



BUNDESAMT FÜR  
SEESCHIFFFAHRT  
UND  
HYDROGRAPHIE



**BACHELORARBEIT**

# **Entwicklung eines Verfahrens zur Extraktion unpolarer organischer Schadstoffe aus Meerwasser durch Festphasenextraktion (SPE)**

---

vorgelegt am 06. August 2024  
Therese Francesca Tuchscherer

Erstprüferin: Prof. Dr. Gesine Witt (HAW Hamburg)  
Zweitprüfer: Dr. Torben Kirchgeorg (BSH)

---

**HOCHSCHULE FÜR ANGEWANDTE  
WISSENSCHAFTEN HAMBURG**

Fakultät Life Sciences  
Ulmenliet 20  
21033 Hamburg

Die Abschlussarbeit wurde betreut und erstellt im Labor des Bundesamts für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH).



## Zusammenfassung

Die Verschmutzung der aquatischen Ökosysteme durch unpolare organische Schadstoffe ist ein weltweit verbreitetes Problem, das nicht nur die marine Umwelt, sondern, durch die Fähigkeit von persistenten organischen Schadstoffen zur Bioakkumulation und Toxizität, auch die menschliche Gesundheit gefährdet. Trotz dessen, dass die genannten Schadstoffe in der EU verboten sind, lassen sie sich aufgrund ihrer Persistenz dennoch in den Meeren nachweisen. In den an Deutschland angrenzenden Meeren Nord- und Ostsee erfolgt daher ein regelmäßiges Monitoring, um die Verbreitung und den Verbleib in der Umwelt besser einschätzen zu können. Die Analyse von unpolaren Schadstoffen in der Matrix Wasser ist aufgrund ihrer lipophilen Eigenschaften jedoch schwieriger, da sie an Schwebstoffe und Partikel im Wasser adsorbieren und nur ein geringer Anteil in gelöster Form vorliegt. Dies führt zu niedrigen Konzentrationen in der Wasserphase, wodurch der Nachweis der Zielanalyten nur mit großen Probewasser- Volumina möglich ist. Bisher stellt sich die Flüssig-Flüssig-Extraktion als erwiesen heraus, ist u.a. aufgrund des Einsatzes großer Volumina an Extraktionsmittel jedoch nicht das ideale Verfahren.

Daher wurde in dieser Arbeit ein Verfahren entwickelt, welches die Schadstoffgruppen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) sowie chlorierten Kohlenwasserstoffe (CKW) mittels Festphasenextraktion (SPE) untersuchen soll. Es erfolgten verschiedene Tests mit SPE-Kartuschen und -Disks, wobei sich schließlich auf die Extraktion mit Disks fokussiert wurde, da diese für größere Volumina (>1 l) geeignet sind. Dazu wurden Wasserproben mit gespikter Lösung versetzt, mit einem Dichlormethan/Hexan-Gemisch von den Disks eluiert und mit GC-MS gemessen. Dabei zeigten sich vor allem für den Großteil der PAK sehr gute Wiederfindungsraten von  $100 \pm 20 \%$ . Bei den CKW funktionierte die Methode mit Ausnahme einiger Analyten (Aldrin, Endrin, Isodrin, Trifluralin) ebenfalls ( $100 \pm 40 \%$ ). Eine Evaluation der Methode wurde außerdem mit verschiedenen Volumen (1,5 - 5 l) auf einer Seereise mit Nordseewasser durchgeführt. Dort erwies es sich aufgrund der Schwebstoffe als kompliziert, große Volumina an den küstennahen Probenahmestationen über die Disk zu extrahieren. Im Vergleich zu Proben, die mit Flüssig-Flüssig-Extraktion untersucht wurden, waren die SPE-Konzentrationen für jeden Analyten an jeder Station höher, zeigten jedoch Korrelationen innerhalb ihrer Größenordnung.

Weiterführende Tests werden zeigen müssen, wie diese Unterschiede zu begründen sind und ob die hier entwickelte Methode mit einem geeigneteren Elutionsmittelgemisch und optimierten Extraktionsbedingungen (z.B. eine Automatisierung des SPE-Verfahrens) die

zu hohen und niedrigen Wiederfindungsraten herausfallender Analyten verbessern kann, um zukünftig eine Alternative zur Flüssig-Flüssig-Extraktion darzustellen.

## Abstract

Pollution of aquatic ecosystems by non-polar organic pollutants is a widespread global problem that causes a threat not only to the marine environment but also human health due to the ability of persistent organic pollutants to bioaccumulation and toxicity. Despite the fact that these pollutants are banned in the EU, they can still be detected in the oceans due to their persistence. Regular monitoring is therefore carried out in the North Sea and Baltic Sea bordering Germany in order to better assess their distribution and remain in the environment. However, analysing non-polar pollutants in the water matrix is more difficult due to their lipophilic properties, as the pollutants adsorb to suspended matter and particles in the water and only a small proportion is present in dissolved form. This leads to low concentrations in the water phase, which means that detection of the target analytes is only possible with large volumes of sample water. So far, liquid-liquid extraction has proven to be successful, but is not the ideal method due to the use of large volumes of extraction agent, among other things.

Therefore, a method was developed to analyse the pollutant groups of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and chlorinated hydrocarbons (CHCs) using solid phase extraction (SPE). Various tests were carried out with SPE cartridges and discs, with the final focus being on extraction with discs, as these are suitable for larger volumes (>1 l). Water samples were mixed with a spiked solution, eluted from the discs with a methylene chloride/hexane mixture and measured using GC-MS. This showed very good recoveries of  $100 \pm 20 \%$  for the majority of PAHs. With the exception of a few analytes (aldrin, endrin, isodrin, trifluralin), the method also worked for CHCs ( $100 \pm 40 \%$ ). The method was also evaluated with different volumes (1.5 - 5 litres) on a research cruise with North Sea water. It was difficult to extract large volumes at the sampling stations near the coast via discs due to the suspended matter. Compared to samples analysed with liquid-liquid extraction, SPE concentrations were higher for each analyte at each station, but showed correlations within their order of magnitude.

Further tests will have to show how these differences can be explained and whether the developed method can improve the excessively high and low recovery rates of some analytes in order to represent an alternative to liquid-liquid extraction in the future. This could be done by testing a more suitable eluent mixture and under optimised extraction conditions (e.g. automation of the SPE process).

# Inhalt

|  |     |
|--|-----|
| Zusammenfassung.....   | I   |
| Abstract.....  | II  |
| Abkürzungsverzeichnis.....                                       | V   |
| Abbildungsverzeichnis.....                                       | VII |
| 1 Einleitung .....   | 1   |
| 2 Wissenschaftliche Grundlagen .....                             | 2   |
| 2.1 Persistente organische Schadstoffe.....                      | 2   |
| 2.1.1 PAK .....  | 3   |
| 2.1.2 CKW .....  | 5   |
| 2.1.2.1 PCB .....  | 5   |
| 2.1.2.2 Insektizide und Herbizide.....                           | 6   |
| 2.2 Umwelteintrag und -verbleib .....                            | 8   |
| 2.3 Umweltkonzentrationen und Abbau .....                        | 9   |
| 2.4 Reglementierungen .....                                      | 11  |
| 2.5 Untersuchung von unpolaren Schadstoffen in Umweltproben..... | 12  |
| 2.5.1 Festphasenextraktion .....                                 | 13  |
| 2.5.1.1 SPE-Kartuschen .....                                     | 14  |
| 2.5.1.2 Disks.....   | 15  |
| 2.5.2 Flüssig-Flüssig-Extraktion des BSHs .....                  | 16  |
| 3 Motivation und Zielsetzung.....                                | 17  |
| 4 Material und Methoden.....                                     | 18  |
| 4.1 Chemikalien.....   | 18  |
| 4.2 Methodenentwicklung .....                                    | 20  |
| 4.2.1 Spülen .....   | 21  |
| 4.2.2 Versuche zur Trocknung .....                               | 21  |
| 4.2.3 Versuche zu Elutionsmittel.....                            | 22  |
| 4.2.4 Versuche mit Salzwasser.....                               | 24  |
| 4.3 Methode .....  | 25  |
| 4.4 Methodenevaluation im Labor und auf See.....                 | 27  |
| 4.4.1 Untersuchungsgebiet.....                                   | 27  |
| 4.4.2 Probenahme .....   | 28  |
| 4.4.3 Abwandlung der SPE-Methode auf See.....                    | 29  |
| 4.5 Instrumentelle Analyse.....                                  | 30  |

|  |    |
|--|----|
| 4.6 Auswertung .....                               | 32 |
| 4.7 Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle..... | 33 |
| 5 Ergebnisse und Diskussion .....                  | 33 |
| 5.1 Wiederfindungsraten in gespikten Proben .....  | 37 |
| 5.2 Wiederfindungsraten der Umweltproben.....      | 40 |
| 5.3 Methodendiskussion.....                        | 48 |
| 6 Fazit und Ausblick .....                         | 50 |
| Literaturverzeichnis .....                         | 52 |
| Anhang .....                                       | I  |

## Abkürzungsverzeichnis

|                                 |  |
|---------------------------------|--|
| AT031                           | VWFS Atair Fahrt Nummer 031 im April 2024            |
| AWZ                             | ausschließliche Wirtschaftszone                      |
| BSH                             | Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie        |
| CE24001                         | RV Celtic Explorer Fahrt Nummer 24001 im Januar 2024 |
| CKW                             | Chlorierte Kohlenwasserstoffe                        |
| DCM                             | Dichlormethan  |
| DDD                             | Dichlordiphenyldichlorethan                          |
| DDE                             | Dichlordiphenyldichlorethen                          |
| DDT                             | Dichlordiphenyltrichlorethan                         |
| EPA                             | Environmental Protection Agency                      |
| GC                              | Gaschromatograph                                     |
| GC-MS                           | Gaschromatograph-Massenspektrometer                  |
| HCB                             | Hexachlorbenzol                                      |
| HCH                             | Hexachlorcyclohexan                                  |
| HELCOM                          | Helsinki-Kommission                                  |
| HLB                             | hydrophilic lipophilic balance                       |
| IUPAC                           | International Union of Pure and Applied Chemistry    |
| LLE                             | Liquid liquid extraction                             |
| LVI                             | Large Volume Injections                              |
| MSRL                            | Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie                     |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Natriumsulfat  |
| OGewV                           | Oberflächengewässerverordnung                        |
| OSPAR                           | Oslo-Paris-Übereinkommen                             |
| PAK                             | Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe         |

|      |                               |
|------|-------------------------------|
| PCB  | Polychlorierte Biphenyle      |
| PE   | Polyethylen                   |
| PP   | Polypropylen                  |
| POP  | persistent organic pollutants |
| SPE  | Solid Phase Extraction        |
| UQN  | Umweltqualitätsnorm           |
| WRRL | Wasserrahmenrichtlinie        |



## Abbildungsverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| Abbildung 1: Strukturformeln der zu untersuchenden PAK (erstellt mit ChemSketch).....            | 4  |
| Abbildung 2: Grundstruktur PCB (erstellt mit ChemSketch).....                                    | 6  |
| Abbildung 3: Strukturformeln DDX (erstellt mit ChemSketch).....                                  | 7  |
| Abbildung 4: Aufbau einer SPE-Kartusche (Badawy et al. 2022).....                                | 14 |
| Abbildung 5: Aufbauschema Extraktion mit Disks (3M 2009).....                                    | 15 |
| Abbildung 6: Wiederfindungsraten der n-Alkane mit Disks .....                                    | 21 |
| Abbildung 7: Phasentrennung im Vial nach Einengen (eigene Aufnahme) .....                        | 23 |
| Abbildung 8: Sichtlich verschmutzte SPE-Disk nach der Extraktion mit 5 l (eigene Aufnahme) ..... | 25 |
| Abbildung 9: Schema der Probenvorbereitung und -analyse .....                                    | 25 |
| Abbildung 10: Versuchsaufbau SPE-Disks (eigene Aufnahme) .....                                   | 26 |
| Abbildung 11: Monitoringstationen des BSH in der Deutschen Bucht (BSH).....                      | 28 |
| Abbildung 12: Probenahme mit Kugelschöpfer (eigene Aufnahme).....                                | 29 |
| Abbildung 13: Beispielbild einer Kalibriergerade eines PAK .....                                 | 32 |
| Abbildung 14: Wiederfindungsraten der Methode mit gespiktem Milli-Q-Wasser (PAK) .               | 38 |
| Abbildung 15: Wiederfindungsraten der Methode mit gespiktem Milli-Q-Wasser (CKW)                 | 39 |
| Abbildung 16: Gesamtkonzentration aller gemessenen PAK pro Messstation .....                     | 40 |
| Abbildung 17: Gesamtkonzentration aller gemessenen CKW pro Messstation.....                      | 41 |
| Abbildung 18: SPE und LLE Vergleich der PAK-Konzentrationen an der Station EIDER                 | 43 |
| Abbildung 19: SPE und LLE Vergleich der PAK-Konzentrationen an der Station ES1 ...               | 43 |
| Abbildung 20: SPE und LLE Vergleich der PAK-Konzentrationen an der Station URST2 .....           | 44 |
| Abbildung 21: SPE und LLE Vergleich der PAK-Konzentrationen an der Station ENTE1 .....           | 44 |
| Abbildung 22: SPE und LLE Vergleich der CKW-Konzentrationen an der Station EIDER .....           | 46 |
| Abbildung 23: SPE und LLE Vergleich der CKW-Konzentrationen an der Station ES1..                 | 46 |
| Abbildung 24: SPE und LLE Vergleich der CKW-Konzentrationen an der Station URST2 .....           | 47 |
| Abbildung 25: SPE und LLE Vergleich der CKW-Konzentrationen an der Station ENTE1 .....           | 47 |

## Tabellenverzeichnis

|   |     |
|---|-----|
| Tabelle 1: Umweltrelevante Parameter der PAK (nach Kielmann 2019); außer für [1], [2] und [3] abgerufen von <a href="https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov">https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov</a> ; abgerufen am 31.07.2024 ..... | 5   |
| Tabelle 2: Halbwertszeiten ausgewählter Analyten (Naphthalin nach (Howard et al. 2005); DDTs nach (Mansouri et al. 2017); PCB nach (Terzaghi et al. 2021)).....   | 11  |
| Tabelle 3: Vergleich SPE-Kartuschen und -Disks (nach(Badawy et al. 2022)).....  | 16  |
| Tabelle 4: Liste der verwendeten Chemikalien .....  | 18  |
| Tabelle 5: SPE-Proben AT031 Seefahrt.....   | 30  |
| Tabelle 6: Parameter der GC-MS .....  | 31  |
| Tabelle 7: Berechnete Wiederfindungsraten der Analyten mit der finalen Methode .....  | 35  |
| Tabelle A 1: Koordinaten der Probenahmestelle (AT031).....  | I   |
| Tabelle A 2: Zielanalyten der Methode.....  | I   |
| Tabelle A 3: Nachweis- und Bestimmungsgrenze der GC-Methode für die ausgewählten Analyten.....  | III |
| Tabelle A 4: Konzentrationen der gemessenen Analyten mittels SPE und LLE auf der AT031 .....  | IV  |

# 1 Einleitung

Der Schutz mariner Ökosysteme ist von essenzieller Bedeutung für die Erhaltung der biologischen Vielfalt. Darüber hinaus stellen marine Ökosysteme eine wichtige Grundlage für verschiedene Formen der Nutzung und Freizeitgestaltung dar, die für den Menschen von großem Nutzen sind. Die kommerzielle Nutzung der Meere hat in den letzten Jahrzehnten zugenommen und neben Schifffahrt und Fischerei sind weitere Ursachen wie Gasgewinnung, Off-Shore-Energieerzeugung oder Sand- und Kiesabbau hinzugekommen, die für den Eintrag von umweltgefährdenden Substanzen verantwortlich sind (BSH 2024b). Weitere anthropogene Einflüsse tragen dazu bei, dass Schadstoffe über die Luft und auch durch Einleitung von Flüssen in die Meere gelangen und sich über viele Jahre anreichern. Sie gefährden so nicht nur die im Meer lebenden Organismen, sondern auch uns Menschen, indem sie z.B. toxische und mutagene Wirkungen hervorrufen können (Umweltbundesamt 2024e). Dazu gehören auch organische Schadstoffe, die persistente Eigenschaften aufweisen und in der Umwelt schwer bis gar nicht abbaubar sind.

Trotz des Verbots der Herstellung und Verwendung von einigen besonders besorgniserregenden persistenten organischen Schadstoffen (POP) (Europäische Union 2019) sind sie nach wie vor verbreitet und sogar in abgelegenen Gebieten wie der Antarktis wurden signifikante Konzentrationen von polychlorierten Biphenylen (PCB) und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Schnee sowie variierende Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT)-Konzentrationen nachgewiesen (Vecchiato et al. 2015; Kim et al. 2013). Die Kontrolle des Eintrags und der Konzentrationen in die Umwelt ist deswegen von hoher Priorität.

Die an Deutschland angrenzenden Meere Nordsee und Ostsee werden über die Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie (MSRL) und die Meeresschutzabkommen OSPAR (Oslo-Paris-Konvention) und HELCOM (Helsinki-Kommission) hinsichtlich der Konzentrationen von Schadstoffen reguliert. Das meereschemische Labor des Bundesamtes für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH) ist verantwortlich für die Überwachung und Dokumentation dieser Schadstoffkonzentrationen. Ungefähr 100 organische Schadstoffe werden an den gleichen Stationen auf bis zu vier Mal im Jahr stattfindenden Routinefahrten in regelmäßigen Zeitabständen einem Monitoring unterzogen und anschließend der Öffentlichkeit in der Meeresumweltdatenbank (MuDAB) zur Verfügung gestellt (BSH 2024a).

Die Schadstoffe, die das BSH in Sediment und Wasser untersucht, lassen sich unterteilen in die Gruppen PAK, chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW), zu denen polychlorierte Biphenyle (PCB), Insektizide und Herbizide zählen, und n-Alkane. Sie kommen ubiquitär in der Umwelt vor, sind ungleichmäßig im Meer verteilt und kommen in unterschiedlichen, teils sehr geringen Konzentrationen im Ultraspurenbereich vor (BSH 2024a).

Da sich unpolare Schadstoffe aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften eher an Partikel anlagern statt frei gelöst im Seewasser vorzukommen, ist die analytische Bestimmung ihres prozentualen Anteils in der Wasserphase umso schwieriger.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, ein Verfahren mittels Festphasenextraktion (engl. *solid phase extraction*; SPE) zur Analyse von unpolaren organischen Schadstoffen im Meerwasser zu entwickeln und zu testen. Es soll im Vergleich zur bestehenden Methode, die mit flüssig-flüssig Extraktion (engl. *liquid liquid extraction*; LLE) erfolgt und große Volumina Lösemittel verwendet, ressourcenschonender, und weniger bedenklich hinsichtlich des Arbeitsschutzes sein. Hierfür werden SPE-Kartuschen und -Disks hinsichtlich ihrer Performance mit verschiedenen Volumina und Elutionsmitteln in Testversuchen mit Milli-Q-Wasser und schließlich im Versuch mit Realproben aus der Nordsee getestet und miteinander verglichen sowie Ergebnisse und Wiederfindungsraten gegenübergestellt. Anhand der Ergebnisse dieser Arbeit soll bewertet werden, ob das neue Verfahren alternativ zukünftig auf See angewendet werden kann ohne Verluste der Performance in Kauf nehmen zu müssen.

## 2 Wissenschaftliche Grundlagen

Im Folgenden werden die zu untersuchenden Schadstoffgruppen in Hinblick auf ihre chemischen Eigenschaften genauer beschrieben, sowie auf ihren Eintrag in die Umwelt, den dortigen Abbauprozess, bestehende Reglementierungen und ihre Analyse in der Wassermatrix eingegangen.

### 2.1 Persistente organische Schadstoffe

Unter persistenten organischen Schadstoffen versteht man chemische Verbindungen, die schwer abbaubar, bioakkumulierend in Organismen und der Nahrungskette sind und schädliche Auswirkungen auf Umwelt und Organismus aufweisen (Umweltbundesamt 2014).

Zu den POP gehören u. A. die Schadstoffgruppen Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW).

### 2.1.1 PAK

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sind chemische, organische Verbindungen, die zwei oder mehr kondensierte Benzolringe in ihrer Struktur erhalten. Sie entstehen durch unvollständige Verbrennung organischer Stoffe und können sich natürlich, z.B. bei einem Vulkanausbruch oder Waldbrand, bilden oder anthropogenen Ursprungs, wie bei der Nutzung von Verbrennungsmotoren, sein (Götz et al. 2009).

Ihre Verbreitung erfolgt über verschiedene Wege und sie werden für gewöhnlich als Gemisch aus mehreren Substanzen eingetragen (Kim et al. 2013). PAK sind umweltbeständig und weisen unterschiedliche Toxizität abhängig von ihrer Struktur auf, die sich auf Umwelt und Organismen in allen Ökosystemen auswirken (Abdel-Shafy und Mansour 2016).

Die Vorschriften zu Schadstoff- und Überwachungsgrenzen bei der chemischen Analyse knüpfen sich an 16 sogenannte „Stellvertreter“-PAK. Diese hat die US Environmental Protection Agency (EPA) 1977 in die Liste der „Priority Pollutants“ aufgenommen, da sie sehr giftig, leicht chemisch nachweisbar und häufig in Gewässern auffindbar sind (Brandt und Einhenkel-Arle 2016). Die EU hat zusammen mit dem Wissenschaftlichen Lebensmittelausschuss ebenfalls 16 (zum Teil gleiche, aber auch andere PAK) als prioritär eingestuft (Umweltprobenbank des Bundes 2024).

Einige PAK sind nicht nur aufgrund ihrer fortpflanzungsgefährdenden, mutagenen, und karzinogenen Eigenschaften, sondern auch wegen ihrer PBT-Eigenschaften besonders besorgniserregend. PBT-Stoffe sind persistent, d.h. sie können in der Umwelt kaum abgebaut werden und verbleiben dort sehr lange. Außerdem sind sie bioakkumulierend, d.h. sie reichern sich entlang der Nahrungskette und in Organismen an, und sie sind toxisch für Menschen und andere Organismen (Brandt und Einhenkel-Arle 2016).

Die Wasserlöslichkeit der PAK nimmt mit steigendem Molekulargewicht und zunehmender Anzahl der Ringe ab, weshalb sich die lipophilen Verbindungen im Meerwasser sehr gut an Schwebstoffen, Sedimenten und Biota anlagern (Löwe et al. 2013).

Die Wasserlöslichkeit kann über den  $\log K_{OW}$  beschrieben werden und liegt für PAK zwischen 3,3 und 8. Der  $K_{OW}$  ist der Octan-1-ol-Wasser-Verteilungskoeffizient, der beschreibt, welches Verhältnis ein Stoff in den Phasen Octan-1-ol (unpolar) und Wasser (polar) hat. Umso größer der  $K_{OW}$  ist, desto hydrophober ist eine Substanz und desto weniger löslich ist sie in Wasser (Engel und Foth 2007).

Eine Übersicht über die Struktur und ausgewählte physikalisch-chemische Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten PAK ist Abbildung 1 und Tabelle 1 zu entnehmen.

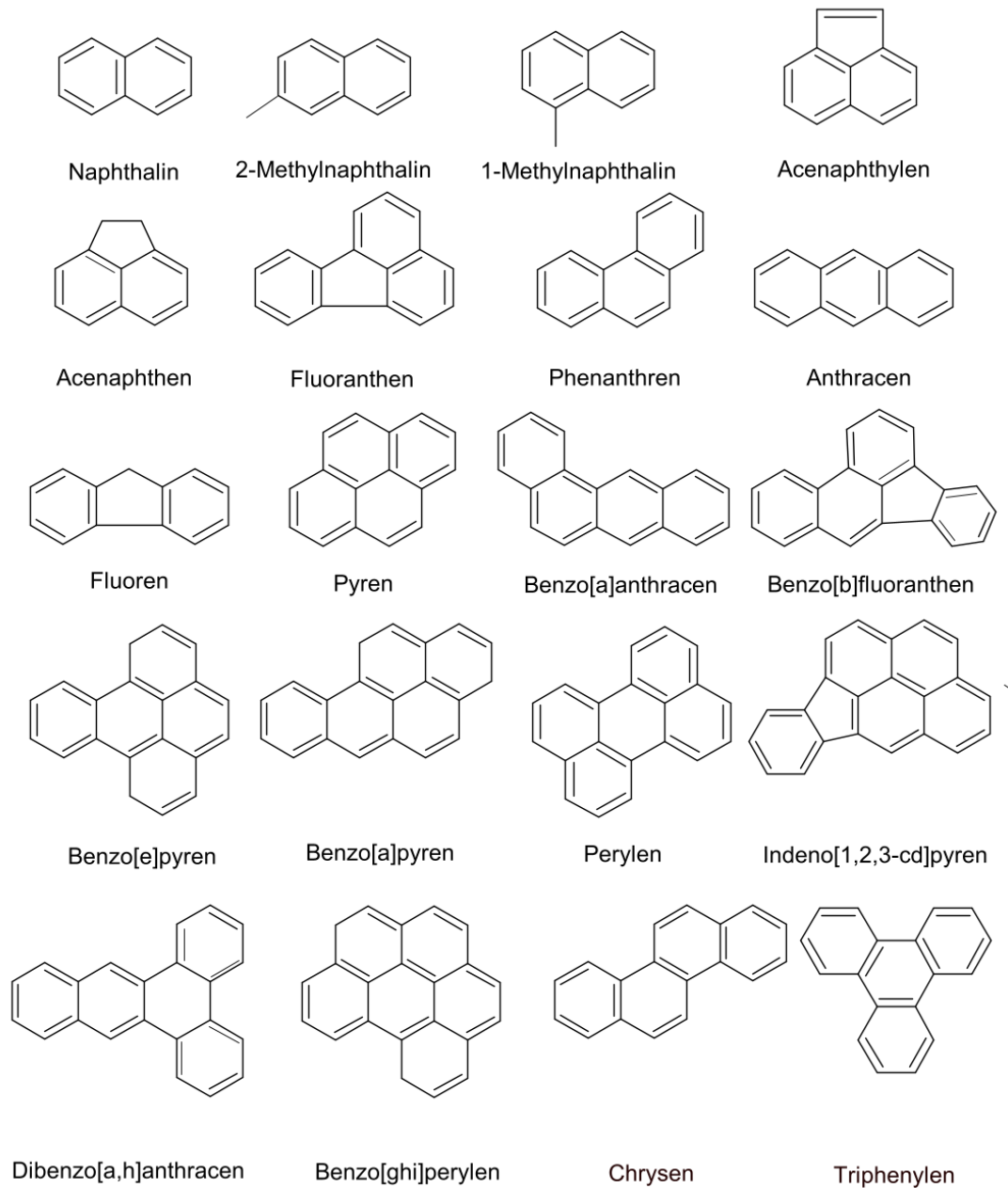


Abbildung 1: Strukturformeln der zu untersuchenden PAK (erstellt mit ChemSketch)

Tabelle 1: Umweltrelevante Parameter der PAK (nach (Kielmann 2019); außer für [1], [2] und [3] abgerufen von <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>; abgerufen am 31.07.2024

| Name                 | Molekulargewicht [g/mol] | Ringzahl | Löslichkeit in Wasser [mg/l]   | Siedepunkt [°C] | log $K_{ow}$ |
|----------------------|--------------------------|----------|--------------------------------|-----------------|--------------|
| Naphthalin           | 128 [1]                  | 2 [1]    | 31,7±0.26 [3]                  | 218 [3]         | 3,32 [1]     |
| 2-Methylnaphthalin   | 142                      | 2        | 24,6 bei 25°C                  | 241             | 3,86         |
| 1-Methylnaphthalin   | 142                      | 2        | 25 bei 25°C                    | 244             | 3,87         |
| Acenaphtylen         | 152 [1]                  | 3 [1]    | 3,93 bei 25°C                  | 280             | 4,07 [1]     |
| Acenaphthen          | 154 [1]                  | 3 [1]    | 3,9 bei 25°C                   | 277,5           | 3,94 [1]     |
| Fluoren              | 166 [1]                  | 3 [1]    | 1,98±0.04 [3]                  | 295 [3]         | 4,23 [1]     |
| Phenanthren          | 178 [1]                  | 3 [1]    | 1.29±0.07 [3]                  | 340 [3]         | 4,5 [1]      |
| Anthracen            | 178 [1]                  | 3 [1]    | 0.073±0.005 [3]                | 342 [3]         | 4,6 [1]      |
| Fluoranthen          | 202 [1]                  | 4 [1]    | 0.26±0.002 [3]                 | 384             | 5,2 [1]      |
| Pyren                | 202 [1]                  | 4 [1]    | 0.135±0.005 [3]                | 394             | 5,2 [1]      |
| Benzo[a]anthracen    | 228 [1]                  | 4 [1]    | 9,4X10 <sup>-3</sup> bei 25°C  | 437,6           | 5,66 [1]     |
| Chrysen              | 228 [1]                  | 4 [1]    | 2X10 <sup>-3</sup> [2]         | 448 [2]         | 5,8 [1]      |
| Triphenylen          | 228,3                    | 4        | 4,3X10 <sup>-2</sup> [2]       | 440 [2]         | 5,49 [2]     |
| Benzo[b]fluoranthen  | 252 [1]                  | 5 [1]    | 1,5X10 <sup>-3</sup>           | 481 [2]         | 6,4 [1]      |
| Benzo[e]pyren        | 252 [2]                  | 5        | 4,8X10 <sup>-3</sup> [2]       | 493 [2]         | 6,21 [2]     |
| Benzo[a]pyren        | 252 [2]                  | 5        | 3,8X10 <sup>-3</sup> [2]       | 493 [2]         | 6,35 [2]     |
| Perylen              | 252 [2]                  | 5        | 0,4X10 <sup>-3</sup> [2]       | 497 [2]         | 6,25 [2]     |
| Indeno[123]pyren     | 276 [1]                  | 6 [1]    | 6,2X10 <sup>-2</sup> bei 20°C  | 536 [2]         | 6,7 [1]      |
| Dibenz[a,h]anthracen | 278 [1]                  | 5 [1]    | 2,49X10 <sup>-3</sup> bei 25°C | 524             | 6,5 [1]      |
| Benzo[ghi]perylen    | 278 [1]                  | 6 [1]    | 2,6X10 <sup>-4</sup> [3]       | 550             | 6,9 [1]      |

[1] (Sverdrup et al. 2002)

[2] (Heemken et al. 1998)

[3] (Sakshi et al. 2019)

## 2.1.2 CKW

Unter den CKW werden polychlorierte Biphenyle, Dichlordiphenyltrichlorethan und dessen Metabolite, Hexachlorbenzol (HCB) und die Substanzgruppe der Hexachlorcyclohexane (HCH) zusammengefasst und bezüglich ihres Auffindens und Verbleibs in der Meeresumwelt beurteilt.

