

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).

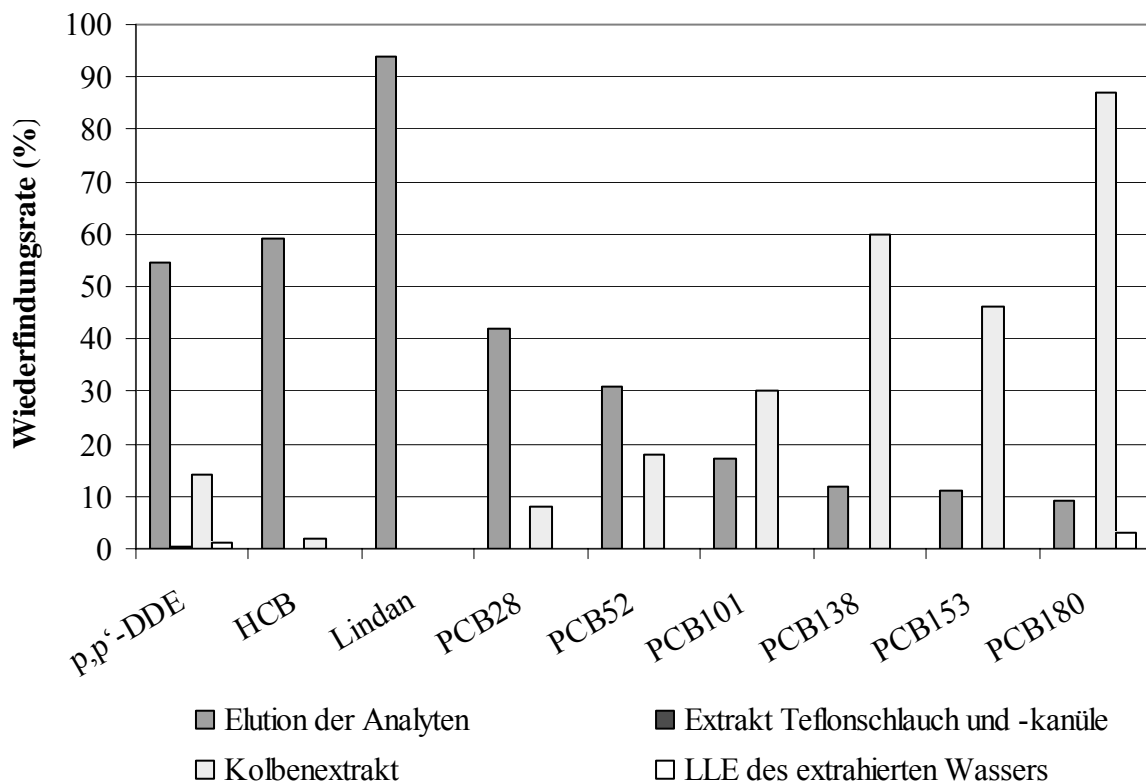


Abb. 5-1: Wiederfindungsraten der Analyten im Extraktionssystem nach der SPE (RP-C18-Festphase)

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).

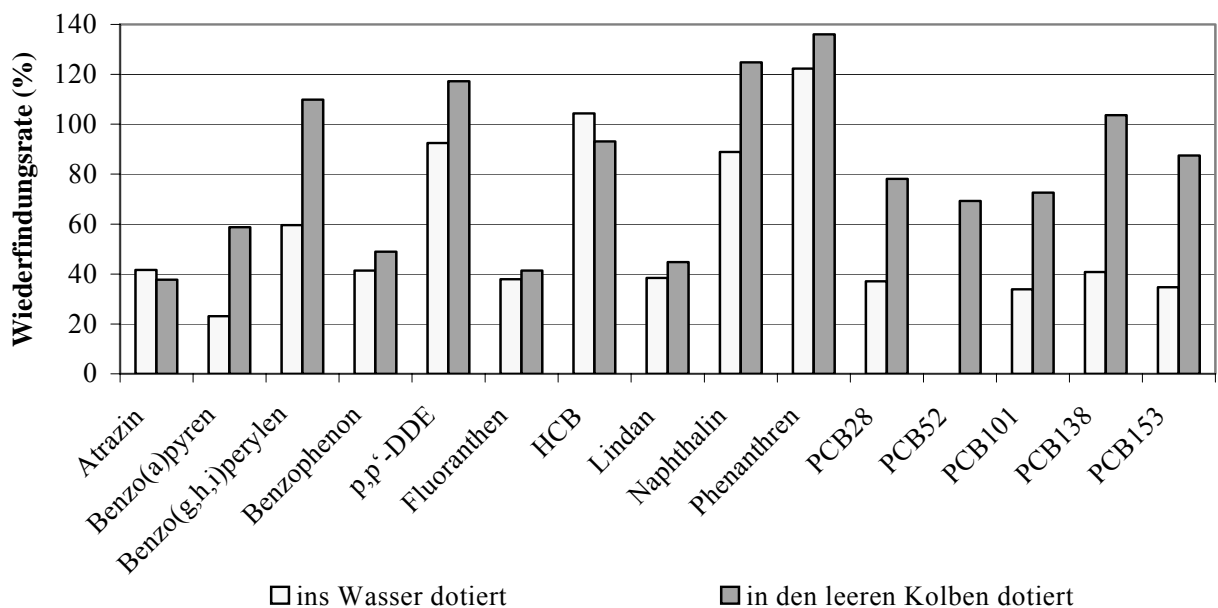


Abb. 5-2: SPE-Wiederfindungsraten bei verschiedenen Dotiermethoden (mit sorbenskombinierter Extraktionssäule)

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.

