

**Analytik von 2(2*H*-1,2,3-Benzotriazol-2-yl)-phenol-
UV-Stabilisatoren (BUVs) in Umweltproben**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herr Johannes Kamin
geb. am 06. Juli 1987 in Querfurt

erster Gutachter: PROF. DR. RER. NAT. HABIL. WILHELM G. LORENZ

zweiter Gutachter: DR. RER. NAT. HABIL. HELKO BORSDORF

Verteidigung erfolgte am: 25.01.2019

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2015 bis September 2018 unter der Leitung von Prof. Dr. W. G. Lorenz am Institut für Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg angefertigt.

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei Herrn PROF. DR. WILHELM GEORG LORENZ bedanken, der mir mit der Möglichkeit zur Durchführung und den konstruktiven Gesprächen das Gelingen dieser Arbeit ermöglichte. Danken möchte ich hier auch DR. HABIL. HELKO BORSDORF für die Tätigkeit als Zweitgutachter. Ein Dank geht ebenfalls an alle weiteren Mitarbeiter des Arbeitskreises für die geleistete Unterstützung und die fachlichen Anregungen.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Freunden und hierbei insbesondere bei DR. JOCELYN TILLNER für die hilfreichen Gespräche, aber auch für die zeitweise notwendige Ablenkung vom Alltagsrhythmus bedanken.

Danken möchte ich auch allen Studenten, sowie allen weiteren nicht namentlich genannten Personen, die mich an der Fertigstellung dieser Dissertation unterstützt haben.

Zu guter Letzt richtet sich mein größter Dank an meine Familie, deren immerwährender Beistand und Rückhalt mich zum Abschluss dieser Arbeit gebracht haben.

KURZFASSUNG

UV-Stabilisatoren der 2(2*H*-1,2,3-Benzotriazol-2-yl)-phenol-Gruppe (BUVs) erfahren in jüngster Vergangenheit ein bemerkenswertes Interesse in der Fachwelt. Wenngleich bereits 1978 eine erste Umweltbelastung mit BUVs durch Abwässer einer Synthesefabrik beschrieben wurde, ist ein sprunghafter Anstieg von Publikationen zu diesen Stoffen erst seit dem Jahre 2009 zu verzeichnen.

Die beschriebenen Publikationen bedienen ein breites Portfolio an Analyseverfahren.

Der Fokus dieser Dissertation lag auf GC–MS-basierten Quantifizierungsmethoden für BUVs in Feststoffproben, da diese Kombination die höchsten Nachweishäufigkeiten versprach. Hauptmethoden waren die matrixgestützte Lösungsmittlextraktion (MSPD) und ein auf Ultraschallextraktion (USE) basiertes Verfahren. Eine Prüfung der Methoden fand an Umweltproben aus dem Raum Bitterfeld-Wolfen-Halle(Saale)-Saalekreis statt. Weiterhin wurde eine Möglichkeit zur Verringerung der Matrixbelastung durch Quantifizierung der BUVs in aus Umweltproben abgetrennten Mikroplastikfraktionen untersucht.

Die in den untersuchten Umweltproben quantifizierten BUV-Gesamtgehalte betragen bis zu 843 ng·g⁻¹ im Falle des Sediments vom Auslass des Klärwerks am Chemiestandort Bitterfeld-Wolfen. Anhand einer Auftragung der für die entlang der Saale genommenen Proben ermittelten BUV-Gehalte konnten Belastungsschwerpunkte aufgezeigt werden.

ABSTRACT

UV-stabilisers of the 2(2*H*-1,2,3-Benzotriazol-2-yl)-phenol-type (BUVs) are experiencing growing interest among the scientific community. Despite the fact that an occurrence in environmental samples was described in 1978 for the first time, a significant rise of the publication frequency about these plastic additives has been seen the last decade.

A wide spectrum of analytical approaches for quantification can be found in the corresponding references. For this PhD-thesis, quantification was focused on GC–MS and solid samples in order to maximise the detection frequency among samples. Major techniques were matrix solid phase dispersion (MSPD) and an ultra-sonic extraction (USE) based procedure. These procedures were tested by processing samples originating from the Bitterfeld-Wolfen-Halle (Saale)-Saalekreis region. The suitability of microplastic-separation was investigated for reducing matrix-load of samples to be analysed for BUVs.