### 2.1.2.1 PCB

Polychlorierte Biphenyle (PCB) gehören zu den chlorierten Kohlenwasserstoffen und sind organische Schadstoffe, die in ihrer chemischen Struktur zwei aromatische Ringe haben, in denen ein bis zehn Chloratome die Wasserstoffatome ersetzen. Sie werden aus Erdöl und Teer gewonnen, durch Extrahieren von Benzol in Biphenyl umgewandelt und letztendlich chloriert (Montano et al. 2022).

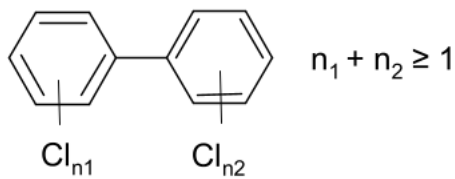


Abbildung 2: Grundstruktur PCB (erstellt mit ChemSketch)

Aufgrund der verschiedenen strukturellen Kombinationen, die durch Anzahl und Position der Chlortatome entstehen, gibt es 209 verschiedene Verbindungen, sogenannte Kongenere, die durch die IUPAC Nomenklatur durchnummeriert sind, um die Benennung zu vereinfachen (Mills et al. 2007).

In den 1980er Jahren wurden PCB in Deutschland als technische Gemische produziert und fanden hauptsächlich Verwendung unter anderem in Hydraulikanlagen als Hydraulikflüssigkeit, in Transformatoren und elektrischen Kondensatoren sowie als Weichmacher in Lacken. Ihre Verwendung und Herstellung ist in Deutschland seit 1989 verboten, Konzentrationen in der Umwelt sind jedoch noch immer nachweisbar (Umweltbundesamt 2024b).

Durch ihre Resistenz gegenüber thermischem und chemischem Abbau wirken sie in Meeresorganismen und Menschen bioakkumulierend und stellen deshalb nach wie vor ein Problem für die Umwelt und menschliche Gesundheit dar (Montano et al. 2022).

PCB gelten als endokrine Disruptoren, d.h. sie beeinträchtigen die normale Funktion des Hormonsystems, und durch anhaltende Exposition kann die Fruchtbarkeit von Tieren und Menschen eingeschränkt werden (Montano et al. 2022). Korrelationen zwischen biochemischen Parametern (Hormonkonzentrationen und Cytochrom-P450-Enzymaktivitäten) und Rückständen endokrin wirksamer Chemikalien bei Meerestierarten weisen darauf hin, dass selbst bei den derzeitigen Expositionen toxische Auswirkungen nachweisbar sind (Tanabe 2002).

#### 2.1.2.2 Insektizide und Herbizide

Dichlordiphenyltrichlorethan, kurz DDT, steht als Vertreter für die chlororganischen Kohlenwasserstoffe, die als Insektizide verwendet wurden und bis heute in der Umwelt nachweisbar sind. Seit den 1930er Jahren wurde DDT in der Land- und Forstwirtschaft zur Bekämpfung von Schadinsekten verwendet, 1972 jedoch in der BRD und 1988 in der ehemaligen DDR verboten. In einigen Entwicklungsländern findet es zur Bekämpfung von Malaria weiterhin Anwendung und kommt über die Atmosphäre und den Import



landwirtschaftlicher Produkte nach Europa. In der chemischen Analytik werden neben den Konzentrationen des Hauptisomers p,p'-DDT auch die Abbauprodukte p,p'-DDE und p,p'-DDD gemessen (Löwe et al. 2013). P,p'-DDT besteht aus zwei Benzolringen, an denen jeweils ein Wasserstoff durch ein Chloratom substituiert ist und an deren zentralem Kohlenstoffatom eine Trichlormethangruppe bindet, wie in Abb. 3 zu erkennen ist.

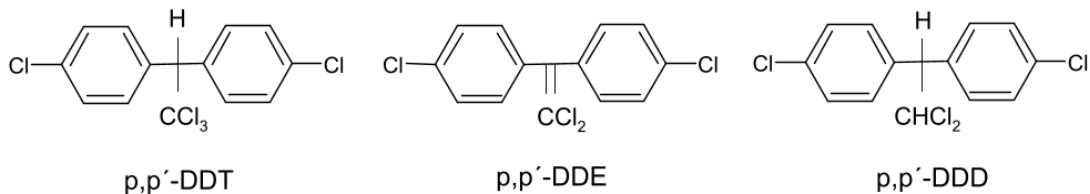


Abbildung 3: Strukturformeln DDX (erstellt mit ChemSketch)

DDT weist eine geringe Wasser- und hohe Fettlöslichkeit auf ( $\log K_{OW} = 6,9$ ) und zeigt daher eine starke Affinität zu Schwebstoffpartikeln im Wasser (Mansouri et al. 2017). Einige Abbauprodukte sind sehr persistent und haben sich in Boden und Sediment angereichert (RÖMPP-Redaktion et al. 2017). Aufgrund der Toxizität, Hydrophobie und bioakkumulativen Eigenschaften wurde DDT von der US-Umweltschutzbehörde (EPA) in die nationale Prioritätenliste der Umweltschadstoffe als prioritär persistente organische Schadstoffe und endokrin wirksame Chemikalien aufgenommen (Mansouri et al. 2017). Weiterhin ist es in der Stockholm Konvention als POP aufgeführt, jedoch nicht in der Wasserrahmenrichtlinie als prioritärer Stoff (Umweltbundesamt 2024c; Europäische Union 2013).

Versuche haben gezeigt, dass DDT und seine Metabolite Potential haben, endokrin schädigend zu sein und das Fortpflanzungssystem zu beeinflussen, auch wenn die Auswirkungen bei verschiedenen Tierarten in Abhängigkeit von der Exposition variieren können. Bei Menschen gab es keinen eindeutigen Beweis dafür, dass DDT karzinogen ist (Harada et al. 2016).

Neben DDT sind in der Schadstoffanalytik das Insektizid Hexachlorcyclohexan (HCH) sowie das Fungizid Hexachlorbenzol (HCB) bedeutsam.

HCH besitzt acht Isomere, wovon  $\gamma$ -HCH, auch Lindan genannt, als Insektizid für Obst und Gemüse hergestellt und als Saatgut- und Bodenbehandlung verwendet wurde (ATSDR 2024). HCH liegt aufgrund der polaren Eigenschaften ( $\log K_{OW} = 3,6 - 3,9$ ) eher in der Wasserphase vor, nur ein Anteil von ca. 10 % ist an Schwebpartikel gebunden (Löwe et al. 2005). Lindan ist fast unlöslich in Wasser, gewässergefährdend und ist für

Wasserorganismen sehr giftig (GESTIS-Stoffdatenbank 2024b). Es besteht keine Gefahr zur Reproduktionstoxizität und Mutagenität, jedoch besteht Verdacht auf Kanzerogenität (GESTIS-Stoffdatenbank 2024b). In den meisten europäischen Ländern besteht seit den 1970er Jahren ein Anwendungsverbot für das technische Gemisch (Löwe et al. 2005).

HCB wurde hauptsächlich als Fungizid in Holzschutzmitteln, aber auch als Flammschutzmittel für Kunststoffe und Weichmacher verwendet. Es gelangt durch Verbrennung chlorhaltiger Produkte und bei der Herstellung von Lösemitteln in die Umwelt. HCB ist praktisch unlöslich in Wasser und gewässergefährdend. Es ist nicht mutagen, für den Menschen jedoch karzinogen (GESTIS-Stoffdatenbank 2024a). In Deutschland sind Herstellung und Weiterverarbeitung seit 1993 verboten (Löwe et al. 2005).

## 2.2 Umwelteintrag und -verbleib

PAK entstehen durch unvollständige Verbrennung organischer Stoffe und können sich natürlich, z.B. bei einem Vulkanausbruch oder Waldbrand, bilden oder anthropogenen Ursprungs, wie bei der Nutzung von Verbrennungsmotoren, sein (Götz et al. 2009). Der Eintrag von PAK über die Luft erfolgt hauptsächlich durch Feuerungen in Haushalten und Gewerbe, aus Industrieprozessen oder Großfeuerungsanlagen. Auch direkte Eintragungsquellen wie Lecks oder Unfälle beim Transport oder der Raffination von Erdöl sind für großflächige Verschmutzungen der Meere verantwortlich, z.B. wenn es zu einem Tankerunfall oder einer Explosion einer Bohrplattform kommt (Umweltbundesamt 2016).

PCB werden ungewollt durch Waldbrände und Vulkanausbrüche freigesetzt und entstehen als Nebenprodukt in der Metallindustrie, bei der(Abfall-)Verbrennung und bei der Herstellung von Tinte und Pigmenten (Umweltbundesamt 2024b; Montano et al. 2022).

Sie verbreiten sich aufgrund des Heuschreckeneffekts durch Ablagerungs- und Resuspensionsprozesse in der Luft, was bedeutet, dass sie über große Entfernungen hinweg transportiert und noch weit von ihrer Expositionsquelle gemessen werden können (Montano et al. 2022). Die Exposition für den Menschen erfolgt durch Einatmen, Verschlucken von Staub, Hautkontakt und die Nahrungsaufnahme. Der Verzehr von PCB-kontaminierten Lebensmitteln wie Fisch, Meeresfrüchten und tierischen Produkten ist der wichtigste Expositionsweg (Montano et al. 2022).

Betrachtet man DDT, erreichen beim Einsatz als Pestizid auf landwirtschaftlich genutzten Flächen nur 10 % des DDTs die tatsächlichen biologischen Ziele. Der Rest wird in die

Umwelt freigesetzt. Aus kontaminierten Böden kann DDT ebenfalls in die Luft verdunsten und anschließend in Oberflächengewässer abgelagert werden. Dort wird es an feste Partikel gebunden und im Sediment abgelagert, wo es dann von Fischen aufgenommen werden kann und sich in der Nahrungskette anreichert (Mansouri et al. 2017)

Die Verbreitung von organischen Schadstoffen erfolgt überwiegend durch Flüsse oder über die Luft. Flüsse transportieren Schadstoffe aus städtischen und landwirtschaftlichen Gebieten ins Meer und Abwasser. PAK beispielsweise gelangen aus Kläranlagen und diffusen Quellen in Gewässer. Auch Ablagerungen auf städtischen Böden gefolgt von Erosion und Oberflächenabfluss sind ein Eintragspfad in Gewässer (Umweltbundesamt 2016). Für die meisten Schadstoffe ist die Elbe die Haupteintragsquelle in die Nordsee.

In der aquatischen Umwelt binden sich organische Schadstoffe aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit und hohen Lipophilie an Sedimente und Partikel und verbleiben dort mehrere Jahre (Chattopadhyay und Chattopadhyay 2015). PAK können wieder bioverfügbar für Organismen werden, indem sie durch Bodenströmungen und Turbulenzen vom Sediment in die Wassersäule resuspendiert werden. So sind diese Schadstoffe trotz der teilweisen Verbote in Deutschland noch immer in der Umwelt nachweisbar.

### 2.3 Umweltkonzentrationen und Abbau

PAK können biotisch und abiotisch abgebaut werden. Der aerobe Abbau erfolgt durch Bakterien, Hefen und Pilze und ist abhängig von der Ringanzahl, Molekülstruktur und Bioverfügbarkeit. Hierbei gilt, dass Verbindungen mit weniger Ringen, wie Naphthalin, die eine gute Wasserlöslichkeit aufweisen, schnell und vollständig mineralisiert werden können. PAK mit mehreren Benzolringen sind schwer bis gar nicht abbaubar. Der anaerobe Abbau erfolgt ebenfalls durch Bakterien, häufig unter denitrifizierenden, sulfatreduzierenden und methanogenen Bedingungen. Abiotische Abbauprozesse sind Hydrolyse, Redoxreaktionen und Photolyse, wobei Photolyse nur in den oberen Millimetern der Bodenschicht möglich ist. Dadurch haben Pyren und Anthracen beispielsweise in Wasser unter voller Sonneneinstrahlung eine Lebensdauer von ca. 1h. Nach Eintrag in die Umwelt unterliegen PAK einem photooxidativen Abbau, d.h. die Konzentrationen in der Luft sind im Winter aufgrund der verminderten Sonneneinstrahlung höher als im Sommer (Leonhäuser 2006a).

Wang et al. (2020) haben Konzentrationen von 18 PAK in Sedimenten der Nord- und Ostsee bestimmt. Für die Ostsee wurden 24 und für die Nordsee 27

Oberflächensedimentproben genommen. Die Summe aller PAK in der Ostsee ergaben 0.91–5361 ng/g Trockengewicht, die der Nordsee 0.46–227 ng/g Trockengewicht. Naphthalin beispielsweise wies Konzentrationen von 0.02–16.4 ng/g in der Ostsee und 0.02–2.91 ng/g in der Nordsee auf (Wang et al. 2020). Witt et al. (1995) haben 15 PAK in Oberflächenwasser der Ostsee untersucht und dabei Summen-Konzentrationen im Bereich von 3,85 ng/l bis 14,1 ng/l gemessen, wobei niedermolekulare PAK dominierend waren (Witt 1995). Die Summe der PAK-Konzentrationen in der Nordsee, die mit den Ostseeproben verglichen werden sollten, waren um mindestens das doppelte geringer als in der Ostsee und reichten von 0,63 ng/l bis 3,51 ng/l (Witt 1995).

PCB können aerob oder anaerob abgebaut werden, der Abbau ist jedoch unvollständig. Beim anaeroben Abbau werden Chloratome von hochchlorierten PCB entfernt, die dann aerob zersetzt werden. Der biologische Abbau erfolgt durch Mikroorganismen, indem PCB als Kohlenstoffquelle verwendet werden, die Mineralisation, oder durch Cometabolismus, wo eine zusätzliche Substanz als Energiequelle benötigt wird. PCB mit niedrigem Chlorierungsgrad werden schneller abgebaut, höher chlorierte PCB sind nicht abbaubar (Leonhäuser 2006b).

DDD und DDE sind Abbauprodukte und Metabolite von DDT. DDE wird nicht kommerziell produziert, kann jedoch durch Dehydrochlorierung von DDT in alkalischer Lösung entstehen und wird oft in höheren Konzentrationen als DDT in der Umwelt gefunden (National Library of Medicine 2022). DDD entsteht durch abiotische Dechlorierung besonders in der anaeroben Umgebung von Sedimenten (RÖMPP-Redaktion et al. 2020a). In der Natur existieren verschiedene Formen von DDT, DDE und DDD, sogenannte Isomere. Die sechs häufigsten Isomere, die in Studien identifiziert werden, umfassen technisches DDT, p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE, o,p'-DDE, technisches DDD und o,p'-DDD (National Library of Medicine 2022).

In Grundwasser und Flüssen werden DDD-Konzentrationen von weniger als 0,5 µg/l gemessen, in unbelasteten Sedimenten weniger als 1 µg/kg und in belasteten 1-10 mg/kg. Auch in marinen Lebewesen wie Fischen und Seehunden sind Konzentrationen im Bereich von einigen µg/kg in Fischmuskeln bis hin zu 10 mg/kg in Seehundfett gemessen worden (RÖMPP-Redaktion et al. 2020a). DDD hat eine Halbwertszeit von 4,2 bis 4,5 Jahren in anaeroben Sedimenten (RÖMPP-Redaktion et al. 2020a).

DDE wurde in Nordseesedimenten in Konzentrationen von 64-290 ng/kg nachgewiesen, abhängig von der Tiefe, während im Mittelmeer verschiedene Lebewesen 1,5 - 16,5 µg/kg

(max. 400 µg/kg) DDE-Konzentrationen aufwiesen. In Seehundfett konnten 138 mg/g gemessen werden (RÖMPP-Redaktion et al. 2020b).

Tabelle 2: Halbwertszeiten ausgewählter Analyten (Naphthalin nach (Howard et al. 2005); DDTs nach (Mansouri et al. 2017); PCB nach (Terzaghi et al. 2021))

|                   | <b>Erde</b>      | <b>Sediment</b> | <b>Wasser</b> | <b>Atmosphäre</b> |
|-------------------|------------------|-----------------|---------------|-------------------|
| <b>Naphthalin</b> | 108.3–143.2 Tage | 2.3–3.6 Tage    | -             | -                 |
| <b>PCB 28</b>     | 2-3,5 Jahre      | -               | -             | -                 |
| <b>PCB 52</b>     | 1,5-3 Jahre      | -               | -             | -                 |
| <b>DDT</b>        | 4-30 Jahre       | 1-4 Jahre       | 26-56 Tage    | 1,5-3 Tage        |
| <b>DDD</b>        | 160 Tage         | 4,2-4,5-        | 190 Jahre     | 4 Tage            |
| <b>DDE</b>        | 151-672 Tage     | -               | 1-6 Tage      | 17 h bis 2 Tage   |

## 2.4 Reglementierungen

Das Einbringen von persistenten organischen Chemikalien in die Umwelt wird seit 2001 im Zuge des Stockholmer Übereinkommens kontrolliert. Die teilnehmenden Regierungen, u.a. Deutschland, verpflichten sich zu Maßnahmen, die das Ziel haben, die Freisetzung von POPs zu verringern oder zu verbieten. Außerdem sollen keine neuen Stoffe mit POP-Eigenschaften hergestellt werden und Ein- und Ausfuhren dürfen nur reguliert stattfinden. Umgesetzt wird die Stockholm Konvention von der EU durch die „Verordnung (EU) 2019/1021 [...] über persistente organische Schadstoffe“ (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit 2024).

Zur Überwachung von Schadstoffen in maritimen Gewässern gelten verschiedene Anforderungen von EU-Richtlinien, regionalen Abkommen und rechtlichen Vorgaben (BLANO-Geschäftsstelle Meeresschutz 2020).

Für die an die Bunderepublik Deutschland angrenzenden Meere gilt übergeordnet die „Richtlinie 2008/56/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 17. Juni 2008 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Meeresumwelt“, kurz Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie (MSRL), genannt, die grundlegend für die EU-weite Meerespolitik ist (BLANO-Geschäftsstelle Meeresschutz 2020). Artikel 1 sieht vor, Einträge von Schadstoffen in die Meeresumwelt zu verhindern und verringern, um Auswirkungen auf das Ökosystem und die Artenvielfalt zu vermeiden (MSRL 2008).

Das Messprogramm 354, welches die Anforderungen der MSRL vertritt, sieht die Messung von Schadstoffen in der Nordsee in der ausschließlichen Wirtschaftszone (AWZ)

vor. Als Anforderungen treten hier das OSPAR-Übereinkommen, die Trilaterale Wattenmeerzusammenarbeit und die Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) in Kraft. Organische Schadstoffe (polar und unpolar) werden zwei bis vier Mal pro Jahr vom BSH in-situ beprobt. Die Messprogramme sind national geltend, stellen die kleinste Einheit in der Meeresumweltüberwachung dar und können verschiedenen Monitoringanforderungen dienen (BLANO-Geschäftsstelle Meeresschutz 2020).

Für die Ostsee gilt das Messprogramm 356 zur Überwachung von Schadstoffen in der AWZ, das auf dem HELCOM-Übereinkommen und der WRRL basiert. Hier werden zwei Mal pro Jahr vom Leibniz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde (IOW) im Auftrag des BSH in-situ-Beprobungen durchgeführt (BLANO-Geschäftsstelle Meeresschutz 2020).

Auch für deutsche Küstengewässer gibt es Richtlinien, die die Schadstoffeinträge überwachen. Dies ist die WRRL, die in der Oberflächengewässerverordnung (OGewV) verankert und darauf ausgelegt ist, für einen „guten Zustand“ bei allen Flüssen, Seen, Grundwasser und auch Küstengewässern bis spätestens 2027 zu sorgen (Umweltbundesamt 2024a).

Die genannten Reglementierungen stellen die Grundlage für das Monitoring für Schadstoffe in der Nordsee durch das BSH. Die Grenzwerte aller vom BSH überwachten Schadstoffe sind nicht klar definiert, es wird sich jedoch auf die Umweltqualitätsnormen (UQN) in Anlage 8 der Oberflächengewässerverordnung (OGewV) berufen. Die OGewV enthält Stoffe, die zur Einstufung des chemischen Zustands dienen und ihre Jahresdurchschnittskonzentrationen enthalten (Bundesministerium der Justiz 2024). Als UQN wird die „Konzentration eines bestimmten Schadstoffs oder einer bestimmten Schadstoffgruppe, die in Wasser, Sedimenten oder Biota aus Gründen des Gesundheits- und Umweltschutzes nicht überschritten werden darf“ (Bundesministerium der Justiz 2016) definiert.

## 2.5 Untersuchung von unpolaren Schadstoffen in Umweltproben

Für die Untersuchung von unpolaren organischen Schadstoffen in wässrigen Umweltproben bestehen verschiedene Möglichkeiten der Analytik. Im Folgenden werden die Möglichkeiten der Festphasen- und der Flüssig-Flüssig-Extraktion dargestellt. In Bezug auf die Festphasenextraktion werden bereits veröffentlichte Methoden genauer betrachtet und das Vorgehen mit Hilfe von Kartuschen und Disks miteinander verglichen. Beim Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren wird lediglich auf das vom BSH genutzte Verfahren kurz eingegangen.

### 2.5.1 Festphasenextraktion

Das Prinzip der Festphasenextraktion basiert auf dem folgenden Funktionsprinzip: das Sorbens wird mit einem Lösemittel aktiviert, die Konditionierung. Anschließend wird die Probe, auf das Sorbensmaterial gegeben. Häufig verwendete Sorbenzien sind C18-Material, Kieselgel und Ionenaustauscharze (Badawy et al. 2022). Unterstützend ist dabei Überdruck oder ein angelegtes Vakuum, was die Probe von unten durch das Material zieht (Maciel et al. 2021). Die Zielanalyten werden durch Adsorptionsmittelpartikel geleitet, an die sie eine größere Anziehungskraft haben als die Flüssigkeit selbst. Anschließend werden die Analyten durch Elution mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahiert (Badawy et al. 2022). Oft folgt ein Waschschrift, der unerwünschte Komponenten entfernt und schlussendlich werden im Elutionsschritt die Zielanalyten gebunden.

Zur Untersuchung von unpolaren organischen Schadstoffen mittels SPE-Verfahren gibt es verschiedene Veröffentlichungen. Nachfolgend werden einige ausgewählte, die sowohl mit Disks als auch Kartuschen PAK oder CKW extrahieren, kurz beschrieben.

Fauvelle et al. (2018) beschreiben in ihrer Publikation die Extraktion von Organophosphatestern (OPEs), Phthalaten (PAEs), Bisphenolen (BPs), perfluorierten Verbindungen (PFCs) und chlororganischen Verbindungen (OCs) in Seewasser. Dabei verwenden sie Glaskartuschen gefüllt mit HLB (hydrophilic lipophilic balance) -Material und als Konditionierungsmittel Aceton, Ethylacetat, Dichlormethan (DCM) und Milli-Q-Wasser nacheinander in dieser Reihenfolge. Nach der Probenaufgabe erfolgt ein Waschschrift mit Milli-Q-Wasser, gefolgt von einer zwei-stündigen Trocknung der Kartuschen. Für eine Multi-Elution, die dem Polaritätsgradienten folgt, werden Hexan, ein Hexan/DCM-Gemisch 50:50 (v/v), Ethylacetat und schließlich Methanol nacheinander auf die Kartusche gegeben (Fauvelle et al. 2018).

Eine andere Methode, die mit SPE-Disks arbeitet und auch für die Bestimmung von u.a. Organochlor-Pestiziden in wässrigen Lösungen einschließlich Grundwasser und Abwasser geeignet ist, ist die EPA-Methode 3535 (US EPA et al. 2007). Diese Methode empfiehlt C<sub>18</sub>-SPE-Disks von Empore<sup>TM</sup> oder Disks mit ähnlicher Performance zu verwenden. In diesem Fall wird mit einem Spülschritt begonnen, bei dem zuerst DCM und anschließend Aceton am Glasreservoir entlang auf die Disks gegeben wird. Die Konditionierung erfolgt mit Methanol und Milli-Q-Wasser. Danach wird die Probe auf die Disk gegeben, mit Anlegen eines Vakuums durch die Disk gezogen und diese danach für ca. 3 min getrocknet. Die Elution erfolgt mit Aceton und DCM (US EPA et al. 2007).