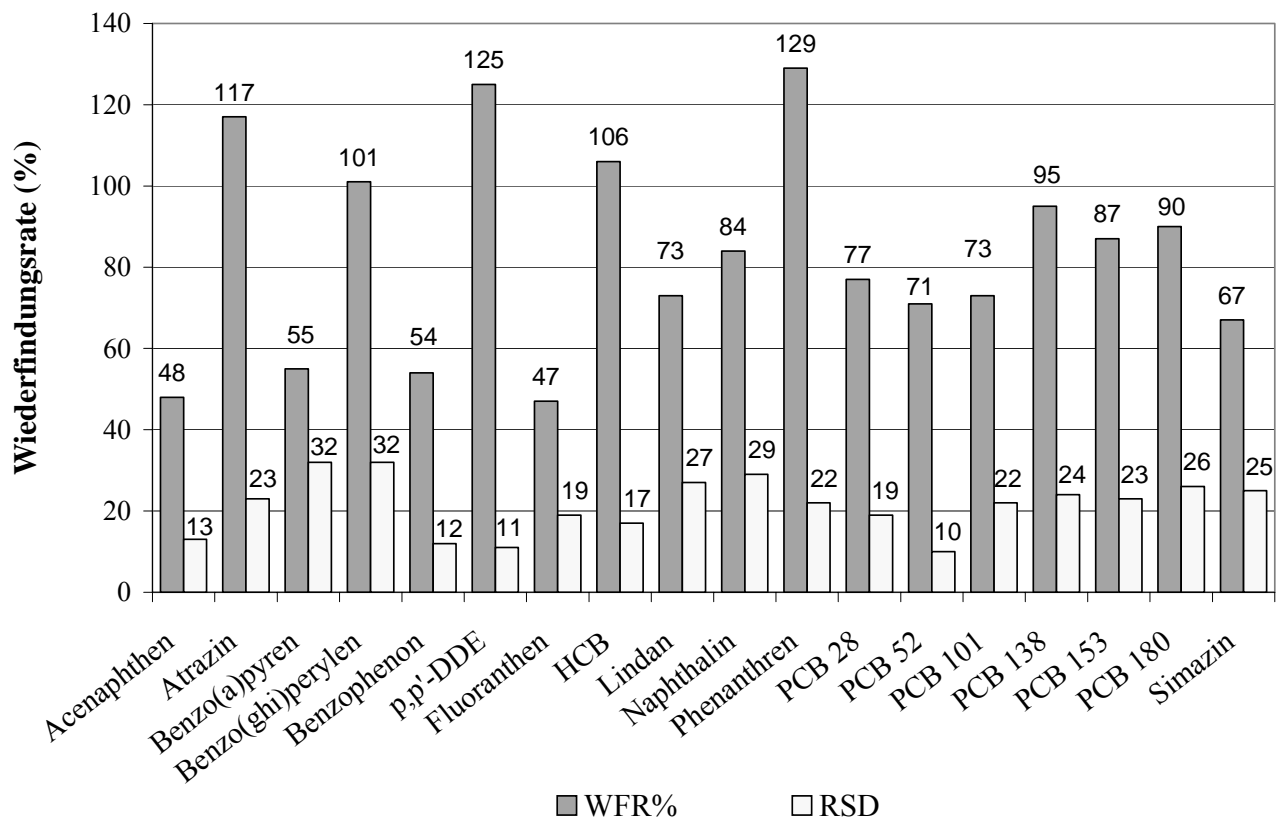


Abb. 5-3: Wiederfindungsraten und relative Standardabweichungen (RSD) bei Verwendung sorbenskombinierter SPE-Säulen (0,16 µg/L je Analyt)

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 versprochen 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.

