

**BACHELORARBEIT**

**Methodenentwicklung für die Festphasenextraktion zum  
Einsatz bei der Analytik von persistenten organischen  
Schadstoffen im Hinblick auf Messungen im Antarktischen  
Meereis**

---

vorgelegt am 14. August 2024

Hendrik Wortmann

1. Prüferin: Frau Prof. Dr. Gesine Witt

2. Prüfer: Herr Moritz Kielmann, M.Sc.

---

**HOCHSCHULE FÜR ANGEWANDTE  
WISSENSCHAFTEN HAMBURG**

Fachbereich Umwelttechnik

Fakultät Life Science

Ulmenliet 20

21033 Hamburg

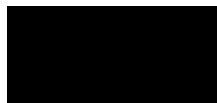
# Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorstehende Bachelorthesis mit dem Titel

*„Methodenentwicklung für die Festphasenextraktion zum Einsatz bei der Analytik von persistenten organischen Schadstoffen im Hinblick auf Messungen im Antarktischen Meereis“*

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. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Hamburg, den 12.08.2024



## Zusammenfassung

Um unser Verständnis von persistenten organischen Schadstoffen (POPs) in antarktischen Ökosystemen zu verbessern, bieten Festphasenextraktionsmethoden (SPE), wie die Verwendung von silikonbasierten Sorbentien, deutliche Vorteile gegenüber herkömmlichen Wasserprobenahmeverfahren. Diese Arbeit wird die entscheidenden Vorteile und Herausforderungen der Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) diskutieren. Bei diesem Verfahren werden mit Polydimethylsiloxan (PDMS) beschichtete magnetische Rührstäbe zur Extraktion von Analyten aus wässrigen Proben verwendet, indem diese von dem Material sorbiert werden. Im Labor werden die Rührstäbe (Twister von Gerstel) im Injektionssystem der Thermischen Desorptionseinheit des Gaschromatographen gekoppelt mit einem Massenselektiven Detektor (TDU-GC/MSD) thermisch desorbiert.

Die SBSE-Methode wurde bereits für eine Probenahmekampagne in den Anden verwendet. Die Forscher nutzten den Vorteil des reduzierten Probenvolumens. Die Schneeproben wurden gefroren von den Anden nach Leipzig transportiert. Der Ansatz für die Antarktis wird sein, die Schnee-, Eis- und Wasserproben vom Eisschelf der Atka-Bucht zur Neumayer-Station III zu transportieren und die Probenvorbereitung dort mit SBSE durchzuführen. So werden nur die PDMS-Rührstäbe zurück nach Hamburg verschickt.

Das Projekt "Recording the baseline before the change: First steps towards an integrated chemical and biological pollution and effects assessment off Dronning Maud Land" (RecoRD) des Schwerpunktprogramms Antarktisforschung (SPP Antarktis) der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) zielt darauf ab, die Konzentrationen bioverfügbarer anthropogener Verschmutzung in Schnee, Eis, Wasser und Biota vor Dronning Maud Land zu erfassen und diese Konzentrationen mit biologischen Effekten (auf Organ-, Zell- und Subzellebene) zu korrelieren, die in Krill und Fischen gemessen werden.

Die untersuchten Substanzen umfassen polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs), polychlorierte Biphenyle (PCBs) und Organochlorpestizide. Diese Verbindungen sind bekannt für ihre Toxizität, Persistenz, Fähigkeit zur Bioakkumulation und Neigung zum Ferntransport von wärmeren zu

kälteren Regionen. Ihre Anwesenheit in antarktischen Regionen wurde dokumentiert, was die Bedeutung der Überwachung ihrer Verteilung und Bioakkumulation insbesondere im Kontext des schmelzenden Meereises unterstreicht. Die Hypothese lautet, dass die Schmelzphasen des Meereises die Konzentrationsverhältnisse dieser Verbindungen in den einzelnen Kompartimenten – Schnee, Eis, Wasser und Organismen – verändern und so den Transfer atmosphärisch abgelagerter Substanzen in die aquatische Umwelt und Nahrungsketten erleichtern.

Die Methodenentwicklung für das Projekt vergleicht die Effizienz der erschöpfenden Extraktion mittels SBSE mit SPE-Säulen. Analytische Parameter werden gründlich bewertet, wobei der Fokus auf Konditionierung, Extraktionsdauer, Wiederholbarkeit, Stabilität und Empfindlichkeit, einschließlich der Nachweisgrenzen, liegt.

## **ABSTRACT**

In advancing our understanding of persistent organic pollutants (POPs) in Antarctic ecosystems, solid phase extraction (SPE) methods, such as those employing silicone-based sorbents, offer distinct advantages over traditional water sampling approaches. This work will discuss the critical benefits and challenges of stir bar sorptive extraction (SBSE). The method uses polydimethylsiloxane (PDMS) coated magnetic stir bars for extraction of analytes from aqueous samples by sorbing to the material. In the laboratory the stir bars (Twister from Gerstel) will be thermally desorbed in the injection system of the Thermal Desorption Unit of the Gas Chromatograph coupled with a Mass Selective Detector (TDU-GC/MSD).

The SBSE method was already used for remote sampling campaign in the Andean Mountain Range. The researchers used the benefit of reduced sample volumes. The snow samples were transported frozen from the Andes to the laboratory in Leipzig Germany. The approach for Antarctica will be to transport the snow, ice and water samples from the ice shelf of Atka Bay to the Neumayer-III Station and do the sample preparation with SBSE there. So only the PDMS stir bars will be shipped back to Hamburg Germany.

The 'Recording the baseline before the change: First steps towards an integrated chemical and biological pollution and effects assessment off Dronning Maud Land' (RecorD) project of the Priority Program Antarctic Research (SPP Antarktis) of the

German Research Foundation (DFG) aims to detect levels of bioavailable anthropogenic pollution in snow, ice, water and biota off Dronning Maud Land and correlate these levels with biological effects (organ, cellular and sub-cellular) measured in krill and fish.

The substances under investigation include polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and organochlorine pesticides. These compounds are known for their toxicity, persistence, capacity for bioaccumulation, and propensity for long-range transport from warmer to colder regions. Their presence has been documented in Antarctic regions, underscoring the importance of monitoring their distribution and bioaccumulation, particularly in the context of melting sea ice. The hypothesis is that the melting phases of sea ice change the concentration ratios of these compounds in the individual compartments - snow, ice, water and organisms - and thus facilitate the transfer of atmospherically deposited substances into the aquatic environment and food webs.

The method development for the project compares the efficacy of exhaustive extraction using SBSE as described by against SPE columns packed with adsorbent material. Analytical parameters are thoroughly assessed focusing on conditioning, extraction duration, repeatability, stability, and sensitivity, including detection limits.

# Abkürzungsverzeichnis

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
Ace	Acenaphthen
Acy	Acenaphthylen
AED	Atomemissionsdetektor
Anth	Anthracen
BaA	Benzo(a)anthracen
BaP	Benzo[a]pyren
BbF	Benzo(b)fluoranthen
BghiP	Benzo[g,h,i]perylen
Chr	Chrysen
CMR	Krebserregend Mutagen Reproduktionstoxisch
DbA	Dibenzo[a,h]anthracen
DDD	Dichlordiphenyldichlorethan
DDE	Dichlordiphenyldichlorethen
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
ECD	Elektronenfangdetektor
EPA	Enviromental Protection Agency
FID	Flammenionisationsdetektor
Fl	Fluoren
Flou	Fluoranthen
FPD	Flammenphotometrischer Detektor
GC	Gaschromatograph
HCB	Hexachlorbenzol
InP	Indeno[1,2,3-cd]pyren
KAS	Kalt Aufgabe System
LOD	Limit of detection
MS	Massenspektrometer
Naph	Naphthalin
OC	Organochlorpestizide
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PBT	Persistent Bioakkumulierend Toxisch

Phen	Phenanthren
POP	Persistent organig Pollutants
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PDMS	Polydimethylsilioxan
Pyr	Pyren
RPM	Rounds per minute
SPME	Solid Phase Micro Extraction
SBSE	Stir Bar Sorbitive Extraction
SPE	Solid Phase Extraction
TDU	Thermodesorptions Unit
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

## Inhaltsverzeichnis

Eigenständigkeitserklärung .....	I
Zusammenfassung .....	II
Abstract .....	III
Abkürzungsverzeichnis .....	V
1 Einleitung .....	1
1.1 Methodischer Ansatz / Struktur der Arbeit .....	2
2 Schadstoffe .....	2
2.1.1 POP .....	4
2.1.2 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe .....	5
2.1.3 Polychlorierte Biphenyle .....	7
2.1.4 Organochlorpestizide .....	9
2.1.4.1 DDT .....	10
3 Ferntransport .....	11
4. Antarktis .....	12
4.1 Antarktisvertrag .....	12
5 Probenaufarbeitung .....	13
5.1 Stir Bar Sorbitive Extraction .....	13
5.2 Solid Phase Extraction .....	14
5.3 Gaschromatographie/Massenspektrometrie .....	15
6 Material/ Methoden .....	17
6.1 Methodenentwicklung .....	17
6.1 Vorversuche .....	18
6.1.1 Vorbereitung der Geräte .....	18
6.1.2 Erste Messungen .....	18
6.1.2.1 Kalibriergerade .....	22
6.1.3 Extraktionsdauer .....	25
6.1.4 Konditionierung .....	26
6.2 Hauptversuche .....	27
6.2.1 Wiederholbarkeit .....	27
6.2.2 Nachweisgrenze .....	35
6.2.3 Empfindlichkeit .....	35
6.2.4 Bestimmungsgrenze .....	35
6.2.5 Wiederfindung/Wiederfindungsrate .....	36
7 Ergebnisse .....	37



7.1 Ergebnisse der finalen SBSE-Wiederholungsmessungen .....	37
7.2 Ergebnisse der finalen SPE-Wiederholungsmessungen.....	38
7.3 Fazit .....	41
Literaturverzeichnis .....	43
Anhang.....	46
Erster Air-Water-Chec .....	46
Zweiter Air-Water-Check .....	47
Chromatogramme nach unterschiedlich langer Extraktionsdauer .....	48
Verwendete Chemikalien .....	50
Finale Methodenparameter .....	51

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: PAK-Belastung von Alltagsprodukten; Quelle: (Miedaner und Krähmer 2023) .....	6
Abbildung 2: Benzo(a)pyren und Benzo(e)pyren; Quelle: selbst erstellte Zeichnung .....	7
Abbildung 3: Grundformel polychlorierte Biphenyle; Quelle: (Miedaner und Krähmer 2023) .....	8
Abbildung 4: Molekülstruktur von Aldrin, Dieldrin, Heptachlor und Chlordan; Quelle (Miedaner und Krähmer 2023) .....	9
Abbildung 5: Molekülstruktur Hexachlorbenzol; Quelle: (Miedaner und Krähmer 2023) .....	10
Abbildung 6: Molekülstruktur und Transformationsprozess von DDT, DDD und DDE; Quelle: (Afrin et al. 2023).....	11
Abbildung 7: Twister Messung PAK/PCB-Standard ohne Kryofokussierung .....	19
Abbildung 8: Twister Messung PAK/PCB-Standard mit Kryofokussierung bei +20°C .....	19
Abbildung 9: Twister Messung PAK/PCB-Standard mit Kryofokussierung bei 20°C und längerer Retentionszeit .....	20
Abbildung 10: Twister Messung PAK/PCB-Standard mit PCB-Massen und Kryofokussierung bei -20 °C .....	20
Abbildung 11: Wiederholungsmessung Twister .....	21
Abbildung 12: Flüssigstandard Messung ohne Watte.....	22
Abbildung 13: Flüssigstandard Messung mit Watte.....	23
Abbildung 14: Erste Dreipunkt-Kalibriergerade .....	23
Abbildung 15: Chromatogramm mit geringer Empfindlichkeit.....	24
Abbildung 16: Kalibriergerade für Naphthalin .....	24
Abbildung 17: Messwerte für Acenaphthylen nach unterschiedlicher Extraktionsdauer der Twister .....	26
Abbildung 18: Chromatogramm thermische Konditionierung der Twister durch wiederholende Messung .....	27
Abbildung 19: Kalibriergerade Naphthalin höhere Konzentration .....	28
Abbildung 20: Werte für BaP bei 100 pg Beladung .....	29
Abbildung 21: Konzentrationswerte Pyren .....	29
Abbildung 22: Verschiedene KAS-Liner Quelle: (Gerstel 2020) .....	30
Abbildung 23: Messwerte für Naphthalin höher als Kalibrierstandard .....	31
Abbildung 24: Messwerte für CB138 zu gering .....	32
Abbildung 25: Versuchsaufbau SPE; Quelle: Eigene Aufnahme .....	40
Abbildung 26: Erster Air-Water-Check.....	46
Abbildung 27: Zweiter Air-Water-Check.....	47

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Liste für die Methodenentwicklung relevanter Schadstoffe .....	4
Tabelle 2: Verwendete Geräte und Software .....	18
Tabelle 3: Vorläufige Methodenparameter .....	21
Tabelle 4: Modellierete Wiederfindung der Twistermethode .....	25
Tabelle 5: Vergleich Standardabweichungen.....	31
Tabelle 6: Finale Methodenparameter .....	34
Tabelle 7: Ergebnisse der finalen SBSE-Messungen .....	38
Tabelle 8: Ergebnisse der finalen SPE-Messungen.....	40
Tabelle 9: Extraktionsberechnungen mit Twister calculator errechnet .....	49
Tabelle 10: Liste verwendeter Chemikalien .....	50

# 1 Einleitung

Die Antarktis, als einziger unbevölkerter Erdteil, steht zunehmend im Fokus wissenschaftlicher Untersuchungen zur Umweltverschmutzung (Auswärtiges Amt 2024). Persistente organische Schadstoffe (POPs) stellen aufgrund ihrer Toxizität, Persistenz und Fähigkeit zur Bioakkumulation eine besondere Bedrohung für dieses fragile Ökosystem dar (Wania und Mackay 1993). Diese Verbindungen, darunter polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs), polychlorierte Biphenyle (PCBs) und organochlorierte Pestizide, haben die Fähigkeit, über große Entfernungen von wärmeren zu kälteren Regionen transportiert zu werden und sich in antarktischen Lebensräumen anzureichern (Ashraf 2017).

Um die Verteilung und Bioakkumulation dieser Schadstoffe in antarktischen Ökosystemen besser zu verstehen, sind präzise und effiziente Probenahme- und Analysemethoden erforderlich (Witt und Brenner 2021). Die herkömmlichen Extraktionsverfahren stoßen hierbei an ihre Grenzen, insbesondere hinsichtlich der Nachweisempfindlichkeit und des Probenvolumens. Festphasenextraktionsmethoden (SPE), wie die Verwendung von silikonbasierten Sorbentien, bieten vielversprechende Alternativen (Witt und Brenner 2021).

Diese Bachelorarbeit widmet sich der Entwicklung einer funktionierenden Methode für die Analyse persistenter organischer Schadstoffe durch Gaschromatographie mit Massenspektrometrie. Die Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) wird hierbei als Extraktionsmethode genutzt und im Hinblick auf ihre Vorteile und Herausforderungen untersucht. Es werden magnetische Rührstäbe, beschichtet mit Polydimethylsiloxan (PDMS), verwendet, um Analyten aus wässrigen Proben zu extrahieren. Im Labor erfolgt die thermische Desorption der PDMS-Rührstäbe (Twister von Gerstel) im Injektionssystem einer Thermischen Desorptionseinheit, gekoppelt mit einem Gaschromatographen und Massenselektiven Detektor (TDU-GC/MSD).

Die vorliegende Arbeit vergleicht die Effizienz der SBSE mit der von herkömmlichen SPE-Methoden und bewertet analytische Parameter wie Konditionierung, Extraktionsdauer, Wiederholbarkeit, Stabilität und Empfindlichkeit.

## 1.1 Methodischer Ansatz / Struktur der Arbeit

Der Theorieteil befasst sich zunächst mit den für dieses Projekt relevanten Schadstoffen, deren Einordnung sowie der Problematik des Ferntransports von Umweltschadstoffen. Außerdem wird ein kurzer Einblick in die geographischen und politischen Besonderheiten der Antarktis gegeben, wo die entwickelte Methode zum Einsatz kommen soll.

Im Anschluss werden die zu vergleichenden Extraktionsverfahren „Solid Phase Extraction“ (SPE) und „Stir Bar Sorptive Extraction“ (SBSE), sowie die Gaschromatographie mit Massenspektrometrie GC/MS beschrieben, welche zur Analyse beider Extraktionsverfahren verwendet wird.

Im Methodenteil folgt die Methodenentwicklung, die Beschreibungen der Vorversuche, der Hauptversuche sowie deren Ergebnisse. Im Fazit werden die Ergebnisse zusammengefasst und eingeordnet.

## 2 Schadstoffe

Als Schadstoffe werden Stoffe bezeichnet, die in die Umwelt gelangen und aufgrund ihrer Eigenschaften Menschen und anderen Lebewesen schädigen (Schwedt 2023). Xenobiotika, auch als Umweltchemikalien bekannt, bilden hierbei die Gruppe dieser Stoffe, die durch anthropogenen Eintrag in die Umwelt gelangen (Schwedt 2023).

Es wird zwischen primären und sekundären Schadstoffen unterschieden (Alloway et al. 1996). Als primäre Schadstoffe werden Stoffe bezeichnet, die im Gegensatz zu sekundären Schadstoffen ohne Umwandlungsprozesse für Schaden in der Umwelt sorgen. Die Menge des Eintrags von Schadstoffen in die Umwelt hängt maßgeblich von den industriellen Tätigkeiten, vom motorisierten Verkehr und der Bevölkerung ab. So tragen sowohl Einsatz und Produktion von Chemikalien in der Industrie, als auch die benötigte Energieversorgung und die für die wachsende Bevölkerung zunehmende Nahrungsproduktion zum Eintrag von Schadstoffen in die Natur bei (Alloway et al. 1996).

Der Eintrag von Umweltchemikalien in die Umgebung geschieht auf unterschiedliche Weise (Fent 2008). Unfälle oder diffuse Einträge während Produktions- und

Entsorgungsprozessen sind unbeabsichtigte Quellen für den Eintrag von Chemikalien in die Umwelt. Aber auch beabsichtigte Einträge in Form von Pestiziden spielen eine große Rolle. Allerdings wirken Umweltchemikalien nicht nur am Ort ihrer Ausbringung. Aufgrund von Transport- und Transferprozessen sind Ökosysteme als Verbundsysteme zu betrachten. Aus diesem Grund wirken Umweltchemikalien auch weit entfernt vom Ort der Emission schädlich auf Umwelt und Lebewesen. Besonders bedenklich sind Stoffe, die akut und oder chronisch -toxisch wirken, persistent sind und sich aufgrund ihrer lipophilen Eigenschaften entlang der Nahrungskette anreichern. Die Kombination dieser Eigenschaften macht Chemikalien ökotoxikologisch bedenklich (Fent 2008).

So genannte PBT-Stoffe (Persistent, Bioakkumulierend, Toxisch) beschreiben Chemikalien, auf die diese Eigenschaften zutreffen (Umweltbundesamt, 2016).

Die Methodenentwicklung dieser Arbeit bezieht sich auf die Analyse einer Auswahl verschiedener Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Polychlorierte Biphenyle (PCB) und Organochlorpestizide (OC), die bereits in der Vergangenheit in der Antarktis nachgewiesen wurden. Die Liste der für die Methodenentwicklung relevanten Stoffe ist in Tabelle 1 zu sehen.

Tabelle 1: Liste für die Methodenentwicklung relevanter Schadstoffe

Name	Abkürzung	Gruppe
Anthracen	Anth	PAK
Naphthalin	Naph	PAK
Acenaphthylen	Acy	PAK
Acenaphthen	Ace	PAK
Chrysen	Chr	PAK
Benzo(a)anthracen	BaA	PAK
Fluoren	Fl	PAK
Benzo(b)fluoranthen	BbF	PAK
Indeno[1,2,3-cd]pyren	InP	PAK
Benzo(a)pyren	BaP	PAK
Phenanthren	Phen	PAK
Pyren	Pyr	PAK
Benzo[g,h,i]perylene	BghiP	PAK
Dibenzo[a,h]anthracen	DbA	PAK
Benzo[k]fluoranthen	BkF	PAK
Fluoranthen	Fluo	PCB
CB 180	CB 180	PCB
CB52	CB 52	PCB
CB118	CB 118	PCB
CB101	CB 101	PCB
CB138	CB 138	PCB
CB153	CB 153	PCB
CB28	CB 28	PCB
Heptachlor	Heptachlor	OC
Dichlordiphenylchloroethen	DDE-4,4'	OC
Dichlordiphenyltrichlorethan	DDD-4,4'	OC
Dichlordiphenyltrichlorethan	DDT-4,4'	OC
Hexachlorbenzol	HCB	OC
Aldrin	Aldrin	OC
Dieldrin	Dieldrin	OC

### 2.1.1 POP

Als Persistent Organic Pollutants (POP) werden chronisch toxische organische Chemikalien mit sehr lipophilen Eigenschaften bezeichnet (Fent 2008). Aufgrund ihrer schlechten Abbaubarkeit verbleiben diese Chemikalien lange in der Umwelt, bioakkumulieren in Organismen und reichern sich über die Nahrungskette an. Im Zuge der Stockholmer Konvention 2001 wurden 12 Stoffe den POP (persistent organic pollutants) zugeordnet und weltweit verboten. Zu diesen Stoffen zählen die Pestizide Aldrin, Chlordan, Dieldrin, DDT, Endrin, Heptachlor, Mirex, und Toxaplen, die

Industriechemikalien Hexachlorbenzol und PCB und die Verbrennungsprodukte Dioxin und Furane. Im Laufe der Zeit wurde die Liste um weitere Stoffe ergänzt (Fent 2008). Einige der für die Methodenentwicklung dieser Arbeit relevanten Stoffe finden sich in der Liste der POP wieder.

