Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

Fakultät Life Sciences

Persistente organische Schadstoffe im antarktischen Nahrungsnetz: Quantifizierung in Amphipoden und Pinguinen mittels Lösemittelextraktion im Vergleich zur Festphasenmikroextraktion

Bachelorarbeit

im Studiengang Umwelttechnik

vorgelegt von

Johanna Victoria König

[redacted]

Hamburg, den 22.10.2026

1. Gutachterin: Prof. Dr. habil.	Gesine Witt	(HAW Hamburg)
2. Gutachter: M.Sc.	Moritz Kielmann	(HAW Hamburg)

Die Abschlussarbeit wurde betreut und erstellt im Forschungslabor für Ökotoxikologie und Umweltanalytik der HAW Hamburg

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. habil. Gesine Witt für die Betreuung meiner Bachelorarbeit und die Möglichkeit, diese im Rahmen des Projektes RecorD in ihrem Forschungslabor anzufertigen.

Ebenso danke ich M.Sc. Moritz Kielmann für die Übernahme des Zweitgutachtens und die intensive Begleitung der experimentellen Arbeiten. Seine verständlichen Erklärungen, seine Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung der Versuche sowie seine Geduld bei Fragen waren mir eine große Hilfe.

Darüber hinaus danke ich Wesley Odigie für die Unterstützung bei der Durchführung einzelner Experimente.

Zusammenfassung

Persistente organische Schadstoffe gelangen trotz der geografischen Isolation in antarktische Ökosysteme und können sich in Organismen anreichern. Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung ausgewählter organischer Schadstoffe in Amphipoden und Leberproben von Kaiserpinguinküken aus der Atka-Bucht sowie der Vergleich der beschleunigten Lösemittelextraktion (ASE) mit der Festphasenmikroextraktion (SPME).

Untersucht wurden zwei Amphipodenproben und eine Poolprobe aus drei Kükenlebern. Für die SPME wurden auch die Amphipoden gepoolt. Das gefriergetrocknete Material wurde mittels ASE mit anschließender Festphasenaufreinigung beziehungsweise mittels SPME mit Polydimethylsiloxan-beschichteten Glasfasern aufgearbeitet. Die Analyse ausgewählter polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs), polychlorierter Biphenyle (PCBs) und weiterer chlororganischer Verbindungen erfolgte mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie. Die Analytenlisten beider Verfahren unterschieden sich.

Die ASE-Konzentrationen der Amphipoden betrugen für Phenanthren 762–5.362 pg/g und für Pyren 723–6.962 pg/g Trockenmasse. Mittels SPME wurden Hexachlorbenzol, 4,4′-DDE und PCB 153 in beiden Probenarten nachgewiesen. Besonders auffällig war 4,4′-DDE mit PDMS-Konzentrationen von 19–26 pg/µl PDMS bei den Amphipoden und 342–355 pg/µl PDMS bei der Pinguinleber. Für Hexachlorbenzol und 4,4′-DDE lagen keine entsprechenden Blindwertnachweise vor. Erhöhte Blindwerte schränkten dagegen die Interpretation mehrerer PAK- und PCB-Befunde ein. Verlässliche Verteilungskoeffizienten zwischen PDMS und Biota konnten daher nicht bestimmt werden.

Die SPME erforderte weniger Lösungsmittel und Aufarbeitungsschritte und könnte künftig die Extraktion vor Ort mit anschließendem Transport beladener Fasern ermöglichen. Sie ergänzt die ASE, ersetzt diese aufgrund der unterschiedlichen erfassten Schadstofffraktionen je nach Bedingungen jedoch nicht vollständig. Die geringe Stichprobengröße, unterschiedliche Analytenlisten und der nicht belegte direkte trophische Zusammenhang begrenzten die Aussagekraft. Weitere Untersuchungen sollten matrixgespikte Proben, größere biologische Stichproben sowie ergänzende Isotopen-, Wasser- und Atmosphärenanalysen einbeziehen.

Abstract

Persistent organic pollutants reach Antarctic ecosystems despite their geographical isolation and can accumulate in organisms. This study aims to determine selected organic contaminants in amphipods and liver samples from emperor penguin chicks collected in Atka Bay and to compare accelerated solvent extraction (ASE) with solid-phase microextraction (SPME).

Two amphipod samples and a pooled sample from three chick livers were investigated. The amphipods were also pooled for SPME. The freeze-dried material was processed using either ASE followed by solid-phase clean-up or SPME with polydimethylsiloxane-coated glass fibres. Selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and additional organochlorine compounds were analysed by gas chromatography–mass spectrometry. The analyte lists differed between the two procedures.

ASE-derived concentrations in amphipods ranged from 762 to 5,362 pg/g dry weight for phenanthrene and from 723 to 6,962 pg/g dry weight for pyrene. Hexachlorobenzene, 4,4′-DDE and PCB 153 were detected by SPME in both sample types. Particularly notable was 4,4′-DDE, with PDMS concentrations of 19–26 pg/µl PDMS in amphipods and 342–355 pg/µl PDMS in penguin liver. Neither hexachlorobenzene nor 4,4′-DDE was detected in the corresponding blanks. However, elevated blank values limited the interpretation of several PAH and PCB findings. Reliable partition coefficients between PDMS and biota could therefore not be determined.

SPME required less solvent and fewer sample preparation steps and could enable on-site extraction followed by transport of the loaded fibres. It complements ASE but does not fully replace it, as the methods capture different contaminant fractions depending on the conditions. The small sample size, differing analyte lists and absence of an established direct trophic link limited the conclusions. Further investigations should include matrix-spiked samples, larger biological sample sets and complementary stable isotope, seawater and atmospheric analyses.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung I

Zusammenfassung II

Abstract III

Tabellenverzeichnis VI

Abbildungsverzeichnis VI

Abkürzungsverzeichnis VII

1 Einleitung 1

2 Hintergrund 2

2.1 Östliches Weddellmeer und Atka-Bucht 2

2.2 Amphipoden 3

2.3 Kaiserpinguine 3

2.4 Extraktion organischer Schadstoffe 4

2.4.1 Beschleunigte Lösemittelextraktion 4

2.4.2 Festphasenmikroextraktion 5

2.5 Persistente organische Schadstoffe 6

2.5.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) 6

2.5.2 Polychlorierte Biphenyle (PCBs) 8

3 Material und Methoden 10

3.1 Untersuchungsgebiet 10

3.2 Probenahme 11

3.3 Messmethode GC 11

4 Experimentelles 14

4.1 Vorbereitung 14

4.2 Probenvorbereitung 16

4.3 Probenaufarbeitung Lösemittelextraktion 18

4.3.1 Entschwefelung & ASE Extraktion 18

4.3.2 Abfiltrieren der Kupferspäne 20

4.3.3 Aufreinigung mittels SPE 22

4.4 Probenaufarbeitung Festphasenmikroextraktion 24
4.4.1 Faser- und Probenvorbereitung 24
4.4.2 Test ansetzen 24
4.4.3 Test auflösen 25
5 Ergebnisse & Diskussion 26
5.1 Ergebnisse Lösemittelextraktion 26
5.2 Ergebnisse Festphasenmikroextraktion 29
5.3 Verteilungskoeffizient Silikon zu Biota 32
5.4 Bewertung entlang der Nahrungskette 34
5.5 Gewonnene Erkenntnisse bezüglich der angewandten Methoden 36
6 Fazit und Ausblick 38
7 Literaturverzeichnis 40
Selbsterklärung VIII
Anhang IX

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Messmethode GC ASE 12
Tabelle 2: Messmethode GC SPME 13
Tabelle 3: Probendetails und Nassgewichte 16
Tabelle 4: Nass-, und Trockengewichte der aufgeteilten Proben....17
Tabelle 5: Berechnung des Probengewichts für ASE Kartuschen 18
Tabelle 6: ASE Methode für Vor- und Nachextraktion 20
Tabelle 7: Lipidgehalt Werte 21
Tabelle 8: ASE Methode für Faseraufreinigung....24
Tabelle 9: Verteilungskoeffizient K [kg/l] für Amphipoden 33
Tabelle 10: Verteilungskoeffizient K [kg/l] für Pinguinleber 33

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Lage Probenahmestelle Sabine 1 (erstellt von Moritz Kielmann) 10
Abbildung 2: ASE Bestückung....19
Abbildung 3: Aufbau Baker Bond Apparatur 22
Abbildung 4: Chromacol Röhrchen mit SPME Fasern 25
Abbildung 5: Analytenkonzentration Amphipoden ASE 27
Abbildung 6: Analytenkonzentration Pinguin Leber ASE....27
Abbildung 7: Analytenkonzentration Amphipoden SPME....30
Abbildung 8: Analytenkonzentration Pinguin Leber SPME....30

Abkürzungsverzeichnis

ACE	Aceton
Ace	Acenaphthen
Acy	Acenaphtylen
Al_2O_3	Aluminiumoxid
ASE	Accelerated solvent extraction - beschleunigte Lösemittelextraktion
DDE-4,4‘	1,1-Dichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethen
DDT	Dichlorodiphenyltrichlorethan
EOM	Extractable organic matter - extrahierbare organische Masse
Fluo	Fluoranthen
GC	Gaschromatograph
HCl	Salzsäure
HCB	Hexachlorbenzol
HEX	n-Hexan
N_2	Stickstoff
Naph	Naphthalin
OC	Organic Carbon – Organische Kohlenstoffverbindungen
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PDMS	Polydimethylsiloxan
Phen	Phenanthren
POP	Persistent organic pollutants - Persistente organische Schadstoffe
Pyr	Pyren
SPE	Solid phase extraction - Festphasenextraktion
SPME	Solid phase microextraction - Festphasenmikroextraktion

1 Einleitung

Persistente organische Schadstoffe (POPs) zeichnen sich durch hohe Persistenz, Toxizität, weite Verbreitung und die Fähigkeit zur Bioakkumulation aus und gelten als bedeutsame anthropogene Belastung der Umwelt (Bargagli, 2008). Trotz der geografischen Isolation der Antarktis konnten bereits in den 1960er Jahren der Schadstoff Dichlorodiphenyltrichlorethan (DDT) in Adeliepinguinen und Krabbenfresserrobben nachgewiesen werden (Sladen et al., 1966). Der Transport von POPs in die Antarktis erfolgt über atmosphärische Fernverfrachtung. Dabei verdampfen die Stoffe in wärmeren Regionen und lagern sich nach dem Transport in Luftströmungen in kälteren Gebieten wieder ab. Auf diese Weise gelangen bestimmte POPs schrittweise in die polaren Regionen, wo sie in Eis, Schnee und dem Südpolarmeer abgelagert werden (Bargagli, 2008; Wania & Mackay, 1993).

Aufgrund der einfachen, kurzen Struktur antarktischer Nahrungsnetze besteht hier ein erhöhtes Risiko der Biomagnifikation, bei der sich Schadstoffe über wenige Organismen bis zu den oberen Konsumenten anreichern können (Corsolini et al., 2017). Dennoch ist die Datenlage zur POP-Belastung in der Antarktis lückenhaft und der Transfer zwischen Organismen im Nahrungsnetz unzureichend untersucht (Mangano et al., 2017; Szopińska et al., 2017).

Vor diesem Hintergrund verfolgt die vorliegende Arbeit das Ziel, die Belastung persistenter organischer Schadstoffe in Amphipoden und Kaiserpinguinen als ausgewählte Vertreter des antarktischen Nahrungsnetzes zu quantifizieren. Dabei werden zwei methodische Ansätze miteinander verglichen: die klassische Lösemittelextraktion (ASE) als etabliertes Verfahren sowie die Festphasenmikroextraktion (SPME) als ressourcenschonendere Alternative. Der Vergleich soll zeigen, ob sich die SPME für künftig Monitoringansätze in der Antarktis eignet.

Diese Arbeit ist ein Beitrag des Kooperationsprojektes „RecorD - Recording the baseline before the change: First steps towards an integrated chemical and biological pollution and effects assessment off Dronning Maud Land” der Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg und des Alfred-Wegener-Institut, Helmholtz-Zentrum für Polar- und Meeresforschung, gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft.

2 Hintergrund

2.1 Östliches Weddellmeer und Atka-Bucht

Das Weddellmeer ist das größte Randmeer des Südlichen Ozeans, das den Sektor zwischen der Antarktischen Halbinsel im Westen und dem Königin-Maud-Land im Osten umfasst. Es wird großräumig durch den zyklonalen Weddellwirbel beeinflusst, der Packeis in den nördlichen Teil transportiert. Zusätzlich verläuft entlang der Küste ein westwärts gerichteter Antarktischer Küstenstrom. Diese Strömungen steuern den Austausch von Wassermassen zwischen dem offenen Ozean, dem Kontinentalschelf und den küstennahen Bereichen (Fahrbach et al., 1992; Vernet et al., 2019).

Die Atka-Bucht ist eine etwa 18 km breite und 25 km lange Bucht vor dem Ekström-Schelfeis an der Prinzessin-Martha-Küste im östlichen Weddellmeer. Sie liegt bei $70°35′$ S und $7°35′$ W. Im Osten, Süden und Westen wird die Bucht durch die bis zu etwa 20 m über den Meeresspiegel aufragenden Ränder des Ekström-Schelfeises begrenzt. Die Wassertiefe beträgt zwischen 80 und 275 m, wobei die größte Tiefe im zentralen Bereich der Bucht erreicht wird. Zirka 8 km von der Bucht entfernt befindet sich die deutsche Forschungsstation Neumayer III (Arndt et al., 2020).

Die Atka-Bucht ist saisonal von Festeis bedeckt, das im antarktischen Herbst entsteht und im Sommer wieder aufbricht. Unterhalb des Festeises kann sich eine mehrere Meter dicke Plättcheneisschicht bilden. Das Festeis und die Plättcheneisschicht stellen wichtige Lebensräume für eisassoziierte Organismen dar und verbinden die physikalischen Prozesse der Meereisdynamik mit dem küstennahen antarktischen Nahrungsnetz (Arndt et al., 2020).

Die atmosphärischen Bedingungen der Region sind insbesondere durch starke östliche und katabatische Winde geprägt. Die katabatischen Winde entstehen durch das Abströmen kalter Luft vom antarktischen Inlandeis in Richtung Küste. Die vorherrschenden östlichen Winde beeinflussen den Schnee- und Eistransport und wirken sich dadurch auf die Entwicklung und räumliche Verteilung des Festeises in der Atka-Bucht aus (Arndt et al., 2020). Der Niederschlag in der Region fällt ganzjährig und überwiegend in Form von leichtem bis mäßigem Schneefall. Regen oder Nieselregen treten im Sommer nur sehr selten auf. Aufgrund von Schnee- und Schneeverwehungen lässt sich die tatsächliche Niederschlagsmenge nicht direkt bestimmen, die mittlere jährliche Schneeakkumulation beträgt jedoch etwa 340 mm Wasseräquivalent (König-Langlo & Loose, 2007).

2.2 Amphipoden

Amphipoden (*Amphipoda*) sind eine artenreiche Gruppe mariner Krebstiere, die in antarktischen Ökosystemen unterschiedliche Lebensräume und trophische Nischen besiedeln. Sie können beispielsweise als Detritusfresser, Filtrierer, Räuber oder Aasfresser auftreten und sind dadurch wichtige Bestandteile des polaren Nahrungsnetzes (Michel et al., 2020). Die in dieser Arbeit untersuchten Tiere werden aufgrund ihrer Lebensweise als pelagische, unter dem Meereis lebende aasfressende Amphipoden eingeordnet. Da bislang keine weiterführende taxonomische Bestimmung der Unterart stattgefunden hat, wird diese nicht weiter beschrieben.

Als Aasfresser ernähren sich diese Amphipoden vorwiegend von totem organischem Material und sind am Abbau und an der Weiterleitung organischer Partikel beteiligt. Gleichzeitig dienen sie als Beute für höhere trophische Ebenen. Aufgrund dieser Stellung im antarktischen Nahrungsnetz sind sie für die Untersuchung des Transfers organischer Schadstoffe von Bedeutung (Dauby et al., 2001).

