

**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