Analyten in der wässrigen Phase
- V_{PDMS} - Volumen der PDMS-Phase
- M - Molare Masse des Analyten
- β - Volumenverhältnis von wässriger Phase zu PDMS-Phase

Durch folgende Umstellung der Gl. (3-25)

$$\frac{K_{O/W}}{\beta} = \frac{m_{PDMS}}{m_W} = \frac{m_{PDMS}}{m_0 - m_{PDMS}} \quad (3-26)$$

m_0 - eingesetzte Analytmasse

ergibt sich die theoretische Sorptionsrate der Analyten aus folgendem Zusammenhang:

$$R = \frac{m_{PDMS}}{m_0} = \frac{\left(\frac{K_{O/W}}{\beta}\right)}{1 + \left(\frac{K_{O/W}}{\beta}\right)} \quad (3-27)$$

R - Wiederfindungsrate (Recovery)

Abb. 3-5 zeigt den Zusammenhang zwischen der theoretischen Wiederfindung und dem Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten. Bei einem $\log K_{O/W}$ -Wert größer als 3 verläuft die Extraktion theoretisch quantitativ. Bei kleineren $\log K_{O/W}$ -Werten stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht wie bei der Festphasenmikroextraktion ein. Die theoretischen WFR sind demzufolge geringer.

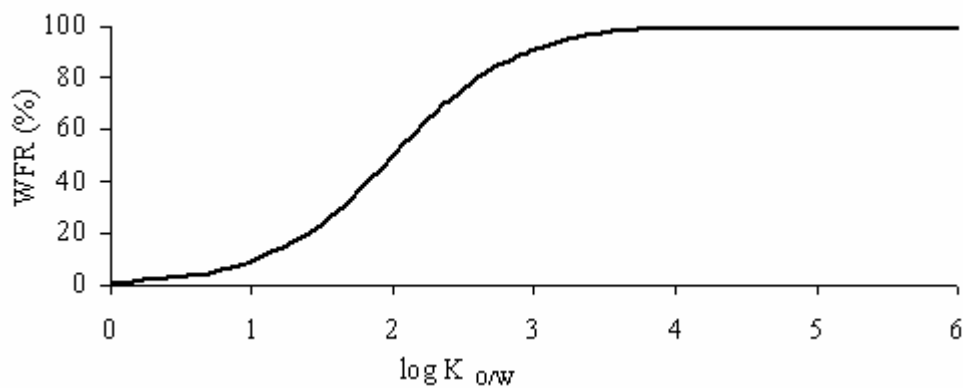


Abb. 3-5: Theoretische Wiederfindungsrate in Abhängigkeit vom $\log K_{O/W}$ -Wert (SBSE: 10 mL Wasserprobe, 0,5 μ L PDMS)

3.4. Messmethoden

3.4.1. Chromatographische Auftrennung

Um Wasserproben analysieren zu können, müssen die als komplexe Gemische vorliegenden Extrakte in die einzelnen Komponenten aufgetrennt werden. Die Methode der Wahl ist hierbei die Gaschromatographie.

Allgemein werden unter dem Begriff „Chromatographie“ physikalische Methoden zusammengefasst, die durch unterschiedliche Wechselwirkungen der Komponenten zwischen einer mobilen und einer stationären Phase zur Auftrennung des Gemisches führen. In Abhängigkeit von der stationären Phase beruhen die Trennmechanismen entweder auf den Prinzipien der Adsorption und Desorption (s. Kap. 3.1.) oder der Absorption (s. Kap. 3.2.). Bei der Gaschromatographie wird als mobile Phase ein Gas eingesetzt, das zum Transport der Analyten durch die stationäre Phase dient. Voraussetzung für die Analyse mittels GC ist die unzeretzte Überführung der Analyten in die Gasphase [78 – 80]. Ursprünglich arbeitete die Gaschromatographie mit gepackten Säulen, deren stationäre Phase aus Adsorbensmaterial bestand. Die moderne GC dagegen arbeitet mit flüssigen stationären Phasen (Polymerphasen), die mit der Wandung einer Quarzglas Kapillare (fused-silica) vernetzt sind. Die zu trennenden Stoffe passieren die Säule in Abhängigkeit von ihrer Affinität zur stationären Phase, ausgedrückt durch den Verteilungskoeffizienten K_{ms}^i , mit verschiedenen Geschwindigkeiten, so dass die Analyten separiert werden:

$$K_{ms}^i = \frac{c_m^i}{c_s^i} \quad (3-28)$$

K_{ms}^i - Verteilungskoeffizient des Analyten zwischen der mobilen und der stationären Phase

c_m^i - Konzentration des Analyten in der mobilen Phase

c_s^i - Konzentration des Analyten in der stationären Phase

Dabei stellt der Selektivitätskoeffizient α den Grad der Separierung zweier Komponenten dar:

$$\alpha = \frac{K_{ms}^j}{K_{ms}^i} = \frac{k^j}{k^i} \quad (3-29)$$

Das Verhältnis der Stoffmengen des Stoffes i in der mobilen und der stationären Phase wird dabei durch den Kapazitätsfaktor k^i ausgedrückt:

$$k^i = \frac{n_m^i}{n_s^i} \quad (3-30)$$

n_m^i - Stoffmenge des Analyten i in der mobilen Phase

n_s^i - Stoffmenge des Analyten i in der stationären Phase

Die Anzahl der Gleichgewichtseinstellungen einer Komponente während der Verweilzeit im chromatographischen System heißt Trennstufenzahl N und ist ein Maß für die Trennleistung der chromatographischen Trennstrecke, die sich in schmalen Peakformen äußert [78, 80].

$$N = 5,54 \cdot \left(\frac{t_r}{b_{1/2}} \right) \quad (3-31)$$

N - Trennstufenzahl

t_r - Retentionszeit

$b_{1/2}$ - Peakbreite in halber Peakhöhe.

Es gilt:

$$H = \frac{L}{N} \quad (3-32)$$

H - theoretische Trennstufenhöhe

L - Länge der Säule.

Die für einen Analyten in einer Säule bestimmte Trennstufenzahl ist abhängig von der Temperatur, der Säulenlänge, der Art der verwendeten Phase und der Geschwindigkeit des Massetransportes in der Trennsäule. Die Qualität der chromatographischen Auftrennung zweier benachbarter Analyten i und j in einem chromatographischen System lässt sich zusammenfassend mit dem Begriff der Auflösung R ausdrücken [81]:

$$R = \frac{1}{4} \cdot \frac{(\alpha - 1)}{\alpha} \cdot \frac{k'^j}{k'^i + 1} \cdot \sqrt{N} \quad (3-33)$$

R - Auflösung

Als einen weiteren wichtigen Zusammenhang beschrieb van Deemter die Abhängigkeit der Trennleistung von der Strömungsgeschwindigkeit u (s. Abb. 3-6) [82]:

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad (3-34)$$

A - Eddy-Diffusion (Streudiffusion)

B - Longitudinaldiffusion (Molekulardiffusion)

C - Massenübergangsterm

Bei der Verwendung von Kapillarsäulen ist der A -Term in die Betrachtung nicht mit einzu-
beziehen, da er nur für gepackte Säulen gilt. Die Longitudinaldiffusion B ist eine Funktion des
Diffusionskoeffizienten der Komponenten im Trägergas und proportional zur Gasdichte. Im
Massenübergangsterm C sind die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung sowie
Störungen im Gleichgewicht zwischen Analyt und stationärer Phase berücksichtigt.

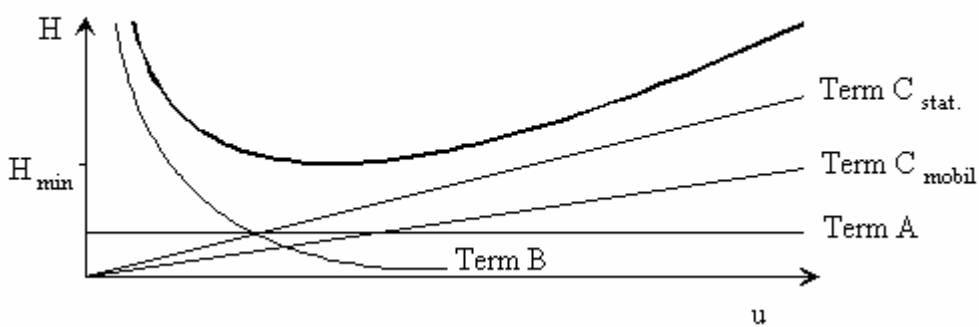


Abb. 3-6: Van-Deemter-Kurve

Nach der Auftrennung werden die Komponenten von der GC-Säule eluiert und in den Detek-
tor überführt, wo sie auf Grund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften (z. B. Wärme-
leitfähigkeit, Ionisierbarkeit) registriert werden. Aus der Größe der dabei aufgezeichneten
Signale sind Rückschlüsse über die Quantität der gemessenen Komponenten möglich.

3.4.2. MS- und MS/MS-Detektion

Universell einsetzbar zur Detektion der gaschromatographisch aufgetrennten Komponenten ist die Massenspektrometrie. Zum einen ermöglicht diese Technik die Bestimmung der relativen Molekülmasse und der Elementarzusammensetzung auch von äußerst geringen Substanzmengen, zum anderen sind aus dem charakteristischen Fragmentierungsmuster nach der Ionisierung der Untersuchungssubstanz Rückschlüsse auf die Struktur der Verbindung möglich. Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich die Ion-Trap-Technik angewandt wurde, soll auf diese hier näher eingegangen werden.

Über eine Transferline werden die eluierten Komponenten direkt aus der Trennkapillare des Gaschromatographen ins Innere der Ionenfalle, die aus zwei Endkappen- sowie einer mittleren Ringelektrode besteht, überführt (s. Abb. 3-7).

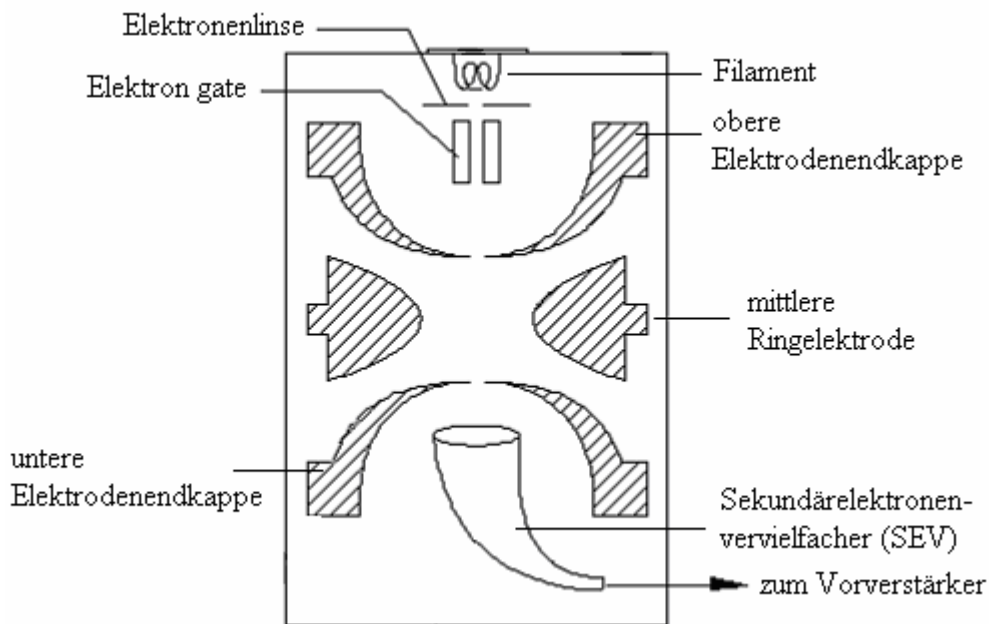


Abb. 3-7: Schematischer Aufbau einer Ionenfalle

Von einer Glühkathode (Filament) werden Elektronen emittiert, mittels einer Elektronenlinse fokussiert und durch eine zylindrische Elektrode (Electron gate) geleitet. Im Electron gate wird der Elektronenstrom gepolt, um den Eintritt der Elektronen in die Ionisationskammer zu steuern. Der senkrechte Beschuss des aus der Transferline austretenden Molekülstrahles mit 70 eV führt zur Aufspaltung der Moleküle. In Abhängigkeit von der ursprünglichen Struktur

und der Höhe der Destabilisierungsenergie der Analyten werden die ionisierten Komponenten in Fragmentionen und neutrale Fragmente zerlegt. Nach erfolgter Ionisierungsphase wird der Elektronenstrom umgepolt, so dass keine Elektronen mehr in die Trap gelangen. An den Endkappen der Ion Trap wird eine konstante hochfrequente Spannung angelegt, die die Ionen in stabile Schwingungen versetzt und im Feld auf zyklischen Bahnen festhält. Nicht ionisierte Teilchen werden aus der Ion Trap ausgeschleust, die Ionen dagegen beschleunigt. Zur Fokussierung der Ionen auf stabilen Bahnen befindet sich in der Ion Trap Heliumgas. Unter den in der Ionenfalle vorliegenden Bedingungen hat Helium kein Ionisierungspotential. Durch Zusammenstöße bremst es die Ionen und senkt somit deren Energie. Die Zahl der eingefangenen Ionen steigt. Des Weiteren werden die Ionenbahnen stärker in das Zentrum der Ionenfalle verlagert, so dass eine größere Anzahl an Ionen auf den Detektor gelangt, sobald diese die Trap verlassen.

Der Massenbereich der festzuhaltenden Ionen wird durch die angelegte Speicherspannung nach unten begrenzt. Nach oben ist der Massenbereich von der Geometrie der Ionenfalle sowie der Dauer stabiler Schwingungen schwerer Ionen abhängig. Die Stabilität der Ionenschwingung im Inneren der Falle ist nur von der eingestellten Spannung abhängig. Während der Analysatorphase werden die Schwingungen der Ionen durch kontinuierliche Erhöhung der Speicherspannung instabil und die Ionen weichen von ihren Bahnen ab. Durch eine Öffnung der unteren Endkappenelektrode verlassen die Ionen die Trap und treffen in Abhängigkeit von ihrem Masse/Ladungsverhältnis auf den Detektor. Die Sequenz der Ionisierungs- und Analysatorphasen läuft alternierend ab. Unter optimalen Bedingungen können bis zu 16 Massenspektren (Mikroscans, μ -Scans) pro Sekunde aufgenommen werden, für einen Massenbereich von 45 bis 650 m/z sind es im Allgemeinen 3 μ -Scans/s. Diese Mikroscans werden zu einem Scan gemittelt und bestimmen das Signal/Rausch-Verhältnis. Jeder einzelne Massenscan setzt sich aus vier variablen Segmenten zwischen 35 und 650 m/z zusammen. Diesen Segmenten ist jeweils ein Vorscan (Prescan) vorgeschaltet, durch den die Anzahl der zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Ionen bestimmt wird. Die Zahl der gebildeten Ionen steigt mit zunehmender Ionisierungszeit und ist der Anzahl der Mikroscans indirekt proportional. Um eine optimale Zahl an Ionen in der Ion Trap zu gewährleisten, erfolgt durch die elektronische Steuerung AGC (Automatic Gain Control) die Regulierung der Ionisierungszeit zwischen 73 und 25000 μ s.

Als Detektor wird ein Sekundärelektronenvervielfacher (Multiplier) bestehend aus einer Kathode, einer Anode und einem Widerstand eingesetzt. Die Kathodenspannung ist etwa von - 1000 V bis - 3000 V steigerbar und bestimmt die Elektronenausbeute. Treffen die Elektronen auf die Kathodeninnenwand, werden Sekundärelektronen emittiert und anschließend durch kaskadenartige Fortsetzung auf etwa 10^5 V verstärkt. Der daraus resultierende Strom wird registriert und mit Hilfe der gerätespezifischen Software ein Massenspektrum erzeugt, das die Masse/Ladungsverhältnisse aller Ionen in Abhängigkeit von ihrer Intensität zeigt. Durch Vergleich der registrierten Ionen mit bekannten Spektren kann dann der eigentliche Nachweis erfolgen.

Die diskontinuierliche Arbeitsweise der Ionenfalle ermöglicht durch eine Verlängerung der Ionisierungs- und Sammelphase die Anreicherung der Ionen von Spurenkomponenten. Durch die anschließende Datenverarbeitung wird diese rechnerische Aufwertung der tatsächlichen Ionenmengen berücksichtigt.

Die Detektion mittels Massenspektrometer kann in zwei verschiedenen Modi erfolgen. Im (Full-)Scan-Modus werden alle Ionen fragmentiert und in Abhängigkeit von Ihrer Masse detektiert. Die so erzeugten Spektren können mit vorhandenen Spektrenbibliotheken verglichen und zur Aufklärung der Substanzidentität genutzt werden. Im SIM-Modus (Selected Ion Monitoring) werden nur ausgewählte Molekül- oder Fragmentionen bestimmter Masse/Ladungsverhältnisse in vorgegebenen Zeitfenstern erfasst. Die dadurch herbeigeführte höhere Scanrate erhöht die Empfindlichkeit des Detektors gegenüber einer Aufnahme im Scan-Modus um ein Vielfaches.

Eine weitere Möglichkeit, die Mitquantifizierung störkomponentenbedingter Fragmente identischer Massen zu vermeiden, ist die Erzeugung von Massenspektren der zweiten und dritten Generation [83 – 85]. Ähnlich wie beim SIM-Modus werden in der Ionenfalle nur Fragmentionen einer ganz bestimmten Massenzahl, so genannte Mutterionen (parent ions), festgehalten. Dazu werden alle Ionen mit Massen unterhalb bzw. oberhalb der Masse des Mutterions aus der Trap geschleust. Die verbliebenen Ionen unterliegen in der Ionenfalle ständigen Kollisionen mit dem Heliumgas. Durch Anregung der Ionen steigt deren innere Vibrationsenergie und die Zusammenstöße mit den Heliummolekülen führen zur weiteren Fragmentierung (collision-induced dissociation). Es entstehen so genannte Tochterionen (product ions) (s. Abb. 3-8), die in Form eines MS/MS-Spektrums aufgezeichnet werden, das

zusätzliche Informationen zur qualitativen und quantitativen Auswertung liefert. Voraussetzung dafür ist, dass Mutterionen gleicher Masse/Ladungs-Verhältnisse verschiedenen Fragmentierungsmechanismen unterliegen.

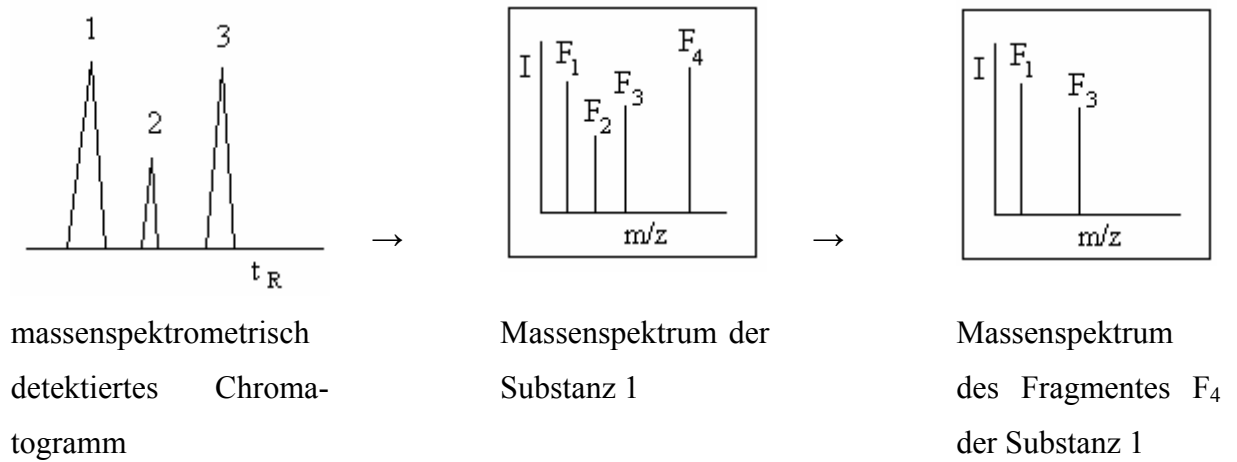


Abb. 3-8: Erzeugung von MS/MS-Spektren in der Ionenfalle (schematisch)

4. Methoden und Materialien

4.1. Chemikalien

Zur Optimierung der Probenvorbereitungs- und Analysemethoden wurden die einzelnen Analyten in n-Hexan bzw. Ethylacetat gelöst. Diese Stammlösungen wurden in n-Hexan zu einer gemischten Stammlösung vereinigt, aus der dann die einzelnen Verdünnungsstufen hergestellt wurden.

Die verwendeten Lösungsmittel und Referenzmaterialien sind in Tab. 4-1 und Tab. 4-2 aufgelistet.

Tab. 4-1: Verwendete Referenzmaterialien für die Kalibrierlösungen

Referenzmaterialien	Lieferant	Reinheit
Acenaphthen	VWR	99 %
Atrazin	Riedel-de Haën	99,2 % (HPLC)
Benzo(a)pyren	FLUKA	98 % (HPLC)
Benzo(g,h,i)perylene	FLUKA	98 % (HPLC purum)
Benzophenon	VWR	99 %
p,p'-DDE	Riedel-de Haën	99,7 %
n-Docosan	ACROS	98 %
n-Dotriacontan	SIGMA	97 %
Fluoranthren	SIGMA	99 % (HPLC)
Hexachlorbenzol	Riedel-de Haën	99,6 %
Lindan	Riedel-de Haën	99,5 %
Naphthalin	ACROS	99 %
PCB-Mix 1, 10 ng/μL	Dr. Ehrenstorfer	97 – 98 %
Phenanthren	ACROS	98 %
Simazin	Riedel-de Haën	99,3 % (HPLC)
n-Tetracosan	SIGMA	99 %

Tab. 4-2: Verwendete Lösungsmittel

Lösungsmittel	Lieferant	Reinheit [%]
Ethanol	ROTH	99,8
Ethylacetat	ROTH	99,9
Methanol	MERCK	zur Pestizidbestimmung
n-Hexan	FLUKA	99,8
n-Heptan	VWR	99,3

4.2. Kalibrier- und Dotierlösungen

Alle Versuche zur Methodenerarbeitung wurden mit Modellwässern durchgeführt, die jeweils mit den zu untersuchenden Substanzen aufgestockt wurden. Die Untergrenze der verwendeten Analytkonzentration orientiert sich an der Bestimmungsgrenze der Analyten. Weiterhin wurden die Modellwässer im Konzentrationsbereich des Grenzwertes der gültigen Trinkwasserordnung [86] sowie im Bereich des Erwartungswertes der realen Belastung der untersuchten Oberflächengewässer dotiert.

Für die Festphasenmikroextraktion wurde gefiltertes Wasser aus dem Süßen See verwendet, bei dem keine Belastung mit den interessierenden Substanzen messbar war. Für die Festphasenextraktion wurde Trinkwasser als Modellwasser eingesetzt, da auf Grund des vergleichsweise hohen Verbrauches der Einsatz von Oberflächenwasser wenig praktikabel erschien.

Für die Kalibrier- und Dotierlösungen wurden zuerst Einzel-Stammlösungen der zu untersuchenden Chemikalien im Konzentrationsbereich von 1 µg/µL hergestellt. Diese Stammlösungen wurden zu einer gemischten Stammlösung (5 ng/µL) in n-Hexan zusammengeführt. Für die Testreihen und Kalibrierungen wurden Verdünnungsreihen mit Konzentrationen zwischen 25 pg/µL und 10 ng/µL hergestellt.

Um den Lösungsmiteleinfluss auf die dotierten Wässer so gering wie möglich zu halten, wurden die Proben mit ca. 10 bis 100 µL der entsprechend konzentrierten Dotierlösung dotiert.

4.3. Wasserproben

Im Rahmen dieser Arbeit wurden stichprobenartig verschiedene Gewässer im Untersuchungsgebiet beprobt (s. Anhang II). Alle Proben wurden als Schöpfproben gewonnen. Es wurden sowohl im Sommer als auch im Winter Proben genommen. Alle Wasserproben eines Probenahmezeitraumes wurden unter vergleichbaren Wetterbedingungen gewonnen (s. Tab. 4-3).

Tab. 4-3: Wetterbedingungen bei den Probenahmen

Datum der Probenahme	Wetterbedingungen
07.11.2001	~ 10 °C Luft und Wasser, windig, Wellengang
29.01.2002	8 °C Luft, 4 °C Wasser, stürmisch
22.08.2002	> 25 °C Luft, > 20 °C Wasser, windstill
12.11.2002	5-10 °C Luft und Wasser, windstill
18.11.2002	5-10 °C Luft und Wasser, windstill
02.12.2002	~ 5 °C Luft und Wasser, schwacher Wind
03.12.2002	< 5 °C Luft und Wasser, schwacher Wind

4.4. Probenvorbereitung

Im Folgenden sind die optimierten Bedingungen der Probenvorbereitungsmethoden (LLE, SPE, SPME) sowie die Testmethode für die Stir Bar Sorptive Extraction skizziert. Die ausführliche Beschreibung der Optimierung erfolgt in Kap. 5.1.