Lipide dienen Amphipoden als Bestandteile biologischer Membranen und als Energiespeicher. Der Lipidgehalt und die Fettsäurezusammensetzung unterscheiden sich jedoch in Abhängigkeit von Art, Ernährungsweise, Entwicklungsstadium und Ernährungszustand (Graeve et al., 2001).

2.3 Kaiserpinguine

Kaiserpinguine (*Aptenodytes forsteri*) sind eine zirkumpolar verbreitete flugunfähige Vogelart. Sie sind vollständig an das antarktische Meeres- und Meereseisökosystem angepasst und halten sich überwiegend innerhalb der Packeisgrenze auf. Ihre Nahrung besteht größtenteils aus Fischen, Tintenfischen und Krebstieren. Untersuchungen im östlichen Weddellmeer weisen außerdem auch Krill, Amphipoden und Isopode als Beute nach (Piatkowski & Pütz, 1994).

Kaiserpinguine besitzen ausgeprägte Lipidreserven, deren Anteil je nach körperlichem Zustand und Jahreszeit schwankt. Vor Beginn der mehrmonatigen Brut- und Fastenperiode können die Fettreserven etwa 30% der Körpermasse ausmachen (Groscolas, 1990). Der konkrete Lipidgehalt hängt unter anderem vom untersuchten Gewebe, dem Alter, dem Geschlecht und dem Ernährungszustand ab.

2.4 Extraktion organischer Schadstoffe

Die Aufarbeitung organischer Schadstoffe aus Biotaproben ist aufgrund des hohen Anteils an Lipiden und weiteren organischen Bestandteilen besonders anspruchsvoll. Für die vorliegende Arbeit werden deshalb zwei verschiedene Extraktionsansätze betrachtet:
Die beschleunigte Lösemittelextraktion, engl. Accelerated Solvent Extraction (ASE), als klassische zeit- und materialaufwendige Extraktionsmethode und die Festphasenmikroextraktion, engl. Solid Phase Microextraction (SPME), als ressourcenschonende Alternative. Beide Verfahren nutzen die hohe Affinität hydrophober Schadstoffe zu organischen beziehungsweise lipophilen Phasen, unterscheiden sich jedoch grundlegend hinsichtlich des Extraktionsprinzips.

2.4.1 Beschleunigte Lösemittelextraktion

Bei der beschleunigten Lösemittelextraktion (engl. accelerated solvent extraction, ASE) werden feste Proben mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck extrahiert. Die Probe wird dazu in eine Extraktionszelle eingebracht und mit Lösungsmittel versetzt. Während der statischen Extraktion tritt das Lösungsmittel mit der Probenmatrix in Kontakt und löst die darin enthaltenen Analyten. Das entstandene Extrakt wird anschließend gesammelt und für die weitere Aufreinigung und Analyse im Gaschromatographen (GC) verwendet (Cammann, 2010).

Die erhöhten Temperaturen und Drücke verbessern den Kontakt zwischen Lösungsmittel und Matrix und ermöglichen eine schnelle sowie weitgehend vollständige Extraktion. Bei Biotaproben kann jedoch gleichzeitig ein erheblicher Anteil der Lipidmatrix in das Extrakt übergehen, daher muss eine Aufreinigung mittels Festphasenextraktion (engl. Solid phase extraction, SPE) mit Kieselgel und Aluminiumoxid erfolgen (Björklund et al., 2001).

2.4.2 Festphasenmikroextraktion

Die Festphasenmikroextraktion (engl. solid phase microextraction, SPME) ist ein ressourcenschonenderes Extraktionsverfahren, bei dem die Analyten aus der Probenmatrix in eine beschichtete Sammlerphase überführt werden. Bei der von Mayer et al., (2000) beschriebenen Anwendung besteht diese Sammlerphase aus einer Glasfaser mit einer Beschichtung aus Polydimethylsiloxan (PDMS). Das Polymer besitzt lipophile Eigenschaften und zeigt daher eine hohe Affinität zu hydrophoben organischen Schadstoffen wie PAKs und PCBs.

Wird die PDMS-Faser in die Probe eingebracht, diffundieren die Analyten aus der Matrix in die Beschichtung. Nach einer für das jeweilige System spezifischen Einstellzeit stellt sich zwischen Probe und PDMS-Phase ein Verteilungsgleichgewicht ein. Dieses Gleichgewicht wird durch den Verteilungskoeffizienten K beschrieben. Im Gleichgewicht sind nicht die Konzentrationen in beiden Phasen identisch, sondern die chemischen Aktivitäten der Analyten. Aufgrund der höheren Affinität hydrophober Schadstoffe zu lipidreichen beziehungsweise organischen Phasen können sich in der PDMS-Beschichtung deutlich höhere Konzentrationen als in der wässrigen Phase einstellen (Mayer et al., 2000).

Eine wesentliche Voraussetzung für die gleichgewichtsbasierte SPME ist das „Nondepletion-Kriterium“. Die während der Extraktion in die Faser überführte Analytmenge ist gegenüber der ursprünglich in der Probe verfügbaren Analytmenge vernachlässigbar, sodass die Konzentration des frei gelösten Analyten beziehungsweise seine chemische Aktivität in der Matrix praktisch unverändert bleibt (Mayer et al., 2000).

Im Vergleich zur ASE benötigt die SPME nur geringe Mengen an Lösungsmitteln und Probenmaterial. Außerdem kann auf eine umfassende Extraktion der gesamten Matrix verzichtet werden, wodurch der Eintrag von Lipiden und anderen Matrixbestandteilen reduziert wird. Die Menge des in die PDMS-Phase überführten Analyten hängt jedoch von der Einstellzeit, dem Verteilungskoeffizienten und den Eigenschaften der jeweiligen Matrix ab. Die anschließende Bestimmung der aufgenommenen Schadstoffe erfolgt nach der thermischen Desorption der Faser mittels Gaschromatografie.

2.5 Persistente organische Schadstoffe

Persistente organische Schadstoffe (POPs) bilden eine Gruppe organischer Verbindungen, die sich durch eine hohe Umweltpersistenz, eine weiträumige Verbreitung und eine mögliche Bioakkumulation auszeichnen. Aufgrund ihrer chemischen Stabilität werden sie nur langsam abgebaut und können über atmosphärische und ozeanische Transportprozesse auch in weit von den Emissionsquellen entfernte Regionen wie die Antarktis gelangen (Bargagli, 2008; Wania & Mackay, 1993). Aufgrund ihrer häufig hydrophoben und lipophilen Eigenschaften können sie sich in organischem Material und lipidreichen Geweben anreichern und entlang von Nahrungsnetzen weitergegeben werden (Bargagli, 2008).

Der Zusammenhang zwischen Amphipoden und Kaiserpinguinen ist für die vorliegende Arbeit relevant, da Schadstoffe von Amphipoden aufgenommen und anschließend über die Nahrung an höhere trophische Ebenen weitergegeben werden können. Ob dabei tatsächlich eine Biomagnifikation zwischen den untersuchten Proben auftritt, hängt von der Verstoffwechselung ab, kann jedoch erst durch den Vergleich der gemessenen Konzentrationen und gegebenenfalls lipidgewichteten Werte bewertet werden.

2.5.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs)

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) sind organische Verbindungen, deren Grundstruktur ausschließlich aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen besteht und mindestens zwei miteinander verbundene aromatische Ringe umfasst. Neben diesen unveränderten Stammverbindungen existieren zahlreiche PAK-Derivate, bei denen zusätzliche Atome oder funktionelle Gruppen in das Molekül eingebaut sein können. Hierzu zählen beispielsweise oxygenierte und nitrifierte PAKs, die neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch Sauerstoff- beziehungsweise Stickstoffatome enthalten (Bargagli, 2008). Zu den PAKs gehören sowohl niedermolekulare Verbindungen mit zwei oder drei Ringen als auch höhermolekulare Verbindungen mit mehreren kondensierten Ringsystemen. Für die Umweltanalytik werden häufig 16 PAKs als prioritäre Leitsubstanzen betrachtet, diese wurden von der Environmental Protection Agency der USA ausgewählt (Umweltprobenbank des Bundes, n.d.).

PAKs besitzen aufgrund ihrer fehlenden hydrophilen funktionellen Gruppen eine geringe Wasserlöslichkeit und weisen gleichzeitig eine gute Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln auf. Mit zunehmender Anzahl kondensierter aromatischer Ringe nehmen

im Allgemeinen die Hydrophobie und die Persistenz der Verbindungen zu. Höhermolekulare PAKs können daher länger in Sedimenten und organischem Material verbleiben, während niedermolekulare PAKs häufiger über die Atmosphäre transportiert werden.

Sie entstehen überwiegend bei der unvollständigen Verbrennung organischer Materialien und sind Inhaltsstoffe von Erdöl sowie Erdölprodukten. Dabei entstehen unter Sauerstoffmangel zunächst reaktive Zwischenprodukte, aus denen durch Kondensations- und Ringschlussreaktionen stabile aromatische Verbindungen gebildet werden. Bedeutende anthropogene Quellen sind unter anderem industrielle Verbrennungsprozesse, die Energie- und Metallindustrie sowie die Verarbeitung fossiler Brennstoffe. Nach ihrer Freisetzung können PAKs an atmosphärische Partikel gebunden über weite Strecken transportiert und durch trockene oder nasse Deposition in terrestrische und aquatische Umweltkompartimente eingetragen werden (Bargagli, 2008).

Amphipoden können aufgenommene PAKs grundsätzlich biotransformieren. Besonders flüchtige und niedermolekulare Verbindungen wie Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren und Phenanthren haben eine höhere Wahrscheinlichkeit, enzymatisch umgewandelt zu werden. Eine vollständige Umwandlung von höhermolekularen PAKs wie Fluoranthen und Pyren ist zwar möglich, für Amphipoden aber nur eingeschränkt zu erwarten und artabhängig. Ihre stärkere Hydrophobie und höhere Molekülmasse können jedoch eine höhere Verweildauer im Organismus begünstigen. Die tatsächlich gemessenen Konzentrationen spiegeln daher nicht ausschließlich die Aufnahme wider, sondern können zusätzlich durch Ausscheidung, Biotransformation und den individuellen Lipidgehalt beeinflusst werden (Rust et al., 2004).

Kaiserpinguine nehmen PAKs hauptsächlich über die Nahrung auf. In Pinguingeweben wurden PAKs nachgewiesen, wobei die Konzentrationen vieler Verbindungen niedrig oder unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. PAKs können von Pinguinen durch Enzyme in der Leber oxidativ umgewandelt werden. Diese Biotransformation ist sowohl bei niedermolekularen, als auch bei hochmolekularen Verbindungen möglich. Die langfristige Speicherung unveränderter PAKs ist zwar unwahrscheinlich, trotzdem wurde in Proben einer Studie von 2016 erhöhte Konzentrationen von 60 – 238 ng g^{-1} Nassgewicht von Naphthalin und alkyliertem Naphthalin festgestellt, die wesentliche Bestandteile von Dieselkraftstoff sind (Montone et al., 2016).

Viele persistente organische Schadstoffe und PAKs sind lipophil und können sich daher bevorzugt in lipidreichen Geweben und Zellmembranen anreichern (Bargagli, 2008). Der individuelle Lipidgehalt kann somit die gemessene Schadstoffkonzentration beeinflussen. Amphipoden können PAKs aufnehmen und teilweise enzymatisch umwandeln; ein vollständiger Abbau der Verbindungen durch die Tiere selbst ist jedoch nicht anzunehmen. Der eigentliche biologische Abbau von PAKs erfolgt überwiegend durch Mikroorganismen, während tierische Organismen hydrophobe PAKs vor allem über enzymatische Biotransformationsprozesse in besser ausscheidbare Metaboliten überführen können (Graeve et al., 2001; Rust et al., 2004).

2.5.2 Polychlorierte Biphenyle (PCBs)

Polychlorierte Biphenyle (PCBs) sind künstlich hergestellte chlorierte Kohlenwasserstoffe. Sie bestehen aus zwei miteinander verbundenen Phenylringen, an denen bis zu zehn Wasserstoffatome durch Chloratome ersetzt sein können. Durch die unterschiedliche Anzahl und Position der Chloratome entstehen insgesamt 209 mögliche PCB-Kongenere. In der Umweltanalytik werden häufig sechs Indikator-Kongenere untersucht: PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 und PCB 180 (Umweltbundesamt, 2021).

PCBs zeichnen sich durch eine hohe chemische und thermische Stabilität, eine geringe Wasserlöslichkeit und eine gute Fettlöslichkeit aus. Mit zunehmendem Chlorierungsgrad nehmen im Allgemeinen die Persistenz und die Bioakkumulationsfähigkeit zu, während Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit abnehmen. Besonders höher chlorierte Kongenere können daher über längere Zeit in Organismen und Sedimenten verbleiben. Aufgrund ihrer Lipophilie reichern sich PCBs bevorzugt in fettreichen Geweben an und können innerhalb von Nahrungsnetzen von einer trophischen Ebene auf die nächste übertragen werden (Bargagli, 2008; Corsolini et al., 2017).

PCBs wurden trotz der geografischen Abgeschiedenheit der Antarktis in verschiedenen Umweltkompartimenten und Organismen nachgewiesen. Ihre Anwesenheit in antarktischen Nahrungsnetzen wird vor allem durch den atmosphärischen Ferntransport sowie den Transport über das Meer erklärt. In Organismen können sich die Verbindungen aufgrund ihrer Persistenz und ihrer Affinität zu Lipiden anreichern. Dadurch sind insbesondere höher trophische Organismen wie Pinguine für die

Untersuchung der Belastung und des Transfers von PCBs innerhalb des antarktischen Nahrungsnetzes relevant (Bargagli, 2008; Corsolini et al., 2017).

Sie werden von Amphipoden aufgenommen und aufgrund ihrer hohen Lipophilie und Persistenz überwiegend im Gewebe akkumuliert. Für die in dieser Arbeit untersuchten PCB-Kongenere ist daher vor allem von Aufnahme und Speicherung auszugehen, während eine relevante Biotransformation nur eingeschränkt zu erwarten ist (Millward et al., 2005).

PCBs werden von Kaiserpinguinen hauptsächlich über die Nahrung aufgenommen und aufgrund ihrer hohen Lipophilie bevorzugt im Fettgewebe gespeichert. Der Nachweis von PCBs in antarktischen Pinguinen zeigt, dass diese Verbindungen auch in abgelegenen antarktischen Nahrungsnetzen bioakkumulieren können. Eine Biotransformation ist grundsätzlich möglich, hängt jedoch stark vom jeweiligen PCB-Kongener ab. Niedriger chlorierte und planare Kongenere können eher enzymatisch umgewandelt werden, während höher chlorierte Kongenere wie PCB 153 und PCB 180 überwiegend persistent bleiben und sich im Fettgewebe anreichern (Corsolini et al., 2017; Szopińska et al., 2017).

3 Material und Methoden

3.1 Untersuchungsgebiet

Die Probenahme erfolgte im Rahmen des Projektes RecorD in der Atka-Bucht an der Probenahmestelle Sabine 1 bei 70°35,344′ südlicher Breite und 8°6,377′ westlicher Länge (vgl. Abbildung 1). Die Untersuchungen wurden im Zeitraum vom 16. November 2025 bis zum 30. Dezember 2025 durchgeführt. Innerhalb dieses Zeitraums wurden in Abständen von fünf bis zehn Tagen insgesamt fünf vollständige Probensätze erhoben.