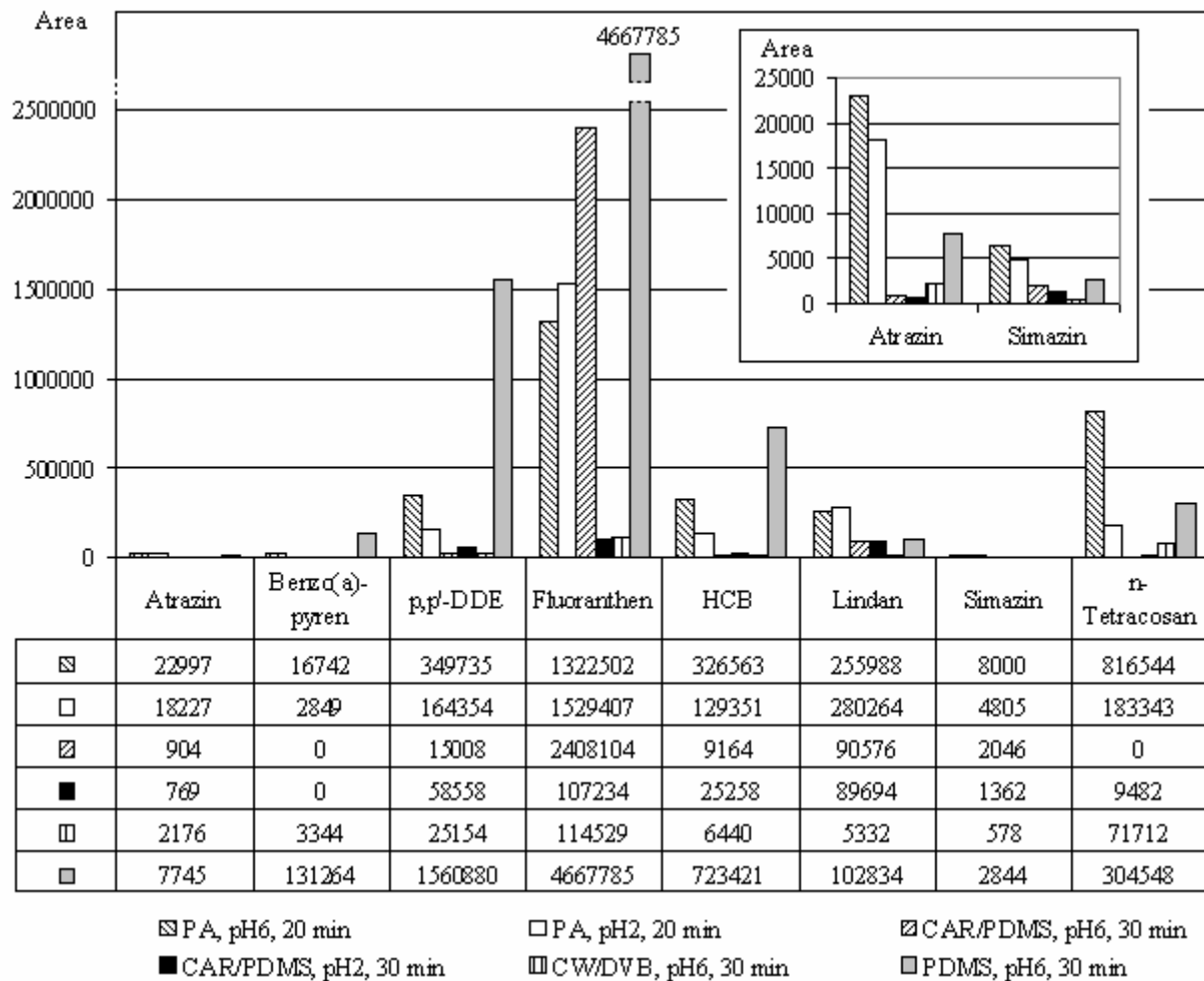


Abb. 5-4: Optimierung der SPME-Bedingungen und Faserauswahl

(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).

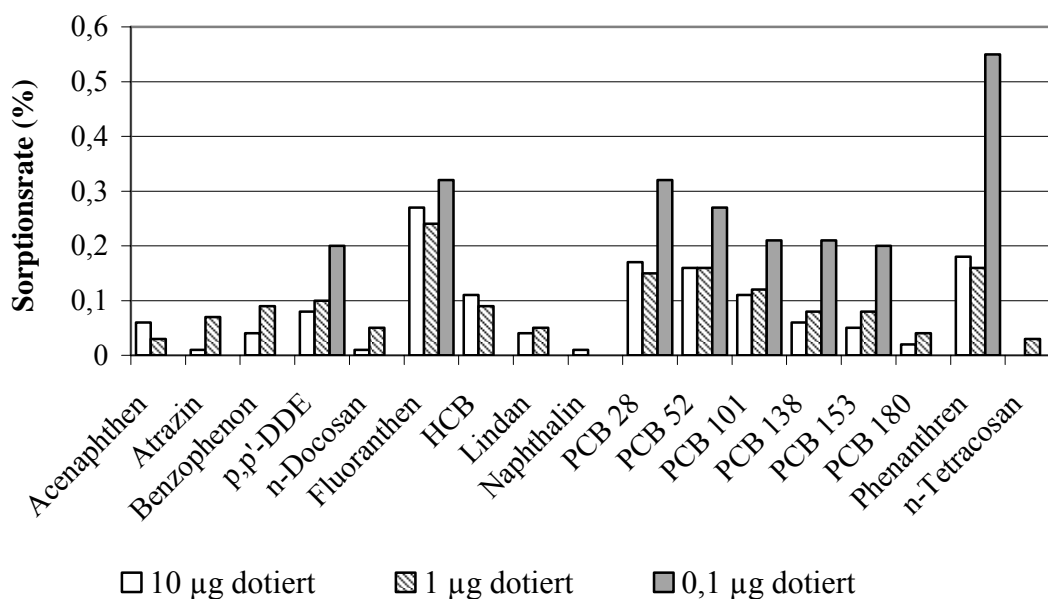


Abb. 5-5: Sorptionsraten (%) an der PA-Faser

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.