4.4.1. Flüssig/Flüssig-Extraktion

Probenmenge:	400 mL
Extraktionsmittel:	n-Hexan
Extraktion:	wässrige Phase dreimal mit je 50 mL n-Hexan ausschütteln
Extraktaufarbeitung:	vereinigte organische Phase mit 20 g Na ₂ SO ₄ trocknen und über extrahierte Glaswolle filtrieren
Aufkonzentrierung:	Zugabe von 500 µL Toluol als Keeper Probe am Rotationsverdampfer einengen durch Abdampfen des n-Hexans (Vakuum 240 bar, Wasserbad 35 °C)

4.4.2. SPE

Probenmenge:	250 mL
Extraktionssäule:	3-mL-Glassäule gefüllt mit 400 mg LiChrolut EN (MERCK) und 200 mg RP-C 18 (40 µm, BAKERBOND)
Filtersäule:	3-mL-Glassäule mit Glasfaserfilter
Probenvorbereitung:	Oberflächenwasserprobe 2 Minuten im Ultraschallbad homogenisieren, anschließend durch Glasfaserfilter filtrieren oder während der Probenaufgabe durch Filtersäule saugen
Konditionieren:	erst 2 x 3 mL Methanol, dann 2 x 3 mL destilliertes Wasser auf die Säule geben, jeweils 2 Minuten einwirken lassen, dann absaugen
Probenaufgabe:	kontinuierliche Aufgabe aus 250-mL-Vorratsbehälter mittels einer Vakuumpumpe (Flussrate ca. 5 mL/min)
Waschen:	2 x 0,5 mL destilliertes Wasser durchsaugen
Trocknen:	ca. 20 min am Vakuum
Elution:	100 µL n-Heptan als Keeper im Auffangkolben vorlegen erst 2 mL n-Hexan, dann 2 mL Ethylacetat auf die Säule geben, jeweils 2 min einwirken lassen, dann mit luftgefüllter Spritze aus der Säule drücken
Aufkonzentrierung:	Probe am Rotationsverdampfer einengen durch Abdampfen der Lösungsmittel n-Hexan und Ethylacetat (Vakuum 240 bar, Wasserbad 35 °C)

4.4.3. SPME

Probenvolumen :	15 mL
Fasern :	85 µm Polyacrylat (SUPELCO) 100 µm Polydimethylsiloxan (SUPELCO) 65 µm Carbowax/Divinylbenzen (SUPELCO) 75 µm Carboxen/Polydimethylsiloxan (SUPELCO)
Konditionieren:	3 min (250 °C) im GC-Injektor ausheizen
Extraktion:	30 min bei 50 °C im Wasserbad in die Probelösung eintauchen, Rührgeschwindigkeit 700 U/min mit glasummantelten Magnetrühr- stäbchen
Desorption:	2 min bei 250 °C im GC-Injektor ausheizen

4.4.4. SBSE

Probenvolumen:	25 mL
Twister:	10 mm, 55 µL PDMS (GERSTEL)
Konditionierung:	Twister 90 min im Argonstrom (Flussrate 50-60 mL/min) bei 300 °C ausheizen
Extraktion:	Probe 60 min bei Raumtemperatur im Wasserbad extrahieren, Rühr- geschwindigkeit ~ 970 U/min
Rückextraktion:	Twister in ein GC-Vial mit 200-µL-Flachbodeneinsatz geben, 100 bzw. 150 µL n-Hexan zufügen und 10 min im Ultraschallbad behandeln

4.5. Angewandte Messmethoden

4.5.1. GC/MS

Zur Untersuchung aller Extrakte bzw. Kalibrierlösungen wurde ein Kapillargaschromatograph CP-3800 (Varian) mit folgenden Grundparametern eingesetzt.

Trennkapillare:	CP-SIL 8 CB, low bleed/MS (5 % Phenyl, 95 % Dimethylpolysiloxan) (VARIAN), 30 m x 25 mm x 0,25 µm
Gasfluss:	0,8 mL/min Helium
Detektor:	SATURN 2000, Ion Trap Massenspektrometer (VARIAN)
Scanbereich:	50-650 m/z (Full scan)

Die Trennparameter wurden den verschiedenen Probenvorbereitungstechniken individuell angepasst:

Temperaturprogramm	GC-Ofen	Injektor
Desorption der SPME-Faser	50 °C (2 min) → 300 °C (8 °C/min; 7,75 min)	250 °C
Direktinjektion LM n-Hexan (nach der SPE)	50 °C (1 min) → 300 °C (8 °C/min; 7,75 min)	280 °C; 1 µL
Direktinjektion LM n-Heptan (nach der SPE)	80 °C (1 min) → 300 °C (8 °C/min; 7,75 min)	280 °C; 1 µL
Direktinjektion LM n-Hexan (nach der SBSE)	50 °C (3 min) → 300 °C (8 °C/min; 8,75 min)	66 °C (1 min) → 280 °C (150 °C/min); 10 µL

4.5.2. GC/MS/MS zur Trennung der Atrazin-Metaboliten

Zur Erstellung einer MS/MS-Methode wurden die gaschromatographisch aufgetrennten Triazingemische mit einem Ion Trap Massenspektrometer SATURN 2000 der Firma VARIAN detektiert.

GC-Ofen:	60 °C (1 min) → 100 °C (40 °C/min) → 150 °C (10 °C/min) → 185 °C (2 °C/min) → 250 °C (40 °C/min)
Injektor:	280 °C; 1 µL
Gasfluss:	1,0 mL/min Helium
Anregungsamplitude	20 V
Wave form	non-resonant
Mutterionen DEA	m/z = 186
DIP	m/z = 173

4.6. Statistische Berechnungen

Zur Charakterisierung der Richtigkeit der Messwerte (systematischer Fehler) wurden die Wiederfindungsraten (WFR in %) ermittelt:

$$WFR = \frac{\bar{x}}{x} \cdot 100 \% \quad (4-1)$$

\bar{x} – Mittelwert der Messwerte

x – wahrer Wert

Analysiert wurden für jede Extraktionsmethode mehrere Versuchsreihen mit dotierten Modellwässern. Dabei wurden jeweils 4 Proben im Bereich der Bestimmungsgrenze, des Trinkwassergrenzwertes sowie des Erwartungswertes der realen Wasserproben dotiert. Parallel wurde jeweils eine 4fache Blindwertbestimmung durchgeführt.

Bei der Bewertung der Analysenergebnisse wurden die Vorgaben der US EPA als Maßstab herangezogen, wonach Wiederfindungsraten von 70 – 130 % als akzeptabel gelten [87].

Zur Feststellung der Reproduzierbarkeit der Messwerte (zufälliger Fehler) wurden die relativen Standardabweichungen RSD nach

$$RSD = \frac{s_x}{\bar{x}} \quad (4-2)$$

berechnet (s. Abb. 5-3 und Anhang IV), wobei die Standardabweichung s_x gemäß der STUDENT-Verteilung nach

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4-3)$$

n – Anzahl der Messungen

ermittelt wurde.

4.7. Umwelt- und Entsorgungsaspekte

Alle anfallenden Abfälle wurden sachgerecht entsorgt. Die Entsorgung der Lösungsmittel erfolgte getrennt nach halogenfreien und halogenhaltigen. Extrahierte Wasserproben wurden über die Kanalisation entsorgt, da keine Analyten mehr nachweisbar waren. Benutzte Vials, Maßkolben und andere Glasgeräte wurden, sofern sie Analyten enthielten, mit technischem Aceton gespült, ansonsten mit Detergenzien gereinigt und anschließend mit Ethanol p.a. und destilliertem Wasser gespült. Rührstäbchen wurden mit Ethanol p.a. und Hexan p.a. im Ultraschallbad je 10 Minuten gereinigt. Inserts für Autosamplervials, Septa und Pasteur-Pipetten wurden nur einmal verwendet.

Ein ökologischer Aspekt der Arbeit bestand im ressourcenschonenden Einsatz der verwendeten Lösungsmittel und Adsorbentien. Bei der SPE wurde deshalb mit vergleichsweise geringen Volumina von 250 mL Wasserprobe statt der im Allgemeinen verwendeten 1000 mL gearbeitet. Dadurch konnte die Abfallmenge an Adsorbentien gering gehalten werden.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Optimierung der Extraktions- und Analysemethoden

Zur Extraktion der Analyten aus realen Wasserproben sollten sowohl die SPE als auch die SPME und die SBSE angewandt werden. Diese Anreicherungsverfahren wurden zunächst anhand dotierter Modellwässer optimiert.

Die Flüssig/Flüssig-Extraktion wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Verifizierung der Festphasenextraktionsmethode angewandt. So wurden Wasserproben aus dem Süßen See mit n-Hexan extrahiert, um einen Vergleichswert zur Wiederfindungsrate der Festphasenextraktion zu ermitteln. Stichprobenartig wurden dotierte festphasenextrahierte Wasserproben ausgeschüttelt, um die Kapazität des Sorbens zu überprüfen.

5.1.1. Optimierung der Festphasenextraktion

Um die Modellwässer herzustellen, wurden zwei generelle Möglichkeiten der **Dotierung** angewandt: Dotierung in das leere Extraktionsgefäß vor der Befüllung mit Wasser sowie Dotierung direkt in die aufzustockende Wasserprobe.

Bei der Dotierung vor der Befüllung mit Wasser wurden wenige Mikroliter der Dotierlösung in das leere Extraktionsgefäß gegeben. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde mit Wasser aufgefüllt, der Kolben geschwenkt und anschließend 2 Minuten im Ultraschallbad homogenisiert. Diese Methode birgt allerdings das Risiko, dass Substanzen mit hohem Dampfdruck entweichen bevor mit Wasser aufgefüllt wird.

Wird die Dotierlösung dagegen direkt zum Wasser dotiert, können störende Lösungsmiteleinflüsse auftreten. Da das Gemisch der überwiegend unpolaren Leitsubstanzen in n-Hexan gelöst vorlag, war keine Wassermischbarkeit gegeben. Das unpolare Lösungsmittel zeigt vielmehr eine große Affinität zu den Glaswandungen der verwendeten Gefäße. Um diesen Effekt zu minimieren, wurden der gemischten Stammlösung in n-Hexan wassermischbare Lösungsmittel (Ethylacetat, Methanol) zugesetzt, was jedoch zu einer Verdünnung der Dotierlösung führte. Somit war ein wesentlich höheres Volumen an Dotierlösung (bis zu einigen Millilitern) notwendig, um die Wasserprobe mit der

gewünschten Menge an Analyten aufzustocken. Daraus resultierte eine deutliche Differenz in der chemischer Zusammensetzung der dotierten Proben von den realen Proben. Um nicht mit Modellbedingungen zu arbeiten, die auf reale Systeme nicht übertragbar sind, wurde die Dotierung mit polaren Dotierlösungen nicht weiter vertieft.

Zur Unterdrückung der Adsorption unpolarer Analyten an der Glaswandung, wurden die aufzustockenden Wasserproben generell unmittelbar vor der Extraktion dotiert. Anschließend wurde die Probe für 2 Minuten im Ultraschallbad homogenisiert. Trotz dieser Maßnahme wurde stets ein deutlicher Analytverlust besonders bei polychlorierten Biphenylen registriert. Um die Größenordnung der evtl. an den Glasgeräten anhaftenden Analyten zu bestimmen, wurden alle Bestandteile der SPE-Apparatur einzeln mit n-Hexan extrahiert und mittels GC/MS quantitativ bestimmt (s. Abb. 5-1).

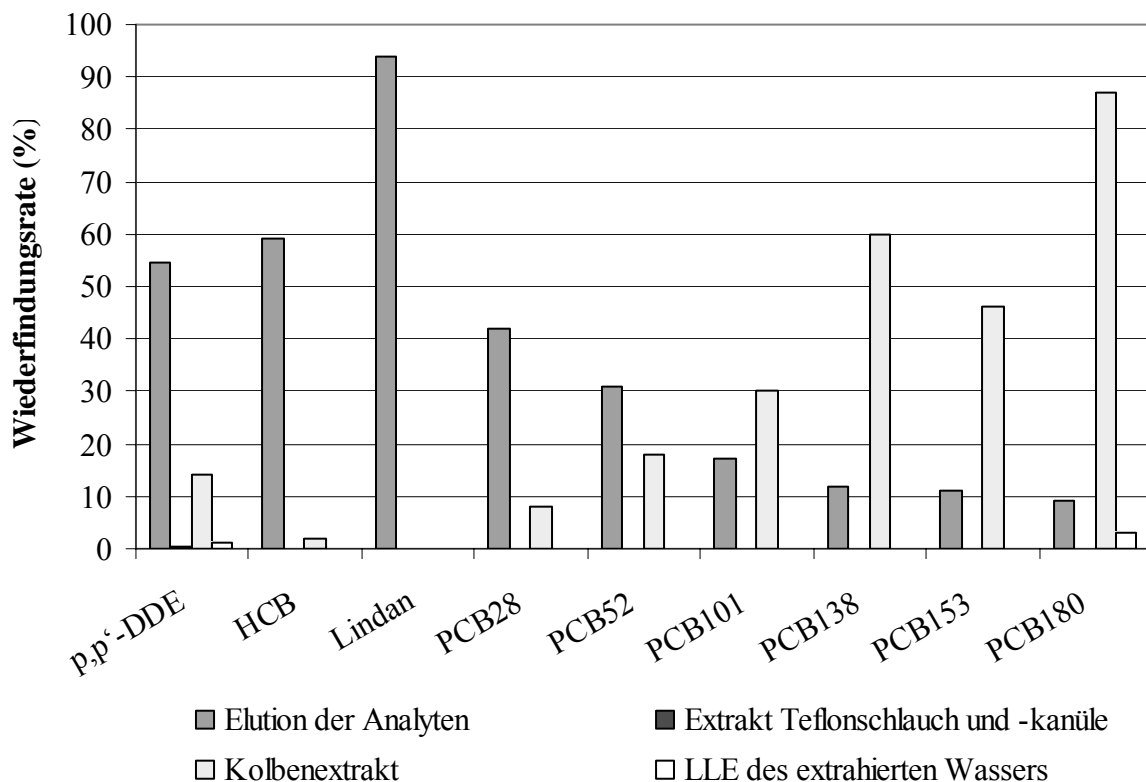


Abb. 5-1: Wiederfindungsraten der Analyten im Extraktionssystem nach der SPE (RP-C18-Festphase)

Während sowohl aus dem Teflonschlauch als auch aus der Teflonkanüle keine Analyten extrahiert werden konnten, wurden im Extrakt des Extraktionskolbens deutliche Mengen an PCB nachgewiesen. Nach der Extraktion realer Proben dagegen waren im Extrakt des Extraktionskolbens keine Analyten nachweisbar. Eine Kolbenextraktion war demzufolge nur nach der SPE dotierter Proben notwendig, um den Verbleib der Analyten nachzuvollziehen. Zur Überprüfung der vollständigen Wiederfindung aller Analyten nach erfolgter SPE wurden einige bereits festphasenextrahierte Wasserproben mit n-Hexan ausgeschüttelt und mittels GC/MS analysiert. Dabei wurden keine Analyten nachgewiesen.

Zur Vermeidung von Adsorptionen unpolarer Lösungen an der Glaswand wurden im Rahmen von Festphasenmikroextraktionsversuchen die verwendeten Glasgeräte mit Dimethyldichlor-silan silanisiert (s. Kap. 5.1.2.). Es konnte jedoch kein signifikanter Unterschied der Wiederfindungen zwischen den Experimenten mit silanisierten und nichtsilanisierten Glasgeräten festgestellt werden. Daher wurde bei den Extraktionen mittels SPE auf die Deaktivierung der Glasgeräte verzichtet.

Der Vergleich beider Dotiermethoden ergab deutlich bessere Wiederfindungsraten für die Dotierung in den leeren Kolben. Für 61 % der auf diese Art dotierten Analyten wurden Wiederfindungsraten zwischen 70 und 130 % erzielt. Bei der Dotierung direkt in das Wasser lagen dagegen nur 22 % der Analyten in dieser Größenordnung (s. Abb. 5-2).

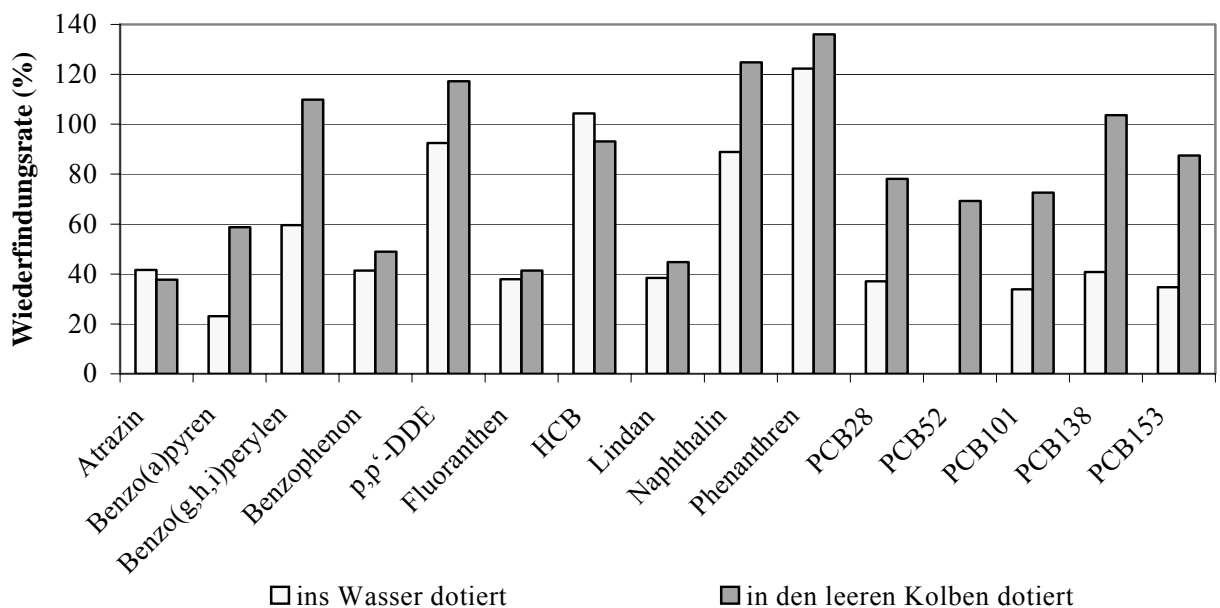


Abb. 5-2: SPE-Wiederfindungsraten bei verschiedenen Dotiermethoden (mit sorbenskombinierter Extraktionssäule)

Um den Einfluss der Matrix auf die Extraktionsausbeute zu ermitteln, wurden verschiedene Wassermatrizes (Querne- und Teufewasser, destilliertes Wasser) mit pestizid- und PCB-haltiger Dotierlösung aufgestockt und mittels unpolarem RP-C18-Material extrahiert. Die höchsten Wiederfindungsraten wurden für dotiertes Wasser aus dem schwebstoffreichen Bach „Querne“ erzielt, die geringsten für dotiertes destilliertes Wasser. Da gerade unpolare Substanzen sich weniger in Wasser lösen als viel mehr bevorzugt an Schwebeteilchen im Wasser adsorbieren, erscheint destilliertes Wasser als Matrix für Dotierversuche ungeeignet. Reale Wasserproben bergen andererseits das Risiko in sich, dass sie bereits mit den Analyten belastet sind und so die Ergebnisse der Wiederfindungsversuche verfälschen. Reale unbelastete Wasserproben als Matrix für Dotierversuche einzusetzen, erscheint am sinnvollsten, ist aber wenig praktikabel. Aus diesem Grund wurde Trinkwasser für alle weiteren Wiederfindungsversuche eingesetzt.

Zur **Extraktion** der hauptsächlich unpolaren Leitsubstanzen kommen als Adsorbentien RP-C18- und Polymermaterialien in Frage. Bei Verwendung des Standardsorbens RP-C18 (400 mg) konnten PCB und PAK in zufriedenstellendem Umfang wiedergefunden werden, während die Organochlorpestizide weniger gut zu erfassen waren. Der Einsatz des Adsorberpolymers LiChrolut EN (400 mg) lieferte bei halbquantitativen Tests gute Wiederfindungsraten für Organochlorpestizide und PCB im Bereich von 73 bis 127 %.

Durch die Kombination beider Adsorbentien konnte das Extraktionsmittel optimiert werden. Die Adsorbentmaterialien wurden in der Extraktionssäule so geschichtet, dass das Adsorberpolymer unten, das RP-C18-Material darüber angeordnet war. Die Adsorbenschichten wurden durch Filterpapierlagen abgegrenzt. Die obere Begrenzung des Adsorbens bildete ein Glasfaserfilter. Als günstig erwies sich der Einsatz von 200 mg RP-C18- und 400 mg Polymermaterial. Stichprobenartig wurden so extrahierte Wasserproben mit n-Hexan ausgeschüttelt und anschließend mittels GC/MS analysiert. Dabei wurden keine Analyten aus dem Spektrum der Leitsubstanzen nachgewiesen.

Wichtige Optimierungsfaktoren sind neben dem richtigen Sorbens auch die Menge und die Einwirkzeit des Extraktionsmittels sowie die Flussrate durch die SPE-Säule.

Zur Elution der Analyten von der SPE-Säule wurden n-Hexan, Ethylacetat sowie verschiedene Kombinationen beider Lösungsmittel eingesetzt. Die besten Wiederfindungsraten wurden bei der aufeinanderfolgenden Elution mit 2 mL n-Hexan und 2 mL Ethylacetat erzielt, während die ausschließliche Verwendung eines der beiden Elutionsmittel keine zufriedenstellenden Ergebnisse lieferte. Als günstig erwies sich außerdem, die SPE-Extrakte am Rotationsverdampfer einzuengen und in ein höhersiedendes Lösungsmittel zu überführen, um eine zusätzliche Aufkonzentration des Extraktes zu erreichen. Die Elution erfolgte fortan in einen speziellen Spitzkolben, in dessen verjüngter Spitze 100 µL n-Heptan vorgelegt waren.

Bei der Optimierung der Einwirkzeit des Lösungsmittels wurde der Zeitraum von 0 bis 2 Minuten sowohl während der Konditionierung als auch bei der Elution variiert. Es ergaben sich jedoch keine wesentlichen Veränderungen bei der Steigerung der Einwirkzeit. Um eine optimale Benetzung des Sorbens und ausreichende Extraktionsdauer sicherzustellen, wurde nach der vollständigen Benetzung der Sorbenspartikel eine Einwirkzeit von 2 Minuten eingehalten.

Die Durchflussrate bestimmt zum einen die Vollständigkeit der Adsorption am Sorbens, zum anderen die Dauer der Festphasenextraktion. Bei geringen Flussraten ist die vollständige Bindung der Analyten an die Sorbenspartikel eher gewährleistet. Eine Fließgeschwindigkeit von 5 mL/min erwies sich hinsichtlich der Wiederfindungsraten als günstiger als eine Flussrate von 10 ml/min. Eine weitere Verringerung der Fließgeschwindigkeit wurde auf Grund des hohen zeitlichen Aufwandes nicht realisiert.

Bei der parallelen Extraktion von mehreren realen Wasserproben über eine SPE-Apparatur ist eine konstante Flussrate auf Grund der unterschiedlichen Schwebstofffracht in den verschiedenen Proben nicht immer zu gewährleisten. Die im Wasser befindlichen Feststoffpartikel verstopfen die Lücken zwischen den Sorbensteilchen, so dass sich die Durchflussgeschwindigkeit der Probe durch die SPE-Säule stark verringert. Durch Entfernen dieser Partikel würde zwar ein Verstopfen der SPE-Säule vermieden, gleichzeitig aber besteht die Gefahr, die an diesen Teilchen haftenden Schadstoffe abzutrennen. WOLSKA et al. untersuchten den Einfluss von Schwebstoffen auf die Extraktionsausbeute von PCB und PAH [71]. Demnach ist die Extraktionsausbeute u. a. abhängig von der Schwebstoffkonzentration in der Probe und dem Sorptionsgleichgewicht der Analyten zwischen wässriger Phase und

Schwebstoffen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Schwebstoffe aus realen Proben entweder durch Filtration der Wasserprobe vor der Extraktion abgetrennt oder durch Verwenden einer Filtersäule während des Extraktionsvorganges. Für diese Filtersäule wurde eine leere SPE-Säule mit 3 Lagen Glasfaserfilter bestückt und mit Hilfe eines Adapters auf die SPE-Säule aufgesteckt. Die Wasserprobe wurde dann mittels eines Teflonschlauches aus dem Extraktionsgefäß direkt auf die Filtersäule geleitet. Bei der anschließenden Elution wurde das Elutionsmittel generell auf die Filtersäule gegeben, so dass das Sorbens erst nach der Extraktion des Filtermaterials extrahiert wurde. Diese Filtermethode eignete sich jedoch nur für Proben mit minimaler Partikelfracht, da die kleine Filterfläche sehr schnell zugesetzt wird.