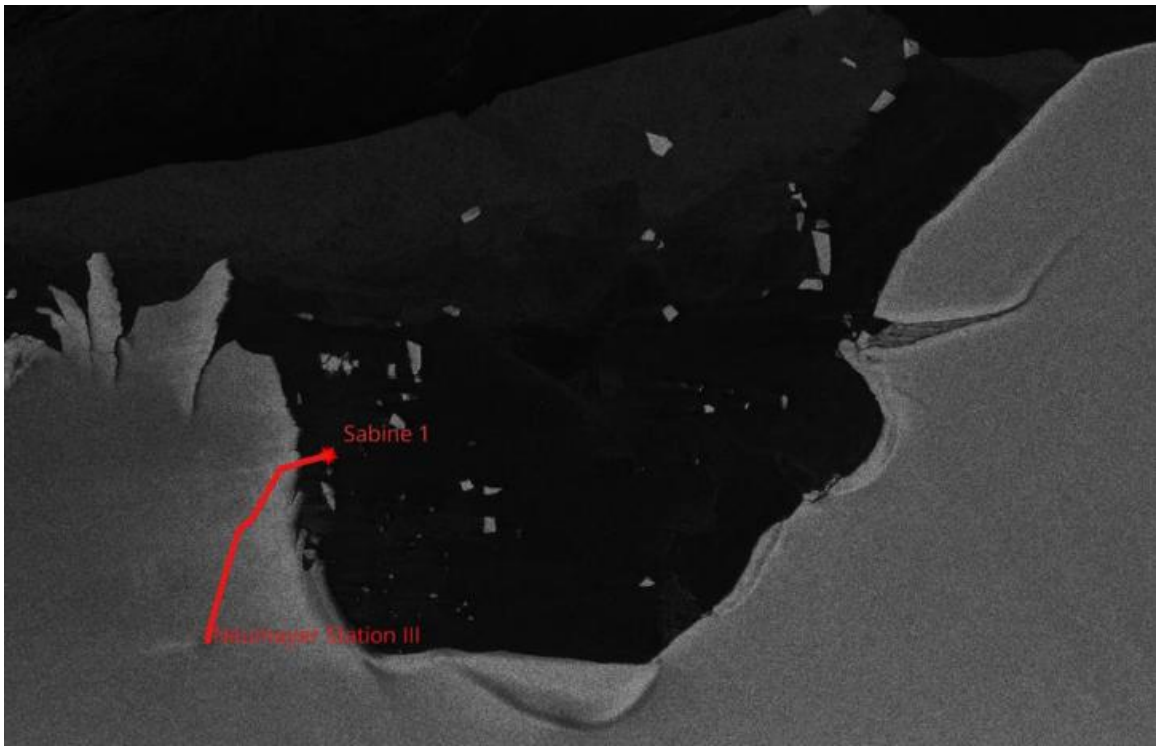

Abbildung 1: Lage Probenahmestelle Sabine 1 (erstellt von Moritz Kielmann)

Jeder Probensatz umfasste Amphipoden, Meereis, Meereisalgen und Wasserproben. Zusätzlich wurden an den jeweiligen Probenahmeterminen CTD-Messungen sowie Proben zur Bestimmung des Chlorophyllgehalts, der Nährstoffkonzentrationen und des partikulären organischen Kohlenstoffs genommen. Für die vorliegende Arbeit wurden aus diesen Probensätzen zwei der fünf Amphipodenproben für die chemische Analyse sowie drei der acht Leberproben von Pinguinküken untersucht.

3.2 Probenahme

Die Pinguinküken wurden vom MARE-Team des Projektes RecorD in der Pinguinkolonie eingesammelt. Da keine adulten Pinguine tot aufgefunden wurden, wurden ausschließlich kürzlich verendete Pinguinküken für die Probenahme berücksichtigt. Nach einem negativen Test auf die hochpathogene aviäre Influenza (HPAI) wurden die Küken außerhalb der Forschungsstation seziert. Die Lebern wurden entnommen und für die chemische Schadstoffanalyse aufbewahrt. Zusätzlich wurde Beinfleisch entnommen, das sowohl für die Analyse als auch als Ködermaterial bei der Amphipodenprobenahme verwendet wurde. Die sezierten Gewebeproben wurden in Aluminiumfolie verpackt und bis zur weiteren Verwendung bei −20 °C gelagert.

Die Amphipoden wurden am Hauptprobenahmestandort Sabine 1 mithilfe beköderter Netze als Fallen gesammelt. Hierfür wurde das Fleisch der Pinguinküken in kleine Netze mit einer Maschenweite von circa 0,5 cm eingebracht. Die Netze wurden während der Abendstunden direkt am Rand der Plättcheneisschicht in ein Eisloch gehängt und für 1–3 Stunden in der Wassersäule belassen, bis sich ausreichend Amphipoden am Köder gesammelt hatten. Zum Einholen der Köder wurden Planktonnetze unterhalb der beköderten Bündel positioniert und gemeinsam mit diesen aus dem Wasser gezogen. Dadurch wurden die Amphipoden im Netz zurückgehalten. Anschließend wurde das Planktonnetz über einem feinen Metallsieb geöffnet und die Amphipoden auf das Sieb gespült. Mit aufgenommenes Plättcheneis wurde abgeschöpft, da es die Einwaage verfälschen und bei der biologischen Probenaufarbeitung zu einem unerwünschten Auftauen der Proben führen konnte. Die für die chemische Analyse vorgesehenen Amphipoden wurden mithilfe eines Löffels in ausgeheizte Aluminiumschalen überführt und bei −20 °C gelagert.

3.3 Messmethode GC

Die ASE Proben wurden mit standardisierten Methoden auf einer GC von Agilent Technologies (Modell: 5975C inert XL MSD) gemessen (vgl. Tabelle 1). Die Methode für die SPME ist in Tabelle 2 beschrieben, diese wurde auf einer GC der Marke Agilent Technologies (Modell: 5977A MSD) gestartet.

Tabelle 1: Messmethode GC ASE

Oven	
Initial	50 °C
Hold Time	0 min
Post Run	70 °C
#1 Rate	12 °C/min auf 190 °C
#1 Value	190 °C
#1 Hold Time	3 min
#2 Rate	5 °C/min auf
#2 Value	300 °C
#3 Hold Time	10 min
CIS	
Liner Type	Topaz, Baffled Inlet Liner, 1.5 mm x 3.0 x 71
Initial Temperature	50 °C
Equilibration Time	0,50 min
Initial Time	
Rate	12,00 °C/s
End Temp	250 °C
Hold Time	15,00 min
Back PTV Inlet He	
Mode	Splitless
Pressure	56 kPa
Total Flow	54,049 ml/min
Septum Purge Flow	3 ml/min
Purge Flow to Split Vent	50 ml/min at 2 min
Column Flow	1,0488 ml/min
Column	Agilent 19091S-433; HP-5MS; 30m x 250µm x 0,25µm
Estimated Run Time	46,67 min
Injection System	CIS (cooled injection system)
Injection Volumen	1 µl
Syringe	10µlALX

Tabelle 2: Messmethode GC SPME

CIS					
Cryo Cooling	used	**Ramp**	**Rate**	**End. Temp.**	**Hold Time**
Liner	Deactivated Glassliner	**Ramp 1**	12.00 °C/s	280 °C	10 min
Initial Temperature	-20 °C	**Ramp 2**	0.0 °C/s		
Equilinration Time	2.00 min				
Initial Time	0.01 min				
TDU					
Initial Temperature	40 °C	**Ramp**	**Rate**	**End. Temp.**	**Hold Time**
Delay Time	0.50 min	**Ramp 1**	720 °C/min	280 °C	6.00 min
Initial Time	0.00 min	**Ramp 2**	0.0 °C/min		
Front PTV Inlet He		**Oven**			
Mode	Solvent Vent	**Initial**	60 °C		
Pressure	94.5 kPa	**Hold Time**	2 min		
Total Flow	34.545 mL/min	**Post Run**	40 °C		
Septum Flow	3 mL/min	**#1 Rate**	28 °C/min		
Gas Saver	30 After 20 min mL/min	**#1 Value**	150 °C		
Purge Flow bto Split Vent	30 mL/min at 3 min	**#1 Hold Time**	0 min		
Vent Flow	60 mL/min per min	**#2 Rate**	3 °C/min		
Vent Pressure	64 kPa Until 0.01 min	**#2 Value**	200 °C		
Cryo	off	**#2 Hold Time**	0 min		
		#3 Rate	8 °C/min		
		#3 Value	300 °C		
		#3 Hold Time	10 min		

4 Experimentelles

4.1 Vorbereitung

Vor Beginn der Probenaufarbeitung wurden die für die Extraktion benötigten Standards und Materialien vorbereitet. Hierzu gehörten Diatomeenerde, Kieselgel, Aluminiumoxid sowie Kupferspäne.

Die für die ASE benötigte Diatomeenerde sowie das Kieselgel und Aluminiumoxid wurden zunächst 9 Stunden bei 300°C ausgeheizt. Anschließend wurde das Kieselgel mit 3,5% Reinstwasser und das Aluminiumoxid mit 15% Reinstwasser versetzt. Beide Materialien wurden geschüttelt, bis keine Klumpen mehr sichtbar waren. Die vorbereiteten Materialien wurden jeweils mit einem ausgeheizten Aluminiumdeckel verschlossen, in eine luftdichte Glasglocke (Exsikkator) gestellt und bis zur Verwendung gelagert.

Die für die Entschwefelung eingesetzten Kupferspäne wurden vor der Verwendung mit 37-prozentiger Salzsäure (w=37 %) gereinigt. Dazu wurde ein 1000-ml-Rundkolben mit Stopfen bis etwa zur Hälfte mit Kupferspänen befüllt. Unter dem Abzug wurden 200 ml Salzsäure hinzugegeben und der verschlossene Kolben anschließend eine Minute lang geschüttelt. Danach wurden die Kupferspäne wiederholt mit Reinstwasser gespült, bis ein neutraler pH-Wert von 7 erreicht wurde. Nachfolgend wurden die Kupferspäne wie folgt gespült:

200 ml Aceton (ACE) des Herstellers Carl Roth (≥ 99 %)
200 ml n-Hexan (HEX) des Herstellers Carl Roth (≥ 99,9 %)
200 ml Aceton (ACE)

Um das Lösemittelgemisch von den Kupferspänen abzutrennen, wurde der Kolben anschließend in einen Rotationsverdampfer der Marke Heidolph (Modell: Laborota 4000 efficient) eingesetzt. Die Verdampfung erfolgte bei einer Heizbadtemperatur von 50 °C, einer Drehzahl von 150 rpm und einem Druck von 600 mbar über einen Zeitraum von 10 Minuten. Der Druck wurde immer dann um 100 mbar reduziert, wenn die Verdampfungsrate wieder sank. Ziel war dabei, eine möglichst konstante Verdampfungsrate aufrechtzuerhalten. Diese konnte anhand der Kondensation an den Kühlelementen sowie des Flüssigkeitsstroms in den Auffangbehälter beurteilt werden. Der Druck wurde schrittweise bis zu einem Enddruck von 250 mbar reduziert. Dieses Vorgehen wurde gewählt, da Aceton bei der eingestellten Heizbadtemperatur ab etwa

556 mbar und Hexan erst ab etwa 335 mbar verdampft. Anschließend wurden die Kupferspäne ebenfalls über Nacht im Exsikkator gelagert.

Für die Herstellung der internen Standards wurden eine deuterierte PAK-Standardlösung der Firma Dr. Ehrenstorfer mit einer Konzentration von 10 ng/µl sowie eine 13C-markierte PCB-Standardlösung der Firma Dr. Ehrenstorfer mit einer Konzentration von 5 ng/µl verwendet. Pro ASE-Kartusche sollten jeweils 100 ng PAK- und PCB-Standard absolut zugesetzt werden. Hierfür wurde die PAK-Ausgangslösung im Verhältnis 1:10 und die PCB-Ausgangslösung im Verhältnis 1:5 mit n-Hexan auf eine Zielkonzentration von jeweils 1 ng/µl verdünnt. Beide Standards wurden zu einem Standardgemisch zusammengefügt. Aufgrund der hohen Flüchtigkeit der Standards wurde ein zusätzliches Volumen von mindestens 100 µL angesetzt. Abschließend wurden die Konzentration der Standardlösung mithilfe eines Gaschromatografen (GC) geprüft.

Außerdem wurde für die ASE ein Kalibrierstandard angesetzt mit den internen Standards PAH-Mix 9 deuterated 10 µg/ml in Cyclohexan und und PCB-Mix 3 deuterated 5 ng/µl in Cyclohexan, beide von der Firma Dr. Ehrenstorfer. Hinzugefügt wurden noch die externen Standards PAH-Mix 9 10µg/ml in Cyclohexan und PCB-Mix 3 10ng/µl in Cyclohexan, ebenfalls beide von der Firma Dr. Ehrenstorfer.

Für die SPME wurde ein externer Standard aus drei verschiedenen Standards zusammengestellt. Dieser setzte sich aus einem PAH-Mix 9 mit einer Konzentration von 10 µg/ml in Cyclohexan, einem PCB-Mix 3 mit einer Konzentration von 10 ng/ml in Cyclohexan sowie einem Pesticide-Mix 13 mit einer Konzentration von 10 µg/ml in Cyclohexan zusammen. Alle drei Standards wurden von der Firma Dr. Ehrenstorfer bezogen.

4.2 Probenvorbereitung

Die Amphipoden- und Pinguinproben wurden nach der Probenahme und dem Transport bei -20 °C in gefrorenem Zustand gelagert. Aufgrund ihrer geringen Größe waren insbesondere die Amphipodenproben mit Eis durchsetzt, was die Auswertung der Proben beeinflussen könnte. Daher wurden die Amphipodenproben zunächst über einem feinmaschigen Metallnetz aufgetaut, um das anhaftende Eis abzutrennen. Ebenso wurde mit den Pinguinleberproben verfahren, wobei diese nur eine geringe Eisbildung aufwiesen. Im Detail wurden folgende Proben verwendet:

Tabelle 3: Probendetails und Nassgewichte

Art	Proben	Probenahmedatum	Nassgewicht [g]
Amphipoden	RD-251221-AMP-CHE	21.12.2025	49,49
Amphipoden	RD-251216-AMP-CHE	16.12.2025	85,39
Pinguinleber	RecorD Pinguinleber 09/12/25	09.12.2025	38,98
Pinguinleber	RecorD 25/26 10.12.25	10.12.2025	39,15
Pinguinleber	Pinguinleber	unbekannt	21,13

Nach dem Auftauen wurden die Proben in kleine Aluminiumschalen überführt. Zur Verbesserung der späteren Trocknung wurden die Leberproben zuvor in kleinere Stücke zerteilt. Die beiden Amphipodenproben wurden jeweils auf drei Schalen verteilt. Die daraus ermittelten Einzelmassen im Nass- und Trockenzustand sind Tabelle 4 zu entnehmen. Alle Schalen wurden mit ausgeheizten Aluminiumdeckeln abgedeckt, in die zum Entweichen der Feuchtigkeit Löcher eingebracht worden waren. Anschließend wurden die Proben über einen Zeitraum von drei Tagen in einer Gefriertrocknungsanlage getrocknet.

Zur Verbesserung der Extraktion wurden sämtliche Proben anschließend in einem Mörser zerkleinert und in luftdicht verschließbare Glasflaschen überführt. Bei den Pinguinleberproben wurden die drei Einzelproben zur Beschleunigung der weiteren Bearbeitung zu einer Poolprobe zusammengeführt (siehe unterste Zeile in Tabelle 4).

Tabelle 4: Nass-, und Trockengewichte der aufgeteilten Proben

Herkunft	Proben	Nassgewicht [g]	Trockengewicht [g]
RD-251221-AMP-CHE	AMP-01-ASE	15,34	3,73
	AMP-02-ASE	16,07	3,26
	AMP-03-ASE	18,01	3,54
RD-251216-AMP-CHE	AMP-04-ASE	39,56	6,923
	AMP-05-ASE	33,45	8,3521
	AMP-06-ASE	12,38	2,5179
RecorD Pinguinleber 09/12/25	Leber-01 11.08.26	38,98	7,8159
RecorD 25/26 10.12.25	Leber-02 11.08.26	39,15	8,8994
Pinguinleber	Leber-03 11.08.26	21,13	4,4389
Poolprobe aus 3 Leberproben*	Leber (Poolprobe)	99,26	21,1542

*Poolprobe aus RecorD Pinguinleber 09/12/25, RecorD 25/26 10.12.25 und Pinguinleber

4.3 Probenaufarbeitung Lösemittelextraktion

4.3.1 Entschwefelung & ASE Extraktion

Für die ASE wurden pro Probe eine ASE-Kartusche und ein Extra für den Blank mit HEX gereinigt und mit einem Cellulosefilter bestückt.