The processed environmental samples showed total-BUV-contents of up to 843 ng·g⁻¹ for the sediment collected from the effluent exit of the wastewater treatment plant of the chemical industry in Bitterfeld-Wolfen. Hot-spots of BUV-contamination could be localised by plotting of the corresponding sampling sites downstream of the river Saale.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Neben den Abkürzungen laut der Deutschen Rechtschreibung laut Duden, sowie der Formelzeichen des internationalen Einheitensystems und der Zeichen für die chemischen Elemente wurden die folgenden Abkürzungen verwendet:

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styren-Kopolymer
AHR	<i>aromatic hydrocarbon receptor</i> , Rezeptor für aromatische Kohlenwasserstoffe
APCI	<i>atmospheric pressure chemical ionisation</i> , chemische Ionisation bei Atmosphärendruck
APPI	<i>atmospheric pressure photo ionisation</i> , Atmosphärendruck-Photoionisation
BCF	<i>bioconcentration factor</i> , Biokonzentrationsfaktor
BPAF-d ₄	deutertes Bisphenol AF
BUV	2(2 <i>H</i> -Benzotriazol-2-yl)-phenol-Derivat, Ultraviolett-Strahlungsstabilisator
x _{BG} bzw. BG	Bestimmungsgrenze
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i> , Stoff-Referenz-Nummer der <i>American Chemical Society</i>
CoRAP	<i>community rolling action plan</i> , fortlaufender Aktionsplan der Europäischen Gemeinschaft, beinhaltet Stoffe für die binnen drei Jahren eine Bewertung erforderlich ist
Coro-d ₁₂	Coronen-d ₁₂ (deutertes Coronen)
Cyp1A1	Cytochromoxidase
Cyp3A4	Cytochromoxidase
DCM	Dichlormethan
DDR	Deutsche Demokratische Republik
ECHA	<i>European Chemicals Agency</i> , Europäische Chemikalienagentur
EFSA	<i>European Food Safety Authority</i> , Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit
EG	Europäische Gemeinschaft
EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> , Umweltschutzbehörde der Vereinigten Staaten von Amerika
ESI	<i>electrospray ionisation</i> , Elektrospray-Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
EU	Europäische Union
EVAC	Ethylen-Vinylacetat-Kopolymer
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot(-Spektroskopie)
GC	Gaschromatographie

GLC	<i>gas liquid chromatography</i> – Gas-(Verteilungs-)Chromatographie
GSC	<i>gas solid chromatography</i> – Gas-(Adsorptions-)Chromatographie
HALS	<i>hindered amine light stabilisers</i> , UV-Stabilisatoren mit sterisch gehinderten Aminien als funktioneller Gruppe
HLB	<i>Hydrophilic-Lipophilic-Balance</i> , Sorbentien aus Kopolymer von Divinylbenzen und Vinylpyrrolidon
HLM	humane Leber-Mikrosomen aus repräsentativ gemischten Quellen
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HSA	humanes Serum-Albumin
HPV	<i>high production volume</i> , im großtechnischen Maßstab hergestellt
IR	Infrarot
ISTD	interner Standard
GC–MS	Kopplung aus gaschromatographischen Trennverfahren und massenspektrometrischer Detektion
DAD / PDA	Photodiodenzeilen-Detektor (<i>diode array detector, photo diode array</i>)
KG	Körpergewicht
KWS	Kohlenwasserstoff
LC ₅₀	für 50 % der Individuen tödliche Massen-Konzentration eines Stoffes in Wasser (für Wasserorganismen)
LD ₅₀	für 50 % der Organismen tödliche tägliche Dosis eines Stoffes bezogen auf die Körpermasse
LED	<i>light emitting diode</i> , Leuchtdiode
MPSS	<i>Munich Plastic Sediment Separator</i> , Apparatur zur Abtrennung von Kunststoffpartikeln aus Sedimentproben
MS	Massenspektrometer
MSD	massenselektiver Detektor, Massenspektrometer
MSPD	<i>matrix solid phase dispersion</i> , matrixdispersionsgestützte Lösungsmittlextraktion
x _{NG} bzw. NG	Nachweisgrenze
NITE	<i>National Institute of Technology and Evaluation</i>
NOEL	<i>no observed effect level</i> , Konzentration, bis zu der ein Stoff keine Wirkung auf einem Organismus zeigt
NOAEL	<i>no observed adverse effect level</i> , Konzentration, bis zu der ein Stoff keine schädigende Wirkung auf einen Organismus zeigt
NP	Normalphase (polares Sorbens)
NS xx/yy	Normschliff mit oberem Durchmesser xx und Länge yy
NSG	Naturschutzgebiet