### 2.1.2 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe

Als Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) werden chemische Verbindungen bezeichnet, die aus mindestens zwei, über gemeinsame Seiten miteinander verbundenen, Benzolringen bestehen (Alloway et al. 1996).

Durch die unterschiedliche Anzahl und den unterschiedlichen Zusammenschluss sind sehr viele verschiedene Verbindungen möglich (Alloway et al. 1996).

Je mehr Benzolringe, desto höher ist auch die Molekülmasse (Umweltbundesamt 2012). Die leichteren PAKs mit geringerer Anzahl an Benzolringen sind leichtflüchtiger und gehen somit schneller in die Gasphase über (Umweltbundesamt 2012).

PAKs entstehen bei unvollständigen Verbrennungen von Holz, Kohle, Erdöl oder anderer organischer Stoffe (Fent 2008). PAKs sind lipophil und hydrophob. Sie lagern sich aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften an Staub- oder Rußpartikel an. Niederschlag, der die Partikel aus der Atmosphäre auswäscht, Altlasten in Form von Deponien oder die Verwendung von Klärschlamm in der Landwirtschaft sorgen dafür, dass auch Böden und Gewässer mit PAKs belastet werden. Auch Tankerunfälle führen zur Anlagerung großer Mengen PAK im Sediment (Fent 2008).

Im Unterschied zu anderen Schadstoffgruppen wie PCBs ist der Eintrag von PAKs nicht ausschließlich anthropogen (Umweltbundesamt 2016). Durch ihre Entstehung bei unvollständigen Verbrennungsprozessen gelangen PAKs auch durch natürliche Ereignisse wie Waldbrände oder Vulkanausbrüche in die Umwelt (Umweltbundesamt 2016).

Viele kunststoffbasierte oder gummihaltige Produkte enthalten ebenfalls PAKs (Miedaner und Krähmer 2023). Ursache für die hohen PAK-Belastungen einiger Kunststoffprodukte ist die Verwendung von Teeröl als Weichmacher. Teeröl entsteht als Abfallprodukt bei der Kohle- und Erdölverarbeitung und enthält aus den Verarbeitungsprozessen PAKs. Da die Verwendung von Teeröl als Weichmacher deutlich günstiger ist als PAK-freie Alternativen, sind auch besonders günstige



Produkte häufig besonders stark belastet (Miedaner und Krähler 2023). Abbildung 1 zeigt die PAK-Belastung von Alltagsprodukten.

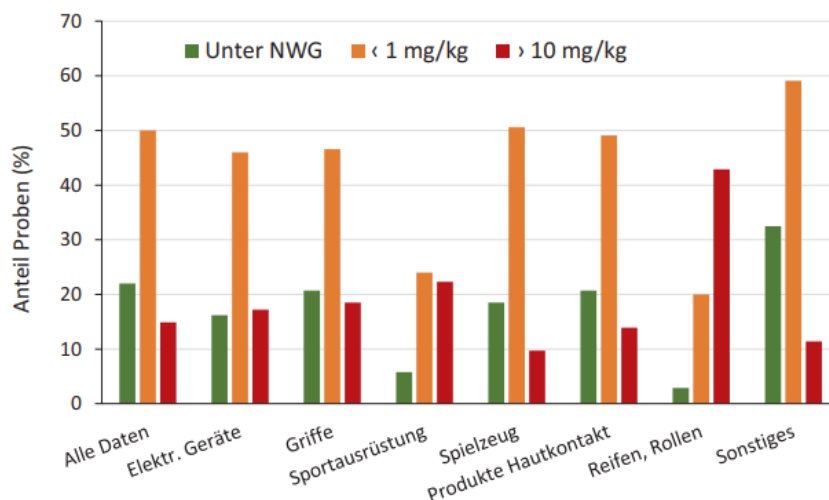


Abbildung 1: PAK-Belastung von Alltagsprodukten; Quelle: (Miedaner und Krähler 2023)

Den größten Anteil der PAK-Emissionen machen Kleinfeuerungsanlagen privater Haushalte aus (Miedaner und Krähler 2023).

Durch die Entstehung bei der unvollständigen Verbrennung organischen Materials sind PAKs auch in gegrilltem Fleisch oder Tabakrauch enthalten (Umweltprobenbank des Bundes n.d.). Die Aufnahme geschieht sowohl über die Atemwege, als auch über die Nahrungsaufnahme (Miedaner und Krähler 2023).

Naphthalin ist mit zwei Benzolringen das einfachste PAK (Alloway et al. 1996). Aus mindestens vier Ringen bestehende Verbindungen sind besonders schädlich. Mit seiner Struktur aus fünf Benzolringen stellt Benzo(a)pyren aufgrund seines massenhaften Vorkommens und der stark karzinogenen Wirkung die gefährlichste Verbindung dieser Gruppe dar.

Aber nicht allein die Anzahl der Benzolringe gibt Aufschluss über die Toxizität der Verbindung. Entscheidend ist auch die Molekülstruktur. So ist Benzo(a)pyren weitaus toxischer als Benzo(e)pyren (Alloway et al. 1996). Die Molekülstruktur dieser beiden PAKs ist in Abbildung 2 dargestellt.

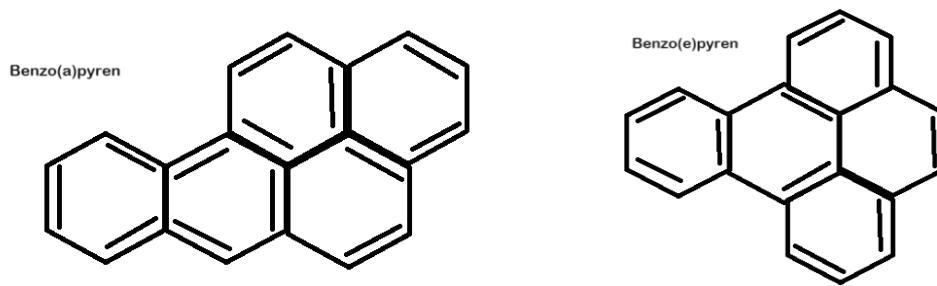


Abbildung 2: Benzo(a)pyren und Benzo(e)pyren, Quelle: selbst erstellte Zeichnung

Die US-Amerikanische Umweltbehörde EPA hat eine Liste von 16 PAK erstellt, die die Gruppe der PAKs repräsentieren (Umweltprobenbank des Bundes n.d.a). So bezieht sich die Analyse dieser Schadstoffgruppe oft auf dort gelisteten Verbindungen: Acenaphthen, Acenaphthylen, Anthracen, Benzo(a)pyren, Benzo(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo[g,h,i]perylen, Benzo[k]fluoranthren, Chrysen, Dibenzo[a,h]anthracen, Fluoranthren, Fluoren, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Naphthalin, Phenanthren und Pyren (Umweltprobenbank des Bundes n.d.a).

Einige PAK sind sowohl den PBT- als auch den CMR-Stoffen (Cancer, mutagen, reproduktionstoxisch) zuzuordnen und stellen daher für Menschen und Umwelt eine besonders große Gefahr dar (Umweltbundesamt 2010).

### 2.1.3 Polychlorierte Biphenyle

Polychlorierte Biphenyle gehören der Stoffklasse der Chlorwasserstoffe an (Kurzweil 2013). Die unterschiedliche Anordnung und Anzahl an Chloratomen ermöglichen 209 Kongenere. Abbildung 3 zeigt den grundlegenden Molekülaufbau von PCB mit  $m$  und  $n$  als Variable für die Anzahl an Chloratomen. PCB sind farblose bis gelbliche Flüssigkeiten, die aufgrund ihrer flammfesten elektrisch isolierenden Eigenschaften in Kombination mit der einfachen und günstigen Herstellung in Isolier- und Kühlflüssigkeiten, Hydraulikölen, Weichmachern, Fugendichtmasse, Farbpigmenten, Flammschutzmitteln oder als Trägersubstanz für Insektizide ihre Anwendung fanden (Kurzweil 2013).

Nachdem PCBs bereits im 19. Jahrhundert erstmals hergestellt wurden, wurden sie ab 1950 massenhaft eingesetzt, bevor sie 1989 in Deutschland verboten wurden (Miedaner und Krähmer 2023). Unter anderem kamen PCBs vermehrt zum Einsatz,

nachdem die hochgradig krebserregende Wirkung von Asbest bekannt wurde. Im Gegensatz zu Asbest, welcher fest verbaut unschädlich ist und dessen schädliche Wirkung erst durch Beschädigung entsteht, verdampfen PCBs über lange Zeiträume und gelangen in die Raumluft. Die Aufnahme von PCBs erfolgt aber auch über den Verzehr belasteter, vor allem tierischer Lebensmittel (Miedaner und Krähmer 2023).

Nachdem PCB-haltige Geräte in Deutschland zum Großteil entsorgt wurden, gelangen durch den Abriss von Gebäuden, in denen PCBs etwa in Form von Fugendichtmassen oder Farben verbaut wurden, auch heute noch in die Umwelt (Umweltbundesamt 2017).

Die schädliche Wirkung besteht bei PCBs aufgrund ihrer chronischen Toxizität, während die akute Schädlichkeit eher gering ausfällt. PCB stehen im Verdacht, karzinogen zu wirken. Außerdem kann der chronische Kontakt zu Symptomen wie Chlorakne, Leberschäden oder Schädigungen des Immunsystems führen (Miedaner und Krähmer 2023).

Die lipophilen Eigenschaften von PCBs sorgen dafür, dass sie lange in der Umwelt verweilen und entlang der Nahrungskette bioakkumulieren. Sie zählen aufgrund ihrer Eigenschaften und der damit verbundenen globalen Verbreitung zu den PBT-Stoffen und wurden in die Liste des Stockholmer Übereinkommens und der POP-Verordnung aufgenommen (Umweltbundesamt n.d.).

Je höher der Chlorgehalt des Stoffes, desto hydrophober und schwerflüchtiger ist dieser. Die Bioakkumulation und Persistenz eines Stoffes nimmt somit mit steigender Chlorierung zu (Kurzweil 2013).

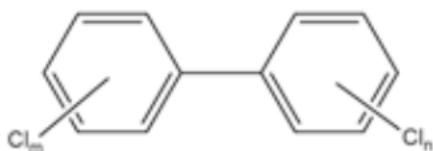


Abbildung 3: Grundformel polychlorierte Biphenyle; Quelle: (Miedaner und Krähmer 2023)

## 2.1.4 Organochlorpestizide

Neben den bereits beschriebenen PAK und PCB soll die im Zuge dieser Arbeit entwickelte Methode auch der Analyse von Organochlorpestiziden dienen.

Als Organochlorpestizide werden Chlorkohlenwasserstoffe mit insektizider Wirkung bezeichnet (Umweltprobenbank des Bundes, n.d.). Sie werden seit Mitte der 1950er Jahre massenhaft in der Landwirtschaft zur Schädlingsbekämpfung und zum Pflanzenschutz eingesetzt. Zu ihren bekanntesten Vertretern zählen DDT, Hexachlorbenzol, Lindan, Dieldrin und Chlorphen (Umweltprobenbank des Bundes, n.d.). Die Methodenentwicklung in dieser Arbeit bezieht sich auf die Organochlorpestizide Aldrin, Dieldrin, Hexachlorbenzol, Heptachlor und DDT.

Alle diese Stoffe gehören zur Liste umweltgefährdender Chemikalien des Stockholmer Übereinkommens 2001 oder wurden später ergänzt (Miedaner und Krähmer 2023). Sie sind aufgrund ihrer Langlebigkeit und der Neigung zur Bioakkumulation weltweit verboten. Trotz des Verbots sind diese Stoffe auch heute noch in der Nahrungskette nachweisbar (Miedaner und Krähmer 2023).

Die Insektizide Aldrin, Dieldrin, Heptachlor und Chlordan gehören zur Familie der chlorierten Cyclodiene (Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie n.d.; Kurzweil 2013). Sie stehen im Verdacht karzinogen zu wirken. Zudem weist Dieldrin östrogene Wirkung auf. Aldrin wirkt potenziell endokrin. Aufgrund ihrer starken Toxizität für Fische zählen sie zu den wassergefährdenden Stoffen. Mit einem hohen  $\log K_{ow}$  von 5,7-6,5 für Aldrin, 5,3-5,4 für Heptachlor und einem  $\log K_{ow}$  von 4,3-5,4 für Dieldrin weisen die chlorierten Cyclodiene eine hohe Persistenz auf (Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie n.d.). Die Molekülstruktur von Aldrin, Dieldrin und Heptachlor sind in Abbildung 4 zu sehen.

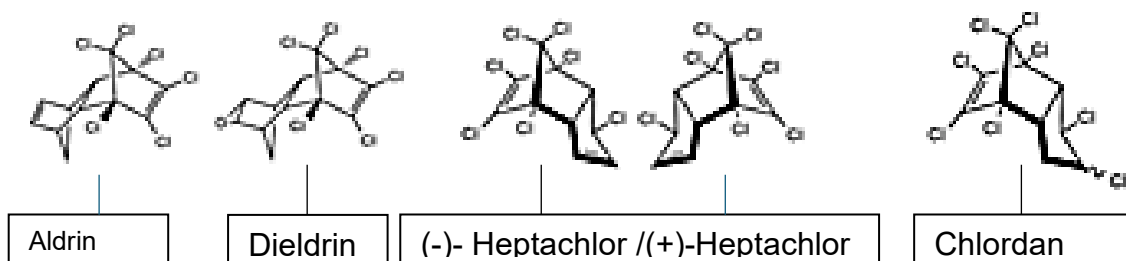


Abbildung 4: Molekülstruktur von Aldrin, Dieldrin, Heptachlor und Chlordan; Quelle (Miedaner und Krähmer 2023)

Das Fungizid Hexachlorbenzol (HCB) wurde vorrangig als Beizmittel für Saatgut und als Holzschutzmittel eingesetzt (Umweltprobenbank des Bundes n.d.b). Es entsteht als Nebenprodukt bei der Kunststoff- und Lösemittelproduktion. Wie in Abbildung 5 zu sehen, besteht die Molekülstruktur aus einem Benzolring, bei dem die Wasserstoff-Atome durch Chlor-Atome ersetzt sind. Die karzinogene Wirkung von HCB gilt aufgrund des Nachweises bei Tieren als wahrscheinlich (IFA 2022). Es besteht außerdem der Verdacht auf endokrine Wirkung. Die Stockholmer Konvention von 2004 beschränkt weltweit die Verwendung auf den Einsatz als Lösemittel für Pestizide oder chemischen Intermediat. Der Einsatz als Pflanzenschutzmittel ist in der BRD bereits seit 1981 und in der DDR seit 1984 verboten (Umweltprobenbank des Bundes n.d.).

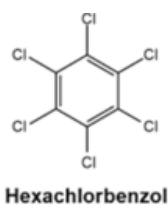


Abbildung 5: Molekülstruktur Hexachlorbenzol; Quelle: (Miedaner und Krähmer 2023)

#### 2.1.4.1 DDT

DDT ist ein hoch wirksames, toxisches und sehr persistentes Kontakt- und Fraßgift (Umweltprobenbank des Bundes). Es besteht in der Regel aus den Isomeren Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT), Dichlordiphenyldichlorethan (DDD), und Dichlordiphenylchlorethen (DDE) (Fent, 2007). Die Molekülstruktur von DDT, DDD und DDE ist in Abbildung 6 zu sehen. DDT wurde 1874 erstmalig synthetisiert und von 1940-1970 großflächig als Pestizid eingesetzt. Nachdem dem Schweizer Industrie-Chemiker P. Müller 1948 für das Insektizid DDT der Nobelpreis verliehen wurde, wurde in den 1950er Jahren die endokrine Wirkung festgestellt. Nachdem 1960 weltweit bereits 400.000 Tonnen DDT zum Einsatz gekommen waren, konnte bald darauf eine Verdünnung von Eischalen des Wanderfalken festgestellt werden, die zur Folge hatte, dass dieser in Teilen der USA und Kanadas vollständig verschwand. In einigen europäischen Ländern gingen die Populationen stark zurück. In Deutschland reduzierte sich der Bestand des Wanderfalken um 80 Prozent. Bis 1970 der Zusammenhang zwischen der Eischalenverdünnung und dem Einsatz von DDT bewiesen werden konnte, wurde DDT nach juristischen Auseinandersetzungen zwischen den Umweltbehörden und der chemischen Industrie zunächst in den USA, dann in anderen Industrienationen verboten. Dort, wo DDT seitdem nicht mehr zum

Einsatz kam, erholten sich die Wanderfalkenbestände wieder. Noch heute findet DDT in einigen Regionen seine Anwendung als einziges wirksames Mittel zur Bekämpfung von Malaria übertragenden Insekten (Fent, 2007).

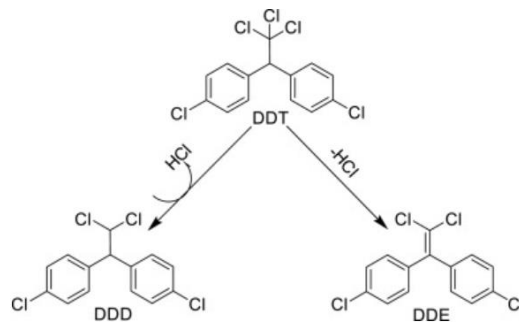


Abbildung 6: Molekülstruktur und Transformationsprozess von DDT, DDD und DDE; Quelle: (Afrin et al. 2023)

### 3 Ferntransport

Umweltchemikalien beeinflussen die Umwelt nicht nur dort, wo sie emittiert werden. So werden auch Stoffe, deren Ursprung ausschließlich aus der industriellen Herstellung stammt, in nichtbevölkerten Ökosystemen gefunden (Fent, 2007). Sie werden durch die Atmosphäre oder in Gewässern transportiert. Chemikalien transferieren abhängig von ihren chemischen Eigenschaften unterschiedlich stark zwischen den Umweltkompartimenten. Sie lagern sich an Partikeln im Sediment oder Boden an, verteilen sich durch Verdünnung im Wasser oder verflüchtigen in der Atmosphäre. Auch chemische und biologische Umwandlungsprozesse wie Oxidation und Reduktion oder Abbau durch Mikroorganismen spielen beim Transport von Umweltchemikalien eine Rolle. Auch Bioakkumulation hat einen Einfluss auf die Verbreitung von Umweltchemikalien. Lipophile Schadstoffe reichern sich im Fettgewebe von Organismen und somit über die Nahrungskette an. Die Konzentration dieser Stoffe ist daher in Organismen am Ende der Nahrungskette am höchsten (Fent, 2007).

Sowohl der Transport aus Erstemission als auch der atmosphärische Transport in Sprüngen sorgen für ein Vorkommen von Umweltchemikalien in allen, auch weit von Zivilisationen entfernten Regionen (Lammel et al. 2005). Der so genannte Grashüpfer-Effekt beschreibt den atmosphärischen Transport in Sprüngen. Die Schadstoffe werden in Transport-Depositions-Zyklen aus Boden und Gewässern verflüchtigt bzw.

verdunsten in die Atmosphäre, werden dort weitertransportiert und durch Niederschläge an einem anderen Ort wieder im Boden aufgenommen. Der Grashüpfer-Effekt trägt maßgeblich zur Anreicherung von Schadstoffen in Arktis und Antarktis bei (Lammel et al. 2005).

Für Chemikalien, deren Wasserlöslichkeit und Polarität gering ist, stellt der Austausch zwischen den Umweltkompartimenten und der damit in Verbindung stehende Grashüpfer-Effekt den bedeutendsten Transportweg dar (Fent, 2007).

Über den atmosphärischen Transport gelangen POPs an weit entfernte Orte. POPs neigen dazu von warmen zu kalten Regionen zu wandern (Ashraf 2017). Während sie in warmen Regionen verflüchtigen und in die Atmosphäre gelangen, sinken sie in kalten Regionen ab. In sehr kalten Regionen können sie zudem sehr lange verweilen, da der Abbau durch die Kälte verhindert wird (Ashraf 2017).

Gleichgewichtskonstante stellen den Austausch zwischen den Umweltkompartimenten dar (Fent 2008). Die Verteilung zwischen Luft und Wasser wird durch die Henry-Konstante  $K_H$  dargestellt. Die Geschwindigkeit, mit der eine Substanz aus dem Wasser in die Atmosphäre gelangt, hängt von der Größe des Henry-Koeffizienten ab. Die Festkörper-Wasser-Verteilungskonstante  $K_p$  beschreibt die Verteilung zwischen Feststoffen und Wasser und der 1-Octanol/Wasser Verteilungskoeffizient  $K_{ow}$  ( $K_{ow} = \frac{c_o}{c_w} (\text{mol } L_o^{-1} \text{ mol}^{-1} L_w)$ ), der häufig als Logarithmus angegeben wird. Je höher der  $\log K_{ow}$  eines Stoffes, desto schwerflüchtiger ist dieser (Fent 2008).