Danach wurde das Verhältnis Diatomeenerde zu Probe berechnet, um das Äquivalent zu 1g Nassgewicht zu erhalten. Die Formel ergibt sich wie folgt:

Formel 1:

$$m_{ASE} = \frac{m_{Trocken}}{m_{Nass}} [g]$$

Für die einzelnen Proben ergibt sich also:

Tabelle 5: Berechnung des Probengewichts für ASE Kartuschen

Probe	$m_{Nass}\,[g]$	$m_{Trocken}\,[g]$	$m_{ASE}\,[g]$
AMP-01-ASE	15,34	3,73	0,2432
AMP-02-ASE	16,07	3,26	0,2029
AMP-03-ASE	18,01	3,54	0,1966
AMP-04-ASE	39,56	6,923	0,1750
AMP-05-ASE	33,45	8,3521	0,2497
AMP-06-ASE	12,38	2,5179	0,2034
Leber (Poolprobe)	99,26	21,1542	0,2132

Das berechnete Probengewicht $m_{ASE}\,[g]$ wurde in die jeweils zugehörige ASE-Kartusche überführt. Für die Leber-Poolprobe wurden drei identische Kartuschen befüllt und entsprechend als „Leber-01 (Poolprobe)“, „Leber-02 (Poolprobe)“ und „Leber-03 (Poolprobe)“ gekennzeichnet. Das verbleibende Volumen der ASE-Kartuschen wurde bis zum Rand mit Diatomeenerde aufgefüllt und der Inhalt anschließend gründlich homogenisiert. Die Blank-Kartusche wurde vollständig mit Diatomeenerde befüllt. Jeder der 10 ASE-Kartuschen wurden jeweils 100 µL der zuvor hergestellten PAK- und PCB-Standardlösungen zugesetzt. Anschließend wurden die Kartuschen verschlossen und in die ASE der Firma Thermo Scientific (Modell: Dionex ASE 350) eingesetzt.

Für das Auffangen der Extrakte wurden ASE-Vials verwendet. Für jede Probe wurden zwei Vials vorbereitet: eines für die Vorextraktion (A) und eines für die Nachextraktion (B). Insgesamt wurden somit 20 Vials eingesetzt. Zunächst wurden die Septen in den Vialdeckeln ausgetauscht. Anschließend wurde jedes Vial bis etwa zur Hälfte mit den zuvor gereinigten Kupferspänen der Marke VWR Chemicals befüllt und in die dafür vorgesehenen Stellplätze eingesetzt.

Vor Beginn der Extraktion wurden die Lösungsmittelflaschen der ASE mit einem ausreichenden Volumen des Hexan-Aceton-Gemisches im Verhältnis v/v = 60/40 befüllt. Pro Probe wurden circa 80 ml Lösungsmittelgemisch benötigt. Nach dem Öffnen der Luft- und Stickstoffzufuhr wurde das Gerät wie in Abbildung 2 bestückt und mit der entsprechenden Methode und Sequenz gestartet (gezeigt in Tabelle 6). Die Extraktion wurde über Nacht durchgeführt.



Abbildung 2: ASE Bestückung

Tabelle 6: ASE Methode für Vor- und Nachextraktion

	Hauptextraktion	**Nachextraktion**
Temperature	100 °C	100 °C
Heat	5 min	5 min
Static	15 min	5 min
Cylces	2	3
Rinse Volume	25 %	25 %
Purge	120 S	120 S
Cell Type	SST	SST
Solvent Saver	OFF	OFF

4.3.2 Abfiltrieren der Kupferspäne

Für das Abfiltrieren der Kupferspäne wurde pro Probe eine Baker Bond Säule bereitgestellt, sodass insgesamt zehn Säulen verwendet wurden. Jede Säule wurde mit einer Säulenfritte ausgestattet. Anschließend wurde die BAKERBOND-SPE-Apparatur aufgebaut. Vor der Probenaufgabe wurden die Säulen mit 10 ml HEX gespült; das anfallende Lösungsmittel wurde in einem unterhalb der Säulen platzierten Abfallbehälter aufgefangen.

Für jede Probe wurde ein zuvor im leeren Zustand gewogener 100 ml Spitzkolben bereitgestellt. Die Extrakte der Vor- (A) und Nachextraktion (B) wurden nacheinander über dieselbe, der jeweiligen Probe zugeordnete Baker Bond Säule filtriert. Dadurch wurden beide Extraktionen wieder in einem Spitzkolben zusammengeführt. Nach dem vollständigen Entleeren der ASE-Vials wurden diese jeweils mit drei Pasteurpipetten HEX nachgespült. Anschließend wurden die Säulen zunächst mit drei Pasteurpipetten ACE und danach mit drei Pasteurpipetten HEX gespült.

Die aufgefangenen Extrakte wurden anschließend mithilfe eines Rotationsverdampfers eingeengt. Die Verdampfung erfolgte bei einer Heizbadtemperatur von 50 °C, einer Drehzahl von 150 rpm und einem Druck von 600 mbar über einen Zeitraum von 10 Minuten. Der Druck wurde dabei schrittweise wie oben beschrieben um jeweils 100 mbar reduziert, bis ein Enddruck von 250 mbar erreicht war. Zur weiteren Einengung auf die extrahierbare organische Masse (engl. extractable organic matter, EOM), wurde das Extrakt bei Bedarf zusätzlich durch Einblasen von Stickstoff (N_2) aufkonzentriert.

Anhand der EOM wurden danach der Lipidgehalt in Prozent in Trockenmasse bestimmt.

Formel 2:

$$Lipidgehalt = \frac{EOM\ [g]}{m_{ASE}\ [g]} \cdot 100\ [\%]$$

Für die Proben AMP-01-ASE bis AMP-03-ASE fand keine weitere Einengung statt, weshalb kein genauer Lipidgehalt bestimmt werden konnte. Der mittlere Lipidgehalt ermittelt aus Tabelle 7 ergab sich für die Amphipoden bei 15,29 % und bei der Pinguin Leber bei 7,39 %.

Tabelle 7: Lipidgehalt Werte

Probe	$\boldsymbol{EOM}\ [\boldsymbol{g}]$	$\boldsymbol{m_{ASE}}\ [\boldsymbol{g}]$	$\boldsymbol{Lipidgehalt}\ [\%]$
AMP-01-ASE	-	0,2432	-
AMP-02-ASE	-	0,2029	-
AMP-03-ASE	-	0,1966	-
AMP-04-ASE	0,027	0,175	15,43
AMP-05-ASE	0,0415	0,2497	16,62
AMP-06-ASE	0,0281	0,2034	13,82
Leber (Poolprobe)	0,0133	0,2132	6,24
Leber (Poolprobe)	0,017	0,2132	7,97
Leber (Poolprobe)	0,017	0,2132	7,97

4.3.3 Aufreinigung mittels SPE

Für die weitere Aufreinigung wurde die Baker Bond Apparatur entsprechend Abbildung 3 aufgebaut. Pro Probe wurden zwei Säulen vorbereitet und jeweils mit einer Säulenfritte ausgestattet. Eine Säule wurde mit 3 g Kieselgel, die andere mit 3 g Aluminiumoxid befüllt. Die Aluminiumoxidsäule wurde zusätzlich an ihrer Oberseite mit einer zweiten Säulenfritte versehen. Anschließend wurden beide Säulen mithilfe eines Adapters übereinandergestapelt, sodass das Extrakt zunächst durch die oben angeordnete Aluminiumoxidsäule und anschließend durch die darunterliegende Kieselgelsäule geleitet wurde.

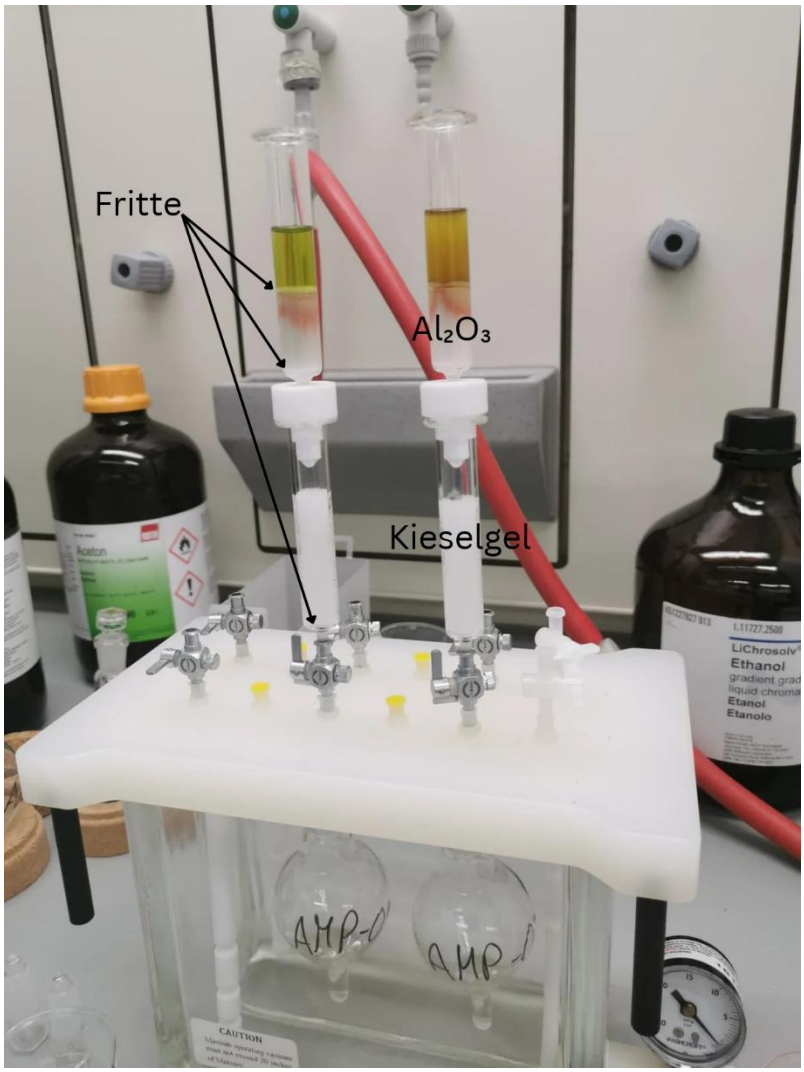

Abbildung 3: Aufbau Baker Bond Apparatur

Zu Beginn wurde die Probe mit zwei Pasteurpipetten Hexan benetzt und anschließend geschüttelt, bis das eingetrocknete Extrakt wieder vollständig verflüssigt war. Die Säulen wurden zunächst mit 10 ml Dichlormethan des Herstellers Roth und anschließend mit 10 ml n-Hexan konditioniert. Danach wurde pro Probe ein gereinigter 50 ml Nasenkolben in die Vakuumkammer gehängt. Die Probe wurde zunächst mit 12 ml Hexan und anschließend mit 40 ml eines Dichlormethan-Hexan-Gemisches im Volumenverhältnis 10:90 eluiert. Die erhaltenen Eluate wurden anschließend erneut mithilfe eines Rotationsverdampfers auf ein Volumen von unter 800 µl eingeengt. Die Einstellungen entsprachen denen des vorherigen Arbeitsschritts: eine Heizbadtemperatur von 50 °C, eine Drehzahl von 150 rpm und ein Druck von 600 mbar über einen Zeitraum von 10 Minuten. Anschließend wurde der Druck wie oben beschrieben schrittweise um jeweils 100 mbar reduziert, bis ein Enddruck von 250 mbar erreicht war.

Während der Einengung im Rotationsverdampfer wurden zwei Hamiltonspritzen mit einem Fassungsvermögen von 100 µl beziehungsweise 150 µl sowie ein GC-Vial pro Probe bereitgestellt. Anschließend wurde das eingeengte Eluat mithilfe der Hamiltonspritzen vollständig in das GC-Vial überführt, wobei das exakt überführte Volumen dokumentiert wurde, um das Vial anschließend mit Hexan auf ein Gesamtvolumen von 800 µl aufzufüllen. Zur Messung wurden die GC-Vials in eine GC der Marke Agilent Technologies (Modell: 5975C inert XL MSD) gestellt.

4.4 Probenaufarbeitung Festphasenmikroextraktion

4.4.1 Faser- und Probenvorbereitung

Die für die Mikroextraktion benötigten Glasfasern wurden zunächst in 10 cm lange Abschnitte geschnitten und anschließend zur Aufreinigung in ASE-Kartuschen eingesetzt. Vor Beginn der Aufreinigung wurden die Lösungsmittelflaschen der ASE mit einem ausreichenden Volumen eines Hexan-Aceton-Gemisches im Volumenverhältnis v/v = 60/40 befüllt. Die Aufreinigung wurde unter Verwendung der in Tabelle 8 dargestellten Methode durchgeführt.

Als Probenmaterial wurde das bereits vorliegende, mittels Gefriertrocknung hergestellte Pulver der Amphipodenproben und Pinguinleber Poolprobe verwendet.

Tabelle 8: ASE Methode für Faseraufreinigung

Temperature	100 °C
Heat	5 min
Static	15 min
Cylces	2
Rinse Volume	50 %
Purge	30 S
Cell Type	SST
Solvent Saver	OFF

4.4.2 Test ansetzen

Pro Probe wurde ein Chromacol Röhrchen bereitgestellt und der jeweilige Deckel mit einem Gummiseptum versehen, dessen Teflonseite zur Probe zeigte. Anschließend wurde von jeder Probe das Äquivalent von 5 g Nassgewicht bestimmt und eingewogen. Die Röhrchen wurden mit Reinstwasser bis zu einem Gesamtgewicht von 6 g aufgefüllt und so lange geschüttelt, bis eine vollständig homogene Probenkonsistenz vorlag.

Im Anschluss wurde mithilfe einer Kanüle jeweils ein Loch in das Septum eingebracht. Durch diese Öffnungen wurde vorsichtig eine SPME-Faser eingeführt, sodass etwa 1 cm der Faser aus der Probe herausragte. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis sich in jedem Röhrchen drei SPME-Fasern befanden. Dabei wurde darauf geachtet, dass sich die Fasern möglichst nicht berührten (vgl. Abbildung 4). Abschließend wurden die

Proben auf einem Überkopfschüttler im Dunkeln bei 20 °C für 24 Stunden auf der niedrigsten Geschwindigkeitsstufe über Kopf rotiert (Vogel, 2015).

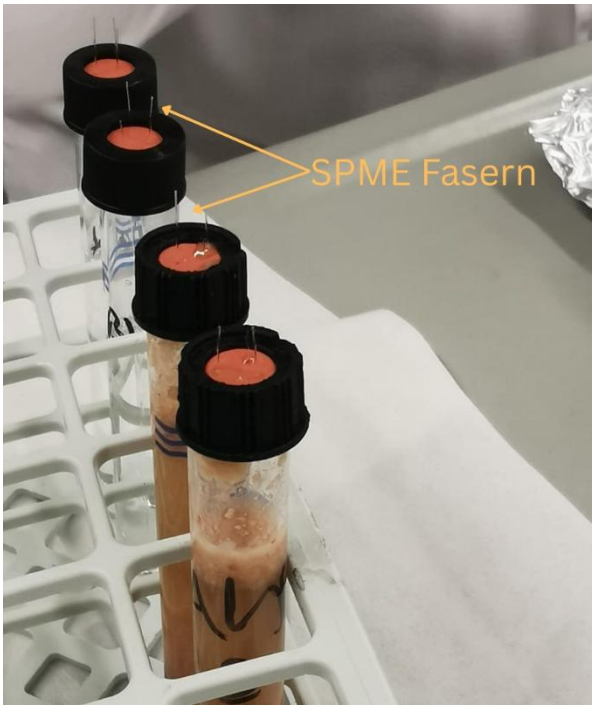

Abbildung 4: Chromacol Röhrchen mit SPME Fasern

4.4.3 Test auflösen

Die Proben wurden aus dem Überkopfschüttler entnommen. Zur Reinigung wurde eine Flasche mit Reinstwasser bereitgestellt. Anschließend wurden die Deckel der Chromacol-Röhrchen abgeschraubt und die drei Glasfasern jeweils 1 cm unterhalb des Deckels abgetrennt. Die Fasern wurden vorsichtig mit Reinstwasser und Labortüchern gereinigt, bis keine sichtbaren Rückstände der Biotaproben mehr vorhanden waren.

