

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

Fakultät Life Sciences

Extraktion und Analyse von Sedimenten hinsichtlich der stofflichen Belastung der Herbizid-
Wirkstoffe Metazachlor und Flufenacet sowie deren Metaboliten.

Bachelorarbeit

im Studiengang Umwelttechnik

vorgelegt von

Philipp, Knobloch



Hamburg

am 28.August.2017

Gutachter: Prof. Dr. Carolin, Floeter (HAW Hamburg)

Gutachter: Dr. Ing. Oliver, Olsson (Leuphana Universität Lüneburg)

Die Abschlussarbeit wurde betreut und erstellt im Labor der Leuphana Universität Lüneburg.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit mit dem Thema: „Extraktion und Analyse von Sedimenten hinsichtlich der stofflichen Belastung der Herbizid-Wirkstoffe Metazachlor und Flufenacet sowie deren Metaboliten.“ ohne fremde Hilfe selbständig verfasst habe und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Datum:

Unterschrift:

Philipp Knobloch

Danksagung

Zuerst gebührt mein Dank Birte Hensen, die meine Bachelorarbeit betreut hat. Für die Betreuung, Ideen, Anregungen, Gedanken und Verbesserungsvorschläge zur und bei Erstellung dieser Arbeit möchte ich mich herzlich bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Carolin Floeter, die mich mit viel Engagement, Anregungen und einem immer offenen Ohr durch das Studium begleitet hat.

Ebenfalls möchte ich mich bei meinem Kommilitonen und ehemaligen Mitbewohner Fabian Weichert bedanken, der mir mit viel Geduld, Interesse und Hilfsbereitschaft, das gesamte Studium zur Seite stand.

Zuletzt möchte ich mich unbekannterweise bei Frau Alexandra Elbakyan bedanken, die einen Meilenstein für den öffentlichen Zugriff auf wissenschaftliche Artikel geschaffen hat.

Vielen Dank

Abstract

The purpose of this work was to quantify herbicide residues of metazachlor (MZC), flufenacete (FLU) and their ethane sulfonic acid- (ESA) and oxalic acid- (OA)- transformation products (TPs) in ten sediments from small-water-bodies. Therefore extensive sample preparation steps were done, to extract the sediments in three cycles with a acetonitrile-water mixture (9:1 v/v) and a 0,01 M CaCl₂-solution in a discontinuous liquid-solid-extraction. Extractions were made in duplicates, by extracting approximately 1 g of the sediments with overall 10 mL extractant. To quantify analyte concentrations in sediment extracts, a technique for evaporation was developed, to enrich analyte concentrations. Extract volumes were evaporated and the residue was affiliated in 500 µL acetonitrile (ACN). The concentration of the analytes in the extracts could be enriched in a range from 12.0 up to 17.2, depending on the extract volumes. By sample preparation the water phase of each sediment was collected and extracted by solid phase extraction, enriched under nitrogen and affiliated in 200 µL ACN. The analyses of the analyte concentration in the extracts was done by reversed phase-high performance liquid chromatography coupled with a tandem mass spectrometer (RP-HPLC-MS/MS). In four out of eleven sediments, especially in those with a high carbon content, residues of MZC and its TPs were qualified and could be quantified. The concentrations of MZC, quantified in the sediment extracts, were $c = 0.51 \mu\text{g}/\text{kg}$ and $c = 1.47 \mu\text{g}/\text{kg}$. TPs of MZC were quantified in concentrations $c = 4.34 \mu\text{g}/\text{kg}$ and $c = 26.59 \mu\text{g}/\text{kg}$. In three out of eleven water phases MZC could be quantified in concentration below 1 ng/L. The concentrations of MZC-ESA and MZC-OA could be quantified in eight water phases and were higher by a multiple than from the mother compound ($c = 370 \text{ ng}/\text{L}$). FLU and its ESA- and OA-TPs could not be quantified in the sediment- and water phase. The results show that the extraction of sediments from small-water-bodies and the analyses of the concentrations of MZC and its ESA- and OA-TPs in the extracts, by applying the methods explained in this thesis, is good to apply. Furthermore it could be shown that adsorption of MZC, MZC-ESA and MZC-OA occurs at sediments with high carbon content.

Zusammenfassung

Der Zweck dieser Arbeit war die Bestimmung der stofflichen Belastung von Sedimenten aus zehn Söllen und einem Drainageteich mit den Herbizid-Wirkstoffen Metazachlor (MZC) und Flufenacet (FLU) sowie deren Sulfonsäure- (ESA) und Oxalsäure (OA) -Transformationsprodukten (TPs). Eine umfassende Probenaufbereitung wurde durchgeführt, um die Sedimente in drei Zyklen mit einer Acetonitril-Wasser-Mischung (9:1 v/v) und einer 0,01 M CaCl_2 -Lösung diskontinuierlich zu extrahieren. Für die Extraktion wurden in einer Doppelbestimmung jeweils circa 1 g Sediment mit insgesamt 10 mL Extraktionsmittel extrahiert. Zur Anreicherung der Analyt Konzentrationen in den Extrakten wurde eine Verdampfungsmethode entwickelt, die es ermöglichte Konzentrationen in den Sedimentextrakten zu quantifizieren. Die Konzentrationen der Analyten in den Extrakten konnten durch Verdampfung des Extraktionsmittels und Aufnahme in 500 μL Acetonitril, abhängig vom Extraktvolumen, um das 12,0 - 17,2-fache angereichert werden. In der Aufbereitung, gewonnene Wasserphasen wurden mittels Festphasenextraktion extrahiert, unter Stickstoff eingeeengt und in 200 μL Acetonitril aufgenommen. Die Analytik der Analyt Konzentrationen in den Extrakten erfolgte durch Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie gekoppelt mit einem Tandem Massenspektrometer (RP-HPLC-MS/MS). In vier der elf Sedimente, speziell in Sedimenten mit hohem Kohlenstoffanteil, konnten Rückstände von MZC oder dessen TPs nachgewiesen und quantifiziert werden. Die Konzentrationen von MZC in den Sedimenten betragen $c = 0,51 \mu\text{g}/\text{kg}$ und $c = 1,47 \mu\text{g}/\text{kg}$, die der TPs $c = 4,34 \mu\text{g}/\text{kg}$ bis $c = 26,59 \mu\text{g}/\text{kg}$. In drei Wasserphasen konnte MZC in Konzentrationen $c < 1 \text{ ng}/\text{L}$ bestimmt werden. Die Konzentrationen der ESA- und OA-TPs von MZC konnten in acht Wasserphasen bestimmt werden und waren mit $c = 370 \text{ ng}/\text{L}$ (MZC-ESA) um ein vielfaches höher als die der Muttersubstanz. Die Bestimmung von FLU und dessen ESA- und OA-TPs in der Sediment- und der Wasserphase konnte nicht erfolgen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Extraktion von Sedimenten aus Söllen und die stoffliche Analyse von MZC und seine ESA- und OA-TPs, mit den, in dieser Arbeit verwendeten Methoden, gut anwendbar sind. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass MZC-ESA, MZC-OA und die Muttersubstanz hauptsächlich an Sedimenten mit hohem Kohlenstoffanteil adsorbieren.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung.....	I
Danksagung	II
Abstract	III
Zusammenfassung.....	IV
Inhaltsverzeichnis.....	V
Tabellenverzeichnis	VI
Abbildungsverzeichnis.....	IX
Abkürzungsverzeichnis	XI
1 Einleitung	1
2 Theoretischer Hintergrund	3
2.1 Anwendung und Verbleib von Pflanzenschutzmitteln	3
2.2 Metazachlor	5
2.3 Flufenacet	7
2.4 Transformationsprodukte von Metazachlor und Flufenacet	8
2.5 Vergleich von gängigen Extraktionsmethoden.....	10
3 Methoden	14
3.1 Chemikalien, Materialien und Geräte	14
3.2 Herkunft und Probenahme der Sedimente	14
3.3 Grafische Zusammenfassung der Methoden	15
3.3.1 Aufbereitung der Sedimente	16
3.3.1.1 Elementaranalyse: Kohlenstoff Analytik der Sedimente	18
3.3.1.2 Extraktion der Sedimente.....	18
3.3.2 Aufbereitung der Sedimentextrakte	20
3.3.3 Extraktion der Wasserphase	21
3.3.4 Aufbereitung der Extrakte der Wasserphase	22

3.3.5	Chromatographische Methode.....	22
3.3.5.1	Detektion mittels Massenspektrometer	24
3.3.5.2	Kalibration	26
4	Ergebnisse	29
4.1	Kohlenstoffanteil der Sedimente.....	29
4.2	Anreicherung durch SPE und Einengen	30
4.3	Qualitativer Nachweis der Analyten in der Sediment- und Wasserphase	31
4.4	Konzentrationen der Analyten in der Wasserphase	33
5	Diskussion	35
6	Fazit	40
	Literaturverzeichnis	41
	Anhang	A

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Wichtige physikalisch-chemische Eigenschaften von Metazachlor die den Verbleib in der Umwelt beeinflussen. DT ₅₀ : Halbwertszeit (PPDB, 2017).....	6
Tabelle 2:	Auswahl einiger Pflanzenschutzmittel unterschiedlicher Hersteller, die neben Metazachlor andere Herbizid-Wirkstoffe enthalten. (BASF und ADAMA Produktübersicht) ...	6
Tabelle 3:	Auswahl einiger wichtiger physikalisch-chemische Eigenschaften von Flufenacet die den Verbleib in der Umwelt beeinflussen. (PPDB, 2017).	8
Tabelle 4:	Einige Pflanzenschutzmittel unterschiedlicher Hersteller, die neben Flufenacet andere Herbizid-Wirkstoffe enthalten. (BASF und ADAMA Produktübersicht)	8
Tabelle 5:	Zusammenstellung von Studien die Böden oder Sedimente extrahierten und auf Herbizide mit Acetamid-Grundstruktur untersuchten.	11
Tabelle 6:	Studien von verschiedenen Extraktionsmethoden für Herbizide mit Acetamide-Grundstruktur. LLE: Flüssig-Flüssig-Extraktion.....	13

Tabelle 7: Sensorisch bestimmte Charakteristika der Sedimentproben und das Volumen der gewonnenen Wasserphase.	16
Tabelle 8: Verdampfungsprogramm der Extrakte ACN-Wasser und 0,01 M CaCl ₂ bei 30 °C. .	21
Tabelle 9: Parameter und Einstellungen der HPLC-Methode zur Analyse von PSM aus dem MUTReWa-Projekt.	23
Tabelle 10: Auflistung der im positiven Ionisationsmodus ionisierten Massen (m/z = Masse/Ladung), deren spezifischen Fragmentionen Q1 und Q2 und die Retentionszeiten (RT) mit unterschiedlichen Vorsäulen.	25
Tabelle 11: Konzentrationen der Standards der Einzelsubstanzen Metazachlor, Flufenacet und den Transformationsprodukten Metazachlor-Sulfonsäure, Metazachlor-Oxalsäure, Flufenacet-Sulfonsäure und Flufenacet-Oxalsäure.....	26
Tabelle 12: Regressionsgleichungen und Bestimmtheitsmaße (R ²) für die sechs Substanzen zu den Kalibrationen der Wasser- und Sedimentphase. x: Konzentration in µg/L	27
Tabelle 13: Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) nach DIN 32645 für die Kalibrationsgeraden zur Berechnung der Konzentrationen der Wasser- und Sedimentphasen Extrakte.	28
Tabelle 14: Anreicherungs-faktoren durch die SPE (Anr.-SPE) und Anreicherungs-faktoren durch Eindampfen (Anr.-Ein.). Die Höhe der Faktoren ist abhängig vom Volumen der Umweltprobe bzw. Extrakt und dem Volumen in dem es aufgenommen wurde.	30
Tabelle 15: Verwendete Chemikalien	A
Tabelle 16: Verwendete Materialien zur Probenaufbereitung.....	B
Tabelle 17: Verwendete Materialien und Geräte zur SPE	B
Tabelle 18: Verwendetes Material zur Elementaranalyse	B
Tabelle 19: Verwendetes Material zur Sedimentextraktion	B
Tabelle 20: Verwendete Geräte	B
Tabelle 21: Geographische Lage der 10 Sölle und des Drainageteiches.....	C
Tabelle 22: Einwaagen der Sedimentproben (A1-A10, RTeich) und Kalibrierstandard (Acetanilid) zur Bestimmung der Kohlenstoffanteile, Blindwert und.....	C

Tabelle 23: Konzentrationen und Areas zur Berechnung der Kalibrationsgeraden der Extrakte der Wasserphase.....	E
Tabelle 24: Konzentrationen und Areas zur Berechnung der Kalibrationsgeraden der Extrakte der Sedimentproben.	F
Tabelle 25: Prozentuale Kohlenstoffgehalte der Sedimente	G
Tabelle 26: Einwaage und Extraktvolumen zur Extraktion mit ACN:Wasser	H
Tabelle 27: Einwaagen und Extraktvolumen der Extraktion mit 0,01 M CaCl ₂	I

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Entwicklung der PSM Inlandsabsätze von 2000 bis 2015 (BMELV u. a. ,2000 - 2015).....	3
Abbildung 2: Transport, Verteilung und der Transformationsprozess von Pestiziden in Wasser-Sediment Systemen. (Katagi, 2006).	4
Abbildung 3: Chemische Struktur von Metazachlor.	5
Abbildung 4: Chemische Struktur von Flufenacet.....	7
Abbildung 5: Chemische Struktur von Metazachlor-Sulfonsäure links und Flufenacet-Sulfonsäure rechts.....	9
Abbildung 6: Chemische Struktur von Metazachlor-Oxalsäure links und von Flufenacet-Oxalsäure rechts.....	9
Abbildung 7: Zusammenfassung der, in den Punkten 3.4-3.8, beschriebenen Methoden zur Probenauf- und nachbereitung, Elementaranalyse, Extraktion, Anreicherung und Analytik.	15
Abbildung 8: Sedimentprobe A3 im zerbrochenen Glasbehälter – vor dem Auftauen.....	17
Abbildung 9: Aufbereitung der Sedimentproben: Vorgehen nach dem Trocknen der Sedimente.	17
Abbildung 10: In der Schwingmühle zerkleinerte Sedimente.....	18
Abbildung 11: Fließdiagramm der Extraktionsmethode zur Extraktion der Sedimentproben	19
Abbildung 12: Sedimentextrakte vor dem Eindampfen. Proben A4, A8, A10 und R1 erscheinen sehr dunkel.....	20
Abbildung 13: Chromatogramm der sechs Substanzen. MZC-ESA, MZC-OA, FLU-ESA und FLU-OA retardieren zu einen früheren Zeitpunkt als ihre unpolaren Muttersubstanzen.....	24
Abbildung 14: Kalibrationsgeraden für MZC und FLU. Links: Für die Analyse der Wasserphase, Rechts: Für die Analyse der Sedimentphase	27
Abbildung 15: Prozentuale Kohlenstoffanteile der analysierten Sedimente A1-A10 und R1.	29

Abbildung 16: Substanzpeaks gemessen mit RP-HPLC-MS/MS von MZC derselben Umweltprobe A4_1 im Vergleich. Links ohne Eindampfen (Area = 865), rechts mit Eindampfen (Area = 7137).	31
Abbildung 17: Funde der Analyten in den Extrakten der Wasserphase (nicht gestreifte Balken) und den Sedimentproben (gestreifte Balken) im Vergleich.	31
Abbildung 18: Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Sedimenttrockensubstanz der Analyten Metazachlor, Metazachlor-ESA und Metazachlor-OA in den Sedimenten (A1-A10 und R1).	32
Abbildung 19: Konzentration der Analyten MZC, MZC-ESA und MZC-OA in der Wasserphase (A1-A10 und R1).	33
Abbildung 20: Prozentuale Kohlenstoffanteile der Sediment A1-A10 und R1 und die bestimmten Konzentrationen von Metazachlor, Metazachlor-ESA und Metazachlor-OA.	37
Abbildung 21: Auftreten von zwei Substanzpeaks von MZC-ESA	A
Abbildung 22: Kalibrationsgeraden von Metazachlor - Sulfonsäure und Metazachlor - Oxalsäure, bestimmt durch lineare Regression.	D
Abbildung 23: Kalibrationsgeraden von Flufenacet - ESA und Flufenacet - OA, bestimmt durch lineare Regression	E
Abbildung 24: Kalibrationsgeraden von Metazachlor - Sulfonsäure und Metazachlor - Oxalsäure, bestimmt durch lineare Regression.	F

Abkürzungsverzeichnis

%C	Prozentualer Kohlenstoffanteil
ACN	Acetonitril
ACN:H ₂ O	Acetonitril-Wasser-Gemisch
BG	Bestimmungsgrenze
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
d-LSE	diskontinuierliche Flüssig-Feststoff-Extraktion
ECHA	Europäischen Chemikalienagentur
ESA	Sulfonsäure
ESI	Elektrosprayionisation
FLU	Flufenacet
FSA	Fließ- und Stillgewässer-Simulationsanlage
JD	Jahresdurchschnitt
KOC	Adsorptionskoeffizient
KOW	n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
LAWA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser
LSE	Flüssig-Feststoff-Extraktion
MAE	Mikrowellen gestützte Extraktion
MUTReWa	Maßnahmen für einen nachhaltigeren Umgang mit Pestiziden und deren Transformationsprodukten im Regionalen Wassermanagement
MZC	Metazachlor
NG	Nachweisgrenze
OA	Oxalsäure
OGewV	Oberflächengewässerverordnung
PSM	Pflanzenschutzmittel
RP-HPLC-MS/MS	Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Tandem Massenspektrometrie
SPE	Festphasenextraktion
TP	Transformationsprodukt
UBA	Umweltbundesamt
UQN	Umweltqualitätsnorm

WST	Wasser-Sediment-Test
ZHK	Zulässige Höchstkonzentration
ZR	Zentrifugenröhrchen

1 Einleitung

Pflanzenschutzmittel (PSM) werden großflächig und in großen Mengen in die Umwelt ausgebracht, wobei die Tendenz zum Mehrverbrauch geht. Der Wirkstoff des PSM erreicht dabei in vielen Fällen nur zu 0,1 % der zu bekämpfenden Unkräuter, Schadinsekten oder Pilze. Der restliche Wirkstoff verteilt sich durch Abdrift, Oberflächenabfluss und Drainagen in verschiedenen Umweltkompartimenten. Die Verteilung ist dabei abhängig von dessen physikalisch-chemischen Eigenschaften und Transformationsverhalten. PSM sind designt, um eine gewünschte toxische Wirkung zu haben und wirken nicht nur am Applikationsort, sondern auch in anderen Umweltkompartimenten. Es stellt sich deshalb die Frage nach dem Verbleib eines PSM-Wirkstoffes. Zur Verbesserung des ökologischen Zustands von Grund- und Oberflächengewässern, wurden in den letzten Jahren zahlreiche Gewässerbewirtschaftungsmaßnahmen initiiert, die jedoch die verstärkte Mobilisierung von organischen Spurenschadstoffen, wie PSM und deren Transformationsprodukte (TPs), vernachlässigen.