## 4. Antarktis

Der Kontinent Antarktika umfasst eine 13,5 Mio. km<sup>2</sup> große Fläche, die zu 98 Prozent mit Eis bedeckt ist (Umweltbundesamt 2022). Die Küstenlinie umfasst 32.000 km und ist von einem Ringozean umgeben. Das sich im Winter ausbreitende Meereis sorgt für eine Verdopplung der Fläche. Das Gebiet teilt sich in Westantarktis und Ostantarktis, wobei die Fläche der Ostantarktis die doppelte Fläche einnimmt. Das im antarktischen Eis gebundene Süßwasser macht 70 Prozent des auf der Erde vorhandenen Süßwassers aus (Umweltbundesamt 2022).

### 4.1 Antarktisvertrag

Die Antarktis ist der einzige unbevölkerte Erdteil (Auswärtiges Amt 2024). Als staatsfreies Gebiet unterliegt es völkerrechtlich dem 1961 in Kraft getretenen

Antarktisvertrag. Dieser regelt die friedliche Nutzung des Kontinents, dessen geologische Besonderheiten erheblichen Einfluss auf das Weltklima und die Meeresökosysteme hat. Der Vertrag fördert internationale Forschungsarbeit, den Schutz der Ökosysteme und verbietet jegliche militärische Nutzung, sowie die Durchführung von Atomtests oder die Nutzung als Lager für radioaktive Abfälle. Die Gebietsansprüche einzelner Staaten ruhen während der zeitlich nicht begrenzten Gültigkeit des Vertrags (Auswärtiges Amt 2024).

Die Antarktis ist zwar unbevölkert, jedoch halten sich je nach Jahreszeit zwischen 1000 und 4000 Menschen auf den Forschungsstationen auf (Umweltbundesamt 2021). Außerdem wird die Antarktis jedes Jahr von mehreren zehntausend Touristen besucht, welche die Antarktis meistens per Schiff erkunden. Durch die damit verbundenen Emissionen durch Transportverkehr, Müll und Abwasser wird das Ökosystem zunehmend belastet (Umweltbundesamt 2021).

## 5 Probenaufarbeitung

### 5.1 Stir Bar Sorbitive Extraction

Die Stir Bar Sorbitive Extraction (SBSE) stellt als Extraktionstechnik eine Alternative zur etablierten solid phase microextraction (SPME) dar (Gerstel, 2020). Ein Rührstäbchen für Magnetprüher, welches aus einem mit Polydimethylsiloxan (PDMS) beschichteten Glaskörper besteht, wird in die zu beprobende Flüssigkeit gegeben und mit Hilfe eines Magnetprühers zur Rotation gebracht. PDMS eignet sich besonders gut zur Extraktion unpolarer und mittelpolarer organischer Verbindungen mit einem  $\log K_{ow} > 3$ . Nachdem der Twister in die Probe gegeben und diese im Magnetprüher zur Zirkulation gebracht wird, wird dieser getrocknet und die Analyten thermisch im Trägergas desorbiert. Dabei werden die Analyten freigesetzt und in Gaschromatograph/Massenspektrometer überführt. Im Vergleich zur Solid Phase Micro Extraction (SPME) ist die Analytik um den Faktor 1000 empfindlicher, was auch an der Eigenschaft der erschöpfenden Extraktion liegt. Anders als bei anderen Extraktionsmethoden, z.B. mit SPME-Fasern, stellt sich kein Konzentrationsgleichgewicht zwischen Probe und aufnehmendem Feststoff ein, sondern die gesamte Konzentration sorbiert in die PDMS-Schicht des Twisters. Da in der Antarktis sehr geringe Konzentrationen zu erwarten sind, können die Twister



diesbezüglich einen Vorteil bieten. Für die SBSE werden außerdem keine Lösemittel benötigt. Die Proben können ohne Vorbereitung verwendet werden. Durch die vorbehandlungs- und lösemittelfreie Probenanalytik fällt ein Teil der möglichen Fehlerquellen weg. Des Weiteren entfällt die in der Antarktis aufwendige Entsorgung der Lösemittel, bzw. der für die Entsorgung notwendige Rücktransport lösemittelhaltiger Abfälle. Auch aufgrund der einfachen Handhabung bieten sich die Twister daher für eine Anwendung im Feldversuch in der Antarktis an (Gerstel, 2020). Nicht zuletzt bietet die SBSE einen Vorteil im Transport der Probe. Die Rührstäbchen können vor Ort beladen werden und sind gekühlt aufgrund ihres kleinen Volumens sehr platzsparend und einfach zu transportieren.

## 5.2 Solid Phase Extraction

Die Solid Phase Extraction (SPE) ist eine Methode, die zur Probenvorbereitung vor der analytischen Chromatographie eingesetzt wird (Sigma-Aldrich Co. LLC 2015). Das Ziel ist es hierbei, schrittweise die Komponenten aus einer flüssigen Phase auf eine stationäre Phase zu extrahieren, trennen und/oder zu adsorbieren (Sigma-Aldrich Co. LLC 2015).

Durch Anreicherung der Analyten wird hierbei die Empfindlichkeit erhöht (Macherey-Nagel 2017). Partikel werden zum Schutz nachfolgender Analysen entfernt und die Matrix zur besseren Analysierbarkeit gewechselt (Macherey-Nagel 2017).

Die SPE-Apparatur besteht aus einer Glaskammer, in der ein Vakuum mittels einer Pumpe erzeugt wird, um die mit Sorbentien gefüllten Extraktionsröhrchen zu eluieren (Gey 2008). Chemisch modifizierte Silicagele sind die häufigsten Trennmaterialien. Die Probe wird mittels Unterdruck durch die Silicagelsäule der Extraktionsröhrchen gezogen, sodass die Analyten dort sorbieren. Im Anschluss wird dies mit Lösemitteln wiederholt, um die Analyten wieder aus der Säule zu lösen. So entsteht die Flüssigprobe mit den gelösten Analyten, die in die GC eingespritzt und gemessen werden kann. Je nach Analyseproblem variieren Sorbentien und Lösemittel. Verschiedene chemische Modifikationen ermöglichen spezifische Anwendungen und verhindern unerwünschte Bindungen (Gey 2008).

### 5.3 Gaschromatographie/Massenspektrometrie

Für die Laboranalyse wurde die Gaschromatographie mit Massenspektrometrie verwendet (GC/MS).

Die Gaschromatographie ist eine Trennmethode zur quantitativen und qualitativen Analyse von Proben (Cammann 2001). Die Methode wurde in den 1950er Jahren entwickelt und gilt inzwischen als Standard in Umweltanalytik (Cammann 2001). Des Weiteren findet die Gaschromatographie unter anderem in der Lebensmittelindustrie, Forensik oder medizinischer Diagnostik ihre Anwendung (Hug 2015).

Gaschromatographen bestehen im Wesentlichen aus einem Flussregler, einem Injektor, einer Trennsäule, einem Detektor und einem Auswertsystem (Cammann 2001). Der gewünschte Volumenstrom des Trägergases wird durch den Flussregler kontrolliert. Als Trägergas werden in der Regel Helium, Wasserstoff oder Stickstoff verwendet. Die Aufgabe des Trägergases ist der Transport des Analyten durch die Säule. Um die Ergebnisse nicht zu verfälschen ist es wichtig, dass keine Wechselwirkungen auftreten. Für die Versuche dieser Arbeit wurde mit Helium als Trägergas gearbeitet. In der Säule stellt sich ein Gleichgewicht zwischen stationärer und mobiler Phase ein. Es wird zwischen kapillaren und gepackten Säulen unterschieden. Der wesentliche Unterschied besteht in Länge und Durchmesser. Während gepackte Säulen auf einen Durchmesser von 2-4 mm bei einer Länge von 2-4 m dimensioniert sind, sind Kapillarsäulen mit einem Durchmesser von 0,15-0,53 mm und einer Länge von 10-60 m deutlich dünner und länger. Die in der modernen Gaschromatographie bevorzugten Kapillarsäulen werden auch für die Versuche dieser Arbeit verwendet, da diese bedingt durch den geringeren Durchmesser eine bessere Trennleistung aufweisen (Cammann 2001).

Der Injektor befördert die Probe auf die Trennsäule. Hierbei ist wichtig, dass alle Komponenten überführt werden (Cammann 2001). Die Überführung gilt als fehleranfällige Schwachstelle der Gaschromatographie, wobei Fehler bei der Injektion durch individuelle Gewohnheiten, Schwankungen oder Unachtsamkeiten durch den Einsatz automatisierter Injektoren minimiert werden können. Bei der Injektion wird unter anderem zwischen Split-Injektion und Splitless-Injektion unterschieden. Split-Injektion ist dabei die Variante, bei der durch eine Aufteilung des Trägergases nicht das vollständige Analyt, sondern nur ein kleiner Teil auf die Säule gelangt und der Rest verworfen wird. Diese Variante wird gewählt, wenn eine Verzerrung des Peaks

aufgrund einer Überschreitung der Kapazität der Säule zu erwarten ist. Bei der Splittless-Injektion hingegen wird der vollständige Analyt auf die Säule gegeben. Ein Vorteil dieser Variante ist die Reproduzierbarkeit (Cammann 2001).

Der Detektor gibt Signale für die qualitative und quantitative Analyse aus (Cammann 2001). Für die Detektion kommen verschiedene Verfahren in Frage, die je nach Einsatzgebiet verwendet werden. Die häufigsten Detektoren in GCs sind Flammenionisationsdetektoren (FID), Elektroneneinfangdetektoren (ECD), Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD), Flammenphotometrische Detektoren (FPD), Atomemissionsdetektoren (AED) oder Massenselektive Detektoren (MSD). Die verschiedenen Detektoren unterscheiden sich aufgrund der unterschiedlichen Funktionsweisen im Wesentlichen in Selektivität, Nachweisgrenzen und Linearität. Für die Versuche zu dieser Arbeit werden Massenselektive Detektoren verwendet. Massenselektive Detektoren zählen zu den destruktiven Detektoren, da die Stoffe beim Passieren des Detektors verändert werden und somit nicht für eine zweite Detektion verwendet werden können (Cammann 2001).

Die wesentlichen Bestandteile des Massenspektrometers sind die Ionenquelle, der Massenanalysator und der Detektor (Gross 2013). Aus organischen oder anorganischen Substanzen werden Ionen erzeugt, die nach Masse/Ladungsverhältnis getrennt und sowohl quantitativ als auch qualitativ erfasst werden. Der für die Methodenentwicklung dieser Arbeit verwendete SIM-Modus (Selected Ion Monitoring) ist besonders nützlich, wenn die zu erfassenden Zielionen und dessen Ionenmassen bekannt sind oder sich mit Hilfe von Datenbanken recherchieren lassen. Bei dieser Methode werden nicht die vollständigen Massenspektren aufgezeichnet, sondern nur die zu analysierenden Ionenmassen der Analyten berücksichtigt. Durch diese Eingrenzung wird die Scanzeit verringert und die Detektionszeit für die relevanten Ionen erhöht (Gross 2013).

Anhand des Chromatogramms kann die Probe qualitativ und quantitativ analysiert werden. In der qualitativen Analyse werden die Retentionszeiten mit denen eines bekannten Standards verglichen, um Aufschluss über das Vorkommen einer bestimmten Substanz zu bekommen (Latscha et al. 2004). Durch die Kopplung mit einem massenselektiven Detektor wird der Vergleich mit bekannten Molekülmassen für die quantitative Analyse genutzt. Diese Methode ist leistungsfähiger als der reine Abgleich der Retentionszeit.

Die Menge eines vorhandenen Stoffs wird durch die quantitative Analyse bestimmt. Diese erfolgt über die durch Integrale bestimmte Fläche der entsprechenden Peaks. Durch die bekannte und gleiche Probendosierung, welche insbesondere durch die automatisierte Probenaufgabe gewährleistet wird, lässt diese Flächenbestimmung eine Aussage über die Menge des Stoffs zu (Latscha et al. 2004).

## 6 Material/ Methoden

### 6.1 Methodenentwicklung

Ziel der Methodenentwicklung dieser Arbeit ist es, eine validierte Analysemethode zu erarbeiten, die für Messungen von persistenten organischen Schadstoffen im antarktischen Meereis geeignet ist. Diese Methode soll die SBSE-Technik für die Probenahme und Aufbereitung sowie GC/MS für die Analyse nutzen.

Dabei beantwortet die Validierung die Frage, ob die Methode für die Messungen, bei der sie eingesetzt werden soll geeignet ist (Kromidas 2011).

Die Herausforderung bestand darin eine Methode, für die Messung von niedrigen Konzentrationen mittels Gaschromatographie mit Massenspektrometer und PDMS-Rührstäbchen als Probenträger zu entwickeln, die auf alle für die Messung in der Antarktis relevanten PAKs, PCBs und OCs anwendbar ist. Zu diesem Zweck wurden die Wiederfindung der Analyten, die Konditionierung und Extraktionsdauer der PDMS-Rührstäbchen, die Wiederholbarkeit, die Nachweisgrenze, die Stabilität und die Empfindlichkeit empirisch erarbeitet.

Für die Methodenentwicklung und Validierung wurde mit den in Tabelle 2 aufgeführten Geräten gearbeitet. Eine Liste der für die Beladung der Twister und Kalibrierung verwendeten Standards und Lösemittel befindet sich in Tabelle 9 im Anhang.

Tabelle 2: Verwendete Geräte und Software

Hersteller	Typ	Bezeichnung	Verwendungszweck
Agilent Technologies	7890B	Gaschromatograph	Messung Twister und Flüssigstandards
Agilent Technologies	5977A MSD	Massenspektrometer	Detektor
Agilent Technologies	7890A	Gaschromatograph	Vergleichsmessungen Flüssigstandards
Agilent Technologies	5975C inert XL MSD	Massenspektrometer	Detektor
Agilent Technologies	Mass Hunter	Software	Auswertung
Gerstel	Twister 10x1mm	PDMS Rührstäbchen	Probenextraktion
Machery-Nagel	Chromafix 3mL	Extraktionsröhrchen SPE	Probenextraktion
Gerstel	Recovery Calculator	Software	Kalkulation der Extraktion

## 6.1 Vorversuche

Die in den Vorversuchen durchgeführten Versuche sollen dazu dienen, grobe Richtwerte bezüglich der Stoffe zu geben. Zu diesem Zweck wurde in den Versuchen noch nicht mit allen für die Methode relevanten Stoffen gearbeitet. Zudem wurden die Messgeräte zunächst nach langer Standzeit gewartet und in Betrieb genommen.

### 6.1.1 Vorbereitung der Geräte

Für die Methodenentwicklung wurden zunächst die Gaschromatographen durch Kürzen der Säulen und Reinigung des Injektors vorbereitet. Der erste Air-Water-Check entspricht mit 23,88 % H<sub>2</sub>O, 6,22 % N<sub>2</sub> und 2,79 % O<sub>2</sub> erwartungsgemäß nach sehr kurzer Laufzeit von wenigen Stunden noch nicht den Sollwerten, da die GC zuvor einige Monate nicht in Betrieb war. Nach langen Standzeiten lagert sich Wasser im System an, was die Werte des ersten Air-Water-Checks erklärt. Für eine aussagekräftige Messung sollten die Werte des Air-Water-Check für H<sub>2</sub>O < 2,5 %, N<sub>2</sub> < 10 %, O<sub>2</sub> < 2,5 % sein. Diese Sollwerte wurden bei der Durchführung des nächsten Air-Water-Checks nach einer Laufzeit von einer Woche mit 1,37 % H<sub>2</sub>O, 4,51 % N<sub>2</sub> und 2,47 % O<sub>2</sub> erreicht. Der Ausdruck mit den vollständigen Parametern der beiden Air-Water-Checks sind im Anhang in Abbildung 26 und Abbildung 27 zu sehen.

### 6.1.2 Erste Messungen

Um erste Messungen durchführen zu können wurden vier Twister für ca. eine Stunde mit einem PAK/PCB-Flüssigstandard beladen. Da das Augenmerk zunächst auf der

Wiederfindung der Stoffe lag, sind Konzentration und Beladungsdauer zunächst zu vernachlässigende Komponenten. Um repräsentative Messungen durchzuführen, wird die Beladungsdauer deutlich höher ausfallen.

Zunächst wurde für einen ersten Versuch der mit dem PAK/PCB-Standard beladene Twister ohne Kryofokussierung gemessen. Zu diesem Zweck wurde eine im GC-Programm hinterlegte PAK- Methode an die TDU-Methode nach Vrana angepasst (Vrana et al. 2016).

Die Analyse zeigt im Resultat Peaks, die den im Flüssigstandard enthaltenen PAKs zuzuordnen sind. Allerdings haben, wie in Abbildung 7 zu sehen, nicht alle Peaks eine deutliche Ausprägung.

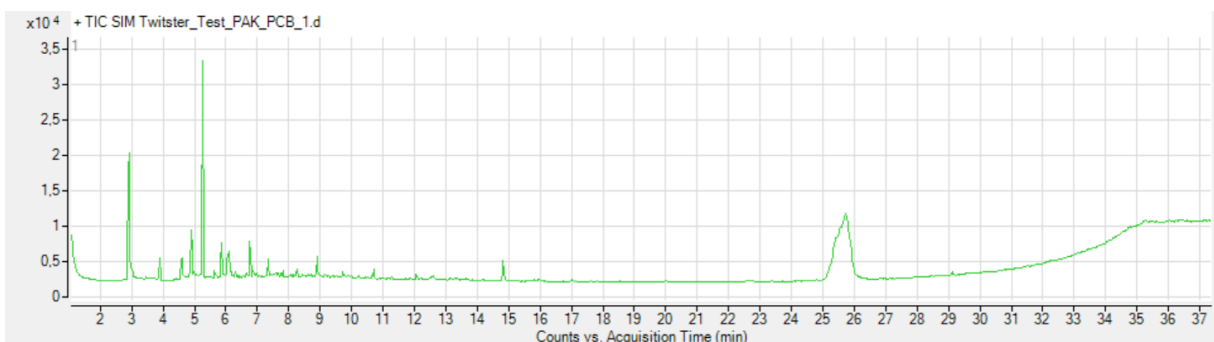


Abbildung 7: Twister Messung PAK/PCB-Standard ohne Kryofokussierung

Um die Ausprägung zu verbessern, wurde der nächste Twister gleicher Beladung gemessen. Die Methode wurde um die in der ersten Messung noch nicht vorhandene Kryofokussierung ergänzt. In Abbildung 8 ist zu sehen, dass sich die Ausprägung der Peaks verbessert hat. Außerdem sind im Vergleich zur ersten Messung deutliche Peaks zum Ende der Methode zu sehen. Daraus lässt sich schließen, dass die Retentionszeit der Methode zu kurz ist, um alle Stoffe des Standards abzubilden.

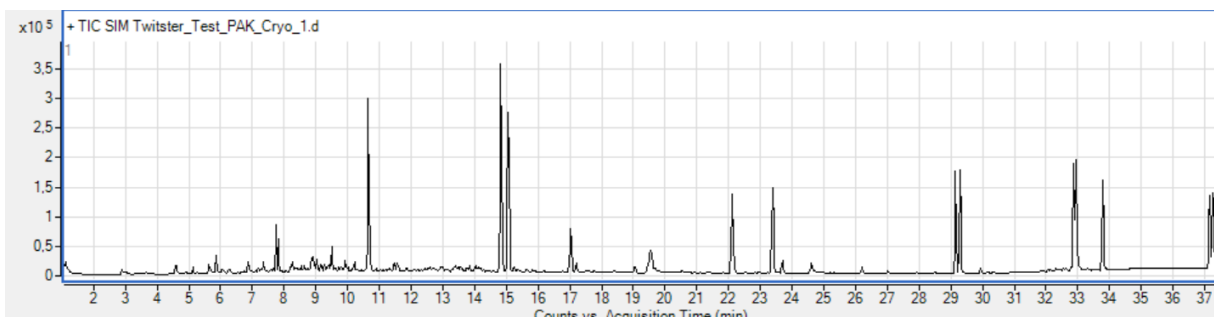


Abbildung 8: Twister Messung PAK/PCB-Standard mit Kryofokussierung bei +20°C

Um alle Stoffe darzustellen, wurde die Holdtime des Ofentemperaturprogramms von 3 Minuten auf 10 Minuten verlängert. In Abbildung 9 ist zu sehen, dass bei Minute 38

noch Peaks auftreten, die in den ersten Methoden abgeschnitten sind. Allerdings werden die leichtflüchtigeren PAKs noch nicht ausreichend abgebildet.

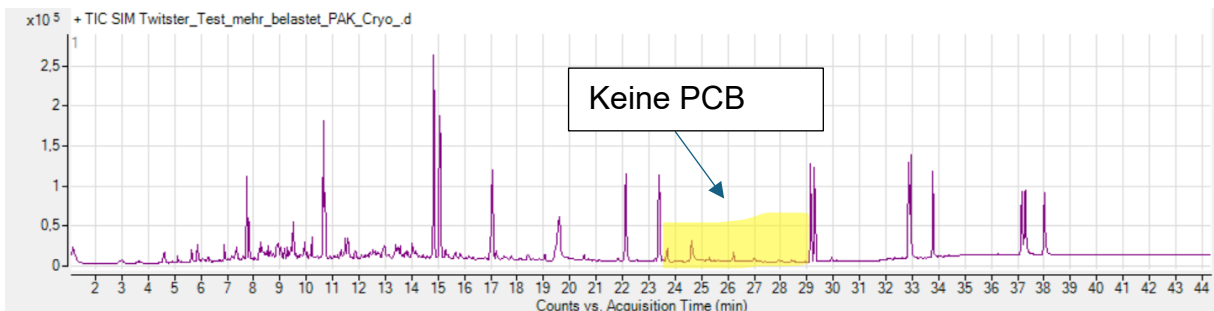


Abbildung 9: Twister Messung PAK/PCB-Standard mit Kryofokussierung bei 20°C und längerer Retentionszeit

Um auch Naphthalin als leichtflüchtigstes PAK abzubilden, wurde in der nächsten Messung die Kryofokussierung auf -20 °C eingestellt. Außerdem werden in der Methode die noch fehlenden Massen der im Standard enthaltenen PCBs ergänzt.