Eine Veröffentlichung zur Bestimmung von PAK ist z.B. die F50 – DIN EN 16691:2015-12. Sie beschreibt die Festphasenextraktion mit SPE-Disks für ausgewählte PAK mit anschließender Auswertung mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie in Wasserproben, die bis zu 500 mg/l Schwebstoffanteil enthalten (EN 16691). Bei dieser Methode werden die Disks mit DCM, Aceton und anschließend Wasser konditioniert und die Probe mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 25 ml/min durch die Disk geleitet. Die Probeflasche wird gespült, um restliche Analyten ebenfalls aufzufangen. Es folgt kein Waschschrift. Die Disks werden nach der Extraktion für höchstens 5 min unter Stickstoffstrom getrocknet. Eluiert wird mit Aceton sowie mit DCM in mehreren Schritten (EN 16691).

### 2.5.1.1 SPE-Kartuschen

Kartuschen sind das gängigste Einwegformat in der chemischen Analytik und es gibt unzählige Methoden mit ihnen, die auf die Untersuchung unterschiedlicher Schadstoffgruppen abzielen. Sie bestehen aus einem röhrenförmigen Behälter, der unterschiedliche Volumina aufnehmen kann und der ein festes Sorbensmaterial, ebenfalls mit unterschiedlichen Mengen, enthält (Abb. 4) (Badawy et al. 2022). Die Probe wird über Kartuschenaufsätze und einen Schlauch, der in die Probe reicht, auf das Sorbens gegeben. Auf einer Vakuunkammer ist Platz für mehrere Kartuschen, sodass verschiedene Proben gleichzeitig extrahiert werden können. Vorteilig sind Kartuschen, da sie einfach handzuhaben und zu automatisieren sind. Besonders bei kleinen Probevolumina sind sie kostengünstiger als Disks (Badawy et al. 2022). Die Extraktion von Schwebstoff enthaltenden Wasserproben ist hier jedoch schwerer als mit SPE-Disks aufgrund der kleineren Querschnittsfläche.

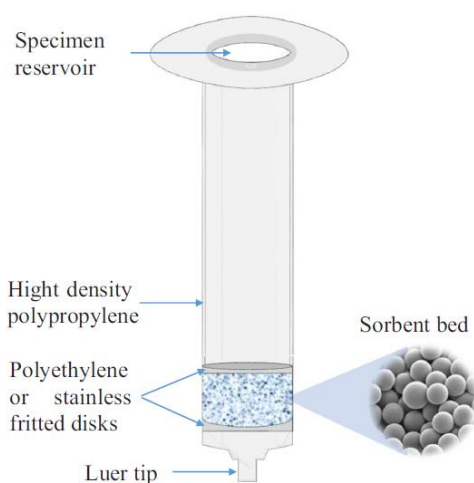


Abbildung 4: Aufbau einer SPE-Kartusche (Badawy et al. 2022)



### 2.5.1.2 Disks

SPE-Disks sind vom Funktionsprinzip ähnlich zur Kartusche (Badawy et al. 2022). Wie in Abb. 5 zu erkennen ist, werden sie in ein wiederverwendbares Gestell gelegt, haben eine größere Querschnittsfläche (bis zu 96 mm) als Kartuschen und größere Sorptionsmittelpartikel. Dadurch ist die Oberfläche und die Kapazität, Analyten aufzunehmen, viel größer, was zu kürzeren Extraktionszeiten führt und besonders bei großen Probevolumina vorteilig ist. Schwebstoffe und Verunreinigungen können so aufgehalten werden und nur die Analyten werden durch die Scheibe hindurchgelassen (Badawy et al. 2022). Die am häufigsten verwendete Disk-Größe beträgt 47 mm im Durchmesser und nimmt Volumina von 0,5 bis 1 l auf. Für größere Probevolumina sind Diskgrößen von 47-90 mm besser geeignet (Erger und Schmidt 2014). Für die Extraktion von unpolaren Verbindungen wird C18-modifiziertes Siliziumdioxid verwendet; die Vielfalt der verfügbaren Sorbentien ermöglicht eine selektive Extraktion von Analyten, sodass SPE-Disks in vielen verschiedenen Bereichen Anwendung finden (Erger und Schmidt 2014). Das C18-Material eignet sich besonders für Pestizide, Organochlorpestizide, Organophosphorpestizide, Herbizide, Insektizide, PCB, Phthalatester und PAK (Erger und Schmidt 2014), da die hydrophobe C18-Phase effektiv an unpolare Verbindungen bindet, und ist somit ein „Allround-Material“, welches für verschiedene Applikationen simultan verwendet werden kann.

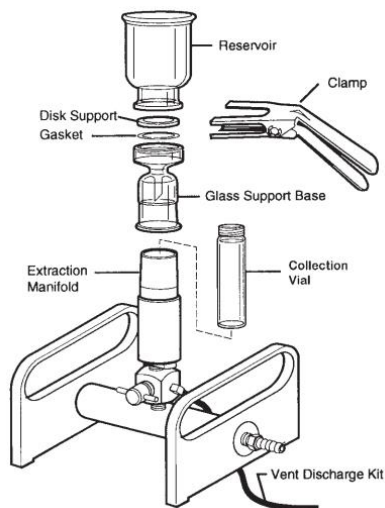


Abbildung 5: Aufbauschema Extraktion mit Disks (3M 2009)

Nachfolgend sind in Tabelle 2 die Unterschiede für SPE-Kartuschen und -Disks zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 3: Vergleich SPE-Kartuschen und -Disks (nach(Badawy et al. 2022))

|                       | <b>Kartusche</b>   | <b>Disk</b>  |
|-----------------------|--|--|
| <b>Probevolumen</b>   | 50-500 ml  | 0,5-1 l  |
| <b>Anwendung</b>      | Vielfalt an Probematrizen  | Umfangreiche Proben  |
| <b>Vorteile</b>       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Einfacher Aufbau im Labor</li> <li>• Vielfältiger Einsatz</li> <li>• Niedrige Kosten</li> <li>• Möglichkeit Analyten auf festem Sorbens zu lagern</li> </ul>                | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Betrieb mit kleinen Elutionsvolumen</li> <li>• Schnelle Fließgeschwindigkeiten durch größere Querschnittsfläche</li> <li>• Geringe Extraktionszeit für umfangreiche Proben</li> </ul> |
| <b>Beschränkungen</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Kleiner Querschnitt</li> <li>• Langsame Fließgeschwindigkeiten</li> <li>• Verstopfung</li> <li>• Kanalisierung</li> <li>• Kostenintensiv bei großer Probenanzahl</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Verringerung des Durchbruchvolumens</li> <li>• Verlust bei kleinen Probevolumina</li> <li>• Kostenintensiv</li> </ul>   |

### 2.5.2 Flüssig-Flüssig-Extraktion des BSHs

Die bisher am BSH angewandte Methode zur Analyse von unpolaren organischen Schadstoffen in Wasserproben erfolgt mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion.

Zur Extraktion eines 10 l Probevolumens werden 200 ml Pentan sowie ein interner Standard zur Probe gegeben und mit einem Rührer Seewasser und Lösemittel für 15 min durchmischt. Es folgt eine Absetzzeit von einer Stunde, in der eine Trennschicht entsteht und sich das Pentan mit den Analyten an der Oberfläche sammelt. Mithilfe einer speziellen Vorrichtung kann das Lösemittel nach Verdrängung an der Oberfläche extrahiert und in Probeflaschen aufgefangen werden. Die Probe wird im nächsten Schritt auf ca. 1 ml eingengt und aufbewahrt, um zu einem späteren Zeitpunkt im Labor weiter bearbeitet werden zu können (Neukirchen 2019). Dort erfolgt nach der Aufkonzentrierung ein Kieselgel-Clean-Up. Die Probe wird über eine Säule mit Kieselgel als Sorbens gegeben und störende Analyten, wie polare Substanzen, sollen auf der Säule hängen bleiben.

### 3 Motivation und Zielsetzung

Die Analyse von unpolaren Schadstoffen ist insbesondere aufgrund ihrer hydrophoben Eigenschaften in Meerwasserproben mit Schwierigkeiten verbunden. Bis dato werden Wasserproben bei der Untersuchung von unpolaren organischen Schadstoffen am BSH mit Hilfe einer Flüssig-Flüssig-Extraktion untersucht. Aus verschiedenen Aspekten, die im Folgenden genauer beleuchtet werden, soll eine Möglichkeit gefunden werden, die Analytgruppen PAK und CKW möglichst mit Festphasenextraktion (SPE) zu untersuchen.

Das bestehende Verfahren erfordert eine große Menge an Pentan als Extraktionsmittel (200-1000 ml pro Probe). Da dieses für die weitere Probenaufbereitung verdampft werden muss, besteht eine Exposition der Mitarbeiter\*innen über einen längeren Zeitraum. Außerdem wird zum Reinigen der bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion in großer Anzahl verwendeten Glasgeräten mit Aceton und Hexan zusätzlich mehr Lösemittel verbraucht. Auch bei der SPE werden Lösemittel genutzt, jedoch in deutlich geringeren Mengen.

Mit einem SPE-Verfahren könnte die Arbeit mit Gefahrstoffen auf dem Schiff deutlich verringert werden, was die Transportlogistik erleichtert, und Unfallgefahr verringert. Das Eluieren mit Lösemittel würde im Labor unter kontrollierbaren Bedingungen (bessere Abzüge, kein Seegang) durchgeführt werden. Weiterhin ist ein zusätzlicher Clean-Up-Schritt bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion nötig, der erst nach der Seefahrt im Labor erfolgen kann. Bei einem SPE-Verfahren ist der Clean-Up-Schritt bereits enthalten, da ungewollte Substanzen direkt mit dem Sorbensmaterial zurückgehalten werden können. Zudem ist die SPE gegenüber der LLE insgesamt weniger zeit- und arbeitsintensiv (Badawy et al. 2022).

Auf längere Sicht soll am BSH mit kleineren Probenvolumina gearbeitet und idealerweise keine 100 l Probenvolumina mehr extrahiert werden.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, eine Methode basierend auf der Festphasenextraktion im Labormaßstab zu entwickeln, mit der es möglich ist, die zu überwachenden Analytgruppen PAK und CKW in einem Verfahren gleichzeitig zu extrahieren und eluieren und dabei die oben genannten Schwierigkeiten der Flüssig-Flüssig-Extraktion zu vermeiden. SPE-Kartuschen und -Disks werden mit verschiedenen Volumina und Elutionsmitteln im Labormaßstab und schließlich auf einer Seereise mit Proben aus der Nordsee getestet und miteinander verglichen. Zusätzlich sollen die Versuche zeigen, ob mit Hilfe des SPE-Verfahrens auch bei niedrigen Volumina die Konzentration von Schadstoffen an küstenfernen Stationen verlässlich gemessen werden können.

Im besten Fall kann dieses Verfahren auf den Monitoringfahrten des BSH angewendet werden. Ziel ist eine Extraktionsoptimierung und keine GC-Methoden-Optimierung durchzuführen.

## 4 Material und Methoden

Im folgenden Abschnitt werden die bei den Versuchen verwendeten Materialien, die Probenvorbereitung, die neu entwickelte Methode sowie die Auswertung und Qualitätssicherung ausführlich beschrieben.




### 4.1 Chemikalien

Alle verwendeten Lösemittel und Laborchemikalien sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Die Lösemittel Aceton und Hexan wurden in reiner Form verwendet. Zur Herstellung der Dichlormethan (DCM) -Hexan-Lösung 30:70 (v/v) wurden 30 ml reines DCM und 70 ml reines Hexan, welche beide in einem 100 ml-Messzylinder abgemessen wurden, in einem Erlenmeyerkolben miteinander gemischt. Der Interne Standard (IS) wurde in Aceton angesetzt und enthält Substanzen, die in ihrer chemischen Struktur und Verhalten im Analyseverfahren den zu untersuchenden Analyten ähnlich und nicht in den Proben vorhanden sind. Wird angenommen, dass Analyt und IS während der Probenvorbereitung in gleichen Maßen verloren gehen, heben diese Verluste sich später in der Auswertung durch Quotientenbildung von Analyt und IS-Signalen auf (Arndt 2019).

Die Spikelösung besteht aus definierten Konzentrationen der zu untersuchenden Analyten und wurde BSH-intern aus Standards angesetzt.

Tabelle 4: Liste der verwendeten Chemikalien

| Name           | Hersteller      | Reinheit            | Gefahrensymbol<br>(PubChem 2024b)   |
|----------------|-----------------|---------------------|---|
| Aceton         | J. T Baker      | Ultra Resi-Analyzed |  |
| Hexan          | J. T Baker      | Ultra Resi-Analyzed |  |
| Dichlormethan  | J. T Baker      | Ultra Resi-Analyzed |  |
| Milli-Q-Wasser | Merck Millipore | -                   | -   |

|  |   |  |          |
|--|---|--|----------|
| <p><b>Natriumsulfat</b><br/>(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</p> | <p>Merck</p>  | <p>technisch rein<br/>nach 24-<br/>stündigem<br/>ausglühen bei<br/>650°C</p> | <p>-</p> |
| <p><b>IS19002 in Aceton</b></p>                                | <ul style="list-style-type: none"> <li>• RESTEK Custom IS Alkane Standard 100 µg/ml, Hexane, 1ml/ampul</li> <li>• DR Ehrenstorfer PAH-Mix 9 deuterated 100 µg/ml in Cyclohexane</li> <li>• DR Ehrenstorfer epsilon-HCH 100 µg/ml in Cyclohexane</li> <li>• Campro Scientific GmbH Pestizide-Dx-Mix 4 in Aceton</li> </ul> | <p>96 – 99,9 %<br/>zertifizierte<br/>Reinheit der<br/>Hersteller</p>         |          |
| <p><b>Spikelösung in Aceton</b></p>                            | <ul style="list-style-type: none"> <li>• RESTEK Custom Ali-Lsg.1_2022 Standard 200 µg/ml, Hexane, 1 ml/ampul</li> <li>• RESTEK Custom PAK Standard 100-300 µg/ml, Methylene chloride, 1 ml/ampul</li> </ul>   | <p>96 – 99,9 %<br/>zertifizierte<br/>Reinheit der<br/>Hersteller</p>         |          |

|  |  |  |  |
|--|--|--|--|
|  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Campro Scientific GmbH<br/>Pestizide/PCB-Mix<br/>20 in<br/>Cyclohexan/Aceton<br/>(4:1)</li> </ul> |  |  |
|--|--|--|--|

## 4.2 Methodenentwicklung

Wie bereits in Kapitel 3 beschrieben, soll das zu entwickelnde Verfahren auf einer Festphasenextraktion basieren. Eine wichtige Entscheidung zu Beginn der Methodenentwicklung war daher, ob mit SPE- Kartuschen oder -Disks gearbeitet werden soll. Beide Ausführungen bringen Vor- und Nachteile mit sich.

Ein Punkt, der für die Verwendung von Kartuschen spricht, ist die Möglichkeit, das Verfahren einfacher zu automatisieren und weniger händisch zu arbeiten, wie es im BSH bereits in der Arbeitsgruppe „polare Schadstoffe“ Anwendung findet.

Disks haben hingegen den großen Vorteil, größere Volumina der Probe aufzunehmen. Sie setzen sich aufgrund der größeren Querschnittsfläche nicht so schnell mit Schwebstoffen zu wie Kartuschen, da sie eine physikalische Filterwirkung haben.

Die bestehende und derzeit auf See verwendete Methode des BSHs untersucht n-Alkane, PAK und CKW. Ursprünglich sollte die in dieser Arbeit entwickelte Methode auch für all diese Analyten entwickelt werden. Das BSH achtet bei der Analyse dieser Schadstoffe auf den Verzicht von Kunststoff in allen Arbeitsschritten. Kartuschen und andere Teilstücke im Extraktionsaufbau wie Kapillare und Verbindungsstücke bestehen hauptsächlich aus Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE). Diese Kunststoffe bestehen ebenfalls aus organischen Verbindungen, die die Analytik stören könnten. Aus diesem Grund wurden Blindwerttests mit Kartuschen aus PP, PE, Glas und Teflon durchgeführt. Teflon und Glas zeigten, im Gegensatz zu den PP- und PE-Kartuschen, niedrigere Blindwerte. Es wurde vermutet, dass Aceton bzw. Hexan n-Alkane aus den Kunststoffen lösen kann. Weitere Versuche erfolgten mit selbst befüllten Kartuschen aus Teflon und Glas. Die Wiederfindungsraten lagen in einem zufriedenstellenden Bereich, waren jedoch nicht wirklich reproduzierbar, wofür vermutlich das Befüllen per Hand der Grund sein könnte, da dies nicht immer gleichmäßig erfolgte.

Basierend auf diesen Vor- und Nachteilen, sowie den beschriebenen Vorversuchen, wurden im weiteren Verlauf Disks statt Kartuschen verwendet.

Zusätzlich wurde sich entschieden, die n-Alkane als Analytengruppe aus der Methode zu nehmen, nachdem Tests verschiedener Elutionsmittel hohe Blindwerte vermuten ließen. Die Wiederfindungsraten der n-Alkane nach der Extraktion unter Kapitel 4.3 entwickelte Methode sind in Abb. 6 dargestellt und veranschaulichen die Blindwerte einmal deutlicher.

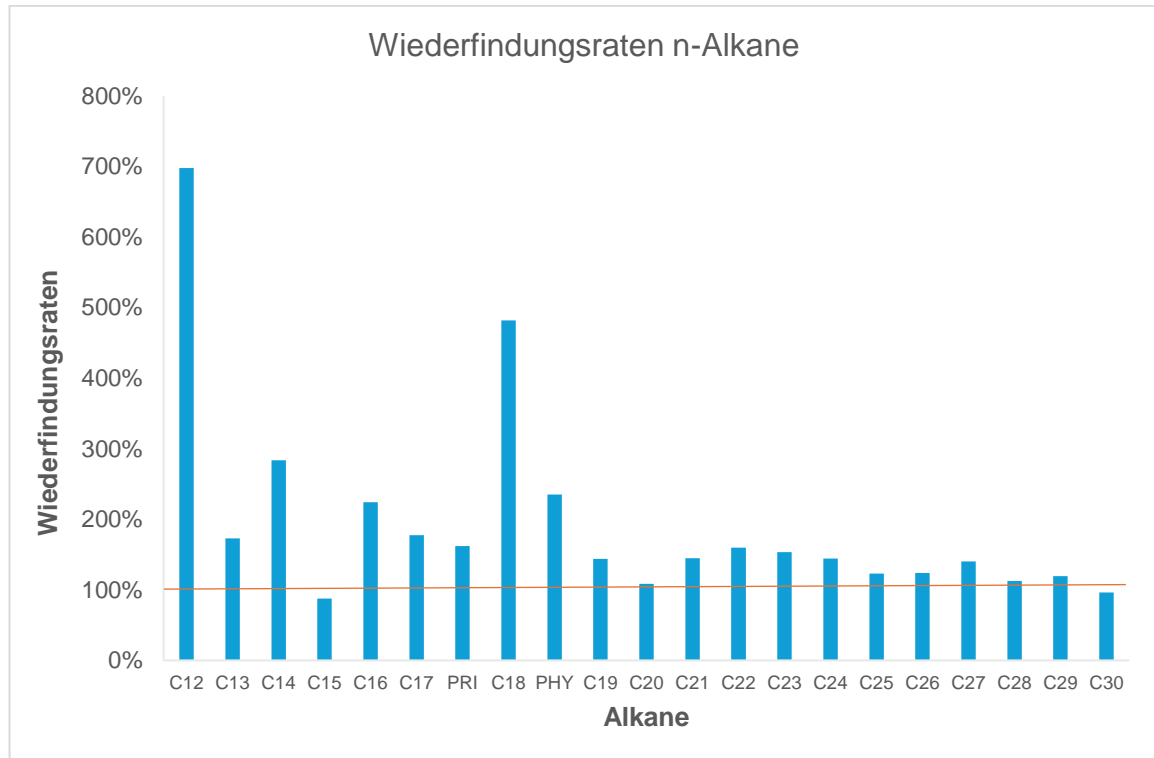


Abbildung 6: Wiederfindungsraten der n-Alkane mit Disks

Verschiedene Schritte wurden mit den verwendeten Disks in Vorversuchen getestet, um zur eigentlichen Methode zu kommen. Diese Schritte sind im Folgenden genauer beschrieben.

#### 4.2.1 Spülen

Es erfolgten Vorversuche, bei denen die Disks vor der Konditionierung mit 10 ml Aceton und 10 ml Hexan gespült wurden, um zu bestimmen, ob Verunreinigungen durch die Verpackung o.Ä., dadurch heruntergespült werden. Es war zu erkennen, dass keine großen Unterschiede festzustellen waren, abgesehen von etwas besseren Wiederfindungsraten einiger Analytgruppen in den gemessenen Proben, weshalb sich dafür entschieden wurde, die Disks in jedem weiteren Versuch zur Sicherheit zu spülen.

#### 4.2.2 Versuche zur Trocknung

Die Trocknungszeit der Disks nach der Extraktion variiert in der Literatur stark und es wurden Zeiten von 3 min bis zu 15 min empfohlen (US EPA et al. 2007; EN 16693).

Um zu testen, ob das Eluat frei von Wasser ist, wurden 2-3 gehäufte Löffel Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) hinzugegeben. Ist noch Wasser im Eluat vorhanden, zeigt sich dies anhand von Bildung eines Agglomerats des  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  am Boden des Kolbens. Ist kein Wasser mehr in der Probe vorhanden, bzw. wurde alles vom  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aufgenommen, liegt das weiße Salz frei gelöst im Lösungsmittel vor und es sind einzelne Salzkörner beim Schwenken des Kolbens zu erkennen. Die Versuche zeigten, dass nach einer Trockenzeit von 5 min noch immer Wasser aus den Disks herausgelöst wurde. Die Sicherstellung des Trockenstatus der Disks war ein wichtiger Punkt in der Entwicklung der Methode, da Wasser nicht in den Gaschromatographen (GC) injiziert werden sollte.

Um dieser Problematik zu entgehen, wurden die Disks nach Entnahme aus der Packung gewogen, nach der Extraktion unter Vakuumstrom getrocknet und ihr Gewicht in Minuten-Abständen überprüft. Nach 12 min hatten die Disks ihr Trockengewicht erreicht. Für die Anwendung auf Seefahrt wurde auf 15 min aufgerundet, um bei großen Volumina wirklich sicherzugehen, dass die Disks für den Transport an Land so trocken wie möglich sind.

#### 4.2.3 Versuche zu Elutionsmittel

Als Elutionsmittel wurden anfangs Aceton und Hexan in zwei Fraktionen verwendet, welche in einem Rundkolben zusammengeführt wurden. Die Wiederfindungsraten sahen hier, vor allem für die PAK, vielversprechend aus. Da Aceton wasserlöslich ist (PubChem 2024a), kann es jedoch restliches Wasser aus der Disk lösen, wenn diese nicht komplett getrocknet ist. In diesem Fall ist das Aceton-Wasser-Gemisch anschließend in der Probe zu finden. Bei einigen Versuchen wurde dies nach Einengen des Eluats anhand einer Phasentrennung (Abb. 7) sichtbar und sollte so nicht in den GC injiziert werden.

Gegen eine Elution mit Aceton und Hexan wurde sich jedoch aus einem Grund entschieden. Aceton und Hexan bilden zusammen ein azeotropes Gemisch (Jalilian 2007). Dadurch ändert sich der Siedepunkt (Aceton:  $56^\circ\text{C}$  (PubChem 2024a), Hexan:  $69^\circ\text{C}$  (PubChem 2024b), Azeotrop:  $49,8^\circ\text{C}$  (W. M. Haynes 2014)) und das Trennen des Gemisches während des Einengens ist schwerer möglich. Dadurch besteht das Risiko,



ein Lösemittelgemisch, in welchem gegebenenfalls noch Wasser gelöst sein könnte, in den GC zu injizieren.



Abbildung 7: Phasentrennung im Vial nach Einengen (eigene Aufnahme)

In einem weiteren Versuch wurden Aceton und DCM in zwei Fraktionen verwendet. In diesem Fall wurde vorerst nur die DCM-Fraktion gemessen. Es stand zur Frage, ob die Aceton-Fraktion verworfen werden könnte und lediglich die Funktion erfüllt, das verbleibende Wasser aus der Disk zu lösen. Nachdem beide Fraktionen getrennt gemessen wurden, zeigte sich jedoch, dass schon in der Aceton Fraktion messbare Schadstoffkonzentrationen vorhanden sind und nur die Elution mit DCM keine vollständige Extraktion aller Komponenten gewährleistet.

Alle aus der Literatur als Vorlage verwendeten Methoden (unter 2.5.1 Festphasenextraktion) eluieren mit DCM oder einem DCM/Hexan-Gemisch. Laut der eluotropen Reihe sind diese organischen Lösungsmittel weniger wasserlöslich (Brehm 2007) und sollten somit kaum Wasser aus der Disk lösen. Aufgrund dieses Vorteils sowie auf Basis der Ergebnisse von Versuchen mit vier Fraktionen DCM/Hex 30:70 (v/v), die ähnliche, teils bessere Wiederfindungsraten im Vergleich zum Eluieren mit Aceton und Hexan zeigten, wurde sich für die weitere Methodenentwicklung für eine Elution mit DCM/Hex entschieden. Das Verhältnis 30:70 (v/v) wurde in Anlehnung an das Clean-Up der Monitoringproben nach der bestehenden Flüssig-Flüssig-Extraktion gewählt, die die gleichen Analyten untersucht. Diese werden nach Aufgabe auf die Kieselgelsäule mit diesem Gemisch eluiert.

#### 4.2.4 Versuche mit Salzwasser

Erste Vorversuche wurden mit Seewasserproben von den Stationen UFSDB und URST1 aus Januar 2024 durchgeführt, die mit der RV Celtic Explorer auf der Fahrt CE24001 genommen wurden. Diese wurden durchgeführt, um die entwickelte Methode erstmalig mit Salzwasser zu testen.

Es zeigte sich, dass 1 l Salzwasser problemlos extrahiert werden kann. Die Extraktionszeiten lagen bei 47-50 min, die Fließgeschwindigkeiten bei 20 - 21,3 ml pro Minute. Auch das Handling erfolgte mühelos und es gab keine ersichtlichen Schwierigkeiten mit Salzgehalt oder Schwebstoffen.

Bei den Tests wurde eine Probe nur mit Internem Standard versetzt, um festzustellen, ob die gemessenen Konzentrationen vom GC-MS detektiert werden können. Hier wurden lediglich sehr niedrige bis keine Konzentrationen gemessen, sodass 1 l als Probenvolumen voraussichtlich nicht ausreichen würden, um die Schadstoffe verlässlich nachweisen zu können. Eine zweite Probe wurde mit Internem Standard und Spike versetzt. Die Wiederfindungsraten waren bei den CKW sehr variabel, während sie für PAK größtenteils gut waren.