Für jede Faser wurde ein GC-Liner mit integrierter Fritte bereitgestellt, sodass pro Probe insgesamt drei Liner vorbereitet wurden. Für die Auswertung wurde sich dazu entschieden, nur die jeweils erste Probe jeder Art zu verwenden, um bei einem potentiellen Fehler der GC Messung noch eine weitere Messung durchführen zu können. Anschließend wurde die Länge jeder Faser mithilfe eines Messschiebers bestimmt und dokumentiert. Die Fasern wurden danach in drei gleich große Abschnitte geteilt, um sie in die jeweiligen Liner einzusetzen. Anschließend wurden die Liner verschlossen und in das GC-System eingesetzt. Nachdem sämtliche Liner vorbereitet und eingesetzt worden waren, wurde die Messung mit der angepassten Messmethode für Thermodesorption in einer GC der Marke Agilent Technologies (Modell: 5977A MSD) gestartet.

5 Ergebnisse & Diskussion

5.1 Ergebnisse Lösemittelextraktion

Die Ergebnisse der Lösemittelextraktion wurden mit Hilfe des Programms MassHunter ausgewertet. Von besonderer Bedeutung waren dabei die berechnete Konzentration (Calculated Concentration, Calc. Conc.) in pg/µl sowie das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (Signal-to-Noise, S/N). Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden nicht berücksichtigt. Die Bestimmungsgrenze bezeichnet die kleinste noch quantifizierbare Stoffmenge und wird anhand des Signal-to-Noise Verhältnisses ermittelt. Ein S/N-Wert unter 10 bedeutet, dass die Bestimmungsgrenze (engl. Limit of Quantification, LOQ) unterschritten wurde (Cammann, 2010). Liegt das Signal-to-Noise Verhältnis unter 3, befindet sich der Stoff unterhalb der Nachweisgrenze (engl. Limit of Detection, LOD). Eine ausführliche Tabelle mit allen Werten unabhängig vom S/N Wert befindet sich farblich markiert in Anhang 1.

Für die weitergehende Auswertung wurde für alle berücksichtigten Werte die Konzentration in pg/g mithilfe der folgenden Formel rechnerisch bestimmt:

Formel 3:

$$C_{Probe}\left[\frac{pg}{g}\right] = \frac{C_{Calc.Conc.}\left[\frac{pg}{\mu l}\right] \cdot 800\ \mu l}{m_{Trocken}\,[g]}$$

In Abbildung 5 und 6 sind die Analytenkonzentrationen der ASE graphisch dargestellt.

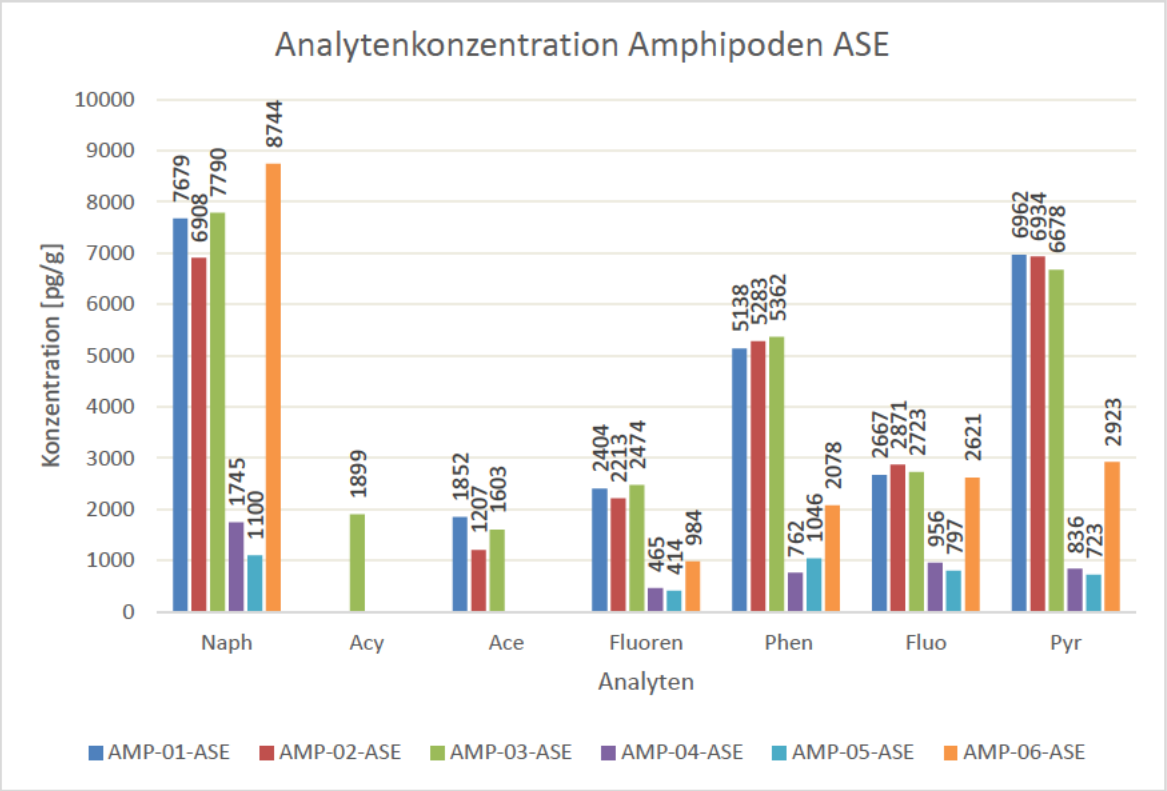

Abbildung 5: Analytenkonzentration Amphipoden ASE

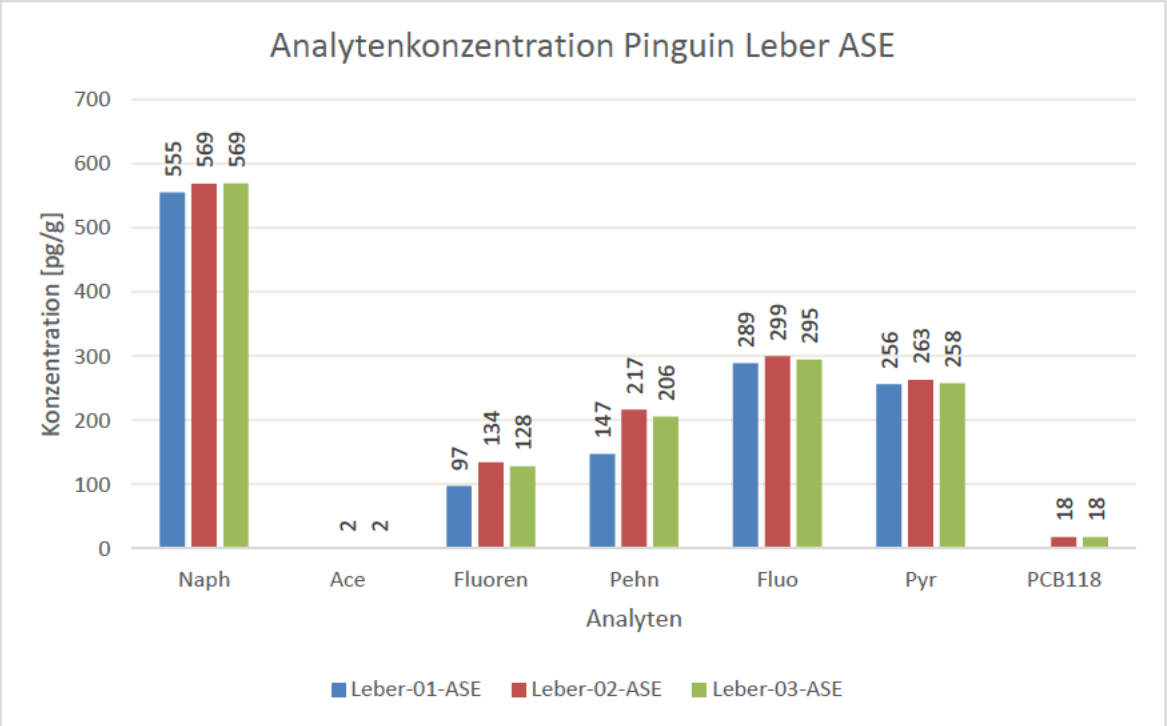

Abbildung 6: Analytenkonzentration Pinguin Leber ASE

In den ASE-Messungen der Amphipoden wurden für Naphthalin Konzentrationen zwischen 1.100 und 8.800 pg/g Trockenmasse bestimmt, in den Pinguinleber Poolproben Konzentrationen von 550 bis 570 pg/g Trockenmasse (vgl. Abb. 5 und 6). Der Blindwert für Naphthalin lag bei circa 36 pg/µl im Extrakt (Calc. Conc.) und ist somit höher als alle gemessenen Konzentrationen von 11 bis 35 pg/µl im Extrakt. Grund hierfür könnte eine Kontamination innerhalb der GC, während der Aufarbeitung oder durch die Laborluft sein. Die genaue Ursache konnte allerdings nicht gefunden werden.

Ähnliches gilt für Fluoren, das in den Amphipoden mit 410 bis 2.470 pg/g Trockenmasse und in der Pinguinleber Poolprobe mit 97 bis 134 pg/g Trockenmasse nachgewiesen wurde. Der Blindwert war hier ebenfalls erhöht (vgl. Anhang 1). Die Werte für beide Verbindungen sollten daher nicht als eindeutiger Nachweis einer Anreicherung gewertet werden.

Fluoranthen wurde ebenfalls mit Werten von 800 bis 2870 pg/g Trockenmasse in den Amphipoden und 290 bis 300 pg/g Trockenmasse in der Pinguinleber Poolprobe gefunden, allerdings ist hier ebenfalls der Blindwert sehr nah an den gemessenen Werten in pg/µl im Extrakt (vgl. Anhang 1).

Pyren wurde sowohl in den Amphipodenproben mit Werten von 720 bis 6960 pg/g Trockenmasse gefunden, als auch in den Leberproben mit 256 bis 263 pg/g Trockenmasse. Der Blindwert lag mit durchschnittlich 6,5 pg/µl im Extrakt deutlich unter den Werten von durchschnittlich 30 pg/µl im Extrakt bei den Amphipoden. Zudem ist Pyren weniger flüchtig und hydrophober als Naphthalin oder Fluoren, daher ist eine Kontamination über die Luft hier weniger wahrscheinlich.

Acenaphthylen und Acenaphthen wurden nur vereinzelt oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen, wobei für Acenaphthen bei drei Amphipodenproben Werte von 1200 bis 1850 pg/g Trockenmasse mit keinem Nachweis im Blindwert gemessen wurden (vgl. Anhang 1). PCB 118 wurde ebenfalls nur vereinzelt in der Pinguinleber nachgewiesen und wies einen erhöhten Blindwert auf (vgl. Anhang 1).

Phenanthren wurde in allen ASE Proben nachgewiesen. Die Konzentrationen lagen zwischen 760 und 5.400 pg/g Trockenmasse für die Amphipoden und 147 bis 217 pg/g Trockenmasse bei der Pinguinleber. Der Blindwert lag mit 5 pg/µl im Extrakt zwar unter den 22 pg/µl im Extrakt bei den Amphipoden (bei AMP-01 bis AMP-03), allerdings nah am Blindwert von 5 pg/µl im Extrakt der Pinguinleber und sollte daher mit Vorsicht betrachtet werden.

5.2 Ergebnisse Festphasenmikroextraktion

Für die Ergebnisse der Festphasenmikroextraktion wurden wie bei der Lösemittelextraktion ebenfalls nur Werte mit einem S/N-Verhältnis > 10 betrachtet. Alle Messwerte unabhängig vom S/N Wert sind in Anhang 2 zu finden.

Für die weitergehende Auswertung der Daten der SPME wird die Analytenkonzentration in der Faser in mehreren Schritten bestimmt:

Formel 4:

$$m_{Faser} = \frac{C_{Calc.Conc.}}{l_{Faser}} \; [pg \cdot cm^{-1}]$$

Formel 5:

$$C_{PDMS} = \frac{m_{Faser}}{V_{Faser}} \left[\frac{pg}{\mu l}\right] \; mit \; Faservolumen = 0{,}0877 \; \mu l \cdot cm^{-1}$$

In Abbildung 7 und 8 sind die Analytenkonzentrationen der SPME graphisch dargestellt.