Im Rahmen des, vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), geförderten Verbundprojekts: „Maßnahmen für einen nachhaltigeren Umgang mit Pestiziden und deren Transformationsprodukten im Regionalen Wassermanagement“ (MUTReWa) werden in zwei Modellgebieten, relevante Prozesse zur Mobilisierung und Transformation von Pestiziden untersucht. Das Modellgebiet „Kielstau“, südöstlich der Stadt Flensburg, liegt im intensiv landwirtschaftlich geprägten Tiefland-Einzugsgebiet des dort verlaufenden Flusses Kielstau. Lateraler Abfluss und Drainagen aus den landwirtschaftlich genutzten Flächen stellen die Haupteintragspfade für Pestizide und deren TPs in Oberflächengewässer dar. Auf den landwirtschaftlich genutzten Flächen werden vorwiegend die weitverbreiteten Raps- und Getreide-Herbizide Metazachlor (MZC) und Flufenacet (FLU) appliziert, welche gleichzeitig im Fokus dieser Arbeit stehen. Ulrich und Fohrer (2016) konnten im Modellgebiet MZC, FLU und deren TPs im Oberflächengewässer von 11 kleinen Teichen, sogenannten Söllen, durch einmalige Beprobung der Wasserphase nachweisen. Auf diese Weise wurden Konzentrationen in Höhe von $c = 0,62 \mu\text{g/L}$ (MZC) und $c = 0,5 \mu\text{g/L}$ (FLU) bestimmt. Auch die Sulfonsäure- (ESA) und Oxalsäure (OA) -TPs konnten in ähnlichen Konzentrationsniveaus gemessen werden.

Der Zustand und die Zusammensetzung der zugehörigen Sedimente der Sölle lassen einen ungewöhnlich hohen organischen Anteil vermuten. Aufgrund der Höhe der gemessenen Konzentrationen in der Wasserphase durch Ulrich und Fohrer (2016) und den vermuteten hohen

organischen Anteilen in den Sedimenten werden, trotz geringer Adsorptionskoeffizienten (K_{oc}) der Substanzen, verhältnismäßig hohe Konzentrationen in den Sedimenten erwartet.

Es war deshalb für das MUTReWa-Projekt von großem Interesse die Sedimente aus den Söllen so aufzubereiten, dass eine Extraktion möglich ist und die Substanzen nachgewiesen und ggf. bestimmt werden können. Dafür wurde eine umfangreiche Probenauf- und nachbereitung entwickelt und in eine bereits bestehende Methode zur Aufbereitung von Pestiziden in der Wasserphase integriert.

Der Fokus dieser Arbeit liegt darin, den Umgang mit unkonventionellen Umweltproben durch Anwendung und Optimierung bekannter Probenauf- und nachbereitungsmethoden darzustellen und eine Analytik zum Nachweis und zur Bestimmung von PSM in Sedimenten zu ermöglichen.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Anwendung und Verbleib von Pflanzenschutzmitteln

PSM sind designt um eine gewünschte toxische Wirkung zu haben (Warren et al., 2003). Sie werden großflächig und in verhältnismäßig großen Mengen in die Umwelt ausgebracht um Pflanzen oder Pflanzenerzeugnisse vor Schadorganismen oder vor Konkurrenz um begrenzte Ressourcen (z. B. Licht, Nährstoffe und Wasser) zu schützen (LAWA, 2016). In Deutschland werden dafür jährlich auf der landwirtschaftlich genutzten Fläche, durchschnittlich 2,5 kg PSM-Wirkstoffe pro Hektar ausgebracht (UBA, 2015). Nach Zahlen des Inlandsabsatzes von PSM geht die Tendenz zum steigenden Verbrauch (BMEL, 2000-2015). Den, trotz stagnierenden Absatzmengen, größten Anteil an PSM machen die Fungizide und Herbizide aus (Abb. 1).

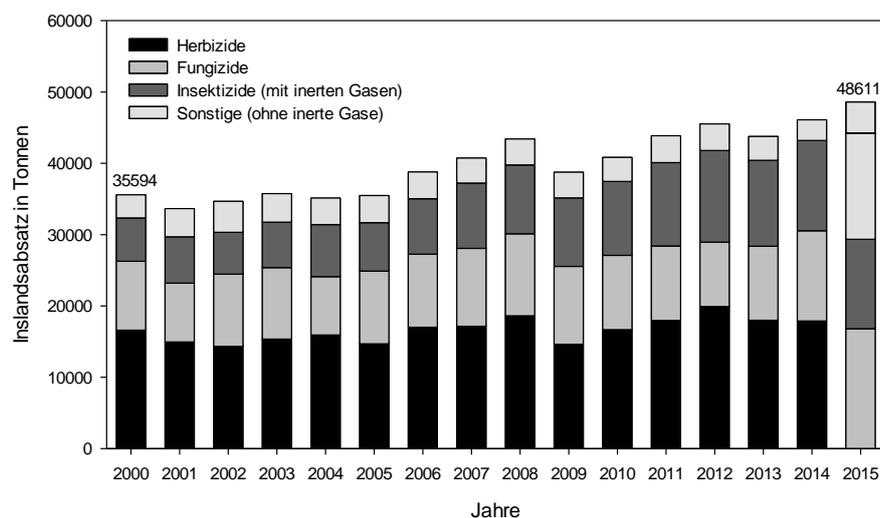


Abbildung 1: Entwicklung der PSM Inlandsabsätze von 2000 bis 2015 (BMELV u. a. ,2000 - 2015).

Trotz ordnungsgemäßer Anwendung und Applikation, kommt es vor, dass PSM in Oberflächengewässer eingetragen werden, sich dort verteilen und das Bodensediment erreichen. Pimenthel und Luvitan (1986) konnten nachweisen, dass oft nur 0,1 % des applizierten PSM die Zielpflanzen erreicht. Mögliche Eintragungspfade sind: Abdrift („Spray drift“), Oberflächenabfluss („Run-off“) und Drainagen (Abb. 2). Wie stark PSM in Oberflächengewässer eingetragen werden, ist dabei abhängig von der Art der Applikation, dem Klima und den Witterungsbedingungen sowie den Dimensionen des Oberflächengewässers und die Entfernung zur landwirtschaftlich genutzten Fläche (Katagi, 2006).

Weiterhin ist der Eintrag eines PSM-Wirkstoffes in Oberflächengewässer abhängig von dessen Transformationsverhalten und physikalisch-chemischen Eigenschaften.

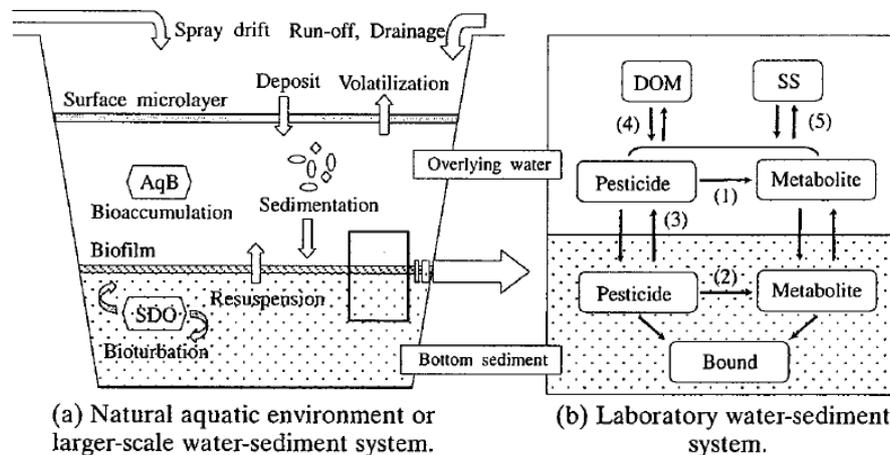


Abbildung 2: Transport, Verteilung und der Transformationsprozess von Pestiziden in Wasser-Sediment Systemen. Rechts: DOM (dissolved organic matter: gelöste organische Substanz); SS (suspended solids: Schwebstoffe); AqB (aquatic biota: aquatische Lebewesen); SDO (sediment-dwelling organisms: Sediment durchwühlende Organismen). Rechts: Prozesse: (1) Hydrolyse, Photolyse, Biodegradation; (2) Biodegradation, Hydrolyse; (3) Adsorption, Desorption und Diffusion; (4) Lösung, Komplexbildung und Katalyse; (5) Adsorption, Desorption und Katalyse (Katagi, 2006).

Besonders relevante Eigenschaften sind dabei die Löslichkeit in Wasser, der Dampfdruck, der n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{ow}) und der Adsorptionskoeffizient (K_{oc}).

In Abhängigkeit der genannten Eigenschaften kann ein PSM-Wirkstoff aus dem Gewässer (Abb. 2 (a)) wieder in die Hydrosphäre übergehen (Volatilisation), von aquatischen Lebewesen akkumuliert werden (Bioakkumulation) und an Schwebstoffen oder direkt am Sediment adsorbieren. Der adsorbierte PSM-Wirkstoff kann durch, im Sediment lebende Organismen auch in tiefere Sedimentschichten transportiert werden (Abb. 2 (a)).

In den Umweltkompartimenten sind PSM-Wirkstoffe unterschiedlichen abiotischen und biotischen Prozessen ausgesetzt und können so zu TPs transformiert werden (Abb. 2; (1), (2)). Abiotische Prozesse die zum Um- und Abbau von Chemikalien führen sind im Allgemeinen die photochemischen Transformationsprozesse Hydrolyse und Photolyse. Die Photolyse spielt an der Wasser-Sediment Phase eine untergeordnete Rolle, da schon leichte Trübungen dazu führen, dass die, für die photochemische Reaktion verantwortliche elektromagnetische Strahlung, nicht in die tieferen Teichschichten gelangt (Klöpffer, 2013).

Im Gewässer treten biochemische Transformationsprozesse (Biodegradation) an der Sedimentoberfläche auf, da die Dichte von Mikroorganismen dort besonders hoch ist. Mikroorga-

nismen sind in der Lage Chemikalien zu metabolisieren oder die chemischen Bindungen spalten (Andreu und Picó, 2004). Durch diese abiotischen und biotischen Transformationsprozesse ändern sich die chemische Struktur und damit auch die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Chemikalie. Die Veränderungen in der chemischen Struktur führen zur Veränderung der Mobilität, Persistenz, Toxizität u. v. m. Durch die Transformation ist es möglich, dass ein PSM-Wirkstoff seine Aktivität als PSM verliert oder nur noch eine Restwirkung aufweist.

Generell werden Belastungen von Oberflächengewässern mit PSM, wie auch die Belastung mit den Herbiziden MZC und FLU über die Oberflächengewässerverordnung (OGewV) geregelt. Für beide Substanzen werden, für die Konzentrationen in Oberflächengewässern, Umweltqualitätsnormen (UQN) angegeben. Die Jahresdurchschnitts (JD) UQN für MZC beträgt 0,4 µg/L und die für FLU 0,04 µg/L. Die zulässige Höchstkonzentration (ZHK) für FLU beträgt 0,2 µg/L – die für MZC ist nicht geregelt. Für Schwebstoffe und Sedimente sind weder JD- noch ZHK-UQN in der OGewV angegeben. Die Transformationsprodukte beider Substanzen finden in der OGewV bisher keine Berücksichtigung.

2.2 Metazachlor

Der erstmals 1976 von BASF patentierte Herbizid-Wirkstoff MZC (Abb. 3) kommt als eines der meist genutzten PSM zur Unkrautbekämpfung gegen einjährige ein- und zweikeimblättrige Unkräuter und Ungräser in Sommerraps, Winterraps, Weißkohl u. v. m. zum Einsatz (Griesser et al., 2004; Feibicke und Meinecke, 2006; BASF, 2017). MZC gehört zur Stoffgruppe der Chloracetamide, deren Herbizid-Wirkung noch nicht endgültig

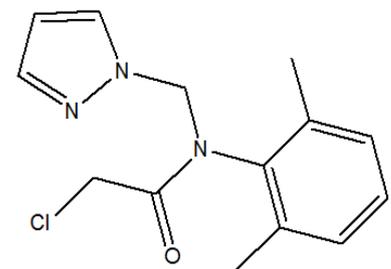


Abbildung 3: Chemische Struktur von Metazachlor.

aufgeklärt ist (Feibicke und Meinecke, 2006). Bekannt ist, dass Chloracetamide in den Zellmetabolismus eingreifen und diesen stören, wobei der größte Effekt durch die Inhibition der Mitose und der Biolipidsynthese sehr langkettiger Fettsäuren erzielt wird (Weishaar et al., 1988). MZC ist nahezu unlöslich in Wasser, hat eine geringe Volatilität und gilt aufgrund des geringen log KOW-Wertes= 2,49 als nicht bioakkumulierend. Die Höhe des Adsorptionskoeffizient KOC lassen MZC trotz geringer Wasserlöslichkeit, als mobil in der Wasserphase einstufen (Tab. 1) (PPDB, 2017) und weniger adsorptiv in einer Bodenmatrix.

Tabelle 1: Wichtige physikalisch-chemische Eigenschaften von Metazachlor die den Verbleib in der Umwelt beeinflussen. DT₅₀: Halbwertszeit (PPDB, 2017)

Eigenschaften	Zahlenwerte	Interpretation
Löslichkeit in Wasser (20 °C) in mg/L	450	Moderat
Dampfdruck (25 °C) in mPa	0,093	Gering
Log K _{ow}	2,49	Gering
K _{oc}	54,0	Mobil
DT ₅₀ (Wasser-Sediment) in Tagen	20,6	Moderat schnell
DT ₅₀ (Wasser) in Tagen	216	Stabil

Als PSM wird MZC als alleiniger Herbizid-Wirkstoff bspw. unter den Namen Butisan® (Firma: BASF) oder Fuego® (Firma: ADAMA) vertrieben, ist aber in vielen weiteren PSM neben anderen Wirkstoffen enthalten (Tab. 2). Die Konzentration des Wirkstoffes in den o. g. Markennamen betragen 500 g/L und sind als Suspensionskonzentrat erhältlich. In Mischungen mit anderen Herbizid-Wirkstoffen wird MZC in geringeren Konzentrationen beigesetzt (Tab. 2).

Tabelle 2: Auswahl einiger Pflanzenschutzmittel unterschiedlicher Hersteller, die neben Metazachlor andere Herbizid-Wirkstoffe enthalten. (BASF und ADAMA Produktübersicht)

Markenname	Hersteller	Wirstoffe und Konzentrationen
Butisan® Gold	BASF	200 g/L Metazachlor + 200 g/L Dimethanamid-P + 100 g/L Quinmerac
Butisan® Top	BASF	375 g/L Metazachlor + 125 g/L Quinmerac
Fuego® Top	ADAMA	375 g/L Metazachlor + 125 g/L Quinmerac
Bengala®	ADAMA	250 g/L Metazachlor + 33 g/L Clomazone

MZC kann als Vor- und Nachlaufherbizid verwendet werden. Bei Vorlaufanwendungen wird der Wirkstoff von den keimenden Unkräutern über die Wurzeln aufgenommen, bei Nachlaufanwendungen über das Blatt (BASF, 2017).

MZC kommt als 1:1-Gemisch zweier Rotamere vor, da die Rotation um die kovalente Einfachbindung zwischen dem Stickstoffatom und der Dimethylphenylgruppe eingeschränkt ist. Speziell bei den TP's von MZC werden die Rotamere durch die chromatographische Trennung voneinander getrennt. Das Auftreten der Rotamere wird durch das Auftreten von zwei Substanzpeaks im Chromatogramm deutlich (Anhang A1).

MZC gehört in Deutschland, neben acht weiteren PSM, zu den 20 am häufigsten im Grundwasser, oberhalb des Schwellenwertes von 0,1 µg/L, nachgewiesenen organischen Mikroschadstoffen. An 14 Messstellen, in Deutschland, konnten Konzentrationen zwischen 0,1 und 1 µg/L nachgewiesen werden (LAWA, 2016).

