

**Bestimmung von kurzkettigen Chlorparaffinen (C₁₀-C₁₃) in
Wasserproben nach ISO 12010**

Bachelorarbeit im Studiengang Umwelttechnik

Vorgelegt von

Julia Schill

Gutachter: Prof. Dr. O. Elsholz (Fachhochschule Hamburg)
Dr. I. Masuck (Institut für Hygiene und Umwelt)

Hamburg-Bergedorf

am 07.05.2014

Die Bachelorarbeit wurde betreut und erstellt im Labor des Instituts für Umwelt und Hygiene

Danksagung

Die Datenerhebung für die vorliegende Bachelorarbeit wurde im Institut für Umwelt und Hygiene in Hamburg durchgeführt. An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Dr. J. Teckentrup für die interessante Themenstellung bedanken.

Ich danke Herrn Prof. Dr. O. Elsholz von der Fachhochschule Hamburg für Angewandte Wissenschaften und Dr. I. Masuck vom Institut für Umwelt und Hygiene für die unheimlich freundliche Betreuung und das Interesse, die vorliegende Arbeit zu begutachten.

Ganz besonders möchte ich Dr. I. Masuck für die ständige Diskussionsbereitschaft, Unterstützung und stete Hilfestellung danken. Der Rückhalt, den ich hier erfahren durfte, war wirklich etwas ganz besonderes.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Abteilung HU41-Wasseruntersuchungen für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Bereitstellung der Wasserproben.

Mein ganz spezieller Dank gilt meinen Eltern, sowie meinen Schwestern und meinem Freund Martin für ihre Geduld und Unterstützung.

Zu guter Letzt danke ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	1
Abkürzungsverzeichnis	4
1 Einleitung und Problemstellung	6
2 Theoretischer Teil	8
2.1 Die Wasserrahmenrichtlinie als Grundlage und Motivation der Arbeit	8
2.2 C ₁₀₋₁₃ -Chloralkane als Parameter der Wasserrahmenrichtlinie.....	9
2.3 Analytik von Chlorparaffinen (Stand der Wissenschaft)	13
2.3.1 Flüssig-flüssig-Extraktion	13
2.3.2 Reinigungsverfahren (Clean-up).....	14
2.3.3 Gaschromatographie und Massenspektrometrie	15
3 Experimentelle Durchführung	18
3.1 Geräte und Betriebsmittel	18
3.1.1 Geräte	18
3.1.2 Chemikalien	19
3.1.3 Standards.....	19
3.1.4 Interne Standards	19
3.2 Durchführung.....	20
3.2.1 Extraktion	20
3.2.2 Clean-up.....	22
3.2.3 Quantifizierung.....	23
3.2.4 Reinigung der Geräte.....	25
4 Ergebnisse und Diskussion	27
4.1 Blindwerte	27
4.2 Interner Standard	30
4.3 Wiederfindungsraten.....	32
4.4 Bestimmungsgrenze	35
4.5 Bestimmung von Chloralkanen in Realproben	35
5 Zusammenfassung	39

6	Abbildungsverzeichnis	41
7	Tabellenverzeichnis	42
8	Literaturverzeichnis	43
9	Anhang.....	45
	Erklärung und Einverständnis	46

Abkürzungsverzeichnis

BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BG	Bestimmungsgrenze
BW	Blindwert
BImSchG	Bundesimmissionsschutzgesetz
CI	chemische Ionisierung
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DIN	Deutsches Institut für Normung
EI	Elektronenstoßionisation
GC	Gaschromatographie/ Gaschromatograph
ISO	Internationale Standard Organisation
LC	Flüssigchromatographie
MS	Massenspektrometrie/ Massenspektrometer
MW	Mittelwert
NCI	negative chemische Ionisierung
NWG	Nachweisgrenze
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCP	Pentachlorphenol
POP	Persistent organische Stoffe
SCCP	short chained chlorinated paraffins
SFC	Fluidchromatographie
TA-Luft	technische Anweisung Luft
WDF	Wiederfindung
WDR	Wiederfindungsrate

WHG

Wasserhaushaltsgesetz

WRRL

Wasserrahmenrichtlinie

1 Einleitung und Problemstellung

Im Zuge der immer stärker werdenden Industrialisierung ist die Umwelt, gerade im letzten Jahrhundert, stark geschädigt worden. Da das Umweltbewusstsein der Menschen in den letzten Jahrzehnten aber immer mehr zugenommen hat, werden verstärkt Maßnahmen zum Schutz der Umwelt ergriffen. So werden von der Politik festgelegte Umweltziele in Richtlinien, Maßnahmenkatalogen und Gesetzen verankert. Mit Kontrollen wird die Einhaltung dieser Umweltziele überwacht und eingefordert. Beispiele für Gesetze und Anweisungen zum Schutz der Umwelt sind zum Beispiel die „technische Anweisung Luft“ (TA-Luft), das Bundesimmissionschutzgesetz (BImSchG) oder das Wasserhaushaltsgesetz (WHG). Chlorierte Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT), Polychlorierte Biphenyle (PCB's) und Pentachlorphenol (PCP) zählen zu den gefährlichsten Stoffen, die die Industrialisierung hervor gebracht hat. Mit der exponentiell wachsenden Erdbevölkerung nehmen die damit einhergehenden Umweltschäden durch z.B. diese Stoffverbindungen zu. Auch C₁₀₋₁₃ –Chloralkane gehören in die Gruppe der persistenten, bioakkumulierenden und toxischen Verbindungen (Hillenbrand T. e., 2006). Deutschlandweit wurde die Produktion von kurzkettigen Chlorparaffinen oder auch short chained chlorinated paraffins (SCCP) 1996 eingestellt. Allerdings wurden SCCPs weiterhin als „-Flammschutzmittel und als Weichmacher für Kunststoffe, Textilien, Dichtungsmittel und Farben eingesetzt“ (Hillenbrand, 2006,S.1). Im Jahr 2004 wurde mit der EU-Richtlinie 2002/45/EG die Verwendung von kurzkettigen Chloralkanen in der Metallbe- und Verarbeitung (Hochdruckadditiv) und zum Fetten von Leder verboten (Hillenbrand, 2006, S.1). Kurzkettige Chlorparaffine sind aufgrund ihrer Eigenschaften nach der EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG (WRRL) in Oberflächenwässern zu überwachen. Mit dem 2012 erschienenen Internationalen Standard 12010, der Internationalen Standard Organisation (ISO), ist ein Analysenverfahren für die kurzkettigen Chlorparaffinen zugänglich, das eine Überwachung von Oberflächenwässern ermöglicht und damit verlässliche und vergleichbare Daten über den Zustand der Gewässer liefert. Die Aufgabenstellung dieser Arbeit ist daher wie folgt definiert:

- Entwicklung eines selektiven Aufarbeitsverfahrens (Clean-up-Methode) zur Bestimmung von kurzkettigen Chloralkanen im Hamburger Oberflächenwasser unter Berücksichtigung der ISO 12010;
- Quantifizierung von Chlorparaffinen in den aufgearbeiteten Wasserproben mittels GC/MS-NCI;
- Bestimmung der Konzentration kurzkettiger Chlorparaffine in vom Hamburger Institut für Hygiene und Umwelt (HU) bereitgestellten Oberflächenwasserproben.

2 Theoretischer Teil

2.1 Die Wasserrahmenrichtlinie als Grundlage und Motivation der Arbeit

Die Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) stellt das rechtliche Gerüst dar, welches in Deutschland und Europa für einheitlichen und effektiven Gewässerschutz sorgen soll. Sie trat als „Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und dem Europäischen Rat vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik“ in Kraft (Wasserrahmenrichtlinie, 2000). Damit ersetzt die WRRL die alte Gewässerschutzrichtlinie 76/474/EWG (Hillenbrand et.al 2002). Die Wasserrahmenrichtlinie reformiert durch ihre neuen Ansätze die Gewässerbewirtschaftung und schafft eine Vereinheitlichung dieser. Die Betrachtung ganzer Flusseinzugsgebiete charakterisiert die integrierte Wasserwirtschaft. Diese Art der Gewässerbetrachtung schaut aber nicht nur auf ein oder zwei Ressourcen, sondern schließt Wald, Wasser, Land und aquatische Ökosysteme mit ein (Hüttl & Bens, 2012 S.195). Durch sie wird der Fluss von der Quelle bis zur Mündung als ganzheitliches System erkannt und Ländergrenzen außer Acht gelassen. Somit kann ein direkter Bezug zu Emittenten und den Immissionspunkten hergestellt werden, sowie biologische, chemische und gewässerökologische Umweltziele aufgezeigt und bearbeitet werden. Es wird nicht mehr kleinräumig gedacht, sondern das Gewässer als gesamter Naturraum betrachtet. Der „gute ökologische Zustand“ ist ein Schlüsselbegriff der Wasserrahmenrichtlinie. Artikel 1 der Richtlinie definiert die zu erreichenden Ziele wie folgt:

- Vermeidung einer weiteren Verschlechterung sowie Schutz und Verbesserung des Zustands der aquatischen Ökosysteme und der direkt von ihnen abhängenden Landökosysteme und Feuchtgebiete im Hinblick auf deren Wasserhaushalt.
- Förderung einer nachhaltigen Wassernutzung auf der Grundlage eines langfristigen Schutzes der vorhandenen Ressourcen.
- Anstreben eines stärkeren Schutzes und einer Verbesserung der aquatischen Umwelt, unter anderem durch spezifische Maßnahmen zur schrittweisen Reduzierung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten von prioritären Stoffen

und durch die Beendigung , oder schrittweise Einstellung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten von prioritären gefährlichen Stoffen.

- Sicherstellung einer schrittweisen Reduzierung der Verschmutzung des Grundwassers und Verhinderung seiner weiteren Verschmutzung.
- Beitrag zur Minderung der Auswirkungen von Überschwemmungen und Dürren (Wasserrahmenrichtlinie, 2000)

Punkt drei der oben genannten Ziele der Wasserrahmenrichtlinie fordert die Verbesserung der Wasserqualität „unter anderem durch spezifische Maßnahmen zur schrittweise Reduzierung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten von prioritären Stoffen [...] und prioritären gefährlichen Stoffen“ (Wasserrahmenrichtlinie, 2000). Eine Überwachung der Stoffkonzentrationen von prioritären und prioritären gefährlichen Stoffen in Oberflächengewässern wird in Artikel 8 der Wasserrahmenrichtlinie festgelegt. Prioritäre Stoffe sind persistent, toxisch und bioakkumulierend. Viele in diese Gruppe eingestufte Stoffe sind heutzutage ubiquitär aufzufinden.

Alle Mitgliedstaaten werden dazu verpflichtet, Programme aufzustellen, die den Zustand der einzelnen Gewässer überwachen (Wasserrahmenrichtlinie, 2000). In Bezug auf Oberflächengewässer umfassen diese Programme, welche spätestens sechs Jahre nach Inkrafttreten der Wasserrahmenrichtlinie anwendbar sein müssen, die folgenden Punkte:

- die Menge und den Wasserstand oder die Durchflussgeschwindigkeit, soweit sie für den ökologischen und chemischen Zustand und das ökologische Potential von Bedeutung sind, sowie
- den ökologischen und chemischen Zustand und das ökologische Potential (Wasserrahmenrichtlinie, 2000).