Folglich wurden Versuche mit 5 l Probenwasser durchgeführt. Die komplette Probe konnte über die Disk gegeben werden. Allerdings dauerte die Extraktion ca. 3 h, da sich die Disk zum Ende mit Schwebstoffen zusetzte (Abb. 8). Auch hier wurden Proben zum einen nur mit IS und zum anderen mit IS und Spikelösung versetzt. Im Gegensatz zum Probenvolumen von 1 l, konnte man in der 5 l ungespikten Probe, Peaks erkennen und somit Schadstoffkonzentrationen nachweisen. Die Wiederfindungsraten der Spike-Probe waren bei den PAK teilweise zu hoch, größtenteils ließen sich jedoch die meisten Substanzen gut wiederfinden.

Da es realistisch erscheint, 5 l Seewasser über die Disk laufen zu lassen, wurde entschieden, den Disk-Aufbau mit auf die nächste Seefahrt zu nehmen, um herauszufinden, ob 10 l Probenvolumen, ebenfalls problemlos extrahiert werden können.

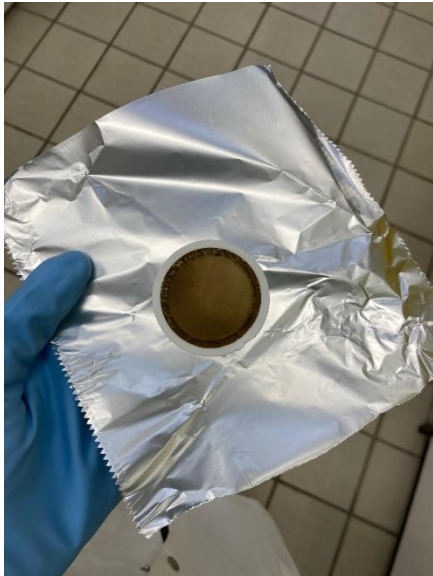


Abbildung 8: Sichtlich verschmutzte SPE-Disk nach der Extraktion mit 5 l (eigene Aufnahme)

### 4.3 Methode

Im Folgenden wird die bis zum jetzigen Stand entwickelte Methode beschrieben. Die Methode basiert auf den im Kapitel 2.5.1 beschriebenen Veröffentlichungen.

Die Vorbereitung und Analyse der Wasserproben erfolgten nach den in der folgenden Grafik (Abb. 9) abgebildeten Schritten. Alle verwendeten Glasgeräte werden vor der Benutzung in einer Labor-Spülmaschine gereinigt, mit selbst destilliertem Aceton und Hexan dekontaminiert und anschließend im „Heraeus T6200“ Wärmeschrank für 8 Stunden bei 240 °C ausgeheizt. Alle weiteren Laborgeräte wie z.B. Pipetten und Pinzetten wurden ebenfalls vor Benutzung mit Aceton und Hexan dekontaminiert.

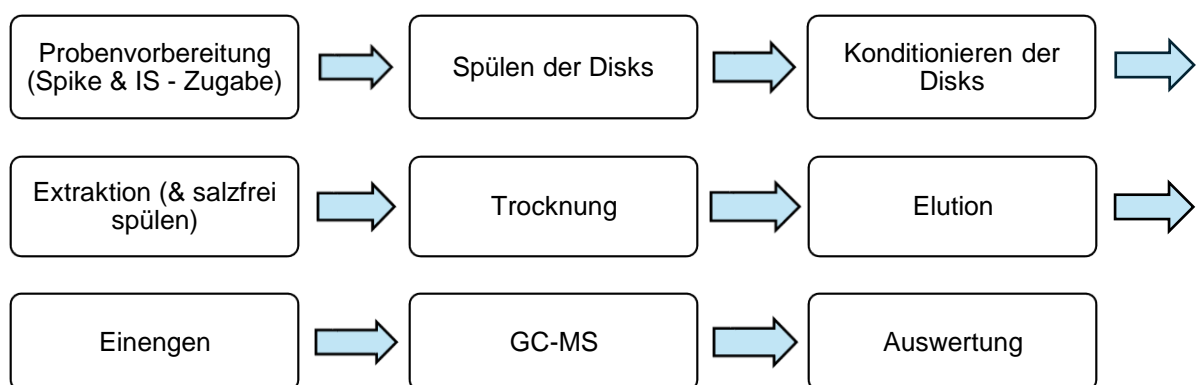


Abbildung 9: Schema der Probenvorbereitung und -analyse

Das Spülen der Disks erfolgt mit 10 ml Aceton, das mit Hilfe eines Messzylinders auf die Disks gegeben wird. Das Aceton läuft zunächst nach einigen Sekunden auch ohne

Vakuum und bei geschlossenen Hähnen tropfenweise durch. Sobald das Tropfen stoppt, aber noch Aceton auf der Disk steht, wird die Vakuumzufuhr angestellt und mit einem Ventil die Vakuumpumpe reguliert, sodass ein gleichmäßiges Tropfen entsteht. Dieser Schritt wird mit 10 ml Hexan wiederholt. Für die Konditionierung werden 2 x 20 ml Aceton nacheinander auf die Disk gegeben und wie der Spülschritt behandelt. Danach folgen 25 ml Milli-Q-Wasser. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Disk zwischendurch nicht trockenfällt und ca. 5 mm Flüssigkeit auf der Disk steht, da dies sonst die Aufnahmekapazität beeinträchtigt.

Für die Extraktion wird kontinuierlich Probewasser in das Reservoir gegeben und auch hier darauf geachtet, dass die Disk immer ausreichend befeuchtet ist. Mit Hilfe des Vakuums wird die Tropfgeschwindigkeit auf ca. 20-25 ml pro Minute eingestellt. Nachdem die komplette Probe aufgegeben wurde, wird jede Disk nacheinander für jeweils 15 min getrocknet. Abbildung 10 zeigt den Extraktionsschritt.

Eluiert wird mit vier Zyklen à 10 ml DCM/Hexan 30:70 (v/v). Das Gemisch wird in das Probenreservoir gegeben und auch hier wird nach anfänglichen Tropfen die Fließgeschwindigkeit mit Vakuumzufuhr reguliert.

Für das Auffangen des Lösemittels beim Konditionieren und beim Auffangen des Eluats werden Glasvials unter den Disk-Aufsatz gestellt.



Abbildung 10: Versuchsaufbau SPE-Disks (eigene Aufnahme)

Die Probe wird in einen Rundkolben überführt, ca. 2-3 gehäufte Löffel Natriumsulfat hinzugegeben und über Nacht gekühlt aufbewahrt. Am nächsten Tag werden die Proben in Büchi-Gläser dekantiert, die Kolben mit einigen ml Hexan gespült und dieser Rest

ebenfalls überführt. Mit Hilfe eines Büchi Syncore Parallelverdampfers können die Proben mit verstellbarem Druck- und Temperaturprogramm kontrolliert verdampfen und auf ca. 1 ml eingengt werden. Aufgrund des niedrigeren Siedepunktes verdampft zuerst DCM und danach Hexan.

Die Proben werden nun unter Stickstoffstrom vorsichtig auf ein Volumen von 200 µl eingengt und mittels GC-MS gemessen.

## 4.4 Methodenevaluation im Labor und auf See

Zur Methodenevaluation wurde zuerst gespiktes Milli-Q-Wasser verwendet, um später anhand Wiederfindungsraten nachweisen zu können, ob alle Analyten mit der Methode extrahiert wurden. Hierfür wurden 500 ml Milli-Q-Wasser in Glasflaschen abgefüllt und kurz vor der Konditionierung mit 1 ml Internem Standard und 1 ml Spikelösung versetzt. Es werden 2 Disks möglichst identisch konditioniert, extrahiert und eluiert (Doppelprobe). Die Wiederfindungen sahen hier zufriedenstellend aus (siehe Kapitel 6 Ergebnisse), sodass die Methode unter Realbedingungen (auf einer Seereise) mit Umweltproben aus der Nordsee zusätzlich evaluiert wurde.

### 4.4.1 Untersuchungsgebiet

Das Monitoringgebiet des BSH umfasst die deutsche ausschließliche Wirtschaftszone (AWZ) in der Nord- und Ostsee. Als AWZ bezeichnet man das Meeresgebiet seewärts des Küstenmeers (12-Seemeilen-Zone) bis zur 200-Seemeilen-Grenze (Bundesministerium für Wohnen, Stadtentwicklung und Bauwesen 2024). In dieser Arbeit beschränkt sich das Untersuchungsgebiet jedoch auf die Deutsche Bucht in der Nordsee. Die Nordsee ist ein Randmeer des Atlantischen Ozeans und beträgt etwa 570.000 Quadratkilometer (Umweltbundesamt 2024d). Sie zeichnet sich aus durch eine mittlere Wassertiefe von 95 m, Oberflächentemperaturen von 5-9°C im Winter und 12-17°C im Sommer und Salzgehalten in Flusswassereintragsgebieten von 15-25 PSU (Practical Salinity Unit) (BSH 2024c).

Die Abbildung 11 zeigt das Gebiet, welches die Deutsche Bucht umfasst. Die gelben Punkte stellen die Wasser-Monitoring-Stationen mit der jeweiligen Bezeichnung da und die roten Kreise sind die Stationen, an denen SPE-Versuche durchgeführt wurden. Die Koordinaten der Stationen sind der Tabelle A 1 im Anhang zu entnehmen.

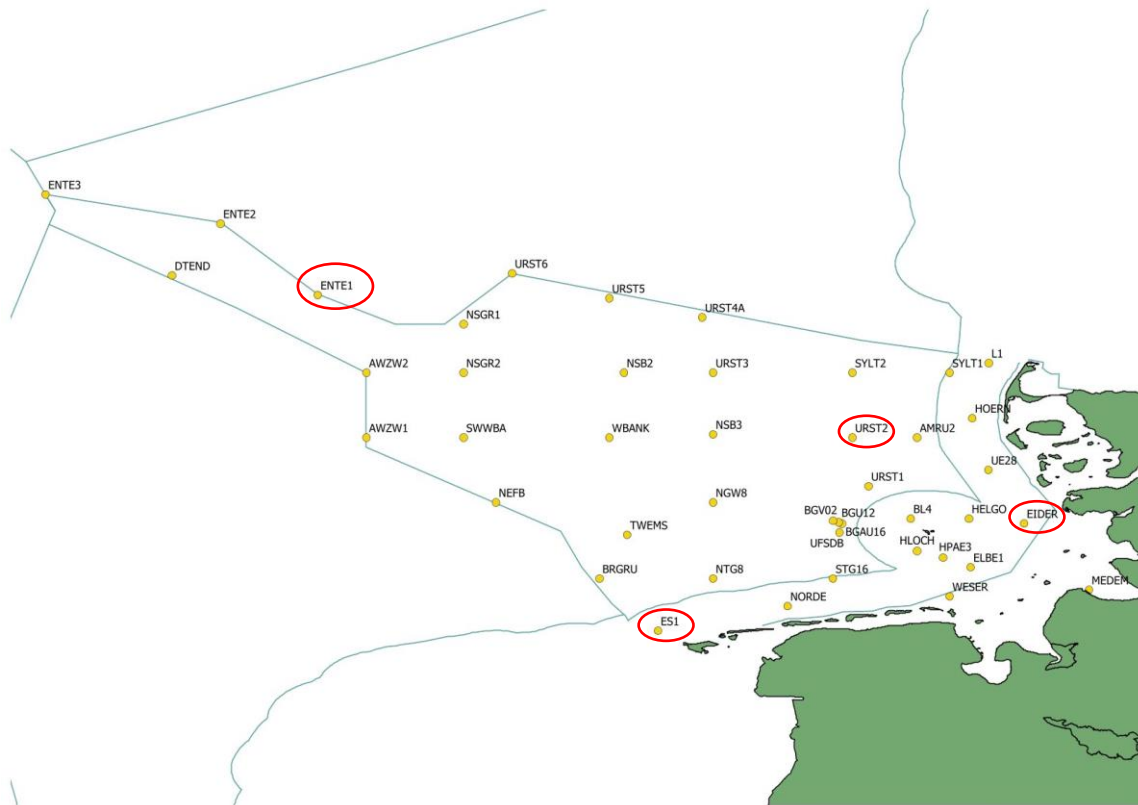


Abbildung 11: Monitoringstationen des BSH in der Deutschen Bucht (BSH)

#### 4.4.2 Probenahme

Die in dieser Arbeit untersuchten Seewasserproben wurden im April 2024 auf der Monitoringfahrt AT031 mit dem Vermessungs-, Wracksuch- und Forschungsschiff (VWFS) ATAIR in der Deutschen Bucht genommen. Die Stationen EIDER, ES1, URST2 und ENTE1, geordnet nach ihrer Nähe zur Küste, wurden dabei beprobt. Die Auswahlkriterien der Stationen umfassten einerseits die Repräsentation verschiedener Distanzen zur Küste, um zu überprüfen, wie gut die verwendeten SPE-Disks verschiedene Größenordnungen an Schadstoffkonzentrationen nachweisen können. Andererseits spielten logistische Aspekte, der Anfahrtszeitpunkt der jeweiligen Station und die Koordination mit den anderen Monitoringproben eine Rolle.

Die Probenahme erfolgte mit den in Abbildung 12 abgebildeten Glaskugelschöpfern, die von der BSH-eigenen Werkstatt angefertigt sind.

Für die Probenahme wird eine 10 l-Glaskugel in einem Metallgestell befestigt und gesichert. Der Deckel wird mit zwei Reagenzgläsern bestückt und auf der Kugel befestigt. Der Schöpferkorb wird nun an das Stahlseil des Hubkrans befestigt und die Kugel auf die Entnahmetiefe von fünf Metern gefiert. Nachdem die Kugel in der entsprechenden Tiefe angekommen ist, wird ein Fallgewicht am Seil befestigt und mit einem kräftigen Stoß entlang des Seils nach unten gestoßen. Dies führt dazu, dass der befestigte Bügel nach unten springt und die Glasröhrchen zerschlägt, sodass Wasser in die Kugel einströmen kann. Nach ungefähr 3-4 min ist die Kugel gefüllt. Sie wird wieder an Bord gezogen und kann extrahiert werden.

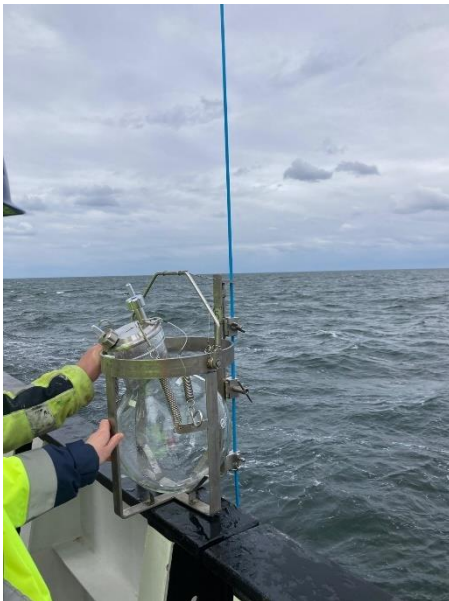


Abbildung 12: Probenahme mit Kugelschöpfer (eigene Aufnahme)

Nach der Probenahme wurde die Probe aus der 10 l Kugel in 2,5 l oder 3 l große Bechergläser gefüllt. Diese eignen sich aufgrund des Aufgusses gut zum Befüllen der Reservoirs bei der Extraktion, besser geeignet wären jedoch 2-3 l Glasflaschen mit Schraubverschluss, da sich die Handhabung bei starkem Seegang mit den nur mit Aluminiumfolie abgedeckten Bechergläsern schwierig gestaltete.

#### 4.4.3 Abwandlung der SPE-Methode auf See

Es wurde sich dafür entschieden, die Probe auf 2 Disks aufzuteilen und diese nach dem Eluieren wieder zusammenzuführen, da vermutet wurde, dass es aufgrund der von Algenblüte und Schwebstoffen durchsetzten Probe nicht möglich ist, 5-10 l über eine einzelne Disk zu geben.

Das Spülen und Konditionieren erfolgten analog zu der in 4.3 beschriebenen Methode. Für die Extraktion wurde das Probereservoir mit Seewasser der jeweiligen Station befüllt

und 0,5 ml interner Standard in das Reservoir dazugegeben (pro Probe ergibt das 1 ml). Anschließend wird nach Leerlaufen des Reservoirs weiterhin Probe hinzugegeben und das extrahierte Probewasser in einer 5 l-Auffangflasche gesammelt. Die Extraktion wurde gestoppt, sobald die Tropfgeschwindigkeit deutlich abgenommen hat, woran festgestellt werden konnte, dass sich die Disk zugesetzt hat. Die Extraktionszeiten und Fließgeschwindigkeiten der verschiedenen Proben sind in Tabelle 4 zu finden. Die Disks wurden anschließend mit etwas Milli-Q-Wasser gespült, um die Salzkristalle des Nordseewasser aus der Disk zu lösen. Danach wurden sie für jeweils 15 min unter voller Vakuumzufuhr getrocknet. Für die Mitnahme in das Labor in Hamburg wurden die Disks in Aluminiumfolie gewickelt und im Kühlschrank gelagert.

Die Elution wurde ca. 2 Wochen später im Labor durchgeführt. Es wurden außerdem Blindwert-Tests durchgeführt, bei denen der gesamte Disk-Aufbau, also Reservoir, Aufsatz und Disk-Gestell, mit dem Elutionsmittel (DCM/HEX 30:70 (v/v)) vor der eigentlichen Elution gespült wurde, um zu überprüfen, ob die Versuchsumgebung kontaminationsfrei ist. Es wurden bei einigen PAK Blindwerte gemessen, welche dann von dem gemessenen Wert in der Auswertung abgezogen wurden.

Tabelle 5: SPE-Proben AT031 Seefahrt

| Station      | Entnahmetiefe | Volumen | Tropfgeschwindigkeit              | Extraktionsdauer |
|--------------|---------------|---------|-----------------------------------|------------------|
| <b>EIDER</b> | 5 m           | 1,5 l   | 17 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$ | 1:30 h           |
| <b>ES1</b>   | 5 m           | 1,5 l   | 19 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$ | 1:20 h           |
| <b>URST2</b> | 5 m           | 3 l     | 43 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$ | 1:10 h           |
| <b>ENTE1</b> | 5 m           | 5 l     | 50 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$ | 1:40 h           |

## 4.5 Instrumentelle Analyse

Die Messung der aufbereiteten Wasserproben erfolgt mit einer Gaschromatographie (GC)-Massenspektrometrie (MS). Es wurde ein Gaschromatograph-Massenspektrometer (Shimadzu GC-MS-TQ8050) und ein OPTIC-4 Multimode GC Inlet-Injektor (GL Sciences BV) mit einem AOC-6000 Autosampler (PAL-System) verwendet.

Bei der GC-MS handelt es sich um eine Trennmethode, bei der Komponenten einer Mischung durch Verteilung auf zwei nicht mischbare Phasen getrennt werden, von denen eine stationär ist und sich die andere währenddessen in eine bestimmte Richtung bewegt



(mobile Phase). Das Prinzip der GC-Technik funktioniert wie folgt: es wird eine Probe in das Gerät injiziert und anschließend in einen gasförmigen Zustand umgewandelt. Durch das Trägergas wird die Dampf Wolke in die Säule übertragen und die Probenbestandteile aufgetrennt. Es folgt die Detektion und Aufzeichnung der Ergebnisse in Form von Chromatogrammen, die im besten Fall einzelne Peaks jeder Komponente einer Probe darstellen (Pastor et al. 2023).

Das Massenspektrometer ermöglicht die Identifizierung einer bestimmten Komponente anhand ihres Massenspektrums. Die analysierte Probe wird zunächst ionisiert, und die gebildeten Ionen werden dann durch ein elektrisches und/oder magnetisches Feld getrennt und auf dem Detektor des Geräts registriert. Die Kopplung beider Systeme, einerseits das Trennen der Komponenten und andererseits die Identifizierung ionischer Fragmente, sorgt dafür, dass die Fehlermöglichkeiten deutlich reduziert werden (Pastor et al. 2023).

Im Anschluss erfolgt die Datenaufnahme mit der Software des Messgeräts, der GCMSsolution von Shimadzu. Die entsprechenden Parameter der GC-MS sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Parameter der GC-MS

| <b>Gaschromatograph</b> | <b>PAK Messung</b>   | <b>CKW Messung</b>   |
|-------------------------|--|--|
| Injektor                | splitless  | splitless  |
| Modus                   | SIM  | MRM  |
| Injektionstemperatur    | 60°C   | 60°C   |
| Injektionsvolumen       | 2 µl   | 6 µl   |
| Trägergas               | Helium   | Helium   |
| Säule                   | Rtx-5MS, 30 m x 0,25 mm Innendurchmesser, Schichtdicke 0,25 µm | Rtx-5MS, 30 m x 0,25 mm Innendurchmesser, Schichtdicke 0,25 µm |
| Flussrate               | 1,15 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$                            | 1,15 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$                            |

|                           |  |   |
|---------------------------|--|---|
| Temperaturprogramm (Ofen) | 60°C (0,2 min) → 100°C (0,1 min) bei 5°C/min → 320°C (4 min) bei 3,5°C/min → 0°C (0 min) bei 0°C/min | 60°C (0,2 min) → 100°C (0,1 min) bei 10°C/min → 320°C (4,5 min) bei 7°C/min → 0°C (0 min) bei 0°C/min |
| <b>Massenspektrometer</b> | <b>PAK-Messung</b>   | <b>CKW-Messung</b>  |
| Temperatur Ionenquelle    | 200°C  | 200°C   |
| Temperatur Interface      | 300°C  | 300°C   |
| Ionisierungsenergie       | 0,4 kV   | 0,4 kV  |

## 4.6 Auswertung

Die Datenauswertung der Chromatogramme erfolgte im Quantitation Browser der Software GCMSsolution von Shimadzu. Nach der Peakidentifizierung und -integration, wobei Peaks händisch nachintegriert wurden, konnten die gemessenen Konzentrationen abgelesen werden.

Die Quantifizierung der Probe erfolgt mithilfe von externen Kalibrierstandards (10 Kalibrierpunkte für PAK, 8 für CKW), welche separat gemessen werden, und den zur Probe zugegebenen internen Standards.

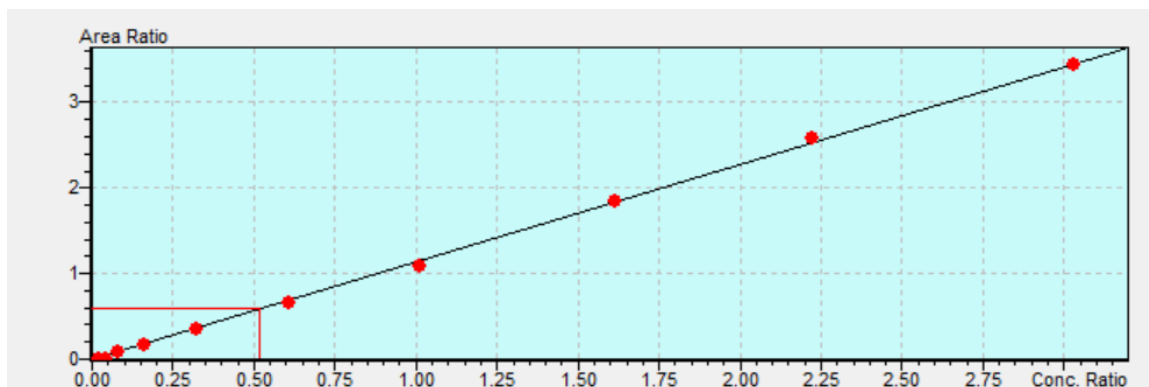


Abbildung 13: Beispielbild einer Kalibriergerade eines PAK

Abbildung 13 zeigt beispielhaft eine Kalibriergerade in GCMSsolution. Die Gerade ergibt sich aus dem Verhältnis  $\frac{\text{Peakfläche Probe}}{\text{Peakfläche IS Probe}}$  für die y-Achse und  $\frac{\text{Konzentration Probe}}{\text{Konzentration IS Probe}}$  für die x-Achse.

## 4.7 Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle

Die SPE-Proben wurden im Labor des BSH Hamburg aufgearbeitet und analysiert. Das Labor ist nach DIN-EN-ISO-17025 akkreditiert.

Das entwickelte SPE-Verfahren ist noch nicht abgeschlossen und demnach noch nicht vollständig validiert. Daher wurden noch keine Bestimmungs- und Nachweisgrenze versuchstechnisch ermittelt. Die Messung auf dem GC-MS erfolgte jedoch mit der BSH-internen GC-Methode, die auch für die bisher bestehende Aufbereitung mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion genutzt wird. Die Grenzen der Messmethode wurden mit der Kalibriergeradenmethode nach DIN 32645:2008-11 mithilfe von Kalibrierstandards ermittelt und sind in Tabelle A 3 im Anhang zu finden.

Weiterhin wurden bei den Versuchen soweit möglich Doppelbestimmungen durchgeführt sowie Blindwerte genommen. Ein certified reference material (CRM) mit einer bekannten Konzentration, welches durch eine validierte Methode bestätigt wurde, wurde zusätzlich bei jeder Messung mit gemessen, um die Messmethode des GCs zu überprüfen (Europäische Kommission 2002).

Im Labor wurde auf die üblichen Qualitätsmerkmale geachtet, wie z.B. Glasgeräte mit Lösemittel dekontaminiert und für 8 h in einen Wärmeschrank bei 240°C ausgeheizt. Die SPE-Reservoirs, die die Proben enthielten, wurden während des gesamten Einsatzes mit ausgeheizter Aluminiumfolie bedeckt, um Kontamination aus der Luft auszuschließen und Aluminiumfolie wurde ebenfalls zwischen Kunststoff-verkleideten Deckeln und Eluat gelegt, um den Kontakt zu vermeiden. Wenn Geräte und Materialien nicht in Benutzung waren, wurden sie mit Aluminiumfolie verschlossen, um Kontamination aus der Luft zu verhindern. Geräte und Materialien aus Stahl, Glas und Teflon wurden verwendet und auf den Einsatz von PP- und PE-Materialien verzichtet.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Wiederfindungsraten der entwickelten Methode anhand der Versuche mit Milli-Q-Wasser berechnet und dargestellt. Weiterhin werden die Konzentrationen der auf der AT031-Fahrt genommenen SPE-Proben dargestellt und mit den LLE-Proben derselben Fahrt verglichen und diskutiert.

Es werden hauptsächlich die BSH-internen Bezeichnungen der Analyten verwendet, welche im Anhang in Tab. A 2 aufgeführt sind.

Die Wiederfindungsraten wurden nach Gleichung (1) berechnet. Dabei wurden die über die Kalibriergerade bestimmten Konzentrationen der Analyten durch die Soll-Konzentration der in die Probe gegebene Spikelösung geteilt.

$$\text{Wiederfindungsrate [\%]} = \frac{\text{Konzentration Analyt}}{\text{Konzentration Spike}} \cdot 100 \quad (1)$$

Tabelle 7 zeigt die Wiederfindungsraten der Doppelprobe der Methode, die mit gespiktem Milli-Q-Wasser getestet wurde. Eine Übersicht der berechneten Konzentrationen der auf der AT031 genommenen Wasserproben geordnet nach Station ist der Tabelle A 4 im Anhang zu entnehmen.