2.3 Flufenacet

Der von der Firma Bayer CropScience vermarktete Herbizid-Wirkstoff FLU (Abb. 4) gehört zu der Stoffgruppe der Oxyacetamide. Bayer CropScience verkauft den Wirkstoff als PSM mit einer Wirkstoffkonzentration im Suspensionskonzentrat von 508,8 g/L unter den Namen Cadou® SC. FLU wird zur Bekämpfung von Ungräsern in Wintergetreiden, Erdbeeren sowie im Gemüseanbau verwendet. Der

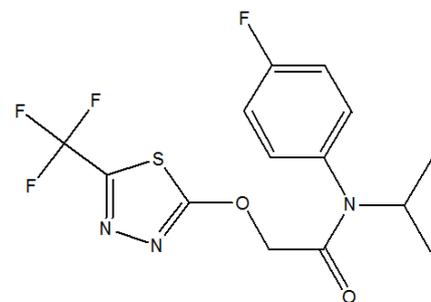


Abbildung 4: Chemische Struktur von Flufenacet

Wirkmechanismus von Oxyacetamiden ist, wie der von Chloracetamiden (s. o.), nicht vollständig aufgeklärt. Auch hier ist bekannt, dass die Mitose sowie die Biosynthese sehr langkettiger Fettsäuren inhibiert wird (Lechelt-Kunze et al., 2003). Die physikalisch-chemischen Eigenschaften FLUs (Tab. 3), wie z. B. geringe Löslichkeit in Wasser (56 mg/L), geringer log K_{ow} und der geringer K_{oc} führen zur Einstufung als moderat mobil. In der Sedimentphase zersetzt sich 50 % der Substanz mikrobiell innerhalb von 81 Tagen. In der Wasserphase ist FLU stabil und zersetzt sich abiotisch zu 50 % in 54 Tagen (PPDB, 2017). FLU erfüllt mit diesen Abbauraten die Kriterien der Europäischen Chemikalienagentur zur Einstufung einer Substanz als persistent in der Umwelt (ECHA, 2017). In der Tab. 4 sind weitere PSM aufgelistet, die FLU als Wirkstoff enthalten.

Tabelle 3: Auswahl einiger wichtiger physikalisch-chemische Eigenschaften von Flufenacet die den Verbleib in der Umwelt beeinflussen. (PPDB, 2017).

Eigenschaften	Zahlenwert	Interpretation
Löslichkeit in Wasser (20 °C) in mg/L	56	Moderat mobil
Dampfdruck (25 °C) in mPa	0,09	Gering
Log K _{ow}	3,2	Hoch
K _{oc}	401,0	Moderat Mobil
DT ₅₀ (Wasser-Sediment) in Tagen	81	Moderat schnell
DT ₅₀ (Wasser) in Tagen	54	Stabil

Tabelle 4: Einige Pflanzenschutzmittel unterschiedlicher Hersteller, die neben Flufenacet andere Herbizid-Wirkstoffe enthalten. (BASF und ADAMA Produktübersicht)

Markenname	Hersteller	Wirstoffe und Konzentrationen
Bacara® FORTE	Bayer CropScience	120 g/L Flufenacet + 120 g/L Flurtamone + 120 g/L Diflufenican
Herold® SC	Bayer CropScience	400 g/L Flufenacet + 200 g/L Diflufenican
Aspect®	Bayer CropScience	200 g/L Flufenacet + 333 g/L Terbutylazin
Malibu®	BASF	60 g/L Flufenacet + 300 g/L Pendimethalin

2.4 Transformationsprodukte von Metazachlor und Flufenacet

Die zwei bekannten TPs MZC–ESA und FLU–ESA werden durch Bodenmikroorganismen aus den Muttersubstanzen MZC und FLU metabolisiert. Ein bekannter Metabolisierungspfad ist der Angriff mit Glutathion-Transferase. Durch die Abspaltung von Glutaminsäure und Glycin wird ein Thiol freigesetzt, das durch Oxidation in Sulfonat übergeht. Die so entstandenen TPs, sind die Sulfonsäure-TPs (Abb. 5) (Feibicke und Meinecke, 2006). Durch erneuten mikrobiellen Umbau, wobei durch Desulfonierung übergangsweise ein Aldehyd und nach Reduzierung ein Alkohol entsteht, der wiederum oxidiert wird, werden die ESA-TPs (Abb. 5) zu OA-TPs (Abb. 6) (Feibicke und Meinecke, 2006).

Die vier entstandenen TPs sind in ihrer chemischen Struktur so verändert, dass ihrer toxische Wirkung als Herbizid durch die Substitution von Sulfonat und Oxalat verloren geht. Sie werden deshalb in der ökotoxikologischen Bewertung von PSM als nicht relevante Metaboliten bezeichnet.

Durch den mikrobiellen Umbau der Muttersubstanzen verändern sich auch die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substanzen. Die Substitution durch eine polare funktionelle Gruppe, führt dazu, dass die TPs wesentlich mobiler und weniger adsorptiv als die Muttersubstanzen sind. Des Weiteren werden die Substanzen im Laborversuch weniger schnell im Boden abgebaut (PPDB, 2017). Nach den Persistenzkriterien für Wasser, der ECHA, werden die TPs aufgrund ihrer geringen Abbauraten im Wasser, als persistent eingestuft (ECHA 2017).

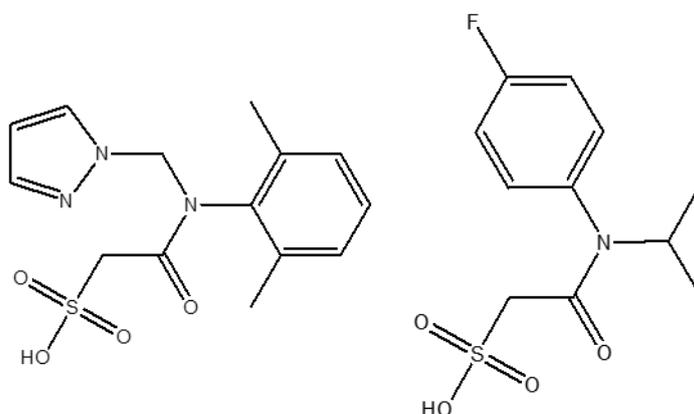


Abbildung 5: Chemische Struktur von Metazachlor-Sulfonsäure links und Flufenacet-Sulfonsäure rechts.

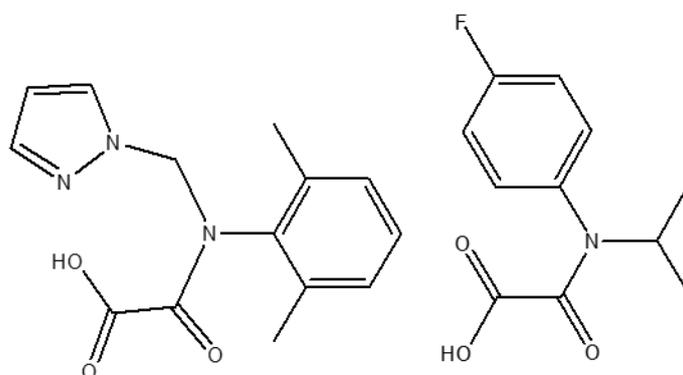


Abbildung 6: Chemische Struktur von Metazachlor-Oxalsäure links und von Flufenacet-Oxalsäure rechts.

MZC-ESA und MZC-OA können, genau wie deren Muttersubstanz, in Deutschland im Grundwasser nachgewiesen werden. Beide Substanzen wurden am häufigsten in einem Konzentrationsniveau zwischen 0,1 - 1,0 µg/L nachgewiesen, wobei in wenigen Fällen auch Konzentrationen von > 10,0 µg/L gefunden wurden. In verschiedenen Oberflächengewässern im Donau-/Rhein EZG konnten mit Hilfe von 72 h-Mischproben (November 2011), an einer Messstelle einer landwirtschaftlich intensiv bewirtschafteten Region, Konzentrationen von MZC-ESA in Höhe von 0,1 - 0,2 µg/L festgestellt werden (LAWA, 2016).

Im Zeitraum 2010 bis 2013 konnten durch regelmäßige Beprobung (alle 2 Monate) an der Elbe-Messstelle *Schmilka*, Konzentrationen im Bereich von 0,1 - 0,6 µg/L von MZC-ESA gemessen werden (LAWA, 2016).

FLU-ESA konnte an weitaus weniger Messstellen nachgewiesen werden, wird laut LAWA (2016) allerdings auch nur in vier Bundesländern in Oberflächengewässern untersucht. FLU-ESA konnte dort in Konzentrationen von 0,1 - 1,0 µg/L gemessen werden (LAWA, 2016).

2.5 Vergleich von gängigen Extraktionsmethoden

In der Literatur sind für die Extraktion von Pestiziden aus Böden und Sedimenten einige Methoden zu finden. Andreu und Picó (2004) stellten durch eine umfassende Literaturrecherche sämtliche bekannte Flüssig-Feststoff-Extraktionen (engl. liquid-solid-extraction, LSE) zusammen und verglich diese für unterschiedliche Substanzgruppen. Wie weitere Funde in der Literatur bestätigen, eignet sich die diskontinuierliche LSE (d-LSE) für die chemische Gruppe der Acetamide am besten. Für die gleichzeitige Extraktion von MZC, FLU und den vier TPs, existiert noch keine Extraktionsmethode. Weiterhin wurde die Extraktion von hochorganischen Sedimenten bisher nicht durchgeführt und auch in der Literatur finden sich hauptsächlich Methoden zur Extraktion von Feldböden und nur vereinzelt von Sedimenten aus Teichen.

Um einen Überblick über bestehende LSE-Methoden zu bekommen, sind folgend einige beschrieben, die zur Extraktion von Herbiziden mit Acetamid-Grundstruktur verwendet wurden (Tab. 5).

Tabelle 5: Zusammenstellung von Studien die Böden oder Sedimente extrahierten und auf Herbizide mit Acetamid-Grundstruktur untersuchten.

Studie	Analyten	Extraktion	Matrix
Aga und Thurman, 2001	Alachlor, Metolachlor, ESA-TPs	d-LSE	Sediment
Dagnac et al., 2002	Acetochlor, ESA-, OA-TPs	d-LSE	Boden
Vryzas und Papadopoulou-Mourkidou, 2002	Acetochlor, Alachlor und Metolachlor	d-LSE und MAE	Boden
Rouchoud et al., 1999	Flufenacet	d-LSE	Boden
Feibicke und Meinecke, 2006	Metazachlor	d-LSE	Künst. Sediment
Kucharski und Sadowski, 2014	Metazachlor	ASE	Boden
Gutowski et al. (2015)	s-Metolachlor	d-LSE	Künstl. Sediment

Aga und Thurman (2001) extrahierten ca. 15-20 g Sediment mit 20 mL einer Methanol-Wasser-Mischung (75:25 v/v) und Dagnac et al. (2002) 50 g Boden mit 200 mL Acetonitril-Wasser-Mischung (60:40 v/v). Aga und Thurman (2001) erhitzen die Mischung aus Sediment und Extraktionsmittel für 30 Minuten auf 75 °C und führten, nach Eindampfung auf 10 mL Extrakt Volumen, eine Aufreinigung mittel Festphasenextraktion durch. Dagnac et al. (2002) schüttelten die Sedimente für 30 Minuten und Zentrifugierten danach das Extrakt ab. Das Extrakt wurde in zwei Schritten eingedampft und ohne eine Aufreinigung in Methanol aufgenommen.

Vryzas und Papadopoulou-Mourkidou (2002) hingegen vergleichen in ihrer Studie, deren entwickelte Mikrowellen gestützte Extraktion (MAE) mit einer diskontinuierlichen LSE und konnten zeigen, dass Acetochlor, Alachlor und Metolachlor einfach und schnell mittels MAE extrahiert werden können.

Rouchoud et al. (1999) entwickelten eine Extraktionsmethode um FLU aus dem Boden von Mais- und Weizenfeldern zu extrahieren. In dieser Methode werden 100 g Boden mit einem Gemisch aus Aceton und Wasser (8:2 v/v) extrahiert. Das Extrakt wurde in mehreren Schritten aufbereitet und mit großen Mengen Lösungsmittel (flüssig-flüssig-Extraktion) extrahiert.

In einer Fließ- und Stillgewässer-Simulationsanlage (FSA) wurde der Verbleib von MZC von Feibicke und Meinecke (2006) untersucht. Unter anderem wurden auch die Konzentrationen

von MZC im Sediment untersucht. Dafür wurde ca. 60 g feuchtes Sediment mit 70 mL des dort verwendeten Betriebswasser geschüttelt und zentrifugiert. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt, wobei das Zentrifugat in einer Mischprobe vereint wurde und mit Betriebswasser auf 500 mL aufgefüllt wurde. Der Sedimentrückstand wurde nach den drei Zyklen mit 100 mL einer 1:1 Mischung aus Aceton und Methanol geschüttelt und die Lösung zentrifugiert, dekantiert, eingengt und mit Betriebswasser auf 500 mL aufgefüllt und ebenfalls mittel Festphasenextraktion (SPE) extrahiert.

Kucharski und Sadowski (2014) verwendeten für die Extraktion von Bodenproben und zur Extraktion von Rapssamen eine automatisierte Extraktionsmethode. Der Boden wird hierbei aufwendig aufbereitet (homogenisieren, sieben, mörsern) und dann mittels beschleunigter Lösemittelextraktion (engl. Accelerated Solvent Extraction, ASE) bei 0,2 MPa, 40 °C mit Aceton extrahiert. Die Extrakte wurden nach dieser Methode unter Stickstoff eingengt und in Wasser aufgenommen um im Nachhinein eine Störmatrix mittels SPE abzuscheiden.

Gutowski et al. (2015) verwendeten zur Extraktion von s-metolachlor aus künstlichen Sediment eines Wasser-Sediment-Tests eine auf Ultraschall gestützte d-LSE, in der nur wenig Sediment mit einem geringen Volumen einer Acetonitril-Wasser-Mischung (9:1 v/v) extrahiert wird. In drei Zyklen wird 1 g Sediment mit 10 mL des Extraktionsmittels extrahiert.

Aus den beschriebenen Extraktionsmethoden geht hervor, dass eine Fülle an Varianten existiert, mit denen versucht wurde, Substanzen mit Acetamid-Grundstruktur, zu extrahieren. Die Unterschiede der Extraktionsmethoden in der extrahierten Sediment- bzw. Bodenmasse und der verwendeten Extraktionsmittel werden durch eine Gegenüberstellung in Tabelle 6 deutlich.

Tabelle 6: Studien von verschiedenen Extraktionsmethoden für Herbizide mit Acetamide-Grundstruktur. LLE: Flüssig-Flüssig-Extraktion.

Studie	Analyten	Sediment- bzw. Bodenmasse	Extraktionsmittel und Volumen
Aga und Thurman, 2001	Alachlor, Metolachlor, ESA-TPs	15-20 g	20 mL Methanol-Wasser (75:25 v/v)
Dagnac et al., 2002	Acetochlor, ESA-, OA-TPs	50 g	200 mL Acetonitril-Wasser (60:40 v/v)
Vryzas und Papadopoulou-Mourkidou, 2002	Acetochlor, Alachlor und Metolachlor	10 g	20 mL Acetonitril
Rouchoud et al., 1999	Flufenacet	100 g	200 mL Aceton-Wasser (80:20 v/v) + 400 mL Ethylacetat (LLE)
Feibicke und Meinel, 2006	Metazachlor	60 g	210 mL Wasser + 100 mL Aceton-Wasser (50:50 v/v)
Kucharski und Sadowski, 2014	Metazachlor	30 g (Sediment und Rapssamen)	33 mL Aceton
Gutowski et al., 2015	s-Metolachlor	1 g	10 mL Acetonitril-Wasser (90:10 v/v)

3 Methoden

Im folgenden Kapitel wird eingangs die Herkunft der Sedimente beschrieben und anschließend auf die umfangreiche Probenauf- und Nachbereitung sowie die Analytik der Sediment- und Wasserphasenextrakte eingegangen.

3.1 Chemikalien, Materialien und Geräte

Die in den folgenden Unterpunkten verwendeten Chemikalien, Materialien und Geräte sind tabellarisch im Anhang T1 aufgelistet. Aus der Chemikalien-Tabelle gehen der Substanzname, die CAS-Nummer, die Reinheit sowie die Firma, von der die Chemikalie bezogen wurde, hervor. In den Material- und Geräte-Tabellen werden der Name, die Eigenschaften und der Hersteller angegeben.

3.2 Herkunft und Probenahme der Sedimente

Die zehn Sölle (A1 - A10) und der Drainageteich (R1), aus dem die Sedimente stammen, liegen zwischen intensiv landwirtschaftlich genutzten Flächen südöstlich der Stadt Flensburg. Es handelt sich um kleine Sölle mit Wasseroberflächen zwischen 100 und 1000 m². Die genaue geografische Lage kann dem Anhang T2 entnommen werden.

Die einmalige Probennahme erfolgte nach Frühjahrs Applikation der PSM (Mai/Juni) im Juli 2016 durch das Institut Hydrologie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

Pro Gewässer wurde ca. 1 kg Sediment inklusive Wasserphase in verschließbare Glasgefäße gefüllt (Volumen: 2 Liter) und bei -20 °C gelagert. Bei der Überführung von der Christian-Albrecht-Universität zu Kiel zur Leuphana Universität Lüneburg wurden die Sedimente in den Glasbehältern und zusätzlich in 2 Liter Gefriertüten, um ein mögliches Entweichen der Wasserphase zu verhindern, gekühlt transportiert. Bis zur Aufbereitung wurden die Proben bei -20 °C gelagert.

3.3 Grafische Zusammenfassung der Methoden

In Abbildung 7 werden die, im Folgenden beschriebenen, Schritte zusammenfassend als Fließschema dargestellt und sollen so einen Überblick über die angewandten Methoden ermöglichen.