OECD	<i>Organisation for Economic Cooperation and Development</i> , Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung
PAK	polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PE-C	Polyethylen, chloriert
PE-LD	Polyethylen niedriger Dichte (Hochdruck-Polyethylen)
PE-LLD	lineares Polyethylen niedriger Dichte, Kopolymerisat mit C ₄ bis C ₈ - α -Olefinen
PE-MD	Polyethylen mittlerer Dichte
PE-HD	Polyethylen hoher Dichte (Niederdruck-Polyethylen)
PE-UHMW	ultrahochmolekulares Polyethylen
PA	Polyamid
PCB	polychlorierte Biphenyle
PEEK	Polyetheretherketon
PMMA	Polymethylmethacrylat, Plexiglas®
PET	Polyethylenterephthalat
PLA	<i>poly lactic acid</i> , Polymilchsäure
PMT	potentiometrische Masse-Titration
POM	Polyoxymethylen
POP	<i>persistent organic pollutant</i> , langlebiger organischer Schadstoff
ppb	<i>parts per billion</i> , Teile pro Milliarde, 10 ⁻⁹ , $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,
ppm	<i>parts per million</i> , Teile pro Million, 10 ⁻⁶ , $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
PPS	Polyphenylsulfid
PP	Polypropylen
PS	Polystyren (Polystyrol)
PU	Polyurethan
PVAC	Polyvinylacetat
PVA	Polyvinylalkohol
PVB	Polyvinylbutyral
PVC	Polyvinylchlorid
PVC-C	Polyvinylchlorid, nachchloriert
PVDC	Polyvinylidenchlorid
REACH	<i>registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals</i> , EU-Chemikalienverordnung VO(EG) Nr. 1907/2006
RMOA	<i>risk management option analysis</i> , Risikomanagement Options-Analyse
RP	<i>reversed phase</i> , Umkehrphase (unpolares Sorbens)
TOC	<i>total organic carbon</i> , gesamter organischer Kohlenstoff

TPU	thermoplastisches Elastomer auf Urethanbasis
US	Ultraschall
USE	Ultraschallextraktion
UV	ultraviolette Strahlung, elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge von 100 bis 380 nm
UV-A	ultraviolette Strahlung, elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge von 315 bis 380 nm
UV-B	ultraviolette Strahlung, elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge von 280 bis 315 nm
UV/VIS	Spektroskopie mit ultravioletter und sichtbarer elektromagnetischer Strahlung
GCB	<i>graphitised carbon black</i> , graphitierter Ruß
SCOT	<i>support-coated open tubular</i> , trägerbeschichtete Kapillarsäule
SFC	<i>supercritical fluid chromatography</i> , Chromatographie mit überkritischen Fluiden als mobiler Phase
SA	Standardaddition
SEV, EM	Sekundärelektronenvervielfacher
SIM	<i>selected ion monitoring</i> , Einzelionenmodus, Betriebsmodus der Massenspektrometrie zur Beobachtung einzelner Massenspuren
SVHC	<i>substances of very high concern</i> , besonders besorgniserregende Stoffe
T _g	Glasübergangstemperatur
TIC	<i>total ion current chromatogram</i> , Gesamt-Ionenstrom-Chromatogramm
T _m	Schmelztemperatur
UTC	<i>Universal Time Coordinated</i> , koordinierte Weltzeit, für Deutschland gilt: mitteleuropäische Zeit (Normal-/Winterzeit) = UTC + 1 h, mitteleuropäische Sommerzeit = UTC + 2 h
VO(EG)	Verordnung der Europäischen Gemeinschaft
$\Delta\bar{x}$	Vertrauensintervall
WCOT	<i>wall-coated open tubular</i> , wandbeschichtete Kapillarsäule