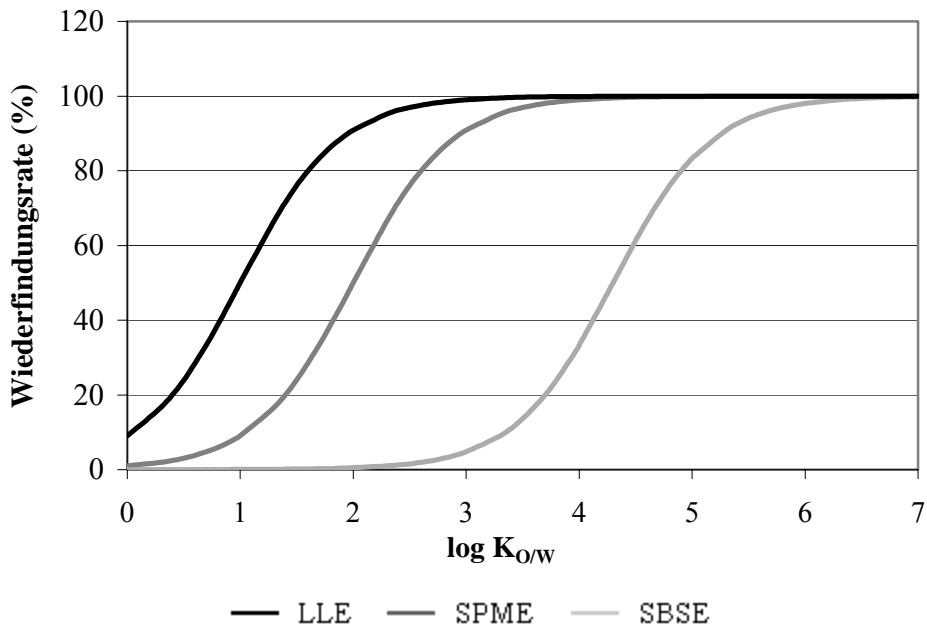


Abb. 5-6: Theoretische Wiederfindung in Abhängigkeit vom $\log K_{O/W}$ -Wert (berechnet auf jeweils 10 mL Wasserprobe)

- 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).

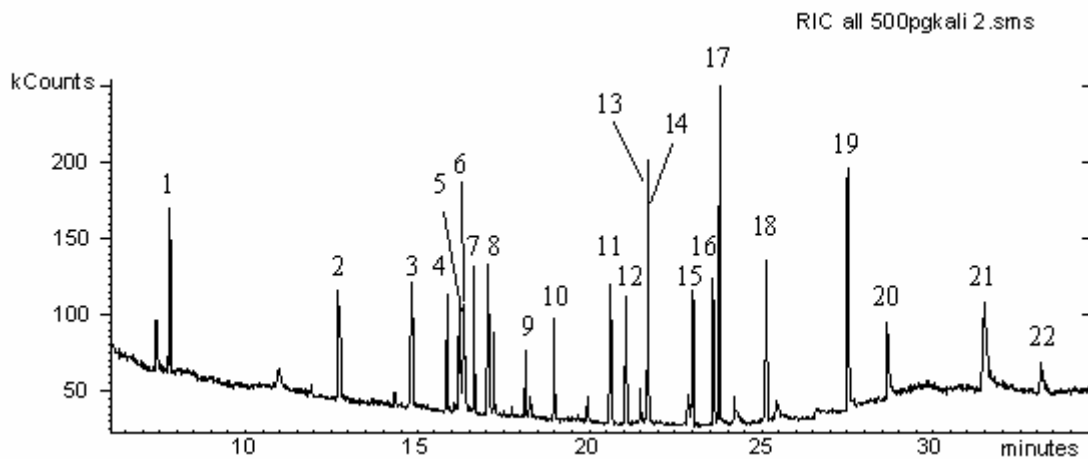


Abb. 5-7: Chromatogramm des Analytgemisches (je 500 pg/ μ L)

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: $m/z = 246$).