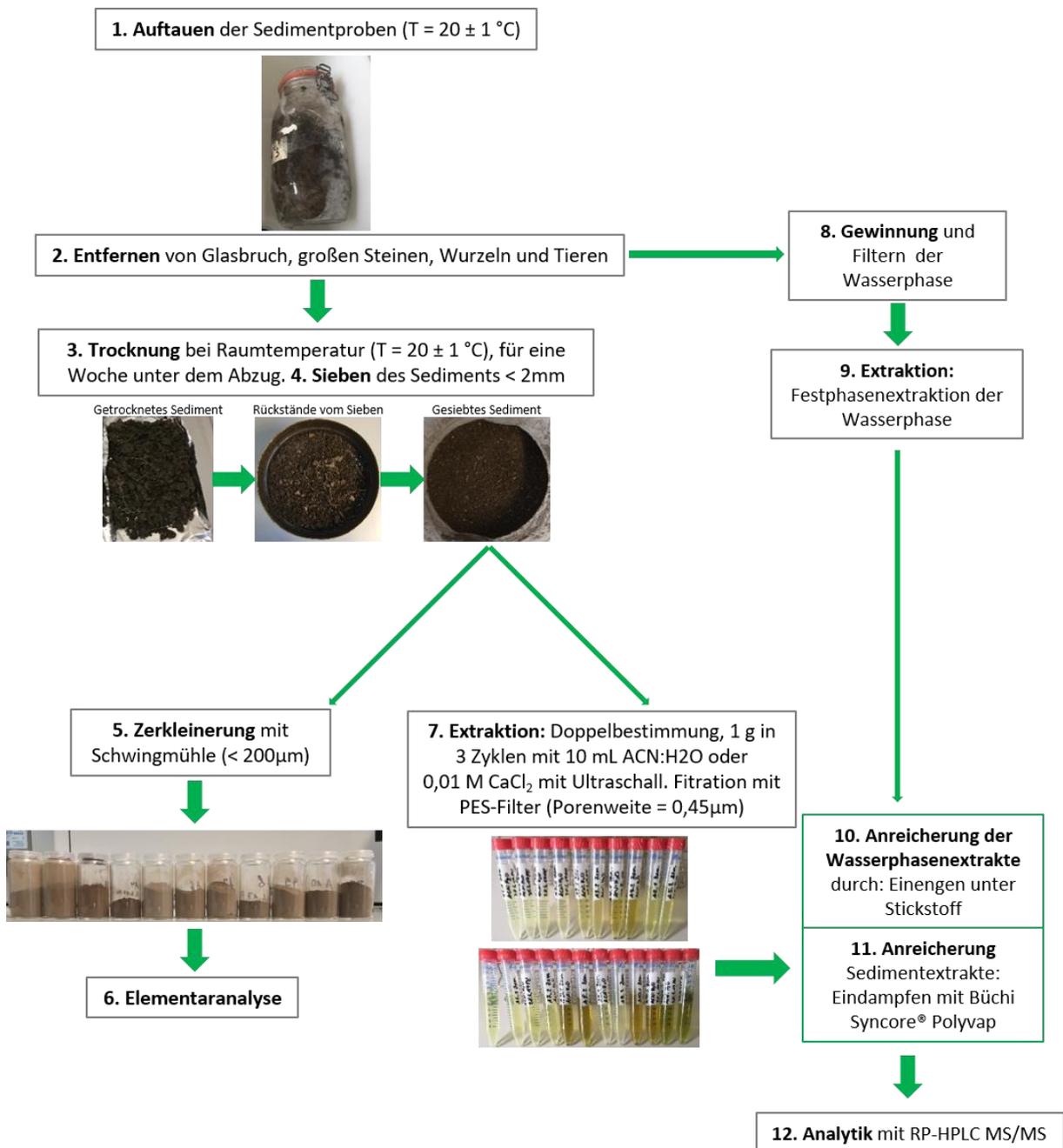


Abbildung 7: Zusammenfassung der, in den Punkten 3.4-3.8, beschriebenen Methoden zur Probenauf- und nachbereitung, Elementaranalyse, Extraktion, Anreicherung und Analytik.

3.3.1 Aufbereitung der Sedimente

Die Zustände der Sedimentproben machten eine umfangreiche Probenaufbereitung notwendig. Bei der Zusammensetzung der Sedimente aus den Söllen, handelte es sich nicht um klassische Sedimente. Aus diesem Grund konnte nicht auf eine bestehende Methode zur Probenauf- und nachbereitung zurückgegriffen werden. Die Probenauf- und nachbereitung musste an den Zustand der Sedimentproben angepasst und entwickelt werden. Die ersten Charakteristika der einzelnen Sedimente, die sensorisch aufgenommen wurden, können der Tabelle 5 entnommen werden.

Tabelle 7: Sensorisch bestimmte Charakteristika der Sedimentproben und das Volumen der gewonnenen Wasserphase.

Probenbezeichnung	Aussehen	Geruch	Volumen Wasserphase in mL
A1	Stöcker, Wurzeln, Feinsandig	Erdig	140
A2	Stöcker, Wurzeln, Feinsandig	Muffig	360
A3	Stöcker, Wurzeln, eher feucht	Muffig	330
A4	Stöcker, Wurzeln, Steine, Kleinsttiere, sehr feucht	Muffig	890
A5	Sandig, lehmig, eher trocken	Muffig	265
A6	Lehmig, wenig Wurzeln, eher trocken	Erdig	126
A7	Lehmig, wenig Wurzeln, eher trocken	Erdig	275
A8	Wurzeln, viel Organik, grüne Gräser, sehr feucht	Sehr muffig	885
A9	Sandig, lehmig, eher trocken	Erdig	225
A10	Viel trockenes Gras, eher trocken	Sehr muffig	360
R1	Feinsandig, eher trocken	Kaum Geruch	122

Die Lagerung der Glasbehälter bei -20 °C führte an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel dazu, dass die Glasbehälter sprangen. Aufgrund dieser Tatsache wurden die 11 Sedimentproben in großen Plastikbehältern, mit Aluminiumfolie abgedeckt und bei Raumtemperatur

($20\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$) 12 Stunden lang aufgetaut. Nach dem Auftauen konnten die Glasrückstände entfernt werden (Abb.8). Die sich im Plastikbehälter gesammelte Wasserphase wurde nach Filtration mittels Rotilabo®-Rundfilter in eine 1 Liter Braunglasflasche überführt.

Die Zusammensetzung der Sedimentproben stellte sich als heterogen heraus. Es mussten größere Steine, Wurzeln, Kleinsttiere (Regenwürmer, Bluteigel) und Blätter entfernt werden. Um die Wasserphase aufzufangen wurden die Sedimente in mehreren Schritten über einen Rotilabo®-Rundfilter und einem Büchnertrichter, durch einstellen eines Unterdrucks mit einer Wasserstrahlpumpe, filtriert. Das Filtrat wurde in die 1 Liter Braunglasflasche aus vorherigen Schritt überführt und am nächsten Tag durch SPE, extrahiert. Die Sedimente wurden auf Aluminiumfolie unter dem Abzug (Abb. 9, getrocknetes Sediment) für eine Woche getrocknet. Beim anschließenden Sieben mit einem 2 mm Sedimentsieb wurde die Fraktion $< 2\text{ mm}$ abgetrennt und die restlichen Wurzeln, Stöcker und Steine entfernt (Abb. 9, Rückstände vom Sieben). Die gesiebten Sedimente wurden in Braunglasflaschen und Gefriertüten bis zur Extraktion bei Raumtemperatur ($20\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$) gelagert.

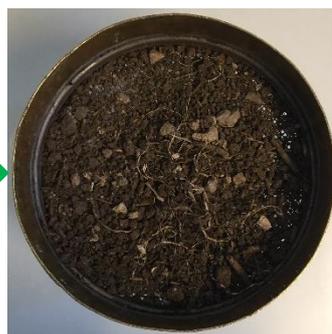


Abbildung 8: Sedimentprobe A3 im zerbrochenen Glasbehälter – vor dem Auftauen.

Getrocknetes Sediment



Rückstände vom Sieben



Gesiebtes Sediment



Abbildung 9: Aufbereitung der Sedimentproben: Vorgehen nach dem Trocknen der Sedimente.

3.3.1.1 Elementaranalyse: Kohlenstoff Analytik der Sedimente

Um eine mögliche Korrelation zwischen dem Kohlenstoffgehalt der Sedimentproben und der Konzentration der PSM zu untersuchen, wurden die Sedimente nach DIN ISO 10694 (1996-08-00) mit einem CHNS-Analysegerät analysiert. Hierfür wurden die Sedimente in einer Schwingmühle bei einer Frequenz von $f = 30,0 \text{ s}^{-1}$ für drei Minuten mit einer Kugel zerkleinert ($< 200 \text{ }\mu\text{m}$) und homogenisiert. Zur Trocknung wurden die Sedimente über Nacht bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank getrocknet und bis zur Weiterverarbeitung im Exsikkator gelagert.

Die getrockneten, zerkleinerten Sedimente wurden jeweils in ein Zinnschiffchen eingewogen (Ultramikrowaage; Präzision = $0,0001 \text{ mg}$) und zu Paketen gefaltet. Um den Messbereich abzuschätzen, wurden zunächst Sedimentproben mit vermuteten hohen und niedrigen Kohlenstoffgehalt analysiert. Als Indikator diente hierbei die Farbe der Sedimentproben, wobei eine dunkle Färbung für einen hohen Kohlenstoffgehalt angenommen wurde (Abb. 10).

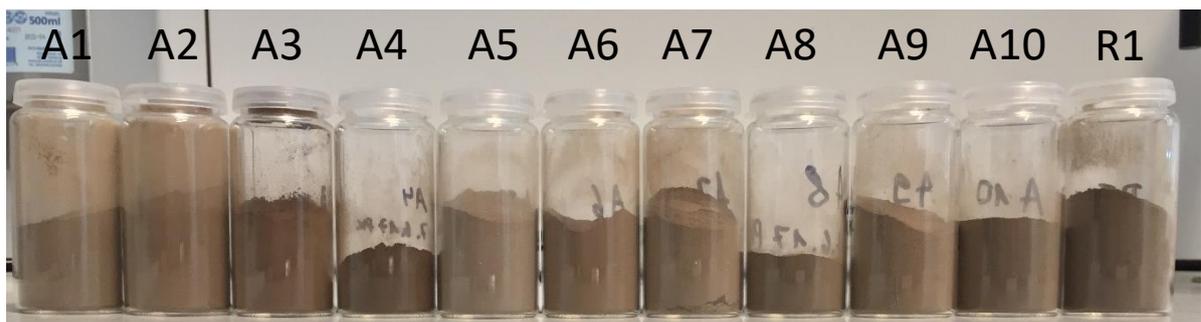


Abbildung 10: In der Schwingmühle zerkleinerte Sedimente.

Die Höhe der Einwaage richtet sich nach den Messungen zur Abschätzung des Messbereichs und stellt sicher, dass die Messwerte nicht außerhalb des Messbereichs des Wärmeleitfähigkeitsdetektors liegen. Die Einwaagen der Sedimente lagen in einem Bereich von ca. $60\text{-}140 \text{ mg}$ (Anhang T3).

Als Kalibrierstandard wurde Acetanilid verwendet.

3.3.1.2 Extraktion der Sedimente

Die Extraktionsmethode beruht auf einer bestehenden Methode (Abb. 11) zur Extraktion von s-metolachlor aus der Sedimentphase des Wasser-Sediment-Tests (WST), einem Test zur Bestimmung der Abbaubarkeit einer Chemikalie. Gutwoski et al. (2015) konnten die Extraktionsmethode erfolgreich für die Extraktion von s-metolachlor aus der Sedimentphase des WST

benutzen. Das künstliche Sediment was im WST verwendet wurde, wurde nach OECD No. 106 hergestellt. Der WST wurde mit Konzentrationen im mg/L-Bereich (17,2; 18,6 und 16,9 mg/L) in der Wasserphase durchgeführt. In den, in dieser Arbeit aufbereiteten Sedimentextrakten, wurden deutlich niedrigere Konzentrationen erwartet.

MZC gehört ebenfalls zu der Gruppe der Acetamide. Stüben (2016) konnte zeigen, dass die Extraktionsmethode für MZC, im Konzentrationsbereich weniger mg/L, anwendbar ist.

Die Extraktionsmittel wurden direkt vor der Extraktion hergestellt. Als Extraktionsmittel wurde ein Acetonitril-Wasser-Gemisch (ACN:H₂O) (9:1, v/v) sowie eine 0,01 M CaCl₂-Lösung verwendet. Es wurde jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt. Pro Sediment wurde jeweils ca. 1 g gesiebte Sediment-Trockensubstanz in ein Zentrifugenröhrchen (ZR) eingewogen. Zur Ex-

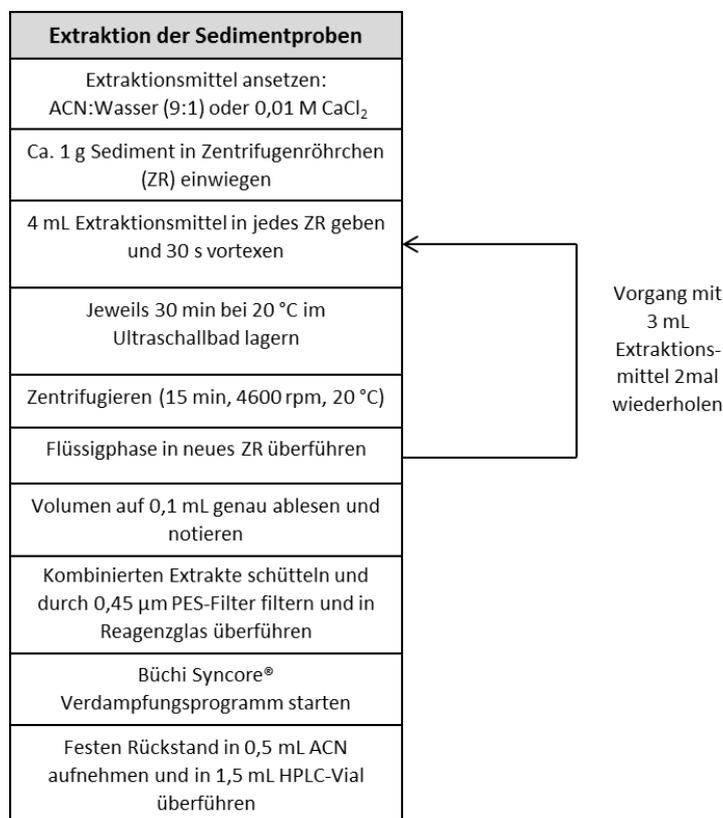


Abbildung 11: Fließdiagramm der Extraktionsmethode zur Extraktion der Sedimentproben

traktion wurden 4 mL des Extraktionsmittels in das ZR pipettiert und mit einem Schüttler zur kompletten Durchmischung gebracht. Folgend wurden die ZR für 30 Minuten bei ca. 20 °C mittels Ultraschall im Ultraschallbad behandelt. Danach wurde die Flüssigphase mit einer Zentrifuge von der Feststoffphase getrennt. Das Zentrifugat wurde mit einer Pasteurpipette in ein neues ZR überführt. Dieser Vorgang wurde zwei Mal mit 3 mL Extraktionsmittel wiederholt, sodass insgesamt mit 10 mL Extraktionsmittel extrahiert wurde. Die Extrakte sind in Abbildung

achte Schritt verlängert wurde, bis die Flüssigphase vollkommen abgedampft war. Die Extrakte wurden bei 30 °C und einem Druckgradienten verdampft (Tab. 8). Die Wasserkühlung zum Kondensieren der Flüssigphase betrug in den Schritten 1 - 5: T = 10 °C und in den Schritten 6-9: T = 5 °C.

Tabelle 8: Verdampfungsprogramm der Extrakte ACN-Wasser und 0,01 M CaCl₂ bei 30 °C.

Schritt	Druck 1 in mbar	Druck 2 in mbar	Zeit in min
1	1002	200	2
2	200	200	2
3	200	75	3
4	75	75	60
5	Pause: Umgebungsdruck	Leeren des Auffangbehälters	
6	1002	120	2
7	120	30	2
8	30	30	120
9	Pause: Umgebungsdruck	Leeren des Auffangbehälters	
Gesamtdauer der Methode			191 Minuten

Nach Eindampfen des Extraktionsmittelvolumens blieb ein kristalliner Rückstand in den Reagenzgläsern zurück. Dieser wurde in 500 µL ACN durch Schütteln (30 Sekunden) gelöst und mit einer Pipette in ein HPLC-Vial überführt.

3.3.3 Extraktion der Wasserphase

Um die Konzentrationen der Analyten in der Wasserphase zu bestimmen, wurde die gefilterte Wasserphase mittels SPE aufbereitet. Durch die SPE wurde eine ggf. vorhandene Störmatrix abgeschieden und eine Aufkonzentrierung der Analyten erreicht. Für die SPE wurde eine, aus dem MUTReWa-Projekt optimierte Extraktionsmethode verwendet.

Die, speziell für PSM geeigneten, SPE-Kartuschen wurden auf einer SPE-Vakuumkammer befestigt, ein Unterdruck mit einer Wasserstrahlpumpe eingestellt und mit 10 mL Methanol konditioniert. Anschließend wurde mit 10 mL Reinstwasser gewaschen. Jede Braunglasflaschen wurde durch eine Schlauchverbindung mit der SPE-Kartusche verbunden und anschließend Fließgeschwindigkeiten zwischen 2 - 6 mL/min eingestellt.

Nach Durchlaufen der Wasserphase wurde die SPE-Kartusche mit 10 mL Reinstwasser gewaschen, um eine mögliche Störmatrix zu entfernen und anschließend 10 Minuten getrocknet.

Für die Elution der Analyten von der SPE-Kartusche wurde das Elutionsmittel, eine Methanol-Chloroform-Mischung (1:1, v/v), in einem Messkolben hergestellt. Die Analyten wurden mit 5 mL des Elutionsmittels von der SPE-Kartusche eluiert und in einem verschließbaren Reagenzglas aufgefangen.