INHALTSVERZEICHNIS

Kurzfassung	i
Abstract	i
Abkürzungsverzeichnis	ii
Inhaltsverzeichnis	vi
1 Einleitung	1
1.1 <i>Problemstellung</i>	2
1.2 <i>Zielsetzung</i>	3
2 Allgemeiner Teil	4
2.1 <i>Analyten</i>	4
2.1.1 <i>Stoffauswahl</i>	4
2.1.2 <i>Strukturformeln, Nummerierung und Quenchmechanismus für UV-Strahlung</i>	4
2.1.3 <i>Senken und Abbau von BUVs in der Umwelt</i>	14
2.1.4 <i>Toxikologische Relevanz - Toxikologie</i>	21
2.1.5 <i>Toxikologische Relevanz - Biokonzentration</i>	25
2.2 <i>In Umweltproben ermittelte Gehalte - Literaturwerte</i>	27
2.3 <i>In der Literatur verwendete Analysemethoden für BUVs in Umwelt- und Bedarfsgegenständeproben</i>	28
2.3.1 <i>Angewandte Quantifizierungsverfahren für BUVs</i>	28
2.3.2 <i>Weitere Parameter zur Charakterisierung von Sedimentproben</i>	30
2.4 <i>Mikroplastik</i>	30
2.4.1 <i>Mikroplastik als möglicher Vektor für BUVs</i>	30
2.4.2 <i>Mikroplastik – Definitionen, Quellen und die Rolle als Vektor für Umweltschadstoffe</i>	30
2.4.3 <i>Glasübergangstemperatur T_g von Thermoplasten und ihr Einfluss auf die Freisetzung von Additiven</i>	32
2.4.4 <i>Wichtige Einzelkunststoffe mit Glasübergangstemperaturen unterhalb der Umgebungstemperatur bzw. mit Weichmacheranteil</i>	33
2.4.5 <i>Weitere Parameter zur Charakterisierung von Mikroplastik</i>	36
2.5 <i>Angewandte Analyseverfahren</i>	37
2.5.1 <i>Probenvorbereitung - BUV-Extraktions- und Aufreinigungsverfahren</i>	37

2.5.2	Analyseverfahren.....	43
2.5.3	Mikroplastik-Analytik.....	49
3	Experimenteller Teil.....	53
3.1	<i>Chemikalien und Geräte.....</i>	<i>53</i>
3.1.1	Verwendete Chemikalien.....	53
3.1.2	Verwendete Geräte und Verbrauchsmaterialien.....	55
3.2	<i>Entsorgung schadstoffhaltiger Laborabfälle und Umweltaspekte.....</i>	<i>57</i>
3.2.1	Allgemeines.....	57
3.2.2	Strontiumperchlorat aus der Mikroplastikfraktionsabtrennung.....	57
3.2.3	Dichlormethanhaltige Lösungsmittelabfälle.....	58
3.3	<i>Methodenentwicklung.....</i>	<i>58</i>
3.3.1	GC–MS-Messmethode.....	59
3.3.2	Methodenentwicklung MSPD-Extraktion für feste Proben.....	68
3.3.3	Methodenentwicklung Ultraschallextraktion für feste Proben.....	75
3.3.4	Methodenentwicklung Festphasenextraktionsmethode für Wasserproben.....	77
3.3.5	Methodenentwicklung Aufreinigung für Ultraschallextrakte.....	79
3.3.6	Methodenentwicklung HPLC–DAD-Messmethode.....	92
3.3.7	Methodenentwicklung Mikroplastik-Abtrennung aus Sedimenten.....	94
3.4	<i>Probenahme.....</i>	<i>100</i>
3.5	<i>Proben-Vorbehandlung.....</i>	<i>102</i>
4	Ergebnisse Umweltproben und Diskussion.....	103
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	112
6	Literaturverzeichnis.....	116
7	Abbildungsverzeichnis.....	133
8	Tabellenverzeichnis.....	135
9	Anhang.....	I

1 EINLEITUNG

Kunststoffe werden durch Ultraviolettstrahlung (UV) zerstört. Ein erstes Anzeichen hierfür ist das Vergilben. Bei längerer Nutzungszeit, insbesondere im Freien, können die Kunststoffe darüber hinaus ihre mechanische Festigkeit einbüßen. Sie brechen bei Belastung und zerfallen bei fortgeschrittener Degradation in kleinere Partikel. Dieser Eintrag von teilweise abgebauten Kunststoffen in die Umwelt als sogenanntes sekundäres Mikroplastik hat in jüngerer Vergangenheit an Aufmerksamkeit gewonnen. Um diesen unerwünschten Prozess zu verlangsamen, werden Kunststoffen UV-Absorber und Antioxidantien zugesetzt.

Für spezielle Anwendungen, wie Kunststoffgläser für Brillen, ist neben der den Polymerabbau initiierenden UV-B auch die für die Augen schädliche UV-A-Strahlung von Interesse. Eine Absorption von sichtbarer Strahlung ist hingegen unerwünscht, da sich diese negativ auf das Erscheinungsbild des Fertigproduktes auswirkt (Gelbstich) und ggf. durch Einsatz von Farbstoffen kompensiert werden muss. In den 1950er Jahren fand die Forschergruppe um HELLER mit den 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-phenol-UV-Stabilisatoren (BUVs) eine Verbindungsklasse die diese Anforderungen erfüllt [1].