Tabelle 7: Berechnete Wiederfindungsraten der Analyten mit der finalen Methode

| <b>Analyt</b>  | <b>Zugeordneter interner Standard</b> | <b>Wiederfindungsrate Probe 1</b> | <b>Wiederfindungsrate Probe 2</b> |
|----------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| <b>PAK</b>     |                                       |                                   |                                   |
| <b>NAPH</b>    | NAPH-D8                               | 154,07%                           | 134,71%                           |
| <b>NAPH-M1</b> | NAPH-D8                               | 226,27%                           | 199,38%                           |
| <b>NAPH-M2</b> | NAPH-D8                               | 275,40%                           | 237,15%                           |
| <b>ACY</b>     | ACY-D8                                | 101,85%                           | 101,59%                           |
| <b>ACE</b>     | ACE-D10                               | 100,35%                           | 101,85%                           |
| <b>FL</b>      | FL-D10                                | 104,54%                           | 104,30%                           |
| <b>DBT</b>     | PHEN-D10                              | 51,62%                            | 58,80%                            |
| <b>PHEN</b>    | PHEN-D10                              | 104,30%                           | 104,59%                           |
| <b>ANT</b>     | ANT-D10                               | 93,73%                            | 95,84%                            |
| <b>FLU</b>     | FLU-D10                               | 97,83%                            | 96,74%                            |
| <b>PYR</b>     | PYR-D10                               | 98,66%                            | 97,40%                            |
| <b>BAA</b>     | BAA-D12                               | 41,56%                            | 40,07%                            |
| <b>CHRTR</b>   | CHR-D12                               | 94,23%                            | 90,92%                            |
| <b>BBF</b>     | BFF-D12                               | 94,16%                            | 94,32%                            |
| <b>BEP</b>     | BAP-D12                               | 97,86%                            | 100,96%                           |
| <b>BAP</b>     | BAP-D12                               | 83,58%                            | 76,18%                            |
| <b>PER</b>     | BAP-D12                               | 82,22%                            | 77,00%                            |
| <b>I123P</b>   | I123P-D12                             | 119,91%                           | 114,43%                           |
| <b>DBAHA</b>   | DBAHA-D14                             | 105,52%                           | 101,97%                           |
| <b>BGHIP</b>   | BGHIP-D12                             | 107,50%                           | 101,54%                           |

| <b>Analyt</b> | <b>Zugeordneter interner Standard</b> | <b>Wiederfindungsrate Probe 1</b> | <b>Wiederfindungsrate Probe 2</b> |
|---------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| <b>CKW</b>    |                                       |                                   |                                   |
| <b>QCB</b>    | HCB-13C                               | 91,23%                            | 93,59%                            |
| <b>TRIFLU</b> | TRIFLU-D14                            | 61,45%                            | 60,49%                            |
| <b>HCHA</b>   | HCHE                                  | 95,20%                            | 100,50%                           |
| <b>HCHB</b>   | HCHE                                  | 141,99%                           | 140,78%                           |
| <b>HCHG</b>   | HCHE                                  | 116,33%                           | 119,94%                           |
| <b>HCHD</b>   | HCB-13C                               | 79,11%                            | 74,77%                            |
| <b>HCB</b>    | HCB-13C                               | 110,47%                           | 108,74%                           |
| <b>CB28</b>   | CB52-D3                               | 115,80%                           | 118,84%                           |
| <b>CB52</b>   | CB52-D3                               | 119,77%                           | 120,46%                           |
| <b>ALD</b>    | CB52-D3                               | 30,63%                            | 29,81%                            |
| <b>ISOD</b>   | CB52-D3                               | 28,84%                            | 26,53%                            |
| <b>DIELD</b>  | DDTPP-D8                              | 113,89%                           | 113,89%                           |
| <b>END</b>    | DDTPP-D8                              | 244,60%                           | 234,60%                           |
| <b>DDEPP</b>  | DDTPP-D8                              | 77,10%                            | 77,55%                            |
| <b>DDPP</b>   | DDTPP-D8                              | 100,58%                           | 99,04%                            |
| <b>DDTOP</b>  | DDTPP-D8                              | 94,84%                            | 92,39%                            |
| <b>DDTPP</b>  | DDTPP-D8                              | 99,29%                            | 96,76%                            |
| <b>CB153</b>  | DDTPP-D8                              | 65,96%                            | 64,40%                            |
| <b>CB138</b>  | DDTPP-D8                              | 68,85%                            | 66,06%                            |

## 5.1 Wiederfindungsraten in gespikten Proben

Für den Methodenversuch mit gespiktem Milli-Q-Wasser konnten für die PAK (Abb. 14) Wiederfindungsraten im Bereich von 40 % - 275 % festgestellt werden. Mit Ausnahme von NAPH, NAPH-M1, NAPH-M2, DBT und BAA liegen die Wiederfindungsraten der restlichen PAK in einem Bereich von 76 % - 120 %. Die Schadstoffe konnten gut mit der entwickelten Methode extrahiert und nachgewiesen werden. Die Werte für Naphthalin sowie 1-Methylnaphthalin und 2-Methylnaphthalin liegen zwischen 134 % und 275 %. Die hohen Wiederfindungsraten für Naphthalin könnten dadurch erklärt werden, dass Naphthalinanteile aus der Luft ebenfalls gemessen wurde. Naphthalin ist in der Umgebungs- und Innenraumluft weit verbreitet und wird in die Umwelt eingetragen durch Emissionen aus der chemischen Industrie, der Primärmetallindustrie, der Biomasseverbrennung und der Verbrennung von Benzin und Öl (Jia und Batterman 2010). Blindwerttests aus Vorversuchen mit anderen Elutionsmittel (Aceton und DCM) zeigten erhöhte Wiederfindungsraten für NAPH, NAPH-M1 und NAPH-M2 (21 %, 6 % und 5 %) sind jedoch aufgrund der unterschiedlichen Gegebenheiten (anderer Versuchstag, andere Elutionsmittel) nicht eindeutig als Grund identifizierbar.

Im Gegensatz zu Naphthalin sind die DBT- und BAA-Wiederfindungsraten mit 52 % - 59% und 40 % - 42 % eher gering.

Die EPA Methode 525.2 basiert auf einer Festphasenextraktion mit Kartuschen und Disks, die C18-Material enthalten, für organische Verbindungen in Wasser. Als Elutionsmittel werden hier Ethylacetat und Dichlormethan verwendet. Wiederfindungsraten für gespiktes Wasser ergeben für die gewählten Analyten ACY 94%, FL 94 %, ANT 98 %, PYR 79 %, BAA 76 %, BBF 121 %, BAP 116 % und BGHIP 138 % (U.S. EPA 1995). Für die in dieser Arbeit getestete Methode ergeben sich Wiederfindungen, die mit  $\pm 35$  % von den EPA-Konzentrationen abweichen, wobei BAA mit 42 % ebenfalls die Substanz mit der niedrigsten Wiederfindungsrate ist. Die restlichen Komponenten sind jedoch in der getesteten Methode näher an 100 % und werden damit besser wiedergefunden als in der EPA-Methode.

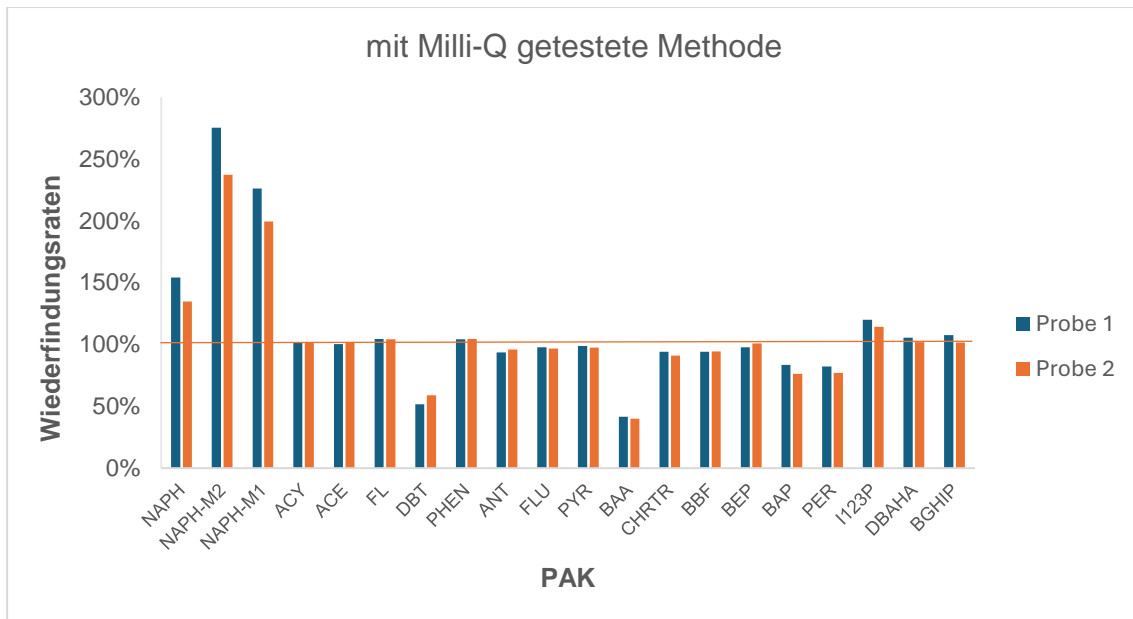


Abbildung 14: Wiederfindungsraten der Methode mit gespiktem Milli-Q-Wasser (PAK)

Auch bei den chlorierten Kohlenwasserstoffen (Abb. 15) konnten alle Zielanalyten wiedergefunden werden. Die Wiederfindungsraten der CKW sind im Mittel etwas geringer als die der PAK. Sie liegen im Bereich zwischen 27 % und 245 %. Analyten, die auffällige Wiederfindungsraten aufweisen, sind TRIFLU (60 % - 61 %), HCHB (141 % - 142 %), ALD (30 % - 31 %), ISOD (27 % - 29 %), END (235 % - 245 %), CB153 (64 % - 66 %) und CB138 (66 % - 69 %). Für diese erweist sich die Methode als weniger effektiv.

Für die restlichen Analyten lassen sich Wiederfindungsraten um 100 % feststellen.



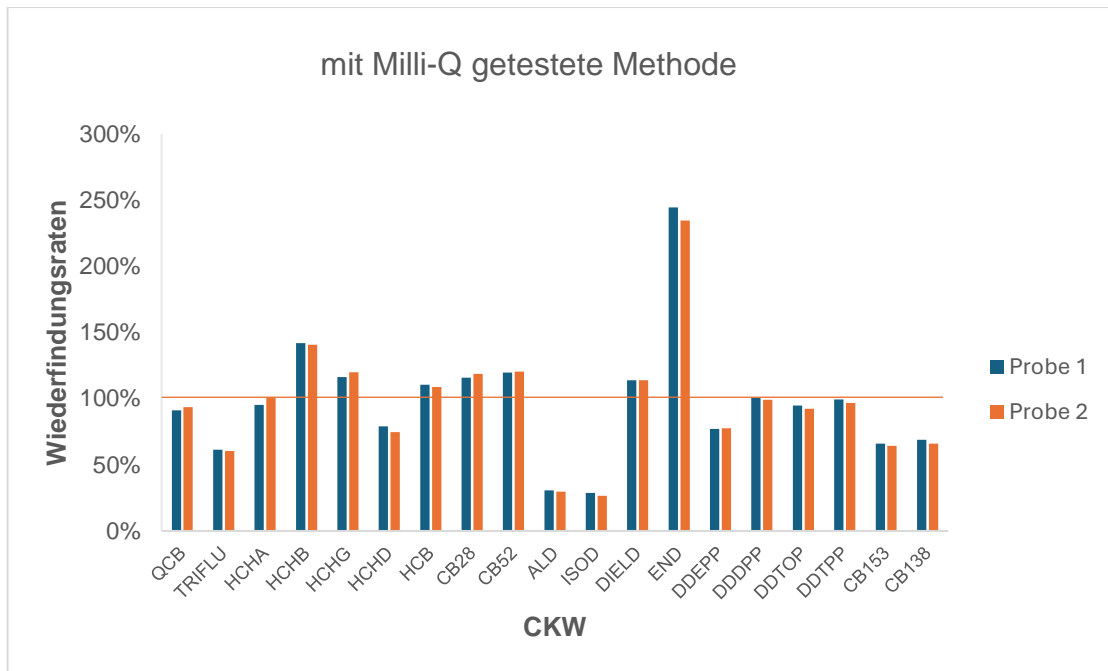


Abbildung 15: Wiederfindungsraten der Methode mit gespiktem Milli-Q-Wasser (CKW)

Fauvelle et al. (2018) untersuchen in ihrer Publikation die Marseille Bucht im Mittelmeer mittels SPE mit HLB-Kartuschen und untersuchen unter anderem auch die CKW PCB 28, PCB 52, PCB 138, PCB 153 sowie HCB, HCHA, HCHB, HCHG und p-p'-DDT. Sie führten Versuche mit 1 l gespiktem und ungespiktem Seewasser durch. Für die gespikten Seewasserproben ergaben sich Wiederfindungsraten von  $56 \pm 4$  bis  $75 \pm 12$  % für die PCB 28, 52, 138 und 153 (Fauvelle et al. 2018). Für die in dieser Arbeit entwickelte Methode liegt der Bereich der PCB von 64 bis 120 % und deckt einen genaueren Bereich um 100 % ab. Auch HCB wird bei Fauvelle et al. mit  $48 \pm 5$  % bzw.  $58 \pm 3$  % (Fauvelle et al. 2018) schlechter wiedergefunden als in den hier gespikten Proben (109 % bzw. 110 %). Für p-p'-DDT ergeben sich für die hier entwickelte Methode 97 % bzw. 99 % und in Fauvelle et al.  $59 \pm$  bzw.  $55 \pm 4$  % (Fauvelle et al. 2018).

Der Vergleich der CKW-Konzentrationen mit Fauvelle et al. und die Versuche zeigen, dass die hier entwickelte Methode funktioniert. Mit Ausnahme einiger Chlorkohlenwasserstoffe, die nicht zu 100 % wiedergefunden werden konnten, konnte das anfangs beschriebene Ziel, ein Verfahren zur Extraktion dieser Schadstoffe zu entwickeln und testen, erreicht werden.

## 5.2 Wiederfindungsraten der Umweltproben

Abb. 16 zeigt die Summe aller gemessener PAK bezogen auf die Probenahmestelle. Die Summe wurde aus den Konzentrations-Mittelwerten der Doppelprobe gebildet.

Die Station EIDER hat die größte Gesamtkonzentration mit 33,7 ng/l gefolgt von URST2 mit 23,7 ng/l, ES1 mit 17,03 ng/l und schließlich ENTE1 mit 14,6 ng/l. Dies zeigt deutlich eine Abnahme der Konzentration mit Zunahme der Entfernung zur Küste, was zu erwarten war und auch Law et al. (1997), die Oberflächenwasser um England und Wales untersucht haben, schon nachwiesen (Law et al. 1997). Sie stellten mehr als zwei Größenordnungen höher gemessene Konzentrationen in Küsten- und Ästuarproben fest (Summenkonzentration der gemessenen PAK: nicht detektierbar bis 10,7 µg/l) im Vergleich zu Proben in „Offshore-Gewässern“ (nicht detektierbar bis 15 ng/l) (Law et al. 1997). „Offshore-Gewässer“ sind hier zwar mit  $\geq 10$  Seemeilen von der Küste angegeben (Law et al. 1997), also der Bereich, wo gerade erst das Beprobungsgebiet des BSHs beginnt, dennoch zeigt sich anhand der Konzentrationen deutlich eine Abnahme von der Küste hin zum offenen Meer. Für EIDER (Einzugsgebiet Elbe und Weser, die küstennächste Station) und ENTE1 (die küstenfernste Station) tritt dieser Fall ein. Küstennähere Stationen sollten höhere Schadstoffkonzentration aufweisen, da die in die Nordsee mündenden Flüsse Elbe, Weser und Ems Schadstoffe vom Landesinneren an die Küste transportieren und Häfen ebenfalls Schadstoffquellen sind. ES1 und URST2 sortieren sich in die Mitte ein, was ebenfalls den Erwartungen entspricht.

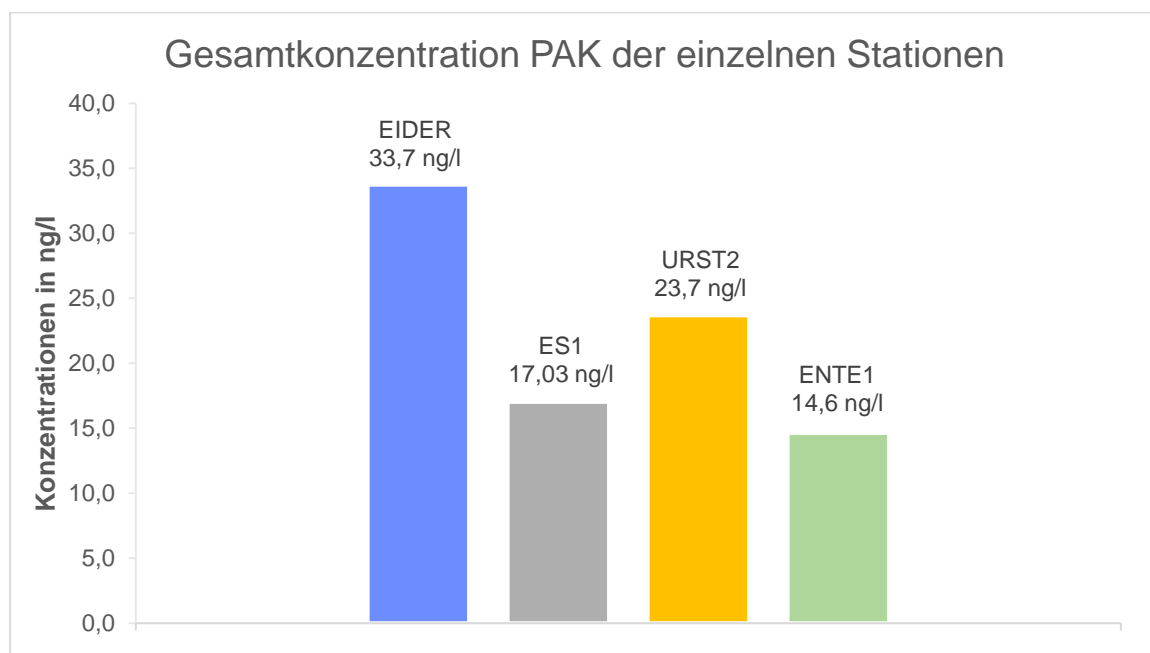


Abbildung 16: Gesamtkonzentration aller gemessenen PAK pro Messstation

Auch bei den CKW (Abb. 17) ist die Verteilung ähnlich. EIDER ist am meisten mit chlorierten Kohlenwasserstoffen belastet (0,52 ng/l), gefolgt von ES1 (0,30 ng/l), URST2 (0,22 ng/l) und schließlich ENTE1, wo die niedrigsten Konzentrationen mit 0,13 ng/l gemessen wurden.

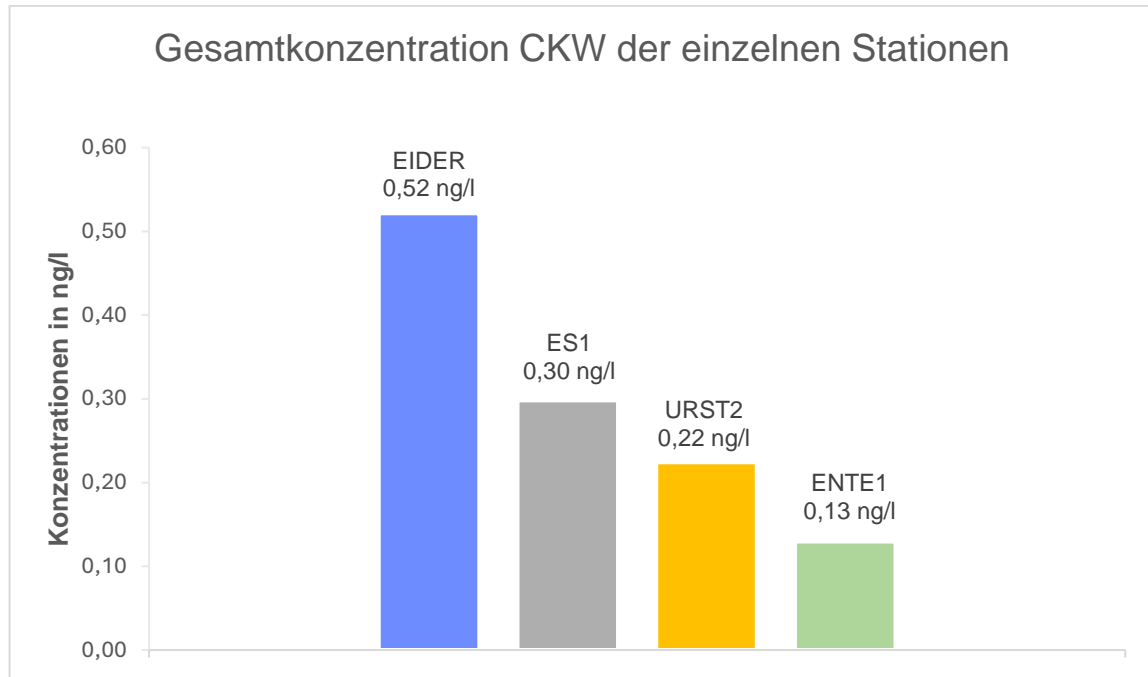


Abbildung 17: Gesamtkonzentration aller gemessenen CKW pro Messstation

Beim Vergleich der verschiedenen Extraktionsmethoden (SPE vs. LLE) für die Umweltproben, die auf der AT031-Fahrt im April genommen, lassen sich deutliche Unterschiede in den Konzentrationen feststellen. Die Konzentrationen sind in den SPE-Proben fast immer höher als in den LLE-Proben. Vor Allem NAPH, NAPH-M1 und NAPH-M2 sind an allen Stationen um das 3- bis 5-fache höher und heben sich an den Stationen URST2 und ENTE1 deutlich ab. Da Naphthalin aufgrund seiner Struktur und Eigenschaften (31,7 mg/l wasserlöslich,  $\log K_{OW} = 3,32$ ) ein eher polares PAK ist, ist es mehr in der Wasserphase gelöst als die anderen PAK und wird deshalb am ehesten wiedergefunden. Das gleiche könnte für Phenanthren und Anthracen vermutet werden, die mit drei Benzolringen und einem  $\log K_{OW}$  von 4,5 bzw. 4,6 auch zu den eher polarer PAK zählen. Zusätzlich waren die absoluten Wiederfindungen von NAPH, NAPH-M1 und NAPH-M2 auch bei den gespikten Proben im Labor (Abb. 14) am höchsten, was ein weiterer Grund für die hohen Konzentrationen sein könnte.

Trotz teils abweichender Konzentrationen lassen sich Korrelationen zwischen den beiden Verfahren feststellen. An ENTE1 (Abb. 21) waren die höchsten Konzentrationen für die Substanzen NAPH, NAPH-M1 und NAPH-M2 für beide Verfahren zu messen. FL, PHEN

und FLU verhalten sich ebenfalls ähnlich. Für die Analyten BAA, BBF, BAP, PER und DBAHA lassen sich mit beiden Extraktionsmethoden wenig bis keine Konzentrationen messen. Auch an den anderen Stationen (Abb. 18 – 20) zeichnet sich ein ähnlicher Trend ab. Für ANT, FLU, PYR und CHRTR lassen sich für EIDER, ES1 und URST2 auch sehr ähnliche Konzentrationen feststellen.

Kanwischer et al. (2020) untersuchten PAK in der Ostsee mit XAD-2-Harz-Kartuschen. Oberflächenwasser wurde kontinuierlich durch einen GF/F-Filter gepumpt und anschließend über die Kartusche mit einer Flussrate von etwa 1,1 l/min für 4 bis 6 h gegeben (Kanwischer et al. 2020). Tiefenwasser wurde mit einem in-situ-Pumpsystem mit 1 l/min für 6 h über die Kartusche gegeben. Die PAK-Konzentrationen im Oberflächenwasser reichten von 1 bis 16 ng/l und schwankten abhängig von den Probenahme-Standorten. Auch hier wurden die höchsten PAK-Medianwerte (6,2 ng/l) in Nähe des Mündungsgebiets der Oder gemessen (Kanwischer et al. 2020). Die gemessenen PAK liegen im Bereich der in dieser Arbeit mit SPE gemessenen PAK, die gerade an den Stationen EIDER und ES1 in einem Bereich von bis zu 5 ng/l liegen.

Es stellt sich die Frage, ob die Festphasenextraktion die gesuchten Analyten besser extrahieren kann als die Flüssig-Flüssig-Extraktion und die Konzentrationen glaubwürdig sind, da die LLE-Werte im Vergleich zu den Vorjahren sehr ähnlich sind und sich über die Jahre ein Trend abzeichnet. Die Annahme, dass das SPE-Verfahren tatsächlich besser extrahiert, könnte wie folgt begründet werden. Pentan, was als Extraktionsmittel bei der LLE verwendet wird, hat laut eluotroper Reihe die gleiche Elutionskraft wie Hexan. Da dieses jedoch nur die eher unpolaren Substanzen extrahieren kann, können die polareren Analyten (die kurzkettigen PAK wie z.B. Naphthalin) nicht so gut erfasst werden, was bei der SPE mit DCM als Elutionsmittel der Fall ist.

Es gibt zum Zeitpunkt dieser Arbeit wenig Vergleichsdaten und Vergleichsstudien zur PAK-Analyse mit SPE, die in Meerwasser durchgeführt wurden. Deshalb ist es schwieriger, Vergleiche mit den in dieser Arbeit gemessenen PAK anzustellen und die Differenz zwischen der SPE und LLE besser zu begründen.

Auffällig ist, dass die Doppelprobe SPE an allen Stationen, bei den CKW noch stärker als bei den PAK, relativ ähnliche Konzentrationen aufweisen. Somit kann darauf geschlossen werden, dass es sich nicht um zufällige Fehler handelt.