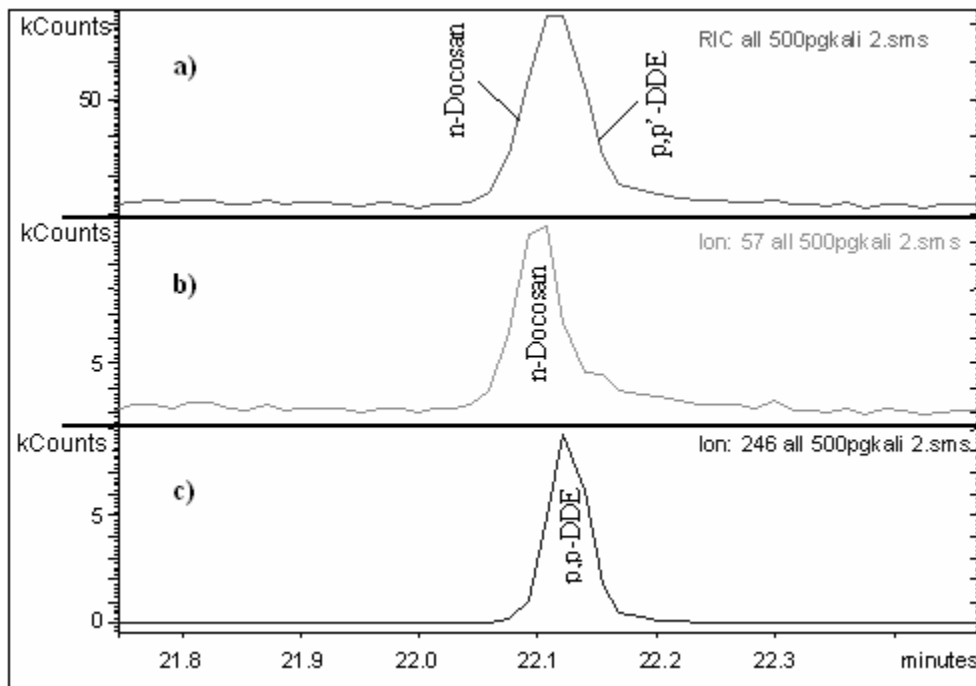


Abb. 5-8: Chromatogrammausschnitte von n-Docosan und p,p'-DDE

- 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.

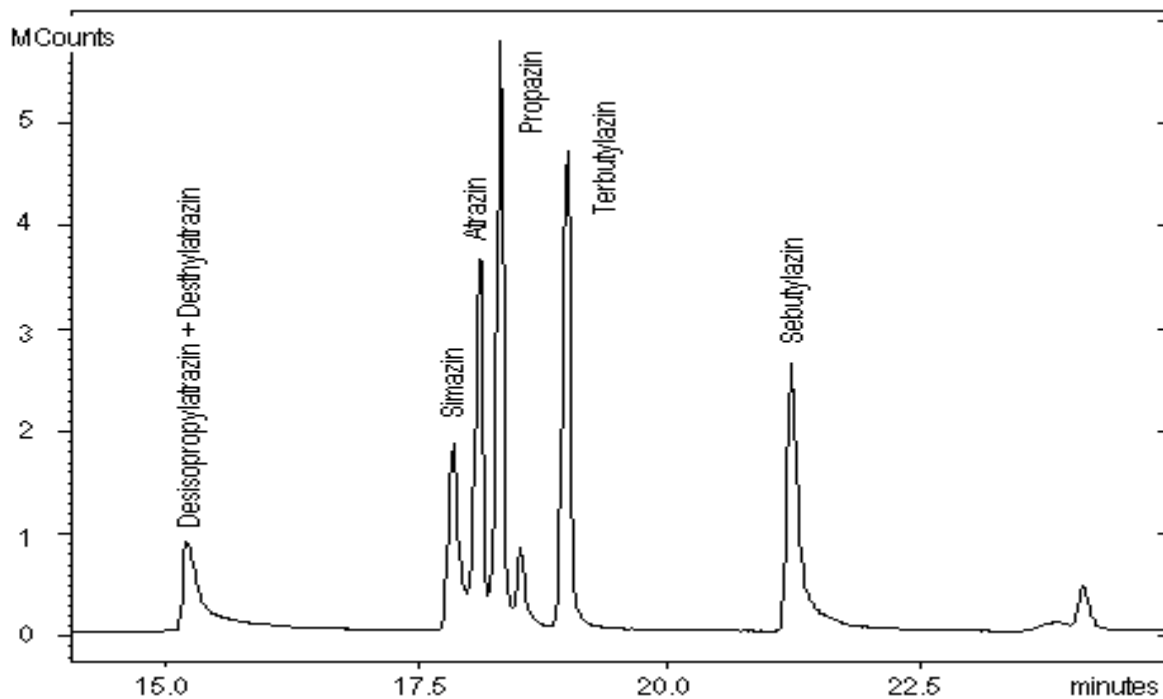


Abb. 5-9: Chromatogramm des Triazingemisches (je 10 ng/ μ L)

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.