Die großtechnische Produktion des einfachsten Vertreters dieser neuen Kunststoffadditivstoffklasse, dem 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-phenol (UV-P), lief bereits 1961 in den USA an. Es folgten 2-(5-Chlor-2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol (UV-327) im Jahre 1963 und 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1,1-dimethylpropyl)-phenol (UV-328) im Jahre 1970 [2]. Weitere fünf Jahre später wurden die drei BUVs erstmals in Sedimentproben quantifiziert. Die Ergebnisse präsentierten JUNGCLAUS *et al.* im Jahre 1978 [3]. Diese Publikation markiert den Startpunkt der bis heute andauernden Geschichte der BUVs als Umweltchemikalien. Eine stetig zunehmende Zahl weiterer Publikationen anderer Wissenschaftler zu diesen Stoffen weltweit belegt deren Relevanz als endokrin wirksame und sich in Lebewesen anreichernde Umweltkontaminanten.

Die Persistenz und biologischen Akkumulierbarkeit, sowie das Verwendungsvolumen der BUVs gaben der Europäischen Union (EU) Anlass zur Prüfung eines eventuellen Regulierungsbedarfs bezüglich dieser Stoffe und deren Aufnahme in die Liste der besonders besorgniserregenden Substanzen (SVHC). Während ein abschließender Bericht des Tschechischen Umweltministeriums für das UV-P keinen weiteren Regulierungsbedarf sieht, werden bzw. sind für diesen und andere BUVs auf deutscher Seite Risikomanagementoptionsanalysen (RMOA) erstellt worden. Diese dienen als Grundlage für mögliche chemikalienrechtlicher Maßnahmen in Form von Zulassungspflichten der betreffenden Stoffe für vorgesehene Anwendungen auf EU-Ebene [5, 4].

1.1 PROBLEMSTELLUNG

Die Konzentration des UV-P als häufigster Vertreter der in Rede stehenden Verbindungen in Sedimenten liegt laut der aktuelleren Studien im einstelligen ppb- bis zweistelligen ppm-Bereich [7, 9, 8, 6]. Das in eher geringen Konzentrationen vorkommende UV-327 liegt typischerweise im zehntel bis zweistelligen ppb-Bereich [7, 12, 8, 6, 10, 13, 14, 11]. Der entsprechende Konzentrationsbereich überspannt somit fünf Größenordnungen. Daher sind einerseits hochempfindliche Messtechniken wie die Gaschromatographie–Massenspektrometrie-Kopplung erforderlich, diese müssen jedoch andererseits sehr tolerant gegenüber Probenmatrices sein, um den Einsatz relativ großer Probenmengen zu erlauben. Jene sind notwendig um eine hinreichend hohe Konzentration in den finalen Messlösungen zu erreichen. Der weitgespannte Polaritätsbereich der Verbindungen wiederum bedingt eine schlechtere Aufreinigung, da mit deren Spezifität die Wahrscheinlichkeit von Analytenverlusten steigt. Hierdurch erhöht sich die Matrixlast in den fertigen Messlösungen weiter. Auf der anderen Seite birgt ein höherer Aufwand bei der Aufreinigung die Gefahr des Analyteneintrages und somit von Blindwerten. Für die Aufreinigungsprozedur muss somit ein Kompromiss zwischen Matrixbelastung und Wiederfindungen gefunden werden, der auch hinsichtlich des Arbeitsaufwandes tragbar ist.

Bezüglich Verbreitung von BUVs in der Umwelt in der Region Halle (Saale) existierte zu Beginn der Arbeit nur die von RODRÍGUEZ *et al.* für dispergierte Partikel aus dem Wasser der Saale bei Wettin ermittelten Gehalte für 2-(2*H*-Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol (UV-320), 2-(2*H*-Benzotriazol-2-yl)-4-(1,1-dimethylethyl)-6-(1-methylpropyl)-phenol (UV-350), 2-(5-Chlor-2*H*-benzotriazol-2-yl)-6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-phenol (UV-326), 2-(2*H*-Benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol (UV-329), UV-328, UV-327 und 2-(2*H*-Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)-phenol (UV-234) [15]. Später kamen mit der Publikation von WICK *et al.* drei weitere in der Region liegende Probenahmeorte hinzu [14]. Bei beiden Forschergruppen wurde das toxikologisch besonders relevante und von den BUVs mengenmäßig am häufigsten verwendete UV-P nicht mitbestimmt.