Die universellere Methode ist das Filtrieren der Probe mittels Glasfaserfilter vor der Probenaufnahme, da auch ein hoher Schwebstoffanteil gut abgetrennt werden kann. Dieser zusätzliche Arbeitsschritt verschlechtert jedoch die Zeitbilanz der SPE-Methode. Um zu vermeiden, dass partikelgebundene Analyten durch die Filtration nicht erfasst werden, wurde das Filterpapier luftgetrocknet und anschließend mit je 5 mL n-Hexan und Ethylacetat für 2 Minuten im Ultraschallbad extrahiert. Der Filterextrakt wurde dann dem SPE-Extrakt zugeführt. Bei separat durchgeführten Analysen dieser Filterextrakte konnte keine extrahierbare Beladung der Schwebstoffe mit Leitsubstanzen festgestellt werden.

Zur Sicherstellung der vollständigen Extraktion der Analyten mittels Festphase wurden sowohl für dotierte als auch für reale Wasserproben Nachuntersuchungen durchgeführt. Stichprobenartig wurden die festphasenextrahierten Wasserproben mit n-Hexan ausgeschüttelt und gaschromatographisch vermessen. Dabei waren keine Analyten nachweisbar.

Zur Absicherung der Methode wurden die Wiederfindungsraten sowie die relativen Standardabweichungen in Modellwässern mit drei verschiedenen Konzentrationsbereichen ermittelt. Jeweils 4 Wasserproben wurden mit 10 ng bzw. 100 ng je Analyt dotiert, 9 Proben wurden mit je 40 ng pro Analyt versetzt. Die daraus resultierenden Analytkonzentrationen im Wasser entsprechen 40 ng/L bzw. 400 ng/L sowie 160 ng/L. Für alle Konzentrationsbereiche lagen die Wiederfindungsraten sowie die relativen Standardabweichungen im akzeptablen Bereich. Bei der Extraktion der im mittleren Erwartungsbereich dotierten Modellwässer (0,16 µg/L) wurden bei 9 Parallelmessungen überwiegend Wiederfindungsraten oberhalb 70 % erzielt. Lediglich Benzophenon sowie die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe Acenaphthen, Benzo(a)pyren und Fluoranthen wurden mit deutlich geringerer Ausbeute

extrahiert. Die relativen Standardabweichungen betragen für 83 % der Analyten zwischen 4 und 30 % (s. Abb. 5-3).

Für 86 % der Leitsubstanzen wurden Nachweisgrenzen zwischen 4 und 20 ng/L erreicht. Die Bestimmungsgrenzen lagen für 16 Analyten zwischen 10 und 20 ng/L (s. Anhang VII). Für Atrazin, Simazin, Benzo(a)pyren und Benzo(ghi)perylen sowie n-Octacosan und n-Dotriacontan wurden Bestimmungsgrenzen oberhalb 0,1 µg/L erzielt. Damit ist diese Multimethode nicht für die routinemäßige Überwachung von Gewässern auf Simazin- und Atrazinkontaminationen geeignet, da die Bestimmungsgrenzen oberhalb des Trinkwassergrenzwertes für Pestizide liegen.

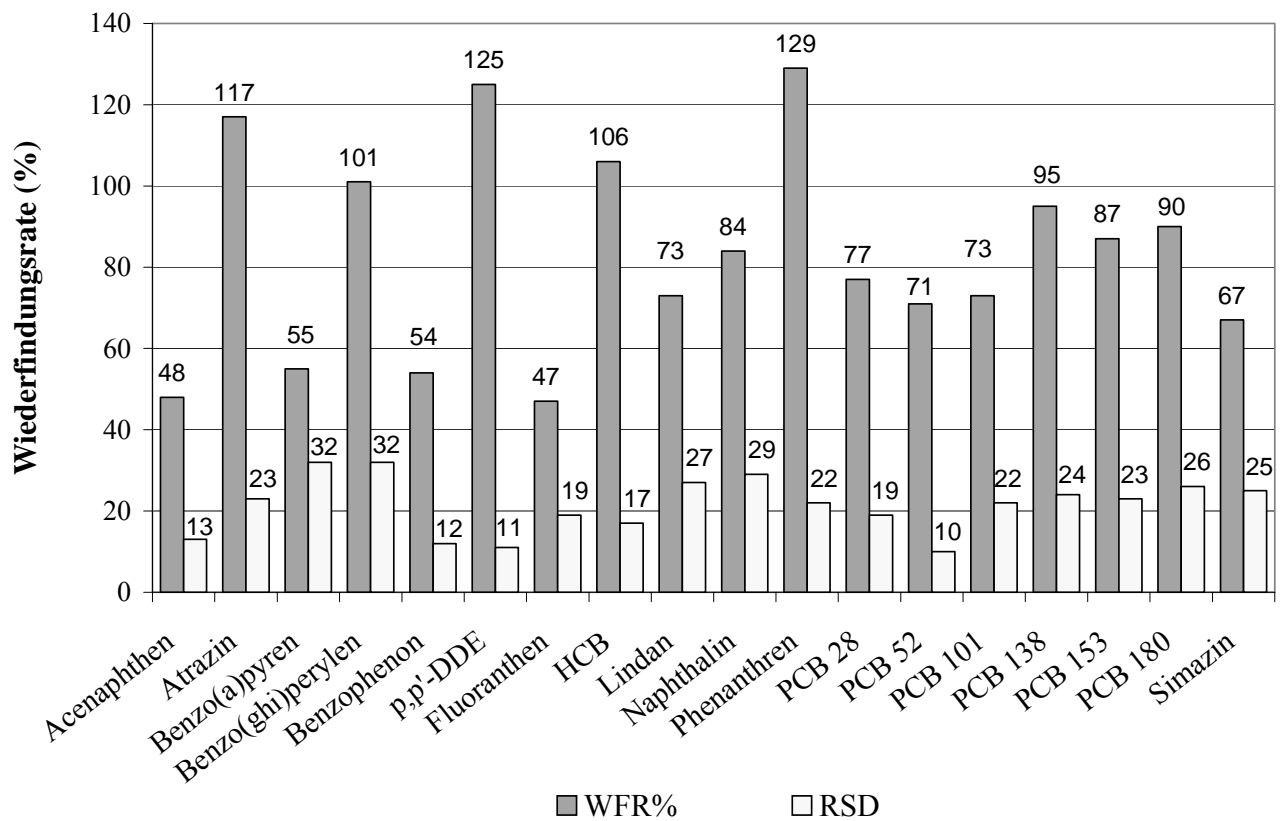


Abb. 5-3: Wiederfindungsraten und relative Standardabweichungen (RSD) bei Verwendung sorbenskombinierter SPE-Säulen (0,16 µg/L je Analyt)

5.1.2. Optimierung der Festphasenmikroextraktion

Die Vielfalt käuflicher SPME-Fasern ist deutlich geringer als die Auswahl an Adsorbentien für die Festphasenextraktion (s. Kap. 3.3.1. und 3.3.2.).

Die PDMS-Faser wird bevorzugt zur Extraktion von unpolaren Verbindungen wie z. B. Organochlorpestiziden und PAK eingesetzt. Substanzen mit niedrigerem Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten $\log K_{OW}$ wie die n-Triazine weisen dagegen eine geringere Affinität zur PDMS-Faser auf.

Die polarere PA-Faser eignet sich hervorragend zur Extraktion polarer Verbindungen. Durch die Molekülstruktur des Polyacrylats mit unpolaren Kohlenwasserstoffketten und polaren Esterseitenketten können aber auch unpolare Verbindungen mit dieser Faser extrahiert werden.

Kombinierte Adsorbens-/Polymerfasern (CW/DVB, CAR/PDMS) haben nur eine begrenzte Anzahl an Adsorptionsplätzen. Daraus resultierend zeigt die Abhängigkeit der extrahierten Analytmenge von der Analytkonzentration in der Probe nur einen kleinen linearen Bereich [88]. Der Einsatz solcher Fasern zur Extraktion von Proben mit unbekannter Konzentration ist kritisch zu betrachten, da eine Überladung des Adsorbens nicht ausgeschlossen werden kann. Für eine Reihe von Pestiziden zeigten DUDAY et al. vergleichbar gute Extraktionsausbeuten unabhängig von der Art der eingesetzten SPME-Faser [89].

Weder die mit reinem Polymer beschichteten PDMS- und PA-Fasern noch die kombinierten Adsorbens-/Polymerfasern CW/DVB und CAR/PDMS versprachen eine optimale Extraktionsausbeute aller Leitsubstanzen im Modellgemisch. Da die individuelle Kombination der Materialien nicht möglich war, musste bei der Auswahl der Extraktionsfaser ein Kompromiss zwischen Empfindlichkeit und zu erfassendem Analytenspektrum gefunden werden. Zur Bestimmung der geeignetsten Faser wurden Anreicherungsversuche unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt (s. Abb. 5-4). Im Diagramm ist die Peakfläche (Area) der einzelnen Analyten jeweils als Säule sowie als Tabellenwert dargestellt.

Nach Auswertung der Voruntersuchungen zur Extraktionseffizienz fiel die Wahl auf die Polyacrylatfaser, die zwar unpolare Verbindungen weniger stark sorbiert, dafür aber ein größeres Substanzspektrum erfasst.

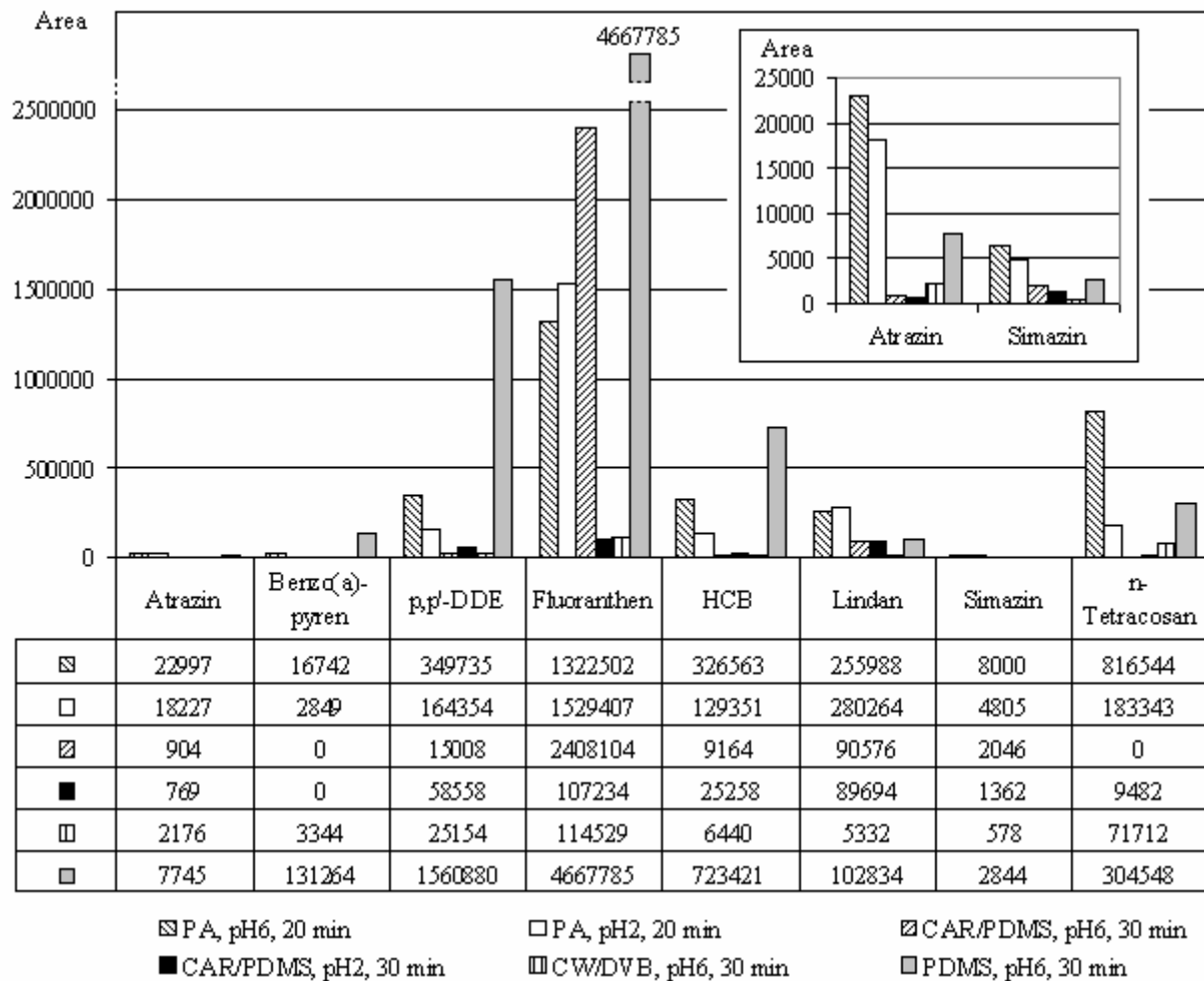


Abb. 5-4: Optimierung der SPME-Bedingungen und Faserauswahl

(Art der Faser, pH-Wert der Probelösung und Extraktionsdauer)

Aufbauend auf Erfahrungen aus der Festphasenextraktion wurde bei der SPME direkt in den leeren Kolben dotiert, nach Erreichen der Gewichtskonstanz mit 15 mL Wasser aufgefüllt und zeitnah extrahiert. Wie bei allen Dotierungsversuchen stellt sich auch hier die Frage nach der Übertragbarkeit auf reale Wasserproben. Da diese in ihrer Zusammensetzung nicht genau bekannt sind, können keine exakten Aussagen zu den Wechselwirkungen der Wasserinhaltsstoffe mit der Polyacrylatphase getroffen werden. Um den Einfluss der Matrix zu minimieren, wurden die SPME-Versuche mit filtriertem Wasser aus dem Süßen See durchgeführt, bei dem keine Verunreinigungen mit den zu untersuchenden Substanzen messbar waren.

Zur Vermeidung von Adsorptionen unpolarer Lösungen an der Glaswand empfehlen POTTER und PAWLISZYN, die verwendeten Glasgefäße mit Dimethyldichlorsilan zu deaktivieren [90]. Als ausschlaggebender Parameter für die Stärke der Adsorption an der Glaswandung wird in der Arbeit von LUNG et al. die Verweilzeit der Lösung im Glasgefäß beschrieben [91]. Ferner verstärken höhere Extraktionstemperaturen und geringe Polarität die Adsorption an der Glaswand. In Glasgefäßen mit silanisierter Oberfläche beobachteten LUNG et al. eine stärkere Adsorption unpolarer Verbindungen als in unbehandelten Glasgefäßen. In einem mehrstufigen Desorptionsprozess wurden die adsorbierten Verbindungen anschließend wieder rückextrahiert [92]. In einer Testreihe der vorliegenden Arbeit wurden die verwendeten Glasgeräte (Vials und Rührmagneten) mit Dimethyldichlorsilan deaktiviert. Auf Grund der relativ geringen Verweilzeit der Analytlösungen im Probengefäß konnte jedoch kein signifikanter Unterschied der Wiederfindungen in silanisierten und nicht-silanisierten Glasgefäßen festgestellt werden. Aus diesem Grund wurde auf die aufwendige Prozedur der Silanisierung beim Fortgang der Arbeiten verzichtet.

Die Probendurchmischung stellt einen weiteren Einflussparameter auf die Extraktionsausbeute dar [93]. Eine sorgfältige Probenagitation kann die Gleichgewichtseinstellung während des Extraktionsvorganges beschleunigen und so die Extraktionszeit verkürzen (s. Kap. 3.3.2.). Aus diesem Grund wurden verschiedene Rührgeschwindigkeiten getestet. Die Geometrie der verwendeten Extraktionsgefäße ließ eine maximale Rührgeschwindigkeit von 700 U/min zu. Bei höheren Rührgeschwindigkeiten entstand im Inneren des Gefäßes ein Wirbel, der zur Verdrängung der Flüssigkeit an den Rand führte, so dass die SPME-Faser nicht mehr in die Probelösung eintauchte.

Ein wesentlicher Parameter bei der Optimierung der SPME-Methode ist die Extraktionsdauer. Die maximale Extraktionsausbeute wird bei Einstellung der Gleichgewichtsverteilung zwischen wässriger und Polymerphase erreicht. In Abhängigkeit von der erforderlichen Empfindlichkeit kann die Extraktion bereits vor der Gleichgewichtseinstellung beendet werden. Voraussetzung für reproduzierbare Extraktionen ist jedoch die Konstanzhaltung der Extraktionsbedingungen für alle Proben.

Die Variabilität der Substanzeigenschaften innerhalb des Modellgemisches resultiert in unterschiedlich langen Zeiträumen bis zur Gleichgewichtseinstellung. Bei Substanzen mit geringem Verteilungskoeffizienten $\log K_{OW}$ ist das Gleichgewicht eher eingestellt als bei

unpolaren Verbindungen. Geringe Schwankungen in der Extraktionszeit wirken sich daher auf die Ausbeute unpolarer Substanzen wesentlich stärker aus als bei polaren Verbindungen. In zahlreichen Veröffentlichungen wird von Extraktionszeiten bis zu 30 Minuten berichtet [94 – 100]. Nach Auswertung der Literatur und eigenen Tests mit variierenden Bedingungen wurden die Proben generell 30 Minuten bei Raumtemperatur extrahiert.

Zur Ermittlung der Extraktionseffizienz wurden die Sorptionsraten an der Polyacrylatfaser bestimmt. Um sich der natürlichen Gewässermatrix anzunähern, wurden gefilterte Proben aus dem Süßen See dotiert. Dazu wurden Modellwässer mit jeweils 10 µg/L, 1 µg/L bzw. 0,1 µg/L je Substanz an der PA-Faser angereichert und mittels GC/MS bestimmt. Die Sorptionsraten jeder Konzentrationsstufe wurden jeweils vierfach bestimmt. Die relativen Standardabweichungen lagen im Bereich von 5,2 % (Lindan) bis 21,1 % (Naphthalin) (s. Anhang IV). Bei etwa der Hälfte der Leitsubstanzen lag die Bestimmungsgrenze oberhalb von 0,1 µg/L. Bei den anderen Substanzen sind lineare Kalibrierfunktionen über alle 3 Kalibrierstufen ermittelt worden. Damit liegen die Bestimmungsgrenzen im Bereich der neuen DIN zur „Bestimmung ausgewählter Pflanzenbehandlungsmittel ...“, bei der die Festphasenmikroextraktion als Probenvorbereitungsmethode vorgesehen ist [101].

In Abhängigkeit von der Konzentration lagen die Sorptionsraten der Analyten zwischen 0,01% (Atrazin) und 0,55 % (Phenanthren) (s. Abb. 5-5 und Anhang IV).

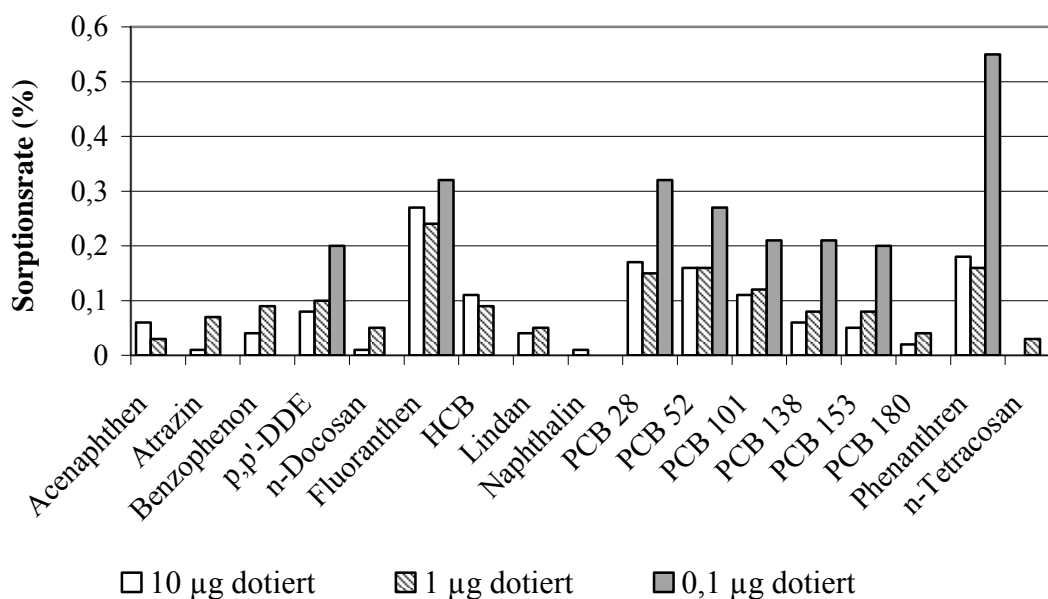


Abb. 5-5: Sorptionsraten (%) an der PA-Faser

Gemessen an derzeit gültigen Referenz- und Grenzwerten (s. Anhang X) ist die Empfindlichkeit der SPME-GC/MS-Methode für die zu erfassenden Substanzen nicht für alle Leit-substanzen ausreichend. Wird diese Methode jedoch als Übersichtsaufnahme („Screening“) verstanden, um einen Überblick über die Belastung der Gewässer im Untersuchungsgebiet zu erhalten, stellt sie eine gute Alternative zu zeitaufwändigeren Methoden wie der SPE-GC/MS dar. Der Einsatz der hier optimierten SPME-Methode empfiehlt sich daher zur qualitativen Untersuchung von Wasserproben oder bei Kontaminationen, die im Bereich oberhalb des Trinkwassergrenzwertes zu erwarten sind.

5.1.3. Aspekte der Twister-Extraktion

Im Gegensatz zur SPME werden in der SBSE deutlich größere Volumina an PDMS eingesetzt (bis zu 219 μL PDMS bei 40 mm langen Twistern). Unter gleichen Extraktionsbedingungen für SPME und SBSE ist das Phasenverhältnis für die SBSE ca. 100-mal größer als für die SPME. Wird der gesamte Extrakt mittels Thermodesorption auf die Trennkapillare des Gaschromatographen überführt, gewährleistet das eine deutliche Empfindlichkeitssteigerung gegenüber der SPME. Für Analyten mit $\log K_{O/W}$ -Werten $> 2,5$ sind typischerweise Nachweisgrenzen von 100 ng/L im Scanmodus erreichbar [102]. Für die Analyse von Targetionen mittels GC/MS im Selected-Ion-Monitoring-Modus (SIM-Modus) wurde von Nachweisgrenzen bis zu 1 ng/L berichtet [103 – 105].

In Abhängigkeit von den $\log K_{O/W}$ -Werten der Analyten sind mittels SBSE mit Thermodesorption theoretisch annähernd 100 % Wiederfindungsrate erreichbar. Bei den hier angewandten Extraktionsbedingungen sind für Hexachlorbenzol ($\log K_{O/W} = 6,18$) theoretisch 99,97 % WFR zu erzielen (s. Anhang V). Selbst für Atrazin, den hier untersuchten Analyten mit der größten Polarität ($\log K_{O/W} = 2,64$), ist theoretisch eine Wiederfindung von 46,8 % möglich.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zur Optimierung der Twister-Extraktion 25 mL Leitungswasser mit je 1 $\mu\text{g/L}$ pro Analyt dotiert und mittels Twister extrahiert. Die extrahierten Analyten wurden anschließend mittels Lösungsmittel vom Twister desorbiert. Dazu wurden die Twister nach der Extraktion in 2-mL-Vials mit 200- μL -Flachbodeneinsätzen gegeben und mit 150 μL n-Hexan nach der von POPP et al. empfohlenen Methode 10 Minuten

im Ultraschallbad bei 25 ° C rückextrahiert [88]. Nach Entfernen der Twister wurden 10 µL der Extrakte mittels Large-Volume-Injection (LVI)-Autosampler in das GC/MS-System injiziert.

In Doppelbestimmungen wurden sowohl die Extraktionsdauer als auch die Extraktions-temperaturen variiert. Weder bei Veränderung der Temperatur noch bei unterschiedlicher Extraktionsdauer ist ein genereller Trend in den Ausbeuten erkennbar (s. Anhang VI). Dieses Ergebnis deckt sich mit den von THUROW et al. formulierten Feststellungen [106].

Da mit der hier erarbeiteten Methode nur 1/15 des Twisterextraktes ins GC-System injiziert wird, geht der Vorteil der hohen Empfindlichkeit der SBSE-Methode vollständig verloren. Die theoretischen Wiederfindungsraten für die angewandte SBSE-GC/MS mit Large Volume Injection liegen demzufolge nur noch im Bereich von 3,28 % (Atrazin) bis 6,66 % (HCB) (s. Anhang V). Um die tatsächlichen WFR für die SBSE-Rückextraktion zu bestimmen, wurden die beschriebenen Experimente zur Optimierung der Methode herangezogen. Geht man von verlustfreier Extraktion und Rückextraktion aus, so sollten im Extrakt des Twisters 166,6 pg/µL je Analyt vorliegen. Bei der Auswertung der Versuche konnten die Analyten jedoch nur in der Größenordnung von 25 bis 118 pg/µL quantifiziert werden. Das entspricht tatsächlichen WFR von 15 bis 70 % gemessen an den theoretischen WFR für die SBSE-GC/MS mit Large Volume Injection. Verglichen mit den theoretischen Wiederfindungsraten, die bei Verwendung des Thermodesorptionssystems erzielt werden können, sind bei Rückextraktion und anschließender GC/MS mit Large Volume Injection nur etwa 1 bis 4 % tatsächlich erreichbar.