3.3.4 Aufbereitung der Extrakte der Wasserphase

Die Extrakte wurden unter Stickstoff bis zur Auskristallisation eingeengt und in 200 µL ACN aufgenommen. Durch Schütteln (30 Sekunden) und durch Behandlung mit Ultraschall mittels Ultraschallbad (30 Minuten) wurde der Rückstand gelöst. Mit einer Pipette wurde 100 µL in ein HPLC-Vial mit Inserts überführt. Die HPLC-Vials wurden bis zur Messung bei -80 °C gelagert. Dieses Verfahren zur Aufkonzentrierung wird standardmäßig im Rahmen der Aufbereitung von Wasserproben im MUTReWa-Projekt angewendet, weshalb es sich von der Eineng-Methode der Sedimente unterscheidet.

3.3.5 Chromatographische Methode

Zum Trennen der sechs Analyten wurde die Umkehrphase (engl. reversed phase – RP) Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (RP-HPLC) verwendet. Die Detektion der Analyten erfolgte mittels Tandem Massenspektrometrie (MS/MS).

Die HPLC-Methode zur Erstellung der Kalibration und zur Messung der Extrakte ist eine, aus dem MUTReWa-Projekt stammende, optimierte Methode (Tab. 9).

Tabelle 9: Parameter und Einstellungen der HPLC-Methode zur Analyse von PSM aus dem MUTReWa-Projekt.

Parameter	Einstellungen		
Temperatur	30 °C		
Laufzeit	21 Minuten		
Mobile Phasen:			
Unpolare Phase: A	Acetonitril		
Polare Phase: B	0,1 % Ameisensäure		
Lösungsmittelgradient	Zeit in min	B %	
	0	75	
	1	75	
	7	40	
	12	15	
	15	15	
	17	75	
	21	75	
Fließgeschwindigkeit	0,4 mL/min		
Säule	EC 125/2 Nucleodur 100-3 C18ec		
Injektionsvolumen	10 µL		

Um die Analyten gut voneinander trennen zu können, wurde die Zusammensetzung der mobilen Phase mit der Laufzeit verändert und so ein Lösemittelgradient eingestellt (Tab. 9). Der Lösemittelgradient startet mit großen Anteilen der Polaren Phase B und wird dann mit der Laufzeit unpolarer. Durch den Lösemittelgradienten eluieren die polaren Analyten (TPs) zu einer früheren Retentionszeit als die unpolaren Muttersubstanzen (MZC, FLU) (Abb. 13).

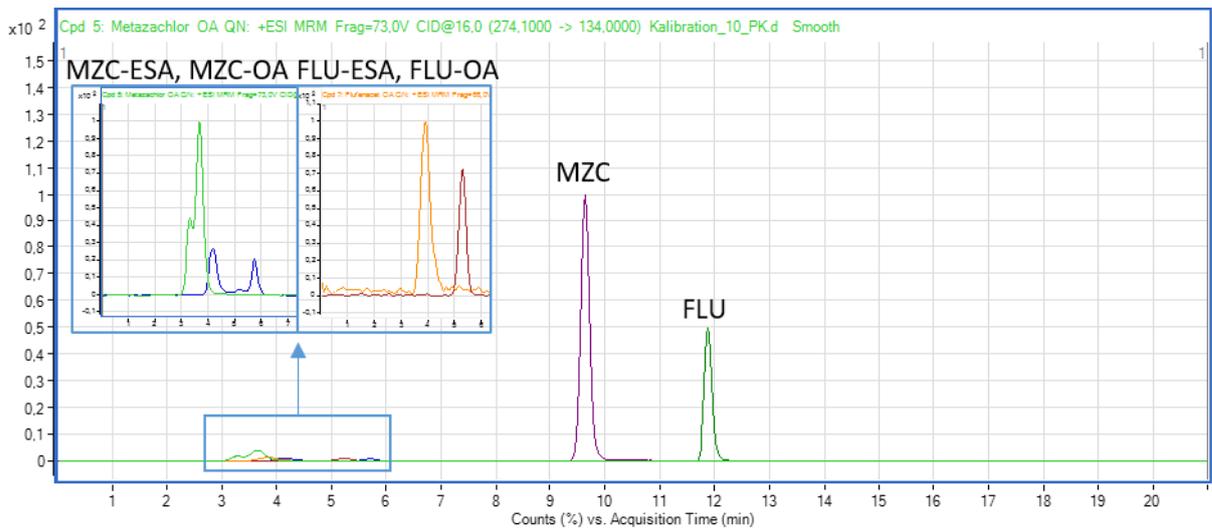


Abbildung 13: Chromatogramm der sechs Substanzen. MZC-ESA, MZC-OA, FLU-ESA und FLU-OA retardieren zu einen früheren Zeitpunkt als ihre unpolaren Muttersubstanzen

3.3.5.1 Detektion mittels Massenspektrometer

Nach chromatographischer Trennung durch die HPLC erfolgte die Injektion in das Massenspektrometer (MS), wobei zu Beginn durch Elektrosprayionisation (ESI) aus den Analyten Ionen erzeugt werden (Tab. 11). Im ersten Quadrupol (MS1), werden die Ionen nach dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z) getrennt. Anschließend erreichen die separierten Ionen die Elektrostenstoßkammer (MS2), in der sie durch eine Inertgas gezielt fragmentiert werden, wodurch spezifischen Fragmente der Analyt-Ionen (Q_1 ; Q_2) entstehen, die im zweiten Quadrupol (MS3) erneut separiert und danach detektiert werden. Die jeweiligen Massenübergänge der sechs Substanzen sowie die Retentionszeiten sind in Tabelle 11 dargestellt. Da bei beiden Messungen (Wasserphase, Sedimente) unterschiedliche Vorsäulen verwendet wurden, ergaben sich unterschiedliche Retentionszeiten.

Tabelle 10: Auflistung der im positiven Ionisationsmodus ionisierten Massen (m/z = Masse/Ladung), deren spezifischen Fragmentationen Q_1 und Q_2 und die Retentionszeiten (RT) mit unterschiedlichen Vorsäulen.

Substanz	Massenübergänge		Q_1/Q_2 Ratios in %	RT in min (Was- serphase)	RT in min (Se- dimente)
	Q_1 ($m/z \rightarrow Q_1$ m/z)	Q_2 ($m/z \rightarrow Q_2$ $Q_2 m/z$)			
MZC	278,11 \rightarrow 210,10	278,11 \rightarrow 134,10	88,0	8,993	9,639
FLU	364,08 \rightarrow 194,10	364,08 \rightarrow 152,00	100,7	11,390	11,874
MZC-ESA	324,10 \rightarrow 134,10	324,10 \rightarrow 69,00	90,6	1,820; 2,609	4,182; 5,693
MZC-OA	274,10 \rightarrow 162,00	274,10 \rightarrow 134,00	96,0	1,714; 2,039	3,282; 3,671
FLU-ESA	276,07 \rightarrow 234,10	276,07 \rightarrow 112,10	56,4	2,184	5,223
FLU-OA	226,10 \rightarrow 180,10	226,10 \rightarrow 138,10	18,6	2,164	3,863

Die spezifischen Fragmente der Analyten Q_1 und Q_2 entstehen in der Elektronenstoßkammer immer in einem bestimmten Verhältnis (Ratio) zueinander. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass auch in Umweltproben, in der viele Substanzen mit gleicher Ausgangsmasse vorkommen, tatsächlich der gesuchte Analyt nachgewiesen wird.

Die im Detektor gemessenen Intensitäten der Fragment-Ionen wurden durch das Programm „QQQ Quantitative Analysis“ integriert und die Flächen ausgewertet.

3.3.5.2 Kalibration

Die Extrakte der Wasserphase und der Sedimente wurden an verschiedenen Tagen analysiert, weshalb für jede Analyse eine Kalibration erstellt wurde (Anpassung an Schwankungen im Detektor des Massenspektrometers).

Für die Herstellung der Einzelsubstanzstandards wurden 5,7 mg MZC und 6,2 mg FLU in jeweils 100 mL ACN gelöst. Die Standards der TPs wurden von dem Institut für Nachhaltige Chemie und Umweltchemie bereitgestellt. Die Konzentrationen der Standards können der Tabelle 11 entnommen werden.

Tabelle 11: Konzentrationen der Standards der Einzelsubstanzen Metazachlor, Flufenacet und den Transformationsprodukten Metazachlor-Sulfonsäure, Metazachlor-Oxalsäure, Flufenacet-Sulfonsäure und Flufenacet-Oxalsäure.

Einzelsubstanzstandards	Konzentration in mg/L
MZC	57,0
FLU	62,0
MZC-ESA	10,0
MZC-OA	10,0
FLU-ESA	9,3
FLU-OA	10,1

Durch vorherige Messungen der Extrakte der Wasserphase und der Sedimente konnte der Messbereich erfasst werden. Auf dessen Grundlage wurden zwei Mischkalibrierstandards aus den Einzelsubstanzstandards in unterschiedlich hohen Konzentrationen erstellt und für eine 10-Punkt-Kalibration jeweils 1:1 mit ACN runterverdünnt.

Durch lineare Regression ergaben sich für die Kalibration von MZC, FLU (Abb. 14) und den vier TPs (Anhang A2) folgende Bestimmtheitsmaße und Regressionsgleichungen (Tab. 12), mit denen die Konzentrationen der Wasserphasen- und Sedimentphasen-Extrakte berechnet wurden. Die Flächen und zugehörigen Konzentrationen aller sechs Substanzen sind im Anhang T5 tabellarisch aufgelistet. Der Kalibrationsbereich für die Wasserphasenextrakte reichte von 500 bis 0,97 µg/L und der für die Sedimentextrakte von 31,25 bis 0,06 µg/L.

Tabelle 12: Regressionsgleichungen und Bestimmtheitsmaße (R²) für die sechs Substanzen zu den Kalibrationen der Wasser- und Sedimentphase. x: Konzentration in µg/L

Substanzen	Wasserphase		Sedimentphase	
	Regressionsgleichung	R ²	Regressionsgleichung	R ²
MZC	$y = 9349,71 x - 314,42$	0,9999	$y = 3090,39 x + 88,41$	0,9998
FLU	$y = 3409,16 x + 159,98$	0,9999	$y = 1380,05 x + 160,88$	0,9992
MZC-ESA	$y = 190,53 x - 28,35$	0,9992	$y = 115,13 x - 40,34$	0,9995
MZC-OA	$y = 635,23 x + 41,26$	0,9999	$y = 314,79 x + 32,5$	0,9990
FLU-ESA	$y = 95,58 x - 212,02$	0,9995	$y = 89,75 x + 12,38$	0,9984
FLU-OA	$y = 231,00 x - 813,67$	0,9993	$y = 87,84 x + 60,12$	0,9971

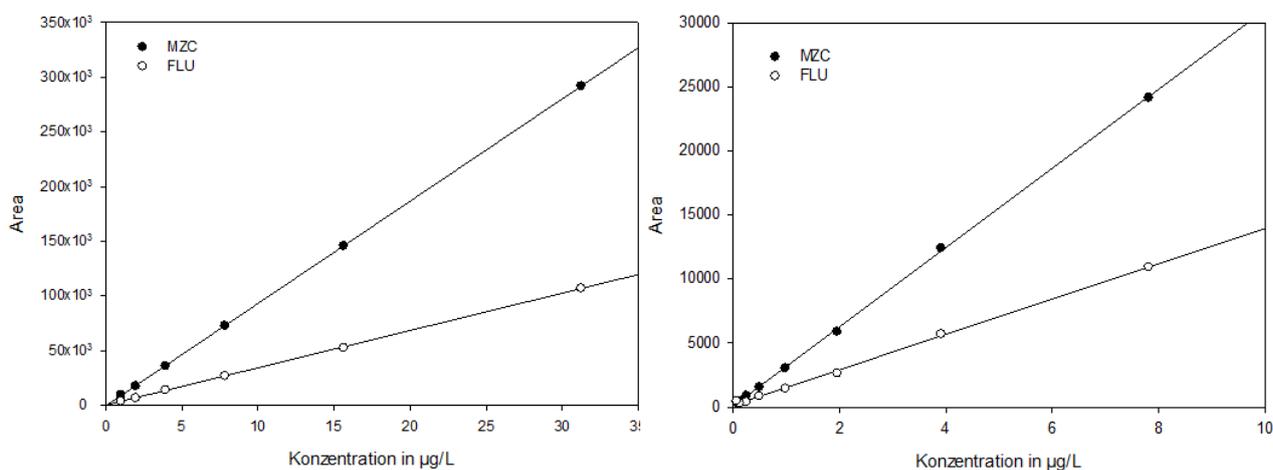


Abbildung 14: Kalibrationsgeraden für MZC und FLU. Links: Für die Analyse der Wasserphase, Rechts: Für die Analyse der Sedimentphase

Durch Auflösung der Regressionsgleichungen nach x wurden die Konzentrationen in den Umweltproben ermittelt. Die ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sind in Tabelle 11 dargestellt und dienen als Kriterium dafür, ob eine gemessene Konzentration als bestimmt (> BG) oder als nachgewiesen (> NG) gilt. Alle gemessenen Substanzen mit Konzentrationen < NG gelten als „nicht nachgewiesen“. Die NG und BG sind mit Ausnahme von FLU-OA, für die Analytik der Wasserphasenextrakte höher als für die Analytik der Sedimentphasenextrakte.

Durch die Kalibration in einem tieferen Konzentrationsbereich für die Sedimentphasenextrakte sind die NG und BG kleiner (Tab. 13).

Die Auswertung der Kalibrationsgeraden sowie Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze, erfolgte mit dem DINTTEST (Version 2003 DE) nach DIN 32645.

Tabelle 13: Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) nach DIN 32645 für die Kalibrationsgeraden zur Berechnung der Konzentrationen der Wasser- und Sedimentphasen Extrakte.

Substanzen	Wasserphase		Sedimentphase	
	NG in µg/L	BG in µg/L	NG in µg/L	BG in µg/L
MZC	0,19	0,70	0,17	0,61
FLU	0,71	2,57	0,46	1,61
MZC-ESA	2,12	7,39	1,86	6,40
MZC-OA	0,44	1,60	0,35	1,22
FLU-ESA	3,83	13,69	1,86	6,40
FLU-OA	2,21	7,98	2,52	8,69

4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse, die durch die angewandte Analytik sowie durch das Einengen und Eindampfen der Extrakte, erzeugt wurden, dargestellt.

Dafür werden zuerst die Kohlenstoffanteile der Sedimentproben erläutert und folgend der qualitative Nachweis der Substanzen sowie die quantitative Bestimmung der Konzentrationen in der Wasser- und Sedimentphase dargestellt.

4.1 Kohlenstoffanteil der Sedimente

Die prozentualen Kohlenstoffanteile (%C) der Sedimente schwanken in einem Bereich von 1 % und 25 %. Niedrige %C weisen die Sedimente A5, A9 und A10 (1 - 2 %) auf. A1, A2, A3, A6 und A7 befinden sich im Bereich zwischen 5 - 9 %. Die höchsten %C wurden in A4, A8 und R1 festgestellt (10 - 24 %) (Abb. 15). Die genauen %C können dem Anhang T5 entnommen werden.

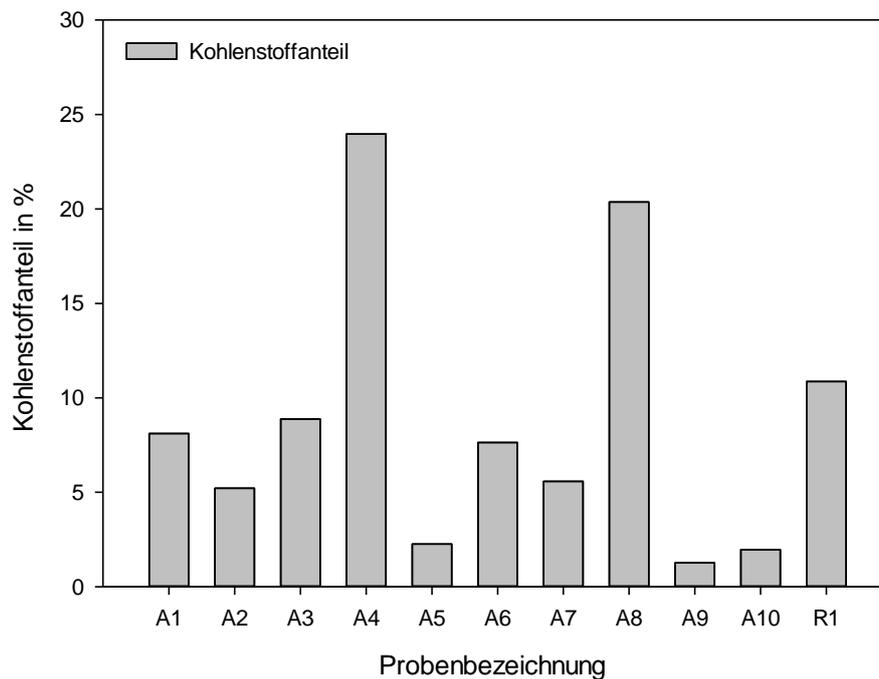


Abbildung 15: Prozentuale Kohlenstoffanteile der analysierten Sedimente A1-A10 und R1.

4.2 Anreicherung durch SPE und Einengen

Die Anreicherungsfaktoren durch das Einengen des Probevolumens der Umweltproben sind in Tabelle 14 dargestellt. Wie im Kapitel 3.3.2 und 3.3.4 beschrieben, wurden die Sedimentextrakte mittels Büchi Syncore® Polyvap eingengt und die Wasserphasenextrakte durch SPE und Einengung unter Stickstoff angereichert. Durch die Anreicherung wurde ermöglicht, die Substanzen in µg/L-Bereich zu messen. Durch Rückrechnung konnten Konzentrationen im ng/L-Bereich bestimmt werden.