Im Hinblick auf die Herkunft der Umweltproben sollten auch andere Quellen als fließende Gewässer Beachtung finden. Publikationen zu anderen Umweltprobenquellen sind rar. Außerdem fehlen häufig Probenahmen an Stellen, an denen der Einfluss des Menschen hinreichend gering ausfällt, um die ermittelten Gehalte als zuverlässige Referenz für die Hintergrundbelastung mit BUVs nutzen zu können. Nur durch Kenntnis der Hintergrundbelastung ist eine Identifizierung von Gebieten möglich, bei denen eine Belastung erfolgt bzw. erfolgte.

1.2 ZIELSETZUNG

Ziel der Arbeit war die Entwicklung und Erprobung von Methoden zur Quantifizierung von BUVs in Umweltproben und deren Praxistest an Realproben zur Demonstration der Anwendbarkeit, sowie zum Aufzeigen der Grenzen der jeweiligen Verfahren. Die Analyse der Umweltproben hatte darüber hinaus eine Verbesserung der Datenlage über die Verbreitung der BUVs in der Region Halle-Saalekreis-Bitterfeld-Wolfen zum Ziel. Abgesehen von Flüssen, bei denen sich eine Belastung u.a. durch Einleitung kommunaler Abwässer ableiten lässt, sollten auch weitere Arten von Umweltproben Beachtung finden. Neben Sedimenten anderer Gewässer war auch die Beprobung von Straßenstäuben geplant. Hier existieren Vergleichswerte weltweit nur für Japan von NAKATA *et al.* [16]. Da Kunststoffe als Hauptanwendung der BUVs gelten, sollte auch aus Umweltproben extrahiertes Mikroplastik untersucht werden. Aus den enthaltenen Restkonzentrationen sollte die Relevanz des Mikroplastiks als Vektor für die Analyten in der Umwelt abgeschätzt werden bzw. eine Aussage daraufhin getroffen werden, ob die Mikroplastikabtrennung eventuell als Teil der Probenaufarbeitung der BUV-Analytik nutzbar ist.

Weiterhin sollten Proben aus der Region Bitterfeld-Wolfen als Beispiele für Belastungsschwerpunkte bzw. Altlasten dienen. Um eine Referenz für die Hintergrundbelastung mit den in Rede stehenden Analyten zu erhalten, wurden Bodenproben aus abgelegenen Stellen der Region ohne offensichtliche Eintragspfade genommen.

Eine Aufnahme des 2-(2*H*-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-propen-1-yl)-phenol (Allyl-BZT) sollte auch hier zu einer Erweiterung der Datenlage zu diesem bisher in der verfügbaren Literatur wenig vertretenen Analyten beitragen.

Über die Erweiterung der Datenlage zu BUVs in der Region Halle (Saale) hinaus, sollte eine Zusammenstellung der Stoffeigenschaften die Abschätzung des Verhaltens der Analyten sowohl in der Umwelt, als auch der Analyse der Verbindungen, sowie deren toxikologische Relevanz erleichtern. Darüber hinaus sollten eine Zusammenstellung mit Referenzwerten aus der Literatur eine Einordnung der gefundenen Gehalte für verschiedene Probenarten vereinfachen.