Durch diese Anpassungen sind in Abbildung 10 alle im Standard enthaltenen PAK und PCB in Form von deutlichen Peaks zu sehen.

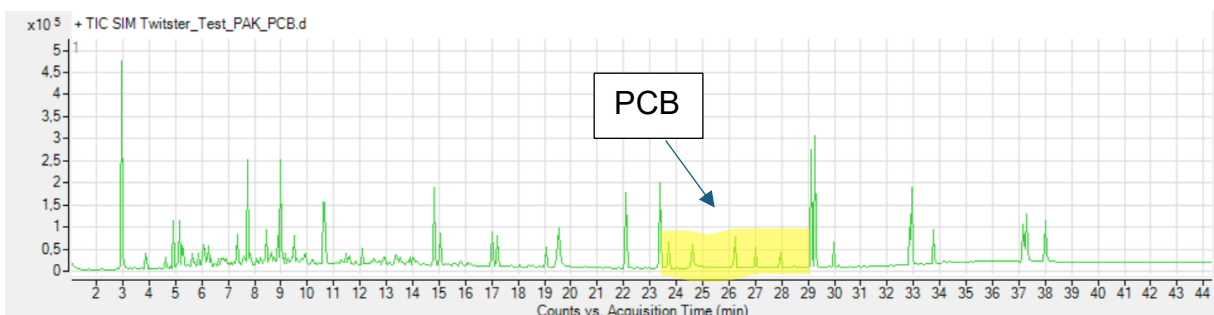


Abbildung 10: Twister Messung PAK/PCB-Standard mit PCB-Massen und Kryofokussierung bei -20 °C

Um festzustellen, ob die im Twister gebundenen PAKs und PCBs komplett in die Gasphase übergegangen sind, oder noch eine Restbeladung besteht, wurde die Methode mit dem gleichen Twister wiederholt. In Abbildung 11 ist zu sehen, dass keine Restbeladung mehr besteht. Es sind lediglich noch einige Störpeaks zu Beginn der Messung zu sehen, welche sich größtenteils auf sehr geringem Level bewegen.

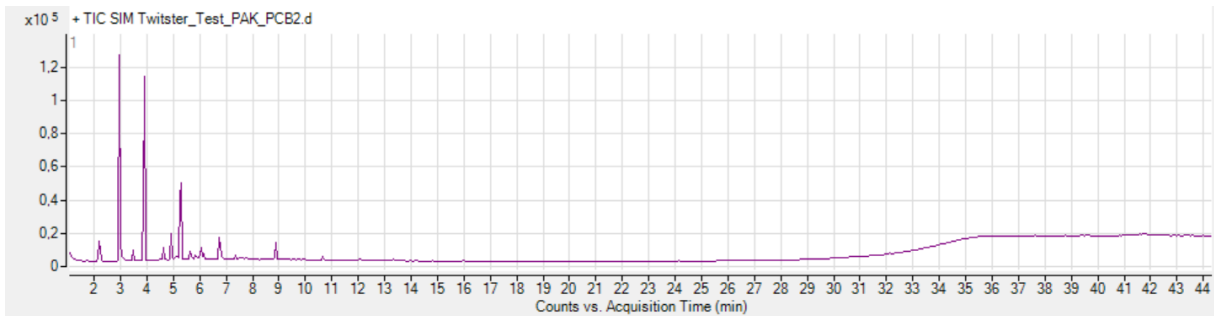


Abbildung 11: Wiederholungsmessung Twister

Die ausgearbeitete Methode kann somit für die Messung der Twister übernommen werden. Tabelle 3 zeigt die vorläufigen Methodenparameter, welche im Laufe der weiteren Versuche angepasst werden.

Tabelle 3: Vorläufige Methodenparameter

CIS					
<b>Cryo Cooling:</b>	used	<b>Ramp</b>	<b>Rate</b>	<b>End Temp.</b>	<b>Hold Time</b>
<b>Liner:</b>	deactivated Glassliner	<b>Ramp 1</b>	12.00 °C/s	280 °C	10 min
<b>Initial Temperature:</b>	- 20 °C	<b>Ramp 2</b>	0.0 °C/s		
<b>Equilibration Time:</b>	2.00 min				
<b>Initial Time:</b>	0.01 min				
TDU					
<b>Initial Temperature:</b>	40 °C	<b>Ramp</b>	<b>Rate</b>	<b>End Temp.</b>	<b>Hold Time</b>
<b>Delay Time:</b>	0.50 min	<b>Ramp 1</b>	720 °C/min	280° C	10.00 min
<b>Initial Time :</b>	0.00 min	<b>Ramp 2</b>	0.0 °C/min		
Front PTV Inlet He		Oven			
<b>Mode</b>	Solvent Vent	<b>Initial</b>	70 °C		
<b>Pressure</b>	96.491 kPa	<b>Hold Time</b>	2 min		
<b>Total Flow</b>	21.5 mL/min	<b>Post Run</b>	40 °C		
<b>Septum Flow</b>	off				
<b>Gas Saver</b>	off				
<b>Purge Flow bto Split Vent</b>	20 mL/min at 0.01 min				
<b>Vent Flow</b>	50 mL/min per min				
<b>Vent Pressure</b>	54 kPa Until 0.01 min				
<b>Cryo</b>	off				



### 6.1.2.1 Kalibriergerade

Um bei der Probenanalyse eine Quantifizierung durchführen zu können, muss zuvor eine Kalibrierung der zu untersuchenden Stoffe stattfinden. Für die Versuche dieser Arbeit wurde eine Dreipunktkalibrierung durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden

Standards niedriger, mittlerer und hoher Konzentration verwendet, um eine Kalibriergerade zu erzeugen. Anhand dieser Kalibriergerade lassen sich bei der Messung der Proben die Schadstoffkonzentrationen wiederfinden. Für die Quantifizierung von Analyten muss nach jeder Änderung der Messmethode eine neue Kalibrierung durchgeführt werden, um valide Ergebnisse zu erzeugen.

Um die Kalibrierung des GC mit Flüssigstandards vorzubereiten, wurde der Flüssigstandard zunächst ohne Watte direkt in den Liner gegeben und gemessen. Zum Vergleich wurde ein Liner mit deaktivierter Glaswolle verwendet und die Messung wiederholt. In Abbildung 12 und Abbildung 13 ist zu erkennen, dass die Messung mit Glaswolle deutlichere Peaks erzeugt. Somit wurden die Liner für die Kalibrierung mit Flüssigstandards mit Glaswolle versehen. Vergleicht man die gekennzeichneten Peaks, so ist zu erkennen, dass Fluoren in der Messung mit Glaswolle einen sehr viel größeren Peak erzeugt als in der Messung des leeren Liners.

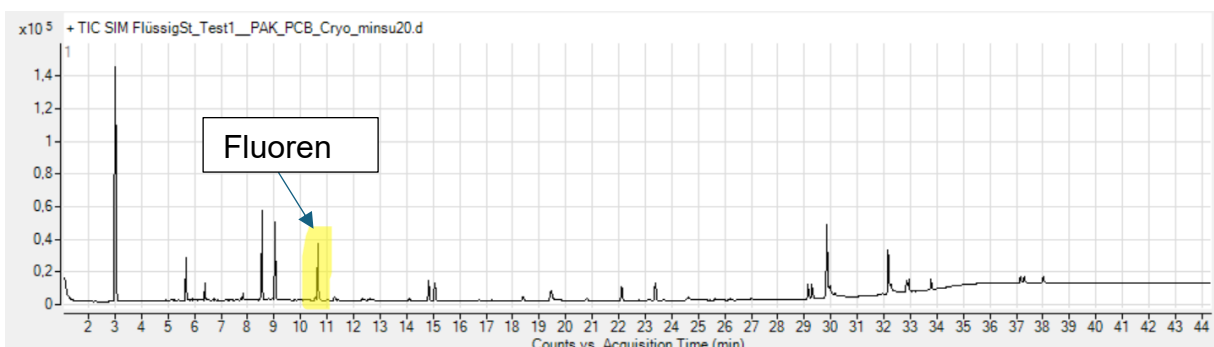


Abbildung 12: Flüssigstandard Messung ohne Watte

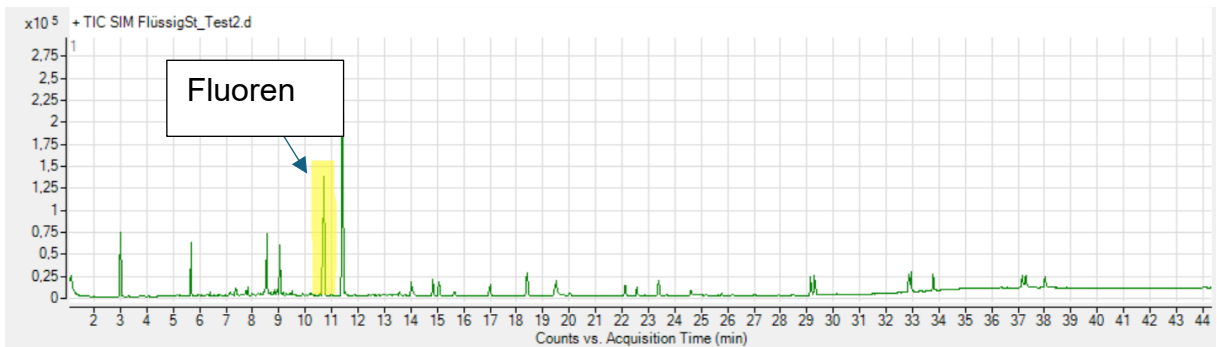


Abbildung 13: Flüssigstandard Messung mit Watte

Diese Methode wurde für eine erste Dreipunktkalibrierung verwendet.

Alle in den Kalibrierstandards enthaltenen Stoffe werden abgebildet. In Abbildung 15 ist eine gute Kalibriergerade durch die drei Konzentrationen zu sehen, jedoch ist in der quantitativen Analyse zu erkennen, dass die Empfindlichkeit noch zu gering ist. Abbildung 16 zeigt einen deutlich erkennbaren Peak, jedoch lässt der Faktor  $10^3$  auf der y-Achse auf eine zu geringe Empfindlichkeit schließen. Der Desorptionsfluss beschreibt den Fluss des Trägergases vom Twister auf den Kryo-Liner. Durch eine Erhöhung des Desorptionsflusses wurden auch in Bezug auf die Empfindlichkeit gute Ergebnisse erreicht.

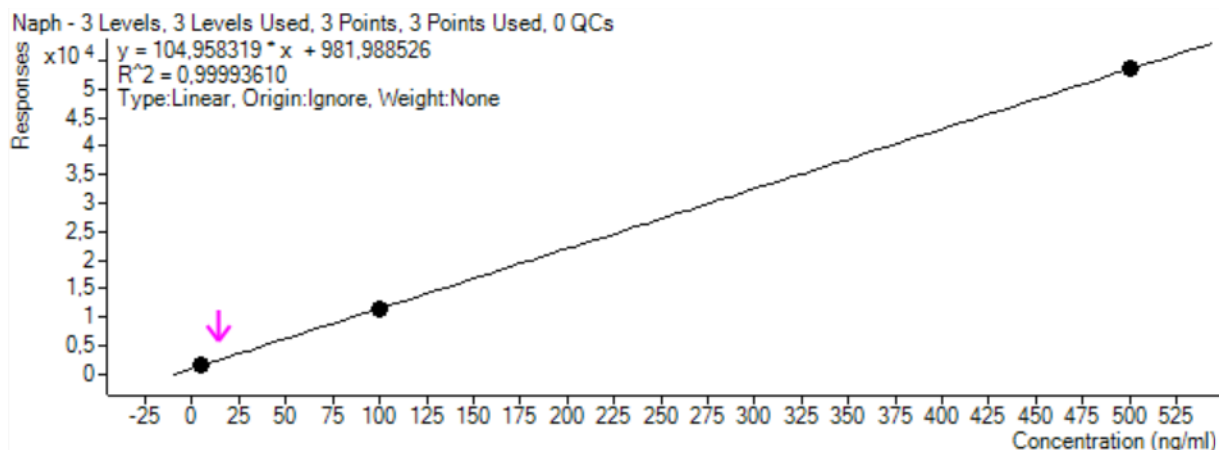


Abbildung 14: Erste Dreipunkt-Kalibriergerade

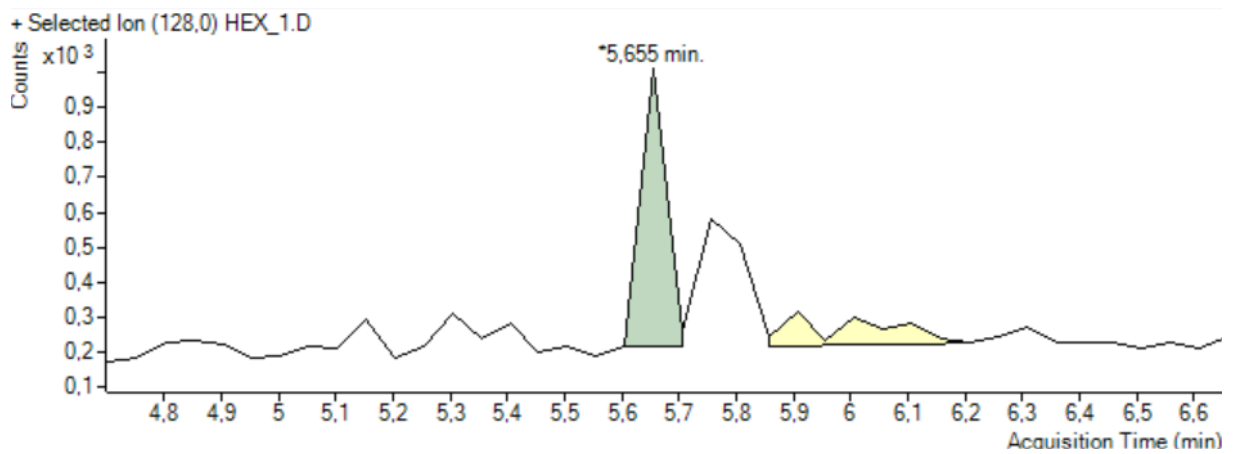


Abbildung 15: Chromatogramm mit geringer Empfindlichkeit

Nachdem die Methode nun für die Messung des Kalibrierstandards L1 ein Chromatogramm mit guten Ergebnissen zeigt, wurde erneut eine Dreipunktkalibrierung durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden die PAK/PCB Kalibrierstandards L1, L4, und L6 mit den Konzentrationen 5 pg/μL, 100 pg/μL und 500 pg/μL in der GC gemessen. Das Ergebnis ist die in Abbildung 16 zu sehende Kalibriergerade für Naphthalin.

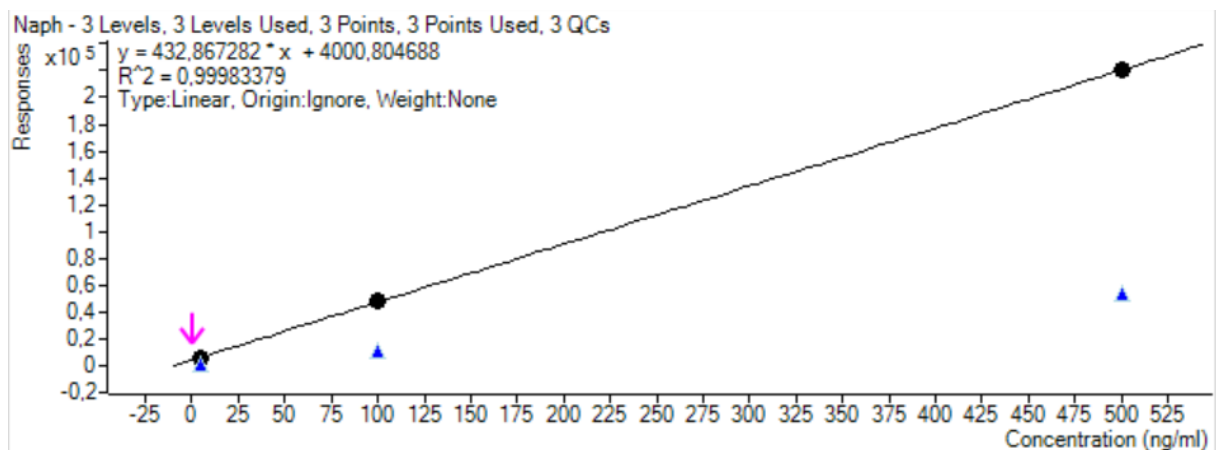


Abbildung 16: Kalibriergerade für Naphthalin

### 6.1.3 Extraktionsdauer

Um die notwendige Extraktionsdauer der Twister zu ermitteln, wurden zunächst vier Twister beladen. Zu diesem Zweck wurde 100 µL des PAK-Standards mit Hilfe der 250 µL Hamilton-Spritze in 100 mL Methanol gegeben, sodass eine Lösung der Konzentration 10 pg/µL entstand. Aus dieser Lösung wurde jeweils 10 µL mit der 10 µL Hamilton-Spritze in drei 20 mL Gefäße gegeben, die mit Reinstwasser aufgefüllt wurden. Da sich einige der Vorteile, wie die hohe Empfindlichkeit, der Extraktion per SBSE aus der Eigenschaft der erschöpfenden Extraktion ergeben, ist das Probenvolumen eine entscheidende Größe. In Tabelle 4 ist zu sehen, dass die Stoffe mit einem  $\log K_{ow} > 5$  sowohl bei Probenvolumina von 20 mL als auch bei größerem Volumen eine erschöpfende Extraktion gegeben ist. Leichtflüchtigere Stoffe wie Naphthalin mit einem  $\log K_{ow}$  von 3,3 hingegen sorbieren in einem Probenvolumen von 100 ml nur 55,7 %. In 20 mL Probe erhöht sich die Sorbtion von Naphthalin in das PDMS des Twisters auf 86,3 %. Um eine möglichst erschöpfende bzw. annähernd erschöpfende Extraktion zu gewährleisten, wurde zur Beladung der Twister in allen Versuchen ein Probenvolumen von 20 mL verwendet.

Tabelle 4: Modellierte Wiederfindung der Twistermethode

Name	CAS-Number	Sample Size(ml)	log Ko/w	Formula	10mm x 1,0mm
Hexachlorobenzene	000118-74-1	20	5,73	C6Cl6	99,90%
Hexachlorobenzene	000118-74-1	100	5,73	C6Cl6	99,70%
Aldrin	000309-00-2	20	6,5	C12H8Cl6	100%
Aldrin	000309-00-2	100	6,5	C12H8Cl6	99,90%
Dieldrin	000060-57-1	20	5,4	C12H8Cl6O1	99,90%
Dieldrin	000060-57-1	100	5,4	C12H8Cl6O1	99,40%
Naphthalene	000091-20-3	20	3,3	C10H8	86,30%
Naphthalene	000091-20-3	100	3,3	C10H8	55,70%
Phenanthrene	000085-01-8	20	4,46	C14H10	98,90%
Phenanthrene	000085-01-8	100	4,46	C14H10	94,80%
Pyrene	000129-00-0	20	4,88	C16H10	99,60%
Pyrene	000129-00-0	100	4,88	C16H10	98,00%
Chrysene	000218-01-9	20	5,81	C18H12	100,00%
Chrysene	000218-01-9	100	5,81	C18H12	99,80%

Die vier Twister wurden für die Ermittlung der erforderlichen Beladungsdauer in die Probenbehälter mit einer Konzentration von 100 pg PAK-Standard in 20 mL Reinstwasser gegeben und für 1 h, 3 h, 24 h und 7 Tage bei 500 rounds per minute (rpm) auf den Magnetrührer gestellt. Die anschließende Messung wurde mit der bisher entwickelten Methode durchgeführt.

Um zu verhindern, dass Verschleppungen vorheriger Messungen zu Ungenauigkeiten führen, wurde sowohl vor der ersten Messung als auch zwischen den unterschiedlich lange beladenen Twistern ein Liner-clean-up durchgeführt, indem ein leerer Liner mit der Twister-Methode gemessen wurde. Die Chromatogramme der Messungen zeigen, dass die Messwerte bis zu einer Beladungsdauer von 24 Stunden zunächst steigen. Nach einer Stunde hat bereits eine Beladung stattgefunden. Nach einer Beladungsdauer von 3 Stunden hat sich der gemessene Wert für Acenaphthylen, wie in Abbildung 17 zu sehen ist, von 34,7124 auf 46,0669 erhöht. Nach einer Beladungsdauer von 24 Stunden hat sich der Wert wiederum auf 79,5619 deutlich erhöht. Die Messwerte der 7 Tage beladenen Twister fallen im Vergleich zu 24 Stunden beladenen Twistern wiederum niedriger aus. Die Beladung von 24 Stunden erreicht somit die höchsten Werte. Die Reduzierung der Beladung nach 7 Tagen ist mit Adsorptionseffekten an der Glasgefäßwand zu erklären (Nobuo Ochiai et al. n.d.). Die Messwerte der kurz beladenen Twister zeigen, dass die gewünschte Aufnahme der PAK bereits sehr schnell beginnt. Die vollständige Sorption benötigt allerdings mehr Zeit. Eine vollständige Beladung ist nach einer Beladungsdauer von 24 Stunden gegeben. Nach dieser Zeit sollten die Twister der Probe wieder entnommen werden, um die aufgetretene Entladung durch Adsorption an der Gefäßwand zu vermeiden. Die Messwerte der Leermessungen zwischen den Twistermessungen zeigen, dass es keine Verschleppungen im System gibt, die die Messungen beeinflussen.