2.2 C₁₀₋₁₃-Chloralkane als Parameter der Wasserrahmenrichtlinie

In Zusammenhang mit dem Artikel 8 der Wasserrahmenrichtlinie, welcher unter anderem die Überwachung des chemischen Zustandes der Oberflächengewässer fordert, ist die Liste der prioritären Stoffe zu nennen. In diese Liste werden alle Stoffe und Stoffgruppen aufgenommen, die „ein erhebliches Risiko für oder durch die aquatische Umwelt darstellen“

(Wasserrahmenrichtlinie, 2000). Die Kommission der Wasserrahmenrichtlinie stellt eine Liste mit Vorschlägen prioritärer Stoffe vor. Die Risikobewertung dieser Stoffe erfolgt durch ein festgelegtes Verfahren, welches wiederum verschiedenen Richtlinien unterliegt (Wasserrahmenrichtlinie, 2000). Die prioritär gefährlichen Stoffe werden nach den gleichen Richtlinien eingeordnet, wobei hier besonders die „Toxizität, Persistenz und Bioakkumulation“ im Vordergrund steht. Alle Listen werden alle vier Jahre überprüft und gegebenenfalls neue Einordnungen vorgenommen, beziehungsweise neue Schadstoffe in die Listen aufgenommen (Vogt, Landesamt Nordrheinwestphalen, S 7).

Kurzkettige Chloralkane ($C_{10}-C_{13}$) bzw. SCCPs wurden im Zusammenhang mit der Wasserrahmenrichtlinie als prioritär gefährlich eingestuft. Chloralkane sind Stoffgemische mit gesättigten, größtenteils unverzweigten Kohlenstoffketten, wobei die Kettenlängen, wie auch der Gehalt der Chlorierung sehr variabel sind. Chloralkane werden je nach Kettenlänge in drei verschiedene Kategorien eingeteilt: Kurzkettige Chlorparaffine ($C_{10}-C_{13}$), mittellange Chlorparaffine ($C_{14}-C_{17}$) und langkettige Chlorparaffine ($C_{>17}$). In Europe vertriebene kurzkettige Chlorparaffine besitzen einen Chlorierungsgrad zwischen 48%-71% (Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), 2002, S.2).

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von kurzkettigen Chloralkanen werden im Folgenden tabellarisch dargestellt:

Farbe	farblos bis weiß
Aggregatzustand	flüssig (fest)
Geruch	-
Wasserlöslichkeit (20°C)	6,4-2,370 µg/l (51-71% Cl, C ₁₀₋₁₃); 150-470 µg/l (59% Cl, C ₁₀₋₁₃)
Dichte	1,18-1,59 g/cm ³ (20°C)
Dampfdruck	1,34 ⁻⁵ -1,36 x10 ⁻⁸ Pa bei 25°C (70,5-71,2% Cl, C ₁₀₋₁₃) 0,021 Pa bei 40°C (50% Cl, C ₁₀₋₁₃)
Schmelzpunkt	-30,5°C (49% Cl); 20,5°C (70% Cl)
Siedepunkt	Zersetzung bei >200°C
Henry-Konstante	0,68-648 Pa*m ³ /mol (C ₁₀ bis C ₁₂)
Brennbarkeit	Flammenhemmende Wirkung

Tabelle 2-1: Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung SCCP (Hillenbrand et al., 2006, S.3)

Bis zur Einführung der EU-Richtlinie 2002/45/EG gab es zahlreiche Verwendungsbereiche für Chlorparaffine. Langkettige, wie auch kurzkettige Chlorparaffine wurden in ganz Deutschland und Europa als Flammschutzmittel, Weichmacher und Bindemittel sowie in der Leder- und Metallverarbeitung eingesetzt.

Innerhalb der Europäischen Union ist die Produktionsmenge von SCCP in dem Zeitraum von 1998 bis 2005, wie es die folgende Tabelle aufzeigt, gleich hoch. Der Verbrauch ist allerdings stetig rückläufig.

	Produktion	Verbrauch
1998	1200 t	4075 t
2003	1200 t	1200 t
2005	1200 t	834 t

Tabelle 2-2: Produktion und Verbrauch von SCCP in der EU (Hillenbrand et al. , 2006, S.9)

SCCPs sind nach der Wasserrahmenrichtlinie als prioritär eingestuft da sie persistent, toxisch und bioakkumulierend sind.

Chlorparaffine sind persistent, da sie biologisch nicht bzw. nur schwer abbaubar sind. Sie sind bioakkumulierend, da sie aufgrund ihres unpolaren Charakters an Sedimenten und

Klärschlämme adsorbieren und nur eine geringe Mobilität besitzen. Weiterhin sind Chlorparaffine für aquatische Organismen toxisch und zeigen bei Mäusen und Ratten eine kanzerogene Wirkung.

Aufgrund dieser Eigenschaften sind SCCPs in der Umwelt trotz eines Verbotes nachzuweisen und müssen nach der Wasserrahmenrichtlinie überwacht werden.

2.3 Analytik von Chlorparaffinen (Stand der Wissenschaft)

Die Analytik von Chlorparaffinen beruht auf der Analytik von Chlorkohlenwasserstoffen. Allerdings entstehen hierbei häufig Probleme bei der Aufarbeitung und Quantifizierung, da es noch nicht ausreichend viele Quantifizierungsstandards gibt und die Quantifizierungsmethoden keine ausreichende Empfindlichkeit besitzen, um die geringen Konzentrationen der Chlorparaffine zu detektieren. Außerdem zeigen die Massenspektren hohe Interferenzen auf, die eine Quantifizierung der Chlorparaffine zusätzlich erschwert (Beaume, 2005, S.34).

In der Vergangenheit wurden meist Fische oder Fischöle auf Chlorparaffine untersucht. Aus diesem Grund wurden Extraktions- und Clean-up Methoden entwickelt, die vor Allem auf die Abtrennung von Fett abzielten (Lahaniatis, 2001)

In dieser Arbeit sollen Oberflächenwasserproben nach der ISO 12010 auf kurzkettige C₁₀₋₁₃-Chloralkane untersucht werden. Die hier verwendete Methode ist in drei Schritte gegliedert.

- Probenvorbereitung und Flüssig-Flüssig-Extraktion
- Clean-up (Extraktreinigung)
- Identifizierung und Quantifizierung des SCCP-Gehalts mittels GC/MS-NCI

2.3.1 Flüssig-flüssig-Extraktion

Bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion besteht die zu trennenden Systeme aus zwei praktisch nicht mischbaren Flüssigkeiten und einem Stoff, welcher in diesen beiden Flüssigkeiten löslich ist. Die Qualität der Trennung ist auf die unterschiedliche Löslichkeit des Analyten in den flüssigen Phasen zurückzuführen (Schwedt & Vogt, 2010, S.1) Für eine erfolgreiche Extraktion, die Voraussetzung für gute Ergebnisse ist, ist es wichtig, für eine gute Durchmischung der Flüssigkeiten zu sorgen. Je besser die Durchmischung ist, desto größer ist die Phasengrenze der beiden Lösungsmittel und der zu extrahierende Stoff kann besser von dem einen Lösungsmittel in das andere übergehen.

Die Verteilung des Analyten in den beiden flüssigen Phasen verhält sich nach dem Nernstschen-Verteilungssatz:

$$k = \frac{c_{iA}}{c_{iB}} \quad (1)$$

- A,B nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten
- c_i^A , c_i^B Gleichgewichtskonzentration des Stoffes i in A bzw. B
- k Verteilungskoeffizient

Die Praktische Extraktion ist nur dann möglich, wenn

$k \gg 1$ (bzw. wenn $k \ll 1$).

Die Trennung zweier Stoffe im gleichen Zweiphasensystem kann nur erfolgen, wenn

$k_1 \neq k_2$.

$$\text{Trennfaktor } \beta = k_1 / k_2 \quad (2)$$

k_1 Verteilungskoeffizient des Stoffes 1

k_2 Verteilungskoeffizient des Stoffes 2

(Börnack)

2.3.2 Reinigungsverfahren (Clean-up)

Das Reinigungsverfahren oder auch Clean-up genannt, dient dazu, die Probenmatrix von Störsubstanzen zu trennen. Würde kein Clean-up durchgeführt werden, so kann es zu einer Überlastung des Gaschromatographen kommen. Die Quantifizierung ist somit beeinträchtigt. Auf Grund von wenigen publizierten Daten hinsichtlich der Chlorparaffinkonzentration in Oberflächenwasserproben, sind auch nur wenige Reinigungsverfahren diesbezüglich veröffentlicht worden. Die bis jetzt verwendeten Clean-up Methoden orientieren sich stark an den Verfahren zur Untersuchung anderer chlororganischer Verbindungen. Die ISO 12010 verwendet zunächst Salzsäure, um das Kupferpulver zu aktivieren und wäscht die Säule anschließend mit destilliertem Wasser, Propanol und n-Heptan. Durch dieses Verfahren werden schwefelhaltige Störsubstanzen aus der Wasserprobe eliminiert.

2.3.3 Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Zur Identifizierung und Quantifizierung von Chlorparaffinrückständen in Oberflächenwasserproben wird in dieser Arbeit die Kombination eines Gaschromatographen (GC) mit einem Massenspektrometer (MS) und negativer chemischer Ionisation (NCI) verwendet.

Die folgende Abbildung zeigt die verwendete GC/MS-NCI mit PC:



Abbildung 2-1: GC/MS-NCI und PC (Quelle: eigenes Bild)

Die Chromatographie kann in drei verschiedene Sektoren eingeteilt werden. Bei dieser Einteilung wird die Verwendung der mobilen Phase als Kriterium herangezogen. Somit ergibt sich die Abgrenzung von Gaschromatographie, überkritischer Fluidchromatographie (SFC) und Flüssigchromatographie (LC) (Cammann, Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen, Qualitätssicherung, 2010, S268). Bei jeder dieser Trennmethode kann eine feste Phase genauso wie eine immobilisierte Flüssigkeit als stationäre Phase verwendet werden. Die Entscheidung, welchen Charakter die stationäre und die mobile Phase

schlussendlich besitzen, hängt von der Art der Problemstellung ab. In der GC hat sich die Verwendung von Trennsäulen als stationäre Phase durchgesetzt. Diese Säulen haben Innendurchmesser von einigen Mikrometern bis hin zu einigen Zentimetern. In diesen Säulen befinden sich die verschiedenen stationären Phasen, durch die dann der Trägerstrom samt dem zu analysierenden Probengemisch strömt (Cammann, Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen, Qualitätssicherung, 2010, S.268). Die Trennung beruht auf der Tatsache, dass jede Substanz des zu analysierenden Substanzgemisches, unterschiedlich lange auf der Trennsäule verbleibt. Diese Zeit wird auch Verweilzeit genannt. Diese Verweilzeit ist für jeden Stoff spezifisch. Die einzelnen Substanzen verlassen nacheinander die Trennsäule und können somit einzeln vom Detektor detektiert werden. Abbildung 2 zeigt den schematischen Aufbau eines Gaschromatographen:

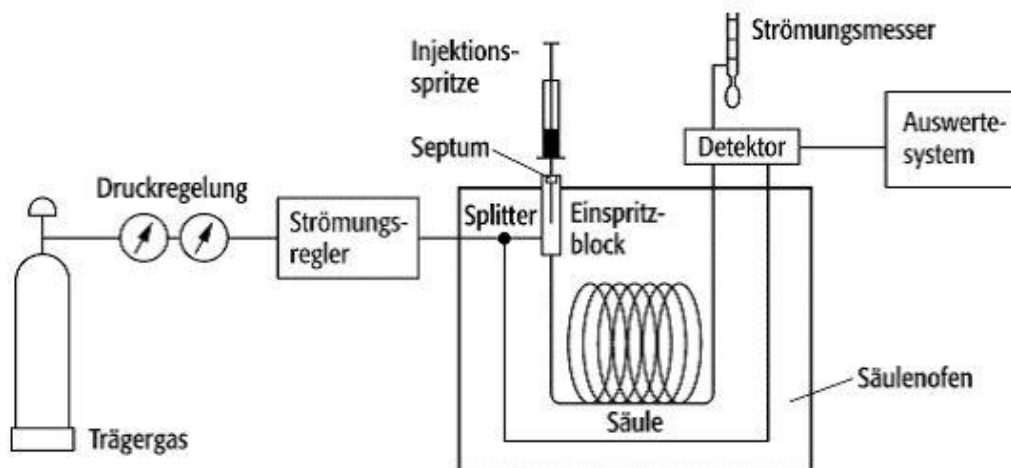


Abbildung 2-3 Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen Quelle: (www.techniklexikon.net, 2010)