2 ALLGEMEINER TEIL

2.1 ANALYTEN

2.1.1 Stoffauswahl

Die Motivation für die Auswahl der Stoffe UV-320, UV-350, UV-327 und UV-328 bestand in der geplanten Aufnahme in die Kandidatenliste der SVHC der ECHA [17]. UV-320 und UV-328 wurden am 17.12.2014 und UV-327 und UV-350 am 17.12.2015 in die SVHC-Kandidatenliste aufgenommen und befinden sich nun im Chemikalien-Zulassungsverfahren nach der REACH-Verordnung (VO(EG) Nr. 1907/2006). Im Laufe der Literaturrecherche stellte sich heraus, dass in den veröffentlichten Studien auch andere 2H-Benzotriazol-Derivate in Umwelt-Matrices quantifiziert worden waren. Hierzu zählen das UV-326, das UV-329, das 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methyl-phenol (UV-571), das UV-234 und insbesondere das UV-P. Für Letzteres steht bereits die Evaluation als Teil des fortlaufenden Aktionsplanes der europäischen Gemeinschaft (CoRAP) für die Zulassung nach der Verordnung zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH-Verordnung) an [18]. Es existiert bereits eine Vorregistrierung nach Anhang III der REACH-Verordnung [19]. UV-P ist des Weiteren im Unterschied zu den anderen BUVs als Auslöser von Allergien bekannt [21, 20]. Im abschließenden Bericht der Evaluation im Rahmen des CoRAP wird UV-P als hautsensibilisierend der Kategorie 1B, jedoch nicht als SVHC geführt. Ein weiterer Handlungsbedarf in Hinblick auf eine Regulierung des UV-P-Einsatzes wird daher nicht gesehen [4]. Demgegenüber werden UV-P, UV-350, UV-326 und UV-329, UV-327 und UV-234 auf der deutschen Liste der Stoffe geführt, für die eine RMOA erstellt werden soll bzw. bereits wurde (UV-350 und UV-327). Für UV-350 und UV-327 wird die Einstufung als SVHC, als Basis der Notwendigkeit einer Regulierung empfohlen [5]. Eine Erweiterung der Analyten um UV-P, UV-326, UV-329, UV-571 und UV-234 war daher im Hinblick auf die zukünftige Chemikalien-Rechtslage und die Vergleichbarkeit mit anderen Publikationen sinnvoll. Die Aufnahme des Allyl-BZT war abgesehen von der geringen Datenlage zu diesem Analyten, auch durch dessen Relevanz durch ein nachgewiesenes Vorkommen in Muttermilch motiviert [22].

2.1.2 Strukturformeln, Nummerierung und Quenchmechanismus für UV-Strahlung

UV-Absorber müssen einfallende UV-Strahlung in unschädliche Energieformen umwandeln, um einen Abbau des zu schützenden Polymers zu verhindern. Der zugrundeliegende Mechanismus muss reversibel sein. Andernfalls wird die Verbindung vorzeitig verbraucht und es kann kein UV-Schutz über die gesamte Produktlebensdauer gewährleistet werden. Hauptkriterium zur Beurteilung der Schutzwirkung ist die Verlängerung der Induktionszeit. Hiermit ist die Verlängerung der Zeit zwischen Beginn der Bewitterung des Kunststoffes und

dem ersten Auftreten von Degradationsanzeichen wie Vergilben gemeint. Zur vorläufigen Beurteilung einer Verbindung ist diese Größe jedoch ungeeignet, da hierfür langwierige Bewitterungsversuche mit den entsprechenden Kunststoffproben erforderlich sind.