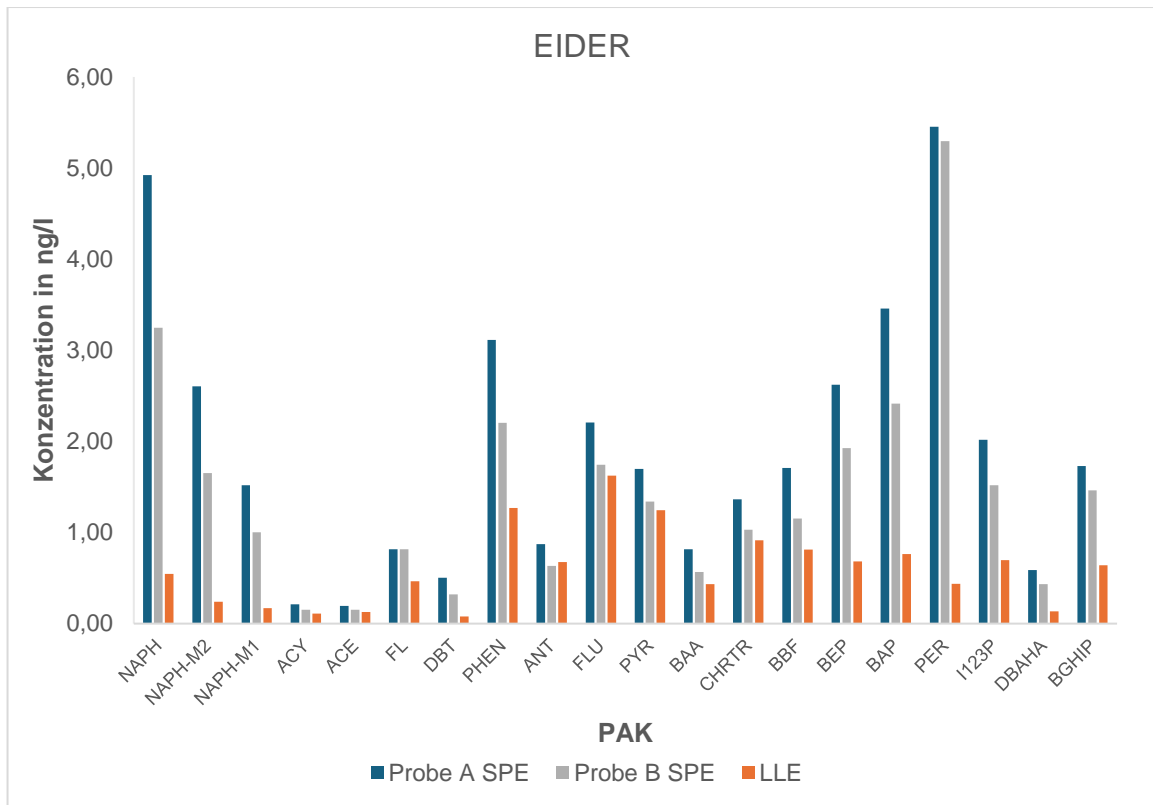


Abbildung 18: SPE und LLE Vergleich der PAK-Konzentrationen an der Station EIDER

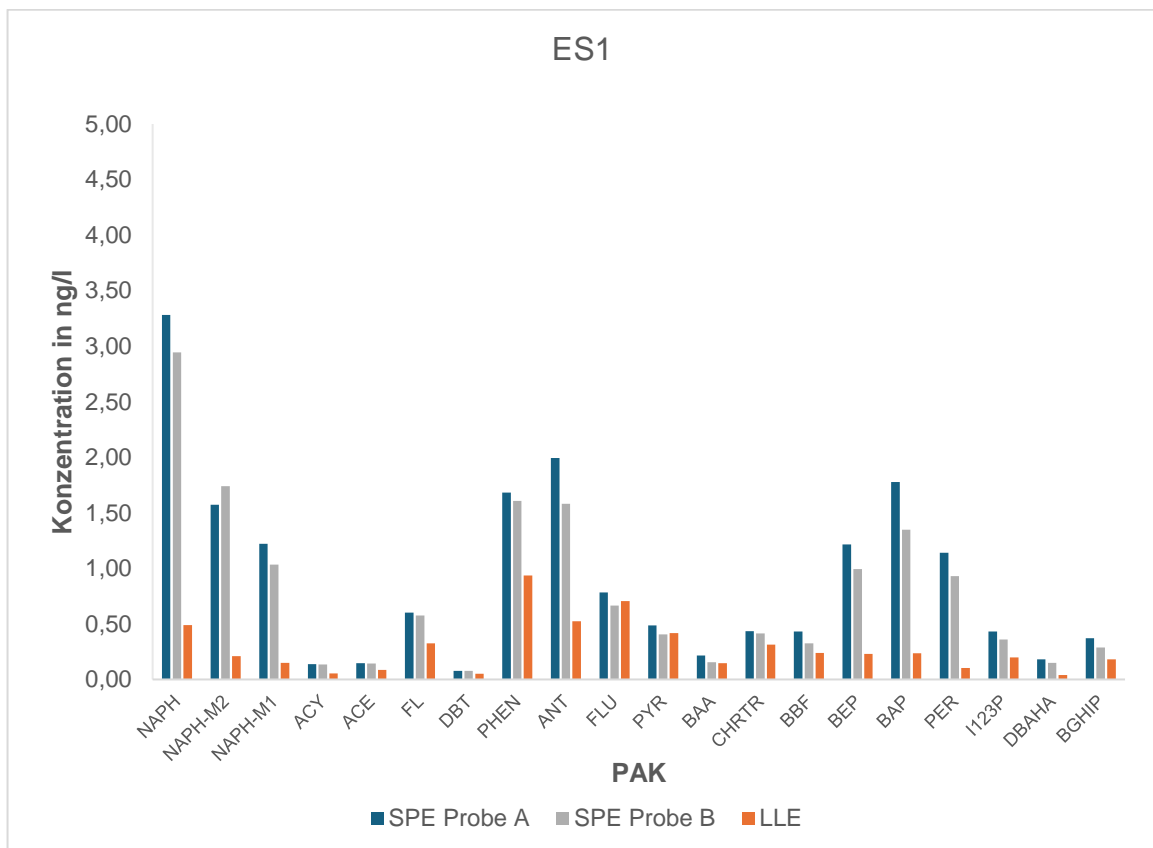


Abbildung 19: SPE und LLE Vergleich der PAK-Konzentrationen an der Station ES1

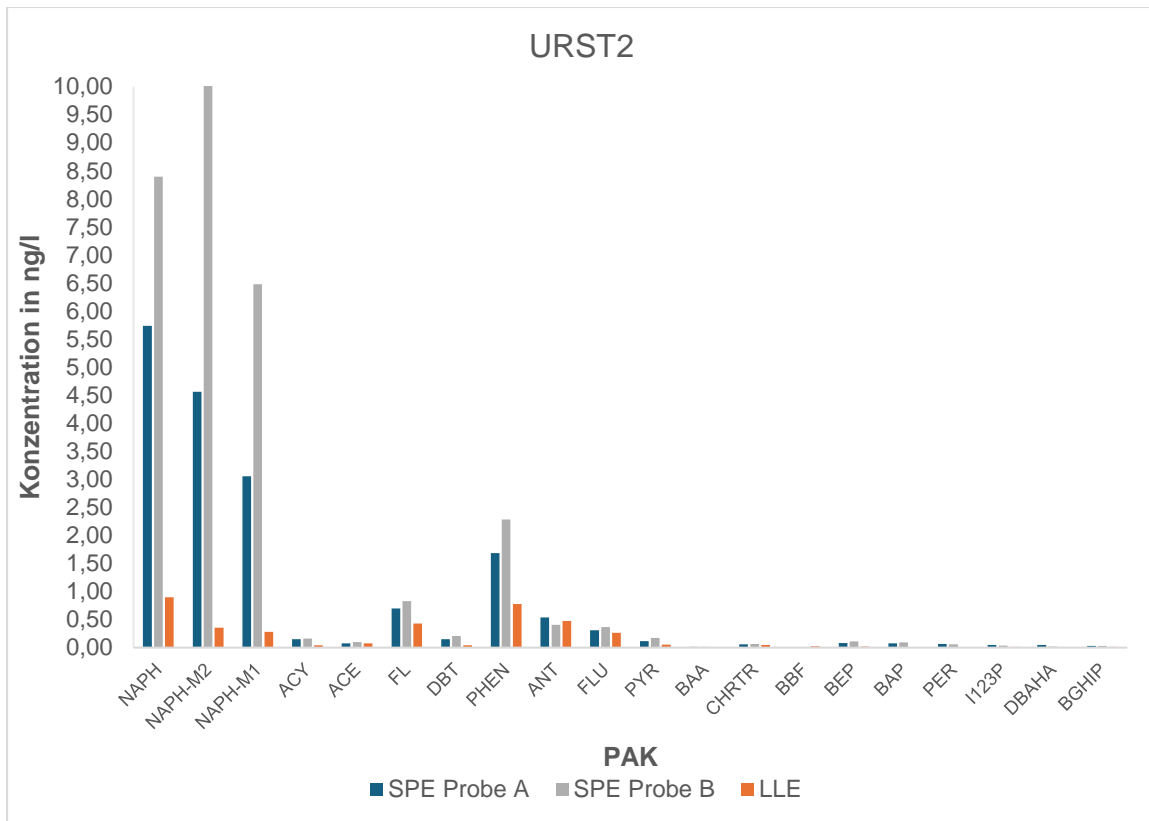


Abbildung 20: SPE und LLE Vergleich der PAK-Konzentrationen an der Station URST2

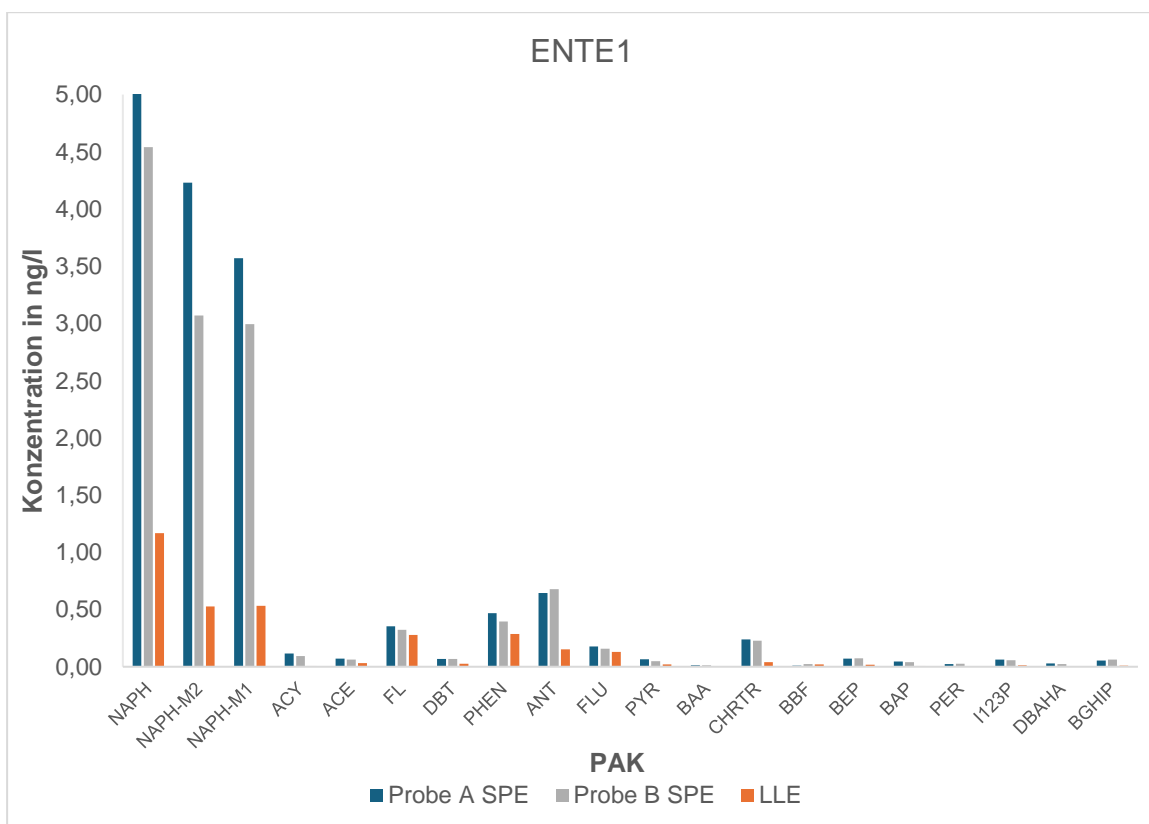


Abbildung 21: SPE und LLE Vergleich der PAK-Konzentrationen an der Station ENTE1

Nachfolgend sind die Konzentrationen der CKW (Abb. 22 - 25) dargestellt.

Es ist festzustellen, dass sowohl in den SPE- als auch den LLE-Proben die Konzentrationen der HCH-Verbindungen am höchsten sind. Diese sind aufgrund ihrer relativ polaren Eigenschaften ( $\log K_{OW}=3,6 - 3,9$ ) hauptsächlich in der Wasserphase vorhanden (Löwe et al. 2013), weshalb ihre Verfügbarkeit hier höher ist und sich nicht so viel an Sediment bindet.

Fauvelle et al. (2018) messen für die ungespiketen Mittelmeer-Proben Konzentrationen für HCHA  $\sim 6$  ng/l und für die PCB 28, 52 und 118 eine Spanne von 0.4–0.6 ng/l. Die Konzentrationen der restlichen CKW lagen unter der Bestimmungsgrenze (Fauvelle et al. 2018). Es handelt sich bei diesem Vergleich um unterschiedliche Meere mit unterschiedlichen Eigenschaften und Eintragsquellen von Schadstoffen, was auch in den Konzentrationen sichtbar wird. Die HCHA-Konzentrationen ( $\sim 6$  ng/l) sind bei Fauvelle et al. höher als an den hier gemessenen Stationen, wo sie einen Bereich von 0,021 ng/l bis 0,045 ng/l abdecken. Das gleiche gilt für die PCB, die mit 0.4–0.6 ng/l höhere Konzentrationen als die hier gemessenen PCB mit 0,024 – 0,003 ng/l haben.

Lammel et al. (2017) haben im Nordatlantik diverse CKW, u.a. HCHs, HCB, PCB und DDT-Metabolite, mittels SPE mit XAD-2-Kartuschen bestimmt. Für die DDT-Metabolite wurden Konzentrationen von kleiner 0,00051 ng/l bis 0,00442 ng/l gemessen (Lammel et al. 2017). Die hier mit Disks extrahierten Proben deckten bei den DDTs einen Bereich von 0,0006 ng/l bis 0,052 ng/l ab und sind daher im gleichen Größenbereich. Für die PCB bestimmten Lammel et al. 0,0013 ng/l bis 0,0058 ng/l und für ALD und ISOD 0,012 ng/l bis 0,0272 ng/l (Lammel et al. 2017). Auf der AT031-Fahrt wurden mit SPE Konzentrationen von 0,0014 ng/l bis 0,035 ng/l für die PCB und 0,00019 ng/l - 0,0293 ng/l für ALD und ISOD womit auch diese Konzentrationen miteinander vergleichbar sind. Für die Gruppe der HCHs haben Lammel et al. 0,007 - 0,0024 ng/l (HCHD) bzw 0,0769 - 0,557 ng/l (HCHG) gemessen (Lammel et al. 2017), in dieser Arbeit konnten 0,0041 ng/l (ENTE1, HCHD) bis 0,079 ng/l (EIDER, HCHG) bestimmt werden. Somit kann gesagt werden, dass trotz des Beprobens unterschiedlicher Meere (Atlantik und Nordsee), vergleichbare Konzentrationen der beprobten CKW festgestellt werden konnten. Auch wenn die Extraktion sowohl bei Fauvelle et al. (2018) als auch bei Lammel et al. (2017) nicht mit SPE-Disks durchgeführt wurden, lassen sich die Werte aufgrund des gleichen Prinzips der Festphasenextraktion trotzdem zueinander in Relation setzen.

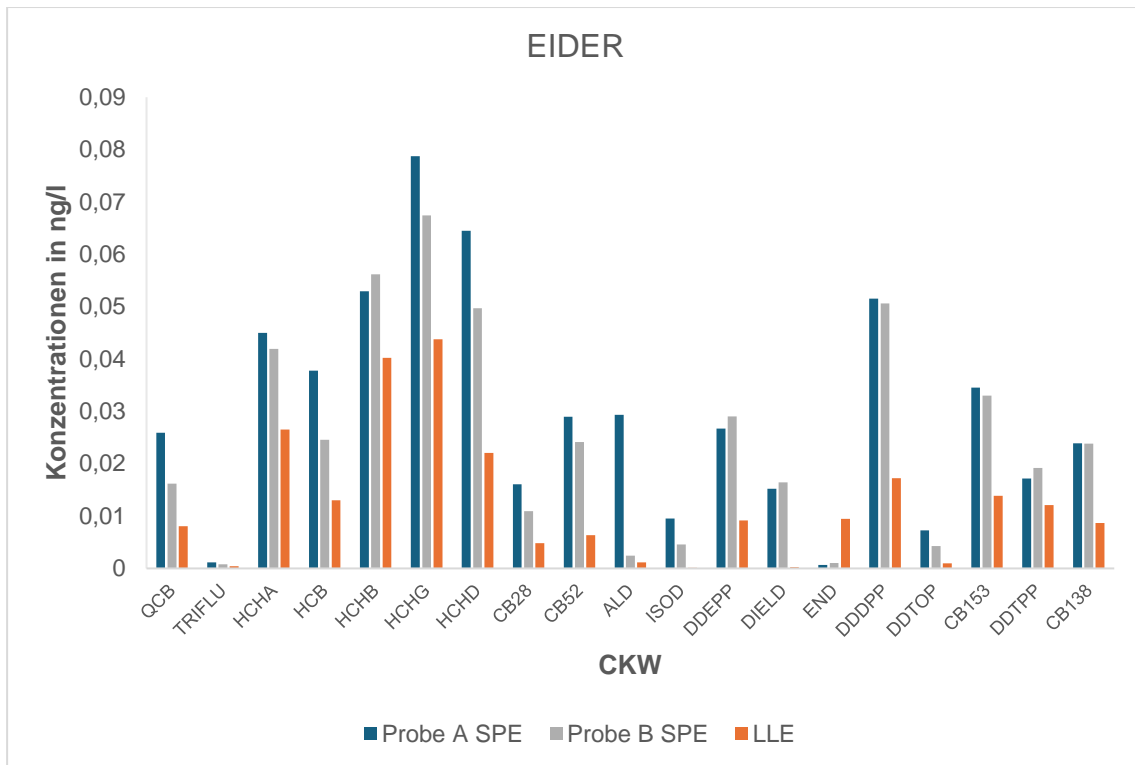


Abbildung 22: SPE und LLE Vergleich der CKW-Konzentrationen an der Station EIDER

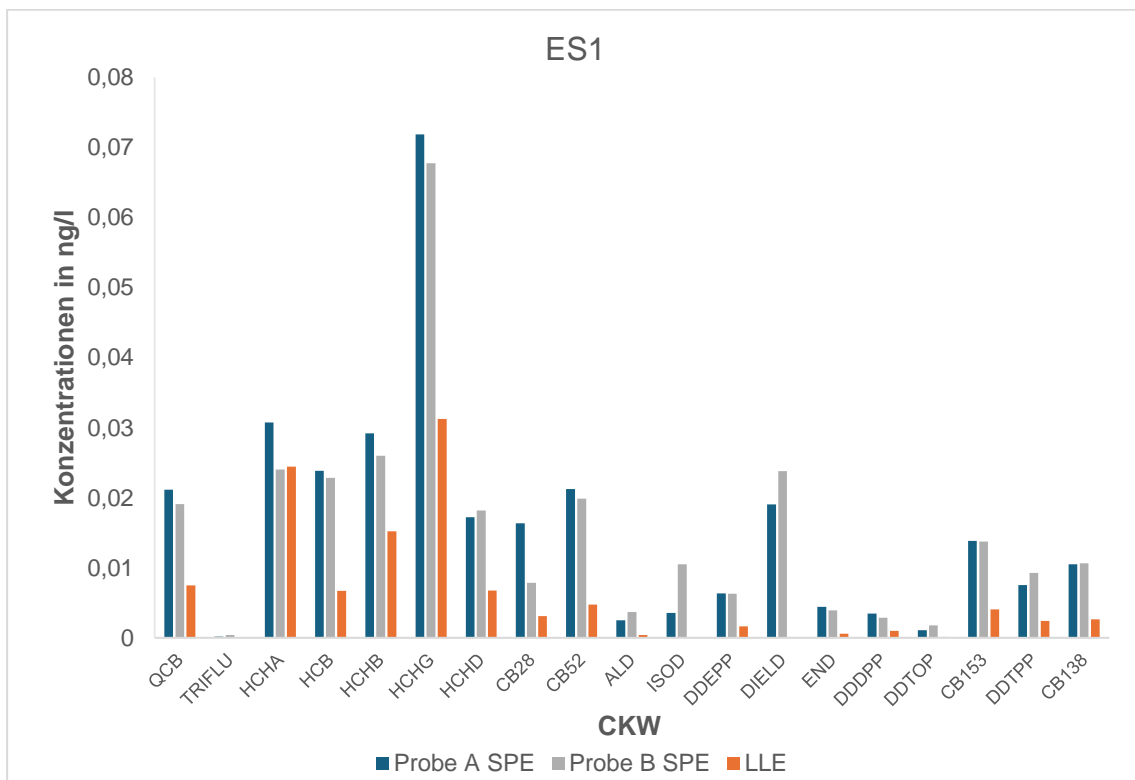


Abbildung 23: SPE und LLE Vergleich der CKW-Konzentrationen an der Station ES1



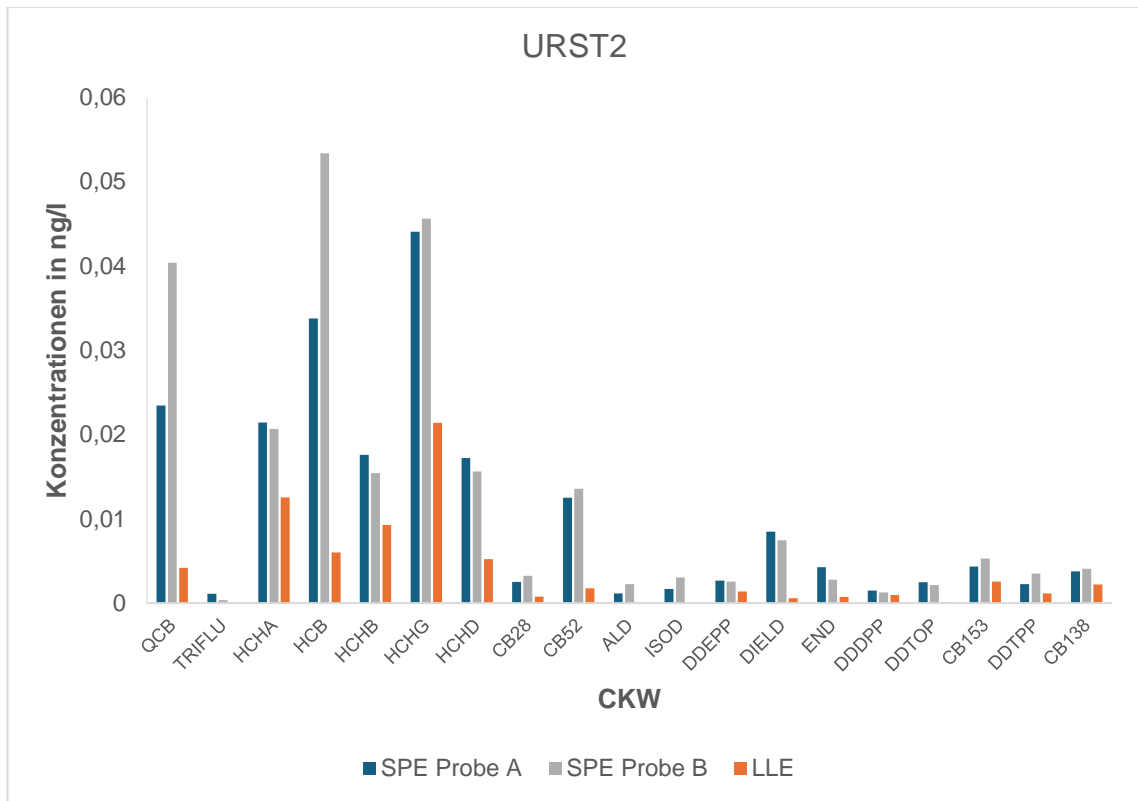


Abbildung 24: SPE und LLE Vergleich der CKW-Konzentrationen an der Station URST2

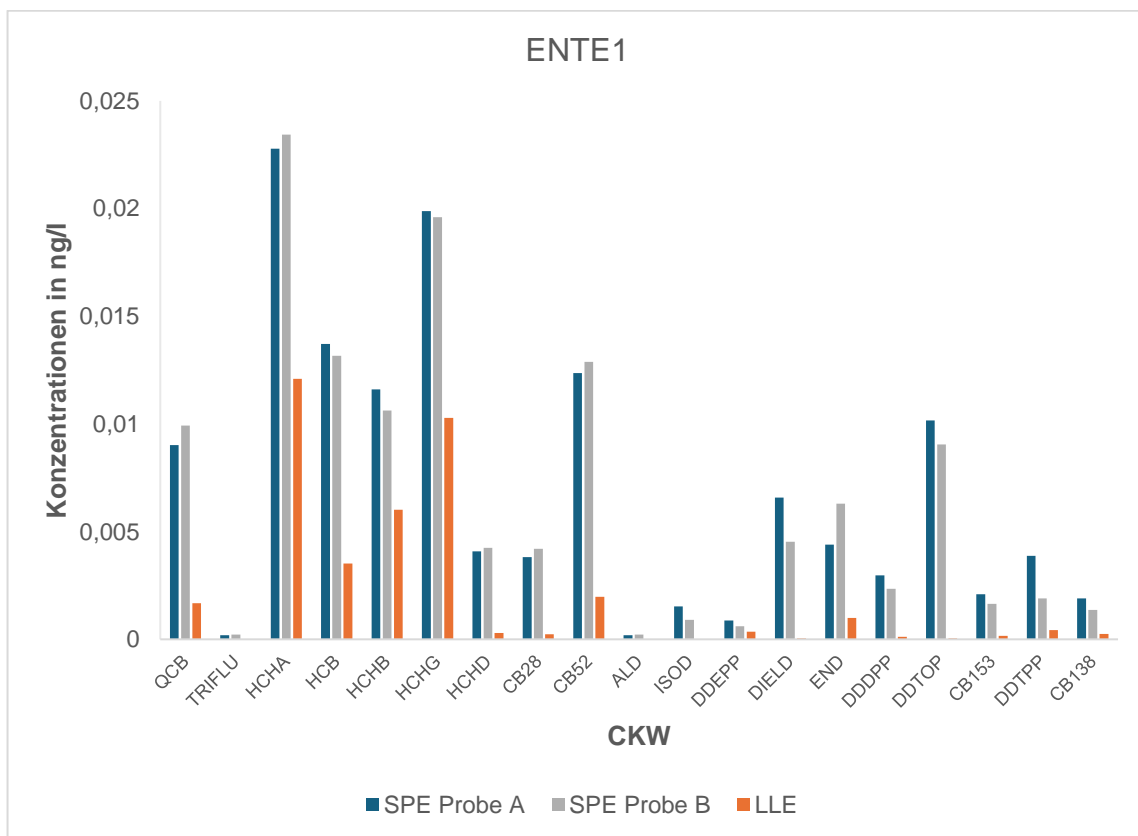


Abbildung 25: SPE und LLE Vergleich der CKW-Konzentrationen an der Station ENTE1

### 5.3 Methodendiskussion

Die entwickelte Extraktion von unpolaren organischen Schadstoffen mit SPE-Disks zeigt bereits gute Effektivität in den ersten Versuchen, bietet jedoch aufgrund einiger Faktoren noch Raum für weitere Optimierung. Die beobachteten Vor- und Nachteile der Methode werden nachfolgend genauer beleuchtet und diskutiert.

Das entwickelte Verfahren bringt einige Vorteile, gerade bei der Arbeit auf dem Schiff, mit sich. Wurden die Proben einmal genommen, können sie umgefüllt und auch einige Zeit unbearbeitet stehen gelassen werden. Dadurch kann ausgeglichen werden, dass diese Art der Extraktion händisch zeitaufwändiger ist als die Flüssig-Flüssig-Extraktion.

Die Anzahl an Glasgeräten, die nach der Extraktion gereinigt und gespült werden müssen, ist zudem geringer und die Vorbereitung bis zur nächsten Station ein kleinerer Zeitaufwand.