Um die Substanzen, die aus der Säule treten eindeutig zu identifizieren, wird die Gaschromatographie mit einer anschließenden Massenspektrometrie gekoppelt. In der Massenspektrometrie werden Ionen in einer Ionenquelle produziert, diese in einem Massenfilter wie z.B. einem Quadrupol selektiert und im Detektor detektiert. Die nachfolgende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau eines in der Massenspektrometrie verwendeten Quadrupols:

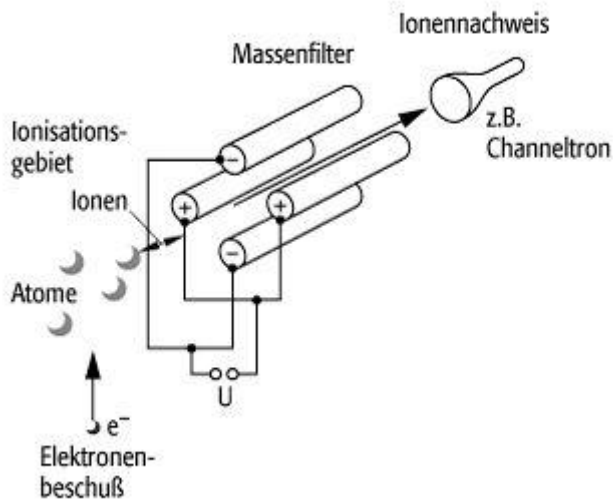


Abbildung 2-2 Schematischer Aufbau eines Quadrupols Quelle: (www.techniklexikon.net, 2010)

Die Ionisierung erfolgt in der Ionenquelle durch Elektronenstoßionisation (EI) oder durch chemische Ionisation (CI). Bei der Elektronenstoßionisation produziert ein als Filament bezeichneter Glühfaden Elektronen, die die neutral geladenen Analytmoleküle in positiv geladene Ionen fragmentieren. Im Gegensatz dazu wird bei der chemischen Ionisation zusätzlich ein Reagenzgas wie z.B. Methan in die Quelle gegeben, das dafür sorgt, dass die Elektronen aus dem Filament sich verlangsamen und sich an die neutral geladenen Analytmoleküle anlagern. Dabei entstehen negativ geladene Ionen. Daher heißt diese Ionisierungsart negative chemische Ionisierung (NCI). Halogenierte Verbindungen wie die Chlorparaffine haben eine Elektronenaffinität und sind aufgrund dessen für die negative chemische Ionisierung, wie sie in der ISO 12010 und in dieser Arbeit verwendet wird, geeignet.

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Geräte und Betriebsmittel

3.1.1 Geräte

Gaschromatograph:	Agilent 6890
Autosampler:	Gerstel MPS 2
Massenselektiver Detektor:	Agilent 5973
Bakerkasten:	J.T. Baker Inc.
Hotplate Stirrer	HTS-1003 Firma: LMS
Pasteurpipetten aus Glas	
Analysenwaage	Bereich: 10mg- 303 g, Genauigkeit: $\pm 0,0001$ g
Magnetrührer	Neolab D-6010
Glasgeräte	u.a. Glassäulen mit 30cm Länge und 12,5mm Durchmesser
Zentrifuge	Eppendorf Centrifuge 5804
Muffelofen	400°C
Ultraschallbad	Branson 8200

3.1.2 Chemikalien

Natriumsulfat	0,63-2,0 mm Fa. Merck KGaA, Darmstadt
Kupfer	≥ 99.5% (complexometric) Fa. Aldrich Chemistry
Florisil	0.15-0,25 mm, Fa. Merck KGaA, Darmstadt
Aceton	Fa. Merck KGaA, Darmstadt
Salzsäure	c(HCl) = 2mol/l (2 N) , Fa. Merck KGaA, Darmstadt
n-Heptan	Fa. Merck KGaA, Darmstadt
Isooctan	Fa. Merck KGaA, Darmstadt

3.1.3 Standards

Alle Standardlösungen wurden von der Firma Dr. Ehrendorfer GmbH, Augsburg bezogen.

- Chloroparaffin C10-C13 Mix 1 (Hordalub 17 s-1) in Cyclohexan
- Chloroparaffin C10-C13 Mix 3 (Cereclor 70 s1) in Cyclohexan
- Chloroparaffin C10-C13 Mix 4 (Hordalub 80 s1) in Cyclohexan

3.1.4 Interne Standards

- 1,1,1,3,10,11-hexachloroundecan
- 1,1,1,3,11,13,13,13-octachlorotridecan
- 1,2,5,5,6,9,10-heptachlorodecan

3.2 Durchführung

Nach ISO 12010 werden Oberflächenwasserproben mit Hilfe einer Flüssig-Flüssig-Extraktion extrahiert. Im Anschluss folgt das Clean-up, bei dem weitere Störsubstanzen entfernt werden. Die Quantifizierung wird durch einen Gaschromatographen mit einer kurzen Kapillarsäule durchgeführt. Die Detektion wird zum Schluss mit einem Massenspektrometer (MS) unter Verwendung von negativer chemischer Ionisation (NCI) realisiert. Die Auswahl der jeweiligen Massenfragmente ist spezifisch für die unterschiedlichen technischen Gemische wie auch für ihre unterschiedlichen Chlorgehalte und das Kohlenstoffverteilungsmuster.

Das Chromatogramm, wird nach ISO 12010 über die gesamte Retentionszeit der SCCPs integriert. Die Konzentration der gesamten SCCPs in der Probe kann schlussendlich erst ermittelt werden, wenn eine Kalibrierung mit Hilfe von multipler, linearer Regression durchgeführt wurde. Hierzu werden verschiedene Standards in Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen gebracht und gemessen. Es müssen mindestens drei verschiedene technisch hergestellte Standards verwendet werden. Alle Standards müssen verschiedenen kurz-kettigen Chlorparaffingemischen in ihren Kohlenstoffverteilungsmustern und Chlorgehalten ähneln. Nur so können diese Standardmische eine möglichst breite Anzahl an technisch hergestellten SCCPs und deren Konzentrationen, so wie sie bereits in Umweltproben gefunden wurden, widerspiegeln. Diese Vielzahl an Kohlenstoffverteilungsmustern und Chlorgehalten kann nicht von nur einer definierten Standardsubstanz dargestellt werden.

3.2.1 Extraktion

Nach ISO 12010 wird die Flüssig-Flüssig-Extraktion direkt in der Probeflasche durchgeführt. Als Extraktionsmittel wird 10ml n-Heptan der Probe zugegeben. Die Probeflasche wird auf einer Rührplatte mit Magnetrührer für zwei Stunden durchgerührt.

Nach zwei Stunden sollte die Extraktion abgeschlossen sein. Mit Hilfe eines Mikro-Separators (Abb. 3.1.) wird die obere organische Phase von der unteren wässrigen Phase getrennt.



Abbildung 3-1: Mikroseparator Quelle: eigenes Bild

Für die Trennung der Phasen wird destilliertes Wasser in den Separator gefüllt und die organische Phase, welche auf Grund ihrer geringeren Dichte, auf der anorganischen schwimmt, nach oben gedrückt. Über einen Überlaufhahn wird die organische Phase in ein Einwegreagenzglas überführt. Bei der Aufarbeitung von Realproben kann es leicht zu einer Emulsionsbildung kommen. Diese Emulsionen kann mit Hilfe einer Zentrifuge aufgebrochen werden.

Um das Extrakt nach der Flüssig-Flüssig-Extraktion auf 1 ml einzuengen wird das Lösungsmittel mit Hilfe eines Stickstoffstromes entfernt. Um möglichst viele Extrakte gleichzeitig bearbeiten zu können, wird eine Einblasvorrichtung, wie in Abbildung 3.2 dargestellt, verwendet. Ein Wasserbad, bei ca 50°C, beschleunigt das Verdampfen zusätzlich. Anschließend erfolgt das Clean-up, bei dem eventuelle Störsubstanzen entfernt werden.

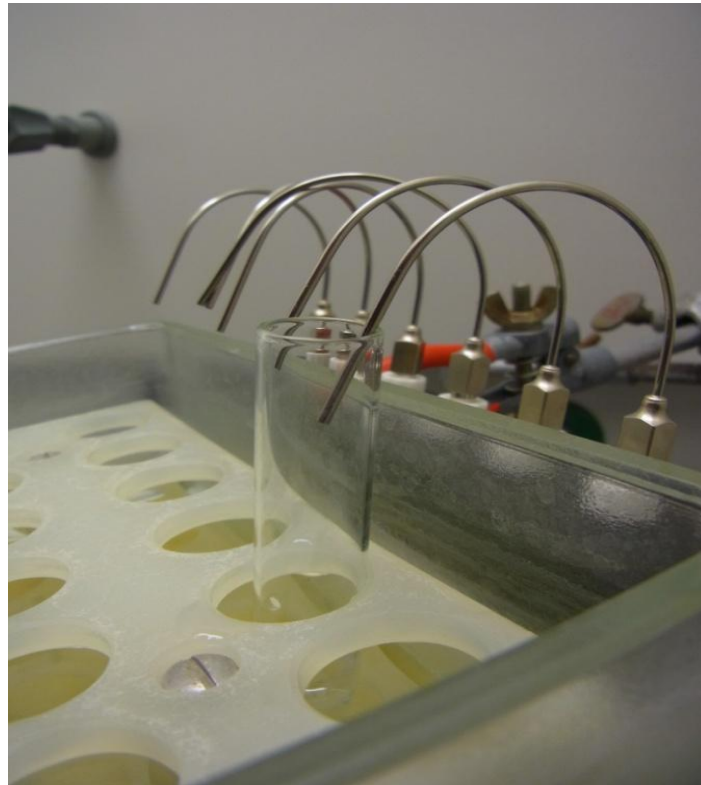


Abbildung 3-2: Einblasvorrichtung Quelle: eigenes Bild

3.2.2 Clean-up

Als Säule wird eine Glassäule mit zehn Millimeter Innendurchmesser und 300 Millimeter Länge nach ISO 12010 aufgebaut. Die Säule verfügt über einen Absperrhahn aus Teflon. Handelsübliche Wolle dient als Stopfen, um das Adsorbens zurückzuhalten. Zunächst wird 2,5 g Kupfer Pulver in die Säule gegeben und mit Hilfe eines Glasstempels gut festgedrückt. Es ist wichtig, dass hier keine Luftblasen eingeschlossen werden. Zudem kann die Säule leicht geklopft werden, damit sich das Kupfer noch besser setzt. Nun aktivieren 10 ml 2 molare Salzsäure das Kupfer, 25 ml destilliertes Wasser gefolgt von 20 ml Aceton waschen das Kupfer. Zum Schluss konditionieren zwei ml n-Heptan das Kupfer zusätzlich. Über das Kupfer wird dann 3,0 g Florisil gegeben. Das Florisil ($\text{MgO}/3,75 \text{ SiO}_2 / (x) \text{ H}_2 \text{ O}$) ist das eigentliche Adsorbens. Ist es durch n-Heptan aktiviert, so sorgt es dafür, dass organische Halogene vom Extrakt separiert werden (ISO 12010, 2012). 1,0 g Natriumsulfat schließt die Trennstrecke nach oben hin ab. Es werden nun 10 ml n-Heptan auf die vorbereitete Säule pipettiert. Ab jetzt sollte das gepackte Material zu jeder Zeit mit einem Flüssigkeitsfilm bedeckt sein, um ein Austrocknen des Adsorbens zu vermeiden (Cammann, Instrumentelle Analytische

Chemie: Verfahren Anwendungen und Qualitätssicherung, 2001). Ist das n-Heptan durch die Säule gelaufen, kann, das nach Punkt 3.2.1 gewonnene Extrakt, auf die Säule aufgegeben werden.