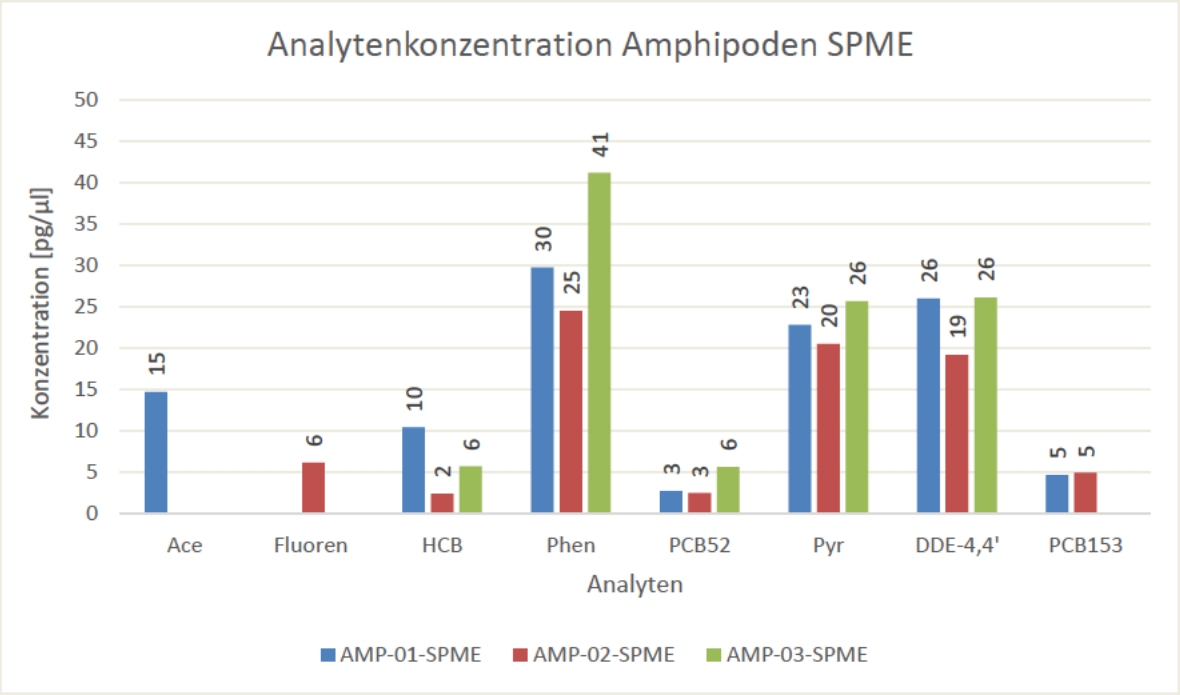

Abbildung 7: Analytenkonzentration Amphipoden SPME

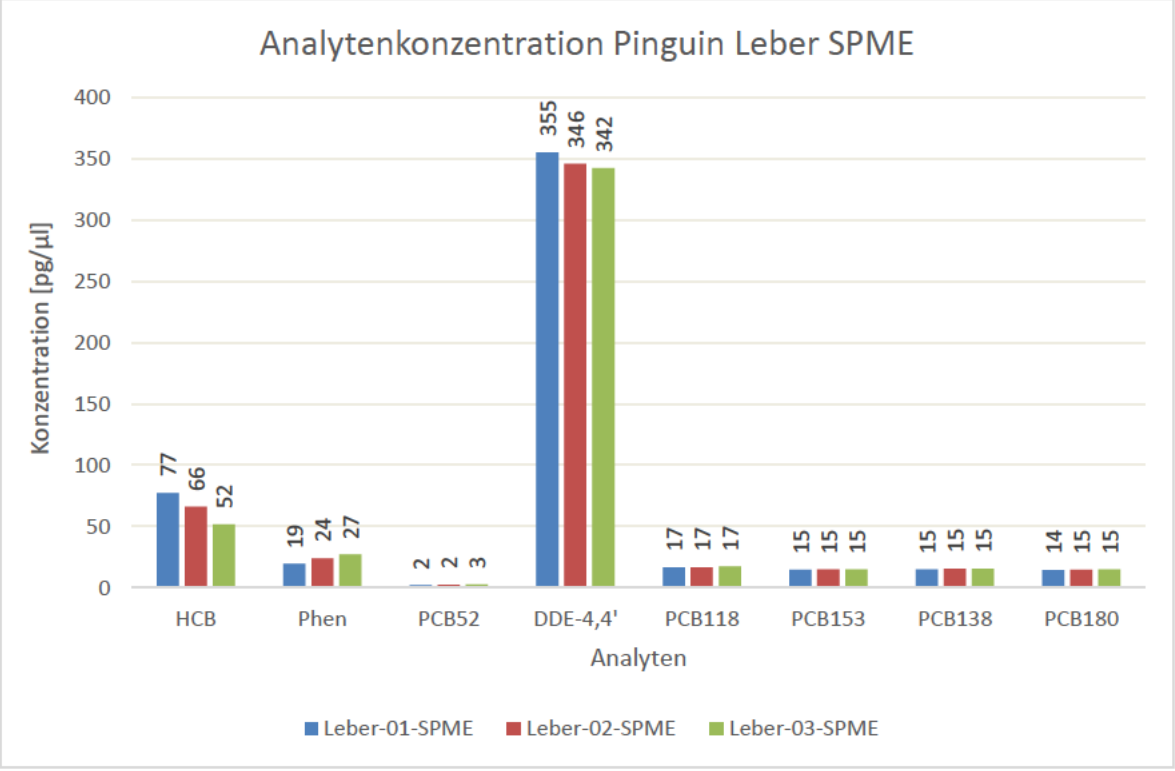

Abbildung 8: Analytenkonzentration Pinguin Leber SPME

Die Ergebnisse der SPME sind in der Einheit pg/µl PDMS und sind daher nicht direkt vergleichbar mit den Ergebnissen der ASE. Für die SPME wurde sowohl die Pinguinleber Poolprobe verwendet, als auch eine Probe, bei der alle Amphipoden gepoolt wurden. Entsprechend sind AMP-01-SPME bis AMP-03-SPME und Leber-01-SPME bis Leber-03-SPME Replikate der gleichen Proben. Außerdem wurde ein anderes Standardgemisch für die SPME Messung verwendet, weshalb ebenfalls OCs (Organische Kohlenstoffverbindungen, engl. Organic Carbon) mitgemessen wurden.

Pyren wurde in der SPME mit Werten von 20 bis 26 pg/µl PDMS bei den Amphipoden Poolproben nachgewiesen, bei den Leber Poolproben wurde kein Pyren nachgewiesen. Der Blindwert lag mit 38 pg/µl PDMS (Calc. Conc.) allerdings weit über den Werten von 17 pg/µl PDMS. Aus diesem Grund könnte man von einer Kontamination unbekannten Ursprungs ausgehen, die Ursache ist allerdings nicht eindeutig.

Acenaphthen und Fluoren wurden nur vereinzelt oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen und ebenfalls nur bei den Amphipoden.

Phenanthren wurde in den Amphipoden mit 25 bis 41 pg/µl PDMS und 19 bis 27 pg/µl PDMS bei der Pinguinleber nachgewiesen. Der Blindwert lag bei circa 38 pg/µl PDMS (Calc. Conc.), was deutlich über dem gemittelten Wert von 20 pg/µl PDMS (Calc. Conc.) liegt. Phenanthren ist einer der wenigen Analyten, die auch in der ASE nachgewiesen wurden. Allerdings liegt in der SPME der Blindwert zu hoch, um einen eindeutigen Nachweis mit der SPME zu erlangen.

Hexachlorbenzol wurde in den Amphipoden mit 2 bis 10 pg/µl PDMS und in der Pinguinleber mit 52 bis 77 pg/µl PDMS nachgewiesen. In den Blanks wurde kein HCB nachgewiesen, daher ist es plausibel, dass der Analyt aus der Probe stammt.

1,1-Dichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethen (DDE-4,4‘) wurde sowohl in den Amphipodenproben, als auch bei der Pinguinleber nachgewiesen. Die Amphipoden haben eine Konzentration von 19 bis 26 pg/µl PDMS und die Leber 342 bis 355 pg/µl PDMS. In den Blanks wurde ebenfalls kein DDE-4,4‘ nachgewiesen, daher ist es plausibel, dass der Analyt aus der Probe stammt. Dies ist insbesondere vor dem Hintergrund der Persistenz und Lipophilie von DDE relevant, da die Verbindung sich in lipidreichen Geweben anreichern und innerhalb von Nahrungsnetzen weitergegeben werden kann (Bargagli, 2008; Corsolini et al., 2017).

Des Weiteren wurden PCB 52, PCB 118, PCB 153, PCB 138 und PCB 180 in der Leberprobe nachgewiesen. Die Blindwerte waren allerdings bei allen außer bei PCB 153 und PCB 180 nah an der gemessenen Clac. Conc. (siehe Anhang) und daher ist die Plausibilität dieser Messwerte zweifelhaft. PCB 153 und PCB 180 wurden in der Leberprobe mit etwa 15 pg/µl PDMS gemessen. Bei den Amphipoden wurde nur in zwei Replikaten PCB 153 mit einer Konzentration von 5 pg/µl PDMS gemessen.

5.3 Verteilungskoeffizient Silikon zu Biota

Der Verteilungskoeffizient von Silikon zu Biota berechnet sich wie folgt:

Formel 6:

$$K_{Silikon/Biota}\left[\frac{kg}{l}\right] = \frac{C_{PDMS}[\frac{pg}{\mu l}]}{C_{Probe}[\frac{pg}{g}]} * 1000\ mit\ C_{Probe}\ als\ Ergebnisse\ der\ ASE$$

Der Verteilungskoeffizient $K_{Silikon/Biota}$ in kg/l beschreibt die Verteilung der Konzentration eines Analyten zwischen der SPME-Faser und der Probe, im Fall dieser Arbeit also dem Biota.

Die ASE liefert Konzentrationen der Analyten in der Biotaprobe auf Trockenmassebasis, während die SPME zunächst analytspezifische Konzentrationen in der PDMS-Faser erfasst. Die Messgrößen sind daher nicht unmittelbar vergleichbar. Für einige gemeinsam quantifizierte Analyten konnten aus den Ergebnissen dieser Arbeit erste PDMS-Biota-Verteilungskoeffizienten berechnet werden. Diese Werte sind als vorläufige, für die untersuchten Proben und Versuchsbedingungen geltende Abschätzungen zu verstehen. Für Analyten, die nur mit der SPME untersucht wurden (insbesondere DDE-4,4‘ und HCB), ist ein quantitativer Vergleich mit der ASE nicht möglich. Gleiches gilt für Werte, die unterhalb der Bestimmungsgrenze waren.

Die berechneten Werte für $K_{Silikon/Biota}$ in kg/l sind in Tabelle 9 und 10 zu sehen.

Tabelle 9: Verteilungskoeffizient K [kg/l] für Amphipoden

	Acenaphthen	Fluoren	Phenanthren	Pyren
Amphipoden (gemittelt)	9,47 kg/l	4,15 kg/l	9,7 kg/l	5,51 kg/l

Tabelle 10: Verteilungskoeffizient K [kg/l] für Pinguinleber

	Phenanthren	PCB118
Leber (gemittelt)	123,35 kg/l	935,94 kg/l

Sowohl bei Phenanthren als auch bei PCB 118 lag der Blindwert bei der Pinguinleber nah an der gemessenen Konzentration (Calc. Conc.). Aus diesem Grund konnte für die Leber kein verlässlicher Verteilungskoeffizient aufgestellt werden.

Ein ähnliches Problem liegt bei den Amphipoden vor. Rein rechnerisch ließ sich für Acenaphthen zwar ein Verteilungskoeffizient bestimmen, die Werte bei der ASE lagen allerdings nur knapp oberhalb der Bestimmungsgrenze. Sowohl Fluoren als auch Pyren wurden besonders bei der SPME nur vereinzelt gemessen und auch hier nah an der Bestimmungsgrenze, bzw. mit einem hohen Blindwert bei Pyren. Phenanthren wies in der SPME einen hohen Blindwert auf und wird somit auch zu einem Wert, mit dem sich kein zuverlässiger Verteilungskoeffizient aufstellen lässt.

Aufgrund der geringen Anzahl gleichzeitig quantifizierbarer Analyten ist die Datenbasis für eine umfassende Bewertung begrenzt. Insgesamt ließ sich somit bis dato kein verlässlicher Verteilungskoeffizient aufstellen.

Für zukünftige Untersuchungen wäre der Einsatz matrixgespikter Proben sinnvoll. Dazu könnte dieselbe homogenisierte Biotamatrix mit definierten Analytmengen versetzt und auf ASE- und SPME-Ansätze aufgeteilt werden. Unterschiedliche Inkubationszeiten könnten dazu dienen, die Einstellung stabiler SPME-Konzentrationen zu überprüfen. Durch ausreichende Wiederholungen und eine einheitliche Bezugsbasis der Konzentrationen ließen sich anschließend analyten- und matrixspezifische Verteilungskoeffizienten bestimmen. Neben der Streuung und Wiederfindung sollten dabei insbesondere die Reproduzierbarkeit und die Übertragbarkeit der Koeffizienten auf weitere Proben untersucht werden.

5.4 Bewertung entlang der Nahrungskette

In den SPME-Messungen wurden Hexachlorbenzol (HCB) und DDE-4,4′ sowohl in den Amphipoden- als auch in den Pinguinleberproben nachgewiesen. Der Nachweis dieser Verbindungen in Pinguinlebern ist vor dem Hintergrund früherer Untersuchungen plausibel, da HCB und p,p′-DDE wiederholt in Eiern antarktischer Pinguine nachgewiesen wurden. In einer aktuellen Untersuchung von Adeliepinguin-Eiern im Rossmeer lagen die Konzentrationen für HCB bei 134–166 ng/g Lipidgewicht und für p,p′-DDE bei 181–228 ng/g Lipidgewicht (Pala et al., 2024). Ein direkter Vergleich mit unseren Werten konnte allerdings nicht aufgestellt werden, da wir bisher nur die Konzentration in PDMS gemessen haben. Auch in einer 50-Jahres-Auswertung zu Persistenten Organischen Schadstoffen (engl. Persistent Organic Pollutants, POP) in Fett und Eiern antarktischer Pinguine wurden DDT-Derivate und HCB als Schadstoffe in höheren Mengen identifiziert. Pinguine gelten aufgrund ihrer Position im marinen Nahrungsnetz als geeignete Indikatoren für die POP-Belastung dieser Region (Ellis et al., 2018). Diese Befunde stützen die Plausibilität der gemessenen Analyten, sind jedoch kein genauer Vergleichswert.

Der gleichzeitige Nachweis von HCB und DDE-4,4′ in Amphipoden und Pinguinlebern deutet darauf hin, dass diese Verbindungen in dem untersuchten Gebiet verfügbar sind und in Organismen unterschiedlicher trophischer Ebenen auftreten. Aufgrund der Lipophilie und Persistenz dieser Stoffe ist eine Aufnahme über die Nahrung sowie eine Anreicherung in lipidreichen Geweben grundsätzlich möglich (Bargagli, 2008; Corsolini et al., 2017). Eine quantitative Aussage zur Biomagnifikation zwischen Amphipoden und Kaiserpinguinen ist anhand der vorliegenden Daten jedoch nicht möglich, da nur wenige Stoffe in beiden Probenarten quantifizierbar waren und nicht alle Analyten bei der ASE Messmethode mitbestimmt wurden. Die Aussagekraft der Ergebnisse ist durch die geringe Stichprobengröße von zwei ursprünglichen Amphipodenproben und drei zu einer Poolprobe zusammengeführten Leberproben von Kaiserpinguinküken begrenzt. Darüber hinaus wurde bei der Amphipodenprobenahme Pinguinkükenfleisch als Köder eingesetzt. Eine zusätzliche Aufnahme der darin möglicherweise enthaltenen Schadstoffe durch die Amphipoden während der Probenahme kann daher nicht ausgeschlossen werden. Unabhängig davon ist nicht belegt, dass die untersuchten Amphipoden eine repräsentative Nahrungskomponente der beprobten Kaiserpinguinküken darstellen. Ein direkter trophischer Zusammenhang zwischen den untersuchten Proben kann somit nicht vorausgesetzt werden.

Für die Einordnung der Schadstoffverfügbarkeit im Wasser würden zusätzlich Messungen in der Wassersäule benötigt werden. Solche Messungen können helfen abzuschätzen, ob HCB und DDE-4,4′ direkt aus dem Wasser aufgenommen werden oder vorwiegend über die Nahrung in das Nahrungsnetz gelangen. In der Antarktis wurden HCB und weitere POPs bereits in Meerwasser und Phytoplankton nachgewiesen, wobei die Konzentrationen in Eisalgen im Sommer höher sein können als im umgebenden Plankton; dies wird auf atmosphärische Einträge, Entfernung aus der Wassersäule und Biodilution an der Basis des Nahrungsnetzes zurückgeführt (Chiuchiolo et al., 2004).

Für eine belastbare trophische Analyse wären unter anderem vergleichbare Konzentrationen mit konsistenter Bezugsbasis, geeignete biologische Replikate und eine unabhängige trophische Einordnung nötig. Hierfür könnten ergänzend stabile Kohlenstoff- und Stickstoffisotope untersucht werden. Ko et al. (2018) verwendeten $\delta^{13}C$- und $\delta^{15}N$-Werte, um die trophische Position antarktischer Fische und Wirbelloser zu bestimmen und mit deren Schadstoffkonzentrationen in Beziehung zu setzen. Darüber hinaus sollten Unterschiede zwischen den untersuchten Geweben und deren Stoffwechsel berücksichtigt werden. Ko et al. (2018) stellten bei Fischen höhere POP-Konzentrationen im Muskelgewebe als in der Leber fest und diskutierten eine mögliche Verringerung der Anreicherung durch den Leberstoffwechsel. Für zukünftige Untersuchungen wäre daher eine Kombination aus Schadstoffanalytik, stabilen Isotopen und der Untersuchung vergleichbarer Gewebe sinnvoll, um trophische Einflüsse besser von gewebespezifischen Unterschieden abzugrenzen (Ko et al., 2018).

5.5 Gewonnene Erkenntnisse bezüglich der angewandten Methoden

Die Ergebnisse zeigen, dass beide Methoden grundsätzlich geeignet sind, PAKs, PCBs und OCs in Biotaproben nachzuweisen, sich jedoch in ihrem Aufwand und in der erfassten Schadstoffmenge unterscheiden.

Die ASE ist als etabliertes Verfahren gut geeignet, um eine weitgehend vollständige Extraktion der Schadstoffe aus der Biota-Matrix zu erreichen. Sie ermöglicht die Bestimmung von Konzentrationen auf Trockenmassenbasis und liefert damit Informationen zur Gesamtbelastung der Probe. Der Nachteil besteht in dem hohen Aufwand: Pro ASE-Kartusche wurden etwa 80 ml eines Hexan-Aceton-Gemisches benötigt, sowie größere Mengen für den Betrieb der ASE. Zusätzlich waren Entschwefelung, Filtration, SPE-Aufreinigung und Einengung erforderlich. Dadurch entstehen ein vergleichsweise hoher Lösungsmittelverbrauch und ein höherer zeitlicher Aufwand.