Sind die Disks getrocknet und gekühlt verstaut, können sie zeitunabhängig später im Labor eluiert werden, ohne dass ein Clean-Up erfolgen muss. Die LLE-Proben, müssen an Board 24 h eingefroren und mit dem Büchi auf 1 ml eingengt werden. Diese Schritte würden mit SPE ebenfalls entfallen bzw. an Land erfolgen.

Hervorzuheben ist außerdem der Fakt, dass es, entgegengesetzt der ursprünglichen Befürchtung, möglich war, auch in den Proben, bei denen nur 1,5 l Seewasser extrahiert wurde, Konzentrationen zu messen. Bei den Vorversuchen, die mit auf der Celtic-Fahrt genommenem Seewasser der Station UFSDB durchgeführt wurden, wurde ebenfalls 1 l extrahiert, jedoch ohne messbare Konzentrationen.

Weiterhin ist die Station ENTE1 so weit in der AWZ und küstenfern, dass für die LLE 100 l Probevolumen genommen werden müssen. Für die SPE wurden nur 5 l extrahiert, sodass auch hier bemerkenswert ist, dass Messwerte generiert wurden.

Folgende Faktoren sind jedoch weiterhin verbesserungswürdig. Im Versuch mit den Seewasserproben war festzustellen, dass sich die Disks an den küstennahen Stationen (EIDER, ES1) aufgrund des hohen Schwebstoffgehaltes sehr schnell zusetzen. Ein Grund dafür war die Algenblüte, die dieses Jahr besonders stark war und den größten und entscheidenden Teil der Schwebstoffe ausmachte. Eine Vorfiltration der Probe, wie Fauvelle et al. (2018) vorschlagen, könnte dieses Problem verhindern. Allerdings ist die Vorfiltration für die Bestimmung von unpolaren Schadstoffen nicht zielführend, da diese sich aufgrund ihrer Lipophilie genau an die Partikel im Wasser binden und in der reinen Wasserphase nach der Vorfiltration nicht zu finden wären (US EPA et al. 2007). Durch das

Zusetzen der Disks, kann weniger Probenvolumen extrahiert werden. Wie in Tabelle 5 zu erkennen ist, variierte das Probenvolumen von Station zu Station sehr. Dadurch sind die Ergebnisse nicht so gut miteinander vergleichbar. Zudem stellt sich die Frage, ob niedrige Schadstoffkonzentrationen an küstenfernen Stationen mit so geringen Volumina überhaupt mit dem GC-MS gemessen werden können. Bisher wurden an diesen Stationen bis zu 100 l aufbereitet und untersucht.

Ein Faktor, der die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse beeinträchtigt und zu Fehlern in der Bestimmung der Konzentration führen kann, ist das händische Konditionieren, Extrahieren und Eluieren. Das Lösemittel fließt beim Konditionieren trotz geschlossener Hähne und ohne Vakuum, schnell durch, obwohl es kurz auf der Disk stehen soll. Dadurch bleibt ungewiss, ob die Disks gleichmäßig befeuchtet werden. Ist dies nicht der Fall, ist die Disk nicht richtig aktiviert und kann weniger Schadstoffe aufnehmen.

Bei der Extraktion muss in kurzen Zeitabständen Probenwasser nachgefüllt werden, damit die Disk nicht trocken läuft, da die Reservoirs des SPE-Gestells nur ca. 200 ml halten können. Dies im Blick zu behalten, ist ein kritischer Punkt, der zu Fehlern in der Bestimmung führen kann, insbesondere, wenn in der Zeit auch andere Aufgaben (wie z.B. die Probenahme an der nächsten, nahegelegenen Station) anstehen.

Beim Eluieren ist es zudem schwierig, eine gleichmäßige Tropfgeschwindigkeit einzustellen, da beim Anstellen der Pumpe und leichtem Öffnen der Hähne bereits sehr schnell große Mengen an Lösemittel durchfließen. Dies kann dazu führen, dass nicht alle Analyten von der Disk gelöst werden oder eventuell zum Teil zurückbleiben.

Die Thematik der Blindwerte hat sich weiterhin durch die gesamte Methodenentwicklung gezogen. Bei den Vorversuchen ergaben sich für einige n-Alkane Wiederfindungsraten von über 500 %. Es wurden Blindwert-Tests mit den Kunststoff-verkleideten Deckeln der Vials durchgeführt, weil vermutet wurde, dass sich n-Alkane daraus lösen könnten. Auch diese konnten die hohen Blindwerte nicht erklären. Für weitere Tests, wie z.B. der Überprüfung, ob die Luft, die die Vakuumpumpe ausstößt, für die Blindwerte verantwortlich sein kann, war die Zeit leider nicht ausreichend, weshalb sich, wie unter 4.2 beschrieben, dafür entschieden wurde, die n-Alkane vorerst aus der Methode herauszunehmen.

Bisher führt das LLE-Verfahren in Spike-Versuchen zu besseren Wiederfindungen. Letztendlich muss bei solch einer Multikomponenten-Methode abgewogen werden, ob einzelne Analyten nicht so gut bzw. mit einer höheren Unsicherheit wiedergefunden werden können.

In weiteren Versuchen müsste untersucht werden, ob ein anderes Elutionsmittel-Gemisch oder andere Extraktionsbedingungen die Ausbeuten der entsprechenden Stoffe verbessern können. Ebenfalls könnten andere Bezüge der Substanzen auf interne Standards die Wiederfindungsraten verbessern.

## 6 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde basierend auf bereits veröffentlichten Analysemethoden ein Verfahren für die Extraktion von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und chlorierten Kohlenwasserstoffen in Seewasser mittels Festphasenextraktion mit Disks entwickelt.

Die entwickelte Methode zeigte, gerade bei den PAK, sehr gute Wiederfindungen mit nur wenigen Abweichungen um die 100 %. Bei den CKW fallen bestimmte Analyten auf, die nicht so gut erfasst werden können oder erhöhte Wiederfindungen zeigen. Weiterführende Recherche, die nach den Laborversuchen erfolgt ist, zeigt außerdem eine Diversität an Elutionsmitteln, die alternativ noch einmal in Betracht gezogen werden könnten.

Zudem wäre es für eine Methodvalidierung notwendig, mehrere Tests (5-fach, 10-fach-Bestimmungen) und auch mehrere Messungen der gleichen Probe zu realisieren, um mit Gewissheit sagen zu können, dass die Analyten NAPH-M1, NAPH-M2, DBT und BAA, bei den PAK sowie ALD, ISOD, END bei den CKW systematisch aus der Messung herausfallen oder es sich hierbei um zufällige Abweichungen handelt.

Für den Fall, dass die n-Alkane wieder in die Methode genommen werden sollen, wäre es von großer Wichtigkeit, weitere Blindwerttests umzusetzen, um zu bestimmen, was die Ursache der hohen Wiederfindungen sein könnte.

Zudem lohnt es sich, Überlegungen anzustellen, ob PAK und CKW in der gleichen Methode analysiert werden sollten. Die meisten Veröffentlichungen untersuchen nur eine der beiden Schadstoffklassen und nutzen dafür spezifische Lösemittel zum Eluieren. Die Wiederfindungen könnten so je nach Anwendung getrennt verbessert werden.

Trotz der starken Algenblüte in diesem Jahr und der daraus resultierenden Bedenken bezüglich der Messbarkeit von Schadstoffen auf See, konnten selbst in geringen Probenvolumina Schadstoffkonzentrationen mittels GC-MS erfolgreich nachgewiesen werden. Die anfängliche Befürchtung, dass 1,5 l für die Bestimmung der Analyten nicht ausreichen würden, konnte sich nicht bestätigen.

Der Vergleich der Nordseeproben, die mit SPE und LLE extrahiert wurden, war ein wichtiger erster Schritt, um zu testen, ob die Ergebnisse in der gleichen Größenordnung liegen. Auch wenn sich Korrelationen zwischen den Ergebnissen finden lassen, bleibt offen, weshalb die SPE-Proben trotz kleinerer Probevolumen höhere Konzentrationen erzielten. Weiterführende Tests sind hierfür notwendig, insbesondere auch, ob Extraktionen über 5 l möglich sind.

Es stellt sich weiterhin die Frage, welche Regularien in Zukunft für das BSH in Kombination mit den Meeresschutzgremien gelten. Fragen wie „Wie empfindlich sollen Analyten gemessen werden?“ bezogen auf die Bestimmungsgrenze und „Welche Substanzen sollen in Zukunft überhaupt noch in der Matrix Wasser gemessen werden?“ sind Faktoren, die Auswirkungen auf die Methodenentwicklung haben können.

Betrachtet man die Handhabung im Vergleich zum bestehenden Verfahren an Board, fällt bei der SPE das Hantieren mit großen Lösungsmitteln weg, da nur kleine Mengen für die Konditionierung nötig sind. Andererseits ist die Extraktion hier aufwändiger, da das händische Befüllen der Reservoirs viel Zeit einfordert. Würde das Verfahren nach bestehendem Vorgehen Anwendung auf See finden, wäre es notwendig aus langfristiger Sicht, auf eine Automatisierung umzustellen. Ein Beispiel hierfür wäre das Biotage Horizon 5000, welches reproduzierbare Wiederfindungsraten bei der Analyse von schwer nachweisbaren unpolaren Schadstoffen ohne händisches Intervenieren für Probevolumina bis 2 l verspricht (Biotage 2024). Auch hier müsste eine Möglichkeit für größere Probevolumen gefunden werden oder die Probe auf zwei Disks aufgeteilt werden. Es wäre interessant zu sehen, ob die hier entwickelte Methode mit einem automatisierten System bessere Wiederfindungen für die herausfallenden Analyten ergeben würde.

Eine andere Möglichkeit, mit der das Nehmen von großen Probevolumina vermieden werden könnte, sind „Large Volume Injections“ (LVI). Im Gegensatz zu GC-Injektionen von 1-5 µl, werden hier größere Probevolumina von 10-1.000 µl injiziert. Dadurch genügt ein kleineres Ausgangsvolumen, um ausreichende Absolutmenge der Analyten in den GC zu bringen.

In Hinblick auf die Auswirkung von PAK und CKW auf die Meeresumwelt ist es nach wie vor von großer Bedeutsamkeit, den Verbleib und Transport dieser Schadstoffe in den Meeren zu überwachen. Weiterführende Tests werden zeigen, ob die Festphasenextraktion sich als ein geeignetes, leicht automatisierbar und an Board anwendbares Verfahren herausstellen wird.

## Literaturverzeichnis

Abdel-Shafy, Hussein I.; Mansour, Mona S.M. (2016): A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. In: *Egyptian Journal of Petroleum* 25 (1), S. 107–123. DOI: 10.1016/j.ejpe.2015.03.011.

Arndt, T. (2019): Standard, interner. In: *Lexikon der Medizinischen Laboratoriumsdiagnostik*, S. 2205–2206. DOI: 10.1007/978-3-662-48986-4\_2880.

ATSDR (2024): Hexachlorocyclohexane (HCH). Hg. v. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Online verfügbar unter <https://wwwn.cdc.gov/TSP/substances/ToxSubstance.aspx?toxid=138>, zuletzt aktualisiert am 12.07.2024, zuletzt geprüft am 12.07.2024.

Badawy, Mohamed E. I.; El-Nouby, Mahmoud A. M.; Kimani, Paul K.; Lim, Lee W.; Rabea, Entsar I. (2022): A review of the modern principles and applications of solid-phase extraction techniques in chromatographic analysis. In: *Analytical sciences : the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry* 38 (12), S. 1457–1487. DOI: 10.1007/s44211-022-00190-8.

Biotage (2024): Biotage® Horizon 5000. Online verfügbar unter <https://www.biotage.com/horizon-5000>, zuletzt aktualisiert am 25.07.2024, zuletzt geprüft am 25.07.2024.

BLANO-Geschäftsstelle Meeresschutz (Hg.) (2020): Schadstoffe. Online verfügbar unter <https://mhb.meeresschutz.info/de/kennblaetter/neue-kennblaetter/details/pid/28>, zuletzt aktualisiert am 06.06.2024, zuletzt geprüft am 06.06.2024.

Brandt, Marc; Einhenkel-Arle, Doreen (2016): Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe. Umweltschädlich! Giftig! Unvermeidbar?, S. 6. Online verfügbar unter [www.umweltbundesamt.de/publikationen/polyzyklische-aromatische-kohlenwasserstoffe](http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/polyzyklische-aromatische-kohlenwasserstoffe), zuletzt geprüft am 27.05.2024.

Brehm, Ingrid (2007): eluotrope Reihe. Hg. v. F. Böckler, B. Dill, G. Eisenbrand, F. Faupel, B. Fugmann, T. Gamse, et al.: Thieme Gruppe. Online verfügbar unter <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-05-00856>.

BSH (2024a): Schadstoffe. Online verfügbar unter [https://www.bsh.de/DE/THEMEN/Meeresumwelt/Schadstoffe/schadstoffe\\_node.html](https://www.bsh.de/DE/THEMEN/Meeresumwelt/Schadstoffe/schadstoffe_node.html), zuletzt aktualisiert am 20.05.2024, zuletzt geprüft am 20.05.2024.

BSH (2024b): Meeresraumplanung. Online verfügbar unter [https://www.bsh.de/DE/THEMEN/Offshore/Meeresraumplanung/meeresraumplanung\\_node.html](https://www.bsh.de/DE/THEMEN/Offshore/Meeresraumplanung/meeresraumplanung_node.html), zuletzt aktualisiert am 04.06.2024, zuletzt geprüft am 04.06.2024.

BSH (2024c): Gesamtaufnahme Nordsee. Online verfügbar unter [https://www.bsh.de/DE/THEMEN/Beobachtungssysteme/Gesamtaufnahme\\_Nordsee/gesamtaufnahme\\_nordsee\\_node.html;jsessionid=8B5A84BCD383B8BDD74DCFE1D9A35B48.live11293](https://www.bsh.de/DE/THEMEN/Beobachtungssysteme/Gesamtaufnahme_Nordsee/gesamtaufnahme_nordsee_node.html;jsessionid=8B5A84BCD383B8BDD74DCFE1D9A35B48.live11293), zuletzt aktualisiert am 27.07.2024, zuletzt geprüft am 27.07.2024.

Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2024): Stockholmer Übereinkommen (POP-Konvention). Online verfügbar unter [https://www.bvl.bund.de/DE/Arbeitsbereiche/04\\_Pflanzenschutzmittel/03\\_Antragsteller/1](https://www.bvl.bund.de/DE/Arbeitsbereiche/04_Pflanzenschutzmittel/03_Antragsteller/1)

3\_Rechtsvorschriften/03\_intern\_abk/03\_pop/psm\_intern\_abk\_pop\_node.html, zuletzt aktualisiert am 13.07.2024, zuletzt geprüft am 13.07.2024.

Bundesministerium der Justiz (2016): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung - OGewV). OGewV. Online verfügbar unter [https://www.gesetze-im-internet.de/ogewv\\_2016/BJNR137310016.html](https://www.gesetze-im-internet.de/ogewv_2016/BJNR137310016.html).

Bundesministerium der Justiz (Hg.) (2024): Oberflächengewässerverordnung - OGewV Anlage 8. Online verfügbar unter [https://www.gesetze-im-internet.de/ogewv\\_2016/anlage\\_8.html](https://www.gesetze-im-internet.de/ogewv_2016/anlage_8.html), zuletzt aktualisiert am 06.06.2024, zuletzt geprüft am 06.06.2024.

Bundesministerium für Wohnen, Stadtentwicklung und Bauwesen (2024): Verordnung über die Raumordnung in der deutschen ausschließlichen Wirtschaftszone in der Nordsee und in der Ostsee, 05.04.2024. Online verfügbar unter [https://www.bmwsb.bund.de/SharedDocs/gesetzgebungsverfahren/Webs/BMWSB/DE/v\\_erordnung-ueber-die-raumordnung-in-der-deutschen-ausschliesslichen-wirtschaftszone-in-nordsee-und-ostsee.html](https://www.bmwsb.bund.de/SharedDocs/gesetzgebungsverfahren/Webs/BMWSB/DE/v_erordnung-ueber-die-raumordnung-in-der-deutschen-ausschliesslichen-wirtschaftszone-in-nordsee-und-ostsee.html), zuletzt geprüft am 17.06.2024.

Chattopadhyay, Sandip; Chattopadhyay, Devamita (2015): Remediation of DDT and Its Metabolites in Contaminated Sediment. In: *Curr Pollution Rep* 1 (4), S. 248–264. DOI: 10.1007/s40726-015-0023-z.

Engel, Thomas; Foth, Hans-Jochen (2007): Verteilungskoeffizient. Hg. v. F. Böckler, B. Dill, G. Eisenbrand, F. Faupel, B. Fugmann, T. Gamse, et al.: Thieme Gruppe. Online verfügbar unter <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-22-00627>.

Erger, Christine; Schmidt, Torsten C. (2014): Disk-based solid-phase extraction analysis of organic substances in water. In: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 61, S. 74–82. DOI: 10.1016/j.trac.2014.05.006.

Europäische Kommission (2002): COMMISSION DECISION of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results. Official Journal of the European Communities. Online verfügbar unter <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2002:221:0008:0036:EN:PDF>, zuletzt geprüft am 04.08.2024.

Europäische Union (2013): Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik Text von Bedeutung für den EWR. Online verfügbar unter [https://wrrl-info.de/docs/stoffe\\_amtsblatt\\_eu\\_richtlinie\\_prioritaere\\_stoffe.pdf](https://wrrl-info.de/docs/stoffe_amtsblatt_eu_richtlinie_prioritaere_stoffe.pdf), zuletzt geprüft am 08.07.2024.

Europäische Union (2019): VERORDNUNG (EU) 2019/1021 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 20. Juni 2019 über persistente organische Schadstoffe. (EU) 2019/1021, vom Neufassung. Online verfügbar unter <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/HTML/?uri=CELEX:32019R1021>.

Fauvelle, Vincent; Castro-Jiménez, Javier; Schmidt, Natascha; Carlez, Benoit; Panagiotopoulos, Christos; Sempéré, Richard (2018): One-Single Extraction Procedure

for the Simultaneous Determination of a Wide Range of Polar and Nonpolar Organic Contaminants in Seawater. In: *Front. Mar. Sci.* 5, Artikel 295. DOI: 10.3389/fmars.2018.00295.

GESTIS-Stoffdatenbank (2024a): Hexachlorbenzol. Online verfügbar unter <https://gestis.dguv.de/data?name=012120>, zuletzt aktualisiert am 22.02.2024, zuletzt geprüft am 12.07.2024.

GESTIS-Stoffdatenbank (2024b): Lindan. Online verfügbar unter <https://gestis.dguv.de/data>, zuletzt aktualisiert am 22.02.2024, zuletzt geprüft am 12.07.2024.

Götz, Thomas; Hillenbrand, Thomas; Marscheider-Weidemann, Frank; Fuchs, Stephan; Scherer, Ulrike (2009): Abschätzung der Einträge von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in deutsche Gewässer. Aktuelle Datengrundlage. Hg. v. Werner Brack. Springer-Verlag (DOI 10.1007/s12302-009-0090-0). Online verfügbar unter <https://enveurope.springeropen.com/articles/10.1007/s12302-009-0090-0>.

Harada, Takanori; Takeda, Makio; Kojima, Sayuri; Tomiyama, Naruto (2016): Toxicity and Carcinogenicity of Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT). In: *Toxicol Res.* 32 (1), S. 21–33. DOI: 10.5487/TR.2016.32.1.021.

Heemken, O. P.; Theobald, N.; Stachel, B. (1998): Verteilung von organischen Kontaminanten zwischen wäßriger und partikulärer Phase in der Elbe und der Deutschen Bucht. Hg. v. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe.

Howard, Philip; Meylan, William; Aronson, Dallas; Stiteler, William; Tunkel, Jay; Comber, Michael; Parkerton, Thomas F. (2005): A new biodegradation prediction model specific to petroleum hydrocarbons. In: *Environmental toxicology and chemistry* 24 (8), S. 1847–1860. DOI: 10.1897/04-453r.1.

Jalilian, M. R. (2007): Spectra and structure of binary azeotropes. III. Acetone-n-hexane. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 66 (4-5), S. 976–978. DOI: 10.1016/j.saa.2006.05.009.

Jia, Chunrong; Batterman, Stuart (2010): A critical review of naphthalene sources and exposures relevant to indoor and outdoor air. In: *International journal of environmental research and public health* 7 (7), S. 2903–2939. DOI: 10.3390/ijerph7072903.

Kanwischer, Marion; Bunke, Dennis; Leipe, Thomas; Moros, Matthias; Schulz-Bull, Detlef E. (2020): Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Baltic Sea - Pre-industrial and industrial developments as well as current status. In: *Marine Pollution Bulletin* 160, S. 111526. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111526.

Kielmann, Moritz (2019): Untersuchungen zur Risikobewertung von Weichkunststoffködern - Bestimmung des Gehaltes von Phthalsäureestern und Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen in Angelködern und deren Abgabe an die Wasserphase. Masterarbeit. Leuphana, Lüneburg.

Kim, Ki-Hyun; Jahan, Shamin Ara; Kabir, Ehsanul; Brown, Richard J. C. (2013): A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. In: *Environment international* 60, S. 71–80. DOI: 10.1016/j.envint.2013.07.019.



- Lammel, Gerhard; Spitzky, Alejandro; Audy, Ondřej; Beckmann, Sabine; Codling, Garry P.; Kretzschmann, Lisett et al. (2017): Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls along an east-to-west gradient in subtropical North Atlantic surface water. In: *Environ Sci Pollut Res* 24 (12), S. 11045–11052. DOI: 10.1007/s11356-016-7429-z.
- Law, R. J.; Dawes, V. J.; Woodhead, R. J.; Matthiessen, P. (1997): Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in seawater around England and Wales. In: *Marine Pollution Bulletin* 34 (5), S. 306–322. DOI: 10.1016/S0025-326X(96)00096-3.
- Leonhäuser, Johannes (2006a): PAK-Abbau. Hg. v. F. Böckler, B. Dill, G. Eisenbrand, F. Faupel, B. Fugmann, T. Gamse, et al.: Thieme Gruppe. Online verfügbar unter <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-16-00073>.
- Leonhäuser, Johannes (2006b): PCB-Abbau. Hg. v. F. Böckler, B. Dill, G. Eisenbrand, F. Faupel, B. Fugmann, T. Gamse, et al.: Thieme Gruppe. Online verfügbar unter <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-16-00592>.
- Löwe, Peter; Klein, Holger; Weigelt-Krenz, Sieglinde (2013): 49: System Nordsee : 2006 & 2007 : Zustand und Entwicklungen. Online verfügbar unter <https://digitale-bibliothek.bsh.de/viewer/image/165659/205/#topDocAnchor>.
- Löwe, Peter; Schmolke, Stefan; Becker, Gerd; Brockmann, Uwe; Dick, Stephan; Engelke, Clemens et al. (2005): 38: Nordseezustand 2003. Online verfügbar unter [https://digitale-bibliothek.bsh.de/viewer/image/111132/124/LOG\\_0067/](https://digitale-bibliothek.bsh.de/viewer/image/111132/124/LOG_0067/).
- Maciel, Edvaldo Vasconcelos Soares; Vargas Medina, Deyber Arley; Borsatto, João Victor Bassolli; Lanças, Fernando Mauro (2021): Towards a universal automated and miniaturized sample preparation approach. In: *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 21, S. 100427. DOI: 10.1016/j.scp.2021.100427.
- Mansouri, Ahlem; Cregut, Mickael; Abbes, Chiraz; Durand, Marie-Jose; Landoulsi, Ahmed; Thouand, Gerald (2017): The Environmental Issues of DDT Pollution and Bioremediation: a Multidisciplinary Review. In: *Appl Biochem Biotechnol* 181 (1), S. 309–339. DOI: 10.1007/s12010-016-2214-5.
- Mills, Snell A.; Thal, David I.; Barney, Jonathan (2007): A summary of the 209 PCB congener nomenclature. In: *Chemosphere* 68 (9), S. 1603–1612. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.03.052.
- Montano, Luigi; Pironti, Concetta; Pinto, Gabriella; Ricciardi, Maria; Buono, Amalia; Brogna, Carlo et al. (2022): Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in the Environment: Occupational and Exposure Events, Effects on Human Health and Fertility. In: *Toxics* 10 (7), S. 365. DOI: 10.3390/toxics10070365.
- MSRL (2008): RICHTLINIE 2008/56/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 17. Juni 2008 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Meeresumwelt (Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie). Online verfügbar unter <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0056&rid=1>, zuletzt geprüft am 06.06.2024.
- National Library of Medicine (Hg.) (2022): Toxicological Profile for DDT, DDE, and DDD: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US).

Neukirchen, Jan (2019): Probenahme und Extraktion von Meerwasser mit den 100L- und 10L-Glaskugelschöpfern (für unpolare organische Schadstoffe). Arbeitsanweisung M34001. Hg. v. Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie.

Pastor, Kristian; Ilić, Marko; Vujić, Djura; Ačanski, Marijana; Kravić, Snežana; Stojanović, Zorica; Đurović, Ana (2023): Gas Chromatography and Mass Spectrometry: The Technique. In: *Emerging Food Authentication Methodologies Using GC/MS*. 1st edition 2023. Cham: Springer International Publishing, S. 3–31. Online verfügbar unter [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-031-30288-6\\_1](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-031-30288-6_1).

PubChem (2024a): Acetone. Online verfügbar unter <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/180#section=Solubility>, zuletzt aktualisiert am 18.06.2024, zuletzt geprüft am 18.06.2024.

PubChem (2024b): n-HEXANE. Online verfügbar unter <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8058#section=Boiling-Point>, zuletzt aktualisiert am 21.07.2024, zuletzt geprüft am 21.07.2024.

RÖMPP-Redaktion; Lindemann, Michael; Blaß, Wolfgang (2017): DDT. Hg. v. F. Böckler, B. Dill, G. Eisenbrand, F. Faupel, B. Fugmann, T. Gamse, et al.: Thieme Gruppe. Online verfügbar unter <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-04-00214>.

RÖMPP-Redaktion; Lindemann, Michael; Blaß, Wolfgang (2020a): DDD. Hg. v. F. Böckler, B. Dill, G. Eisenbrand, F. Faupel, B. Fugmann, T. Gamse, et al.: Thieme Gruppe. Online verfügbar unter <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-04-00202>.

RÖMPP-Redaktion; Lindemann, Michael; Blaß, Wolfgang (2020b): DDE. Hg. v. F. Böckler, B. Dill, G. Eisenbrand, F. Faupel, B. Fugmann, T. Gamse, et al.: Thieme Gruppe. Online verfügbar unter <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-04-00205>.

Sakshi; Singh, S. K.; Haritash, A. K. (2019): Polycyclic aromatic hydrocarbons: soil pollution and remediation. In: *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16 (10), S. 6489–6512. DOI: 10.1007/s13762-019-02414-3.

Sverdrup, Line E.; Nielsen, Torben; Krogh, Paul Henning (2002): Soil ecotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in relation to soil sorption, lipophilicity, and water solubility. In: *Environmental science & technology* 36 (11), S. 2429–2435. DOI: 10.1021/es010180s.

Tanabe, Shinsuke (2002): Contamination and toxic effects of persistent endocrine disruptors in marine mammals and birds. In: *Marine Pollution Bulletin* 45 (1-12), S. 69–77. DOI: 10.1016/S0025-326X(02)00175-3.