Tabelle 14: Anreicherungsfaktoren durch die SPE (Anr.-SPE) und Anreicherungsfaktoren durch Eindampfen (Anr.-Ein.). Die Höhe der Faktoren ist abhängig vom Volumen der Umweltprobe bzw. Extrakt und dem Volumen in dem es aufgenommen wurde.

Probenbezeichnung	Anr.-SPE	Anr.-Ein. (ACN:H ₂ O)		Anr.-Ein. (0,01 M CaCl ₂)	
		AX_1	AX_2	AX_1	AX_2
A1	700,0	16,6	12,0	17,6	17,8
A2	1.800,0	16,8	16,8	17,0	17,0
A3	1.650,0	16,0	16,0	12,0	16,0
A4	4.450,0	14,6	14,0	18,0	16,8
A5	1.325,0	17,0	17,0	17,0	17,0
A6	630,0	17,0	16,6	16,4	16,0
A7	1.375,0	17,0	16,0	16,8	16,4
A8	4.425,0	14,0	15,0	13,8	14,0
A9	1.125,0	16,8	17,2	17,6	17,8
A10	1.800,0	16,0	16,0	15,0	15,0
R1	610,0	16,2	16,2	9,8	16,0

In Abbildung 16 sind Messungen derselben Sedimentextrakte (A4_1) vor und nach dem Eindampfen mit der entwickelten Eindampfmethode abgebildet. Damit die Substanzpeaks im Chromatogramm besser ersichtlich sind, wird nur ein Massenübergang dargestellt (278,11 → 134,10 m/z). Da unterschiedliche Vorsäulen in beiden Messungen verwendet wurden, sind die Retentionszeiten von MZC unterschiedlich (siehe 3.8). Während der Substanzpeak links kaum ersichtlich ist und fast im Grundrauschen des MS untergeht, konnte durch Eindampfen des Sedimentextraktes eine Anreicherung erfolgen, wodurch die Analytik möglich wurde.

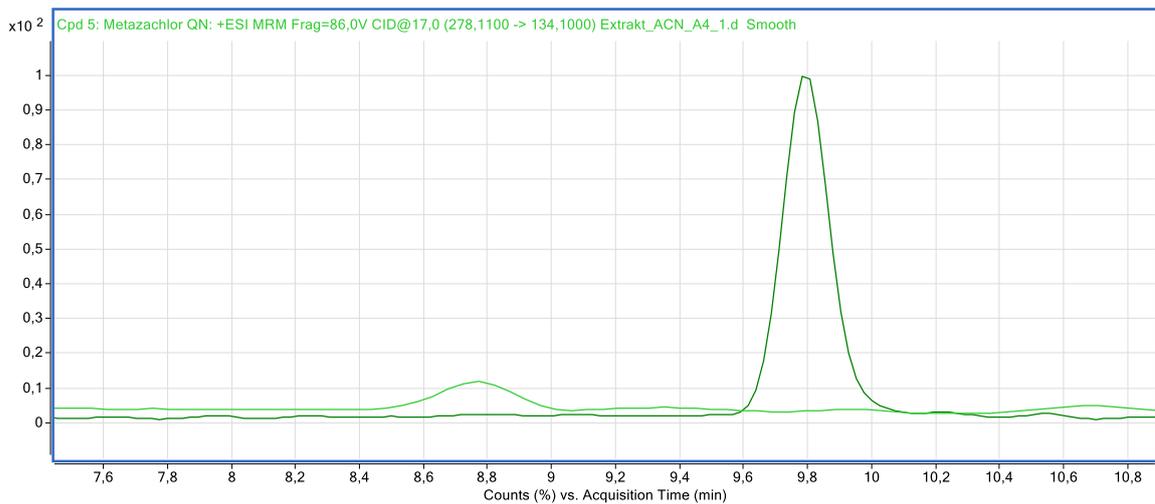


Abbildung 16: Substanzpeaks gemessen mit RP-HPLC-MS/MS von MZC derselben Umweltprobe A4_1 im Vergleich. Links ohne Eindampfen (Area = 865), rechts mit Eindampfen (Area = 7137).

4.3 Qualitativer Nachweis der Analyten in der Sediment- und Wasserphase

Nicht alle der sechs Analyten konnten in den Sedimenten und deren Wasserphasen nachgewiesen werden (Abb. 17). MZC konnte in vier Sedimenten nachgewiesen werden (36 %). In der Wasserphase wurde MZC in diesen vier und sechs weiteren nachgewiesen (90 %). FLU wurde in fünf von elf Proben, lediglich in der Wasserphase nachgewiesen (45 %), nicht jedoch in den Sedimenten.

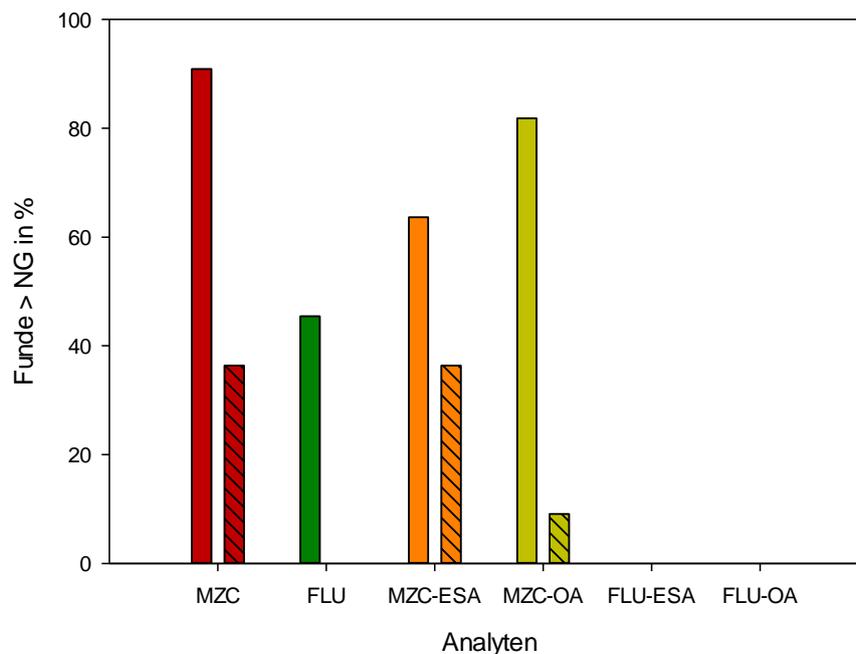


Abbildung 17: Funde der Analyten in den Extrakten der Wasserphase (nicht gestreifte Balken) und den Sedimentproben (gestreifte Balken) im Vergleich.

Die TPs von MZC konnten in sieben (MZC-ESA) (64 %) und neun (MZC-OA) (82 %) Proben der Wasserphase nachgewiesen werden.

In den Sedimenten wurde MZC-ESA viermal (36 %) und MZC-OA einmal (9 %) nachgewiesen (Abb. 17).

FLU-ESA und FLU-OA konnten weder in der Wasserphase noch in den Sedimenten nachgewiesen und bestimmt werden. Konzentrationen der Analyten in den Sedimenten

Durch die Extraktion mit 0,01 M CaCl₂ und Analyse der Extrakte konnte keiner der Analyten nachgewiesen werden. Deshalb werden folgend nur die Konzentrationen der Extraktion mit ACN:H₂O betrachtet. Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf ein Kilogramm der Sedimenttrockensubstanz. Die Konzentrationen der Sedimente sind in Abbildung 18 dargestellt.

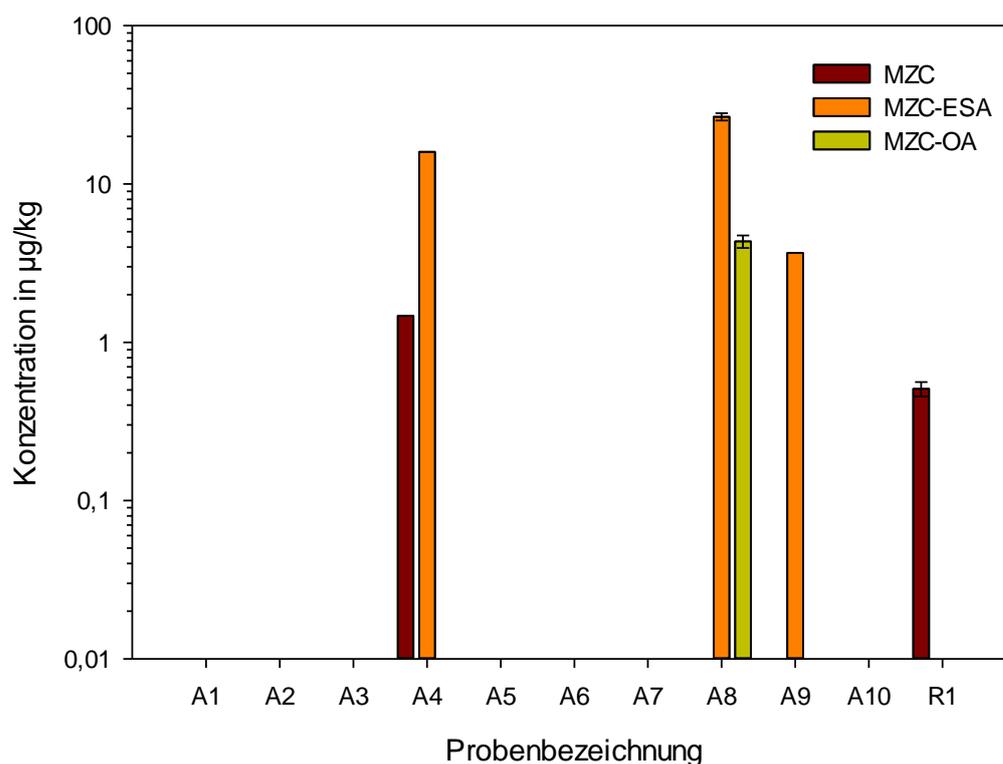


Abbildung 18: Konzentrationen in µg/kg Sedimenttrockensubstanz der Analyten Metazachlor, Metazachlor-ESA und Metazachlor-OA in den Sedimenten (A1-A10 und R1).

MZC konnte in vier Proben nachgewiesen und in zwei dieser Proben quantifiziert werden. In dem Sediment A4 wurde mit $c_{A4} = 1,47 \mu\text{g}/\text{kg}$ die höchste Konzentration festgestellt. In den Sedimenten des Drainageteichs konnten $c_{R1} = 0,51 \mu\text{g}/\text{kg}$ bestimmt werden.

MZC-ESA wurde von den Analyten in den höchsten Konzentrationen bestimmt. In Probe A4 konnte eine Konzentration von $c_{A4} = 15,97 \mu\text{g}/\text{kg}$ gemessen werden und in Probe A8 $c_{A8} = 26,59 \mu\text{g}/\text{kg}$. Im Sediment A8 konnten beide TPs bestimmt werden. MZC-OA wurde dort in Höhe von $c_{A8} = 4,34 \mu\text{g}/\text{kg}$ gemessen.

4.4 Konzentrationen der Analyten in der Wasserphase

In der Wasserphase konnte FLU zwar nachgewiesen aber nicht bestimmt werden (Abb. 17). Die TPs von FLU konnten in keiner der Wasserphasen nachgewiesen werden. Daher werden im Folgenden lediglich die Ergebnisse von MZC und dessen TPs dargestellt (Abb. 19).

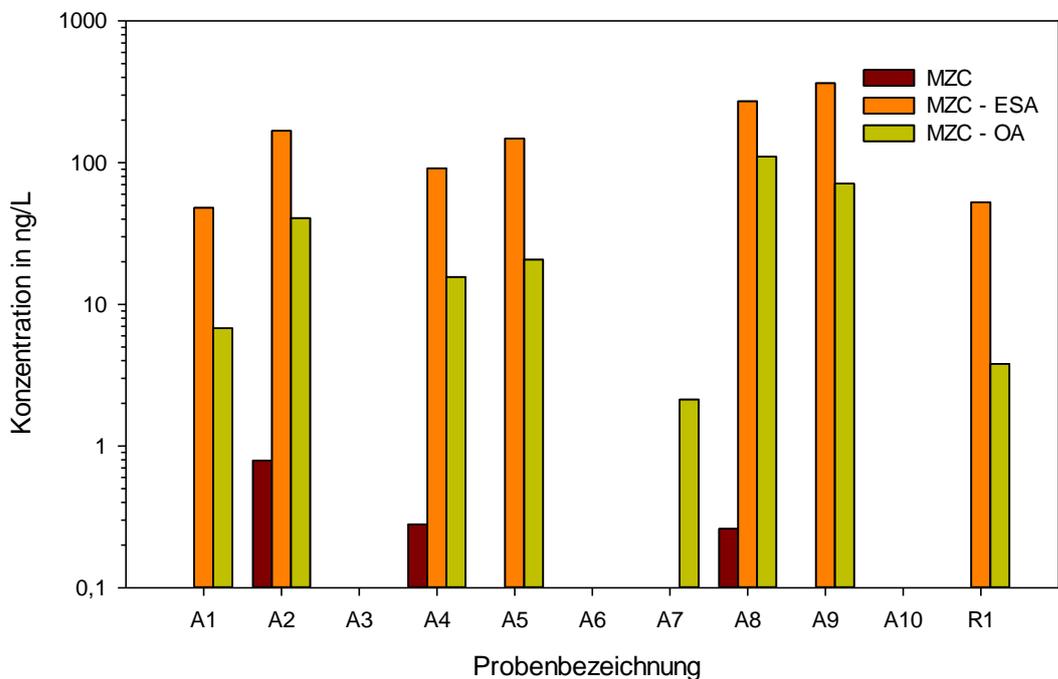


Abbildung 19: Konzentration der Analyten MZC, MZC-ESA und MZC-OA in der Wasserphase (A1-A10 und R1).

In den Wasserphasen der Sedimente A3, A6 und A10 konnte keiner der Analyten bestimmt werden. MZC wurde in A2, A4 und A8 quantifiziert. In Probe A8 und A4 wurde MZC in Höhe von $c_{A4} = 0,26 \text{ ng}/\text{L}$ und $c_{A8} = 0,28 \text{ ng}/\text{L}$ gemessen. Die höchste Konzentration konnte in der Wasserphase des Sediments A2 mit $c_{A2} = 0,79 \text{ ng}/\text{L}$ gemessen werden. Von MZC-ESA wurden die höchsten Konzentrationen gemessen. Die Konzentrationen befinden sich im Rahmen von ca. $c_{A1} = 50,0 \text{ ng}/\text{L}$ bis hin zu ca. $c_{A9} = 370 \text{ ng}/\text{L}$. In jeder Probe in der MZC-ESA gemessen werden konnte, wurde auch MZC-OA bestimmt, wobei die Konzentration von MZC-OA in jeder Wasserphase geringer ist als die von MZC-ESA. Die Konzentrationen liegen zwischen ca.

$c_{A7} = 2 \text{ ng/L}$ und $c_{A8} = 111 \text{ ng/L}$ (A8). In Probe A7 wurde ausschließlich MZC-OA bestimmt und MZC nachgewiesen (Tab. XY).

5 Diskussion

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit, sollten unkonventionelle Umweltproben, 11 Sedimentproben aus norddeutschen Söllen, mit einer Flüssig-Feststoff-Extraktionsmethode, extrahiert und mittels RP-LC-MS/MS auf die PSM MZC und FLU sowie vier bekannte TPs analysiert werden. Die Arbeit stützt sich dabei auf schon bekannte Extraktions- und Analytikmethoden, welche im Rahmen dieser Forschung weiterentwickelt und optimiert wurden.

Im Rahmen der Probenaufbereitung der Wasserphase, wurden aufgrund der unterschiedlichen Ausgangsvolumina (120 - 900 mL) sehr unterschiedliche Anreicherungsfaktoren erreicht. Die Faktoren die durch die Anreicherung mittels SPE und durch die Einengung unter Stickstoff (Kapitel 3.3.3) erreicht wurden, reichen von 610 für die Probe R1 bis zu 4450 für die Probe A4 (Tab. 14). Die Beschaffenheit der Sedimentproben könnte dafür verantwortlich sein, wurde aber, bis auf durch erste sensorische Charakterisierung nach Aussehen und Geruch nicht weiter untersucht und wird aus diesem Grund nicht weiter diskutiert.

Mit der Anreicherung der Sedimentextrakte mittels Büchi Syncore® Polyvap (Kapitel 3.3.2) werden Anreicherungsfaktoren zwischen 12,0 und 17,2 erreicht. Durch die Extraktion von 1 g der Sedimentproben mit 10 mL der ACN-Wasser-Mischung als Extraktionsmittel konnten aus drei Extraktionszyklen (Kapitel 3.3.1.2), Extraktvolumina zwischen 6,0 und 8,6 mL gewonnen werden. Grund dafür war, dass nach dem Zentrifugieren unterschiedlich viel Zentrifugat pro Extraktionszyklus aus dem Zentrifugenröhrchen gewonnen werden konnte.

Abbildung 16 zeigt den Vergleich der jeweils gleichen Extrakte A4_1, links ohne Anreicherung und rechts mit Anreicherung. Aus der Abbildung kann nur qualitativ erkannt werden, dass die Anreicherung erfolgreich war. Durch die Analyse mit RP-HPLC-MS/MS an unterschiedlichen Tagen können die Flächen der Substanzpeaks nicht quantitativ verglichen werden. Für die abgebildete Anreicherung wurde ein Anreicherungsfaktor von 14,6 berechnet. Mit der Anreicherung der Sedimentextrakte wurde die Analytik mit höheren Messintensitäten möglich.