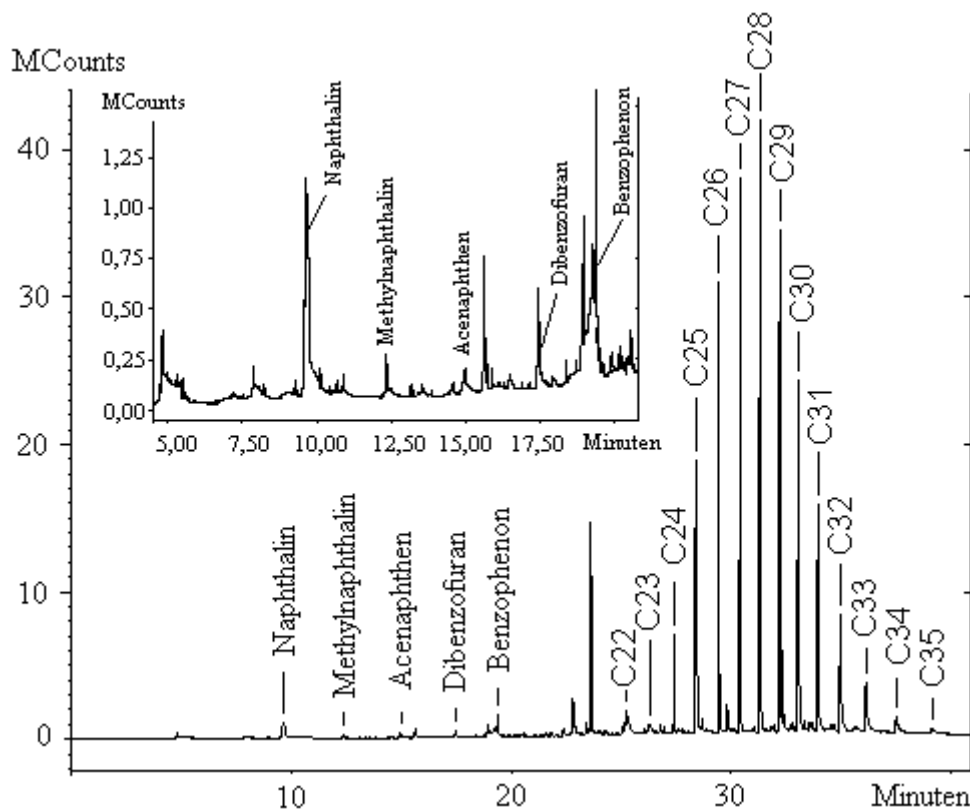


Abb. 5-10: Chromatogramm einer Teufe-Probe (Probenahme 29.01.2002) nach SPME mit PA-Faser (C22 – C35: n-Alkane von n-Docosan bis n-Pentatriacontan)

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).

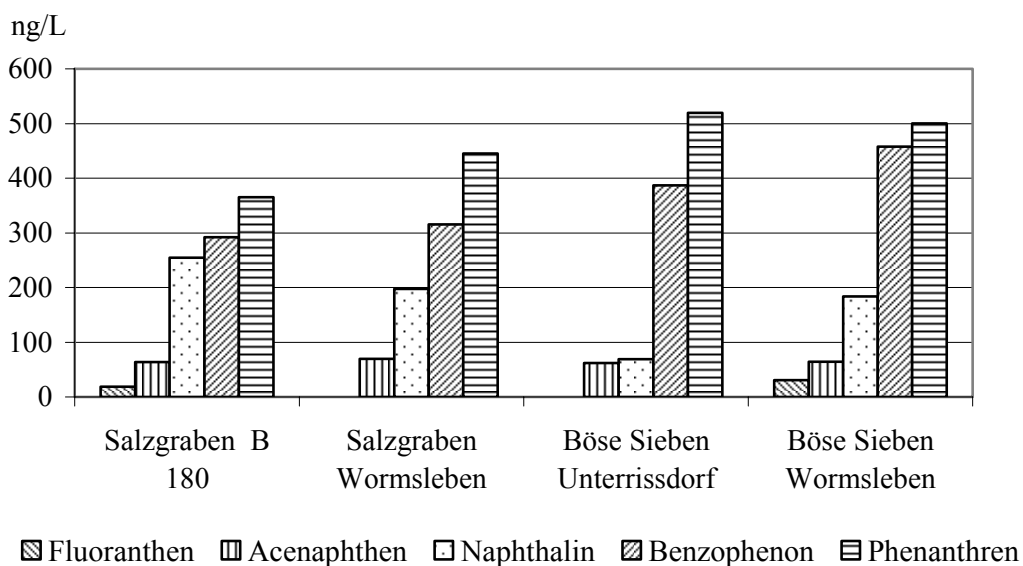
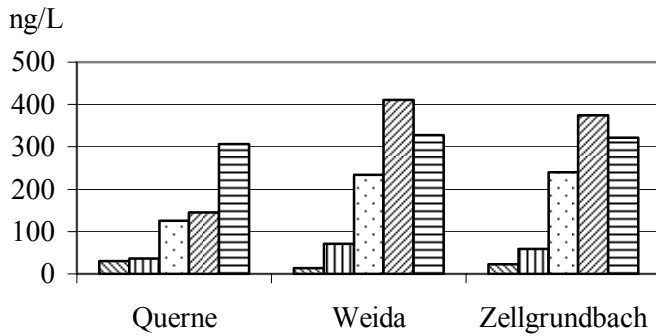
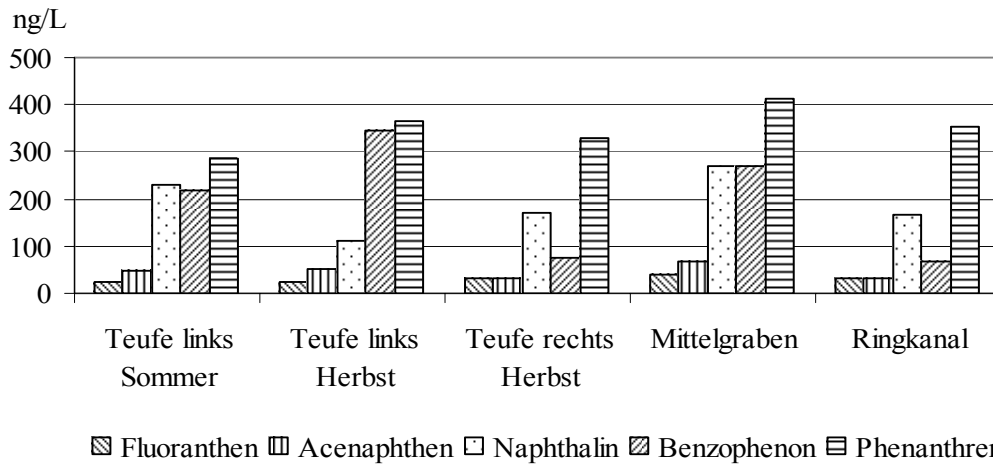