Terzaghi, Elisa; Alberti, Elena; Raspa, Giuseppe; Zanardini, Elisabetta; Morosini, Cristiana; Anelli, Simone et al. (2021): A new dataset of PCB half-lives in soil: Effect of plant species and organic carbon addition on biodegradation rates in a weathered contaminated soil. In: *The Science of the total environment* 750, S. 141411. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141411.

U.S. EPA (1995): Method 525.2: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. Cincinnati, OH: U.S.

Umweltbundesamt (2014): Übereinkommen von Stockholm zu POP, zuletzt aktualisiert am 04.07.2024, zuletzt geprüft am 04.07.2024.

Umweltbundesamt (2016): Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe. Umweltschädlich! Giftig! Unvermeidbar? Online verfügbar unter [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/polyzyklische\\_aromatische\\_kohlenwasserstoffe.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/polyzyklische_aromatische_kohlenwasserstoffe.pdf), zuletzt geprüft am 17.06.2024.

Umweltbundesamt (2024a): Wasserrahmenrichtlinie. Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/wasserrahmenrichtlinie#undefined>, zuletzt aktualisiert am 06.06.2024, zuletzt geprüft am 06.06.2024.

Umweltbundesamt (2024b): Dioxine (PCDD/PCDF) und Polychlorierte Biphenyle (PCB). Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/persistente-organische-schadstoffe-pop/dioxine-pcddpcdf-polychlorierte-biphenyle-pcb>, zuletzt aktualisiert am 16.06.2024, zuletzt geprüft am 16.06.2024.

Umweltbundesamt (2024c): Chemische Qualitätsanforderungen und Bewertung. Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/themen/wasser/gewaesser/fluesse/ueberwachung-bewertung/chemisch>, zuletzt aktualisiert am 08.07.2024, zuletzt geprüft am 08.07.2024.

Umweltbundesamt (2024d): Nordsee. Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/daten/wasser/nordsee>, zuletzt aktualisiert am 27.07.2024, zuletzt geprüft am 27.07.2024.

Umweltbundesamt (2024e): Persistente Organische Schadstoffe (POP). Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/themen/wasser/fluesse/zustand/persistente-organische-schadstoffe-pop>, zuletzt aktualisiert am 30.07.2024, zuletzt geprüft am 30.07.2024.

Umweltprobenbank des Bundes (2024): EU-Liste – Umweltprobenbank des Bundes. Hg. v. Umweltbundesamt. Online verfügbar unter <https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/13447>, zuletzt aktualisiert am 04.07.2024, zuletzt geprüft am 04.07.2024.

US EPA; OSWER; Office of Resource Conservation and Recovery (2007): Method 3535A: Solid-Phase Extraction (SPE), part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. Online verfügbar unter <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3535a.pdf>, zuletzt geprüft am 31.05.2024.

Vecchiato, Marco; Argiriadis, Elena; Zambon, Stefano; Barbante, Carlo; Toscano, Giuseppa; Gambaro, Andrea; Piazza, Rossano (2015): Persistent Organic Pollutants (POPs) in Antarctica: Occurrence in continental and coastal surface snow. In: *Microchemical Journal* 119, S. 75–82. DOI: 10.1016/j.microc.2014.10.010.

W. M. Haynes (2014): CRC Handbook of Chemistry and Physics 95th Edition, S. 6–218. Online verfügbar unter [https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4557662/mod\\_resource/content/1/CRC%20Han](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4557662/mod_resource/content/1/CRC%20Han)

dbook%20of%20Chemistry%20and%20Physics%2095th%20Edition.pdf, zuletzt geprüft am 24.07.2024.

Wang, Pu; Mi, Wenying; Xie, Zhiyong; Tang, Jianhui; Apel, Christina; Joerss, Hanna et al. (2020): Overall comparison and source identification of PAHs in the sediments of European Baltic and North Seas, Chinese Bohai and Yellow Seas. In: *The Science of the total environment* 737, S. 139535. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139535.

EN 16691, September 2015: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Gesamtwasserproben - Verfahren mittels Festphasenextraktion (SPE) mit SPE-Disks in Verbindung mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS), zuletzt geprüft am 13.06.2024.

EN 16693, September 2015: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Organochlorpestiziden (OCP) in Gesamtwasserproben - Verfahren mittels Festphasenextraktion (SPE) mit SPE-Disks in Verbindung mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS), zuletzt geprüft am 08.07.2024.

Witt, G. (1995): Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. In: *Marine Pollution Bulletin* 31 (4-12), S. 237–248. DOI: 10.1016/0025-326X(95)00174-L.

## Anhang

Tabelle A 1: Koordinaten der Probenahmestelle (AT031)

| Stationsname | Breitengrad | Längengrad |
|--------------|-------------|------------|
| EIDER        | 54,224      | 8,3832     |
| ES1          | 53,6735     | 6,5008     |
| URST2        | 54,6664     | 7,5008     |
| ENTE1        | 55,4002     | 4,7506     |

Tabelle A 2: Zielanalyten der Methode

| PAK     | Gruppe       | Name                  |
|---------|--------------|-----------------------|
| ACE     | Aromaten     | Acenaphthen           |
| ACY     | Aromaten     | Acenaphthylen         |
| ANT     | Aromaten     | Anthracen             |
| BAA     | Aromaten     | Benzo[a]anthracen     |
| BAP     | Aromaten     | Benzo[a]pyren         |
| BEP     | Aromaten     | Benzo[e]pyren         |
| BBF     | Aromaten     | Benzo[b]fluoranthen   |
| BGHIP   | Aromaten     | Benzo[ghi]perylen     |
| CHRTR   | Aromaten     | Crysen+Triphenylen    |
| DBAHA   | Aromaten     | Dibenzo[a,h]anthracen |
| FL      | Aromaten     | Fluoren               |
| FLU     | Aromaten     | Fluoranthen           |
| I123P   | Aromaten     | Indeno[1,2,3-cd]pyren |
| NAPH    | Aromaten     | Naphthalin            |
| PER     | Aromaten     | Perylen               |
| PHEN    | Aromaten     | Phenanthren           |
| PYR     | Aromaten     | Pyren                 |
| NAPH-M1 | Aromaten     | Naphthalin, 1-Methyl- |
| NAPH-M2 | Aromaten     | Naphthalin, 2-Methyl- |
| DBT     | Aromaten     | Dibenzothiophen       |
| CKW     | Gruppe       | Name                  |
| QCB     | Chlorobenzen | Pentachlorobenzen     |
| HCB     | Chlorobenzen | Hexachlorobenzen      |
| HCHA    | HCH          | alpha-HCH             |
| HCHB    | HCH          | beta-HCH              |

| <b>CKW</b> | <b>Gruppe</b> | <b>Name</b> |
|------------|---------------|-------------|
| HCHG       | HCH           | gamma-HCH   |
| HCHD       | HCH           | delta-HCH   |
| CB28       | PCB           | PCB 28      |
| CB52       | PCB           | PCB 52      |
| CB138      | PCB           | PCB 138     |
| CB153      | PCB           | PCB 153     |
| DDPP       | DDT           | p,p'-DDD    |
| DDEPP      | DDT           | p,p'-DDE    |
| DDTOP      | DDT           | o,p'-DDT    |
| DDTPP      | DDT           | p,p'-DDT    |
| ALD        | Endrin-Gruppe | Aldrin      |
| DIELD      | Endrin-Gruppe | Dieldrin    |
| END        | Endrin-Gruppe | Endrin      |
| ISOD       | Endrin-Gruppe | Isodrin     |
| TRIFLU     | sonstig       | Trifluralin |

Tabelle A 3: Nachweis- und Bestimmungsgrenze der GC-Methode für die ausgewählten Analyten

| <b>Analyt</b> | <b>Nachweisgrenze [pg/µl]</b> | <b>Bestimmungsgrenze [pg/µl]</b> |
|---------------|-------------------------------|----------------------------------|
| ACE           | 2,563                         | 9,431                            |
| ACY           | 2,905                         | 10,670                           |
| ANT           | 2,396                         | 8,824                            |
| BAA           | 6,069                         | 22,060                           |
| BAP           | 8,590                         | 31,030                           |
| BEP           | 5,490                         | 19,990                           |
| BBF           | 6,999                         | 25,380                           |
| BGHIP         | 6,293                         | 22,870                           |
| CHR           | 16,480                        | 59,570                           |
| DBAHA         | 4,088                         | 14,960                           |
| FL            | 6,825                         | 25,030                           |
| FLU           | 15,100                        | 55,090                           |
| I123P         | 9,214                         | 33,250                           |
| NAPH          | 5,143                         | 18,920                           |
| PER           | 15,810                        | 56,730                           |
| PHEN          | 6,354                         | 23,330                           |
| PYR           | 6,714                         | 24,630                           |
| NAPH-M1       | 7,732                         | 28,310                           |
| NAPH-M2       | 7,003                         | 25,680                           |
| DBT           | 3,006                         | 11,040                           |
| QCB           | 0,73240                       | 2,72600                          |
| HCB           | 0,64590                       | 2,40800                          |
| HCHA          | 2,08200                       | 7,78100                          |
| HCHB          | 0,26240                       | 0,98840                          |
| HCHG          | 1,89000                       | 7,01100                          |
| HCHD          | 1,70400                       | 6,32800                          |
| CB28          | 0,72760                       | 2,70900                          |
| CB52          | 0,82450                       | 3,06400                          |
| CB138         | 0,66110                       | 2,46400                          |
| CB153         | 0,61110                       | 2,28000                          |
| DDP           | 0,63500                       | 2,36800                          |
| DDEPP         | 0,87980                       | 3,26700                          |
| DDTOP         | 0,95870                       | 3,55500                          |
| DDTPP         | 0,92470                       | 3,43100                          |
| ALD           | 0,63670                       | 2,37400                          |
| DIELD         | 0,97130                       | 3,60100                          |
| END           | 0,62260                       | 2,32200                          |
| ISOD          | 0,72440                       | 2,69700                          |

|        |         |         |
|--------|---------|---------|
| TRIFLU | 0,17070 | 0,64230 |
|--------|---------|---------|

Tabelle A 4: Konzentrationen der gemessenen Analyten mittels SPE und LLE auf der AT031

| Analyt       | Konzentration SPE Probe A<br>in ng/l | Konzentration SPE Probe B in<br>ng/l | Mittelwert Konzentration<br>SPE in ng/l | Konzentration LLE in ng/l |
|--------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|---------------------------|
| <b>EIDER</b> |                                      |                                      |   |                           |
| <b>PAK</b>   |                                      |                                      |   |                           |
| NAPH         | 4,923                                | 3,246                                | 4,084                                   | 0,5447                    |
| NAPH-M1      | 4,923                                | 1,004                                | 1,262                                   | 0,1698                    |
| NAPH-M2      | 2,603                                | 1,654                                | 2,129                                   | 0,2417                    |
| ACY          | 0,212                                | 0,152                                | 0,182                                   | 0,1114                    |
| ACE          | 0,194                                | 0,152                                | 0,173                                   | 0,1272                    |
| FL           | 0,818                                | 0,817                                | 0,817                                   | 0,464                     |
| DBT          | 0,502                                | 0,322                                | 0,412                                   | 0,07949                   |
| PHEN         | 3,114                                | 2,206                                | 2,660                                   | 1,271                     |
| ANT          | 0,874                                | 0,635                                | 0,754                                   | 0,677                     |
| FLU          | 2,208                                | 1,744                                | 1,976                                   | 1,625                     |
| PYR          | 1,699                                | 1,339                                | 1,519                                   | 1,246                     |
| BAA          | 0,818                                | 0,567                                | 0,692                                   | 0,4325                    |
| CHRTR        | 1,363                                | 1,030                                | 1,196                                   | 0,914                     |
| BBF          | 1,708                                | 1,154                                | 1,431                                   | 0,8123                    |
| BEP          | 2,622                                | 1,925                                | 2,273                                   | 0,6841                    |
| BAP          | 3,458                                | 2,413                                | 2,935                                   | 0,7632                    |
| PER          | 5,452                                | 5,295                                | 5,374                                   | 0,4354                    |
| I123P        | 2,017                                | 1,517                                | 1,767                                   | 0,696                     |
| DBAHA        | 0,589                                | 0,434                                | 0,511                                   | 0,1342                    |
| BGHIP        | 1,730                                | 1,464                                | 1,597                                   | 0,6422                    |



| Analyt     | Konzentration SPE Probe A<br>in ng/l | Konzentration SPE Probe B in<br>ng/l | Mittelwert Konzentration<br>SPE in ng/l | Konzentration LLE in ng/l |
|------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|---------------------------|
| <b>CKW</b> |                                      |                                      |   |                           |
| QCB        | 0,0259                               | 0,016186667                          | 0,02104333                              | 0,008052                  |
| TRIFLU     | 0,001154                             | 0,000784                             | 0,000969                                | 0,0004293                 |
| HCHA       | 0,044986667                          | 0,041906667                          | 0,04344667                              | 0,02651                   |
| HCHB       | 0,05294                              | 0,056166667                          | 0,05455333                              | 0,04024                   |
| HCHG       | 0,078733333                          | 0,0674                               | 0,07306667                              | 0,04377                   |
| HCHD       | 0,0645                               | 0,049693333                          | 0,05709667                              | 0,02209                   |
| HCB        | 0,0378                               | 0,024586667                          | 0,03119333                              | 0,01304                   |
| CB28       | 0,01608                              | 0,010953333                          | 0,01351667                              | 0,00485                   |
| CB52       | 0,028966667                          | 0,024166667                          | 0,02656667                              | 0,006381                  |
| ALD        | 0,029346667                          | 0,00245                              | 0,01589833                              | 0,00116                   |
| ISOD       | 0,009546667                          | 0,00461                              | 0,00707833                              | 0,0001182                 |
| DIELD      | 0,0152                               | 0,016446667                          | 0,01582333                              | 0,0002259                 |
| END        | 0,000655467                          | 0,001004667                          | 0,00083007                              | 0,009498                  |
| DDEPP      | 0,0267                               | 0,029046667                          | 0,02787333                              | 0,009193                  |
| DDDPP      | 0,051506667                          | 0,05062                              | 0,05106333                              | 0,01725                   |
| DDTOP      | 0,007253333                          | 0,004262                             | 0,00575767                              | 0,0009855                 |
| DDTPP      | 0,017186667                          | 0,0192                               | 0,01819333                              | 0,01208                   |
| CB153      | 0,034526667                          | 0,033033333                          | 0,03378                                 | 0,01385                   |
| CB138      | 0,023913333                          | 0,023846667                          | 0,02388                                 | 0,008681                  |
| <b>ES1</b> |                                      |                                      |   |                           |
| <b>PAK</b> |                                      |                                      |   |                           |
| NAPH       | 3,280                                | 2,944                                | 3,112                                   | 0,490                     |
| NAPH-M1    | 1,221                                | 1,034                                | 1,127                                   | 0,149                     |
| NAPH-M2    | 1,573                                | 1,741                                | 1,657                                   | 0,210                     |
| ACY        | 0,138                                | 0,136                                | 0,137                                   | 0,054                     |

| <b>Analyt</b> | <b>Konzentration SPE Probe A<br/>in ng/l</b> | <b>Konzentration SPE Probe B in<br/>ng/l</b> | <b>Mittelwert Konzentration<br/>SPE in ng/l</b> | <b>Konzentration LLE in ng/l</b> |
|---------------|--|--|---|----------------------------------|
| ACE           | 0,146  | 0,145  | 0,146   | 0,087                            |
| FL            | 0,601  | 0,577  | 0,589   | 0,324                            |
| DBT           | 0,076  | 0,079  | 0,077   | 0,052                            |
| PHEN          | 1,681  | 1,607  | 1,644   | 0,935                            |
| ANT           | 1,994  | 1,583  | 1,788   | 0,524                            |
| FLU           | 0,784  | 0,666  | 0,725   | 0,707                            |
| PYR           | 0,487  | 0,406  | 0,447   | 0,416                            |
| BAA           | 0,217  | 0,156  | 0,187   | 0,146                            |
| CHRTR         | 0,434  | 0,415  | 0,425   | 0,315                            |
| BBF           | 0,432  | 0,326  | 0,379   | 0,238                            |
| BEP           | 1,215  | 0,993  | 1,104   | 0,229                            |
| BAP           | 1,779  | 1,349  | 1,564   | 0,236                            |
| PER           | 1,142  | 0,931  | 1,036   | 0,105                            |
| I123P         | 0,432  | 0,359  | 0,396   | 0,197                            |
| DBAHA         | 0,180  | 0,149  | 0,165   | 0,039                            |
| BGHIP         | 0,370  | 0,288  | 0,329   | 0,180                            |
| <b>CKW</b>    |  |  |   |                                  |
| QCB           | 0,021146667                                  | 0,0191                                       | 0,02012333                                      | 0,007484                         |
| TRIFLU        | 0,0001912                                    | 0,00042                                      | 0,0003056                                       | 0,00009942                       |
| HCHA          | 0,030733333                                  | 0,024  | 0,02736667                                      | 0,02443                          |
| HCHB          | 0,029173333                                  | 0,025966667                                  | 0,02757   | 0,01521                          |
| HCHG          | 0,071866667                                  | 0,067733333                                  | 0,0698  | 0,03123                          |
| HCHD          | 0,017206667                                  | 0,018186667                                  | 0,01769667                                      | 0,006752                         |
| HCB           | 0,023846667                                  | 0,022813333                                  | 0,02333   | 0,006687                         |
| CB28          | 0,01634                                      | 0,007833333                                  | 0,01208667                                      | 0,003104                         |
| CB52          | 0,021246667                                  | 0,019873333                                  | 0,02056   | 0,004734                         |

| <b>Analyt</b> | <b>Konzentration SPE Probe A<br/>in ng/l</b> | <b>Konzentration SPE Probe B in<br/>ng/l</b> | <b>Mittelwert Konzentration<br/>SPE in ng/l</b> | <b>Konzentration LLE in ng/l</b> |
|---------------|--|--|---|----------------------------------|
| ALD           | 0,00251                                      | 0,003682667                                  | 0,00309633                                      | 0,000402                         |
| ISOD          | 0,00353                                      | 0,01048                                      | 0,007005  | 0                                |
| DIELD         | 0,019026667                                  | 0,023773333                                  | 0,0214  | 0,00006177                       |
| END           | 0,004422667                                  | 0,003916                                     | 0,00416933                                      | 0,0006032                        |
| DDEPP         | 0,006350667                                  | 0,006304667                                  | 0,00632767                                      | 0,001621                         |
| DDDPP         | 0,003478667                                  | 0,002866667                                  | 0,00317267                                      | 0,0009961                        |
| DDTOP         | 0,001074667                                  | 0,001768667                                  | 0,00142167                                      | 0,0001039                        |
| DDTPP         | 0,0075                                       | 0,00926                                      | 0,00839   | 0,002416                         |
| CB153         | 0,013813333                                  | 0,013746667                                  | 0,01378   | 0,004033                         |
| CB138         | 0,010493333                                  | 0,010633333                                  | 0,01056333                                      | 0,002645                         |
| <b>URST2</b>  |  |  |   |                                  |
| <b>PAK</b>    |  |  |   |                                  |
| NAPH          | 5,733  | 8,393  | 7,063   | 0,900                            |
| NAPH-M1       | 3,054  | 6,478  | 7,317   | 0,281                            |
| NAPH-M2       | 4,559  | 10,075                                       | 4,766   | 0,355                            |
| ACY           | 0,152  | 0,161  | 0,157   | 0,042                            |
| ACE           | 0,075  | 0,101  | 0,088   | 0,076                            |
| FL            | 0,698  | 0,828  | 0,763   | 0,430                            |
| DBT           | 0,150  | 0,206  | 0,178   | 0,041                            |
| PHEN          | 1,687  | 2,281  | 1,984   | 0,775                            |
| ANT           | 0,538  | 0,408  | 0,473   | 0,476                            |
| FLU           | 0,312  | 0,364  | 0,338   | 0,266                            |
| PYR           | 0,114  | 0,172  | 0,143   | 0,055                            |
| BAA           | 0,013  | 0,015  | 0,014   | 0,005                            |
| CHRTR         | 0,058  | 0,065  | 0,061   | 0,048                            |
| BBF           | 0,000  | 0,002  | 0,001   | 0,022                            |
| BEP           | 0,082  | 0,107  | 0,094   | 0,016                            |

| Analyt       | Konzentration SPE Probe A<br>in ng/l | Konzentration SPE Probe B in<br>ng/l | Mittelwert Konzentration<br>SPE in ng/l | Konzentration LLE in ng/l |
|--------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|---------------------------|
| BAP          | 0,075                                | 0,093                                | 0,084                                   | 0,004                     |
| PER          | 0,065                                | 0,059                                | 0,062                                   | 0                         |
| I123P        | 0,048                                | 0,033                                | 0,041                                   | 0,012                     |
| DBAHA        | 0,048                                | 0,020                                | 0,034                                   | 0,004                     |
| BGHIP        | 0,031                                | 0,029                                | 0,030                                   | 0,014                     |
| <b>CKW</b>   |                                      |                                      |   |                           |
| QCB          | 11                                   | 0,040366667                          | 0,03190333                              | 0,00418                   |
| TRIFLU       | 0,001092                             | 0,000341333                          | 0,00071667                              | 0,0000244                 |
| HCHA         | 0,021413333                          | 0,020643333                          | 0,02102833                              | 0,01255                   |
| HCHB         | 0,01759                              | 0,01544                              | 0,016515                                | 0,009287                  |
| HCHG         | 0,044033333                          | 0,0456                               | 0,04481667                              | 0,0214                    |
| HCHD         | 0,01722                              | 0,015613333                          | 0,01641667                              | 0,005206                  |
| HCB          | 0,033766667                          | 0,053333333                          | 0,04355                                 | 0,006023                  |
| CB28         | 0,002505                             | 0,003225                             | 0,002865                                | 0,0007532                 |
| CB52         | 0,01248                              | 0,013543333                          | 0,01301167                              | 0,001769                  |
| ALD          | 0,001145                             | 0,002255667                          | 0,00170033                              | 0,00005836                |
| ISOD         | 0,001687667                          | 0,003041                             | 0,00236433                              | 0                         |
| DIELD        | 0,008473333                          | 0,00744                              | 0,00795667                              | 0,0005744                 |
| END          | 0,00426                              | 0,002790667                          | 0,00352533                              | 0,0007383                 |
| DDEPP        | 0,002673333                          | 0,002556667                          | 0,002615                                | 0,001367                  |
| DDPP         | 0,001475667                          | 0,001263667                          | 0,00136967                              | 0,0009629                 |
| DDTOP        | 0,002474333                          | 0,002133667                          | 0,002304                                | 0,00008362                |
| DDTPP        | 0,002238                             | 0,003513333                          | 0,00287567                              | 0,001132                  |
| CB153        | 0,00432                              | 0,005273333                          | 0,00479667                              | 0,002537                  |
| CB138        | 0,00377                              | 0,00406                              | 0,003915                                | 0,002226                  |
| <b>ENTE1</b> |                                      |                                      |   |                           |
| <b>PAK</b>   |                                      |                                      |   |                           |

| <b>Analyt</b> | <b>Konzentration SPE Probe A<br/>in ng/l</b> | <b>Konzentration SPE Probe B in<br/>ng/l</b> | <b>Mittelwert Konzentration<br/>SPE in ng/l</b> | <b>Konzentration LLE in ng/l</b> |
|---------------|--|--|---|----------------------------------|
| NAPH          | 5,994  | 4,542  | 5,268   | 1,1680                           |
| NAPH-M1       | 3,569  | 2,994  | 3,282   | 0,5333                           |
| NAPH-M2       | 4,231  | 3,069  | 3,650   | 0,5261                           |
| ACY           | 0,116  | 0,094  | 0,105   | 0,0053                           |
| ACE           | 0,071  | 0,063  | 0,067   | 0,0310                           |
| FL            | 0,353  | 0,322  | 0,337   | 0,2772                           |
| DBT           | 0,069  | 0,068  | 0,069   | 0,0257                           |
| PHEN          | 0,469  | 0,395  | 0,432   | 0,2851                           |
| ANT           | 0,644  | 0,679  | 0,661   | 0,1521                           |
| FLU           | 0,177  | 0,158  | 0,168   | 0,1304                           |
| PYR           | 0,065  | 0,047  | 0,056   | 0,0214                           |
| BAA           | 0,013  | 0,012  | 0,012   | 0,0039                           |
| CHRTR         | 0,237  | 0,227  | 0,232   | 0,0400                           |
| BBF           | 0,009  | 0,023  | 0,016   | 0,0194                           |
| BEP           | 0,070  | 0,074  | 0,072   | 0,0165                           |
| BAP           | 0,047  | 0,041  | 0,044   | 0,0052                           |
| PER           | 0,025  | 0,027  | 0,026   | 0,0005                           |
| I123P         | 0,063  | 0,056  | 0,060   | 0,0132                           |
| DBAHA         | 0,028  | 0,024  | 0,026   | 0,0013                           |
| BGHIP         | 0,055  | 0,063  | 0,059   | 0,0081                           |
| <b>CKW</b>    |  |  |   |                                  |
| QCB           | 0,009012                                     | 0,00993                                      | 0,009471  | 0,001683                         |
| TRIFLU        | 0,00019382                                   | 0,0002156                                    | 0,00020471                                      | 0                                |
| HCHA          | 0,02278                                      | 0,02344                                      | 0,02311   | 0,0121                           |
| HCHB          | 0,011608                                     | 0,010624                                     | 0,011116  | 0,006013                         |
| HCHG          | 0,019886                                     | 0,0196                                       | 0,019743  | 0,01028                          |

| <b>Analyt</b> | <b>Konzentration SPE Probe A<br/>in ng/l</b> | <b>Konzentration SPE Probe B in<br/>ng/l</b> | <b>Mittelwert Konzentration<br/>SPE in ng/l</b> | <b>Konzentration LLE in ng/l</b> |
|---------------|--|--|---|----------------------------------|
| HCHD          | 0,004092                                     | 0,004246                                     | 0,004169  | 0,0003023                        |
| HCB           | 0,013722                                     | 0,013162                                     | 0,013442  | 0,003516                         |
| CB28          | 0,00381                                      | 0,004208                                     | 0,004009  | 0,0002329                        |
| CB52          | 0,012368                                     | 0,012886                                     | 0,012627  | 0,001969                         |
| ALD           | 0,00019238                                   | 0,0002164                                    | 0,00020439                                      | 0,00001043                       |
| ISOD          | 0,0015358                                    | 0,0009084                                    | 0,0012221                                       | 0                                |
| DIELD         | 0,006576                                     | 0,00453                                      | 0,005553  | 0,00004728                       |
| END           | 0,004392                                     | 0,006296                                     | 0,005344  | 0,0009963                        |
| DDEPP         | 0,0008818                                    | 0,0006036                                    | 0,0007427                                       | 0,0003489                        |
| DDDPP         | 0,002964                                     | 0,002348                                     | 0,002656  | 0,0001208                        |
| DDTOP         | 0,01016                                      | 0,009046                                     | 0,009603  | 0,00004436                       |
| DDTPP         | 0,00387                                      | 0,0019                                       | 0,002885  | 0,0004309                        |
| CB153         | 0,0021                                       | 0,0016462                                    | 0,0018731                                       | 0,0001547                        |
| CB138         | 0,0018958                                    | 0,0013634                                    | 0,0016296                                       | 0,0002504                        |

## **Eigenständigkeitserklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbstständig ohne fremde Hilfe gefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

Ort, Datum

Unterschrift