Man lässt die Probe nun soweit eluieren, bis der Meniskus der Flüssigkeit kurz über der Natriumsulfatphase liegt. Das Flüssigkeitsvolumen, welches schon durch die gesamte Säule gelaufen ist, wird nun verworfen. Im Anschluss wird ein Fließmittelgemisch mit unterschiedlichen Zusammensetzungen auf die Säule gegeben und in einzelnen Fraktionen aufgefangen. Tabelle 3-1 zeigt die graduelle Veränderung der Fließmittelzusammensetzung.

Schritt	Menge des Fließmittels		Zusammensetzung des Fließmittels [v/v]	Eluat
A	5 x	2 ml	n-Heptan/Aceton (98:2)	verwerfen
B	1 x	2 ml	n-Heptan/Aceton (85/15)	verwerfen
C	1 x	2 ml	n-Heptan/Aceton (85/15)	verwerfen
D	2 x	2 ml	n-Heptan/Aceton (50/50)	aufgefangen
E	1 x	1 ml	n-Heptan/Aceton (50/50)	verwerfen

Tabelle 3-1: Fließmittelzusammensetzung

Nach dem Clean-up wird das aufgefangene Probenvolumen noch einmal unter Stickstoff auf 200 µL eingengt.

Nun kann die Probe von der GC-MS-NCI gemessen werden.

3.2.3 Quantifizierung

Die Bestimmung der Konzentration von SCCP kann allerdings erst nach der Kalibrierung des Systems erfolgen. Kalibriert wird mit mehrfacher linearer Regression und mindestens drei verschiedenen technisch hergestellten Standard Gemischen. Jedes dieser Gemische ähnelt dem Kohlenstoffverteilungsmuster und Chlorgehalt verschiedener technisch hergestellter Mixturen. In dieser Arbeit wird mit Hordalub 17 -s1 (Mix1), Hordalub 80 -s1 (Mix4) und Cereclor 70 -s1 (Mix 3) die Kalibrierung des Systems vorgenommen. Das Pippetierschema für die Kalibrierlösungen sieht wie folgt aus:

Lösung	1	2	3
Aceton	850 µL	400 µL	0 µL
Standard-Gemisch	150 µL	600 µL	1000 µL
µg/ml Standard-Gemisch in Aceton	0,15	0,6	1

Tabelle 3-2: Pipettierschema

Chlorparaffine werden als Summe bestimmt. Sie bilden keine basisliniengetrennten Peaks. Jede Kalibrierlösung besitzt aber eine individuelle Form und ein bestimmtes Retentionszeitintervall. Die folgende Abbildung zeigt ein typisches Chromatogramm des Standardgemisches Hordalub 17- s1:

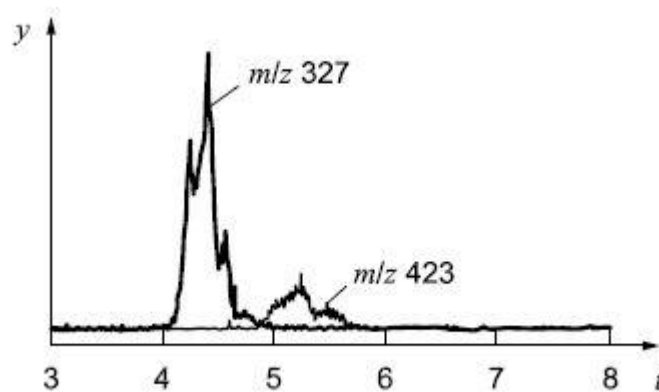


Abbildung 3-3: Chromatogramm von Hordalub 17 –s1 Quelle: (ISO 12010, 2012)

Die Messung der Chlorparaffine findet im selektiven Ionen Modus statt. Vier verschiedene Massenfragmente werden hier gemessen.

In der folgenden Tabelle werden die typischen Retentionszeitintervalle der verschiedenen Massenfragmente dargestellt:

m/z Value (Masse)	ungefähre Retentionszeitintervalle in Minuten
327	4,0 - 5,0
375	4,5 - 5,5
409	4,7 - 5,4
423	4,5 - 6,0

Tabelle 3-3 Retentionszeitintervalle der verwendeten Standardmixe (ISO 12010, 2012)

Jede der Kalibrierlösungen wird von der GC gemessen und die Peaks über ihr gesamtes Retentionszeitintervall integriert. Erst mit dem Ergebnis der Integration kann die tatsächliche Konzentration von SCCPs ermittelt werden. Hierfür wird ein bereitgestelltes Excel-Datenblatt verwendet, in das zunächst die Peakflächen aller Kalibrierlösungen und anschließend aller Proben eingetragen werden. Die Auswertung erfolgt anschließend mittels multipler linearer Regression.

3.2.4 Reinigung der Geräte

Alle in der Aufarbeitung verwendeten Geräte werden gereinigt, bevor sie benutzt werden. Für die Blindwertbestimmung werden die verwendeten Braunglasflaschen dreimal mit jeweils ungefähr zwei bis drei Milliliter Aceton gespült und über Kopf getrocknet. Im Anschluss werden die Glaswände mit Isooctan deaktiviert.

Das Zubehör des Baker-Kastens, wie die Hähne, Bakernadeln und die verwendeten Teflonschläuche, werden dreimal für zehn Minuten in einem Ultraschallbad mit Aceton gereinigt. Hier ist darauf zu achten, dass bei jedem Reinigungsschritt neues Aceton verwendet wird.

Die Glassäule, sowie die Einwegreagenzgläser, die Zentrifugengläser, die Separatoren und die Überlaufhähne werden ebenfalls dreimal mit Aceton gereinigt. Mit einer Pasteurpipette wird dreimal ungefähr zwei Milliliter Aceton auf die Geräte gegeben und diese anschließend unter dem Abzug getrocknet.

Das Florisil und das Natriumsulfat werden vor Gebrauch im Muffelofen bei 600°C über Nacht ausgeheizt und so aktiviert. Danach werden beide Substanzen in einem Exikator gelagert.

Jede Hamiltonspritze wird nach Gebrauch zehnmal mit Aceton aufgezogen und gereinigt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Da es sich bei dem Analysenverfahren von Chlorparaffinen aus Oberflächenwasser nach ISO 12010 um kein im Institut etabliertes Verfahren handelt, muss dieses zu Beginn aufgebaut und das Verfahren überprüft werden. Anschließend werden Oberflächenwasserproben aus Hamburger Flüssen gezogen, um sie auf die Gehalte an Chloralkanen zu untersuchen. Anschließend soll eine Aussage über die Ergebnisse entsprechend der Wasserrahmenrichtlinie getroffen werden.

4.1 Blindwerte

Im Zuge der gesamten Datenerhebung für diese Arbeit wurde das Analysenverfahren auf Blindwerte aus den Materialien überprüft. Um die Gehalte an SCCP aus der Umgebung niedrig zu halten, wurde das gesamte Laborglas wie unter Punkt 3.2.4 gereinigt.

Ein wichtiger Arbeitsschritt in diesem Zusammenhang war das Ermitteln des richtigen Wassers. Es musste ein Wasser mit möglichst geringem Eigenanteil an Störsubstanzen gefunden werden. Normales Leitungswasser und Reinstwasser wurden auf Grund zu hoher Gehalte an SCCP ausgeschlossen. Die Abbildungen 7 und 8 zeigen die Chromatogramme von der Blindwertbestimmung mit Reinstwasser (Abbildung 7) und Leitungswasser (Abbildung 8). Die Blindwerte vom Reinstwasser liegen weit über den gemessenen Blindwerten vom Leitungswasser. Eine Vermutung über den Grund für diese hohen Blindwerte ist, dass die Schläuche der Reinstwasseraufbereitungsanlage Störsubstanzen produzieren. Dieser Vermutung konnte im Verlauf dieser Arbeit allerdings nicht nachgegangen werden. Auch das Leitungswasser wies zu hohe Gehalte an Störsubstanzen auf und konnte somit nicht für die Analytik verwendet werden.

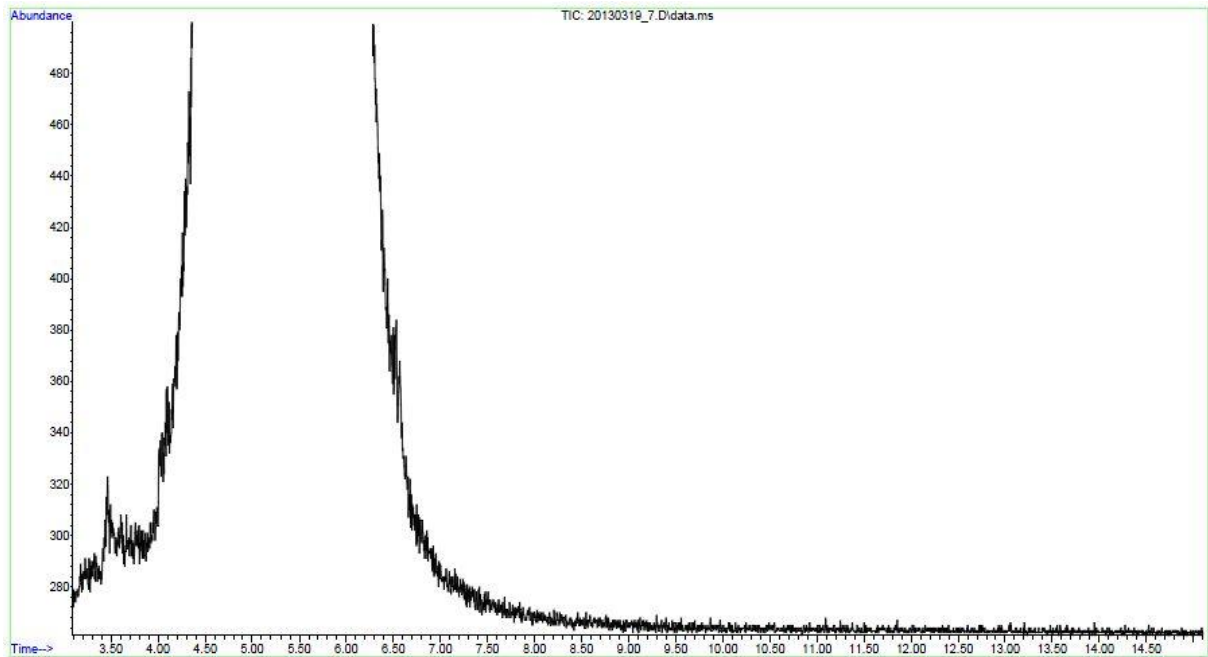


Abbildung 4-1 Blindwertbestimmung mit Reinstwasser Quelle: Institut für Hygiene und Umwelt