240523_Twister_PAK_1h	240523_Twister_PAK_1h.D	Sample	23.05.2024 12:45	8.550	17829	34.7124	34.7124	16.9
240523_Liner_Leer2	240523_Liner_Leer2.D	Sample	23.05.2024 13:47	8.472	99	0.0000	0.0000	73.9
240523_Twister_PAK_3h	240523_Twister_PAK_3h.D	Sample	23.05.2024 14:49	8.550	23023	46.0669	46.0669	15.4
240523_Liner_Leer3	240523_Liner_Leer3.D	Sample	23.05.2024 15:52	8.477	262	0.0000	0.0000	10.2
240523_Twister_PAK_24h	240523_Twister_PAK_24h.D	Sample	23.05.2024 16:54	8.550	38343	79.5619	79.5619	18.6
240523_Liner_Leer4	240523_Liner_Leer4.D	Sample	23.05.2024 17:56	8.477	242	0.0000	0.0000	14.3
240523_Twister_PAK_7d	240523_Twister_PAK_7d.D	Sample	23.05.2024 18:59	8.550	27404	55.6462	55.6462	15.3

Abbildung 17: Messwerte für Acenaphthylen nach unterschiedlicher Extraktionsdauer der Twister

### 6.1.4 Konditionierung

Die Konditionierung der Twister erfolgt entweder thermisch oder laut Hersteller in Acetonitril (Nobuo Ochiai et al. n.d.). Für die Versuche zu dieser Arbeit wurde die thermische Konditionierung verwendet. Da die Methode so entwickelt wurde, dass die

gesamte Beladung der Twister in die Gasphase übergeht, sind diese nach der Messung als konditioniert anzusehen. Um sicher zu gehen, dass auch kleine Restkonzentrationen herauskonditioniert werden, wurden diese durch Messung thermisch konditionierten Twister erneut in die GC gegeben. So konnten Verschleppungen ausgeschlossen werden. Das Chromatogramm der Konditionierung in Abbildung 18 zeigt zwar noch einige schwache Störpeaks zu Beginn der Methode, jedoch keine Ausschläge zu den relevanten PAKs und PCBs.

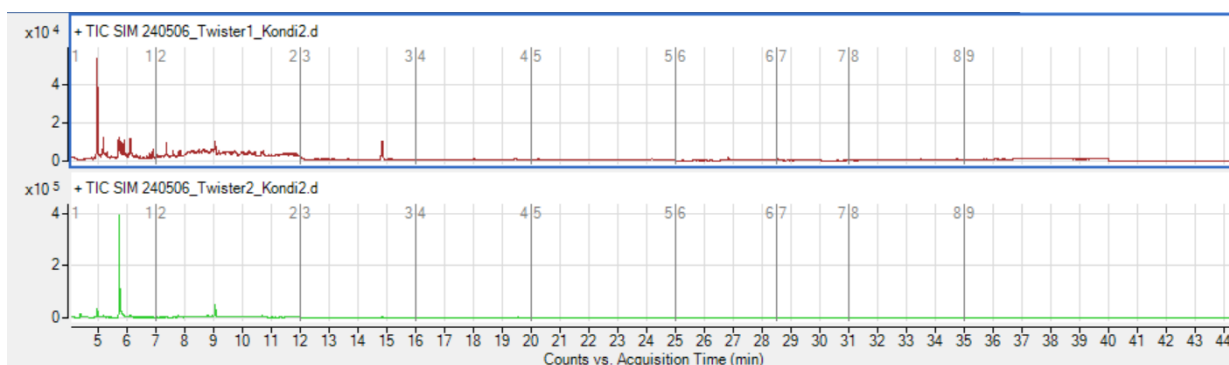


Abbildung 18: Chromatogramm thermische Konditionierung der Twister durch wiederholende Messung

## 6.2 Hauptversuche

Für die Hauptversuche wurde zunächst ein Standard mit PAK/PCB und Organochlorpestiziden der Konzentration 50 µg/L angesetzt, um aus diesem weitere Konzentrationen zum Beladen der Twister herstellen zu können. Dieser Standard enthält nun alle für die Methode relevanten Stoffe. Alle Chemikalien und deren Konzentration sind im Anhang in Tabelle 10 aufgeführt. Da für die Messungen der Vorversuche zunächst mit Konzentrationen im Bereich der vom Hersteller angegebenen Nachweisgrenze für andere Stoffe gearbeitet wurde, wurden nun auch höhere Konzentrationen verwendet, um Unsicherheiten bedingt durch die niedrigen Konzentrationen zu vermeiden bzw. zu erkennen (Nobuo Ochiai et al. n.d.).

### 6.2.1 Wiederholbarkeit

Die Wiederholbarkeit, auch Wiederholpräzision genannt, meint die Präzision unter gleichen Wiederholbedingungen (Kromidas 2011). Um eine aussagekräftige Wiederholpräzision zu ermitteln ist es wichtig, dass diese aus mindestens n=6 Ergebnissen ermittelt wird (Kromidas 2011).

Aus diesem Grund wurden zunächst je 6 Twister mit 100 pg, 400 pg und 1000 pg PAK/PCB/OC-Standard für 24 Stunden beladen.

Für die Messung der höheren Konzentrationen wurde eine neue Dreipunktkalibrierung mit entsprechend angepassten Konzentrationen von 100 pg/ $\mu$ L 500 pg/ $\mu$ L und 1000 pg/ $\mu$ L durchgeführt. Für die Blindwertmessung wurde Hexan verwendet.

Abbildung 19 zeigt eine gute Kalibriergerade für Naphthalin, die linear durch die Punkte der gemessenen Konzentrationen läuft.

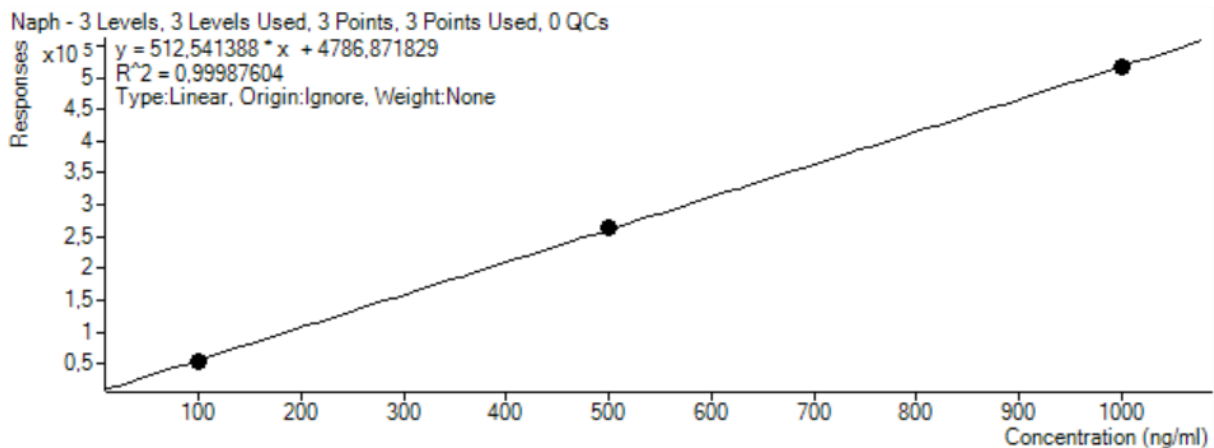


Abbildung 19: Kalibriergerade Naphthalin höhere Konzentration

Im Anschluss wurden die Twister mit den Beladungen 100 pg und 400 pg nacheinander mit der bisher ausgearbeiteten Methode gemessen. Vergleicht man die Auswertung der Chromatogramme, ist zu erkennen, dass die Beladung der Twister unterschiedlich starke Schwankungen aufweist.

Es gilt somit herauszufinden, ob diese Schwankungen eine Aussage über eine unterschiedliche Beladung treffen oder die Methode weiter angepasst werden muss. So liegen die Werte der 6 mit 100 pg beladenen Twister für Benzo[a]pyren (BaP) mit Werten zwischen 174,4804 – 238,3377 alle in einem ähnlichen Bereich der Peakarea wie der T1- Kalibrierstandard derselben Konzentration mit 206,2248. Die Werte der kalkulierten Konzentrationen für die mit 100pg beladenen Twister, sowie den entsprechenden Kalibrierstandard sind gelb markiert in Abbildung 20 zu sehen.



Sample						BaP Meth.		BaP Results					Qualif.	
Name	Data File	Type	Level	Acq. Date-Time	Exp. Conc.	RT	Resp.	MI	Calc. Conc.	Final Conc.	Accuracy	Ratio	MI	
240606_Kal_BW_HEX	240606_Kal_BW_HEX.D	Sample		06.06.2024 09:49					114.7955	114.7955				
240606_Kal_PAK_PCB_OC_T1	240606_Kal_PAK_PCB_OC_T1.D	Cal	T1	06.06.2024 10:52	100.0000	33.7	1094		206.2248	206.2248	206.2	22.4		
240606_Kal_PAK_PCB_OC_T2	240606_Kal_PAK_PCB_OC_T2.D	Cal	T2	06.06.2024 11:56	500.0000	33.7	83951		308.7954	308.7954	61.8	23.2		
240606_Kal_PAK_PCB_OC_T3	240606_Kal_PAK_PCB_OC_T3.D	Cal	T3	06.06.2024 12:59	1000.0000	33.7	415456		1084.9798	1084.9798	108.5	22.4		
240606_Tw1_PAK_PCB_OC_400pg	240606_Tw1_PAK_PCB_OC_400pg.D	Sample		06.06.2024 15:29					353.2254	353.2254		23.0		
240606_Tw2_PAK_PCB_OC_400pg	240606_Tw2_PAK_PCB_OC_400pg.D	Sample		06.06.2024 16:31					491.5828	491.5828		24.7		
240606_Tw3_PAK_PCB_OC_400pg	240606_Tw3_PAK_PCB_OC_400pg.D	Sample		06.06.2024 17:34					500.5506	500.5506		22.4		
240606_Tw4_PAK_PCB_OC_400pg	240606_Tw4_PAK_PCB_OC_400pg.D	Sample		06.06.2024 18:36					474.0940	474.0940		23.1		
240606_Tw5_PAK_PCB_OC_400pg	240606_Tw5_PAK_PCB_OC_400pg.D	Sample		06.06.2024 19:38					484.4991	484.4991		23.0		
240606_Tw6_PAK_PCB_OC_400pg	240606_Tw6_PAK_PCB_OC_400pg.D	Sample		07.06.2024 11:31					513.3889	513.3889		22.5		
240607_Tw1_PAK_PCB_OC_100pg	240607_Tw1_PAK_PCB_OC_100pg.D	Sample		07.06.2024 12:49					196.1909	196.1909		22.5		
240607_Tw2_PAK_PCB_OC_100pg	240607_Tw2_PAK_PCB_OC_100pg.D	Sample		07.06.2024 13:51					174.4804	174.4804		23.0		
240607_Tw3_PAK_PCB_OC_100pg	240607_Tw3_PAK_PCB_OC_100pg.D	Sample		07.06.2024 14:53					190.2343	190.2343		22.6		
240607_Tw4_PAK_PCB_OC_100pg	240607_Tw4_PAK_PCB_OC_100pg.D	Sample		07.06.2024 16:12					220.3989	220.3989		27.9		
240607_Tw5_PAK_PCB_OC_100pg	240607_Tw5_PAK_PCB_OC_100pg.D	Sample		07.06.2024 17:14					238.3377	238.3377		24.7		
240607_Tw6_PAK_PCB_OC_100pg	240607_Tw6_PAK_PCB_OC_100pg.D	Sample		07.06.2024 18:16					205.2930	205.2930		25.4		

Abbildung 20: Werte für BaP bei 100 pg Beladung

Messungen  
Twister

Bei einigen Stoffen gibt es starke Abweichungen der Konzentrationswerte zwischen den beladenen Twistern und den gemessenen Flüssigstandards.

In Abbildung 21 ist gelb markiert zu sehen, dass für Pyren die Konzentrationswerte für den Kalibrierstandard mit 100 pg bei einer Peakarea von 120,9659 liegen. Die Werte für die ebenfalls mit 100 pg beladenen Twister sind deutlich höher. Die grün markierten Werte der Twister mit einer Beladung von 400 pg liegen ebenfalls alle über dem Wert des Kalibrierstandards T2 mit einer Konzentration von 500 pg.

Sample						Pyr Method		Pyr Results					Qualif.	
Name	Data File	Type	Level	Acq. Date-Time	Exp. Conc.	RT	Resp.	MI	Calc. Conc.	Final Conc.	Accuracy	Ratio	MI	
240606_Kal_BW_HEX	240606_Kal_BW_HEX.D	Sample		06.06.2024 09:49					58.5249	58.5249				
240606_Kal_PAK_PCB_OC_T1	240606_Kal_PAK_PCB_OC_T1.D	Cal	T1	06.06.2024 10:52	100.0000	23.3	32917		120.9659	120.9659	121.0	16.5		
240606_Kal_PAK_PCB_OC_T2	240606_Kal_PAK_PCB_OC_T2.D	Cal	T2	06.06.2024 11:56	500.0000	23.3	211169		462.2615	462.2615	92.5	17.7		
240606_Kal_PAK_PCB_OC_T3	240606_Kal_PAK_PCB_OC_T3.D	Cal	T3	06.06.2024 12:59	1000.0000	23.3	500780		1016.7727	1016.7727	101.7	17.4		
240606_Tw1_PAK_PCB_OC_400pg	240606_Tw1_PAK_PCB_OC_400pg.D	Sample		06.06.2024 15:29					533.7071	533.7071		17.1		
240606_Tw2_PAK_PCB_OC_400pg	240606_Tw2_PAK_PCB_OC_400pg.D	Sample		06.06.2024 16:31					574.8928	574.8928		16.9		
240606_Tw3_PAK_PCB_OC_400pg	240606_Tw3_PAK_PCB_OC_400pg.D	Sample		06.06.2024 17:34					466.7468	466.7468		16.8		
240606_Tw4_PAK_PCB_OC_400pg	240606_Tw4_PAK_PCB_OC_400pg.D	Sample		06.06.2024 18:36					301.2188	301.2188		16.9		
240606_Tw5_PAK_PCB_OC_400pg	240606_Tw5_PAK_PCB_OC_400pg.D	Sample		06.06.2024 19:38					568.7416	568.7416		17.3		
240606_Tw6_PAK_PCB_OC_400pg	240606_Tw6_PAK_PCB_OC_400pg.D	Sample		07.06.2024 11:31					556.4032	556.4032		17.2		
240607_Tw1_PAK_PCB_OC_100pg	240607_Tw1_PAK_PCB_OC_100pg.D	Sample		07.06.2024 12:49					251.6884	251.6884		18.3		
240607_Tw2_PAK_PCB_OC_100pg	240607_Tw2_PAK_PCB_OC_100pg.D	Sample		07.06.2024 13:51					262.2217	262.2217		17.5		
240607_Tw3_PAK_PCB_OC_100pg	240607_Tw3_PAK_PCB_OC_100pg.D	Sample		07.06.2024 14:53					318.9516	318.9516		16.9		
240607_Tw4_PAK_PCB_OC_100pg	240607_Tw4_PAK_PCB_OC_100pg.D	Sample		07.06.2024 16:12					268.7025	268.7025		17.4		
240607_Tw5_PAK_PCB_OC_100pg	240607_Tw5_PAK_PCB_OC_100pg.D	Sample		07.06.2024 17:14					166.3770	166.3770		17.3		
240607_Tw6_PAK_PCB_OC_100pg	240607_Tw6_PAK_PCB_OC_100pg.D	Sample		07.06.2024 18:16					207.5819	207.5819		18.0		

Abbildung 21: Konzentrationswerte Pyren

Kalibrierstandard  
100pg

Kalibrierstandard  
500pg

Twister 400pg

Twister 100pg



Eine mögliche Erklärung für diese Abweichungen ist, dass bei der Messung der Flüssigstandards nicht die gesamte Probe auf die Säule der GC gelangt ist. Um dies zu optimieren, wurde zum einen der KAS-Liner getauscht. Hierbei wurde der bisher verwendete Glasliner mit Quarzwolle gegen einen Tenax-TA-Liner getauscht und zum anderen die CIS-Temperatur und die TDU-Temperatur von 280°C auf 300°C erhöht. Wie in Abbildung 22 zu sehen, unterscheiden sich die Liner sowohl in ihrer Struktur als auch in ihrer Füllung. Die unterschiedlichen Liner wirken sich auf die Verdampfung und die Geschwindigkeit aus, mit der das Analyt auf die Säule des GC gelangt. Somit eignen sich die verschiedenen Liner unterschiedlich gut für flüchtigere oder schwerer flüchtige Verbindungen. Außerdem können die Füllungen eine Filterfunktion erfüllen (Gerstel 2020). Da eine Herausforderung dieser Methodenentwicklung darin besteht, eine Methode für verschiedene PAK, PCB und OC mit unterschiedlichen Eigenschaften zu entwickeln, kann auch die Wahl des Liners dazu beitragen, dass einige Stoffe besser abgebildet werden als andere.



Abbildung 22: Verschiedene KAS-Liner Quelle: (Gerstel 2020)

Um herauszufinden, ob sich die Schwankungen auch bei den Flüssigstandards wiederfinden, mussten diese wiederholt mit der gleichen Konzentration gemessen werden. Zum Vergleich wurden die gleichen Standards an einer anderen GC mit validierter Methode wiederholt gemessen. Der Vergleich der Wiederholungsmessungen der beiden Geräte zeigt, dass die Schwankungen und somit die Standardabweichung der entwickelten Methode deutlich größer sind als bei der validierten Methode der anderen GC. Die Standardabweichungen der Messungen des gleichen Flüssigstandards ist anhand einiger ausgewählter Stoffe an den

unterschiedlichen Gaschromatographen in Tabelle 5 gegenübergestellt. Die Tendenz der höheren Standardabweichung bei der Messung schwerflüchtigerer Stoffe ist in beiden Messreihen zu beobachten.

Tabelle 5: Vergleich Standardabweichungen

	Linke GC	Rechte GC
Name	Relative Standardabweichung [%]	Relative Standardabweichung [%]
Naphthalin	3,97	5,6
Acenaphthylen	3,51	8,34
Acenaphthen	3,96	5,28
CB 180	4	17,76
Benzo(k)fluoranthen	7,46	15,2
Benzo(a)pyren	6,98	14,08

Im Anschluss wurden die 6 mit 1000 pg beladenen Twister mit der angepassten Methode mit der erhöhten TDU und CIS- Temperatur und Tenax-Liner gemessen.

Die Ergebnisse der Messung zeigen weiterhin starke Schwankungen. So liegen die gemessenen Konzentrationen bei Naphthalin weit über der des Kalibrierstandards derselben Konzentration. Die in Abbildung 23 zu sehenden Messwerte zeigen die rot unterlegten Messwerte für Naphthalin im Vergleich zu dem gelb markierten Referenzwert der Kalibrierung.

	240620_kal_PAK_PCB_OC_T1	240620_kal_PAK_PCB_OC_T1.D	Cal	T1	20.06.2024 13:18	100.0000	5,749	51217	94.8396	94.8396	94.8	13.5							
	240620_kal_PAK_PCB_OC_T2	240620_kal_PAK_PCB_OC_T2.D	Cal	T2	20.06.2024 14:21	500.0000	5,747	217293	509.2905	509.2905	101.9	12.8							
	240620_kal_PAK_PCB_OC_T3	240620_kal_PAK_PCB_OC_T3.D	Cal	T3	20.06.2024 15:25	1000.0000	5,749	412272	995.8709	995.8709	99.6	13.0							
	240620_Tw2_PAK_PCB_OC_1ng	240620_Tw2_PAK_PCB_OC_1ng.D	Sample		20.06.2024 17:29		5,747	837191	2056.2765	2056.2765		10.1							
	240620_Tw3_PAK_PCB_OC_1ng	240620_Tw3_PAK_PCB_OC_1ng.D	Sample		20.06.2024 18:31		5,747	799482	1962.1705	1962.1705		9.9							
	240620_Tw4_PAK_PCB_OC_1ng	240620_Tw4_PAK_PCB_OC_1ng.D	Sample		20.06.2024 19:34		5,749	829061	2035.9877	2035.9877		9.8							
	240620_Tw5_PAK_PCB_OC_1ng	240620_Tw5_PAK_PCB_OC_1ng.D	Sample		20.06.2024 20:36		5,749	893564	2196.9582	2196.9582		10.6							
	240620_Tw6_PAK_PCB_OC_1ng	240620_Tw6_PAK_PCB_OC_1ng.D	Sample		20.06.2024 21:39		5,749	858982	2110.6564	2110.6564		10.3							
	240621_Tw1_PAK_PCB_OC_1ng	240620_Tw6_PAK_PCB_OC_1_.D	Sample		21.06.2024 10:27		5,749	1154568	2848.3048	2848.3048		10.8							

Abbildung 23: Messwerte für Naphthalin höher als Kalibrierstandard

■ Messwerte Twister 1000pg

Die gemessenen Konzentrationen für das schwerflüchtigere PCB CB138 liegen wie in Abbildung 24 zu sehen wiederum deutlich unterhalb der des Kalibrierstandards.