Die SPME ist demgegenüber deutlich ressourcenschonender. Für die Extraktion werden keine Lösungsmittel benötigt, da die Analyten direkt in die PDMS-Beschichtung der Faser überführt und anschließend thermisch desorbiert werden. Auch der Probenaufwand ist geringer, da auf eine vollständige Extraktion der gesamten Matrix verzichtet werden kann. Zudem entfallen aufwendige Aufreinigungsschritte wie die SPE weitgehend.

Ein weiterer praktischer Vorteil der SPME könnte darin bestehen, die Extraktion künftig bereits vor Ort in der Antarktis durchzuführen und anschließend nur die beladenen Fasern anstelle des gesamten biologischen Probenmaterials zur Analyse zurückzutransportieren. Dadurch könnten der Transportaufwand verringert und mögliche Veränderungen der Biotaproben während der Lagerung und des Transports, beispielsweise durch Unterbrechungen der Kühlkette, vermieden werden. Da Transporte in und aus der Antarktis mit hohen Kosten verbunden sind, ist ein weiterer Vorteil der geringe Platz- und Gewichtsverbrauch der SPME Bestandteile. Zudem würden umfangreiche Extraktions- und Aufreinigungsschritte im Heimatlabor teilweise entfallen. Voraussetzung für dieses Vorgehen wäre jedoch, dass eine geeignete Lagerung der beladenen Fasern gewährleistet ist und mögliche Analytverluste oder Kontaminationen während des Transports überprüft werden.

Ein Nachteil der SPME besteht darin, dass nicht alle Analyten je nach Versuchsbedingungen gleich gut erfasst werden. Naphthalin wurde in den SPME-Messungen beispielsweise nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen, obwohl es in den ASE-Messungen in relevanten Konzentrationen auftrat. Dies kann auf die höhere Flüchtigkeit und die geringere Affinität von Naphthalin zur PDMS-Phase zurückzuführen sein, allerdings auch auf eine nicht geeignete Versuchsdurchführung. Eine weitere Begründung könnte ein möglicher Verlust der Analyten während der Probenbehandlung sein.

Insgesamt stellt die SPME aufgrund des geringeren Lösungsmittelverbrauchs und des reduzierten Aufarbeitungsaufwands eine ressourcenschonende Ergänzung zur ASE dar. Ihre Eignung hängt jedoch von den untersuchten Analyten und den gewählten Versuchsbedingungen ab. Aus dem fehlenden Nachweis einzelner Verbindungen lässt sich daher keine grundsätzlich geringere Eignung der SPME ableiten. Für zukünftige Anwendungen sollten insbesondere mögliche Analytverluste während der Probenbehandlung sowie der Einfluss von Lagerung und Transport auf die beladenen Fasern untersucht werden. Die Wahl der Methode richtet sich somit nach dem Lipidgehalt der Probe: Während die ASE Informationen zur extrahierbaren Gesamtbelastung liefert, ermöglicht die SPME die Untersuchung erst ab einem Lipidgehalt von >1 %, wobei das verwendete PDMS vor allem für Schadstoffe mit einem logKow > 4,5 geeignet ist.

6 Fazit und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden persistente organische Schadstoffe in Amphipoden und Leberproben von Kaiserpinguinküken aus der Atka-Bucht untersucht. Dabei wurden die beschleunigte Lösemittelextraktion (ASE) und die Festphasenmikroextraktion (SPME) miteinander verglichen. Beide Methoden sind grundsätzlich geeignet, PAKs und PCBs in Biotaproben nachzuweisen, unterscheiden sich jedoch in ihrem Aufwand, ihrem Lösungsmittelverbrauch und der erfassten Schadstofffraktion.

Die ASE ermöglichte die Bestimmung von Schadstoffkonzentrationen auf Trockenmassenbasis und lieferte Informationen zur Gesamtbelastung der Proben, erforderte jedoch einen hohen Aufwand an Lösungsmitteln und Probenaufarbeitung. Die SPME war durch den minimalen Lösungsmittelverbrauch und den reduzierten Aufarbeitungsaufwand ressourcenschonender und ermöglichte den Nachweis verschiedener PAKs und chlororganischer Schadstoffe. Darüber hinaus bietet sie die Möglichkeit, die Extraktion künftig bereits in der Antarktis durchzuführen und anschließend nur die beladenen Fasern zur Analyse zurückzutransportieren. Ihre Eignung ist jedoch abhängig von den untersuchten Analyten und den gewählten Versuchsbedingungen.

Die Verteilungskoeffizienten konnten nur für wenige Analyten berechnet werden und liefern erste Hinweise auf Unterschiede zwischen den untersuchten Matrizen. Ihre Reproduzierbarkeit und Übertragbarkeit müssen jedoch in weiteren Untersuchungen überprüft werden. Aufgrund der geringen Stichprobengröße, der unterschiedlichen Probenmatrizen und des nicht belegten direkten trophischen Zusammenhangs war keine belastbare Bewertung der Biomagnifikation möglich. Die Ergebnisse stellen daher eine Momentaufnahme dar und erlauben keine repräsentative Aussage zur POP-Belastung der Atka-Bucht.

Für zukünftige Untersuchungen wäre eine einheitliche Analytenliste sinnvoll, um einen direkteren Vergleich zwischen ASE und SPME zu ermöglichen. Zudem sollten die Schadstoffkonzentrationen in der Wassersäule und in der Atmosphäre einbezogen werden, da der Eintrag persistenter organischer Schadstoffe in polare Regionen maßgeblich über die Atmosphäre erfolgt. Eine Kombination aus Biota-, Wasser- und Atmosphärenmessungen würde es ermöglichen, die Verfügbarkeit der Schadstoffe und deren Transfer entlang der Nahrungskette umfassender zu bewerten. Ergänzend könnte die Schadstoffanalytik mit der Untersuchung stabiler Kohlenstoff- und Stickstoffisotope verbunden werden, um die trophische Position der Organismen unabhängig

einzuordnen. Dabei sollten vergleichbare Gewebe untersucht und mögliche Unterschiede im Stoffwechsel berücksichtigt werden. Für die methodische Weiterentwicklung wäre zudem der Einsatz matrixgespikter Proben sinnvoll. Durch die Zugabe definierter Analytmengen zu derselben homogenisierten Biotamatrix, die Untersuchung unterschiedlicher Inkubationszeiten und ausreichende Wiederholungen könnten analyten- und matrixspezifische Verteilungskoeffizienten bestimmt und hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit und Übertragbarkeit überprüft werden.

Insgesamt zeigt die Arbeit das Potenzial der SPME als ressourcenschonende Ergänzung zur ASE, die sowohl die Probenaufarbeitung als auch künftig den Probentransport aus der Antarktis vereinfachen könnte. Für den Einsatz im Schadstoffmonitoring sind jedoch weitere Untersuchungen erforderlich, um die Versuchsbedingungen zu optimieren und die Reproduzierbarkeit sowie die Vergleichbarkeit der Ergebnisse abzusichern.

7 Literaturverzeichnis

Arndt, S., Hoppmann, M., Schmithüsen, H., Fraser, A.D., Nicolaus, M., 2020. Seasonal and interannual variability of landfast sea ice in Atka Bay, Weddell Sea, Antarctica. The Cryosphere 14, 2775–2793. https://doi.org/10.5194/tc-14-2775-2020

Bargagli, R., 2008. Environmental contamination in Antarctic ecosystems. Sci Total Environ 400, 212–226. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.062

Björklund, E., Müller, A., von Holst, C., 2001. Comparison of Fat Retainers in Accelerated Solvent Extraction for the Selective Extraction of PCBs from Fat-Containing Samples. Anal. Chem. 73, 4050–4053. https://doi.org/10.1021/ac010178j

Cammann, K. (Ed.), 2010. Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung, 1. Aufl., Nachdr. ed. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.

Chiuchiolo, A.L., Dickhut, R.M., Cochran, M.A., Ducklow, H.W., 2004. Persistent organic pollutants at the base of the Antarctic marine food web. Environ Sci Technol 38, 3551–3557. https://doi.org/10.1021/es0351793

Corsolini, S., Ademollo, N., Martellini, T., Randazzo, D., Vacchi, M., Cincinelli, A., 2017. Legacy persistent organic pollutants including PBDEs in the trophic web of the Ross Sea (Antarctica). Chemosphere 185, 699–708. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.054

Dauby, P., Scailteur, Y., De Broyer, C., 2001. Trophic diversity within the eastern Weddell Sea amphipod community. Hydrobiologia 443, 69–86. https://doi.org/10.1023/A:1017596120422

Ellis, D.S., Cipro, C.V.Z., Ogletree, C.A., Smith, K.E., Aronson, R.B., 2018. A 50-year retrospective of persistent organic pollutants in the fat and eggs of penguins of the Southern Ocean. Environmental Pollution 241, 155–163. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.003

Fahrbach, E., Rohardt, G., Krause, G., 1992. The Antarctic coastal current in the southeastern Weddell Sea. Polar Biol 12, 171–182. https://doi.org/10.1007/BF00238257

Graeve, M., Dauby, P., Scailteur, Y., 2001. Combined lipid, fatty acid and digestive tract content analyses: a penetrating approach to estimate feeding modes of Antarctic amphipods. Polar Biol 24, 853–862. https://doi.org/10.1007/s003000100295

Groscolas, R., 1990. 12 - Metabolic Adaptations to Fasting in Emperor and King Penguins, in: Davis, L.S., Darby, J.T. (Eds.), Penguin Biology. Academic Press, San Diego, pp. 269–296. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-057106-5.50021-8

Ko, F.-C., Pan, W.-L., Cheng, J.-O., Chen, T.-H., Kuo, F.-W., Kao, S.-J., Chang, C.-W., Ho, H.-C., Wang, W.-H., Fang, L.-S., 2018. Persistent organic pollutants in Antarctic notothenioid fish and invertebrates associated with trophic levels. PLOS ONE 13, e0194147. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0194147

König-Langlo, G., Loose, B., 2007. The Meteorological Observatory at Neumayer Stations (GvN and NM-II) Antarctica.

Mangano, M.C., Sarà, G., Corsolini, S., 2017. Monitoring of persistent organic pollutants in the polar regions: knowledge gaps & gluts through evidence mapping. Chemosphere 172, 37–45. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.124

Mayer, P., Vaes, W.H.J., Wijnker, F., Legierse, K.C.H.M., Kraaij, R. (H.), Tolls, J., Hermens, J.L.M., 2000. Sensing Dissolved Sediment Porewater Concentrations of Persistent and Bioaccumulative Pollutants Using Disposable Solid-Phase Microextraction Fibers. Environ. Sci. Technol. 34, 5177–5183. https://doi.org/10.1021/es001179g

Michel, L.N., Nyssen, F.L., Dauby, P., Verheye, M., 2020. Can mandible morphology help predict feeding habits in Antarctic amphipods? Antarctic Science 32, 496–507. https://doi.org/10.1017/S0954102020000395

Millward, R.N., Bridges, T.S., Ghosh, U., Zimmerman, J.R., Luthy, R.G., 2005. Addition of Activated Carbon to Sediments to Reduce PCB Bioaccumulation by a Polychaete (Neanthes arenaceodentata) and an Amphipod (Leptocheirus plumulosus). Environ. Sci. Technol. 39, 2880–2887. https://doi.org/10.1021/es048768x

Montone, R.C., Taniguchi, S., Colabuono, F.I., Martins, C.C., Cipro, C.V.Z., Barroso, H.S., da Silva, J., Bícego, M.C., Weber, R.R., 2016. Persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons in penguins of the genus *Pygoscelis* in Admiralty Bay — An Antarctic specially managed area. Marine Pollution Bulletin 106, 377–382. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.02.047

Pala, N., Vorkamp, K., Bossi, R., Ancora, S., Ademollo, N., Baroni, D., Sarà, G., Corsolini, S., 2024. Chemical threats for the sentinel *Pygoscelis adeliae* from the Ross Sea (Antarctica): Occurrence and levels of persistent organic pollutants (POPs), perfluoroalkyl substances (PFAS) and mercury within the largest marine protected area worldwide. Science of The Total Environment 947, 174562. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.174562

Piatkowski, U., Pütz, K., 1994. Squid diet of emperor penguins (Aptenodytes forsteri) in the eastern Weddell Sea, Antarctica during late summer. Antarctic Science 6, 241–247. https://doi.org/10.1017/S0954102094000374

Rust, A.J., Burgess, R.M., Brownawell, B.J., McElroy, A.E., 2004. Relationship between metabolism and bioaccumulation of benzo[a]pyrene in benthic invertebrates. Environ Toxicol Chem 23, 2587–2593. https://doi.org/10.1897/03-354

Sladen, W.J.L., Menzie, C.M., Reichel, W.L., 1966. DDT Residues in Adelie Penguins and A Crabeater Seal from Antarctica. Nature 210, 670–673. https://doi.org/10.1038/210670a0

Szopińska, M., Namieśnik, J., Polkowska, Ż., 2017. How Important Is Research on Pollution Levels in Antarctica? Historical Approach, Difficulties and Current Trends. Rev Environ Contam Toxicol 239, 79–156. https://doi.org/10.1007/398_2015_5008

Umweltbundesamt, 2021. Dioxine (PCDD/PCDF) und Polychlorierte Biphenyle (PCB) [WWW Document]. Umweltbundesamt. URL https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/persistente-organische-schadstoffe-pop/dioxine-pcddpcdf-polychlorierte-biphenyle-pcb (accessed 9.21.26).

Umweltprobenbank des Bundes, n.d. EPA-Liste – Umweltprobenbank des Bundes [WWW Document]. URL https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/13446 (accessed 10.17.26).

Vernet, M., Geibert, W., Hoppema, M., Brown, P.J., Haas, C., Hellmer, H.H., Jokat, W., Jullion, L., Mazloff, M., Bakker, D.C.E., Brearley, J.A., Croot, P., Hattermann, T., Hauck, J., Hillenbrand, C.-D., Hoppe, C.J.M., Huhn, O., Koch, B.P., Lechtenfeld, O.J., Meredith, M.P., Naveira Garabato, A.C., Nöthig, E.-M., Peeken, I., Rutgers van der Loeff, M.M., Schmidtko, S., Schröder, M., Strass, V.H., Torres-Valdés, S., Verdy, A., 2019. The Weddell Gyre, Southern Ocean: Present Knowledge and Future Challenges. Reviews of Geophysics 57, 623–708. https://doi.org/10.1029/2018RG000604

Vogel, U., 2015. Untersuchung von PCB & PAK in Miesmuscheln (Mytilus edulis) mit Hilfe von „passiv sampling“ im Vergleich zur herkömmlichen Analyse mittels ASE.

Wania, F., Mackay, D., 1993. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions [WWW Document]. URL https://hero.epa.gov/reference/157110/ (accessed 9.16.26).

Selbsterklärung

Ich versichere, dass ich diese Bachelorarbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt und die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

Ort, Datum Hamburg, 22.10.26

Unterschrift [redacted] .....