Abb. 5-11: Gewässerbelastung im Teileinzugsgebiet der Bösen Sieben



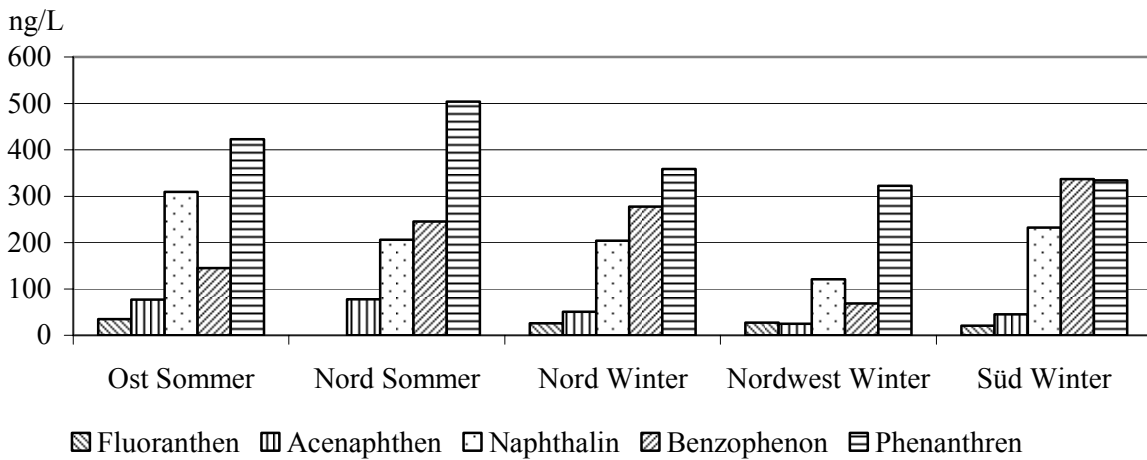
▨ Fluoranthen ▨ Acenaphthen ▨ Naphthalin ▨ Benzophenon ▨ Phenanthren

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

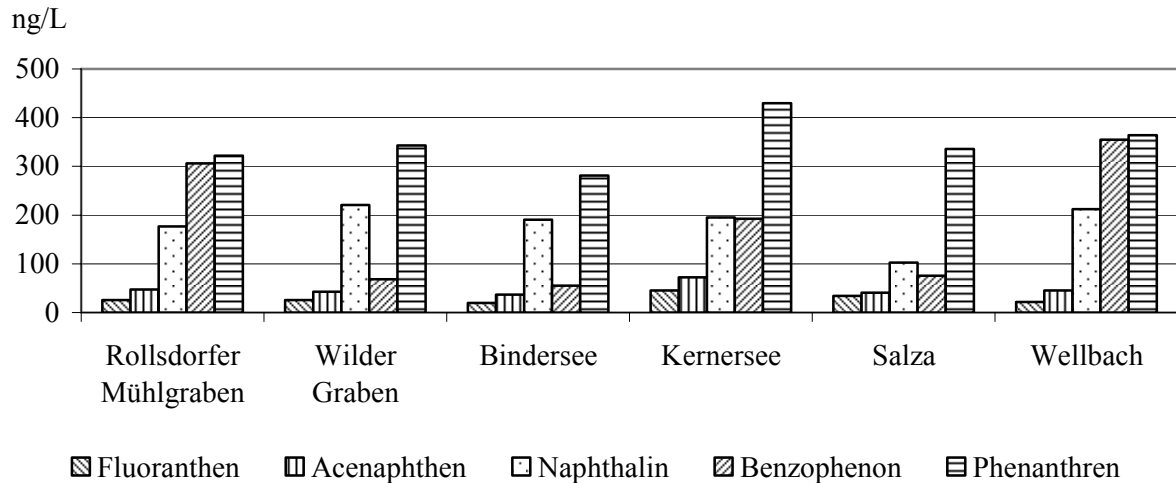


Abb. 5-15: Gewässerbelastung im Ablauf des Süßen Sees, im Bindersee und im Kernersee sowie in Salza und Wellbach

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 dazugehörenden 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).