	240620_kal_PAK_PCB_OC_T1	240620_kal_PAK_PCB_OC_T1.D	Cal	T1	20.06.2024 13:18	100.0000	27.9	33199	97.5310	97.5310	97.5	71.7								
	240620_kal_PAK_PCB_OC_T2	240620_kal_PAK_PCB_OC_T2.D	Cal	T2	20.06.2024 14:21	500.0000	27.9	244275	504.4442	504.4442	100.9	69.2								
	240620_kal_PAK_PCB_OC_T3	240620_kal_PAK_PCB_OC_T3.D	Cal	T3	20.06.2024 15:25	1000.0000	27.9	500308	998.0248	998.0248	99.8	66.0								
	240620_Tw2_PAK_PCB_OC_1ng	240620_Tw2_PAK_PCB_OC_1ng.D	Sample		20.06.2024 17:29		27.9	74585	177.3151	177.3151		66.0								
	240620_Tw3_PAK_PCB_OC_1ng	240620_Tw3_PAK_PCB_OC_1ng.D	Sample		20.06.2024 18:31		27.9	28758	89.9712	88.9712		73.9								
	240620_Tw4_PAK_PCB_OC_1ng	240620_Tw4_PAK_PCB_OC_1ng.D	Sample		20.06.2024 19:34		27.9	54121	137.8648	137.8648		72.4								
	240620_Tw5_PAK_PCB_OC_1ng	240620_Tw5_PAK_PCB_OC_1ng.D	Sample		20.06.2024 20:36		27.9	40799	112.1837	112.1837		69.6								
	240620_Tw6_PAK_PCB_OC_1ng	240620_Tw6_PAK_PCB_OC_1ng.D	Sample		20.06.2024 21:39		27.9	56719	142.8734	142.8734		66.8								
	240621_Tw1_PAK_PCB_OC_1ng	240620_Tw6_PAK_PCB_OC_1_D	Sample		21.06.2024 10:27		27.9	37712	106.2320	106.2320		71.0								

Abbildung 24: Messwerte für CB138 zu gering

Kalibrierstandard  
1000pg

Messwerte Twister  
1000pg

Die Anpassung der Methode und der Wechsel auf einen Tenax-Liner hat nicht zur erwünschten Verringerung der Schwankungen geführt. Die Wiederholpräzision ist somit noch nicht zufriedenstellend. Nachdem die Ergebnisse sowohl mit einem mit Quarzwolle gestopften Liner, als auch mit dem Tenax-Liner, trotz Erhöhung der Temperatur nicht zu stabilen Ergebnissen geführt haben, wurde für die nächste Messung ein deaktivierter Glasliner eingesetzt (Vrana et al. 2016). Der Einsatz eines deaktivierten Glas-Liners ist eine Möglichkeit, um den Widerstand möglichst gering zu halten und die Analyten konstanter auf die Säule zu überführen.

Zu diesem Zweck wurden zunächst wiederholende Messungen des PAK/PCB/OC-Flüssigstandards T2 der Konzentration 500 pg/μL durchgeführt. Auffällig bei den Wiederholungsmessungen war diesmal, dass die erste Messung deutlich höhere Werte ergab als die darauffolgenden. Dies ließ vermuten, dass diese Auffälligkeit mit der Blindmessung von reinem Hexan zu tun hat und Verunreinigungen der Säule durch die Messung auftreten, die zur Folge haben, dass nicht die vollständige Konzentration gemessen werden kann. Somit wurde in den für die folgenden Messungen zwischen den Standardmessungen eine Spülmessung mit Hexan eingefügt. Um sicher zu gehen, dass nicht doch der mit Watte gestopfte TDU-Liner zu Verschleppungen führt, die bei der Kalibrierung aufgrund der Messreihenfolge mit steigender Konzentration nicht aufgefallen sind, wurde nun auch dieser mit einem nicht gefüllten Glasliner ersetzt.

Da weder der Wechsel des Liners noch die Hexan-Messungen zwischen den Wiederholungsmessungen in Bezug auf die Schwankungen eine Verbesserung erzielen konnte, wurden für die nächsten Versuchsmessungen weitere Methoden-Parameter angepasst. Da die Schwankungen sowohl bei Messungen der Twister als

auch bei den Wiederholungsmessungen der Flüssigstandards zu beobachten sind, ist davon auszugehen, dass diese nicht mit der Sorption der Twister zusammenhängt, sondern die Methodenparameter weiter angepasst werden müssen.

Um stabilere Messwerte zu erreichen, wurde die Thermodesorbitionszeit auf 4 Minuten verkürzt. Um trotzdem eine ausreichende Analytmenge auf die Säule zu überführen, wurde der Zufluss vom TDU-Gerät auf den Kryo-Liner erhöht. Zu diesem Zweck wurde der Vent-Pressure auf 64 kPa korrigiert, um den Vent-Flow zu erhöhen. Außerdem wurde die Ofentemperatur von 70 °C auf 60 °C gesenkt, um eine längere Refokussierung zu erreichen. Im Anschluss wurden 3 Wiederholungsmessungen mit dem Flüssigstandard T3 mit einer Konzentration von 1 µg/µL durchgeführt. Im Chromatogramm finden sich alle PCB, PAK und OC wieder. Die willkürlichen Schwankungen der vorherigen Messungen finden sich nicht wieder. Die Parameter der entwickelten Methode sind in Tabelle 6 abgebildet.

Tabelle 6: Finale Methodenparameter

CIS					
<b>Cryo Cooling:</b>	used	<b>Ramp</b>	<b>Rate</b>	<b>End Temp.</b>	<b>Hold Time</b>
<b>Liner:</b>	deactivated Glassliner	<b>Ramp 1</b>	12.00 °C/s	280 °C	10 min
<b>Initial Temperature:</b>	- 20 °C	<b>Ramp 2</b>	0.0 °C/s		
<b>Equilibration Time:</b>	2.00 min				
<b>Initial Time:</b>	0.01 min				
TDU					
<b>Initial Temperature:</b>	40 °C	<b>Ramp</b>	<b>Rate</b>	<b>End Temp.</b>	<b>Hold Time</b>
<b>Delay Time:</b>	0.50 min	<b>Ramp 1</b>	720 °C/min	280° C	6.00 min
<b>Initial Time :</b>	0.00 min	<b>Ramp 2</b>	0.0 °C/min		
Front PTV Inlet He		Oven			
<b>Mode</b>	Solvent Vent	<b>Initial</b>	60 °C		
<b>Pressure</b>	94.5 kPa	<b>Hold Time</b>	2 min		
<b>Total Flow</b>	34.545 mL/min	<b>Post Run</b>	40 °C		
<b>Septum Flow</b>	3 mL/min				
<b>Gas Saver</b>	30 After 20 min mL/min				
<b>Purge Flow bto Split Vent</b>	30 mL/min at 3 min				
<b>Vent Flow</b>	60 mL/min per min				
<b>Vent Pressure</b>	64 kPa Until 0.01 min				
<b>Cryo</b>	off				

Nach der Erarbeitung der finalen Messmethode wurde diese validiert, indem Wiederholungsmessungen bekannter Konzentrationen durchgeführt und diese im Hinblick auf die Nachweisgrenze, die Empfindlichkeit, die damit verbundene Bestimmungsgrenze und die Wiederfindungsrate der relevanten Schadstoffe untersucht wurde.

## 6.2.2 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze, auch als Limit of detection (LOD) bezeichnet, beschreibt die geringste Konzentration, die notwendig ist um ein Messsignal zu erhalten (Gross 2013). Die Angabe erfolgt als relatives oder absolutes Maß (Gross 2013).

Um die Nachweisgrenze zu ermitteln, wird zunächst die Standardabweichung aus  $n=6$  Messungen mit der Formel (1) errechnet (Papula 2017). Die Nachweisgrenze errechnet sich aus der Standardabweichung aus 6 Messungen mit dem Faktor 3 multipliziert (Kromidas 2011).

$$s_n = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (1)$$

## 6.2.3 Empfindlichkeit

Die Empfindlichkeit beschreibt das Verhältnis zwischen Detektorsignal und Analytkonzentration (Cammann 2001). Eine hohe Empfindlichkeit ist gegeben, wenn auch kleine Konzentrationsdifferenzen noch bestimmt werden können (Kromidas 2011). Da bei dem Einsatz der Methode zur Analyse der Proben in der Antarktis mit internen Standards gearbeitet wird, ist auch mit einer geringen Empfindlichkeit eine verlässliche Quantifizierung möglich. Der Probe werden hierbei deuterierte Standards der zu analysierende Stoffe beigefügt. Die Deuterierung ermöglicht die Differenzierung des Standards zu den in der Probe enthaltenen Schadstoffen durch unterschiedliche Molekülmassen. Die Differenz zwischen der zugegebenen bekannten Konzentration des deuterierten Standards und der gemessenen Konzentration gibt Aufschluss über Verluste während des Messvorgangs.

## 6.2.4 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze ist die kleinste quantifizierbare Menge eines Stoffes (Kromidas 2011). Zu bestimmen ist diese über das Verhältnis des Signals zum Rauschen (Signal/Noise) (Cammann 2001). Die Bestimmungsgrenze ist erreicht, wenn  $S/N = 10$  (Signal/Noise) ergibt. Bei Verhältnissen  $S/N < 10$  ist die Bestimmungsgrenze unterschritten (Cammann 2001).

### 6.2.5 Wiederfindung/Wiederfindungsrate

Als Wiederfindung bzw. Wiederfindungsrate ( $W$ ) wird das Verhältnis des Mittelwerts der Messwerte ( $\bar{x}$ ) zum richtigen in der Probe enthaltenen Wert ( $x_R$ ) mit der Formel (2) berechnet (Kromidas 2011). Die Wiederfindung ist ein Wichtiges Instrument der Methodenbewertung. Je dichter sich die Wiederfindung den 100% nähert, desto besser ist die Methode für den Analyt geeignet (Kromidas 2011).

$$W = \frac{\bar{x}}{x_R} \cdot 100\% \quad (2)$$

## 7 Ergebnisse

### 7.1 Ergebnisse der finalen SBSE-Wiederholungsmessungen

Um die entwickelte Methode zu validieren, wurden sechs Wiederholungsmessungen per SBSE extrahiert und mit der finalen Methode in der GC gemessen. Die Beladung der Twister wurde wie in den vorherigen Versuchen in 20ml Reinstwasser mit 100 pg PAK/PCB/OC-Standard bei 500 rpm im Magnetprüher durchgeführt. Anhand des Chromatogramms und der daraus hervorgehenden Konzentrationen wurden die Standardabweichungen, die Nachweisgrenzen, die Bestimmungsgrenzen, sowie die Wiederfindungsraten der einzelnen Stoffe berechnet. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 7 abgebildet. Die für die Methode geeigneten Stoffe sind grün hinterlegt, während die nicht geeigneten Stoffe an der roten Markierung zu erkennen sind.

Für die PAKs Naphthalin, Acynaphthalin und Phenantren ergeben sich viel zu hohe Wiederfindungsraten. Die gemessenen Konzentrationen sind um ein Vielfaches höher als der bekannte Standard und somit nicht plausibel. Diese ergeben sich vermutlich aus Störstoffen im sorbierenden Material der Twister. Acenaphthen liegt aufgrund des Signal/Noise-Verhältnisses von 0,73 unterhalb der Bestimmungsgrenze von  $S/N > 10$  und lässt sich aus diesem Grund nicht mit der entwickelten Methode bestimmen. Im Chromatogramm der Organochlorpestizide treten Störpeaks auf, die zumindest im niedrigen Konzentrationsbereich und somit für die Anwendung an wässrigen Proben der Antarktis keine plausiblen Messwerte zulassen.

Während der Konditionierungsversuche der Twister wurde zunächst lediglich mit PAK/PCB-Standards gearbeitet und die Molekülmassen der OCs noch nicht berücksichtigt. Der Effekt der Störpeaks war bezüglich dieser Stoffe zu diesem Zeitpunkt noch nicht ersichtlich.

Die PCBs werden mit einer geringeren Empfindlichkeit und einer daraus resultierenden niedrigen Wiederfindungsrate detektiert. Durch die Zugabe interner Standards stellt dies jedoch kein Problem in Hinblick auf die Quantifizierbarkeit der Stoffe dar. Die Nachweisgrenzen der geeigneten Stoffe bewegen sich im Bereich zwischen 1,4217 pg für das PCB CB101 und 60,6591 pg für das PAK Fluoren und liegen somit unterhalb der verwendeten Konzentration der Wiederholungsmessungen. Besonders niedrige Nachweisgrenzen lassen sich bei den PCBs feststellen. Daher eignen sich diese für



die Messung besonders geringer Schadstoffkonzentrationen. Die Nachweisgrenzen aller PCBs befinden sich im einstelligen pg-Bereich.

Tabelle 7: Ergebnisse der finalen SBSE-Messungen

Stoff	Gruppe	Standard-abweichung [pg]	Nachweis-grenze [pg]	Bestimmungs-grenze S/N	Wiederfindungs-rate [%]
Anth	PAK	11,3002	33,9006	137,76	98,0732855
Naph	PAK	779,6309	2338,8927	6508,05	2557,957426
Acy	PAK	6,308	18,924	0,73	61,20961794
Ace	PAK	108,8699	326,6097	637,25	328,7789078
Chr	PAK	1,8234	5,4702	66,72	48,8761403
BaA	PAK	1,7571	5,2713	45,75	64,17249482
Fl	PAK	20,2197	60,6591	128,72	101,6205156
BbF	PAK	3,6108	10,8324	14,33	76,01737935
InP	PAK	5,8066	17,4198	30	91,88182378
BaP	PAK	3,4618	10,3854	12,71	79,63364395
Phen	PAK	120,587	361,761	1520,18	407,8293711
Pyr	PAK	9,8341	29,5023	165,85	94,1600654
BghiP	PAK	5,0643	15,1929	22,62	84,16151734
DbA	PAK	6,297	18,891	15,9	90,49129479
Fluo	PAK	4,5904	13,7712	106,93	83,6175584
BkF	PAK	4,8252	14,4756	13,79	72,98511027
CB 180	PCB	1,0185	3,0555	75,35	10,85257207
CB 52	PCB	0,7844	2,3532	76,29	42,13847561
CB 118	PCB	0,891	2,673	31,77	48,38371687
CB 101	PCB	0,4739	1,4217	15,54	45,24763473
CB 138	PCB	0,9178	2,7534	65,36	40,25835199
CB 153	PCB	0,9716	2,9148	73,92	46,20952206
CB 28	PCB	1,0939	3,2817	42,62	45,91578042
Heptachlor	OC	101,587	304,761	13	98,31989056
DDE-4,4'	OC	0,5323	1,5969	2,44	56,19469881
DDD-4,4'	OC	1,7284	5,1852	9,8	75,21479632
DDT-4,4'	OC	1,2343	3,7029	4,06	70,64307228
HCB	OC	19,9696	59,9088	63,71	74,03442213
Aldrin	OC	5,8167	17,4501	0,16	57,27303829
Dieldrin	OC	23,9744	71,9232	7,24	107,4999715

## 7.2 Ergebnisse der finalen SPE-Wiederholungsmessungen

Um die Ergebnisse der entwickelten Methode für die SBSE mit der gängigen SPE vergleichen zu können, wurde eine SPE mit dem gleichen Standard durchgeführt und in der GC gemessen. Zu diesem Zweck wurden die SPE-Säulen zunächst konditioniert, indem diese mit dem zweifachen Säulenvolumen Ethyl Acetat, einem

Säulenvolumen Methanol und im Anschluss mit einem Säulenvolumen Reinstwasser gespült wurden (Macherey-Nagel 2024). Für die Probenextraktion wurden Messkolben mit 500 mL Reinstwasser mit dem PAK/PCB/OC-Standard in der Konzentration 100 pg/ $\mu$ L angesetzt und mit Hilfe der Vakuumpumpe durch die Säulen gespült. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 25 zu sehen. Die C-18 beschichtete Silicagel-Säulen wurden im Anschluss mit 1 mL Hexan extrahiert, sodass eine in 1 mL Hexan gelöste Flüssigprobe entstand, die im Anschluss mit der entwickelten Methode in der GC gemessen wurde.

Tabelle 8 zeigt die anhand der Messergebnisse errechneten Standardabweichungen, Nachweisgrenzen, Bestimmungsgrenzen, sowie Wiederfindungsraten der durch SPE aufbereiteten Proben. Die Messungen der SPE mit der entwickelten Methode haben für alle Stoffe funktioniert und es sind plausible Chromatogramme entstanden. Die Wiederfindungsraten der PAKs liegen zwischen 74,98 % für Chrysen und 97,66 % für Anthracen. Die Wiederfindungsraten der Organochlorpestizide liegen zwischen 81,56 % für Hexachlorbenzol und 99,66% für Heptachlor. Die Wiederfindungsraten der PCBs bewegen sich mit Ausnahme von CB180 zwischen 44,44 % und 53,8 %. CB 180 stellt mit 15,68 % die geringste Wiederfindungsrate dar. Wie bei der SBSE sind auch bei der SPE geringe Wiederfindungsraten durch den Einsatz von internen Standards kompensierbar. Die Bestimmungsgrenzen liegen abgesehen von DDT, DDD und DDE bei  $S/N > 10$  und somit im Bereich quantifizierbarer Mengen. Das Unterschreiten der Bestimmungsgrenze von DDT, DDD und DDE ist vermutlich mit der nicht abschließenden Abgrenzung dieser Stoffe durch Einzelstandards zu erklären, die im Umfang dieser Arbeit nicht mehr möglich waren. Die Nachweisgrenzen der gemessenen Schadstoffe liegen mit 4,782 % für Indeno[1,2,3-cd]pyren und 48,52 % für Chrysen alle unterhalb der für die Messungen eingesetzten Konzentration von 100 pg. Somit lassen sich die zu beprobenden Schadstoffe auch im geringen Konzentrationsbereich nachweisen.

Tabelle 8: Ergebnisse der finalen SPE-Messungen

Stoff	Gruppe	Standard-abweichung [pg]	Nachweisgrenze [pg]	Bestimmungsgrenze S/N	Wiederfindungs-rate [%]
Anth	PAK	8,7863	26,3589	137,76	97,66162186
Naph	PAK	6,5443	19,6329	6508,05	86,88134041
Acy	PAK	7,4289	22,2867	0,73	88,55302866
Ace	PAK	5,0163	15,0489	637,25	91,99528384
Chr	PAK	16,1725	48,5175	66,72	74,97055583
BaA	PAK	14,1111	42,3333	45,75	85,46863843
Fl	PAK	6,2841	18,8523	128,72	93,87006053
BbF	PAK	4,2876	12,8628	14,33	81,3191963
InP	PAK	1,594	4,782	30	87,22226735
BaP	PAK	5,4897	16,4691	12,71	83,90993592
Phen	PAK	10,2415	30,7245	1520,18	97,38239031
Pyr	PAK	9,3656	28,0968	165,85	92,16932539
BghiP	PAK	3,447	10,341	22,62	82,48443363
DbA	PAK	2,7762	8,3286	15,9	85,6785233
Fluo	PAK	8,7428	26,2284	106,93	92,66303898
BkF	PAK	5,348	16,044	13,79	78,54999303
CB 180	PCB	2,5144	7,5432	75,35	15,67787724
CB 52	PCB	2,5144	7,5432	76,29	50,24089058
CB 118	PCB	1,8048	5,4144	31,77	53,79939112
CB 101	PCB	1,6922	5,0766	15,54	50,7658932
CB 138	PCB	2,0378	6,1134	65,36	44,47632884
CB 153	PCB	2,4001	7,2003	73,92	51,35856702
CB 28	PCB	2,6663	7,9989	42,62	53,17782054
Hepta-chlor	OC	10,3182	30,9546	13	92,66335038
DDE-4,4'	OC	2,3541	7,0623	2,44	58,06733344
DDD-4,4'	OC	7,774	23,322	9,8	94,58900381
DDT-4,4'	OC	9,0102	27,0306	4,06	89,47197087
HCB	OC	8,5312	25,5936	63,71	81,56145555
Aldrin	OC	9,5003	28,5009	0,16	84,86093655
Dieldrin	OC	5,6518	16,9554	7,24	82,27126219

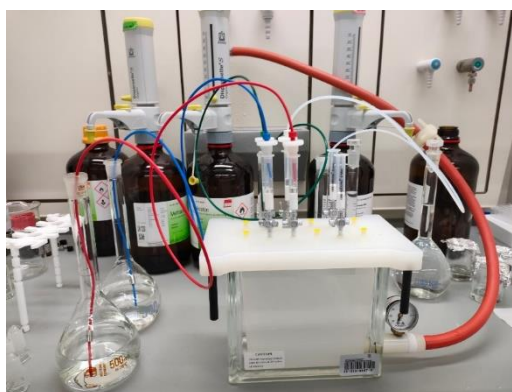


Abbildung 25: Versuchsaufbau SPE; Quelle: Eigene Aufnahme

### 7.3 Fazit

In dieser Bachelorarbeit wurde eine Methode entwickelt, die für die Analyse persistenter organischer Schadstoffe geeignet ist und im Rahmen des Forschungsprojekts „Recording the baseline before the change: First steps towards an integrated chemical and biological pollution and effects assessment off Dronning Maud Land“ angewendet und weiterentwickelt werden kann. Die Methode ist besonders geeignet für die Probenextraktion mittels SBSE zur Analyse der meisten untersuchten PCBs und PAKs, mit Ausnahme von Naphthalin, Acynaphthalin, Acenaphthen und Phenantren. Allerdings treten bei der Analyse von Organochlorpestiziden im niedrigen Konzentrationsbereich Störpeaks auf, die valide und stabile Messergebnisse verhindern. Während der Tests zur Konditionierung im Zuge der Vorversuche waren diese noch nicht ersichtlich. Eine Optimierung der Konditionierung der PDMS-Rührstäbe könnte helfen, diese Störstoffe zu entfernen und die Ergebnisse für Organochlorpestizide und bestimmte PAKs zu verbessern. In zukünftigen Versuchen kann die zusätzliche Konditionierung der Twister mit Lösemitteln im Hinblick auf eine Reduzierung der Störpeaks getestet werden.