Bei den Messungen für die Kalibrationsgeraden der Analyten, berechneten sich nach DIN 32645 die Bestimmungs- und Nachweisgrenzen für die Analyten (Tab. 13). Die Nachweisgrenzen sind mit Ausnahme von FLU-OA für die Analytik der Wasserphasenextrakte höher als die, für die Sedimentphasenextrakte. Die NG für MZC, MZC-OA und FLU sind mit $NG_{MZC} = 0,17 \mu\text{g/L}$, $NG_{MZC-OA} = 0,35 \mu\text{g/L}$ und $NG_{FLU} = 0,46 \mu\text{g/L}$ im Vergleich mit den anderen

Analyten aus diesen Messungen, besonders niedrig. Auch die Bestimmungsgrenzen waren für die o. g. Substanzen am niedrigsten. Die höchsten NG und BG wurden für FLU-ESA und FLU-OA bestimmt und betragen für die Analyse der Sedimentextrakte $NG_{\text{FLU-ESA}} = 1,86 \mu\text{g/L}$, $BG_{\text{FLU-ESA}} = 6,40 \mu\text{g/L}$, $NG_{\text{FLU-OA}} = 2,52 \mu\text{g/L}$ und $BG_{\text{FLU-OA}} = 8,69 \mu\text{g/L}$. Nachweisgrenzen und Bestimmungsgrenzen, der in dieser Arbeit untersuchten Analyten, wurden schon in wenigen ng/L-Bereichen, durch Verwendung andere Analytikgeräte (Ultra-HPLC-MS/MS, Gaschromatographie gekoppelt mit MS/MS) oder andere Messmethoden (Feibicke und Meinecke, 2006; Kowal et al., 2013) erreicht.

Bei Auswertung der Ergebnisse der Messungen der Wasserphasen- und Sedimentphasenextrakte mittels RP-HPLC-MS/MS wurde erkannt, dass die Analyten qualitativ öfter in der Wasserphase als in der Sedimentphase nachgewiesen werden konnten (Abb.17). Die Einstufung der Analyten als mobil und moderat mobil bestätigt das (PPDB, 2017).

FLU konnte in fünf von elf Wasserphasen nachgewiesen, aber in nicht bestimmt werden. Die TPs von FLU konnten weder in der Wasser- noch in der Sedimentphase nachgewiesen und bestimmt werden. Grund dafür könnten die hohe NG und BG sein, die durch die verwendete Analytik und Kalibration erzielt wurden.

Wie der Abbildung 20 entnommen werden kann, konnten die Analyten MZC, MZC-ESA und MZC-OA in der Wasserphase, mit Ausnahme der Wasserphasen A3, A6 und A10, quantifiziert werden. MZC tritt dabei in den niedrigsten Konzentrationen auf. Die TPs konnten in höheren Konzentrationen gefunden werden. Es ist deutlich zu erkennen, dass MZC-ESA in jeder Wasserphase in der auch MZC-OA nachgewiesen wurde, in höheren Konzentrationen vorhanden ist als MZC-OA. Der Metabolisierungspfad der in Kapitel 2.4 beschrieben wurde, könnte für das Verhältnis in dem die beiden TPs detektiert wurden, verantwortlich sein. MZC konnte in drei Wasserphasen in Konzentrationen $c_{\text{MZC}} < 1 \text{ ng/L}$ detektiert werden. MZC-ESA konnte in den höchsten Konzentrationen mit bis zu $c_{\text{MZC-ESA}} > 0,3 \mu\text{g/L}$ gefunden werden und MZC-OA konnte in einer Wasserphase (A8) in Konzentrationen $c_{\text{MZC-OA}} > 0,1 \mu\text{g/L}$ bestimmt werden. MZC und vor Allem das ESA-TP wird bundesweit in deutschen Grund- und Oberflächengewässern in Konzentrationen bis zu $c = 0,1 \mu\text{g/L}$ und $c > 0,1 \mu\text{g/L}$ nachgewiesen werden (Reemtsma et al., 2013; LAWA, 2016). Die Hersteller des Herbizid-Wirkstoffes MZC, ADAMA und BASF empfehlen aufgrund der EU-weiten Funde von MZC und seinen TPs, in einer gemeinsamen Pressemitteilung, den gewässerschonenden Einsatz von MZC.

Die Funde in der Wasserphase deuteten darauf hin, auch in den Sedimenten erhöhte Konzentrationen bestimmen zu können. Vor Allem wurde vermutet, dass in Sedimenten mit hohen Kohlenstoffanteilen hohe Analyt Konzentrationen zu finden sind.

Am Aussehen der Sedimentproben konnte schon vermutet werden, welche der Sedimentproben möglicherweise einen höheren Kohlenstoffgehalt aufweisen (Abb. 10). Die dunklen Sedimente haben eine Matrix mit mehr organischen Material als die helleren Sedimente. Die Sedimente A4, A8 und R1 erscheinen deutlich dunkler als die anderen und deuten auf einen erhöhten Kohlenstoffanteil hin, der durch die Analytik nachgewiesen wurde.

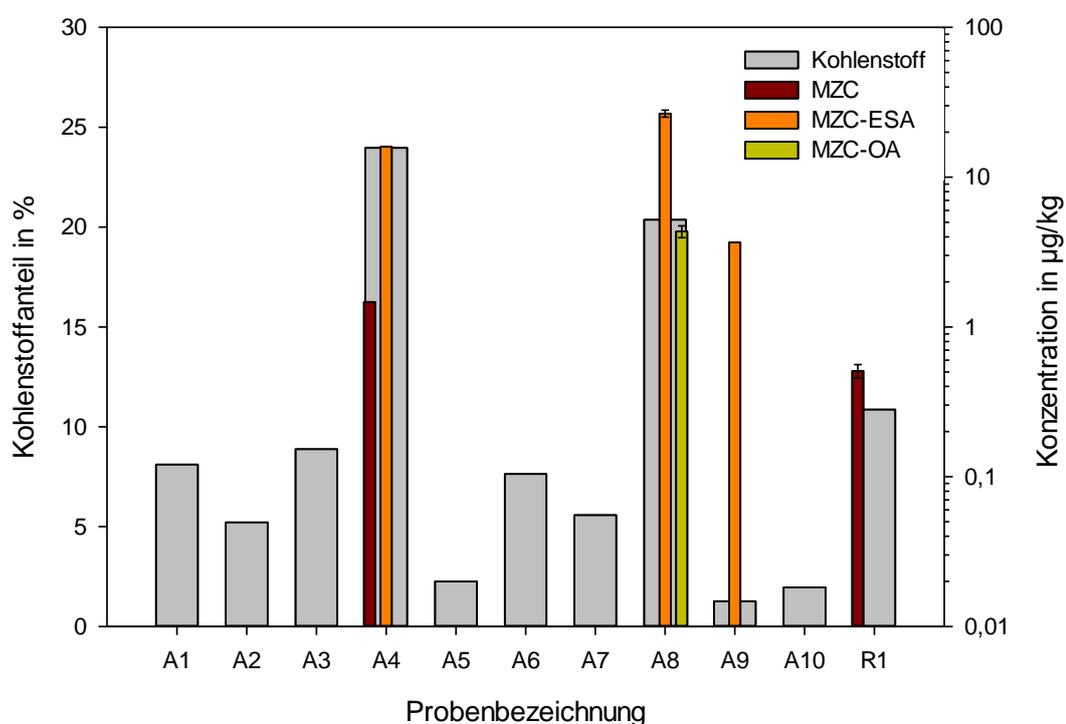


Abbildung 20: Prozentuale Kohlenstoffanteile der Sediment A1-A10 und R1 und die bestimmten Konzentrationen von Metazachlor, Metazachlor-ESA und Metazachlor-OA.

Die Untersuchung des Kohlenstoffanteils zeigt auch, dass die Sedimente keine einheitliche Matrix besitzen. Die mittels Elementaranalyse ermittelten höchsten Kohlenstoffanteile betragen in Sedimentprobe A4 $\%C_{A4} = 23,97 \%$, in Sedimentprobe A8 $\%C_{A8} = 20,37 \%$ und in der Sedimentprobe R1 $\%C_{R1} = 10,86 \%$. Durch Zusammenführen von Abbildung 15 und Abbildung 18 wurde die Korrelation zwischen den, im Sedimentproben detektierten Analyten MZC, MZC-ESA und MZC-OA deutlich. Im Sediment A4 wurde für MZC eine Konzentration von $c_{MZC,A4} = 1,47 \mu\text{g/kg}$ und MZC-ESA in Höhe von $c_{MZC-ESA,A4} = 11,10 \mu\text{g/kg}$ bestimmt. Im Sediment A8 konnte für MZC-ESA eine Konzentration von $c_{MZC-ESA,A8} = 26,59 \mu\text{g/kg}$ und für MZC-OA eine

Konzentration von $c_{\text{MZC-OA,A8}} = 4,34 \mu\text{g}/\text{kg}$ bestimmt. In der Sedimentprobe R1 wurde MZC in Höhe von $c_{\text{MZC,R1}} = 0,51 \mu\text{g}/\text{kg}$ bestimmt.

In der Sedimentprobe A9 konnte trotz geringem Kohlenstoffanteil, MZC-ESA bestimmt werden.

In einer Fließ- und Stillgewässer-Simulationsanlage (FSA) wurde durch Feibicke und Meinecke (2006) für 140 Tage der Verbleib von MZC unter anderem in künstlich angelegten Teichen untersucht. Bei unterschiedlich hohen Konzentrationen in der Wasserphase, wurde die Adsorption am Teichsediment untersucht. Durch die Studie konnte gezeigt werden, dass MZC schon nach acht Tagen im Sediment bestimmt werden konnte und es zu Adsorptionsprozessen gekommen ist. Es konnten, mit Verlauf der Studie, abnehmende Konzentrationen von MZC und steigenden Konzentrationen der dort untersuchten TPs (unter anderem MZC-OA) festgestellt werden (Extraktionsmethode wird im Kapitel 2.5.1 erwähnt). MZC-OA konnte in ähnlichen Konzentrationsbereich wie in der Sedimentprobe A8 festgestellt werden.

In dieser Arbeit wurden keine Wiederfindungsraten der Substanzen bei der Extraktion untersucht. Um die gemessenen Konzentrationen der Sedimentextraktion zu validieren, müssten Wiederfindungen der Substanzen der Extraktion untersucht werden, um Schwankungen in den einzelnen Extraktionsprozessen abzugleichen (Kromidas, 2000). Jedoch würden Vorversuche zum Adsorptionsverhalten der sechs Analyten, um sicherzugehen, dass der Extraktionsstandard am Sediment adsorbiert, über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen. Stüben (2016) konnte für die Extraktion von Metazachlor aus künstlichem Sediment Wiederfindungsraten in Höhe von 94,18 % bestimmen.

Nach Klöpffer (2013) ist gerade für, in der Umwelt nicht ionisierbare, Substanzen, wie MZC und FLU die Korrelation zwischen dem organischen Kohlenstoffgehalt und der Adsorbierbarkeit besonders wichtig. In dieser Arbeit wurde der Gesamtkohlenstoffgehalt der Sedimente und nicht nur der organische Kohlenstoffgehalt untersucht.

Die Literaturrecherche bestätigt, dass das Adsorptionsverhalten von MZC weitestgehend untersucht wurde (Calmano und Förstner, 1996, Feibicke und Meinecke, 2006), Untersuchungen von Sedimenten aus Kleinstgewässern auf die Belastung mit MZC und dessen TPs aber weitestgehend unerforscht sind.

Der LAWA (2016) schreibt, dass gerade für Kleinstgewässer hinsichtlich der Belastung mit PSM, Daten fehlen.

6 Fazit

Durch diese Arbeit konnte gezeigt werden, dass die elf Sedimente aus den Söllen und dem Drainageteich, im Rahmen der hier verwendeten Probenaufbereitung und Extraktionsmethode, zur Untersuchung der stofflichen Belastung von MZC und dessen ESA- und OA-TPs nachweisbar und teilweise sogar quantifizierbar sind.

Es wurde deutlich, dass durch die Nachbereitung durch Anreicherung der Sedimentextrakte die Qualifizierung und Quantifizierung von MZC, MZC-ESA und MZC-OA optimiert und teilweise erst möglich gemacht wurde. Durch die Analyse der Extrakte mittels RP-HPLC-MS/MS und die Elementaranalyse wurde deutlich, dass die Konzentrationen der extrahierten PSM im Zusammenhang mit dem Kohlenstoffgehalt der jeweiligen Sedimentprobe stehen. An Sedimenten mit erhöhten Kohlenstoffgehalt adsorbieren auch PSM mit geringen $\log K_{OW}$ - und K_{OC} -Werten und die um ein vielfaches mobiler eingestuft TP.

Da FLU und dessen TP in den aufbereiteten Sedimenten nicht nachgewiesen und bestimmt werden konnte, sollten diese Substanzen, Schwerpunkt weiterer Forschung sein. Dabei sollte untersucht werden, ob das verwendete Extraktionsmittel den Anforderungen für eine Extraktion aus der Probenmatrix entspricht oder eine andere Extraktionsmethode verwendet werden sollte. Um generell mögliche Verluste bei dem Extraktionsprozess zu untersuchen und die Extraktion zu validieren, wären weitere Untersuchungen mit Extraktionsstandards aller Substanzen und die Berechnung von Wiederfindungsraten notwendig.

Bei erneuter Untersuchung dieser Sedimente wäre eine gleichzeitige Beprobung des Oberflächenwassers sinnvoll. So könnten von vornherein Rückschlüsse auf mögliche Belastungen der Sedimente gezogen werden. Zudem wäre auch wichtig, welche Kulturpflanzen an den angrenzenden Feldern kultiviert werden um herauszufinden, welche PSM im Gewässer zu erwarten wären.

Literaturverzeichnis

Aga, D. S. and Thurman, E. M. (2001) 'Formation and Transport of the Sulfonic Acid Metabolites of Alachlor and Metolachlor in Soil', *Environmental Science & Technology*, vol. 35, no. 12, pp. 2455–2460.

Andreu, V. and Picó, Y. (2004) 'Determination of pesticides and their degradation products in soil: Critical review and comparison of methods', *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 23, 10-11, pp. 772–789.

BASF (2017) *Gebrauchsanleitung Butisan*.

Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (2016) *Mikroschadstoffe in Gewässern*, Ständiger Ausschuss "Oberirdische Gewässer und Küstengewässer".

Calmano, W. and Förstner, U. (1996) *Sediments and Toxic Substances*, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg.

Dagnac, T., Jeannot, R., Mouvet, C. and Baran, N. (2002) 'Determination of oxanilic and sulfonic acid metabolites of acetochlor in soils by liquid chromatography–electrospray ionisation mass spectrometry', *Journal of Chromatography A*, vol. 957, no. 1, pp. 69–77.

DIN-Normenausschuss Wasserwesen and Water Practice Standards Committee (1996) *DIN ISO 10694 (1996-08-00): Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von organischem Kohlenstoff und Gesamtkohlenstoff nach trockener Verbrennung (Elementaranalyse) (ISO 10694:1995)*.

European Chemicals Agency (2017) *Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment*, ECHA, Chapter R.11: PRT/vPvB assessment.

Feibicke, M. and Meinecke, S. (März / 2006) *Fließ- und Stillgewässer-Simulationsanlage (FSA): Tätigkeitsbericht I*.

Griesser, U. J., Weigand, D., Rollinger, J. M., Haddow, M. and Gstrein, E. (2004) *THE CRYSTAL POLYMORPHS OF METAZACHLOR: Identification and thermodynamic stability*.

Gutowski, L., Baginska, E., Olsson, O., Leder, C. and Kümmerer, K. (2015) 'Assessing the environmental fate of S-metolachlor, its commercial product Mercantor Gold® and their photo-products using a water-sediment test and in silico methods', *Chemosphere*, vol. 138, pp. 847–855.

Industrieverband Agrar e. V., Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittel and Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, Statistisches Jahrbuch über Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (2000 - 2015) *Inlandsabsatz einzelner Wirkstoffgruppen in Pflanzenschutzmitteln.*

Katagi, T. (2006) 'Behavior of Pesticides in Water-Sediment Systems', in Ware, G. W., Albert, L. A., Voogt, P. de, Gerba, C. P., Hutzinger, O., Knaak, J. B., Mayer, F. L., Morgan, D. P., Park, D. L., Tjeerdema, R. S., Whitacre, D. M., Yang, R. S. H. and Gunther, F. A. (eds) *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, New York, NY, Springer New York, pp. 133–251.

Klöpffer, W. (2013) *Verhalten und Abbau von Umweltchemikalien* [Online], s.l., Wiley-VCH. Available at <http://gbv.ebib.com/patron/FullRecord.aspx?p=1120267>.

Kowal, S., Balsaa, P., Werres, F. and Schmidt, T. C. (2013) 'Fully automated standard addition method for the quantification of 29 polar pesticide metabolites in different water bodies using LC-MS/MS', *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 405, no. 19, pp. 6337–6351.

Kromidas, S. (2000) *Handbuch Validierung in der Analytik*, Weinheim, Germany, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Kucharski, M. and Sadowski, J. (2014) 'Metazachlor residues in soil and rape seed', *Journal of Plant Protection Research*, vol. 54, no. 1.

Lechelt-Kunze, C., Meissner, R. C., Drewes, M. and Tietjen, K. (2003) 'Flufenacet herbicide treatment phenocopies the fiddlehead mutant in *Arabidopsis thaliana*', *Pest management science*, vol. 59, no. 8, pp. 847–856.

Pimentel, D. and Levitan, L. (1986) 'Pesticides: Amounts Applied and Amounts Reaching Pests', *BioScience*, vol. 36, no. 2, pp. 86–91.