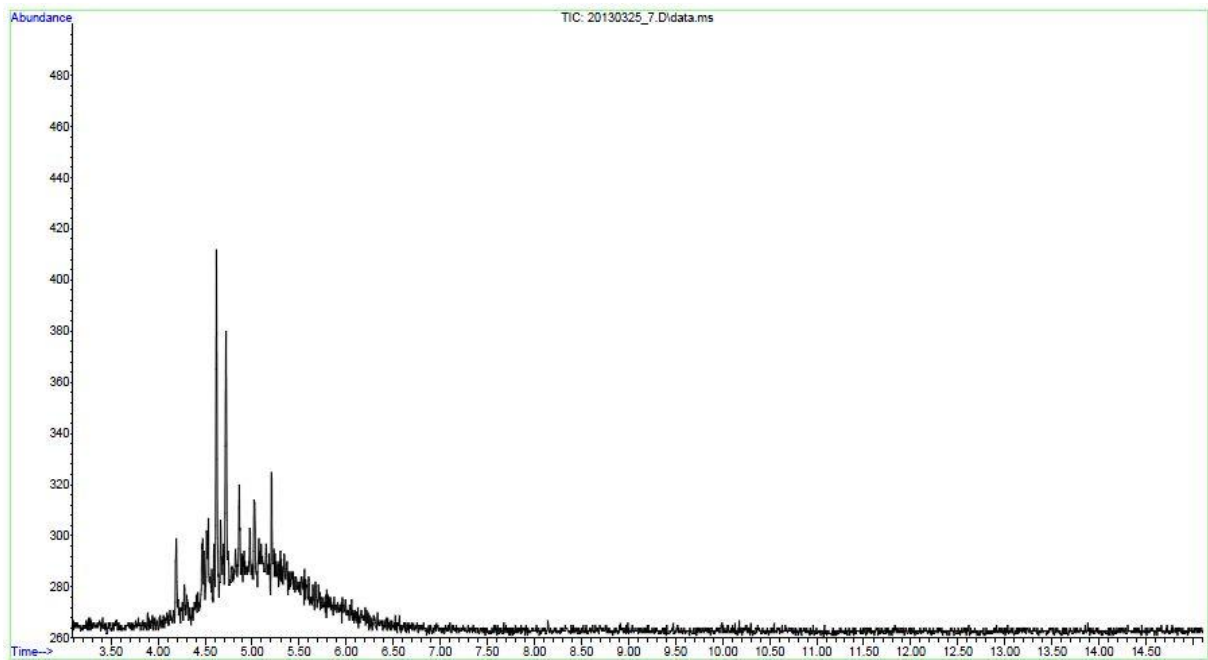


Abbildung 4-2 Blindwertbestimmung mit Leitungswasser Quelle: Institut für Hygiene und Umwelt

Einzig das Wasser aus der Lüneburger Heide produzierte kontinuierlich geringe Blindwerte (siehe Abbildung 4-3). Das Wasser wurde von Kollegen aus dem Institut für Umwelt und Hygiene bereitgestellt.

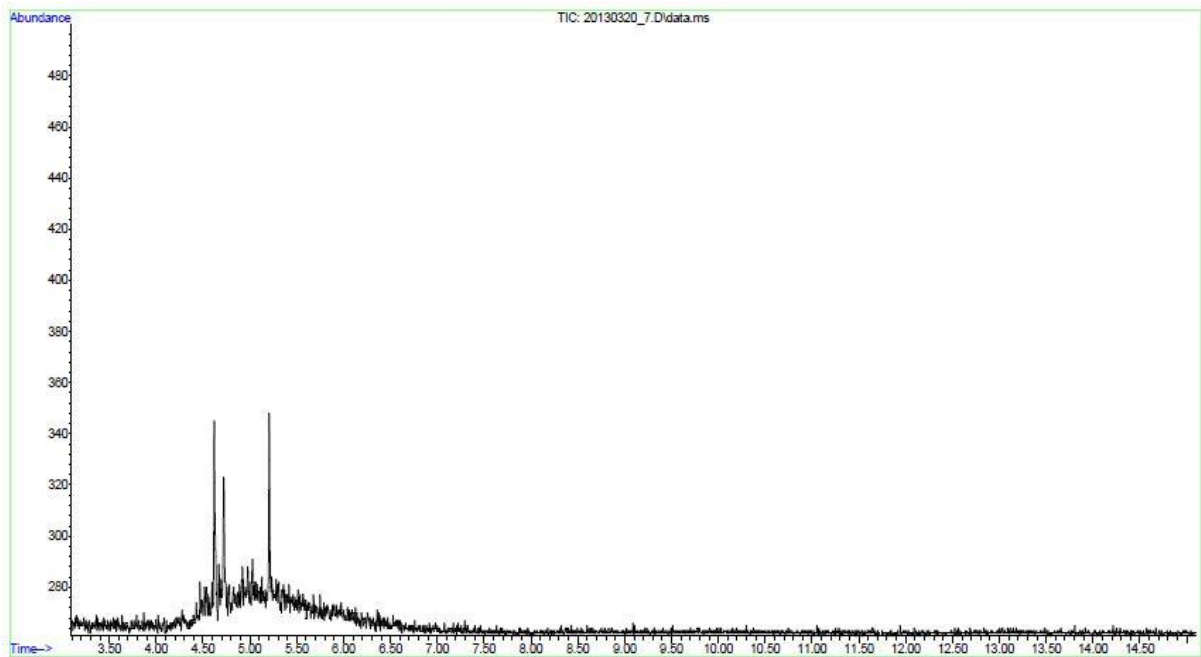


Abbildung 4-3 Blindwertbestimmung mit Heidewasser Quelle: Institut für Hygiene und Umwelt

Die Blindwerte der Heidewasserproben wurden in regelmäßigen Abständen überprüft und sind in Abbildung 4-4 graphisch dargestellt:

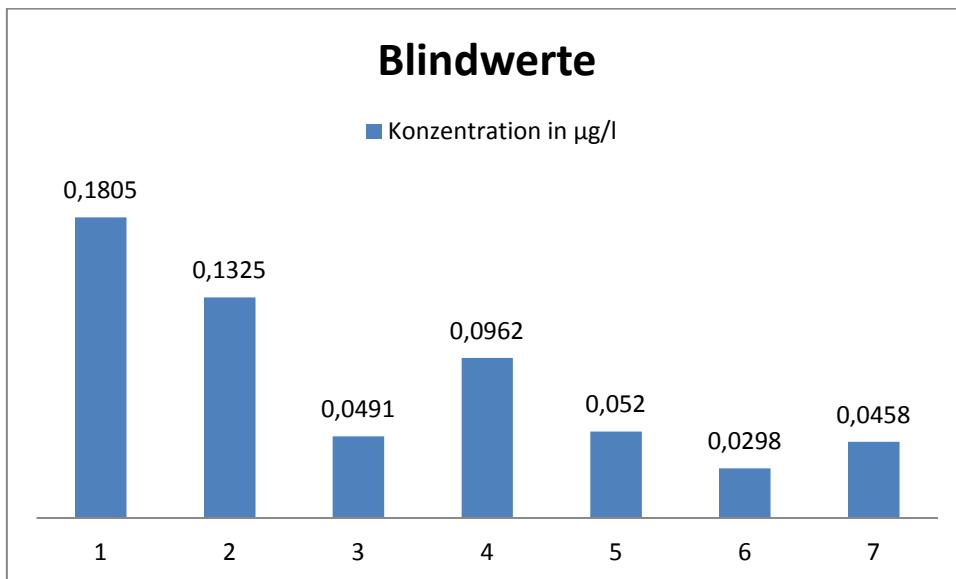


Abbildung 4-4 Blindwerte von Heidewasserproben

Die Gehalte an Chlorparaffinen aus der Umgebung schwanken zwischen 0,023 µg/l und 0,181 µg/l (siehe Abbildung 4-4), bleiben aber durchgängig in einem tolerierbaren Bereich. Diese werden von den bestimmten Gehalten an SCCPs in Realproben abgezogen.

4.2 Interner Standard

Nach ISO 12010 dürfen verschiedene Lösungen als interner Standard verwendet werden. Die Lösungen müssen allerdings einen Chlorgehalt zwischen 49% und 67% enthalten. Die Norm schlägt die Verwendung der folgenden drei Lösungen vor:

- 1,1,1,3,10,11- hexachloroundecan, mit z.B. 0,1 µg/ml;
- 1,1,1,3,11,13,13,13- octachlorotridecan, mit z.B. 0,1 µg/ml;
- 1,2,5,5,6,9,10-heptachlorodecan, mit z.B. 0,1 µg/ml.

Bei dem Clean-up über eine chromatographische Säule wird die Fraktion D, in dem sich die zu untersuchenden Komponenten befinden, aufgefangen. Die anderen Fraktionen dienen dem Entfernen von Störsubstanzen. Um sicherzustellen, dass der interne Standard auch in Fraktion D eluiert, wurden alle Fraktionen auf den internen Standard 1,1,1,3,10,11-Hexachloroundecan und anschließend auf 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlorodecan untersucht.

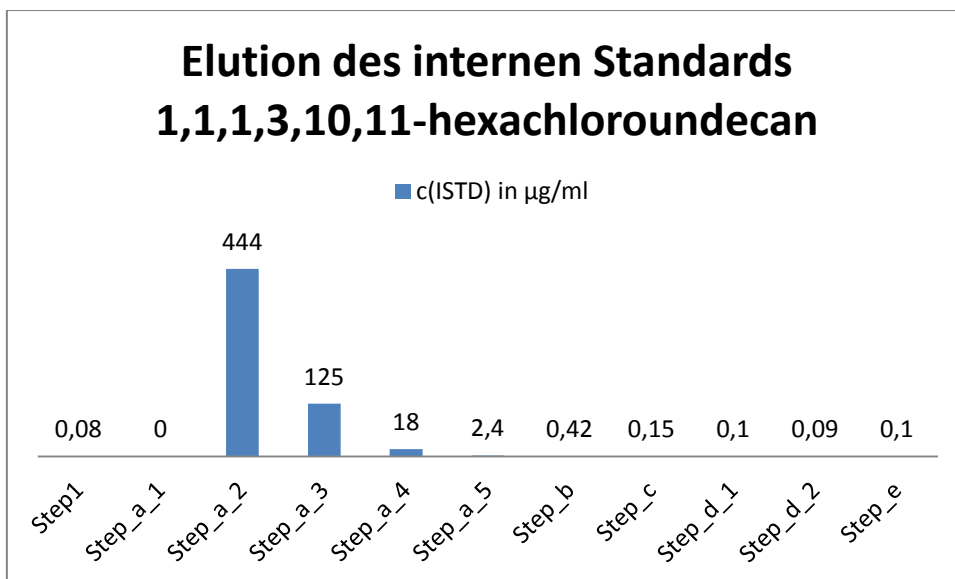


Abbildung 4-5 Elution des internen Standards 1,1,1,3,10,11-hexachloroundecan

In Abbildung 4-5 ist zu erkennen, dass der interne Standard 1,1,1,3,10,11-Hexachloroundecan in Fraktion A eluiert. Der zweite interne Standard 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlorodecan eluiert ebenfalls in Fraktion A (siehe Abbildung 4-6).