Für die Untersuchung von Wasserproben im Konzentrationsbereich des Trinkwassergrenzwertes erweist sich die Methode der Twister-Rückextraktion daher als nicht geeignet. Waren die in den Optimierungsversuchen erzielten Extraktgehalte mit den aufgestellten Kalibrierfunktionen noch quantifizierbar, so würden die zu erwartenden Extraktkonzentrationen aus geringer konzentrierten Wasserproben zum großen Teil unterhalb der Nachweisgrenze liegen.

BALTUSSEN et al. untersuchten für eine Reihe von halbflüchtigen Verbindungen die Abhängigkeit theoretischer und tatsächlicher Wiederfindungsraten von den $\log K_{O/W}$ -Werten [66]. Dabei stellten sie fest, dass die experimentell ermittelten Wiederfindungsraten generell unterhalb der theoretischen WFR lagen. Während im Bereich geringer $\log K_{O/W}$ -Werte eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den tatsächlichen WFR vorlag, nahmen ab einem $\log K_{O/W}$ -Wert von 2-3 die negativen Abweichungen der experimentellen

Wiederfindungsrate von der Ideallinie immer stärker zu. Teilweise betrug die Differenz zwischen theoretischer und tatsächlicher Wiederfindung annähernd 50 %. Die Ursachen für diese Unstimmigkeit können zum einen in der Näherung $K_{O/W} \approx K_{PDMS}$ liegen (s. Gl. 3-25), die nicht zwangsläufig bei allen Analyten die wirklichen Gegebenheiten widerspiegeln muss. Zum anderen können unpolare Substanzen mit $\log K_{O/W}$ -Werten von 4 bis 5 an der Glaswandung adsorbiert werden, so dass es zu Analytverlusten kommen kann (s. Kap. 5.1.1.).

Angesichts dieser Ergebnisse scheint unter den gegebenen Bedingungen eine sinnvolle Anwendung der SBSE-Methode auf reale Wasserproben im Ultraspurenbereich ohne Verwendung eines Thermodesorptionssystems nicht möglich. Auf die weitere Optimierung dieser Methode wurde daher verzichtet.

5.1.4. Bewertung der Extraktionsmethoden

SPME, SBSE und LLE sind Gleichgewichtstechniken, die auf der Verteilung der gelösten Substanzen zwischen der organischen Phase und der wässrigen Matrix beruhen, allerdings mit wesentlichen Unterschieden im Extraktionsmittelvolumen: typischerweise 0,5 μL PDMS bzw. 0,4 μL PA bei der SPME, 24 bis 219 μL PDMS bei der SBSE, im Milliliterbereich bei der Flüssig/Flüssig-Extraktion. Daher wird eine Wiederfindungsrate von 90 % bei der SBSE für Analyten mit $\log K_{O/W} = 3$ erreicht, bei der SPME dagegen nur für Analyten mit $\log K_{O/W} > 5$.

In Abb. 5-6 ist der Zusammenhang zwischen der Wiederfindung und dem Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten $\log K_{O/W}$ dargestellt. Der Kurvenverlauf aller 3 Techniken ist identisch. Die Verschiebung der Kurven auf der x-Achse wird durch das jeweilige Phasenverhältnis von PDMS zu Wasserprobe l/β bedingt. Deutlich erkennbar ist, dass eine quantitative Extraktion mittels SBSE schon bei viel geringeren $\log K_{O/W}$ -Werten möglich ist als unter vergleichbaren Bedingungen mittels SPME.

In der SPME beträgt das maximal eingesetzte PDMS-Volumen 0,5 μL [102, 107], so dass sich für ein extrahiertes Volumen von 15 mL Wasserprobe ein Phasenverhältnis von etwa 10^5 ergibt. Die Extraktion kann demzufolge nur dann quantitativ erfolgen, wenn der Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient im Bereich von 10^5 ($\log K_{O/W} \geq 5$) liegt. Für eine begrenzte Anzahl von Verbindungen liegt der $K_{O/W}$ -Wert in dieser Größenordnung. Allerdings

ist für derart unpolare Substanzen häufig eine starke Adsorption an den Glasgefäßwänden bzw. am Magnetrührstab zu beobachten. Bei den durchgeführten Untersuchungen zeigte sich, dass im Konzentrationsbereich des Trinkwassergrenzwertes nur 8 von 17 dotierten Substanzen quantifiziert werden konnten.

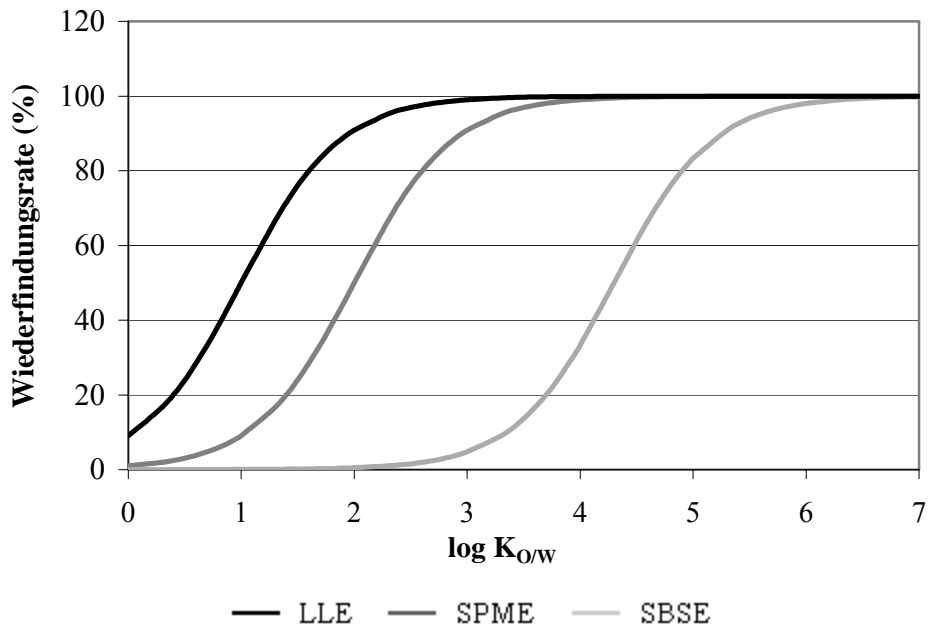


Abb. 5-6: Theoretische Wiederfindung in Abhängigkeit vom $\log K_{O/W}$ -Wert (berechnet auf jeweils 10 mL Wasserprobe)

LLE	10 mL Wasserprobe, 1 mL Lösungsmittel
SBSE	10 mL Wasserprobe, 100 μ L PDMS
SPME	10 mL Wasserprobe, 0,5 μ L PDMS

In der SBSE dagegen wurden PDMS-Volumina von 55 μ L eingesetzt, so dass sich bei der Extraktion von 25 mL Wasserprobe ein Volumenverhältnis von $\beta \sim 10^{2,7}$ ergibt. Damit werden auch Substanzen mit $K_{O/W}$ -Werten < 500 quantitativ extrahierbar. Das gewährleistet eine deutliche Empfindlichkeitssteigerung für Substanzen mit $\log K_{O/W}$ -Werten < 5 , vorausgesetzt der gesamte Extrakt wird mittels Thermodesorption auf die Trennkapillare des Gaschromatographen überführt.

Im Vergleich dazu werden bei der klassischen Flüssig/Flüssig-Extraktion weitaus günstigere Phasenverhältnisse von bis zu $\beta = 5$ erreicht. Quantitative Extraktion ist mit dieser Extraktionstechnik schon für Analyten mit $\log K_{O/W} = 2$ erreichbar. Allerdings wird diese klassische Methode auf Grund des hohen Lösungsmittelverbrauches nur selten den Vorrang vor den neueren Techniken erhalten.

Gemeinsam ist allen drei Extraktionstechniken, dass die Kalibrierung auch bei nichtquantitativer Extraktion anhand von dotierten Wasserproben vorgenommen werden kann.

Die Vorteile in der Anreicherung durch Absorptionsvorgänge gegenüber der Adsorption liegen unter anderem in der prognostizierbaren Sorption, die sich aus berechneten oder experimentell bestimmten $K_{O/W}$ -Werten ermitteln lässt [108]. Da jede Komponente ihr eigenes Verteilungsgleichgewicht mit dem Lösungsmittel eingeht, treten keine Verdrängungseffekte auf, die zum Durchbruch der Analyten durch das Adsorptionsmittel führen können. Werden diese Effekte jedoch durch Einsatz einer genügend großen Menge an Adsorbens vermieden, kann mit Hilfe der Adsorption eine quantitative Extraktion erfolgen. Durch die geringeren Kräfte, die bei Verteilungsgleichgewichten wirken, verläuft die Desorption schonender und schneller, da die typischen Adsorptions-Bindungskräfte nicht auftreten und demzufolge nicht überwunden werden müssen.

Gegenüber der klassischen Flüssig/Flüssig-Extraktion zeichnet sich die Festphasenextraktion durch einen geringeren Lösungsmittelverbrauch, eine höhere Selektivität, eine einfache Automatisierbarkeit der Technik sowie eine stärkere Aufkonzentrierung aus. Bei der Extraktion von $\frac{1}{4}$ L Wasser an Festphasenmaterial und anschließender Elution mit 1 mL Lösungsmittel wird ein Konzentrationsfaktor von 400 erreicht, bei sehr niedrigem Verteilungskoeffizient ist mittels Flüssig/Flüssig-Extraktionen eine Konzentration auf das 100fache möglich.

Probenvorbereitungsprobleme lassen sich mit der Festphasenextraktion oftmals spezifischer lösen als mit Techniken, die auf Verteilungsgleichgewichten beruhen, da die verschiedenen Wechselwirkungen des Analyten zum Sorbens durch unterschiedliche chromatographische Bedingungen optimiert werden können.

Im Vergleich zur Flüssig/Flüssig-Extraktion ist die Festphasenextraktion effizienter, allerdings werden auch mehr Huminstoffe aus realen Wasserproben extrahiert. Für die SPME und die SBSE ist der Einfluss der Matrix auf den Sorptionsvorgang derzeit nicht kalkulierbar [89].

Bei den hier optimierten Probenvorbereitungsmethoden ist erkennbar, dass die Festphasenmikroextraktion zwar schnell und mit geringem Aufwand durchzuführen, jedoch deutlich weniger empfindlich als die Festphasenextraktion ist. Diese wiederum erweist sich auf Grund der vielen Arbeitsschritte als stärker fehlerbehaftet und deutlich arbeits- und zeitaufwändiger als die SPME. Dazu kommt, dass bei der SPME zum Schutz der Faser die Wasserprobe filtriert wird. Dadurch können die an Schwebstoffe gebundenen Substanzen nicht erfasst werden. Bei der mehrstufigen Extraktion mittels Festphasen werden sowohl die gelösten als auch die an Schwebstoffe gebundenen Substanzen bestimmt. Demzufolge bietet sich die hier optimierte Festphasenmikroextraktionsmethode für Screeninganalysen und Untersuchungen im Konzentrationsbereich oberhalb des Trinkwassergrenzwertes an, wohingegen die Festphasenextraktionsmethode zur Quantifizierung auch gering konzentrierter Kontaminationen geeignet ist.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich keine der getesteten Analysenmethode für die Analyse gering belasteter Gewässer als ideal erwiesen hat. Der Analytiker muss entsprechend der Aufgabenstellung bzw. Untersuchungsproblematik unter Berücksichtigung der Vor- und Nachteile jeweils die optimale Methode wählen oder erarbeiten.

5.1.5. Erstellen einer GC/MS-Multimethode

Zur Erfassung eines möglichst großen Substanzspektrums wurde eine unpolare Standardkapillare mit geringem polaren Anteil verwendet (CP-SIL 8 CB, low bleed/MS). Diese Kapillare ist besonders zur Auftrennung von Kohlenwasserstoffverbindungen, Organochlorpestiziden und polychlorierten Biphenylen geeignet. Das gewählte Temperaturprogramm mit langsamer, konstanter Aufheizrate erwies sich als guter Kompromiss zur Auftrennung des gesamten Analytgemisches (s. Abb. 5-7).

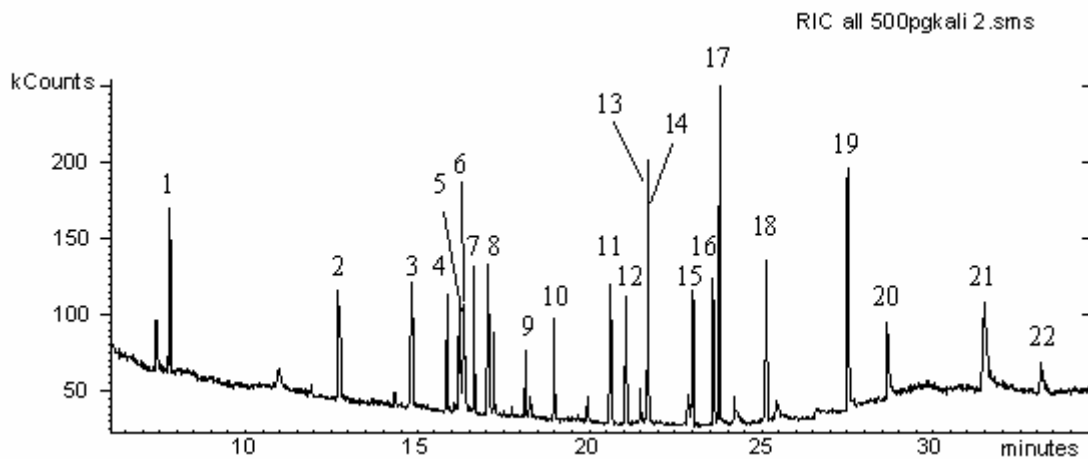


Abb. 5-7: Chromatogramm des Analytgemisches (je 500 pg/ μ L)

1 Naphtalin	7 Lindan	13 n-Docosan	19 n-Octacosan
2 Acenaphthen	8 Phenanthren	14 p,p'-DDE	20 Benzo(a)pyren
3 Benzophenon	9 PCB 28	15 PCB 153	21 Dotriacontan
4 Hexachlorbenzol	10 PCB 52	16 PCB 138	22 Benzo(ghi)perylen
5 Simazin	11 Fluoranthen	17 n-Tetracosan	
6 Atrazin	12 PCB 101	18 PCB 180	

Die im Chromatogramm erkennbare Koelution von n-Docosan ($t_r = 22,06$ min) und p,p'-DDE ($t_r = 22,12$ min) stellt für die Identifizierung kein Problem dar. Anhand ihrer typischen Massenspektren können beide Substanzen eindeutig unterschieden und die Fragmentionen den Substanzen zugeordnet werden (s. Abb. 5-8). Die Identifizierung erfolgt in diesem Fall sowohl über einen Retentionszeitvergleich mit den reinen Vergleichssubstanzen als auch über das Spektrum. Dazu werden so genannte „extracted ion chromatograms“ erstellt, das heißt im Chromatogramm werden nur Substanzpeaks dargestellt, die definierte Massenfragmente enthalten (n-Docosan: $m/z = 57$, p,p'-DDE: $m/z = 246$).

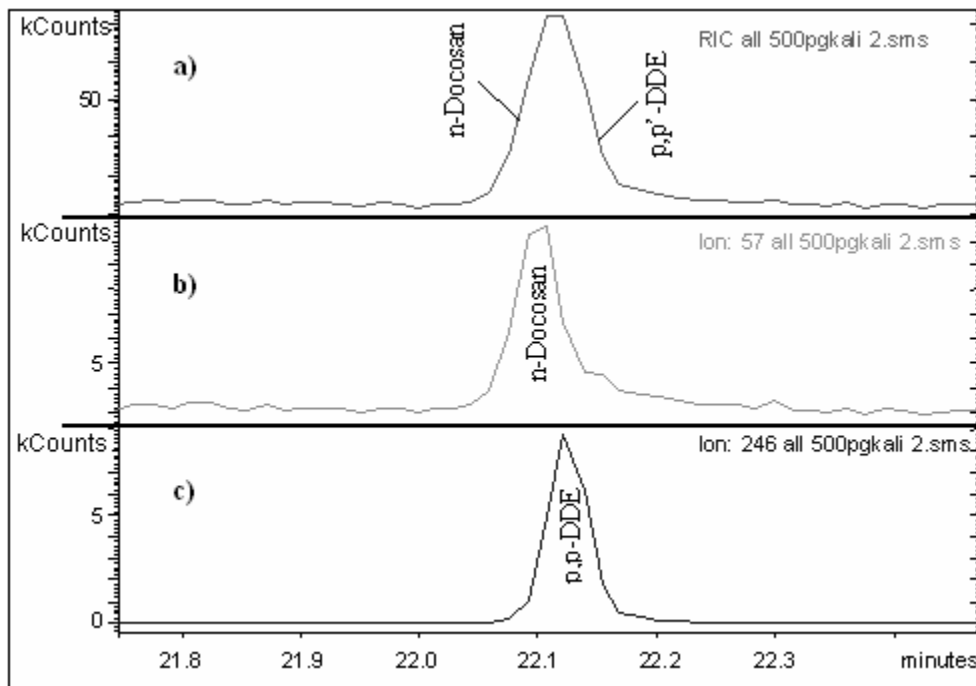


Abb. 5-8: Chromatogrammausschnitte von n-Docosan und p,p'-DDE

- a) Scan
- b) n-Docosan (extracted ion mode)
- c) p,p'-DDE (Extracted ion mode)

Die s-Triazine Simazin und Atrazin sind gaschromatographisch mit unpolaren Trennkapillaren generell schwer zu erfassen. Die flache, breite Peakform, die auf Grund der Polarität der Trennkapillare entsteht, führt zur Überlagerung der dicht hintereinander eluierenden Substanzen. Mit Hilfe von Targetionen zur Quantifizierung (Simazin: $m/z = 201$, Atrazin: $m/z = 215$) können sie jedoch im Bereich des Trinkwassergrenzwertes nachgewiesen werden.

Die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzo(a)pyren und Benzo(ghi)perylen sind mit der erarbeiteten Multimethode nur in Konzentrationsbereichen oberhalb $0,1 \mu\text{g/L}$ eindeutig bestimmbar. Auf Grund der hohen Siedetemperaturen dieser Substanzen kommt es schon bei der Injektion der Probe in den GC zu einer Diskriminierung und letztendlich zur Peakverbreiterung. Da die Peakform entscheidend für die Quantifizierbarkeit ist, gestaltet sich die Quantifizierung dieser Verbindungen mit zunehmender Konzentration der Analyten günstiger, da die Peakhöhe zunimmt.

Die Quantifizierung der n-Alkane erwies sich im Ultrapurenbereich als problematisch. Im Untergrund auftretende Störpeaks mit gleichen Fragmentationen wurden durch die Software nicht erkannt und gingen so in die Berechnung mit ein, was zu einer Verfälschung der Peakflächen führte. Durch manuelle Integration lassen sich die Fragmente eindeutiger zuordnen, eventuelle Fehlzuordnungen hätten allerdings einen gravierenden Einfluss auf die Richtigkeit der Ergebnisse. Außerdem war das Ziel dieser Arbeit, eine Analysenmethode zu entwickeln, die routinemäßig angewendet werden kann. Da die manuelle Integration der Peakflächen dem entgegensteht, muss in Abhängigkeit vom Analysenziel entschieden werden, ob die n-Alkane quantifiziert werden sollen.

5.1.6. Test einer MS/MS-Methode zum Nachweis von Triazinen und Atrazinmetaboliten

Ist die Trennung des Analytengemisches weder durch Optimierung des GC-Trennprozesses noch durch die beschriebenen Optionen des MS-Systems möglich, kann die nochmalige Fragmentierung weiteren Aufschluss geben. Da das Spektrum der Leitsubstanzen auf der eingesetzten Trennkapillare ausreichend aufgetrennt werden kann, wurden die Möglichkeiten der MS/MS-Technik am Beispiel eines Triazingemisches getestet, in dem unter anderem die Atrazinmetaboliten Desethylatrazin (DEA) und Desisopropylatrazin (DIP) enthalten sind (s. Abb. 5-9).

Nach der Optimierung der GC-Methode vereinigen sich die Signale beider Metaboliten zu einem breiten, flachen Peak, der keine Zuordnung zulässt. Die massenspektrometrische Trennung ist nicht möglich, da sich in den „Extracted ion chromatograms“ der typischen Massenfragmente Anteile beider Substanzen überlagern.

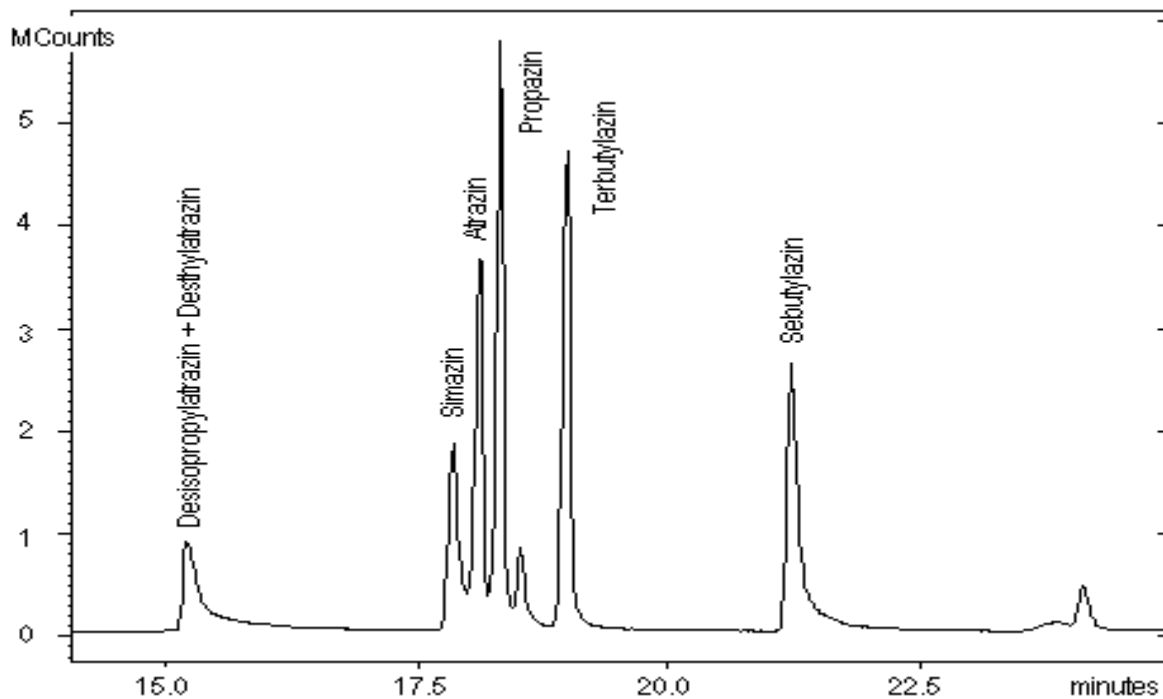


Abb. 5-9: Chromatogramm des Triazingemisches (je 10 ng/μL)

Für die Erstellung einer geeigneten MS/MS-Methode war es weiterhin wichtig, die optimalen Mutterionen zu finden. Aus dem Spektrum von Desethylatrazin wurden die Fragmentationen $m/z = 172$, $m/z = 187$ sowie $m/z = 136$ ausgewählt. Für Desisopropylatrazin wurden die Masse/Ladungsverhältnisse $m/z = 173$, $m/z = 158$ sowie $m/z = 133$ herangezogen. Es wurden MS/MS-Testmethoden mit diesen Mutterionen erstellt, die für jeden der Metaboliten getrennt getestet wurden (s. Anhänge VIII und IX). Für beide Substanzen traten außer bei $m/z = 187$ bei allen untersuchten Masse/Ladungsverhältnissen Signale annähernd gleicher Retentionszeit auf. Die Verwendung von $m/z = 187$ als Mutterion führte dagegen nur bei Desethylatrazin zu einem Signal. Die eindeutige Identifizierung und Quantifizierung des Desethylatrazins kann also mit diesem Ion erfolgen. Für Desisopropylatrazin konnte kein geeignetes Mutterion gefunden werden. Die Quantifizierung von DIP war daher nur durch Differenzmessung möglich. Dazu wurden zwei verschiedene MS/MS-Methoden erstellt und kalibriert: eine zur Bestimmung von Desethylatrazin, die nur über das Ion $m/z = 187$ quantifiziert und eine zur Quantifizierung der Summe beider Metaboliten über das Ion $m/z = 173$. Von der Gesamtmenge des Metabolitengemisches wird die für Desethylatrazin quantifizierte Menge abgezogen, so dass die Menge an Disopropylatrazin rechnerisch ermittelt werden kann.