Pesticide Properties Data Base (2017) *AGRICULTURAL SUBSTANCES DATABASES:: BACKGROUND AND SUPPORT INFORMATION.*

Reemtsma, T., Alder, L. and Banasiak, U. (2013) 'Emerging pesticide metabolites in ground-water and surface water as determined by the application of a multimethod for 150 pesticide metabolites', *Water research*, vol. 47, no. 15, pp. 5535–5545.

Rouchaud, J., Neus, O., Cools, K. and Bulcke, R. (1999) 'Flufenacet soil persistence and mobility in corn and wheat crops', *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 63, no. 4, pp. 460–466.

Stüben, D. (2016) *Bachelor Thesis: Biodegradation and distribution of the herbicide Metazachlor and its phototransformation products in a water-sediment test based in OECD guideline 308*, Leuphana Universität Lüneburg.

Ulrich, U. and Fohrer, N. (2016) *Exposure of small water bodies to pesticides and their transformation products in a lowland catchment*, EGU, Geophysical Research Abstracts EGU2016-3494, 2016 [Online]. Available at <http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2016/EGU2016-3494.pdf> (Accessed 17 August 2017).

Umweltbundesamt (2015) *Täglich gelangen Chemikalien in die Umwelt. Doch kaum eine Stoffgruppe wird so gezielt und in so großen Mengen ausgebracht wie Pflanzenschutzmittel* [Online]. Available at <https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/pflanzenschutzmittel> (Accessed 25 July 2017).

Vryzas, Z. and Papadopoulou-Mourkidou, E. (2002) 'Determination of Triazine and Chloroacetanilide Herbicides in Soils by Microwave-Assisted Extraction (MAE) Coupled to Gas Chromatographic Analysis with Either GC–NPD or GC–MS', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 50, no. 18, pp. 5026–5033.

Warren, N., Allan, I. J., Carter, J. E., House, W. A. and Parker, A. (2003) 'Pesticides and other micro-organic contaminants in freshwater sedimentary environments—a review', *Applied Geochemistry*, vol. 18, no. 2, pp. 159–194.

Weisshaar, H., Retzlaff, G. and Böger, P. (1988) 'Chloroacetamide inhibition of fatty acid synthesis', *Pesticide Biochemistry and Physiology*, vol. 32, no. 3, pp. 212–216.

Anhang

A1:

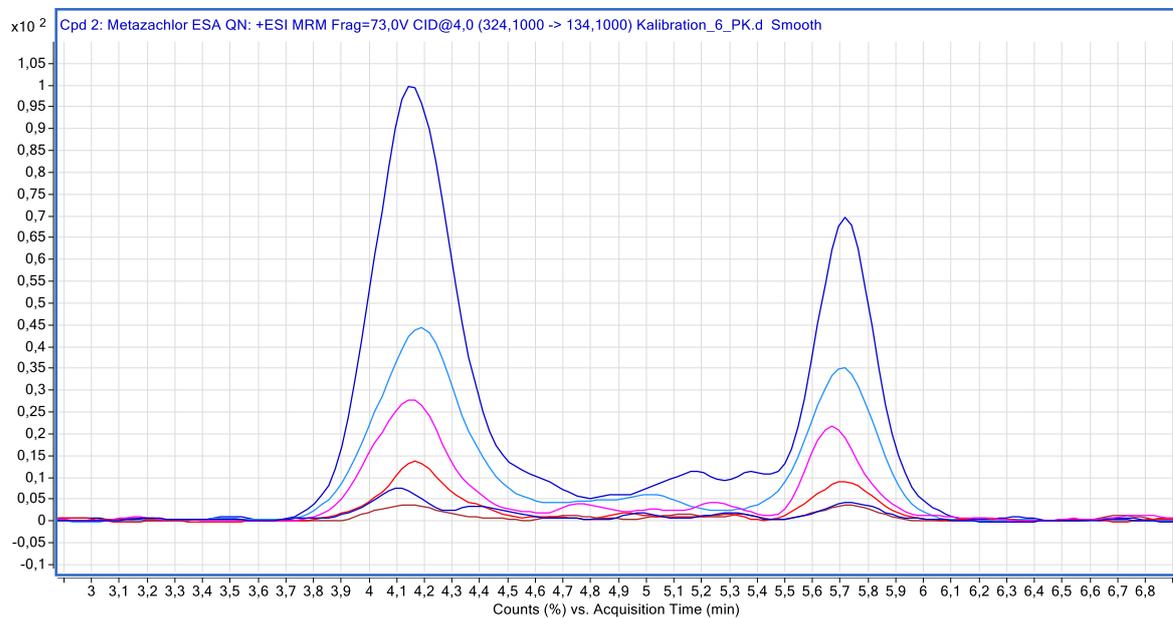


Abbildung 21: Auftreten von zwei Substanzpeaks von MZC-ESA

T1:

Tabelle 15: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Reinheit in %	CAS Nr.	Firma
Metazachlor	99,6	67129-08-2	Sigma-Aldrich
Metazachlor-ESA	k. A.	1231710-68-1	Neochema
Metazachlor-OA	k. A.	1231244-60-2	Neochema
Flufenacet	99,5	142459-58-3	Sigma-Aldrich
Flufenacet-ESA	k. A.	947601-87-8	Neochema
Flufenacet-OA	k. A.	201668-31-7	Neochema
Acetanilid	99,8	103-84-4	Merck
Acetonitril	99,9	75-05-8	VWR
Methanol	99,9	67-56-1	VWR
Chloroform	99,8	67-66-3	Roth
Ameisensäure		64-18-6	
Kalziumchlorid		22691-02-7	

Tabelle 16: Verwendete Materialien zur Probenaufbereitung

Bezeichnung	Eigenschaften	Firma
Rotilabo®-Faltenfilter	Typ 113 P, Membran-Ø 240 mm	CARL ROTH
Rotilabo®-Rundfilter	Typ 114 A, Membran-Ø 90 mm	CARL ROTH
Sedimentsieb	< 2 mm	
Gefriertüten	8 L, Kunststoff	Toppits®

Tabelle 17: Verwendete Materialien und Geräte zur SPE

Bezeichnung	Eigenschaften	Firma
SPE-Kartusche	CHROMABOND® HR-X 6 mL/200 mg	Macherey-Nagel
SPE-Vakuumkammer		Macherey-Nagel
Wasserstrahlpumpe		Macherey-Nagel
Schlauchverbindungen		Macherey-Nagel
Pipette	200 µL	Eppendorf research plus
HPLC-Vial	1,5 mL, Braunglas	Macherey-Nagel
Vial-Inserts	100 µL	Macherey-Nagel

Tabelle 18: Verwendetes Material zur Elementaranalyse

Bezeichnung	Eigenschaften	Firma
Zinnschiffchen	8 x 8 x 15 mm	elementar

Tabelle 19: Verwendetes Material zur Sedimentextraktion

Bezeichnung	Eigenschaften	Firma
Zentrifugenröhrchen	14 mL	Sarstedt
PES-Filter	0,45 µm	Macherey-Nagel

Tabelle 20: Verwendete Geräte

Bezeichnung	Eigenschaften	Firma
Schüttler	Vortexer, RS-VA 10	Phoenix Instruments
Ultraschallbad	Bandelin	Sonorex Digitec
Tiefkühler	-80 °C	Binder

Ultra-micro Waage	SE2 Ultra-micro balance	Sartorius
CHNS-Analysegerät	Vario EL cube	elementar
Schwingmühle	MM 400	Retsch
Zentrifuge	Rotanta 460	Hettich
Verdampfer	Syncore®	Büchi
Wasseraufbereitungsanlage		

T2:

Tabelle 21: Geographische Lage der 10 Sölle und des Drainageteiches.

Gewässer	Breitengrad	Längengrad
A1	N54°44'29.26"	E9°32'33.32"
A2	N54°44'44.48"	E9°32'58.50"
A3	N54°43'55.47"	E9°32'35.18"
A4	N54°44'50.96"	E9°32'34.01"
A5	N54°43'51.50"	E9°38'10.50"
A6	N54°43'58.16"	E9°31'47.21"
A7	N54°44'7.84"	E9°39'55.46"
A8	N54°45'0.95"	E9°41'25.65"
A9	N54°44'36.38"	E9°39'48.07"
A10	N54°44'29.29"	E9°40'19.57"
R1	N54°44'16.31"	E9°39'20.32"

T3:

Tabelle 22: Einwaagen der Sedimentproben (A1-A10, RTeich) und Kalibrierstandard (Acetanilid) zur Bestimmung der Kohlenstoffanteile, Blindwert und

Probenbezeichnung	Einwaage in mg
Blind	1
Blind	1
Leeres Zinnschiffchen	1
Acetanilid	5,0807
Acetanilid	4,6387
Acetanilid	4,8090
Acetanilid	4,7882

A1	91,7358
A2	85,7477
A3	86,5779
A4	68,9952
A5	122,4337
A6	139,4949
A7	94,8716
A8	63,1865
A9	116,1066
A10	131,8158
RTeich	71,9996

A2:

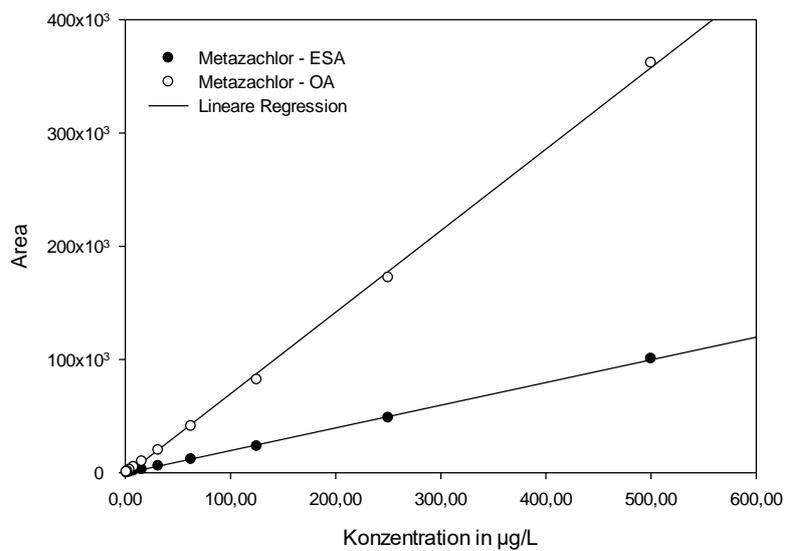


Abbildung 22: Kalibrationsgeraden von Metazachlor - Sulfonsäure und Metazachlor - Oxalsäure, bestimmt durch lineare Regression.

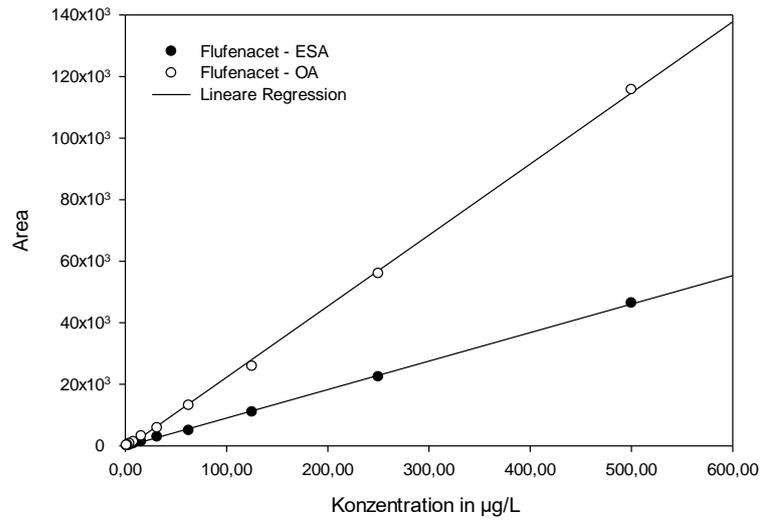


Abbildung 23: Kalibrationsgeraden von Flufenacet - ESA und Flufenacet - OA, bestimmt durch lineare Regression

T4:

Tabelle 23: Konzentrationen und Areas zur Berechnung der Kalibrationsgeraden der Extrakte der Wasserphase.

Konzentra- tion in µg/L	Area					
	Metazach- lor	Flufen- acet	Metazachlor – ESA	Metazachlor – OA	Flufenacet – ESA	Flufenacet – OA
500	4.225.353	1.658.949	100.606	361.983	46.463	115.741
250	2.219.601	858.839	48.529	172.281	22.440	56.046
125	1.132.848	430.115	23.328	82.143	10.990	25.871
62,5	581.982	216.308	11.761	41.025	4.989	13.178
31,25	291.930	107.086	5.919	19.897	2.953	5.869
15,625	145.750	52.518	2.891	9.948	1.367	3.218
7,8125	72.707	26.855	1.627	5.015	682	1.376
3,90625	35.796	13.931	693	2.575	237	763
1,953125	17.676	6.596	319	1.178	173	349
0,9765625	9.481	3.717	103	716	73	229

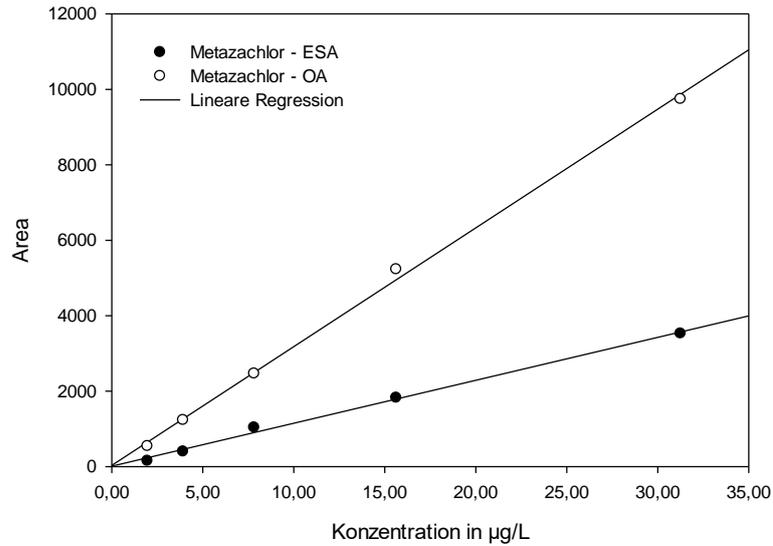


Abbildung 24: Kalibrationsgeraden von Metazachlor - Sulfonsäure und Metazachlor - Oxalsäure, bestimmt durch lineare Regression.

Tabelle 24: Konzentrationen und Areas zur Berechnung der Kalibrationsgeraden der Extrakte der Sedimentproben.

Konzentration in µg/L	Area					
	Metazachlor	Flufenacet	Metazachlor – ESA	Metazachlor – OA	Flufenacet – ESA	Flufenacet – OA
31,25	98.620,00	45.269,00	3.526,00	9.746,00	1.616,00	2.870,00
15,625	47.843,00	22.245,00	1.827,00	5.231,00	759,00	1.331,00
7,8125	24.169,00	10.933,00	1.039,00	2.466,00	461,00	766,00
3,90625	12.420,00	5.700,00	403,00	1.235,00	250,00	
1,953125	5.890,00	2.627,00	154,00	544,00	117,00	
0,9765625	3.042,00	1.451,00				
0,48828125	1.555,00	850,00				
0,244140625	897,00	413,00				
0,122070313	478,00	309,00				
0,061035156	355,00	483,00				

T5:

Tabelle 25: Prozentuale Kohlenstoffgehalte der Sedimente

Probenbezeichnung	Prozentuale Kohlenstoffanteile in %
A1	8,11
A2	5,21
A3	8,88
A4	23,97
A5	2,26
A6	7,63
A7	5,58
A8	20,37
A9	1,27
A10	1,96
R1	10,86

T6:

Tabelle 26: Einwaage und Extraktvolumen zur Extraktion mit ACN:Wasser

Probenbezeichnung	Einwaage Sediment	Volumen Extrakt
	in g (27.06.17)	in mL (29.06.17)
A1_1	1,0284	8,3
A1_2	1,0339	6,0
A2_1	1,0925	8,4
A2_2	1,0224	8,4
A3_1	1,0209	8,0
A3_2	1,0400	8,0
A4_1	1,0220	7,3
A4_2	1,0497	7,0
A5_1	1,0483	8,5
A5_2	1,0933	8,5
A6_1	1,0007	8,5
A6_2	1,0210	8,3
A7_1	1,0513	8,5
A7_2	1,0094	8,0
A8_1	1,0020	7,0
A8_2	1,0796	7,5
A9_1	1,0439	8,4
A9_2	1,0484	8,6
A10_1	1,0146	8,0
A10_2	1,0976	8,0
RTeich_1	1,0991	8,1
RTeich_2	1,0255	8,1

Extraktionen 0,01 M CaCl₂

Tabelle 27: Einwaagen und Extraktvolumen der Extraktion mit 0,01 M CaCl₂

Probenbezeichnung	Einwaage Sediment	Volumen Extrakt
	in g	in mL
A1_1	1,0458	8,8
A1_2	1,0004	8,9
A2_1	1,0789	8,5
A2_2	1,0205	8,5
A3_1	1,0944	6,0
A3_2	1,0862	8,0
A4_1	1,0640	9,0
A4_2	1,0493	8,4
A5_1	1,0321	8,5
A5_2	1,0143	8,5
A6_1	1,0553	8,2
A6_2	1,0378	8,0
A7_1	1,0212	8,4
A7_2	1,0593	8,2
A8_1	1,0615	6,9
A8_2	1,0795	7,0
A9_1	1,0683	8,8
A9_2	1,0457	8,9
A10_1	1,0296	7,5
A10_2	1,0355	7,5
RTeich_1	1,0240	4,9
RTeich_2	1,0243	8,0