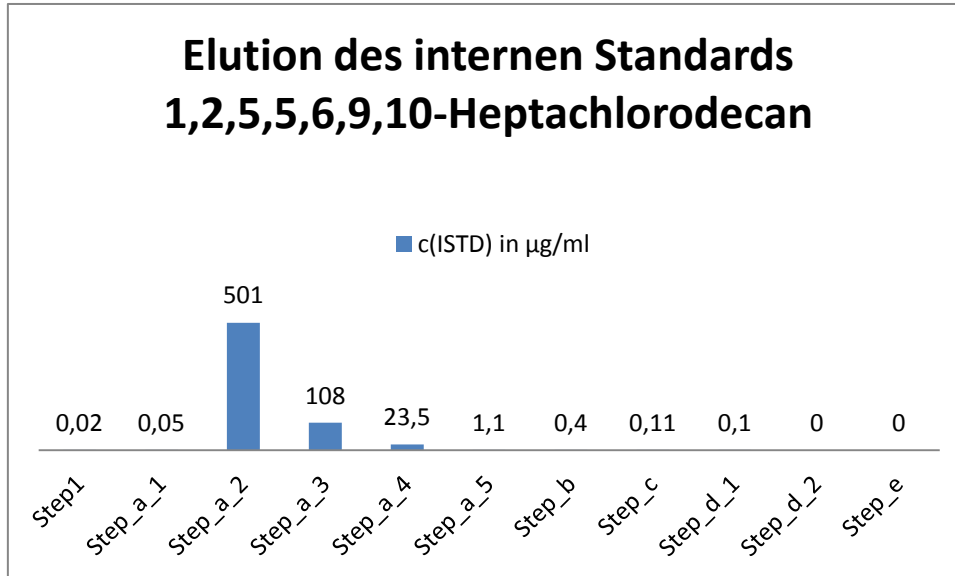


Abbildung 4-6 Elution des internen Standards 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlorodecan

Die gleiche Untersuchung erfolgte auch mit Chlorparaffin-Standards wie z.B. mit Hordalub 17 –s1 (Mix 1) und mit Cereclor 70 –s1 (Mix 3). Eine Wiederholung dieses Verfahrens hat ergeben, dass der größte Teil der SCCP Verbindungen in den Fraktionen C, D und E eluieren. Siehe Abbildung 4-7.

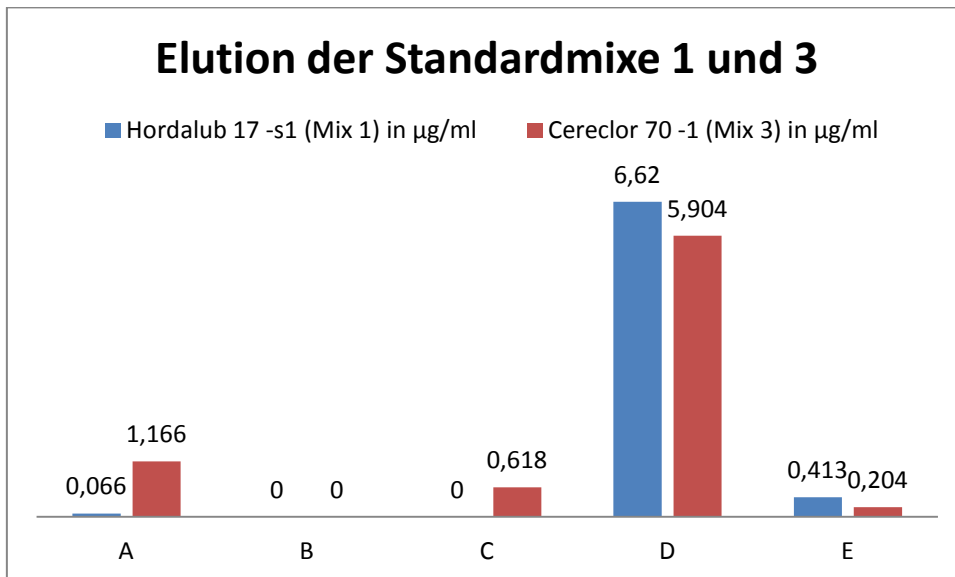


Abbildung 4-7 Elution der Standardmixe 1 und 3

Aus diesen Versuchen war ersichtlich, dass die internen Standards in Fraktion A, aber die zu untersuchenden Komponenten in Fraktion D und E eluieren. Weitere Wiederholungen zeigten immer wieder das gleiche Verhalten. Ein Auffangen aller Fraktion würde bedeuten, dass es zu keiner Abtrennung von Störsubstanzen käme und die Ergebnisse der Bestimmung von SCCP in Oberflächenwasserproben verfälschen würde. Daher folgten alle weiteren Aufarbeitungen ohne internen Standard und die Fraktion D und E wurden für die Analyse aufgefangen.

4.3 Wiederfindungsraten

Bevor Realproben gemessen werden können, muss gezeigt werden, dass das Clean-up mehr als 80% der SCCPs in der aufgefangenen Fraktion hervorbringt. Hierfür wird die Wiederfindungsrate (WFR) in regelmäßigen Abständen bestimmt.

Ein Liter SCCP-freies Wasser (Heidewasser) wird mit jeweils 200 µL Hordalub 17 -s1 (1 µg/mL), Hordalub 80 -s1 (1 µg/mL) und Cereclor 70 -s1 (1 µg/mL) dotiert, und anschließend die Extraktion wie unter Punkt 3.2.1 durchgeführt.

Die Wiederfindungsrate wird folgendermaßen bestimmt:

$$WFR = \frac{X_{ist}}{X_{soll}} \quad (3)$$

$$WFR [\%] = \frac{X_{ist}}{X_{soll}} * 100 \quad (4)$$

Mit:

X_{ist} = Messergebnis,

X_{soll} = Sollwert Messergebnis

WFR = Wiederfindungsrate

WFR [%] = Wiederfindungsrate in Prozent

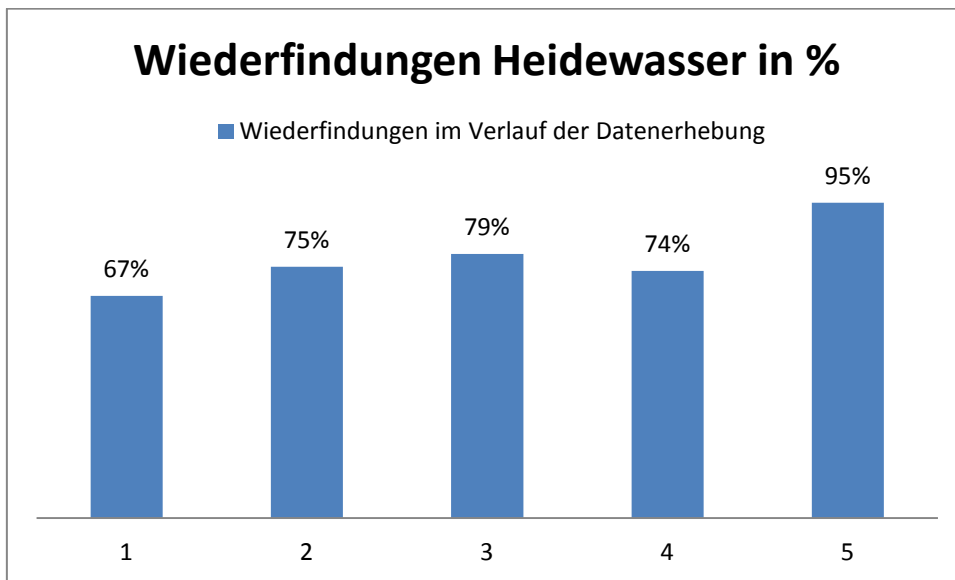


Abbildung 4-8 Wiederfindungsraten mit Heidewasser

Die ISO 12010 verlangt eine regelmäßige Überprüfung der Wiederfindungsraten des Systems. Es wurden zunächst nur Heidewasserproben auf ihre Wiederfindungsraten überprüft. In Abbildung 4-8 ist zu erkennen, dass die Wiederfindungsraten im Verlauf von 5 aufeinanderfolgenden Untersuchungen immer besser wurden. Schon bei der dritten Überprüfung wurden die, in der ISO 12010 verlangen 80 % fast erreicht. Die Aufarbeitung konnte schließlich kontinuierlich Wiederfindungsraten zwischen 74 und 95 % aufweisen.

Diese Werte liegen in einem tolerierbaren Bereich und zeigen, dass das Verfahren leistungsstark ist. Nun können Realproben von Hamburger Oberflächenwasser gemessen werden. Auch hier muss die Wiederfindung (WDF) des Verfahrens ständig überprüft werden, um einen eventuellen Leistungsabfall des Systems frühzeitig zu erkennen. Bei der Überprüfung der Wiederfindung von Realproben von Hamburger Oberflächenwasser wurde jeweils eine doppelte Aufarbeitung vorgenommen. Eine Probe einer Messstelle wurde mit jeweils 200 µL Hordalub 17 -s1 (1 µg/mL), Hordalub 80 -s1 (1 µg/mL) und Cereclor 70 -s1 (1 µg/mL) dotiert und die zweite undotiert aufgearbeitet und anschließend mittels GC/MS-NCI gemessen. Alle Ergebnisse wurden in das bereitgestellte Excel-Datenblatt übertragen, die Konzentrationen von kurzkettigen Chlorparaffinen so ermittelt und die WDF nach den Gleichungen (3) und (4) berechnet. Zu beachten ist allerdings, dass bei der WDF von Realproben immer auch der Blindwert eine Rolle spielt und mit in die Berechnungen einfließen muss. So wird zunächst von jeder dotierten und von jeder undotierten Oberflächenwasserprobe der Mittelwert der vorher gemessenen Blindwerte abgezogen. Erst mit diesen Werten kann die WDF berechnet werden, da ausgeschlossen ist, dass Störsubstanzen aus der Analytik die Messergebnisse beeinflussen.

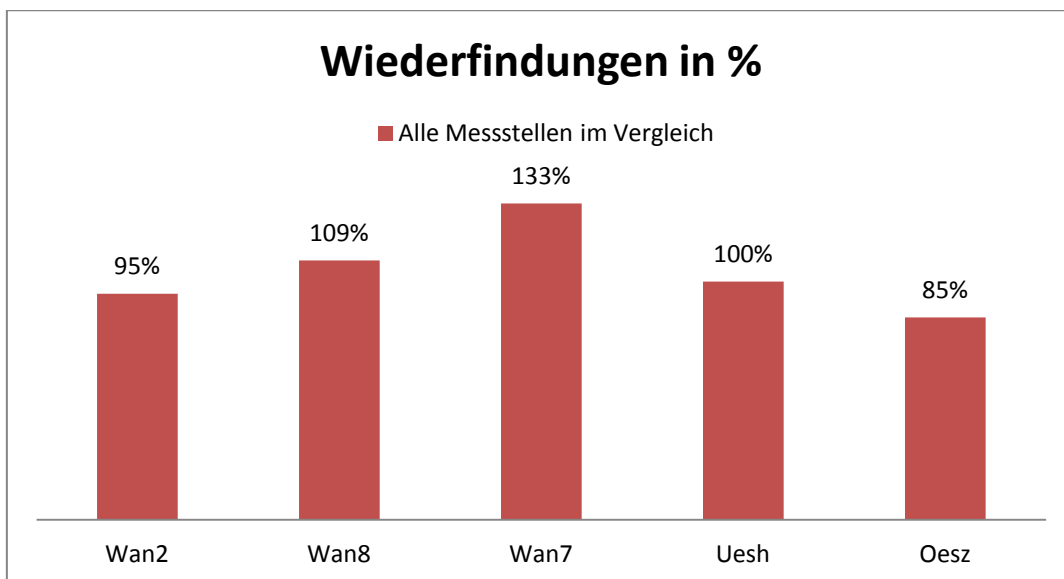


Abbildung 4-9 Wiederfindungsraten der Realproben

Abbildung 4-9 zeigt, dass die Analytik auch bei den Oberflächenwasserproben aus Wandse und Elbe leistungsstark ist und gute Wiederfindungsraten zwischen 85 % und 133 % erreicht werden können.