5.2. Identifizierung und Quantifizierung realer Wasserproben

5.2.1. Ergebnisse bereits vorliegender Schadstoffanalysen

In Vorbereitung der Wiederentstehung des Salzigen Sees wurden gezielt Untersuchungen zur Erfassung der Belastungssituation mit Kohlenwasserstoffen und Pestiziden sowie zur Bodenbeschaffenheit im Einzugsgebiet durchgeführt [6, 18, 20, 43, 44, 109]. Dabei spiegelt sich die Heterogenität des Gebietes auch im Spektrum der identifizierten Substanzen wider (s. Tab. 5-1, 5-2).

Tab. 5-1: Überblick über veröffentlichte Analysenergebnisse aus dem Untersuchungsgebiet

Quelle	Jahr	Matrix	erfasste Schadstoffe
[11]	1991	Boden, Wasser	KW-Index, PAK, PCDD/F, Phenole, Σ PCB, Triazine, Chlorpestizide
[110] [111]	1994	Wasser	Σ PAK
[112]	1997/98	Boden	PAK, Triazine
[113]	2002	Boden, Wasser	PAK

In den 1990er Jahren wurden verschiedene Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel sowie polychlorierte Biphenyle im Bereich des ehemaligen Salzigen Sees nachgewiesen (s. Tab. 5-2).

Tab. 5-2: Pestizid- und PCB-Konzentrationen im Boden des Einzugsgebietes des ehemaligen Salzigen Sees [$\mu\text{g}/\text{kg}$] (1991) [11]

Verbindung	Süßer See	Wansleben am See	Röblingen am See
p,p'-DDT	52	59	12
p,p'-DDE	190	12	14
p,p'-DDD	14	10	8
Lindan	30	7	45
Hexachlorbenzol	2	5	7
Σ PCB	<30	135	105

Die Belastung mit Hexachlorbenzol und mit PCB lag demnach 1991 am Süßen See noch im Bereich der Hintergrundwerte (nach HILDENBRAND et al. [114]), während im Becken des Salzigen Sees Werte oberhalb dieses Hintergrundwertes sowie des Referenzwertes der „Holländischen Liste“ [115] verzeichnet wurden (s. Anhang X). Für p,p'-DDT und seine Metaboliten ist eine deutliche Überschreitung der Hintergrund- und Referenzwerte an allen 3 Probenahmestellen festzustellen.

Im Wasser des Süßen Sees bei Seeburg wurde 1991 im Rahmen einer Studie des TÜV Bayern eine Simazinkonzentration von 89 µg/L festgestellt [11]. In derselben Studie wird darauf verwiesen, dass ab 1991 keine Triazine mehr im südlichen Teil des Mansfelder Landes (ehemals Kreis Eisleben) angewendet wurden.

Während im Boden der früheren Obstplantagen am Ufer des Süßen Sees bereits 1995 bis in eine Bodentiefe von bis zu 30 cm keine nennenswerten Konzentrationen an Atrazin und Simazin mehr nachgewiesen wurden, waren auf dem noch immer landwirtschaftlich genutzten Boden des Seebeckens in den Jahren 1997/98 noch verbreitet Triazine nachweisbar [112, 116].

Außer auf Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel und polychlorierte Biphenyle wurde das Gebiet rund um die Teufe seit Beginn der 1990er Jahre umfassend auf Kohlenwasserstoffe untersucht.

Tab. 5-3 gibt einen Überblick über Untersuchungsergebnisse der zurückliegenden Jahre zu Kohlenwasserstoffbelastungen im Untersuchungsgebiet (jeweils die maximal festgestellte Konzentration eines Parameters).

Tab. 5-3: Kohlenwasserstoffbelastung von Boden- und Wasserproben aus dem Gebiet rund um die Teufe und vom Süßen See

Jahr	Matrix	Ort der Probenahme	Parameter/ Schadstoffe		Quelle
1991	Boden	Röblingen am See	MKW	220 mg/kg	[11]
		am Ufer des Süßen Sees		30 mg/kg	
	Wasser	Süßer See	Phenanthren	0,01 µg/L	
1994	Sickerwasser	Südufer der Teufe	Σ PAK	307,9 µg/L	[110]
		(Pegel SW 1 bzw. SW 2)		bzw. 837 µg/L	[111]
1996	Grundwasser	Südufer der Teufe	Σ PAK	130,2 µg/L	[14]
	Sickerwasser	Südufer der Teufe	Σ PAK	20,06 µg/L	
1997	Boden	Schmiere (Teufe-Ufer)	MKW	17660 mg/kg	[22]
		Gelände der ehemaligen Mineralölfabrik	Σ PAK Phenanthren Fluoranthren Benzo(a)pyren	18,52 mg/kg 2,31 mg/kg 6,22 mg/kg 0,99 mg/kg	
	Grundwasser	Gelände der ehemaligen Mineralölfabrik (Nähe des südlichen Teufe-Ufers)	MKW Σ PAK Acenaphthen Phenanthren Fluoranthren Benzo(a)pyren	173 mg/L 507,9 µg/L 10,6 µg/L 180 µg/L 38,1 µg/L 12,1 µg/L	
2002	Grundwasser	Abstrom im Bereich der ehemaligen Mineralölfabrik	Σ PAK Naphthalin Acenaphthen Phenanthren Fluoranthren	40 µg/L 35 µg/L 0,89 µg/L 1,2 µg/L 0,06 µg/L	[113]
	Sickerwasser	Austritt am Ufer der Teufe	Σ PAK Aceaphthen Phenanthren	18 µg/L 1,7 µg/L 8,1 µg/L	

Aus den in Tab. 5-3 dargestellten Untersuchungsergebnissen ist ersichtlich, dass die Konzentration der Schadstoffe in Abhängigkeit sowohl von der Lage der Probenahmestelle im Gelände als auch von der Matrix stark schwankt. Mit zunehmender Entfernung von der Havariestelle der ehemaligen Mineralölfabrik nimmt die Belastung des Bodens mit Kohlenwasserstoffen ab.

Da für Oberflächengewässer derzeit keine allgemeingültigen Grenzwerte existieren, werden für die Bewertung der Kontaminationen im Untersuchungsgebiet Vorschriften und Richtlinien herangezogen, die nur eingeschränkt anwendbar sind, da sie keinen Grenzwert im rechtlichen Sinn darstellen oder sich auf die Matrix Grundwasser beziehen (s. Anhänge I und X).

Auffallend hoch ist die Belastung mit Mineralölkohlenwasserstoffen sowie mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen rund um die Teufe. Ein Vergleich der Kohlenwasserstoffkonzentrationen mit den Referenz- und Interventionswerten der „Holländischen Liste“ [115] zeigt das Ausmaß der Belastung mit Mineralölkohlenwasserstoffen an. Während am Süßen See die MKW-Belastung des Bodens unter dem Referenzwert liegt, übersteigt sie diesen Wert im Gebiet der Teufe deutlich. Im Gebiet der „Schmiere“ wird der Interventionswert für Boden um ein Vielfaches überschritten. Auf dem Gelände der ehemaligen Mineralölfabrik weist der Boden eine PAK-Belastung auf, die über den Hintergrundwerten nach HILDENBRAND et al. [114] liegt, allerdings unterhalb des Referenzwertes der „Holländischen Liste“.

Im Sickerwasser am Südufer der Teufe sowie im Bereich der Schmiere werden sowohl die Belastungswerte nach HILDENBRAND et al. als auch die Interventionswerte der „Holländischen Liste“ für PAK deutlich überschritten.

Für die Belastung des Grundwassers ist nicht die Entfernung von der Havariestelle an der Teufe entscheidend, sondern die Fließrichtung. Mineralölbestandteile mit geringer Kettenlänge lösen sich in nicht unerheblicher Menge im Grundwasser. Als Folge der hydrodynamischen Diffusion erfolgt eine allmähliche Verdünnung der gelösten Ölbestandteile in Fließrichtung und quer dazu. Der Abtransport der Schadstoffe über das Grundwasser wird zusätzlich durch Ad- und Desorptionsgleichgewichte im Untergrund verzögert. Im Grundwasseranstrom sind daher keine oder nur sehr geringe Belastungen nachweisbar, während im unmittelbaren Grundwasserabstrom des Haupteintragsbereiches hohe

Schadstoffkonzentrationen vorgefunden wurden [22]. Die Kohlenwasserstoffbelastung des Grundwassers liegt im Gebiet der Teufe oberhalb des Referenzwertes.

Die Belastung des Grundwassers mit PAK ist im Abstrom der Havariestelle geringer als auf dem Gelände der ehemaligen Mineralölfabrik. Im Abstrom werden die Referenzwerte für einzelne Substanzen zum Teil überschritten, die Gesamtkonzentration an PAK liegt jedoch unterhalb des Referenzwertes. Auf dem Havariegelände werden dagegen die Interventionswerte im Grundwasser deutlich überschritten.

Zusammengefasst belegen die oben aufgeführten Untersuchungsergebnisse für das Gebiet rund um die Teufe eine nicht unerhebliche Beeinträchtigung des Grundwassers, die Verunreinigung des Bodens und des Sickerwassers sowie die Gefahr einer Verfrachtung wassergefährdender Stoffe in das Gewässer Teufe.

5.2.2. Darstellung und Bewertung eigener Untersuchungsergebnisse

Während die Überwachung von Grund- und Sickerwasser seit einigen Jahren kontinuierlich erfolgt [117], werden die Oberflächengewässer des Gebietes nur vereinzelt beprobt. Um einen Überblick zu erhalten, ob sich die in Kap. 5.2.1. beschriebene Belastungssituation des Bodens sowie des Grund- und Sickerwassers auch in den Oberflächengewässern im Seebecken widerspiegelt, wurden mehrmals Wasserproben aus der Umgebung der ehemaligen Mineralölfabrik untersucht. Darüber hinaus wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Fließ- und Standgewässer aus dem Einzugsgebiet des ehemaligen Salzigen Sees beprobt (s. Anhang II).

Die ersten qualitativen Analysen wurden an Wasserproben aus den Gewässern Teufe und Süßer See durchgeführt. Auf Grund der einfachen und im Vergleich zur Festphasenextraktion schnellen Durchführung wurde die Methode der Festphasenmikroextraktion zur Probenvorbereitung ausgewählt. Alle Analysen wurden als Doppelbestimmung durchgeführt. Bei der Analyse von Wasserproben aus der Teufe (Probenahme 29.01.2002) mittels GC/MS wurden diverse höhermolekulare aliphatische Kohlenwasserstoffe identifiziert. Mit Hilfe einer Spektrendatenbank konnten des Weiteren Dibenzofuran, Benzophenon, Acenaphthen sowie Naphthalin und Methylnaphthalin identifiziert werden (Abb. 5-10). In Wasserproben aus dem

Süßen See wurden Benzophenon und Phenanthren identifiziert. Benzophenon und Acenaphthen wurden daraufhin in die Liste der Leitchemikalien aufgenommen und bei der Optimierung der Methoden berücksichtigt.

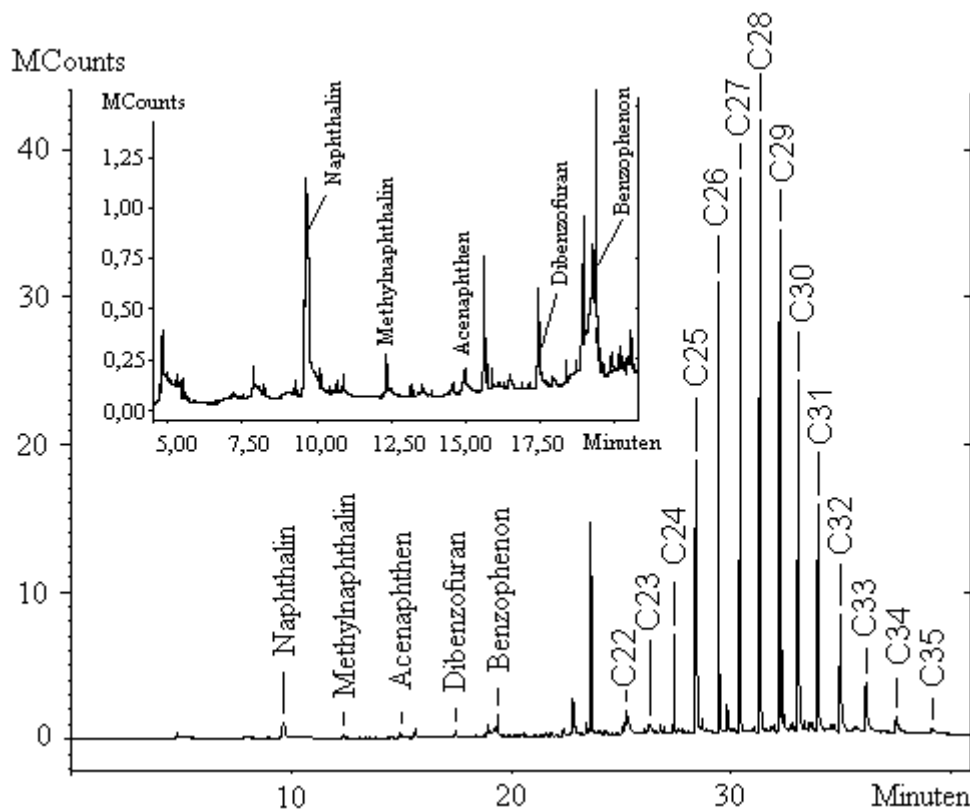


Abb. 5-10: Chromatogramm einer Teufe-Probe (Probenahme 29.01.2002) nach SPME mit PA-Faser (C22 – C35: n-Alkane von n-Docosan bis n-Pentatriacontan)

Zur Quantifizierung der Gewässerbelastung im Untersuchungsgebiet wurden stichprobenartig Wasserproben aus dem Untersuchungsgebiet mittels SPE-GC/MS untersucht. Dazu wurden 15 Gewässer im Sommer (August) bzw. Winter (November/Dezember) des Jahres 2002 an verschiedenen Stellen beprobt (s. Anhang II). Alle Proben wurden mindestens als Doppelbestimmung auf das gesamte Spektrum der Leitsubstanzen hin untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im Anhang XI aufgeführt.

Die Kontamination der untersuchten Gewässer mit Pestiziden liegt im Bereich der Hintergrundwerte, deutlich unterhalb des Trinkwassergrenzwertes. In einigen Gewässern konnten Spuren von HCB nachgewiesen werden, deren Konzentration jedoch teilweise unterhalb der Bestimmungsgrenze lag. Für 2 Gewässer wurden HCB-Konzentrationen quantifiziert, die

jedoch deutlich unter dem Referenzwert der „Holländischen Liste“ liegen. Für den östlichen Ablauf des Süßen Sees und den Ringkanal, der um Getreidefelder herum verläuft, ergaben sich Hinweise auf Simazin. Im Zellgrundbach bei Hornburg wurden Spuren von Atrazin nachgewiesen (s. Anhang XI). Diese Messwerte lagen jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze, so dass sie nicht quantifiziert wurden. Im weiteren Verlauf dieser Gewässer war keine Belastung mehr nachweisbar. Die begrenzte Halbwertszeit und ihre sehr geringe Wasserlöslichkeit lassen den Schluss zu, dass Atrazin und Simazin inzwischen metabolisiert oder an Schwebstoffe gebunden aus den Gewässern abtransportiert wurden bzw. sedimentiert sind. Die 1991 im Boden am Ufer des Süßen Sees nachgewiesenen Organochlorpestizide p,p'-DDE und Lindan (s. Tab 5-2) wurden in den hier untersuchten Wasserproben nicht nachgewiesen.

In allen untersuchten Proben wurden polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und Benzophenon nachgewiesen. Nachfolgend werden diese Ergebnisse geordnet nach Gewässern entsprechend der Teileinzugsgebiete bzw. der naturräumlichen Lage dargestellt (s. Abb. 5-11 bis 5-15).

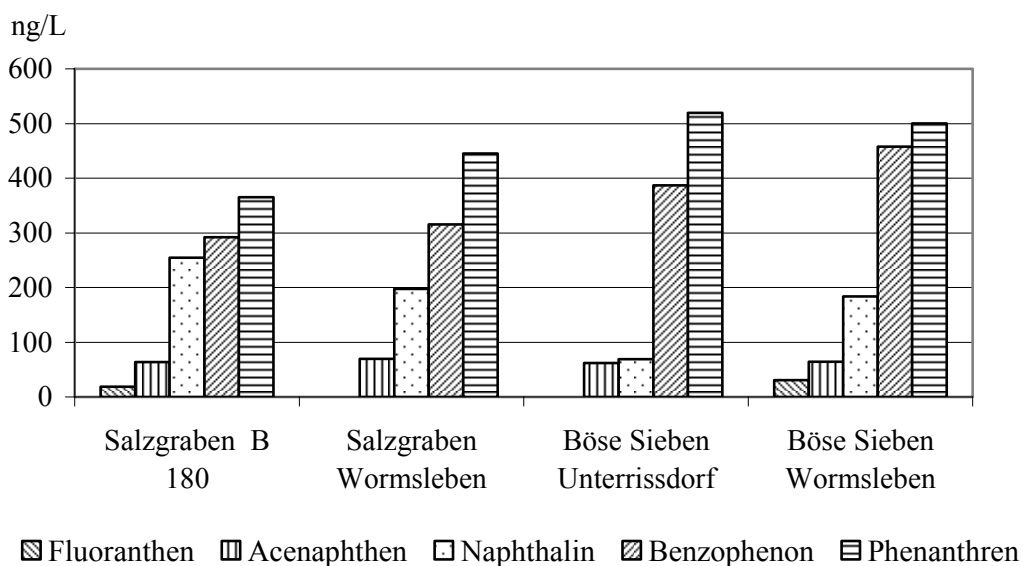
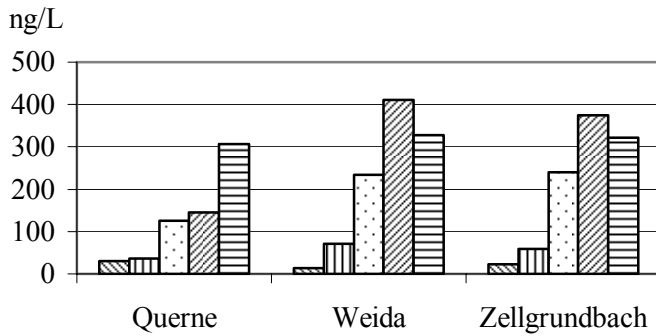
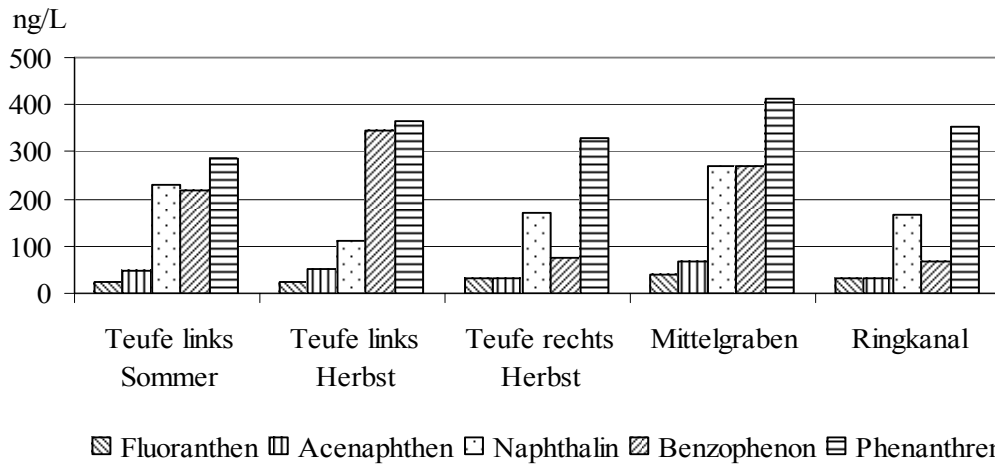


Abb. 5-11: Gewässerbelastung im Teileinzugsgebiet der Bösen Sieben



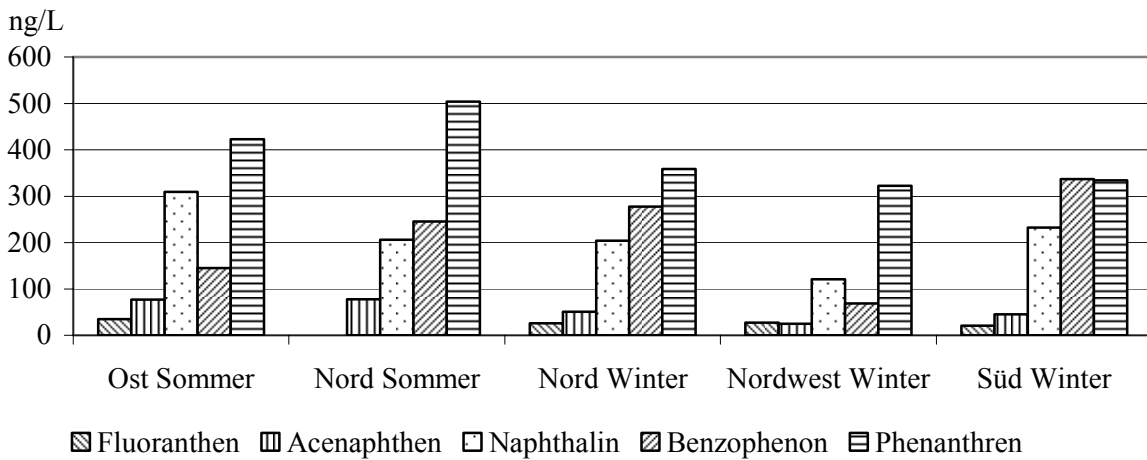
▨ Fluoranthen ▨ Acenaphthen ▨ Naphthalin ▨ Benzophenon ▨ Phenanthren

Abb. 5-12: Gewässerbelastung im Teileinzugsbereich von Querne und Weida



▨ Fluoranthen ▨ Acenaphthen ▨ Naphthalin ▨ Benzophenon ▨ Phenanthren

Abb. 5-13: Gewässerbelastung in der Teufe sowie im Mittelgraben und im Ringkanal



▨ Fluoranthen ▨ Acenaphthen ▨ Naphthalin ▨ Benzophenon ▨ Phenanthren

Abb. 5-14: Gewässerbelastung im Süßen See

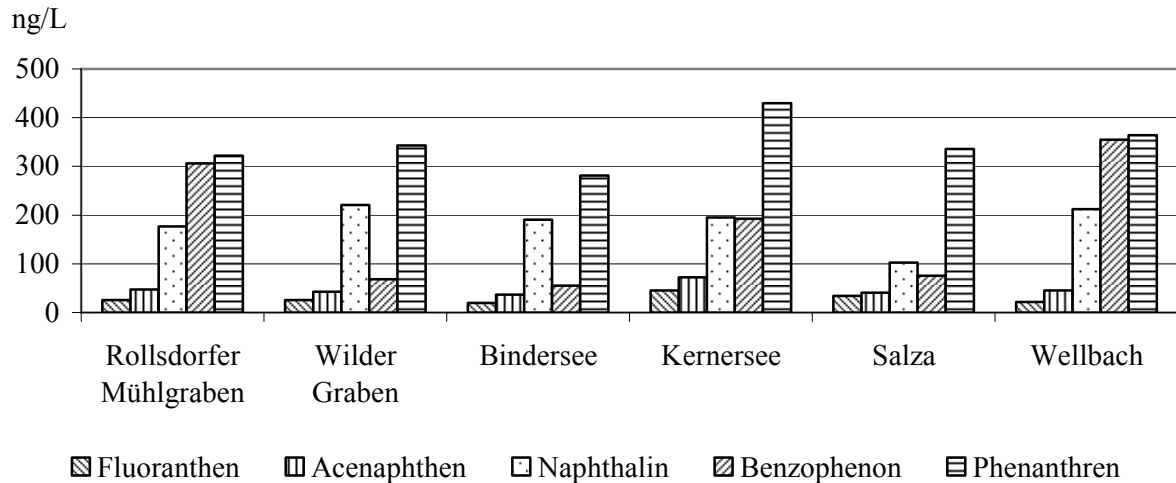


Abb. 5-15: Gewässerbelastung im Ablauf des Süßen Sees, im Bindersee und im Kernersee sowie in Salza und Wellbach

Beim Vergleich der Abb. 5-11 bis 5-15 ist zu erkennen, dass Fluoranthen und Acenaphthen in geringeren Mengen vorliegen als Naphthalin, Phenanthren und Benzophenon. Dieses Ergebnis entspricht den Verhältnissen im Grundwasser (s. Tab. 5-1). In allen Gewässerproben, in denen Fluoranthen bestimmt wurde, liegt die Konzentration oberhalb des Referenzwertes nach HILDENBRAND et al. [114]. In knapp der Hälfte der untersuchten Gewässer wird das Qualitätsziel für Fluoranthen dennoch erreicht.