Anhang

Anhang 1: Ergebnisse ASE Analyse – Erläuterung:

Proben RD_251216_AMP_X_270826 entsprechen AMP-(4-6)-ASE und Proben RD_251221_AMP_X entsprechen AMP-(1-3)-ASE

Gelb: S/N < 10 ; Rot: S/N < 3

Probe	Naph Ergebnisse		Acy Ergebnisse		Ace Ergebnisse		Fluoren Ergebnisse	
	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N
RD_251216_AMP_01_270826	15,09739327	72,664963	0	1,1071287	0,483163869	9,148372	4,022375912	68,645641
RD_251216_AMP_02_270826	11,483385	84,70935	5,713309429	6,9005225	0,246014938	6,89966	4,325808013	95,552353
RD_251216_AMP_03_270826	27,51969978	99,22895	5,676489473	3,5016225	0	0,820007	3,096458642	47,802898
RD_251221_AMP_1	35,80288873	299,07253	8,298232039	9,5917353	8,635023958	18,15972	11,20732652	153,4508
RD_251221_AMP_2	28,14966214	306,95233	7,792567868	9,6022129	4,917616671	34,48305	9,017239847	98,120961
RD_251221_AMP_3	34,4719243	295,02589	8,405253802	15,8985	7,091273081	38,88032	10,94812493	99,755075
RD_251221_AMP_BLANK	0	6,8677876	0	2,8677702	0	7,220074	2,689155236	21,982679
RD_BLANK_270826	36,27708358	68,480573	0	1,4721356	0	2,01724	2,905803274	26,829439
RD_LEBER_1_270826	14,68044782	79,160004	0	2,1629376	0	7,487602	2,573070001	36,261282
RD_LEBER_2_270826	15,0454448	73,666763	0	2,2206511	0,045887324	11,96888	3,554370829	37,337455
RD_LEBER_3_270826	15,05003763	55,986814	0	2,2126746	0,06188591	12,67633	3,394372347	46,174974

Probe	Phen Ergebnisse		Anth Ergebnisse		PCB28 Ergebnisse		PCB52 Ergebnisse	
	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N
RD_251216_AMP_01_270826	6,592268433	127,4118	0	0,679381	0	1,1685447	0	6,8692474
RD_251216_AMP_02_270826	10,92078228	188,2113	0	0,608442	0	1,1694084	0	6,4163359
RD_251216_AMP_03_270826	6,540393661	126,4136	0	0,654485	0	1,3780939	0	3,379436
RD_251221_AMP_1	23,95717146	209,3661	0	0,69494	0	0,634382	0	11,847772
RD_251221_AMP_2	21,53014409	245,9993	0	0,678393	0	1,319478	0	8,3327573
RD_251221_AMP_3	23,72579382	260,2785	0	0,660517	0	0,7023347	0	8,779874
RD_251221_AMP_BLANK	3,419789235	53,91069	0	0,692069	0	1,2322547	0	2,1297999
RD_BLANK_270826	5,022737279	96,09476	0	0,620465	0	0,8965876	0	3,4281604
RD_LEBER_1_270826	3,90022352	71,19177	0	0,614503	0	1,2153421	0	3,5432801
RD_LEBER_2_270826	5,726966357	93,684	0	0,689131	0	1,1109924	0	3,5403866
RD_LEBER_3_270826	5,435760516	84,74259	0	0,602886	0	0,8319829	0	4,6446343

Probe	Fluo Ergebnisse		Pyr Ergebnisse		PCB101 Ergebnisse		PCB118 Ergebnisse	
	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N
RD_251216_AMP_01_270826	8,274930936	31,75049	7,231300505	44,13972	0	4,9159128	0,38224169	4,540078
RD_251216_AMP_02_270826	8,325157684	71,36575	7,545415197	37,40557	0	5,6370039	0,373293645	2,6956167
RD_251216_AMP_03_270826	8,24900018	32,58021	9,199807425	84,50864	0	3,1641675	0,37910322	2,5995573
RD_251221_AMP_1	12,4349196	82,89205	32,46127223	195,3198	0	9,0710842	0	0,9613534
RD_251221_AMP_2	11,69945179	93,79326	28,25595036	387,6816	0	9,8189579	0	0,9590602
RD_251221_AMP_3	12,05113402	136,3857	29,54914434	278,5654	0	11,591555	0	0,9553588
RD_251221_AMP_BLANK	7,632685306	19,77894	6,401468929	2,393576	0	38,650084	0	1,1840517
RD_BLANK_270826	8,101010162	45,79477	6,587264083	12,83217	0	3,2401981	0,367382099	2,2732423
RD_LEBER_1_270826	7,637374537	20,06924	6,770625958	14,90349	0	3,1767814	0,468008567	9,799184
RD_LEBER_2_270826	7,918513389	31,21414	6,945781413	21,0132	0	2,3958673	0,478245293	12,248394
RD_LEBER_3_270826	7,794499008	29,23654	6,816749482	18,03262	0	2,9438678	0,482901799	13,504892

Probe	PCB153 Erg.		PCB138 Ergebnisse		BaA Ergebnisse		Chr Ergebnisse	
	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N
RD_251216_AMP_01_270826	0	4,0310503	0	3,7880289	0	0,7596518	3,965279406	8,101489
RD_251216_AMP_02_270826	0	5,2160112	0	3,9386068	0	1,0944791	3,76030368	4,404012
RD_251216_AMP_03_270826	0	6,9762074	0	3,1900528	0	1,2221728	3,754665245	6,83691
RD_251221_AMP_1	0	18,75272	0	12,372383	0	1,0313985	0	0,648165
RD_251221_AMP_2	0	18,043604	0	6,6727547	0	0,7958065	0	0,802329
RD_251221_AMP_3	0	16,719801	0	10,15448	0	1,254905	0	0,644617
RD_251221_AMP_BLANK	0	1,9427221	0	0,8898168	0	1,5914971	0	1,5743
RD_BLANK_270826	0	1,9526379	0	1,2022329	0	0,8127315	3,824368689	5,843312
RD_LEBER_1_270826	0	11,900284	0	14,894485	0	1,2076971	0	1,383356
RD_LEBER_2_270826	0	45,165314	0	14,422651	0	1,399219	3,713419797	2,677863
RD_LEBER_3_270826	0	36,547308	0	13,145278	0	1,3423834	0	1,548436

Probe	PCB180 Ergebnisse		BbF Ergebnisse		BkF Ergebnisse		BaP Ergebnisse	
	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N
RD_251216_AMP_01_270826	0	2,0356125	30,94414482	4,821266	2,343726451	3,513187	0	1,396173
RD_251216_AMP_02_270826	0	2,9484632	0	1,101745	0	1,068245	0	1,811709
RD_251216_AMP_03_270826	0	1,6827745	0	1,313143	0	1,227147	0	2,57683
RD_251221_AMP_1	0	5,7911001	0	1,978082	0	2,639022	0	2,876393
RD_251221_AMP_2	0	4,8744219	0	2,175808	0	1,73225	0	2,142961
RD_251221_AMP_3	0	3,2604309	0	2,796471	0	1,897689	0	3,03091
RD_251221_AMP_BLANK	0	3,1950091	30,81424838	1,605933	0	3,252077	0	2,739752
RD_BLANK_270826			30,96238854	2,255764	0	1,357506	0	1,321114
RD_LEBER_1_270826	0	12,672959	0	1,474272	0	3,447738	0	3,849846
RD_LEBER_2_270826	0	16,829793	0	1,298217	0	1,320949	0	3,811347
RD_LEBER_3_270826	0	13,719867	0	1,487886	0	1,487886	0	3,854525

Probe	Ind Ergebnisse		DBA Ergebnisse		BghiP Ergebnisse	
	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N
RD_251216_AMP_01_270826	0	1,049427	0	1,209353	0	1,071014
RD_251216_AMP_02_270826	0	1,941422	0	1,827035	0	2,340839
RD_251216_AMP_03_270826	0	1,756191	0	2,275646	0	2,099951
RD_251221_AMP_1	0	1,23968	0	1,217916	0	1,871328
RD_251221_AMP_2	0	1,307036	0	0,641013	0	1,23702
RD_251221_AMP_3	0	0,943904	0	0,621412	0	1,397161
RD_251221_AMP_BLANK	0	0,992418	0	1,056483	0	1,139282
RD_BLANK_270826	11,28635009	2,815104	0	1,223853	0	0,966328
RD_LEBER_1_270826	0	1,453742	0	1,896898	0	1,06399
RD_LEBER_2_270826	0	1,721731	0	2,147952	0	1,118433
RD_LEBER_3_270826	0	1,581456	0	2,012674	0	0,98072

Anhang 2: Ergebnisse SPME Analyse – Erläuterung:

Proben SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_X entsprechen AMP-X-SPME und Proben SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_X entsprechen Leber-X-SPME; Gelb: S/N < 10 ; Rot: S/N < 3

Probe	Naph Ergebnisse		Acy Ergebnisse		Ace Ergebnisse		Fluoren Erg.	
	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N
SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_1	0	1,2363741	0	0,611106	11,02738591	29,72732	0	0,71133
SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_2	0	1,8441628	0	0,742845	0	1,015541	4,044986229	15,68749
SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_3	0	1,4794277	0	0,615712	0	0,48526	0	0,767844
SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_1	0	1,0352279	0	0,736407	4,917096105	9,334934	0	0,766235
SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_2	0	1,3599215	0	0,586179	0	0,463987	0	0,817086
SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_3	0	1,3901877	0	0,617352	0	0,567905	0	0,928464
SPME_Victoria_16_09_26_BLANK1_1	0	1,3737387	0	0,775907	18,14867423	74,10268	8,253114689	22,8446
SPME_Victoria_16_09_26_BLANK1_2	0	1,3903094	0	0,775643	6,564712993	2,273924	6,233887931	19,71432
SPME_Victoria_16_09_26_BLANK1_3	0	1,313811	0	0,796557	3,645709693	9,282935	5,017226214	13,20122

Probe	HCB Erg.		Phen Erg.		Anth Erg.		PCB28 Erg.	
	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N
SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_1	7,82127116	56,73447	22,28568091	28,77388	0	0,592984	0	1,258724
SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_2	1,611143726	43,10085	16,02981763	24,38563	0	2,08843	0	3,5209959
SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_3	4,314291738	39,19952	30,94575988	66,20452	0	1,497365	0	2,0726809
SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_1	59,8437024	345,4477	15,03040964	34,55078	0	1,776054	0	4,2729512
SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_2	49,26501488	416,7015	17,90041895	36,66315	0	2,485263	0	5,0077589
SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_3	38,30821169	288,3698	19,95829243	52,0094	0	0,882681	0	1,0050202
SPME_Victoria_16_09_26_BLANK1_1	0	2,0845	40,95281159	162,4748	0	0,86423	0	0,961348
SPME_Victoria_16_09_26_BLANK1_2	0	2,031183	40,86441939	210,2775	0	0,763284	0	1,5632783
SPME_Victoria_16_09_26_BLANK1_3	0	2,046602	34,6137631	194,8462	0	0,861254	0	1,5195726

Probe	Heptachlor Erg.		PCB52 Erg.		Aldrin Erg.		Fluo Ergebnisse	
	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N
SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_1	0	1,17444	2,0717211	16,25186	0	0,70396	0	0,659594
SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_2	0	2,610672	1,65016419	13,75489	0	2,70608	0	0,689642
SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_3	0	1,934358	4,257770194	16,19456	0	1,75873	0	0,743153
SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_1	0	0,820451	1,61303682	14,59911	0	0,74504	0	0,998047
SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_2	0	0,860962	1,718101448	14,59557	0	0,7176	0	1,031392
SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_3	0	1,270544	2,09794843	10,9206	0	0,74335	0	1,043808
SPME_Victoria_16_09_26_BLANK1_1	0	2,168235	2,252414279	11,49276	0	2,96512	74,89773725	357,8298
SPME_Victoria_16_09_26_BLANK1_2	0	1,848251	2,112089316	15,25584	0	1,50378	71,37277467	440,2529
SPME_Victoria_16_09_26_BLANK1_3	0	1,894059	2,294267205	12,8101	0	5,38486	65,01931057	277,7288

Probe	Pyr Erg.		PCB101 Ergebnisse		Dieldrin Erg.		DDE-4,4‘ Erg.	
	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N
SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_1	17,0952906	29,488	4,244148811	0,801357	0	1,38143	19,46759983	65,995
SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_2	13,39350137	21,35606	4,186877335	1,642271	0	1,92168	12,53663087	28,3973
SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_3	19,29444187	32,5908	6,565742181	2,961082	0	1,97042	19,60586771	22,6932
SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_1	0	0,835126	4,075407649	1,135878	0	0,93729	274,7682426	545,473
SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_2	0	0,972427	4,20756997	2,364652	0	0,90147	258,5415301	368,074
SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_3	0	0,961229	4,297219896	1,86527	0	0,9111	253,8057827	336,129
SPME_Victoria_16_09_26_BLANK1_1	41,28091748	113,8131	4,224500087	3,279957	0	0,58169	0	4,05357
SPME_Victoria_16_09_26_BLANK1_2	38,92348864	97,76672	4,136763232	2,765016	0	0,67707	0	5,00776
SPME_Victoria_16_09_26_BLANK1_3	36,07727655	130,0767	4,63042093	11,45222	0	0,96031	0	4,22258

Probe	PCB118 Erg.		DDD-4,4‘ Erg.		PCB153 Erg.		DDT-4,4‘ Erg.	
	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N
SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_1	0	1,633454	0	2,10725	3,520515774	11,27352	0	1,27679
SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_2	0	2,719824	0	3,94754	3,240231899	10,79669	0	2,24751
SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_3	0	0,678084	0	2,60404	4,710600641	7,367596	0	2,03023
SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_1	12,80822404	27,82346	0	2,77421	11,32629818	153,3574	0	3,10346
SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_2	12,45028653	16,48476	0	1,41431	10,94426216	167,2386	0	3,04522
SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_3	12,84192346	29,1627	0	2,83895	10,9092138	131,3424	0	2,62576
SPME_Victoria_16_09_26_BLANK1_1	6,431021064	4,295089	0	2,12893	3,188675166	5,624953	0	4,4098
SPME_Victoria_16_09_26_BLANK1_2	6,326741801	3,407915	0	2,03832	3,128210029	7,14593	0	4,55982
SPME_Victoria_16_09_26_BLANK1_3	6,484158014	2,693484	0	2,71702	3,229715069	9,306662	0	3,98041

Probe	PCB138 Erg.		BaA Ergebnisse		Chr Ergebnisse		PCB180 Ergebnisse	
	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N
SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_1	7,330905629	0,860957	0	2,23933	0	2,23933	6,569233756	3,707122
SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_2	6,983729361	0,46781	0	4,09038	0	4,09038	6,500072799	2,139473
SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_3	9,002479729	2,276044	0	1,47516	16,47869381	4,15295	6,881739268	7,519333
SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_1	11,46431156	53,31501	0	2,8195	0	4,07867	10,97673388	29,70247
SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_2	11,40170422	68,89593	0	3,37682	0	4,59141	10,91925178	44,38219
SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_3	11,46688856	55,70429	0	3,89445	0	3,63823	10,9148098	40,72525
SPME_Victoria_16_09_26_BLANK1_1	6,914329608	0,428731	0	0,5913	200,0756983	355,178	0	7,593633
SPME_Victoria_16_09_26_BLANK1_2	6,868300018	0,427623	0	0,59221	182,1452189	276,831	0	8,486097
SPME_Victoria_16_09_26_BLANK1_3	7,089159158	0,72981	0	0,59505	177,9137059	272,536	0	6,618543

Probe	BbF Ergebnisse		BkF Ergebnisse		BaP Ergebnisse		InP Ergebnisse	
	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N
SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_1	0	4,634	0	4,5578	0	2,4428		
SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_2	0	5,0294	0	5,0294	0	3,0221	0	12,258
SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_3	0	4,0262	0	4,0262	0	2,9697	0	8,137
SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_1	0	2,6291	0	2,6291	0	2,0948	0	3,0386
SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_2	0	3,4763	0	3,4763	0	1,9842	0	4,2631
SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_3	0	1,5907	0	4,7242	0	1,4352	0	4,5009
SPME_Victoria_16_09_26_BLANK1_1	0	1,0609	0	1,0636	0	0,7427	0	7,5183
SPME_Victoria_16_09_26_BLANK1_2	0	1,0441	0	1,0441	0	0,8349	0	7,8486
SPME_Victoria_16_09_26_BLANK1_3	0	1,1134	0	1,0243	0	1,026	0	9,1382

Probe	DdA Ergebnisse		BghiP Ergebnisse	
	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N	Calc. Conc. [pg/µl]	S/N
SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_1				
SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_2	0	9,5242		
SPME_Victoria_16_09_26_AMP1_3			0	7,5593
SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_1	0	6,2857	0	4,9001
SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_2			0	4,2041
SPME_Victoria_16_09_26_LEBER1_3	0	7,3412	0	4,3819
SPME_Victoria_16_09_26_BLANK1_1	0	8,2299	0	9,831
SPME_Victoria_16_09_26_BLANK1_2	0	7,4662	0	10,144
SPME_Victoria_16_09_26_BLANK1_3	0	6,6145	0	11,911