

## 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 Eluaten 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.