Im Vergleich zur Probenextraktion mittels SBSE zeigt die in dieser Arbeit untersuchte SPE-Methode stabilere Messergebnisse hinsichtlich der Bandbreite der zu analysierenden Schadstoffe.

Ein Vorteil der SBSE liegt im deutlich geringeren Probenvolumen. Es werden nur 20 mL je Probe benötigt, während die SPE ein Probenvolumen von 500 mL erfordert. Das geringere Probenvolumen kann besonders für Probenahmen an entlegenen Regionen wie der Antarktis einen Vorteil bieten. Die einfache Handhabung der Twister und der geringe Materialeinsatz für den Aufbau der Extraktion sind besonders unter den extremen Bedingungen in der Antarktis vorteilhaft. Der geringe Materialaufwand vereinfacht den Transport und die Lagerung. Zudem benötigt die SBSE keine Lösungsmittel, deren Entsorgung und Transport aus abgelegenen Gebieten problematisch sein kann. Die Umweltauflagen des Antarktisvertrags geben den minimierten Einsatz organischer Lösemittel vor. Unter diesem Aspekt ist die lösemittelfreie SBSE der SPE überlegen. Im Gegensatz zu den Extraktionssäulen der SPE sind die für die SBSE verwendeten Twister wiederverwendbar, was zusätzliche Vorteile bezüglich des Materialeinsatzes und der Entsorgung in der Antarktis bietet.

Die eingeschränkte Auswahl des Sorbtionsmaterials der für die SBSE verwendeten Twister beschränkt die Selektivität und Effizienz bei unterschiedlichen Analyten, während das Sorbtionsmaterial der SPE variabel ist und somit auf unterschiedliche Analyten spezifisch angepasst werden kann. Der Zeitaufwand der SBSE ist mit einer Extraktionsdauer von 24 Stunden höher als der Zeitaufwand der SPE. Im Hinblick auf die Messungen in der Antarktis muss die höhere Extraktionsdauer bei der Verwendung der SBSE in die Planung einbezogen werden.

Betrachtet man die beiden Extraktionsmethoden im Hinblick auf die spezifischen Anforderungen der Probenahme in der Antarktis und die Analyse der meisten relevanten PAKs und PCBs ist das Extraktionsverfahren per SBSE gut geeignet und bietet aufgrund der einfachen Handhabung, des geringen Materialeinsatzes und der Wiederverwendbarkeit der Twister entscheidende Vorteile. Die lösemittelfreie Anwendung ermöglicht eine besonders umweltschonende Vorgehensweise gemäß den Richtlinien des Antarktisvertrags. Die SPE bietet im Hinblick auf ein breiteres Spektrum von Analyten und besonders der zu analysierenden Organochlorpestizide eine sinnvolle Ergänzung.

Um weitere Erkenntnisse im Vergleich der beiden Extraktionsmethoden zu gewinnen, können diese in zukünftigen Versuchen noch mit Wasserproben aus umliegenden Gewässern getestet werden. Mit Standards versetzte Proben können hierbei im Hinblick auf die Wiederfindungsraten mit den bisher erarbeiteten Ergebnissen verglichen werden und Aufschluss über den Einfluss der Probenmatrix realer Proben geben. Weitere umfangreichere Versuche bezüglich der Konditionierung der Twister bieten die Chance, die Eignung der SBSE mit der entwickelten Methode auf weitere PAKs und Organochlorpestizide auszuweiten.

## Literaturverzeichnis

- Afrin, Mst. Farhana; Kabir, Emranul; Noyon, M. R. O. Khan; Akter, Nurjahan; Sultana, Tamanna; Un Nayeem, Jannat; Uzzaman, Monir (2023): Spectrochemical, biological, and toxicological studies of DDT, DDD, and DDE: An in-silico approach. In: *Informatics in Medicine Unlocked* 39, S. 101254. DOI: 10.1016/j.imu.2023.101254.
- Alloway, Brian J.; Ayres, David C.; Förstner, Ulrich (1996): Schadstoffe in der Umwelt. Chemische Grundlagen zur Beurteilung von Luft-, Wasser- und Bodenverschmutzungen. Unter Mitarbeit von Brian J. Alloway, David C. Ayres und Ulrich Förstner. Heidelberg, Berlin, Oxford: Spektrum, Akad. Verl. (Spektrum-Lehrbuch).
- Ashraf, Muhammad Aqeel (2017): Persistent organic pollutants (POPs): a global issue, a global challenge. In: *Environmental science and pollution research international* 24 (5), S. 4223–4227. DOI: 10.1007/s11356-015-5225-9.
- Auswärtiges Amt (2024): Der 7. Kontinent: Die Antarktis. Online verfügbar unter [https://www.auswaertiges-amt.de/de/aussenpolitik/regelbasierte-internationale-ordnung/voelkerrecht-internationales-recht/einzelfragen/antarktis#content\\_0](https://www.auswaertiges-amt.de/de/aussenpolitik/regelbasierte-internationale-ordnung/voelkerrecht-internationales-recht/einzelfragen/antarktis#content_0), zuletzt geprüft am 01.08.2024.
- Cammann, Karl (Hg.) (2001): Instrumentelle analytische Chemie. Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung. Heidelberg, Berlin: Spektrum, Akad. Verl. (Spektrum-Lehrbuch).
- Fent, Karl (2008): Ökotoxikologie. Umweltchemie, Toxikologie, Ökologie. 3., überarb. und aktualisierte Auflage. Stuttgart: Georg Thieme Verlag.
- Gerstel (2020): Supplies.
- Gey, Manfred (2008): Instrumentelle Analytik und Bioanalytik. Biosubstanzen, Trennmethode, Strukturanalytik, Applikationen. 2., überarb. und erw. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer (Springer-Lehrbuch).
- Gross, Jürgen H. (2013): Massenspektrometrie. Ein Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. Online verfügbar unter <http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-epflicht-1612849>.
- Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie (n.d.): Chlorpestizide Messbericht Orientierende Messung. Online verfügbar unter [https://www.hlnug.de/fileadmin/dokumente/wasser/fliessgewaesser/gewaesserbelastung/orientierende\\_messungen/6.05Chlorpestizide.pdf](https://www.hlnug.de/fileadmin/dokumente/wasser/fliessgewaesser/gewaesserbelastung/orientierende_messungen/6.05Chlorpestizide.pdf).
- Hug, Heinz (2015): Instrumentelle Analytik. Theorie und Praxis. 3. überarbeitete und erweiterte Auflage. Haan-Gruiten: Verlag Europa-Lehrmittel Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG (Europa-Fachbuchreihe für Chemieerberufe).
- IFA (2022): Liste der krebserzeugenden, mutagenen und reproduktionstoxischen Stoffe (KMR-Liste).
- Kromidas, Stavros (2011): Validierung in der Analytik. 2., überarb. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH-Verl. (Die Praxis der instrumentellen Analytik).
- Kurzweil, Peter (2013): Toxikologie und Gefahrstoffe. Gifte, Wirkungen, Arbeitssicherheit. 1. Aufl., 1. Dr. Haan-Gruiten: Verl. Europa-Lehrmittel Nourney, Vollmer (Europa-Fachbuchreihe für naturwissenschaftliche und technische Berufe).

Lammel, Gerhard; Guglielmo, Francesca; Ilyina, Tatjana; Leip, Adrian (2005): Bestimmung des Ferntransports von persistenten organischen Spurenstoffen und der Umweltexposition mittels Modelluntersuchungen.

Latscha; Linti; Klein (2004): Analytische Chemie. Chemie - Basiswissen. 4., vollst. überarb. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum (Springer-Lehrbuch).

Macherey-Nagel (2017): Chromabond acuum manifolds. user manual.

Macherey-Nagel (2024): Pesticides Organochlorine insecticides from water.

Miedaner, Thomas; Krähmer, Andrea (2023): Gifte in unserer Umwelt. Berlin, Heidelberg: Springer (Sachbuch). Online verfügbar unter <http://www.springer.com/>.

Nobuo Ochiai; Kikuo Sasamoto; Hirooki Kanda; Edward Pfannkoch (n.d.): A Novel Extraction Procedure for Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE): Sequential SBSE for Uniform Enrichment of Organic Pollutants in Water Samples.

Papula, Lothar (2017): Mathematische Formelsammlung. Für Ingenieure und Naturwissenschaftler, mit über 400 Abbildungen, zahlreichen Rechenbeispielen und einer ausführlichen Integraltafel. 12., überarbeitete Auflage. Wiesbaden: Springer Vieweg (Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler / Lothar Papula, [6]).

Schwedt, Georg (2023): Einführung in die Wasserchemie. Weinheim: WILEY-VCH.

Sigma-Aldrich Co. LLC (2015): Solid Phase Extraction (SPE) Products.

Umweltbundesamt (n.d.): Übereinkommen von Stockholm zu POP. Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/persistente-organische-schadstoffe-pop>, zuletzt geprüft am 01.08.2024.

Umweltbundesamt (2010): Was sind Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), wie kann ich belastete Produkte erkennen?

Umweltbundesamt (2012): Welche Eigenschaften haben PAK? Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/service/uba-fragen/welche-eigenschaften-haben-pak>, zuletzt geprüft am 01.08.2024.

Umweltbundesamt (2016): Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe. Umweltschädlich! Giftig! Unvermeidbar?

Umweltbundesamt (2017): POP- und PCB-haltige Abfälle. Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/themen/abfall-ressourcen/abfallwirtschaft/abfallarten/gefaehrliche-abfaelle/pop-pcb-haltige-abfaelle#rechtliche-vorgaben>, zuletzt geprüft am 01.08.2024.

Umweltbundesamt (2021): Menschen in der Antarktis. Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/themen/nachhaltigkeit-strategien-internationales/antarktis/menschen-in-der-antarktis#:~:text=Im%20Gegensatz%20zu%20allen%20anderen,Regel%20nur%20f%C3%BCr%20einige%20Monate.>, zuletzt geprüft am 01.08.2024.

Umweltbundesamt (2022): Geographie der Antarktis. Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/themen/nachhaltigkeit-strategien-internationales/antarktis/die-antarktis/geographie-der-antarktis>, zuletzt geprüft am <https://www.umweltbundesamt.de/themen/nachhaltigkeit-strategien-internationales/antarktis/die-antarktis/geographie>.

Umweltprobenbank des Bundes: DDT-Metabolite in Bodenproben. Online verfügbar unter [https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/selected\\_results/19203](https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/selected_results/19203), zuletzt geprüft am 15.06.2024.

Umweltprobenbank des Bundes (n.d.a): EPA-Liste. Online verfügbar unter <https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/13446>, zuletzt geprüft am 15.06.2024.

Umweltprobenbank des Bundes (n.d.b): Hexachlorbenzol. Online verfügbar unter <https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/analytes/10050>, zuletzt geprüft am 15.06.2024.

Umweltprobenbank des Bundes (n.d.c): Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe. Online verfügbar unter <https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/analytes/10087>, zuletzt geprüft am 15.06.2024.

Vrana, Branislav; Komancová, Lucie; Sobotka, Jaromír (2016): Calibration of a passive sampler based on stir bar sorptive extraction for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. In: *Talanta* 152, S. 90–97. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.01.040.

Wania, Frank; Mackay, Donald (1993): MODELLING THE GLOBAL DISTRIBUTION OF TOXAPHENE: A DISCUSSION OF FEASIBILITY AND DESIRABILITY. In: *Chemosphere*.

Witt, Gesine; Brenner, Matthias (2021): SPP-Proposal\_RecorD\_2021\_final.



# Anhang

## Erster Air-Water-Check

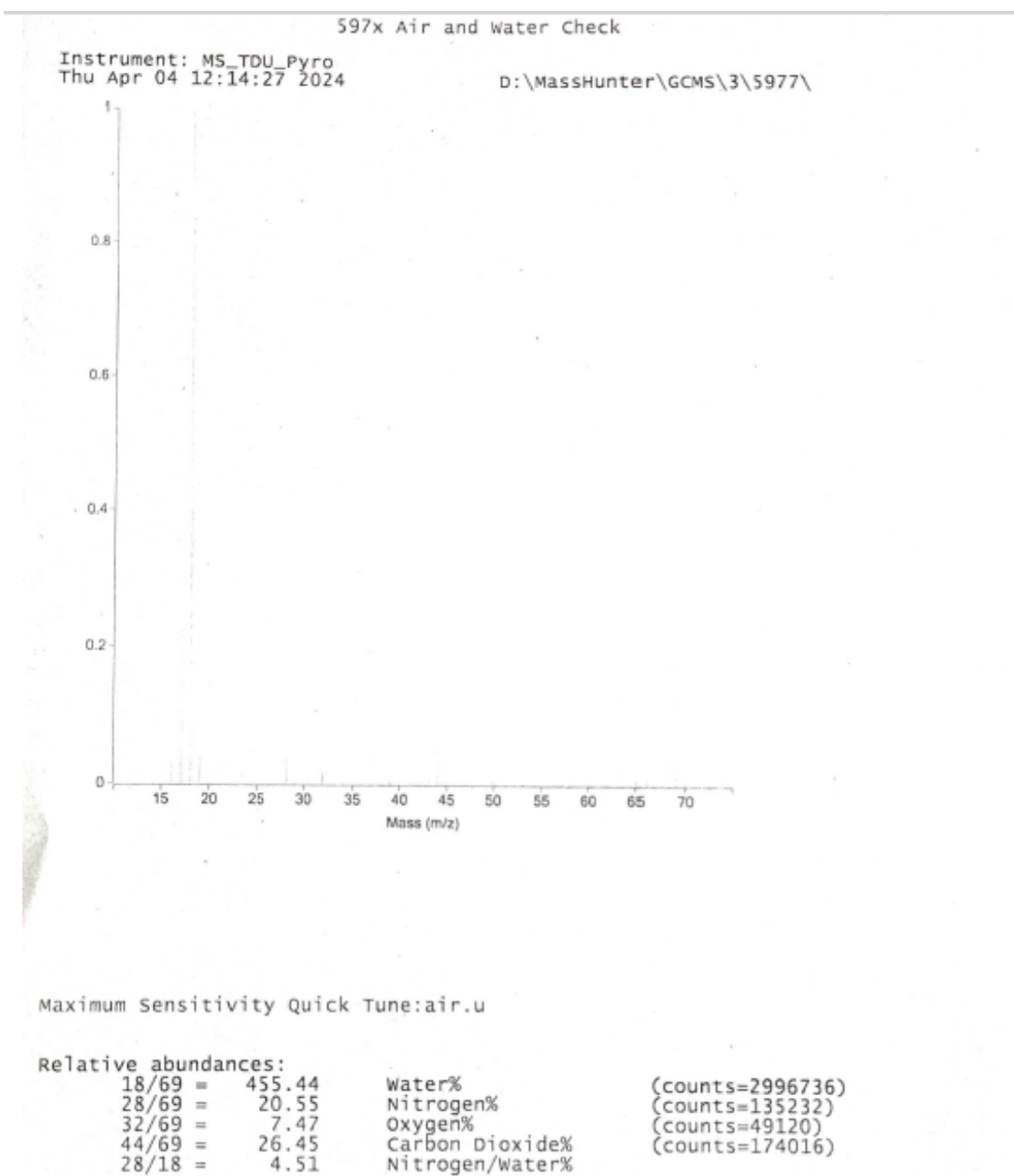
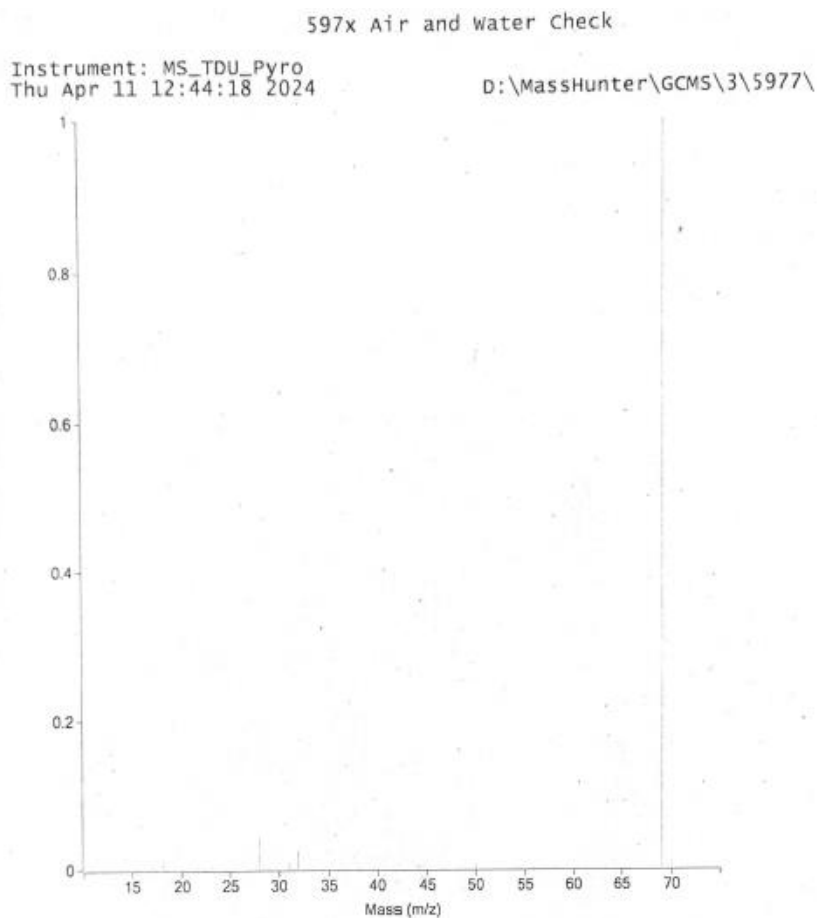


Abbildung 26: Erster Air-Water-Check

## Zweiter Air-Water-Check



Maximum Sensitivity Quick Tune:air.u

Relative abundances:

18/69 =	1.37	< 2.5	Water%	(counts=7481)
28/69 =	4.51	< 10	Nitrogen%	(counts=24600)
32/69 =	2.47	< 2.5	Oxygen%	(counts=13486)
44/69 =	0.57		Carbon Dioxide%	(counts=3083)
28/18 =	328.83		Nitrogen/Water%	

Abbildung 27: Zweiter Air-Water-Check

# Chromatogramme nach unterschiedlich langer Extraktionsdauer

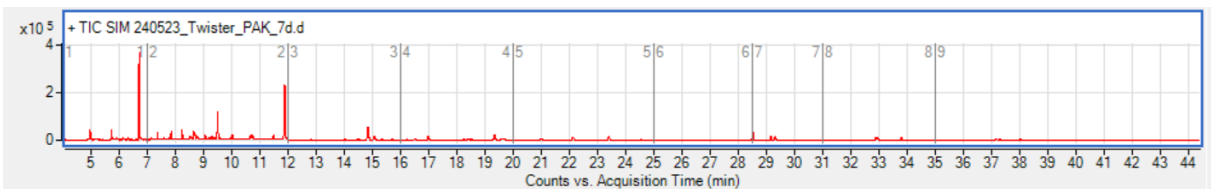
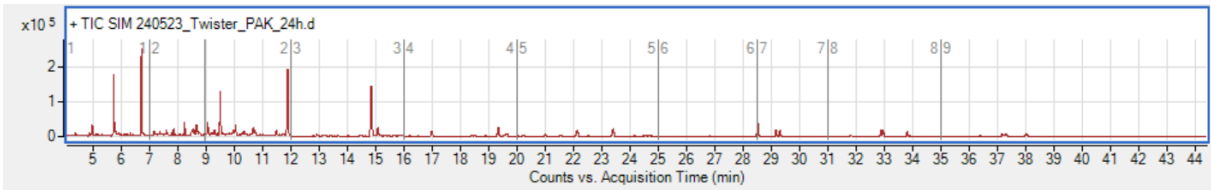
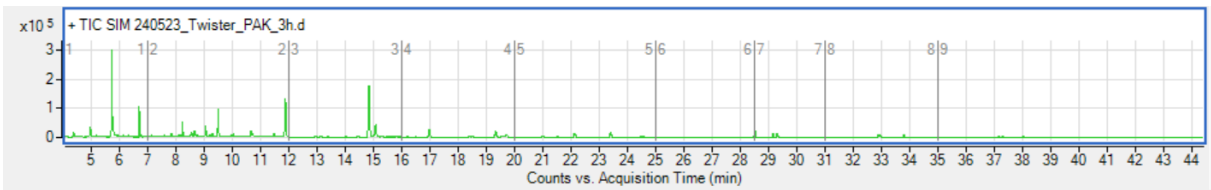
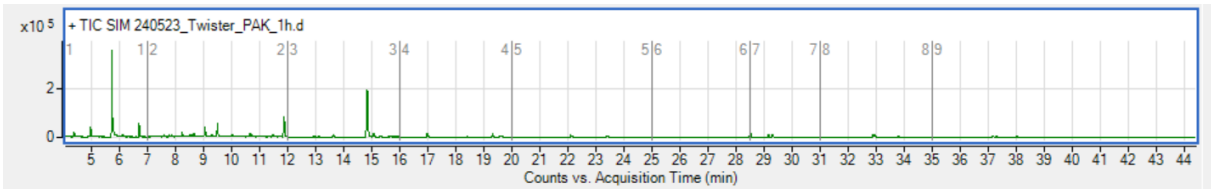