Die Naphthalinkonzentrationen liegen bis auf 2 Ausnahmen oberhalb des Referenzwertes der „Holländischen Liste“ [115], aber unterhalb des Belastungswertes nach HILDENBRAND et al. [114]. In den Proben Böse Sieben/Unterrißdorf und Salzgraben/Wormsleben lag die Naphthalinbelastung unterhalb des Referenzwertes. Das Qualitätsziel für Oberflächengewässer wird in allen Proben eingehalten.

Phenanthren stellt den am höchsten konzentrierten Vertreter der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe dar. Die Phenanthrenbelastung übersteigt bei allen untersuchten Proben den Referenzwert der „Holländischen Liste“. Auf Grund der hohen Phenanthrenkonzentrationen werden bei allen untersuchten Proben auch die Belastungswerte nach HILDENBRAND et al. für die Summe der 16 EPA-PAK überschritten.

Im Vergleich mit der 1991 analysierten Kontamination des Süßen Sees mit Phenanthren, wurde dieser Wert im Jahre 2002 um das 3- bis 5-fache überschritten. Die PAK-Belastungen des Sicker- und Grundwassers im Gebiet der Teufe sind weitaus stärker als die Kontaminationen in den Oberflächengewässern, bei denen ein Verdünnungseffekt derartige Konzentrationen verhindert.

Benzo(a)pyren, Benzo(ghi)perylen sowie die 6 Indikatorverbindungen der polychlorierten Biphenyle wurden im Untersuchungsgebiet nicht nachgewiesen.

Bei gaschromatographischen Untersuchungen von Wasserproben aus der Teufe wurde das typische Muster der n-Alkane („Alkanberg“) erhalten (s. Abb. 5-10). Die eindeutige Zuordnung der einzelnen Homologen zu den Peaks lässt sich mit Hilfe bekannter n-Alkane über den Vergleich der Retentionszeiten und der dazugehörigen Massenspektren realisieren. Hier wurden n-Docosan (C 22), n-Tetracosan (C24), n-Octacosan (C28) und n-Dotriacontan (C32) als externe Standardsubstanzen herangezogen, wodurch die n-Alkane von n-Docosan bis n-Pentatriacontan zugeordnet werden konnten (s. Abb. 5-16).

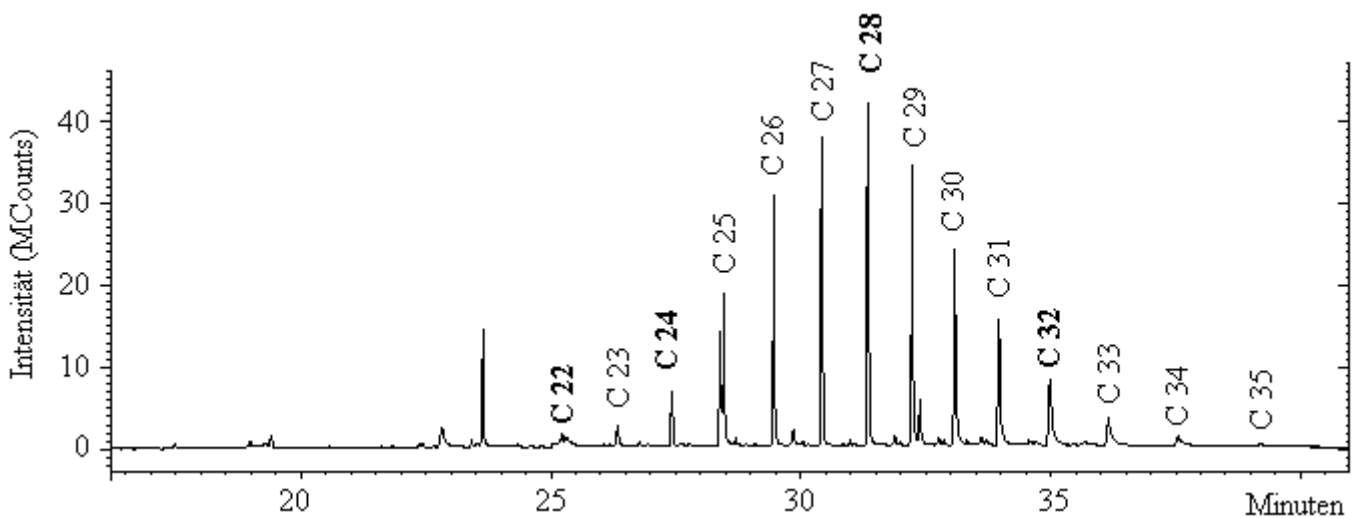


Abb.5-16: Chromatogramm einer Teufe-Probe nach SPME-GC/MS (Probenahme 29.01.2002)

C 22 – C 35: n-Alkane von n-Docosan bis n-Pentatriacontan. Die fett gedruckten n-Alkane wurden als externe Standardsubstanzen zur Zuordnung und Bestimmung der n-Alkane herangezogen (Ausschnitt aus Abb. 5-10)

Im Vergleich zur Einzelsubstanzerfassung mittels GC/MS erfolgte die Bestimmung der in Tab. 5-3 aufgeführten MKW-Gehalte jeweils infrarotspektroskopisch nach der gültigen DIN-Vorschrift (38409 H18) als KW Index [118]. Durch diese Vorgehensweise wird die Summe der aliphatischen und verzweigten Alkane erfasst. Eine Aufschlüsselung in einzelne Verbindungen ist bei dieser Methode nicht möglich. Der Vorteil der gaschromatographischen Bestimmung liegt darin, dass sowohl eine Einzelsubstanzbestimmung als auch eine summarische Erfassung der Kohlenwasserstoffe möglich ist. So kann beispielsweise aus der Verteilung der homologen n-Alkane in komplexen Kohlenwasserstoffgemischen auf die ursprüngliche Zusammensetzung des kontaminierenden Mineralölgemisches geschlossen werden [119, 120].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die n-Alkane als Indikatoren für die Belastung des Wassers mit einem komplexen Mineralölgemisch herangezogen. Die Quantifizierung der n-Alkane in Gewässern nahe der ehemaligen Mineralölfabrik ergab nachfolgend dargestellte Werte (s. Abb. 5-17).

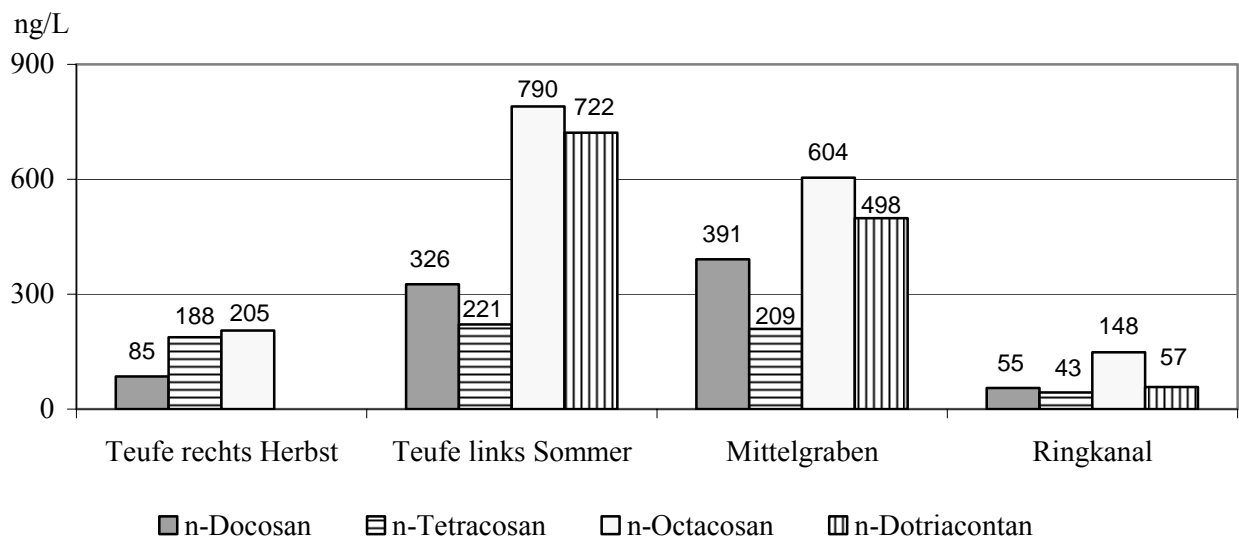


Abb. 5-17: n-Alkangehalte der Gewässer Teufe, Mittelgraben und Ringkanal

Die Gewässerbelastung mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen beschränkt sich auf längerkettige Homologe. Kurz-kettige n-Alkane wurden nicht detektiert. Unter aeroben Bedingungen sind kurz-kettige aliphatische KW der mikrobiellen Veratmung relativ leicht zugänglich. Diese Selbstreinigung verläuft über eine Oxidationskette hin zu organischen

Säuren. Zuerst erfolgt der biologische Abbau der leicht abbaubaren Kohlenwasserstoffe, danach werden schlechter metabolisierbare KW (längerkettige Verbindungen ab C30) abgebaut. Die Havarie in der ehemaligen Mineralölfabrik in Röblingen führte zu einer Übersättigung des Bodens mit Mineralölkohlenwasserstoffen, in deren Folge zuerst niedermolekulare Verbindungen abgebaut wurden. Der mikrobielle Abbau der Kohlenwasserstoffe, der durch einen hohen Sauerstoffbedarf von ca. 3 g pro 1 g Mineralöl limitiert ist, erfolgt solange bis ein Mangel an Sauerstoff oder Elektronendonatoren auftritt. Im dann vorliegenden anaeroben Milieu ist ein mikrobiologischer Abbau der Kohlenwasserstoffe nicht mehr möglich, so dass keine Metabolisierung der höhermolekularen KW erfolgt. In einem derartigen Fall handelt es sich – wie bei der Kontamination im Bereich der ehemaligen Mineralölfabrik an der Teufe – um eine gealterte Kohlenwasserstoffkontamination. Das Schadstoffpotential im Boden bleibt erhalten.

In der Teufe links und im Mittelgraben überschreitet bereits die Summe der 4 quantifizierten n-Alkane den Interventionswert der „Holländischen Liste“ für Mineralöle. In der Teufe rechts sind die Konzentrationen von n-Docosan, n-Tetracosan und n-Octacosan zwar ebenfalls höher als der Referenzwert, jedoch liegen diese deutlich unter den Werten der Teufe links und des Mittelgrabens. Auch das Verteilungsmuster der n-Alkane unterscheidet sich von dem der anderen Wasserproben. Für eine gesicherte Erklärung sind die hier getätigten Stichproben nicht ausreichend. Anhaltspunkte ergeben sich aus der räumlichen Lage, denn der linke Teil der Teufe, an dessen Ufer die Mineralölfabrik stand, ist mit dem rechten Teil nicht verbunden.

Im Ringkanal ist die Summe der detektierten n-Alkangehalte zwar ebenfalls größer als der Referenzwert der „Holländischen Liste“, allerdings ist die Konzentration der n-Alkane im Gegensatz zu den Proben der Teufe und des Mittelgrabens wesentlich geringer. Das aus dem Ringkanal entnommene Wasser ist weitaus vielfältigeren Einflüssen ausgesetzt als das Wasser der Teufe, da die Probenahmestelle am Ringkanal einige Kilometer von der Havariestelle entfernt ist. Östlich des Havariegebietes münden die Weida und im weiteren Verlauf ein Bach in den Ringkanal, wodurch ein deutlicher Verdünnungseffekt auftritt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass in der Umgebung gering belasteter Boden- und Grundwasserproben die Oberflächengewässer keine oder nur eine geringe Kontamination mit den untersuchten Schadstoffen aufweisen. Demgegenüber stehen die Gewässer im Gebiet der ehemaligen Mineralölfabrik. Die dort auftretende hohe Belastung des Bodens sowie des Grund- und Sickerwassers spiegelt sich im Oberflächenwasser wider, wenn auch in deutlich geringerer Konzentration. Daraus lässt sich schließen, dass ein Teil der im Boden vorhandenen Kohlenwasserstoffe ins Oberflächengewässer gelangt, wenn diese z. B. durch Starkregenereignisse mobilisiert werden. Um gesicherte Aussagen über die Gewässerbelastung im Untersuchungsgebiet machen zu können, muss die Datenbasis deutlich erweitert werden.

6. Zusammenfassung

Es werden methodische Untersuchungen zur Probenvorbereitung und Analyse überwiegend gering belasteter Gewässer auf organische Schadstoffe vorgestellt. Exemplarisch wurde das Einzugsgebiet des ehemaligen Salzigen Sees ausgewählt, das durch landwirtschaftliche und industrielle Nutzung mit verschiedenen Schadstoffen belastet ist. Bei Untersuchungen der Region Mansfelder Land in den 1990er Jahren wurden deutliche Kontaminationen des Bodens und des Grund- und Sickerwassers im Bereich der Teufe mit Mineralöl- und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie eine Belastung des Süßen Sees mit Pflanzenschutzmittelrückständen festgestellt. Der Großteil des Einzugsgebietes des ehemaligen Salzigen Sees weist dagegen nur eine geringe Belastung mit persistenten organischen Verbindungen auf.

Ziel dieser Arbeit war es, eine universelle Methode zur Untersuchung überwiegend gering belasteter Gewässer zu entwickeln, die ein breites Spektrum für das Untersuchungsgebiet charakteristischer organischer Verbindungen erfasst. Dazu zählen Vertreter der aliphatischen Kohlenwasserstoffe (n-Docosan, n-Dotriacontan, n-Octacosan, n-Tetracosan), polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzo(a)pyren, Benzo(ghi)perylen, Fluoranthen, Naphthalin, Phenanthren), Pflanzenschutzmittel und deren Metaboliten (Atrazin, p,p'-DDE, Hexachlorbenzol, Lindan, Simazin) sowie die 6 Indikatorverbindungen der polychlorierten Biphenyle nach BALLSCHMITER.

Im Gegensatz zu den genannten Untersuchungen aus den 1990er Jahren, bei denen hauptsächlich auf klassische Methoden der Probenvorbereitung und -analyse zurückgegriffen wurde, kommen in der vorliegenden Arbeit neben der Festphasenextraktion (SPE) mit der Festphasenmikroextraktion (SPME) und der Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) neuere Methoden der Probenvorbereitung zum Einsatz. Die Analyse der Extrakte erfolgte gaschromatographisch mit massenspektrometrischer Detektion (GC/MS mit IonTrap-Technik). Die optimierte GC/MS-Methode erfasst alle genannten Substanzen und ermöglicht deren Nachweis bzw. Quantifizierung im Ultraspurenbereich.

Die Extraktion der Wasserproben mittels SPE wurde mit sorbenskombinierten Festphasen (200 mg RP-C 18-Material und 400 mg Polymermaterial LiChrolut EN) durchgeführt. Um einen ressourcenschonenden Einsatz von Adsorptionsmaterialien und Lösungsmitteln zu

gewährleisten, wurde statt des in der Wasseranalytik allgemein üblichen Volumens von 1 L Wasserprobe jeweils nur ¼ L extrahiert. Je nach Schwebstoffbeladung wurden die Proben vor der Extraktion filtriert oder nach Aufsetzen einer speziellen Filtersäule auf die SPE-Säule direkt extrahiert. Das Filter wurde nach der Extraktion mit Lösungsmittel extrahiert und diese Extrakte den Eluatden der Festphasenextraktion zugeführt, die anschließend ins GC/MS-System injiziert wurden. Für die meisten Leitsubstanzen wurden Nachweisgrenzen von 4 ng/L und Bestimmungsgrenzen von 10 ng/L erreicht. Die Wiederfindungsraten lagen überwiegend oberhalb 70 %, die relativen Standardabweichungen für die meisten Analyten zwischen 4 und 30 %. Für Atrazin, Simazin und n-Dotriacontan dagegen wurden Nachweisgrenzen oberhalb 0,1 µg/L erzielt. Damit ist diese Multimethode nicht für die routinemäßige Gewässerüberwachung auf Simazin- und Atrazinkontaminationen geeignet, da die Bestimmungsgrenzen oberhalb des Trinkwassergrenzwertes für Pestizide liegen.

Bei der Optimierung der Festphasenmikroextraktion wurde mit der Wahl der Polyacrylatfaser ein Kompromiss zwischen Empfindlichkeit und Selektivität gefunden. Die Sorptionsraten der Polyacrylat-Faser lagen zwischen 0,01 und 0,55 %, die relativen Standardabweichungen im Bereich von 5,2 bis 21,1 %. Nicht für alle Analyten wurden Bestimmungsgrenzen unterhalb 0,1 µg/L erreicht, so dass die zuverlässige Bestimmung geringer Kontaminationen von Oberflächenwasserproben mittels Polyacrylat-Faser nicht generell gewährleistet werden kann. Für den routinemäßigen Einsatz zur Überwachung von gering belasteten Gewässern ist diese SPME-Methode auf Grund ihrer geringen Empfindlichkeit im Ultraspurenbereich nicht geeignet. Zweckmäßig ist ihr Einsatz für Übersichtsaufnahmen und bei Kontaminationen, die im Konzentrationsbereich oberhalb 0,1 µg/L zu erwarten sind.

Als aussichtsreicher Ansatz wurde die Optimierung einer SBSE-Methode verfolgt. Die durchgeführten Tests sollten zu einer Steigerung der Extraktionseffizienz führen. Die theoretisch erreichbaren Wiederfindungsraten liegen bei Verwendung eines Thermodesorptionssystems bei annähernd 100 %. Auf den Einsatz einer Thermodesorptionseinheit zum Überführen des Extraktes in das GC/MS-System wurde allerdings verzichtet, da eine Maßgabe dieser Arbeit die Nutzung des vorhandenen Laborstandards war. Die Twister wurden daher mit wenig Lösungsmittel rückextrahiert und 10 µL des Extraktes anschließend mittels Large Volume Injection ins GC/MS-System überführt. Die so erzielten Wiederfindungsraten lagen in der Größenordnung von 1 bis 4 % im Vergleich zu den theoretischen Wiederfindungsraten bei Verwendung eines Thermodesorptionssystems. Auf Grund der dargelegten Ergebnisse

scheint eine sinnvolle Anwendung dieser Probenvorbereitungsmethode auf gering belastete Gewässer nicht möglich. Auf die weitere Optimierung der SBSE-Methode wurde daher verzichtet.

Bei ersten qualitativen Analysen von Gewässern aus dem Untersuchungsgebiet mittels SPME-GC/MS wurden neben einigen der ursprünglich benannten Leitsubstanzen Acenaphthen, Benzophenon, Methylnaphthalin sowie Dibenzofuran identifiziert. Acenaphthen und Benzophenon wurden daraufhin in das Spektrum der Leitsubstanzen aufgenommen und in die Optimierung der Methoden einbezogen.

Bei quantitativen Untersuchungen wurde die insgesamt geringe Belastung der Gewässer im Untersuchungsgebiet belegt. Pestizide wurden nur vereinzelt und deutlich unterhalb des Trinkwassergrenzwertes nachgewiesen. Polychlorierte Biphenyle, p,p'-DDE, Lindan sowie Benzo(a)pyren und Benzo(ghi)perylen waren im Untersuchungsgebiet nicht nachweisbar. In allen untersuchten Gewässern wurden PAK nachgewiesen, deren Konzentration aber generell unterhalb des Interventionswertes der „Holländischen Liste“ lag. Der am höchsten konzentrierte Vertreter dieser Stoffgruppe ist Phenanthren. In den Gewässern rund um die ehemalige Mineralölfabrik wurden erhöhte Gehalte an aliphatischen Kohlenwasserstoffen nachgewiesen, die teilweise über dem Interventionswert der „Holländischen Liste“ liegen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass keine der angewandten Probenvorbereitungstechniken für die formulierte Problemstellung, die Extraktion organischer Schadstoffe aus Gewässerproben, uneingeschränkt anwendbar ist. Mit der optimierten SPE-GC/MS-Methode ist es gelungen, eine Analysenmethode zur Quantifizierung geringer Belastungen von Gewässern mit organischen Schadstoffen zu erstellen. Allerdings verlangt diese Methode dem Analytiker einen hohen zeitlichen und arbeitstechnischen Aufwand ab. Die viel versprechende Probenvorbereitungsmethode der Stir Bar Sorptive Extraction ist zur GC/MS-Analyse organischer Schadstoffe im Ultraspurenbereich nur in Verbindung mit einem Thermo-desorptionssystem erfolgreich einsetzbar. Die Festphasenmikroextraktion ist auf Grund ihrer geringen Empfindlichkeit hauptsächlich bei Kontaminationen, die im Konzentrationsbereich oberhalb 0,1 µg/L zu erwarten sind, sowie für Übersichtsmessungen sinnvoll einsetzbar.

7. Literatur

- 1 http://www.umweltbundesamt.de/altlast/web1/deutsch/2_4.htm
- 2 WEISS, H.; VILLWOCK, G.: Mining and Chemical Industry in Former Eastern Germany – Landscape Restoration and Waste Management in the Bitterfeld region. In: Lewis, R.A. & Subklew, G. (Eds.): Challenges and Investigations in the Management of Hazardous Waste, VIP-52: 163-165; Air & Waste Management Association, Pittsburgh (1995)
- 3 WEISS, H.; KOPINKE, F.-D.; POPP, P.; WÜNSCHE, L.: In situ remediation research in a complexly contaminated aquifer: the SAFIRA test site at Bitterfeld, Germany.- NATO/CCMS Pilot Study, 1998 Special Session, No. 229, EPA 542-R-98-003, 1998, 84 - 91
- 4 LEHMANN, J: Untersuchung des Verhaltens von beta-Hexachlorcyclohexan im Boden und dessen Transfer in Grünpflanzen am Beispiel des kontaminierten Flussauenstandortes Dessau-Muldensee Diss. am Fachbereich Chemie der MLU Halle-Wittenberg (2001)
- 5 WENNRICH, L.; POPP, P.; MÖDER, M.: Determination of Chlorophenols in Soils Using Accelerated Solvent Extraction Combined with Solid-Phase-Micro-extraction. Analytical Chemistry 72, 546-551 (2000)
- 6 Ökologische und technologische Bestandsaufnahme und Bewertung der Mansfeld AG (MAG) im Hinblick auf innovative Entsorgungs- und Produktionsprozesse. Umweltschutz-Pilotprojekt Mansfeld AG, Zusammenfassender Endbericht, NOELL Umweltdienste GmbH (1993)
- 7 LANDESAMT FÜR UMWELTSCHUTZ SACHSEN-ANHALT: Naturschutz im Land Sachsen-Anhalt. Sonderheft „Der Salzige See“. 37. Jahrgang (2000)
- 8 KLAPPER, H.: Wiederentstehung des Salzigen Sees bei Seeburg – Erwartungen, Bedingungen, Prognosen. Wasser & Boden 52/3, 22-30 (2000)
- 9 www.mansfelderland.de/interesm14.04.99/ (Stand: September 2002)
- 10 Umweltsanierung in der Region Mansfeld/ Sangerhausen. Ministerium für Raumordnung, Landwirtschaft und Umwelt des Landes Sachsen-Anhalt (1996)
- 11 TÜV Bayern – L.U.B.: Abschlussbericht zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben Umweltsanierung des Großraumes Mansfeld im Auftrag des UBA / Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (1991)
- 12 LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser): Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band I: Teil I: Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen, Teil II: Erprobung der Zielvorgaben von 28 gefährlichen Wasserinhaltsstoffen in Fließgewässern. Berlin 1997.
- 13 LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser): Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band III: Teil I: Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen, Teil II: Erprobung der Zielvorgaben für Wirkstoffe in Bioziden und Pflanzenbehandlungsmitteln für trinkwasserrelevante oberirdische Binnengewässer. Berlin 1998.