4.4 Bestimmungsgrenze

„Die Nachweisgrenze dient zur Bewertung einer bereits durchgeführten qualitativen Analyse (a-posteriori-Entscheidung) und ermöglicht den Rückschluss auf das Vorhandensein bzw. Nichtvorhandensein einer Substanz“ (DIN 32645 Chemische Analytik- Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholungsbedingungen- Begriffe, Verfahren, Auswertung, 2008). Die Nachweisgrenze (NWG) und die Bestimmungsgrenze (BG) wurde nach der Norm 32645 vom Deutschen Institut für Normung (DIN) berechnet. Diese Methode wird auch Leerwertmethode genannt.

Jeweils 50 µL von Hordalub 17 -s1 (1 µg/mL), Hordalub 80 -s1 (1 µg/mL) und Cereclor 70 -s1 (1 µg/mL) wurden in ein GC-Vial pipettiert und mit jeweils 850 µL Aceton aufgefüllt. Das Volumen von 1 mL wurde anschließend auf jeweils 12 Vials aufgeteilt und mittels GC/MS-NCI gemessen. Die ermittelten Konzentrationen wurden in das Excel-Datenblatt aus DIN 32645 eingetragen und so die Bestimmungsgrenze und die Nachweisgrenze bestimmt (siehe Anhang Seite 45).

4.5 Bestimmung von Chloralkanen in Realproben

Das etablierte Verfahren wurde nun auf Oberflächenwasserproben aus den Flüssen Wandse und Elbe angewendet. Die Wandse wurde an jeweils drei Stellen (Wan2, Wan7 und Wan8, institutsinterne Bezeichnung) und die Elbe an der unteren (Untere Elbe/Seemanshöft Uesh, institutsinterne Bezeichnung) und an der oberen Elbe (Obere Elbe/Zollenspieker Oezs, institutsinterne Bezeichnung) beprobt. In der Karte aus Abbildung 4-10 sind die Beprobungsorte eingezeichnet.

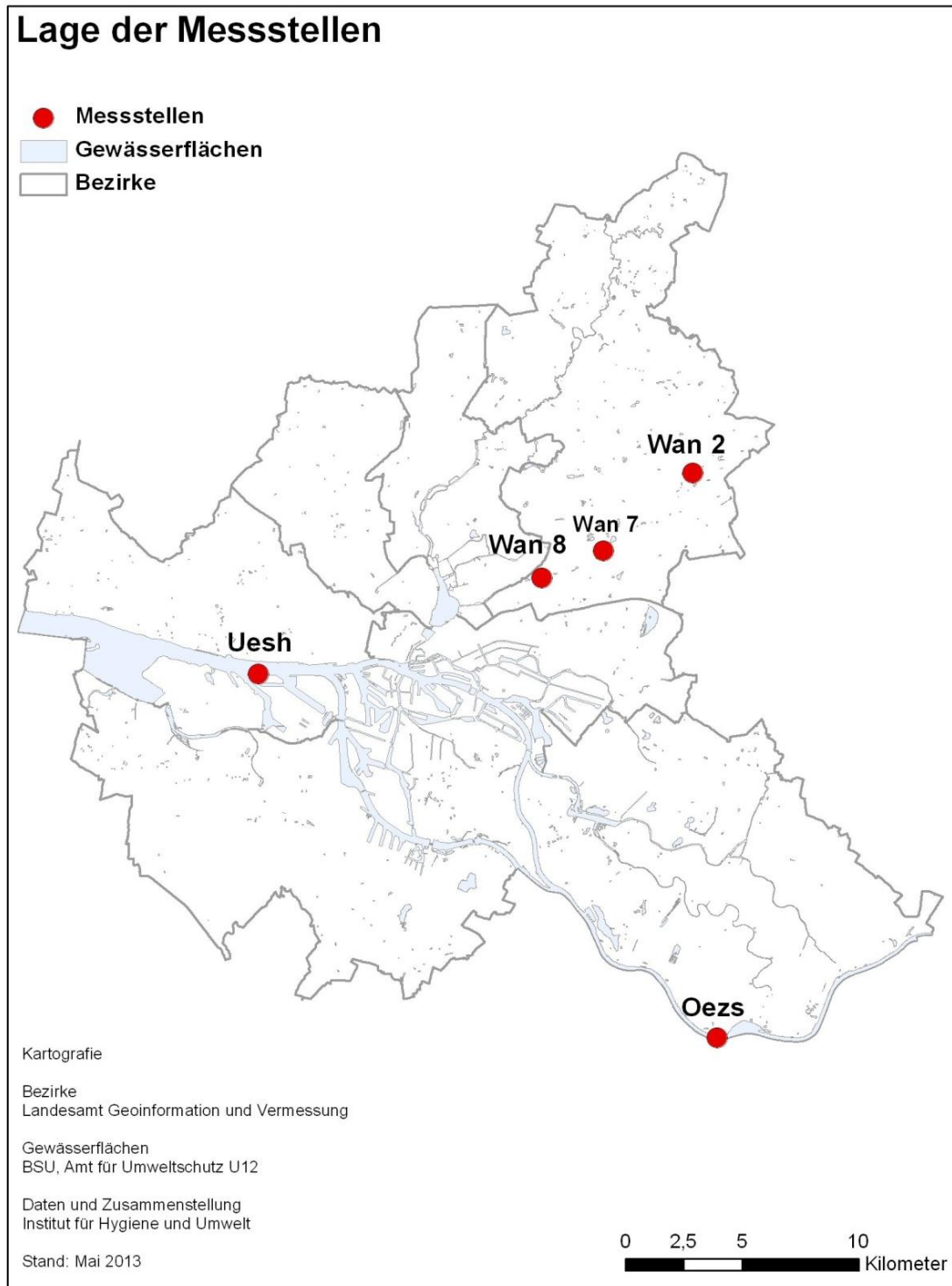


Abbildung 4-10 Lage der Messstellen

Die Probenahmestelle Wan2 ist am weitesten vom Stadtzentrum entfernt. Wan7 und Wan8 liegen dicht beieinander und im Stadtkern.

Das nachfolgende Diagramm zeigt den Konzentrationsverlauf von kurzkettigen Chlorparaffinen an drei aufeinanderfolgenden Probenahmen. Auffällig ist, dass die Konzentration der SCCPs in der Wandse mit zunehmender Nähe zur Stadt höher wird. Außerdem ist die Konzentration in der Elbe im Vergleich zur Konzentration in der Wandse deutlich geringer. Abbildung 4-11 zeigt die Konzentration von SCCPs im Verlauf von drei aufeinanderfolgenden Probenahmen:

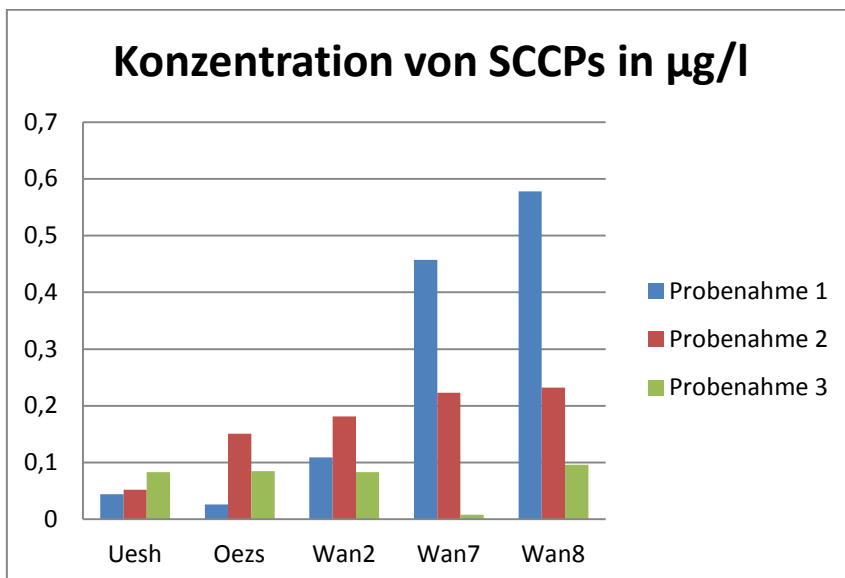


Abbildung 4-11 Konzentration von SCCPs in Oberflächenwasserproben

Probenahmeort	Probenahme 1	Probenahme 2	Probenahme 3
Uesh	0,044	0,052	0,083
Oezs	0,026	0,151	0,085
Wan2	0,109	0,181	0,083
Wan7	0,457	0,223	0,008
Wan8	0,578	0,232	0,096

Tabelle 4-1 Konzentration von SCCPs in Oberflächenwasserproben

Ein Grund für die geringe Konzentration von kurzkettigen Chlorparaffinen in den Proben der unteren und oberen Elbe ist die starke Verdünnung, da die Elbe ein sehr großes Gewässer ist. Die Wandse hingegen ist ein kleines Gewässer, in dem der Wasseraustausch nur langsam von statten geht und es somit zu einer Akkumulation von Schadstoffen kommen kann.

Vergleicht man die beiden Messstellen der Elbe miteinander sieht man, dass die Konzentration von SCCPs in der unteren Elbe und oberen Elbe vergleichbar ist. Die in Tabelle 4-1 aufgeführten Daten zeigen, dass die Konzentrationen der Elbe zwischen 0,026 µg/l und 0,151 µg/l schwanken. Insgesamt aber liegen die Konzentrationen von SCCPs in der Elbe unter denen in der Wandse. Die Messergebnisse der Wandse liegen zwischen 0,008 µg/l und 0,578 µg/l. Die Messstellen der Wandse zeigen außerdem deutlichere Unterschiede als die Messstellen der Elbe. So sind die stadtnahen Messstellen Wan7 und Wan8 mit höheren Fraktionen beladen, als die Messstelle Wan2. Einzig die dritte Probenahme stellt eine Ausnahme dar. Hier wurde in der Probe von Wan7 nur 0,008 µg/l SCCPs gefunden. In den Proben von Wan2 und Wan8 hingegen 0,083 µg/l und 0,096 µg/ml.

Nach der WRRL gelten für Chloralkane folgende Konzentrationen:

Gebiet	Status	Wert	Referenz
EU Inland Gewässer	JD-UQN (draft)	0,4 µg/l ZHK: 1,4 µg/l	EU, Entwurf 2006

JD = Jahresdurchschnitt; ZHK = zulässige Höchstkonzentration; UQN = Umweltqualitätsnorm;

EU, Entwurf 2006 = Proposal for a Directive of the European Parliament and the Council on environmental quality standards in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC.

Tabelle 4-2: Vorgeschlagene Umweltqualitätsnorm für C₁₀₋₁₃-Chloralkane im Wasser (µg/l) (Hillenbrand et al., 2006, S.5)

Keine der gemessenen Proben erreichte die zulässige Höchstkonzentration von 1,4 µg/l welche 2006 von der EU vorgeschlagen wurde. Bis auf zwei Proben der Wandse liegen sogar alle gemessenen Oberflächenwasserproben weit unter dem Grenzwert von 0,4 µg/l. Daraus resultiert, dass die Belastung mit kurzkettigen Chloralkanen von Oberflächenwasser in Hamburg gering ist und es in kleinen Gewässern zu Überschreitungen des zulässigen Grenzwertes von 0,4 µg/l kommen kann.