Tabelle 9: Extraktionsberechnungen mit Twister calculator errechnet

Name	CAS-Number	Sample Size(ml)	log Ko/w	Formula	10mm x0,5mm	10mm x 1,0mm	20mm x0,5mm	20mm x 1,0 mm	
Hexachlorobenzene	000118-74-1	20	5,73	C6Cl6	99,80%	99,90%	99,90%	100%	
Hexachlorobenzene	000118-74-1	100	5,73	C6Cl6	99,20%	99,70%	99,60%	99,90%	
Aldrin	000309-00-2	20	6,5	C12H8Cl6	100%	100%	100%	100%	
Aldrin	000309-00-2	100	6,5	C12H8Cl6	99,90%	99,90%	99,90%	100%	
Dieldrin	000060-57-1	20	5,4	C12H8Cl6O1	99,70%	99,90%	99,80%	99,90%	OC
Dieldrin	000060-57-1	100	5,4	C12H8Cl6O1	98,40%	99,40%	99,20%	99,70%	
Heptachlor	000076-44-8	20	6,1	C10H5Cl7	99,90%	100,00%	100,00%	100,00%	
Heptachlor	000076-44-8	100	6,1	C10H5Cl7	99,70%	99,90%	99,80%	99,90%	
Chlordane (avg cis-,trans-)	000057-74-9	20	6,16	C10H6Cl8	99,90%	100,00%	100,00%	100,00%	
Chlordane (avg cis-,trans-)	000057-74-9	100	6,16	C10H6Cl8	99,70%	99,90%	99,90%	99,90%	
Benz(a)anthracene	000056-55-3	20	5,76	C18H12	99,90%	99,90%	99,90%	100,00%	
Benz(a)anthracene	000056-55-3	100	5,76	C18H12	99,30%	99,70%	99,60%	99,90%	
Anthracene	000120-12-7	20	4,45	C14H10	97,10%	98,90%	98,50%	99,40%	
Anthracene	000120-12-7	100	4,45	C14H10	87,10%	94,70%	93,10%	97,30%	
Naphtalene	000091-20-3	20	3,3	C10H8	70,50%	86,30%	82,40%	92,60%	
Naphtalene	000091-20-3	100	3,3	C10H8	32,40%	55,70%	48,40%	71,50%	
Phenanthrene	000085-01-8	20	4,46	C14H10	97,20%	98,90%	98,50%	99,50%	
Phenanthrene	000085-01-8	100	4,46	C14H10	87,40%	94,80%	93,10%	97,30%	
Pyrene	000129-00-0	20	4,88	C16H10	98,90%	99,60%	99,40%	99,80%	
Pyrene	000129-00-0	100	4,88	C16H10	94,80%	98,00%	97,30%	99,00%	PAK
Chrysene	000218-01-9	20	5,81	C18H12	99,90%	100,00%	99,90%	100,00%	
Chrysene	000218-01-9	100	5,81	C18H12	99,40%	99,80%	99,70%	99,90%	
Fluoranthene	000206-44-0	20	5,16	C16H10	99,40%	99,80%	99,70%	99,90%	
Fluoranthene	000206-44-0	100	5,16	C16H10	97,20%	98,90%	98,50%	99,50%	
Perylene	000198-55-0	20	6,25	C20H12	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	
Perylene	000198-55-0	100	6,25	C20H12	99,80%	99,90%	99,90%	100,00%	
Benzo(a)pyrene	000050-32-8	20	6,13	C20H12	99,90%	100,00%	100,00%	100,00%	
Benzo(a)pyrene	000050-32-8	100	6,13	C20H12	99,70%	99,90%	99,80%	99,90%	
Benzo(e)pyrene	000192-97-2	20	6,44	C20H12	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	
Benzo(e)pyrene	000192-97-2	100	6,44	C20H12	99,80%	99,90%	99,90%	100,00%	
Acenaphthene	000083-32-9	20	3,92	C12H10	90,90%	96,30%	95,10%	98,10%	
Acenaphthene	000083-32-9	100	3,92	C12H10	66,60%	84,00%	79,60%	91,30%	
Acenaphthylene	000208-96-8	20	3,94	C12H8	91,30%	96,50%	95,30%	98,20%	
Acenaphthylene	000208-96-8	100	3,94	C12H8	67,60%	84,60%	80,40%	91,60%	
Benzo(b)fluoranthene	000205-99-2	20	5,78	C20H12	99,90%	99,90%	99,90%	100,00%	
Benzo(b)fluoranthene	000205-99-2	100	5,78	C20H12	99,30%	99,70%	99,60%	99,90%	
Benzo[g,h,i]perylene	000191-24-2	20	6,63	C22H12	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	
Benzo[g,h,i]perylene	000191-24-2	100	6,63	C22H12	99,90%	100,00%	100,00%	100,00%	
Benzo[k]flupranthene	000207-08-9	20	6,11	C20H12	99,90%	100,00%	100,00%	100,00%	
Benzo[k]flupranthene	000207-08-9	100	6,11	C20H12	99,70%	99,90%	99,80%	99,90%	
Dibenzo[a,h]anthracene	000053-70-3	20	6,75	C22H14	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	
Dibenzo[a,h]anthracene	000053-70-3	100	6,75	C22H14	99,90%	100,00%	100,00%	100,00%	
9H-Fluorene	000086-73-7	20	4,18	C13H10	94,80%	97,90%	97,30%	99,00%	
9H-Fluorene	000086-73-7	100	4,18	C13H10	78,40%	90,50%	87,70%	95,00%	

## Verwendete Chemikalien

Tabelle 10: Liste verwendeter Chemikalien

Hersteller	Bezeichnung	Konzentration	Enthaltene Stoffe
lgc standrds	PAH-Mix 9	10 µg/m	Naphthalene, Acenaphthene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene, Acenaphthylene, Pyrene, Benz[a]anthracene, Chrysene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo[a]pyrene, Dibenz[a,h]anthracene, Benzo[g,h,i]perylene, Indeno[1,2,3-c,d]pyrene
lgc standrds	PCB-Mix 3	10 µg/ml	Acenaphthene, Acenaphthylene, Anthracene, Benz[a]anthracene, Benzo(k)fluoranthene, Benzo[a]pyrene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[ghi]perylene, Chrysene, Dibenz(a,h)anthracene, Fluoranthene, Fluorene, LIndeno[1,2,3-cd]pyrene, Naphthalene, Phenanthrene, Pyrene
lgc standards	DDT	10 µg/ml	4,4'-DDT
lgc standards	DDD	100 µg/ml	4,4'-DDD
lgc standards	DDD	100 µg/ml	4,4'-DDE
lgc standrds	Pesticide-Mix 102	50 µg/ml	2,4'-DDT, 4,4'-DDD, 4,4'-DDD, 4,4'-DDT, Alachlor, Aldrin, Chlorpyrifos, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Heptachlor-endo-epoxide (trans-, isomer A), Hexachlorobenzene, Metolachlor, alpha-Endosulfan, alpha-HCH, beta-Endosulfan, beta-HCH, gamma-HCH
lgc Standards	Pesticide-Mix 13	10 µg/ml	2,4'-DDT, 2,4'-DDT, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, Aldrin, Cis-Chlordane (Alpha Isomer), Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Heptachlor-endo-epoxide (trans-, isomer A), Heptachlor-exo-epoxide (cis-, isomer B), Hexachlorobenzene, Isodrin, Methoxychlor, Mirex, PCB No. 101, PCB No. 138, PCB No. 153, PCB No. 180, PCB No. 28, PCB No. 52, Trans-Chlordane (Gamma Isomer), alpha-Endosulfan, Trans-Chlordane (Gamma Isomer), alpha-HCH, beta-Endosulfan, beta-HCH, delta-HCH, epsilon-HCH, gamma-HCH, oxy-Chlordane
lgc standrds	Chlordane	100 µg/ml	Chlordane
Carl Roth GmbH	n-Hexan	≥ 95 %	n-Hexan
Carl Roth GmbH	Methanol	≥ 99,9 %	Methanol
Carl Roth GmbH	Essigsäureethylester	≥ 99,5 %	Essigsäureethylester

## Finale Methodenparameter

INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS: MS\_TDU\_Pyro

D:\MassHunter\GCMS\3\METHODS\240719\_Flüssig\_PAH\_PCB\_OC\_Cryo\_SIM\_ganzneu\_-20.M  
Fri Jul 19 13:40:42 2024

### Control Information

Sample Inlet : GC  
Injection Source : External Device  
Mass Spectrometer : Enabled

Injection Location: Front

No Sample Prep method has been assigned to this method.

GC

Oven

Temperature

Setpoint

On

(Initial)

60 °C

Hold Time

3 min

Post Run

40 °C

Program

#1 Rate

25 °C/min

#1 Value

150 °C

#1 Hold Time

0 min

#2 Rate

3 °C/min

#2 Value

200 °C

#2 Hold Time

0 min

#3 Rate

8 °C/min

#3 Value

300 °C

#3 Hold Time

10 min

Equilibration Time

0 min

Max Temperature

325 °C

Maximum Temperature Override

Disabled

Slow Fan

Disabled

Cryo

Off

Front PTV Inlet He

Mode

Solvent Vent

Heater

Off

Pressure

On 94.5 kPa

Total Flow

On 34.545 mL/min

Septum Purge Flow

On 3 mL/min

Gas Saver

On 30 After 20 min mL/min

Purge Flow to Split Vent

30 mL/min at 3 min

Vent Flow

60 mL/min per min

Vent Pressure

64 kPa Until 0.01 min

Cryo

Off

Back PTV Inlet He

Mode

Splitless

Heater

Off

Pressure

Off

Total Flow

Off

Septum Purge Flow

Off

Gas Saver

Off

Purge Flow to Split Vent

0 mL/min at 0 min

Cryo

Off

Thermal Aux 2 (MSD Transfer Line)

Temperature

Setpoint On  
 (Initial) 280 °C  
 Post Run 0 °C

Column

Column #1

Pressure

Setpoint On  
 (Initial) 94.5 kPa  
 Post Run 19.977 kPa

Agilent 19091S-433UI

HP-5ms Ultra Inert

0 °C–325 °C (350 °C): 30 m x 250 µm x 0.25 µm

Column lock Unlocked  
 In Front PTV Inlet He  
 Out MSD  
 (Initial) 60 °C  
 Pressure 94.5 kPa  
 Flow 1.5448 mL/min  
 Average Velocity 45.671 cm/sec  
 Holdup Time 1.0948 min

Column #2

Pressure

Setpoint Off  
 (Initial) 54 kPa  
 Post Run 68.948 kPa

Agilent 19091S-433: 985.48142

HP-5MS 5% Phenyl Methyl Silox

0 °C–325 °C (325 °C): 30 m x 250 µm x 0.25 µm

Column lock Unlocked  
 In Back PTV Inlet He  
 Out MSD  
 (Initial) 60 °C  
 Pressure 54 kPa  
 Flow 0.9838 mL/min  
 Average Velocity 36.669 cm/sec  
 Holdup Time 1.3636 min

Column Outlet Pressure 0 kPa

Signals

Signal #1: Test Plot

Description Test Plot

Details

Save Off  
 Data Rate 50 Hz  
 Dual Injection Assignment Front Sample

Signal #2: Test Plot

Description Test Plot

Details

Save Off  
 Data Rate 50 Hz  
 Dual Injection Assignment Front Sample

Signal #4: Test Plot	
Description	Test Plot
Details	
Save	Off
Data Rate	50 Hz
Dual Injection Assignment	Back Sample

GERSTEL MAESTRO

SYSTEM SETTINGS

Maestro Runtime	: 45.77 min
GC Cool Down Time	: 7.00 min
Cryo Timeout	: 0.00 min

GERSTEL CIS

CIS : used

CRYO COOLING

Cryo Cooling : used

TEMPERATURE PROGRAM

Heater Mode : Standard

Liner Type : 013882-010-00 glass liner CIS4, baffled, non deactivated  
Liner Max Temperature : 400 'C

Initial Temperature : -20 'C  
Equilibration Time : 2.00 min  
Initial Time : 0.01 min

Ramp 1

Rate : 12.00 'C/s  
End Temp : 280 'C  
Hold Time : 10.00 min

Ramp 2

Rate : 0.0 'C/s

Low Split : not used

GERSTEL TDU

TEMPERATURE PROGRAM

Initial Temperature : 40 'C  
Delay Time : 0.50 min  
Initial Time : 0.00 min

Ramp 1

Rate 1 : 720.0 'C/min  
End Temp 1 : 280 'C  
Hold Time 1 : 6.00 min

Ramp 2

Rate 2 : 0.0 'C/min



#### TDU SETTINGS

Transfer Temp : 300 'C  
Transfer Temp Mode : Fixed  
Desorption Mode : Splitless  
Sample Mode : Retain Tube - no Standby Cooling  
Standby Temp : 30 'C  
Run Start w. Desorption : not used

#### TDU LIQUID OPTION

Liquid Option : used  
Sample Tray : Tray1,VT98  
Synchronized Tube/Vial : used  
Inject into Micro vial : not used

#### PYROLYSIS PARAMETERS

Pyrolysis : not used - use these parameters if it becomes 'used'  
Pyro Mode : Pyro in last hold (standard)  
Pyrolysis Lead Time : 0.10 min  
Pyrolysis Followup Time : 1.00 min  
Pyrolysis Initial Time : 0.50 min  
Pyrolysis Initial Temp. : 500 'C  
Pyrolysis Rate 1 : 0.00 'C/s  
Pyrolysis Rate 2 : 0.00 'C/s  
Pyrolysis Heater : used

#### GERSTEL MPS PREP

Sample Prep : not used

#### GERSTEL MPS Liquid Injection

Syringe : 10u1ALX

#### SAMPLE PARAMETERS

Sandwich : not used  
  
Inj. Volume : 1.0 uL  
Air Volume below : 0.5 uL  
  
Inj. Speed : 100.00 uL/s  
Fill Volume : 4.0 uL  
Fill Strokes : 5  
  
Fill Speed : 5.00 uL/s  
Viscosity Delay : 2 s  
Eject Speed : 50.00 uL/s  
  
Pre Inj. Delay : 0 s  
Post Inj. Delay : 0 s  
  
Inj. Penetration : 39.00 mm  
Sample Tray Type : VT98  
Vial Penetration : 30.00 mm

## CLEANING PARAMETERS

```

Preclean Sample      : 1

Wash Station 1      : Wash1
Preclean Solv.1     : 3
Postclean Solv.1    : 3
Clean Volume Solv.1 : 70 %
Fill Speed Solv.1   : 5.00 uL/s
Viscosity Delay Solv.1 : 0 s
Eject Speed Solv.1  : 100.00 uL/s

Wash Station 2      : Wash2
Preclean Solv.2     : 0
Postclean Solv.2    : 0
Clean Volume Solv.2 : 70 %
Fill Speed Solv.2   : 5.00 uL/s
Viscosity Delay Solv.2 : 0 s
Eject Speed Solv.2  : 100.00 uL/s

```

## MS Information

```
-- -----
```

## General Information

```
-----
```

```

Acquisition Mode      : SIM
Solvent Delay (minutes) : 4.00
Tune file              : D:\MassHunter\GCMS\3\5977\atune.u
EM Setting mode Gain   : 1.000000

```

```

Number of SIM Groups   : 9
Run Time (if MS only)  : 650 minutes

```

## [SIM Parameters]

```

Group 1                Group ID          : Naph
Resolution              : 0
Group Start Time        : 4.00
Number of Ions          : 2
Ions
Dwell In Group          : ( Mass, Dwell) ( Mass, Dwell) ( Mass, Dwell)
                        ( 127.10,50 ) ( 128.00,50 )
Group 2                Group ID          : Acy+Ace+F1
Resolution              : 0
Group Start Time        : 7.00
Number of Ions          : 5
Ions
Dwell In Group          : ( Mass, Dwell) ( Mass, Dwell) ( Mass, Dwell)
                        ( 152.10,50 ) ( 153.10,50 ) ( 154.10,50 )
                        ( 165.10,50 ) ( 166.00,50 )
Group 3                Group ID          : Phen+Anth+HCB
Resolution              : 0
Group Start Time        : 12.00
Number of Ions          : 6
Ions
Dwell In Group          : ( Mass, Dwell) ( Mass, Dwell) ( Mass, Dwell)
                        ( 142.00,50 ) ( 176.00,50 ) ( 178.00,50 )
                        ( 178.10,50 ) ( 249.00,50 ) ( 284.00,50 )

```

```

Group 4                Group ID                : CB28+CB52+Aldri
Resolution             : 0
Group Start Time      : 16.00
Number of Ions        : 9
Ions
Dwell In Group        :( Mass, Dwell) ( Mass, Dwell) ( Mass, Dwell)
                      ( 66.00,50 ) ( 100.00,50 ) ( 185.90,50 )
                      ( 220.00,50 ) ( 257.90,50 ) ( 263.00,50 )
                      ( 272.00,50 ) ( 274.00,50 ) ( 291.90,50 )

Group 5                Group ID                : Fluo+Pyr+CB101+
Resolution             : 0
Group Start Time      : 20.00
Number of Ions        : 15
Ions
Dwell In Group        :( Mass, Dwell) ( Mass, Dwell) ( Mass, Dwell)
                      ( 66.00,40 ) ( 79.00,40 ) ( 165.00,40 )
                      ( 176.00,40 ) ( 202.10,40 ) ( 203.10,40 )
                      ( 220.00,40 ) ( 235.00,40 ) ( 237.00,40 )
                      ( 246.00,40 ) ( 248.00,40 ) ( 253.90,40 )
                      ( 263.00,40 ) ( 279.00,40 ) ( 325.90,40 )

Group 6                Group ID                : CB118+CB153+CB1
Resolution             : 0
Group Start Time      : 25.00
Number of Ions        : 13
Ions
Dwell In Group        :( Mass, Dwell) ( Mass, Dwell) ( Mass, Dwell)
                      ( 79.00,50 ) ( 165.00,50 ) ( 176.00,50 )
                      ( 235.00,50 ) ( 237.00,50 ) ( 246.00,50 )
                      ( 248.00,50 ) ( 253.90,50 ) ( 263.00,50 )
                      ( 279.00,50 ) ( 289.90,50 ) ( 325.90,50 )
                      ( 359.90,50 )

Group 7                Group ID                : BaA+Chr+CB180
Resolution             : 0
Group Start Time      : 28.50
Number of Ions        : 10
Ions
Dwell In Group        :( Mass, Dwell) ( Mass, Dwell) ( Mass, Dwell)
                      ( 165.00,50 ) ( 176.00,50 ) ( 226.10,50 )
                      ( 228.10,50 ) ( 235.00,50 ) ( 237.00,50 )
                      ( 246.00,50 ) ( 248.00,50 ) ( 323.90,50 )
                      ( 393.80,50 )

Group 8                Group ID                : BbF+BkF+BaP
Resolution             : 0
Group Start Time      : 31.00
Number of Ions        : 8
Ions
Dwell In Group        :( Mass, Dwell) ( Mass, Dwell) ( Mass, Dwell)
                      ( 165.00,50 ) ( 176.00,50 ) ( 235.00,50 )
                      ( 237.00,50 ) ( 246.00,50 ) ( 248.00,50 )
                      ( 250.10,50 ) ( 252.10,50 )

Group 9                Group ID                : InP+DbA+BghiP
Resolution             : 0
Group Start Time      : 35.00
Number of Ions        : 3
Ions
Dwell In Group        :( Mass, Dwell) ( Mass, Dwell) ( Mass, Dwell)
                      ( 276.10,50 ) ( 277.10,50 ) ( 278.10,50 )

```

[MSZones]

MS Source : 230 C maximum 250 C  
MS Quad : 150 C maximum 200 C

Timed Events

-----

Number Events= 1

[Timed MS Detector Table Entries]

Time (min)	State (MS On/off)
40.00	off

END OF MS ACQUISITION PARAMETERS

TUNE PARAMETERS for SN: US1423K201

-----

Trace Ion Detection is OFF.

EMISSION : 34.593  
ENERGY : 70.007  
REPELLER : 24.341  
IONFOCUS : 90.331  
ENTRANCE\_LE : 17.627  
EMVOLTS : 1576.451

Actual EMV : 1731.9  
GAIN FACTOR : 1.00

AMUGAIN : 1903.000  
AMUOFFSET : 120.938  
FILAMENT : 1.000  
DCPOLARITY : 1.000  
ENTLENSOFFS : 13.404  
MASSGAIN : -256.000  
MASSOFFSET : -35.000

END OF TUNE PARAMETERS

-----

PostRun InstCnt1 macro(s) exist: scacq2.mac

END OF INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS

-----