- 14 Untersuchungsbericht: Historische und detaillierte Erkundung der ehemaligen Mineralöl- und Paraffinfabrik Bunge & Corte Oberröblingen (D40147) an der Teufe im Bereich des wiedererentstehenden Salzigen Sees. G.U.T. Gesellschaft für Umweltsanierungstechnologien mbH, Merseburg (1996)
- 15 persönliches Gespräch mit Frau Bär-Gabriel, ehemalige Pflanzenschutzagronomin im VEG Eisleben am 15.11.2000 in Eisleben
- 16 WG LSA - Wassergesetz für das Land Sachsen-Anhalt http://www.umwelt-online.de/regelwerk/wasser/laender/lisa/lwg_ges.htm
- 17 Die beiden Mansfelder Seen. Eisleber Tageblatt, Amtliches Kreisblatt für den Mansfelder Seekreis. 12. Jahrgang, Nr. 139, 18.06.1873
- 18 SCHMIDT, G.: Bodenerosion und diffuser Stoffeintrag in das Vorflutssystem des Süßen Sees unter besonderer Berücksichtigung der Schwermetalldynamik. in: Der Süße See – das blaue Auge des Mansfelder Landes. Hrsg.: STAU Halle/Saale, 40 (1993)
- 19 SCHMIDT, G.: Ermittlung des diffusen wassergebundenen Nährstoff- und Sedimenteintrages in den wiedererentstehenden Salzigen See. Institut für Geographie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1998)
- 20 REGIERUNGSPRÄSIDIUM HALLE: Bewirtschaftungsplan Salza für das Einzugsgebiet der Mansfelder Seen (2001)
- 21 FRÜHAUF, M.: Das Mansfelder Land – Kontrastraum zwischen landschaftlichen „Highlights“, Umweltbelastung und sozialen sowie wirtschaftlichen Problemen. Hercynia N.F. 32, 161-190 (1999)
- 22 GUT: Untersuchungsbericht - Sanierungsuntersuchung Altlastenbereich Teufe. Auftraggeber LAU Halle 1997
- 23 LEXIKON DER CHEMIE. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg Berlin (1999)
- 24 ZIECHMANN, W.; MÜLLER-WEGENER, U.: Bodenchemie. Wissenschaftsverlag, Mannheim (1990)
- 25 Lebensraum Boden in Gefahr. Für den Erhalt der Regenerationsfähigkeit des Bodens. Bodenökologische Arbeitsgemeinschaft Bremen. Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland, Landesverband Bremen (1988)
- 26 MARGESIN, R.; ZIMMERBAUER, A.; SCHINNER, F.: Monitoring of bioremediation by soil biological activities. Chemosphere 40, 339-346 (2000)
- 27 NOCENTINI, M.; PINELLI, D.; FAVA, F.: Bioremediation of a soil contaminated by hydrocarbon mixtures: the residual concentration problem. Chemosphere 41, 1115-1123 (2000)
- 28 SOLANO-SERENA, F.; MARCHAL, R.; HUET, T.; LEBEAULT, J.-M.; VANDECASTEELE, J.-P.: Biodegradability of volatile hydrocarbons of gasoline. Applied Microbiology and Biotechnology 54, 121-125 (2000)
- 29 MARGESIN, R.; GANDER, S.; ZACKE, G.; GOUNOT, A.M.; SCHINNER, F.: Hydrocarbon degradation and enzyme activities of cold-adapted bacteria and yeasts. Extremophiles (2003)

- 30 JUTEAU, P.; BISAILLON, J.-G.; L'EPINE, F.; RATHEAU, V.; BEAUDET, R.; VILLEMUR, R.: Improving the biotreatment of hydrocarbons-contaminated soils by addition of activated sludge taken from the wastewater treatment facilities of an oil refinery : *Biodegradation* 14; 31–40 (2003)
- 31 BREITUNG, V.; LAGEVEEN-WENKER, A.; BERGMANN, H.: Verteilungsmuster polycyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in aquatischen Schwebstoffen und Sedimenten. *Vom Wasser* 83, 397-406 (1994)
- 32 LaFLAMME, R. E.; HITES, R. A.: The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 289-303 (1978)
- 33 HASE, A.; HITES, R.A.: On the Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Recent Sediments. *Biosynthesis of Anaerobic Bacteria. Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 1141 (1976)
- 34 GRÄF, W.; DIEHL, H.: Über den naturbedingten Normalpegel kanzerogener polycyklischer Aromate und seiner Ursache. *Archiv für Hygiene und Bakteriologie* 150, 49-59 (1966)
- 35 BORNEFF, J.; SELENKA, F.; KUNTE, H.; MAXIMOS, A.: Experimental studies on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in plants. *Environmental research* 2, 22-29 (1968)
- 36 US EPA: Federal register, polynuclear aromatic hydrocarbons – method 610, 44, 69514 (1979)
- 37 LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTEMBERG: Stoffbericht Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). *Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle. Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung* 34/97. Karlsruhe (1997)
- 38 *Schadstoffe in der Umwelt: chemische Grundlagen zur Beurteilung von Luft-, Wasser- und Bodenverschmutzungen.* Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, (1996)
- 39 STEHR, J.; MÜLLER, T.; SVENSSON, K.; KAMNERDPETCH, C.: Basic examinations on chemical pre-oxidation by ozone for enhancing bioremediation of phenanthrene contaminated soils. *Applied Microbiology and Biotechnology* 57, 803-809 (2001)
- 40 YUAN, S.Y.; SHIUNG, L.C.; CHANG, B.V.: Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Inoculated Microorganisms in Soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 69, 66-73 (2002)
- 41 LOTFABAD, S.K.; GRAY, M.R.: Kinetics of biodegradation of mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Applied Microbiology and Biotechnology* 60, 361-365 (2002)
- 42 *Trinkwasser-Verordnung (TVO) in: Deutsche Umweltschutzgesetze Sammlung, Bd. 1, 144, Erg. lief. 1. 10. 91, Verlag R. S. Schulz*
- 43 MANZ, M.: *Mobilität und Bioverfügbarkeit luftgetragener Schadstoffe in emittentennahen Agrarböden Sachsen-Anhalts. UFZ-Bericht 20/1997, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Chemische Ökotoxikologie*

- 44 POPP, P.; NIEHUS, B.; PEKLO, G.; ZEIBIG, M.: Untersuchungen zu Vorkommen und Wirkung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen als Ergänzung zu den Immissionsmessungen des Landes Sachsen-Anhalt (LÜSA). UFZ-Bericht 8/1999, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Analytik
- 45 VACK, A.: Östrogene Wirkung von Xenobiotica. Forschungsstand und Konsequenzen für die Bewertung der Umweltrelevanz von Chemikalien. Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie 8, 4 (1996)
- 46 SEIBERT, H.: Störungen der Entwicklung und Funktion des männlichen Reproduktionssystems. USWF – Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie 8/5 (1996)
- 47 BALLSCHMITER, K.; ZELL, M.: Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by Glass Capillary Gas Chromatography. Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie 302, 20-31 (1980)
- 48 RATCLIFFE, D. A.: Decrease in Eggshell Weight in Certain Birds of Prey. Nature 215, 208-210 (1967)
- 49 GERSTMANN, S.; POXLEITNER, K.; FRANK, H.: Rückgang der Flussperlmuscheln – Analyse möglicher ökotoxikologischer Ursachen. Mitteilungsblatt der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der GDCh 1, 5-7 (2006)
- 50 KLÖPFER, W.: Verhalten und Abbau von Umweltchemikalien. Physikalisch-chemische Grundlagen. ecomed Landsberg/Lech (1996)
- 51 EISENBRAND, G.; GUTH, S.; BÖHM, S.; MUSSLER, B.: Identifizierung und Charakterisierung von antiandrogen aktiven Fremdstoffen mittels Transaktivierungsassays und molecular modelling Verfahren. Programm Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung (BWPLUS). Zwischenbericht anlässlich des Statusseminars des BWPLUS am 28.02. und 01.03.2001
- 52 Vierte Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums zum Bodenschutzgesetz über die Ermittlung und Einstufung von Gehalten organischer Schadstoffe im Boden (VwV Organische Schadstoffe) vom 10.12.1995
- 53 UPMEIER, A.: Toxikokinetik von östrogenartig wirkenden Industriechemikalien und Phytoöstrogenen - Etablierung und Anwendung von analytisch-chemischen Verfahren. Diss. am Fachbereich Chemie der Universität Dortmund (2001)
- 54 BRODESSER, J.; SCHÖLER, H.F.: Nachweis von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln in gering belasteten Wässern. Vom Wasser 69, 61-71 (1987)
- 55 MACHERY-NAGEL: Probenvorbereitung – Festphasenextraktion und Membranfiltration (1998)
- 56 BUCH DER UMWELTANALYTIK. Band 1 von Hewlett Packard – Probenvorbereitung Chromatographische und spektroskopische Methoden Informationssystem. GIT Verlag GmbH, Weinheim (1990)
- 57 SUPELCO: Bulletin 929: A Practical Guide to Quantitation with Solid Phase Microextraction.
- 58 HAUSER, B.; POPP, P.: Membrane-assisted solvent extraction of organochlorine compounds in combination with large-volume injection / gas chromatography-electron capture detection. Journal of Separation Science 24, 551-560 (2001)

- 59 WEBER, E.; WEBER, R.: Buch der Umweltanalytik. Band 4. Methodik und Applikationen in der Kapillargaschromatographie. GIT Verlag GmbH, Fulda (1992)
- 60 KÜMMEL, R.; WORCH, E.: Adsorption aus wässrigen Lösungen. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1990)
- 61 CORNEL, P.: Abtrennung und Rückgewinnung von Stoffen durch Adsorption und Ionenaustausch. Chemie-Ingenieur-Technik 63, 969-973 (1991)
- 62 FREUNDLICH, H.: Über die Adsorption von Lösungen. Zeitschrift für physikalische Chemie, Abt. A, 57, 385-457 (1906)
- 63 LANGMUIR, J.: The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical Society 60, 309-319 (1938)
- 64 SIPS, R.: Structure of catalyst surface. Journal of Chemical Physics. 16, 490 (1948)
- 65 TIMOFEJEV, D.P.: Adsorptionskinetik. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1967)
- 66 BALTUSSEN, E.; SANDRA, S.; DAVID, F.; CRAMER, C.J.: Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), a Novel Extraction Technique for Aqueous Samples: Theory and Principles. Journal of Microcolumn Separations 11, 737-749 (1999)
- 67 MACHEREY-NAGEL: Probenvorbereitung. Festphasenextraktion und Membranfiltration. CHROMABOND[®] Service für die Festphasenextraktion. 1998
- 68 Guide to Solid Phase Extraction, Bulletin 910, SUPELCO (1998)
- 69 FRITZ, J.S.: Analytical solid-phase extraction. Wiley-VCH, New York (1999)
- 70 JUNK, G.A.; RICHARD, J.J.: Organics in Water: Solid Phase Extraction on a Small Scale. Analytical Chemistry, 60, 451-454 (1988)
- 71 WOLSKA, L.; GALER, K.; GÓRECKI, T.; NAMIENIK, J.: Surface Water preparation procedure for chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. Talanta 50, 985-991 (1999)
- 72 BAKERBOND spe[™] and Speedisk[™] Application Notes 1/97
- 73 ARTHUR, C.L.; PAWLISZYN, J.: Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. Analytical Chemistry 62, 2145-2148 (1990)
- 74 POPP, P.; PASCHKE, A.: Efficiency of Direct Solid-Phase Microextraction from Water – Comparison of Different Fibre Types Including a New C8-Coating. Chromatographia 49, 11/12, 686-690 (1999)
- 75 LOUCH, D.; MOTLAGH, S.; PAWLISZYN, J.: Dynamics of Organic Compound Extraction from Water Using Liquid-Coated Fused Silica Fibers. Journal of Analytical Chemistry 64, 1187-1199 (1992)
- 76 PAWLISZYN, J.: Solid Phase Microextraction – Theory and Practice. Wiley-VCH, Inc., New York (1997)
- 77 ARNDT, S.: Nachweis von Pflanzenschutzmittelrückständen in ausgewählten Weinen. Diplomarbeit am Institut für Analytik und Umweltchemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2003)
- 78 SCHOMBURG, G.: Gas Chromatography – A practical Course. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1990)
- 79 TRANCHANT, J.: Practical manual of GC. Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1969)

- 80 SCHWEDT, G.: Chromatographische Trennmethode – Theoretische Grundlagen,
Techniken und analytische Anwendungen. Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1994)
- 81 F. Bruner; Gas Chromatographic Environmental Analysis - Principles, Techniques,
Instrumentation, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1993)
- 82 RÖDEL, W.; WÖLM, G.: Grundlagen der Gaschromatographie. VEB Deutscher
Verlag der Wissenschaften, Berlin (1976)
- 83 SANDRA, P.; BELTRAN, J.; DAVID, F.: Enhanced Selectivity in the Determination
of Triazines in Environmental Samples by Benchtop GC-MS-MS. *Journal of
High Resolution Chromatography*, 18, 545-550 (1995)
- 84 PERON, J.-J.; CHARRETEUR, C.; KERBAOL, N.: A Quantitative Comparison of
a TSD and GC/MS/MS for Atrazine in Surface Water. GC/MS Varian Application
Note No. 50 (1995)
- 85 FEIGEL, C.: GC/MS/MS with a Benchtop Mass Spectrometer. GC/MS Varian Appli-
cation Note No. 27
- 86 Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001 Bundes-
gesetzblatt, Jahrgang 2001, Teil I, Nr. 24, S. 959-980, Ausgabe 28. Mai 2001
- 87 US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Method 508. Determination of
Chlorinated Pesticides in Water by Gas Chromatography with an Electron Capture
Detector, Revision 3. Washington, DC (1989)
- 88 POPP, P.; BAUER, C.; WENNRICH, L.: Application of stir bar sorptive extraction in
combination with column liquid chromatography for the determination of poly-
cyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *Analytica Chimica Acta* 436, 1-9
(2001)
- 89 DUGAY, J.; MIÉGE, C.; HENNION, M.-C.: Effect of the various parameters
governing solid-phase microextraction for the trace-determination of pesticides in
water. *Journal of Chromatography A*, 795, 27-42 (1998)
- 90 POTER, D.W.; PAWLISZYN, J.: Rapid Determination of Polyaromatic Hydro-
carbons and Polychlorinated Biphenyls in Water Using Solid-Phase Microextrac-
tion and GC/MS. *Environmental and Science Technology* 28, 2, 298-305 (1994)
- 91 LUNG, S.-C.; YANAGISAWA, Y.; FORD, T.E.; SPENGLER, J.D.: Characteristics
of sorption losses of polychlorinated biphenyl congeners onto glass surfaces.
Chemosphere 41, 12, 1857-1864 (2000)
- 92 LUNG, S.-C.; ALTSHUL, L.M.; FORD, T.E.; SPENGLER, J.D.: Coating effects on
the glass adsorption of polychlorinated biphenyl congeners. *Chemosphere* 41, 12,
1865-1871 (2000)
- 93 PASCHKE, A.; POPP, P.; SCHÜÜRMAN, G.: Solubility and partitioning studies
with polycyclic aromatic hydrocarbons using an optimized SPME procedure.
Fresenius Journal of Analytical Chemistry 363, 426-428 (1999)
- 94 STIEN, J.; WERRES, F.; BALSAA, P.; OVERATH, H.: Pflanzenschutzmittel in
Trink- und Oberflächenwasser. Entwicklung umweltfreundlicher und kosten-
günstiger Analyseverfahren. Hrsgb: J.P. Lay, Deutsche Bundesstiftung Umwelt.
Erich Schmidt Verlag, Berlin (2001)

- 96 STIEN, J.: Festphasenmikroextraktion (SPME) - Eine Alternative zu klassischen Extraktionstechniken - Entwicklung von Analysenverfahren zur Bestimmung von Pflanzenschutzmitteln und anderen anthropogenen Stoffen aus Wässern unter Einsatz der SPME. Diss. Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig (2000)
- 97 GROTE, C.; BELAU, E.; LEVSEN, K.; WÜNSCH, G.: Development of a SPME-GC Method for the Determination of Organic Compounds in Waste Water. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 27, 4, 193-199 (1999)
- 98 SNG, M.T.; LEE, F.K.; LAKSO, H.Å.: Solid-phase microextraction of organophosphorus pesticides from water. *Journal of Chromatography A*, 759, 225-230 (1997)
- 99 BUCHHOLZ, K.D.; PAWLISZYN, J.: Determination of Phenols by Solid Phase Microextraction and Gas Chromatographic Analysis. *Environmental Science and Technology* 27, 2544-2548 (1993)
- 100 EISERT, R.; LEVSEN, K.: Einsatz der SPME zur Bestimmung von Pestiziden in wässrigen Umweltproben. *GIT Fachzeitschrift für das Labor* 1, 25-32 (1995)
- 101 DIN 38407-34:2006-06 „Bestimmung ausgewählter Pflanzenbehandlungsmittel, Biozide und Abbauprodukte; Verfahren mittels Gaschromatographie (GC/MS) nach Festphasenmikroextraktion (SPME) (F34)“. entnommen: *Nachrichten aus der Chemie* 54, 06, 681-683 (2006)
- 102 KÖRDEL, W.: Das Bundesbodenschutzgesetz – Ziele und Anforderungen an die Forschung. *Mitteilungsblatt der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der GDCh* 2/2000
- 103 Stir Bar Sorptive Extraction: A New Way to Extract Off-Flavour Compounds in Aquatic Environment. *Application Agilent Technologies* (2003)
- 104 OCHIAI, N.; SASAMOTO, K.; TAKINO, M.; YAMASHITA, S.; DAISHIMA, S.; HEIDEN, A.; HOFFMANN, A.: Determination of trace amounts of off-flavor compounds in drinking water by stir bar sorptive extraction and thermal desorption GC-MS. *Analyst* 126, 1652-1657 (2001)
- 105 VERCAUTEREN, J.; PÉRÈZ, C.; DEVOS, C.; SANDRA, P.; VANHAECKE, F.; MOENS, L.: Stir Bar Sorptive Extraction for the Determination of ppq-Level Traces of Organotin Compounds in Environmental Samples with Thermal Desorption-Capillary Gas Chromatography-ICP Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* 73, 1509-1514 (2001)
- 106 THUROW, K.; KOCH, A.; WENDLER, C.: Der Twister im Anwendertest: Umweltanalytik. PCB, PAK und Phenolen auf der Spur. *Gerstel Aktuell* 26/ 3 (2001)
- 107 HOFFMANN, A.; BREMER, R.; SANDRA, P.; DAVID, F.: Stir Bar Sorptive Extraktion für wässrige Proben. *LaborPraxis* 24/2, 60-62 (2000)
- 108 MEYLAN, W.; HOWARD, P.: Log Octanol-Water Partition Coefficient estimation Program. *Syracuse Research Corporation* (2000)
- 109 WASSERBILANZ DER MANSFELDER SEEN: Ist-Zustand und Prognose. *STAU Halle/Saale* (1999)

- 110 GFE GmbH: Gefährdungsabschätzung für die stillgelegte Deponie "An der Teufe" mit Ergebnissen zur historischen Erkundung und Erstbewertung der Gefährdung des Uferbereiches an der Teufe durch Produktionsrückstände der ehemaligen Teerfabrik. Halle (1994)
- 111 GFE GmbH: Orientierende Altlastenerkundung von Ablagerungen der ehemaligen Teerfabrik im Uferbereich der Teufe nördlich Röblingen am See (1994)
- 112 ALTERMANN, : Bodenkennzeichnung für das Gebiet des künftigen Salzigen Sees. („Altermann-Gutachten“) 1996/97 MLU Halle-Wittenberg, Institut für Geographie, Arbeitsgruppe Geoökologie
- 113 ABSCHLUSSBERICHT zur Frühjahrs- und Herbstbeprobung Jahr 2002 im Rahmen des Schadstoffmonitorings (Gebiet Altlasten) im Bereich des künftigen „Salzigen Sees“. Auftraggeber: ESM, Ausführender: Dr. E. Weßling GmbH – Beratende Ingenieure, Oppin
- 114 HILDENBRAND, E.; TURIAN, G. HEINRICHSMEIER, K.; MAYER, E.; MONN, L.; ZIEGLER, R.: Bodenprobenahme und Bewertung von Bodenkontaminationen. Anforderungen aufgrund des Bodenschutzgesetzes Baden Württemberg. expert Verlag, Renningen-Malmsheim (1996)
- 115 Interventions- und Referenzwerte der Niederlande (Holländische Liste) vom 9. Mai 1994
- 116 KLOSE, J.: Verhalten von Pflanzenschutzmitteln in den Böden des ehemaligen VEG „Walter Schneider“ Eisleben. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Landwirtschaftliche Fakultät, Institut für Bodenkunde und Pflanzenernährung (1995)
- 117 Gespräch mit Frau Schülbe von der Entwicklungsgesellschaft Mansfelder Seen mbH über Schadstoffmonitoring des Untersuchungsgebietes am 09.01.2003 in Röblingen am See
- 118 DIN 38409-H18 „Bestimmung von Kohlenwasserstoffen“ (1981) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Bd. 5, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2005)
- 119 DONAU, R.; MARTEN, S.; WRONSKI, B.: Mathematical algorithm for qualitative and semiquantitative analysis of petroleum hydrocarbons in solid wastes using online gas chromatography. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 367, 220-225 (2000)
- 120 JOVANČIĆEVIĆ, B.; POLIĆ, P.: n-Alkanes as a Tool for Estimation of the Biodegradation of Oil-Type Pollutants in Alluvial Sediments. Fresenius Environmental Bulletin 9, 232-237 (2000)
- 121 Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen (Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe - VwVwS) vom 17.05.1999; Bundes-anzeiger 51/ 98a (1999)
- 122 Sorbe – Sicherheitstechnische Kenndaten chemischer Stoffe Ausgabe 3/05. ecomed SICHERHEIT, Verlagsgruppe Hüthig Jehle Rehm GmbH

- 123 Verordnung über Qualitätsziele und zur Verringerung der Gewässerverschmutzung bei oberirdischen Gewässern (OGewQZVO) vom 12. März 2001 (GVBl. LSA 2001 S. 105)
- 124 Richtlinie des Rates 98/83/EG vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch
- 125 EU-Richtlinie (76/160/EWG): Richt- (G) und Grenzwerte (I) Qualitätsanforderungen an Badegewässer [E.-G.-BW]

8. Anhang

Anhang I

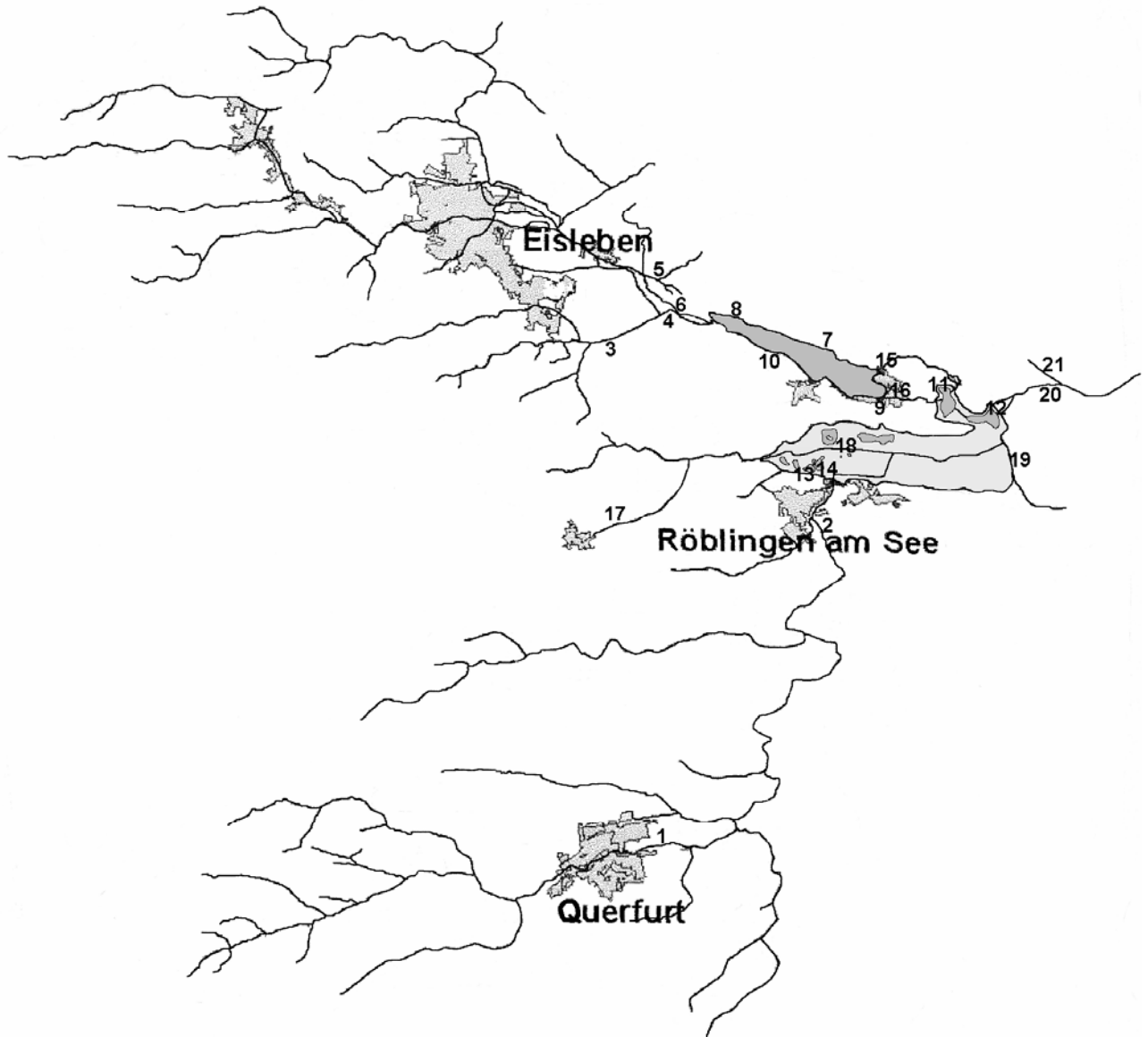
Untersuchte Substanzen, ihre Wassergefährdungsklassen (WGK) [121, 122] und Qualitätsziele* für Oberflächengewässer