5 Zusammenfassung

Die Wasserrahmenrichtlinie 20/60/EG schreibt eine Überwachung der Oberflächenwässer der EU vor. Überwacht werden sollen vor allem die Konzentrationen persistenter, bioakkumulierender und toxischer Verbindungen. C₁₀₋₁₃-Chloralkane gehören in diese Substanzgruppe und sollten im Zuge dieser Bachelorarbeit in Proben des Hamburger Oberflächenwassers untersucht werden. Anhand der ISO 12010 sollte ein Analyseverfahren im Labor des Instituts für Umwelt und Hygiene in Hamburg implementiert werden, welches reproduzierbare und vergleichbare Ergebnisse liefert und somit eine Aussage über die heutigen Konzentrationen von kurzkettigen Chlorparaffinen im Hamburger Oberflächenwasser zulässt. Um Störeinflüsse aus dem Analyseverfahren auszuschließen wurde zunächst mehrfach der Blindwert untersucht. Verschiedene Wasser, wie Reinstwasser und auch das Leitungswasser aus dem Haus zeigten einen hohen Eigenanteil an Störsubstanzen. Nur das von Kollegen bereitgestellte Leitungswasser aus der Lüneburger Heide konnte mit sehr niedrigen Blindwerten aufwarten. Verschiedene, von der ISO 12010 vorgeschlagene interne Standards durchliefen zunächst das Clean-up Verfahren, um festzustellen, ob die zu untersuchenden Substanzen im selben Retentionszeitintervall, wie es die ISO 12010 beschreibt, eluieren. Es wurde festgestellt, dass die internen Standards zusammen mit den Störsubstanzen eluieren. Diese Tatsache führte dazu, dass in dieser Arbeit ohne interne Standardaddition gearbeitet wurde. Eine genaue Untersuchung dieser Zusammenhänge konnte in dieser Arbeit nicht geleistet werden und müsste in nachfolgenden Untersuchungen genauer betrachtet werden. Drei industriell hergestellte Standardmixturen, welche verschiedenen kurzkettigen Chlorparaffingemischen in ihren Kohlenstoffverteilungsmustern und Chlorgehalten ähneln, wurden für die Kalibrierung des Systems verwendet, da sie im vorgegebenen Retentionszeitintervall eluieren. Sie dienten zudem als Referenz zur Bestimmung der Wiederfindung. Die WDF in den gemessenen Oberflächenwasserproben lag zwischen 85-133 % die der Heidewasserproben zwischen 67-95 %, was die Leistungsstärke der Analytik deutlich macht. Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens lag bei dieser Analysenmethode bei $\beta_{(BG)}(33\%) = 0,0880 \mu\text{g/mL}$ und die Nachweisgrenze lag bei $\beta_{(NG)} = 0,0286 \mu\text{g/mL}$. Bei den Oberflächenwasserproben wurden

Chlorparaffinkonzentrationen von 0,008-0,578 µg/mL in der Wandse und 0,026-0,151 µg/mL in der Elbe gemessen. Hinsichtlich der Wasserrahmenrichtlinie kann gesagt werden, dass der erlaubte Grenzwert von 0,4 µg/l in kleinen Gewässern, wie z.B. der Wandse überschritten werden kann, die Belastung mit kurzkettigen Chlorparaffinen von Oberflächenwasser in Hamburg aber gering ist. Dies wird vor allem durch die Tatsache deutlich, dass keine der gemessenen Oberflächenwasserproben die zulässige Höchstkonzentration von 1,4 µg/l erreicht.

6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: GC/MS-NCI und PC (Quelle: eigenes Bild)	15
Abbildung 2-2 Schematischer Aufbau eines Quadrupols Quelle: (www.techniklexikon.net, 2010)	17
Abbildung 3-1: Mikroseparator Quelle: eigenes Bild	21
Abbildung 3-2: Einblasvorrichtung Quelle: eigenes Bild	22
Abbildung 3-3: Chromatogramm von Hordalub 17 –s1 Quelle: (ISO 12010, 2012).....	24
Abbildung 4-1 Blindwertbestimmung mit Reinstwasser Quelle: Institut für Hygiene und Umwelt.....	28
Abbildung 4-2 Blindwertbestimmung mit Leitungswasser Quelle: Institut für Hygiene und Umwelt.....	28
Abbildung 4-3 Blindwertbestimmung mit Heidewasser Quelle: Institut für Hygiene und Umwelt.....	29
Abbildung 4-4 Blindwerte von Heidewasserproben	29
Abbildung 4-5 Elution des internen Standards 1,1,1,3,10,11-hexachloroundecan	30
Abbildung 4-6 Elution des internen Standards 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlorodecan	31
Abbildung 4-7 Elution der Standardmische 1 und 3	32
Abbildung 4-8 Wiederfindungsraten mit Heidewasser.....	33
Abbildung 4-9 Wiederfindungsraten der Realproben.....	34
Abbildung 4-10 Lage der Messstellen	36
Abbildung 4-11 Konzentration von SCCPs in Oberflächenwasserproben.....	37

7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung SCCP (Hillenbrand et al., 2006, S.3).....	11
Tabelle 2-2: Produktion und Verbrauch von SCCP in der EU (Hillenbrand et al. , 2006, S.9) ..	11
Tabelle 3-1: Fließmittelzusammensetzung.....	23
Tabelle 3-2: Pipettierschema.....	24
Tabelle 3-3 Retentionszeitintervalle der verwendeten Standardmixe (ISO 12010, 2012)	25
Tabelle 4-1 Konzentration von SCCPs in Oberflächenwasserproben.....	37
Tabelle 4-2: Vorgeschlagene Umweltqualitätsnorm für C ₁₀₋₁₃ -Chloralkane im Wasser (µg/l) (Hillenbrand et al., 2006, S.5).....	38

8 Literaturverzeichnis

Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), (2002). *Risikobewertung kurzkettiger Chlorparaffine als Textilhilfsstoffe für Bekleidung.* Retrieved 2014 йил 2-Mai from http://www.bfr.bund.de/cm/343/risikobewertung_kurzkettiger_chlorparaffine.pdf

Beaume, F. N. (August 2005). Dissertation. *Bestimmung von C10 Chlorparaffinen mit einem syntetisierten Standard in Lebensmitteln* . München.

Böhm, Hillenbrand, T., & Marscheider-Weidemann, F. (2002). *Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in Deutschland.* Berlin: Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie im Auftrag des Umweltbundesamtes.

Börnigk, D. H. (kein Datum). Analytische Trennmethode, Vorlesungsskript Instrumentelle Analytik.

Cammann, C. (2010). *Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen, Qualitätssicherung.* (C. Cammann, Hrsg.) Spektrum Akademischer Verlag.

DIN 32645 Chemische Analytik- Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholungsbedingungen- Begriffe, Verfahren, Auswertung. (November 2008).

Hesse, M., Meier, H., & Zeeh, B. (2002). *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* (Vol. 6. überarbeitete Auflage). Stuttgart, New York: Thieme.

Hillenbrand, et al. (2006). *Datenblatt Nr.7 C10-13-Chloralkane.*

Hillenbrand, T., Marscheider-Weidemann, F., Strauch, M., Heitmann, K., & Schaffrin, D. (2002). *Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie - Stoffdatenblätter-*. Umweltbundesamt.

Hüttl, R. F., & Bens, O. (. (Februar 2012). Georeource Wasser- Herausforderung globaler Wandel. *Beiträge zu einer integrierten Wasserrecoucenbewirtschaftung in Deutschland* .

ISO 12010. (2012). *Water quality- Determination of short-chain polychlorinated alkanes (SCCPs) in water- Method using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and negative-ion chemical ionization (NCI) .*

Jonsson, B., Andersson, R., Asplund, L., Bergman, A., Litzén, K., Nylund, K. T., et al. (1991). *Multiresiedu Method for the Gas-Chromatograh Analysis of Polychlorinated and Polybrominated Pollutants in Biological Samples,.* Fres.J. Anal. Chemie.

Lahaniatis, M. (Februar 2001). Dissertation. *Quantifizierung von kurz- und mittelkettigen Chlorparaffinrückständen in ausgesuchten fetthaltigen Lebensmitteln .* München.

R.Kellner, Mermet, J.-M., Otto, M., & Widmer, H. M. (1998). *Analytical Chemistry.* Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto: WILEY-VCH.

Schwedt, G., & Vogt, C. (2010). *Analytische Trennmethoden (1.Auflage Ausg.).* Weinheim: WILEY VCH.

Vogt, K. (Landesamt Nordrheinwestfalen). Abgerufen am 20. April 2014 von <https://www.uni-due.de/~iwb010/docs/vogt>

Wasserrahmenrichtlinie. (22. 12 2000). *Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik .*

www.techniklexikon.net. (2010). Abgerufen am 06. 05 2014 von <http://www.techniklexikon.net/>

9 Anhang

Berechnung der Nachweis- Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen nach DIN 32 645 (Leerwertmethode)			
Laufzahl der Leerprobenmessung (i)	Messwert der Leerprobe ($y_{L,i}$)		
1	1,69E-01		
2	1,62E-01		
3	1,67E-01		
4	1,91E-01		
5	1,70E-01		
6	1,66E-01		
7	1,73E-01		
8	1,70E-01		
9	1,57E-01		
10	1,73E-01		
11	1,78E-01		
12	1,90E-01		
13			
14			
15			
Grunddaten			
		Anzahl der Messungen an der Analysenprobe (m)	1
		Einheit der Messgröße	Abs-Einh.
		Einheit der Gehaltsgröße	$\mu\text{g/ml}$
		Steigung der Kalibriergeraden (b)	1 Abs-Einh. / ($\mu\text{g/ml}$)
Ergebnisse			
		Standardabweichung (s_L)	0,0101 Abs-Einh. (zwischen 0,0072 und 0,0172 Abs-Einh.)
		Nachweisgrenze (β_{NG})	0,0286 $\mu\text{g/ml}$ (zwischen 0,0203 und 0,0486 $\mu\text{g/ml}$)
		Erfassungsgrenze (β_{EG})	0,0572 $\mu\text{g/ml}$ (zwischen 0,0405 und 0,0972 $\mu\text{g/ml}$)
		Bestimmungsgrenze 33% (β_{B33})	0,0880 $\mu\text{g/ml}$ (zwischen 0,0623 und 0,1494 $\mu\text{g/ml}$)
		Bestimmungsgrenze 20% (β_{B20})	0,1467 $\mu\text{g/ml}$ (zwischen 0,1039 und 0,2491 $\mu\text{g/ml}$)
		Bestimmungsgrenze 10% (β_{B10})	0,2934 $\mu\text{g/ml}$ (zwischen 0,2078 und 0,4982 $\mu\text{g/ml}$)
Zwischenergebnisse			
		Anzahl der Leerprobenmessungen (n)	12
		Mittelwert (y_L)	0,1722 Abs-Einh.
		Quantil ($t_{n-1;0,01}$)	2,72
		kritischer Wert der Messgröße (y_k)	0,2008 Abs-Einh.
		Integralgrenze der F-Verteilung ($F_{1000/n-1;0,025}$)	2,883536872
		Integralgrenze der F-Verteilung ($F_{n-1;1000;0,025}$)	1,994019356
		Faktor für untere Vertrauensbereichsgrenze ($Kappa_u$)	0,708166397
		Faktor für obere Vertrauensbereichsgrenze ($Kappa_o$)	1,698098016
		Faktor für Schnellschätzung ($Phi_{t_{0,01}}$)	2,9
25			
26			
27			
28			

Erklärung und Einverständnis

Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Bachelorarbeit ohne fremde Hilfe selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

Wesel, den 07.05.2014

Julia Schill

Einverständnis

Ich erkläre mich damit einverstanden,

dass ein Exemplar meiner Bachelorthesis in die Bibliothek des Fachbereichs aufgenommen wird; Rechte Dritter werden dadurch nicht verletzt.

Wesel, den 07.05.1014

Julia Schill