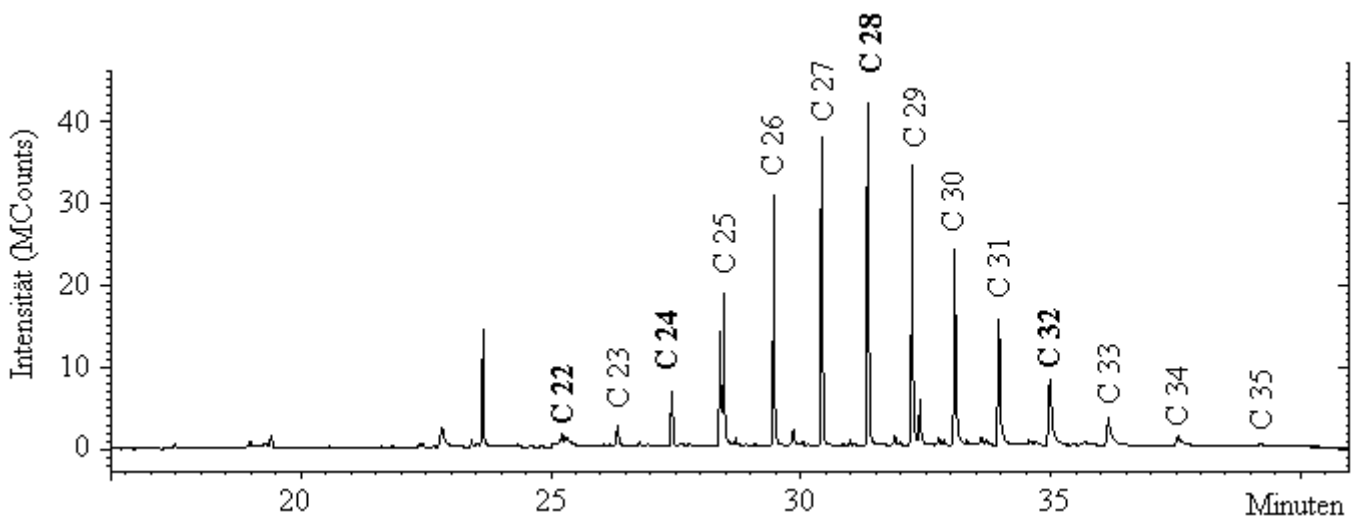


Abb.5-16: Chromatogramm einer Teufe-Probe nach SPME-GC/MS (Probenahme 29.01.2002)

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).

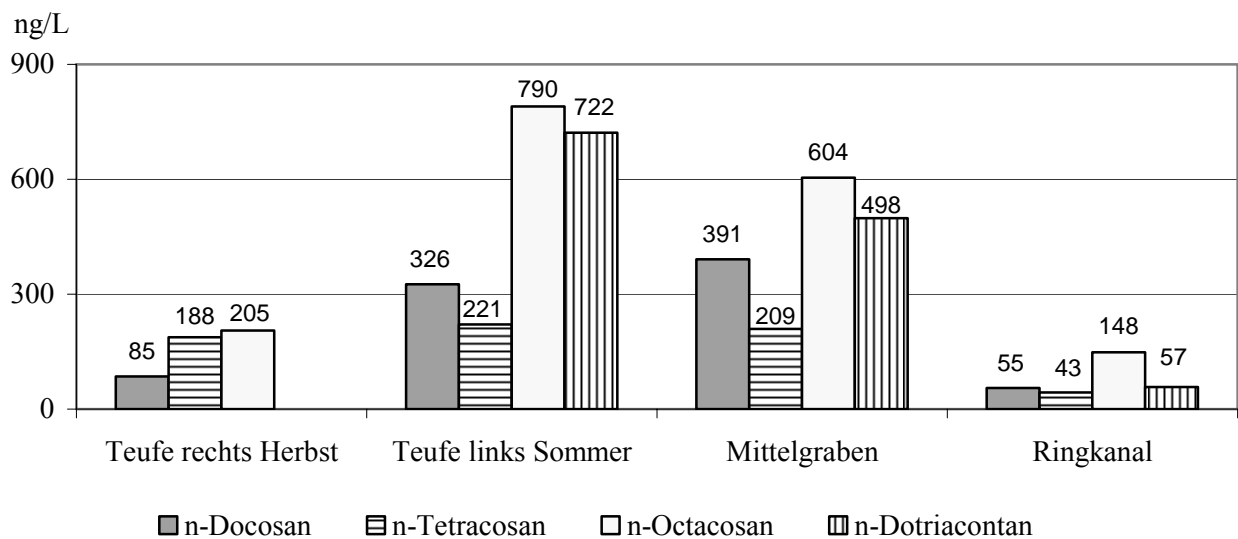


Abb. 5-17: n-Alkangehalte der Gewässer Teufe, Mittelgraben und Ringkanal

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.