Schadstoff- gruppe	Substanz	Abkürzung	WGK	Qualitätsziel*	
				[µg/L]	Quelle
n-Alkane	n-Docosan	C22	3		
	n-Tetracosan	C24	3		
	n-Octacosan	C28	3		
	n-Dotriacontan	C32	3		
PAK	Acenaphthen	Ace	1		
	Benzo(a)pyren	BaP	3	0,01	[123]
	Benzo(ghi)perylen	BghiP	3	0,025	[123]
	Fluoranthen	Flu	1	0,025	[123]
	Naphthalin	Nph	2	1,00	[123]
	Phenanthren	Phe	1		
PCB	2,4,4'-Trichlobiphenyl	PCB 28	3	20,0	[123]
	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	PCB 52	3	20,0	[123]
	2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	PCB 101	3	20,0	[123]
	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	PCB 138	3	20,0	[123]
	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	PCB 153	3	20,0	[123]
	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	PCB 180	3	20,0	[123]
Pestizide und Metaboliten	Atrazin	Atr	3		
	p,p'-DDE	DDE	3		
	HCB	HCB	3		
	Lindan	Lin	3	0,03	[13]
	Simazin	Sim	2	0,1	[13]
Sonstige	Benzophenon	Bph	2		

*Qualitätsziele für Oberflächengewässer für Stoffe im Sinne des Artikels 7 der
Richtlinie 76/464/EWG

Anhang II

Probenahmestellen im Untersuchungsgebiet



Anhang II (Fortsetzung)

Probenahmestelle	Gewässer	Probenahmedatum
Nr.		
1	Querne	07.11.2001; 12.11.2002
2	Weida	12.11.2002
3	Salzgraben / B180	03.12.2002
4	Salzgraben / Wormsleben	03.12.2002
5	Böse Sieben / Unterrissdorf	02.12.2002
6	Böse Sieben / Wormsleben	02.12.2002
7	Süßer See Nord	22.08.2002
8	Süßer See Nordwest	02.12.2002
9	Süßer See Ost	07.11.2001; 22.08.2002
10	Süßer See Süd	03.12.2002
11	Bindersee	18.11.2002
12	Kernersee	18.11.2002
13	Teufe Süd links	07.11.2001; 29.01.2002; 22.08.2002; 12.11.2002
14	Teufe Süd rechts	12.11.2002
15	Rollsdorfer Mühlgraben	02.12.2002
16	Wilder Graben	02.12.2002
17	Zellgrundbach	02.12.2002
18	Mittelgraben	12.11.2002
19	Ringkanal	12.11.2002
20	Salza	18.11.2002
21	Wellbach	18.11.2002

Anhang III

Wasserqualität ausgewählter Gewässer im Einzugsgebiet der Mansfelder Seen

Gewässername	Biol. Gewässergüteklasse der Fließgewässer	Trophiegrad der Standgewässer
Querne	II bis Lodersleben; III bis Querfurt; IV bis Obhausen	
Weida	III-IV in Obhausen; IV bis Esperstedt Süd III bis Röblingen; II-III bis Mündung	
Salzgraben	II bis Mündung Süßer See	
Böse Sieben	II-III bis zum Zusammenfluss mit dem Goldgrundbach III bis Eisleben II bis zum Zusammenfluss mit dem Flutgraben	
Süßer See		eutroph (ungeschichtet)
Bindersee		eutroph (geschichtet)
Kerner See		eutroph (ungeschichtet)
Teufe		polytroph
Rollsdorfer Mühlgraben	I	
Wilder Graben	II-III	

Querne, Weida: Einzugsgebiet Salziger See

alle anderen: Einzugsgebiet Süßer See

Biologische Gewässergüteklassen

Klasse I: unbelastet bis gering belastet

Klasse I-II: gering belastet

Klasse II: mäßig belastet

Klasse II-III: kritisch belastet

Klasse III: stark verschmutzt

Klasse III-IV: sehr stark verschmutzt

Klasse IV: übermäßig verschmutzt

Anhang IV

Sorptionsraten und relative Standardabweichungen für Extraktionen mit der 85 µm-Polyacrylat-Faser

Sorptionsraten*

	10 µg/L	1 µg/L	0,1 µg/L
Acenaphthen	0,06	0,03	-
Atrazin	0,01	-	-
Benzophenon	0,04	0,09	-
p,p'-DDE	0,08	0,1	0,2
Fluoranthen	0,27	0,24	0,32
HCB	0,11	0,09	-
Lindan	0,04	0,05	-
Naphthalin	0,01	-	-
PCB 28	0,17	0,15	0,32
PCB 52	0,16	0,16	0,27
PCB 101	0,11	0,12	0,21
PCB 138	0,06	0,08	0,21
PCB 153	0,05	0,08	0,2
PCB 180	0,02	0,04	-
Phenanthren	0,18	0,16	0,55

Relative Standardabweichungen (%)

	10 µg/L	1 µg/L	0,1 µg/L
Acenaphthen	7,0	35,2	-
Atrazin	15,4	-	-
Benzophenon	5,4	31,1	-
p,p'-DDE	13,2	13,9	16,5
Fluoranthen	12,3	11,2	6,5
HCB	17,1	20,7	-
Lindan	5,2	8,3	-
Naphthalin	21,1	-	-
PCB 28	15,9	16,4	18,5
PCB 52	16,2	14,3	14,6
PCB 101	14,1	15,7	18,3
PCB 138	10,6	7,7	17,5
PCB 153	9,7	7,6	21,7
PCB 180	7,3	6,3	-
Phenanthren	9,1	13,6	35,4

* jeweils 10 µg/L, 1 µg/L bzw. 0,1 µg/L in gefiltertes Wasser aus dem Süßen See dotiert, vierfach bestimmt

Anhang V

Theoretische Wiederfindungsraten der Stir Bar Sorptive Extraction

	log Kow	Theoretische WFR bei Thermodesorption	Theorische WFR bei Large Volume Injection
Acenaphthen	3,92	94,38	6,29
Atrazine	2,64	46,81	3,12
Benzophenon	3,18	75,17	5,01
Benzo(a)pyren	6,04	99,95	6,66
p.p`-DDE	5,73	99,91	6,66
Fluoranthen	5,33	99,77	6,65
HCB	6,18	99,97	6,66
Lindan	3,61	89,01	5,93
Naphthalin	3,01	67,21	4,48
Phenanthren	4,46	98,31	6,55
Simazin	4,7	99,01	6,60

Anhang VI

Ermittelte Gehalte und Wiederfindungsraten der Stir Bar Sorptive Extraction mit Rückextraktion

Doppelbestimmung, gemessen mit LVI-GC/MS

Extraktionstemperatur: 21 °C

Extraktionsdauer:	1 h		2 h	
	mittlerer Gehalt (pg/µL)	WFR %	mittlerer Gehalt (pg/µL)	WFR %
p,p`-DDE	22,9	13,7	n. b.	n.n.
Docosan	53,1	31,9	28,6	17,2
HCB	67,5	40,5	70,4	42,3
Lindan	105,4	63,2	118,0	70,8
PCB 28	n. b.	n.n.	n. b.	n.n.
PCB 101	26,0	15,6	19,8	11,9
PCB 138	30,9	18,5	n. b.	n.n.
PCB 153	30,9	18,5	n. b.	n.n.
PCB 180	54,8	32,9	35,2	21,1
Tetracosan	58,6	35,2	27,2	16,3

Extraktionstemperatur: 50 °C

Extraktionsdauer	1 h		2 h	
	mittlerer Gehalt (pg/µL)	WFR %	mittlerer Gehalt (pg/µL)	WFR %
p,p`-DDE	40,1	24,1	74,3	44,6
Docosan	25,3	15,2	36,2	21,7
HCB	65,8	39,5	71,7	43,0
Lindan	113,7	68,2	n. b.	n.n.
PCB 28	91,6	55,0	97,7	58,6
PCB 101	38,0	22,8	66,9	40,1
PCB 138	13,0	7,8	47,7	28,6
PCB 153	13,0	7,8	47,7	28,6
PCB 180	n. b.	n.n.	52,5	31,5
Tetracosan	21,2	12,7	28,0	16,8

n.b. nicht bestimmbar

n.n. nicht nachweisbar

Anhang VII

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Analyten mittels GC/MS und SPE-GC/MS

Analyt	GC/MS		SPE-GC/MS	
	NG (pg/ μ L)	BG (pg/ μ L)	NG (ng/L)	BG (ng/L)
Acenaphthen	10	25	4	10
Atrazin	400	600	160	240
Benzo(a)pyren	30	400	12	160
Benzo(ghi)perylen	50	400	20	160
Benzophenon	40	50	16	20
p,p'-DDE	10	40	4	16
n-Docosan	10	25	4	10
n-Dotriacontan	450	1000	180	400
Fluoranthren	10	25	4	10
HCB	10	25	4	10
Lindan	10	25	4	10
Naphthalin	10	25	4	10
n-Octacosan	10	400	4	160
PCB28	30	40	12	16
PCB52	10	50	4	20
Phenanthren	10	25	4	10
PCB101	10	25	4	10
PCB153	10	25	4	10
PCB138	10	25	4	10
PCB180	10	25	4	10
Simazin	300	900	120	360
n-Tetracosan	10	50	4	20

Anhang VIII

Tests zur Bestimmung des „parent ion“ für Desethyltriazin

Overlaid Chromatogram Plots

Plot 1: d:\... \ms-ms triazine\de 25.06.04 1001.sms RIC

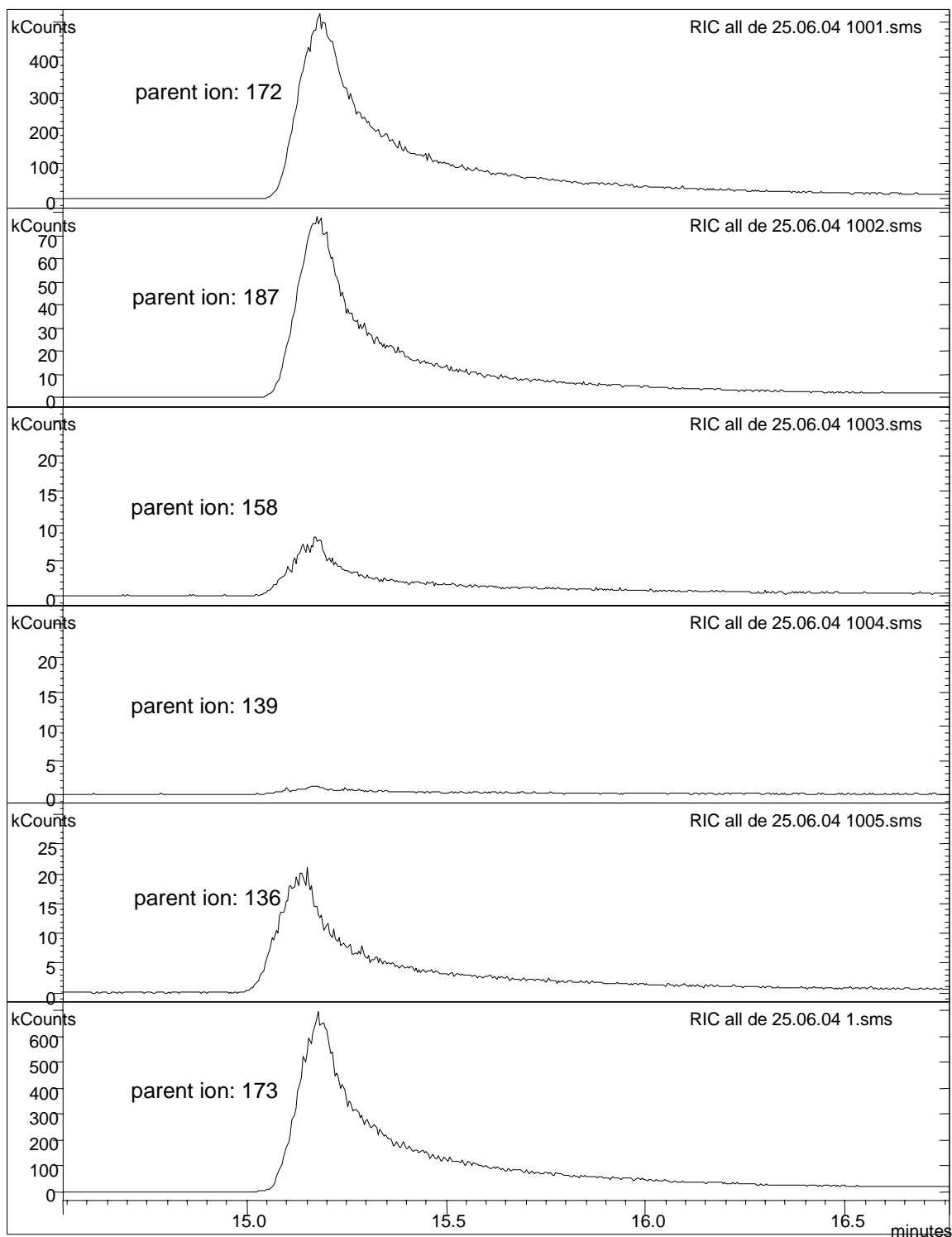
Plot 2: d:\... \ms-ms triazine\de 25.06.04 1002.sms RIC

Plot 3: d:\... \ms-ms triazine\de 25.06.04 1003.sms RIC

Plot 4: d:\... \ms-ms triazine\de 25.06.04 1004.sms RIC

Plot 5: d:\... \ms-ms triazine\de 25.06.04 1005.sms RIC

Plot 6: d:\... \ms-ms triazine\de 25.06.04 1.sms RIC



Anhang IX

Tests zur Bestimmung des „parent ion“ für Desisopropylatrazin

Overlaid Chromatogram Plots

Plot 1: d:\... \ms-ms triazine\dip 25.06.04 1001.sms RIC all

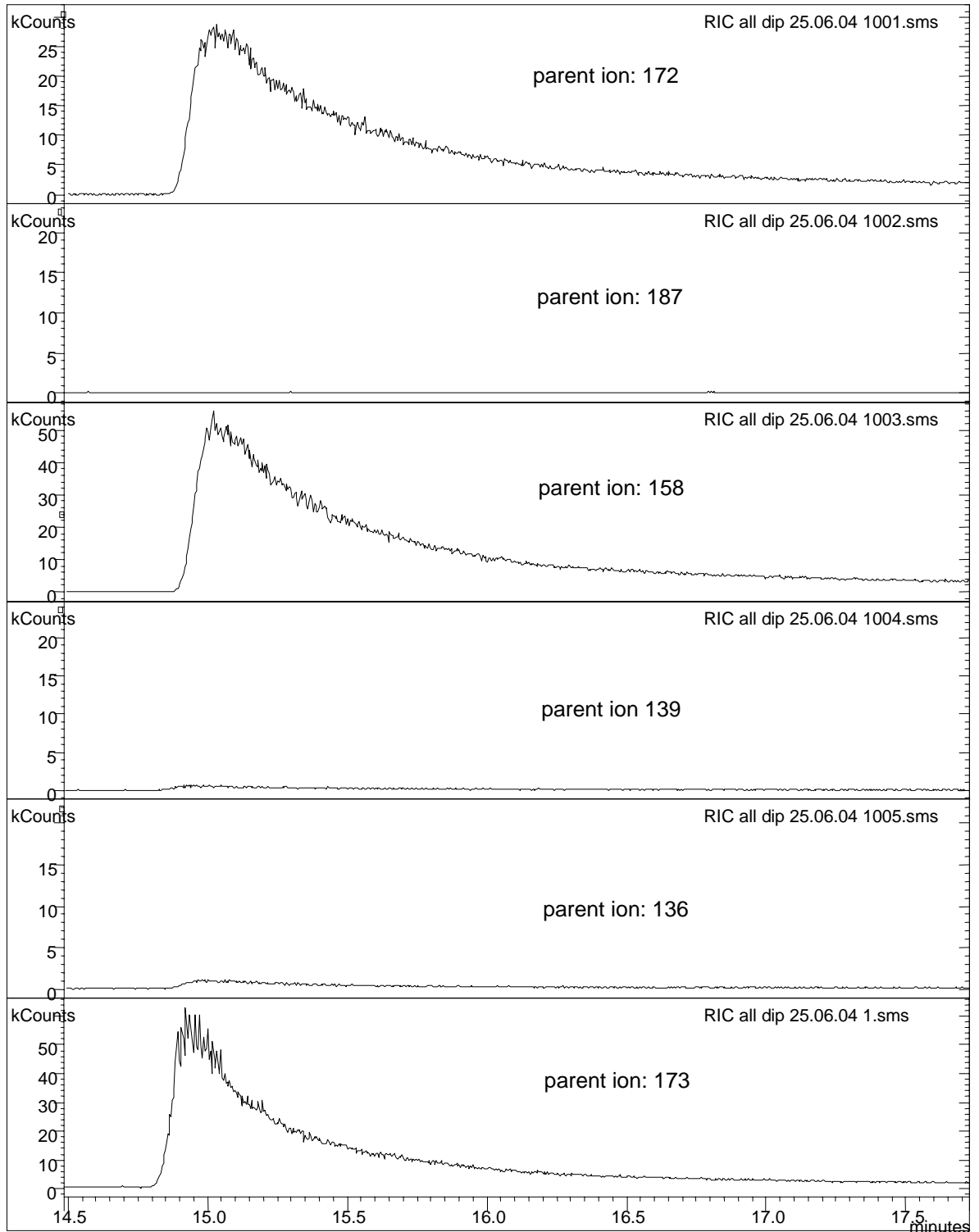
Plot 2: d:\... \ms-ms triazine\dip 25.06.04 1002.sms RIC all

Plot 3: d:\... \ms-ms triazine\dip 25.06.04 1003.sms RIC all

Plot 4: d:\... \ms-ms triazine\dip 25.06.04 1004.sms RIC all

Plot 5: d:\... \ms-ms triazine\dip 25.06.04 1005.sms RIC all

Plot 6: d:\... \ms-ms triazine\dip 25.06.04 1.sms RIC all



Anhang X

Richt- und Grenzwerte für organische Schadstoffe

Interventions- und Referenzwerte der Niederlande („Holländische Liste“) [115]

für Grundwasser

Schadstoff	Referenzwerte (µg/L)	Interventionswerte (µg/L)
Atrazin	0,0075	150
Benzo(a)pyren	0,001	0,05
Benzo(g,h,i)perylen	0,0002	0,05
Σ DDX	NG	0,01
Fluoranthen	0,005	1
Hexachlorbenzol	0,01	0,5
Lindan	0,0002	0,1
Mineralöl (Σ verzweigter und unverzweigter Alkane)	50	600
Naphthalin	0,1	70
Phenanthren	0,02	5
Σ PCB (PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180)	0,01 (NG)	0,01

für Boden

Schadstoff	Referenzwerte (mg/kg*)	Interventionswerte (mg/kg*)
Atrazin	0,00005	6
Σ DDX	0,0025	4
Hexachlorbenzol	0,0025	
Lindan	0,05	
Mineralöl (Σ verzweigter und unverzweigter Alkane)	50	5000
Σ PAK	1	40
Σ PCB (PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180)	0,02	1

* in der Trockenmasse

Anhang X (Fortsetzung)

EU-Richtlinie über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch [124]:

Benzo(a)pyren	0,01 µg/L
Σ PAK	0,1 µg/L
PBSM	0,1 µg/L
Σ PBSM	0,5 µg/L

EU-Richtlinie über die Qualitätsanforderungen an Badegewässer [125]

Grenzwert Mineralöle: ≤ 0,3 mg/L

Hintergrundwerte für Mineralboden nach HILDENBRAND et al. [114]

Schadstoff	µg/kg	Schadstoff	µg/kg
Benzo(a)pyren	100	PCB 180	3
Σ DDX	15	PCB 101	2
Hexachlorbenzol	2	PCB 28	1
Lindan	2	PCB 52	1
Σ PAK (1 6 EPA)	1000	PCB 153	3
Σ PCB (6 Kongenere)	13	PCB 138	3

Belastungswerte für Böden zum Schutz von Wasser nach HILDENBRAND et al. [114]

(Bodensicker- und Kontaktgrundwasser)

Schadstoff	µg/L
Σ HCH	0,1
Naphthalin	2,0
Σ PAK	0,15
Σ PCB	0,01

Anhang XI

Gewässerbelastung SPE 2002 [ng/L]

Probenahmestelle	Probenahme (Monat Jahr)	Gewässer	Acenaphthen	Atrazin	Benzophenon	Fluoranthen	HCB	Naphthalin	Phenanthren	Simazin
1	1102	Querne	36	n.n.	146	31	n.b.	126	307	n.n.
2	1102	Weida	71	n.n.	410	14	n.b.	234	327	n.n.
3	1202	Salzgraben Helfta	64	n.n.	292	18	n.b.	255	365	n.n.
4	1202	Salzgraben Wormsleben	29	n.n.	205	n.n.	n.n.	23	255	n.n.
5	1202	Böse Sieben Unterrissdorf	62	n.n.	387	n.n.	n.n.	69	520	n.n.
6	1202	Böse Sieben Wormsleben	64	n.n.	458	31	n.n.	184	500	n.n.
7	0802	Süßer See Nord	78	n.n.	246	n.n.	n.n.	206	504	n.n.
7	1202	Süßer See Nord	51	n.n.	278	26	n.n.	204	359	n.n.
8	1202	Süßer See Nordwest	24	n.n.	69	28	n.b.	121	323	n.b.
9	0802	Süßer See Ost	77	n.n.	145	35	18	309	422	n.n.
10	1202	Süßer See Süd	37	n.n.	198	17	n.n.	105	194	n.n.
11	1102	Bindersee	37	n.n.	55	20	n.b.	191	281	n.n.
12	1102	Kernersee	73	n.n.	193	45	19	195	430	n.n.
13	0802	Teufe links	106	n.n.	291	70	n.n.	384	670	n.n.
13	1102	Teufe links	52	n.n.	346	25	n.n.	111	367	n.n.
14	1102	Teufe rechts	32	n.n.	76	30	n.n.	171	330	n.n.
15	1202	Rollsdorfer Mühlgraben	47	n.n.	306	25	n.n.	177	322	n.n.
16	1102	Wilder Graben	42	n.n.	68	26	n.b.	221	343	n.n.
17	1202	Zellgrundbach	59	n.b.	375	23	n.b.	240	323	n.n.
18	1102	Mittelgraben	66	n.n.	269	39	n.n.	271	414	n.n.
19	1102	Ringkanal	31	n.n.	69	31	n.b.	165	354	n.b.
20	1102	Salza	41	n.n.	75	34	n.b.	102	336	n.n.
21	1102	Wellbach	46	n.n.	355	22	n.b.	212	364	n.n.

n.b. nicht bestimmbar, da unterhalb der Bestimmungsgrenze

n.n. nicht nachweisbar

nicht nachgewiesen wurden:

Benzo(a)pyren
p,p'-DDE
Lindan

PCB 28
PCB 52
PCB 101

PCB 138
PCB 153
PCB 180

Angaben zur Person

Name: Hahn, geb. Haase
Vorname: Antje
Geburtsdatum: 29.02.1972
Geburtsort: Potsdam-Babelsberg
Staatsangehörigkeit: deutsch
Wohnort: Carl-von-Ossietzky-Straße 18
16225 Eberswalde
Familienstand: verheiratet, 3 Kinder (11, 8 und 8 Jahre)

Bildungsgang:

04.07.1990 Abitur an der Erweiterten Oberschule „Hermann von Helmholtz“ Potsdam

12.09.1990 - 30.09.1992 Chemiestudium an der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Abschluss: Vordiplom

ab 01.10.1992 Chemiestudium an der Universität Potsdam, Schwerpunkte Umweltchemie, Analytische Chemie

01.03.1995 - 25.07.1996 Diplomarbeit am Landesumweltamt Brandenburg, Referat Hauptlabor, Thema: "Möglichkeiten der Gestaltung von Probenvorbereitung, gaschromatographischer Trennung und Detektion komplexer Kohlenwasserstoffgemische als Voraussetzung der qualitativen und quantitativen Erfassung aliphatischer Kohlenwasserstoffe"

25.07.1996 Abschluss: Diplom

01.09.2000 - 31.08.2004 wissenschaftliche Mitarbeiterin, Doktorandin an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Analytik und Umweltchemie

derzeitige Tätigkeit:

seit 01.09.2004 Sachverständige für Gerichtschemie am Landeskriminalamt Brandenburg

Eberswalde,

Veröffentlichungen:

HAHN, A.; LORENZ, W.: Analytical Investigations of the „Blue Eyes“ of the Mansfeld County as an example of low contaminated Water. Fresenius Environmental Bulletin 12, (6), 529-533 (2003)

HAHN, A.; LORENZ, W.: Chemisch-analytische Untersuchungen gering belasteter Gewässer am Beispiel des „blauen Augenpaares“ des Mansfelder Landes. Poster auf der Jahrestagung der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie in Braunschweig, 2002

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Ich habe ausschließlich die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den Werken wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht. Ich versichere, dass ich die Arbeit erstmalig und nur an der MLU eingereicht habe.

Eberswalde,