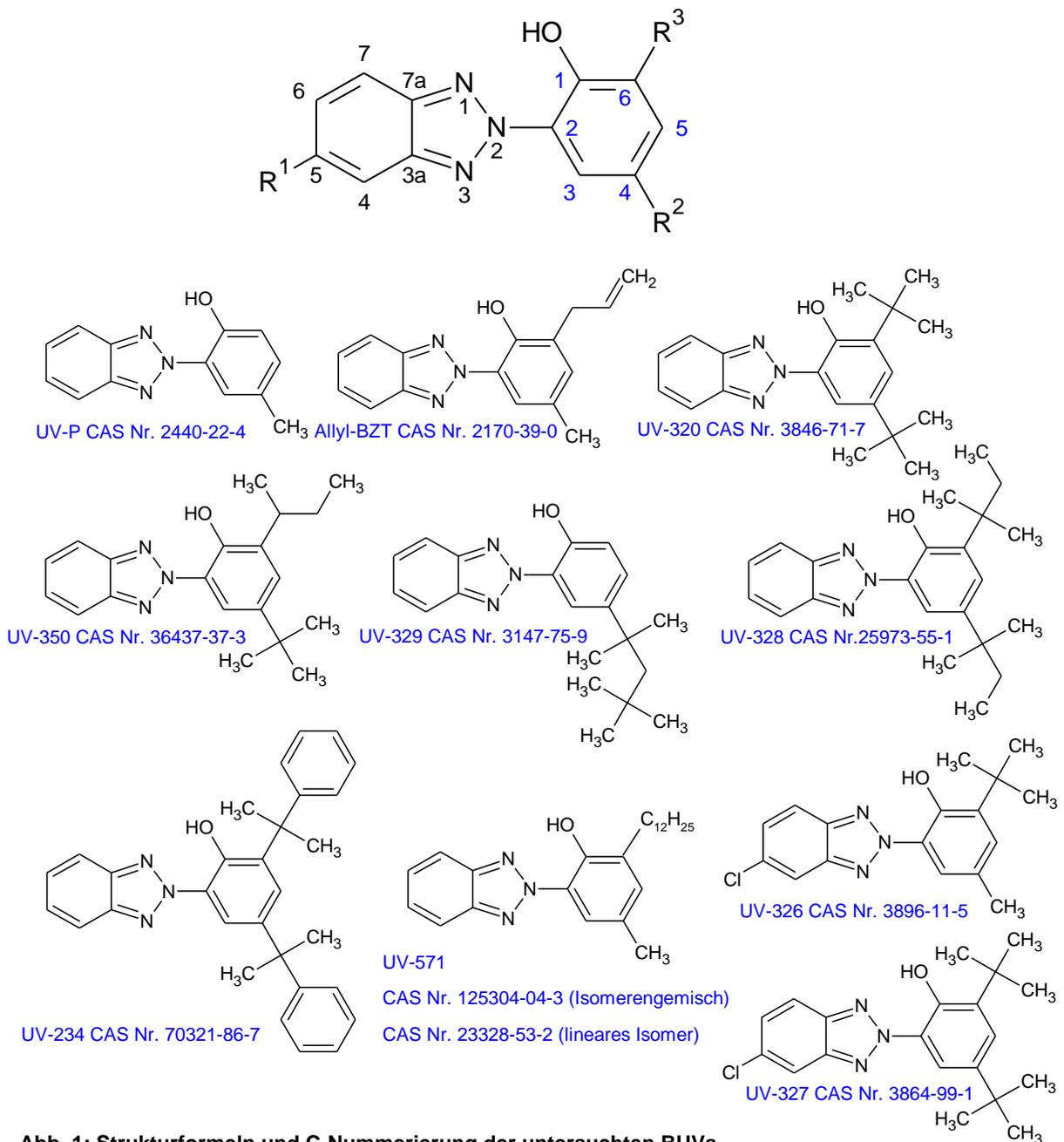


Abb. 1: Strukturformeln und C-Nummerierung der untersuchten BUVs (schwarz: Benzotriazolkörper; blau: Phenolkörper)

Grundlegende Voraussetzung für den Abbau von Kunststoffen durch Belichtung, ist die Erzeugung von Radikalen und anderen reaktiven Spezies durch die einwirkende Strahlung. Als Maß für die Effizienz deren Erzeugung dient die Quantenausbeute. Diese gibt an, wie viele Reaktionen oder Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenz-Photonen im statistischen Mittel durch ein absorbiertes Photon hervorgerufen werden. Sie liegt bei den BUVs im Bereich von 10^{-6} und darunter [24, 23]. Strukturelle Grundlage der hohen Photostabilität der BUVs ist die Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Proton der phenolischen OH-Gruppe und dem

freien Elektronenpaar des Stickstoffes Nr.1 der Triazolgruppe (siehe Abbildung 1 Seite 5). Die Wasserstoffbrücke ihrerseits, kann nur dann gebildet werden, wenn sich der Stickstoff des Benzotriazolkörpers in *ortho*-Stellung (2-Position) zur OH-Funktion des Phenols befindet. BUV können wie andere Phenole deprotoniert werden. Dies geschieht meist als Folge des Verlustes der Koplanarität, d.h. des Verdrehens des Triazol- gegen den Phenolring. Das phenolische Proton wird dabei von der umgebenden Matrix vom intramolekular verdrehten BUV aufgenommen. Beobachtet werden kann eine solche Deprotonierung beispielsweise im Lösungsmittel Dimethylsulfoxid. Bei einem deprotonierten BUV kann keine Wasserstoffbrücke mehr zwischen Phenol- und Benzotriazolkörper ausgebildet werden. Das langwelligere Absorptionsmaximum verschwindet. Auch ist die Voraussetzung für den Quenchmechanismus der BUVs für UV-Strahlung nicht mehr gegeben. Eine steigende Quantenausbeute, erkennbar auch an der auftretenden Fluoreszenz der Verbindung, ist die Folge. Um diesen unerwünschten Effekt zu vermindern, kann die OH-Gruppe durch einen zusätzlichen Substituenten in 6-Position sterisch abgeschirmt werden. Mit Ausnahme von UV-P und UV-329 ist dies auch die Regel. Dabei ist laut FLUEGGE *et al.* bereits eine Methylgruppe ausreichend. Wird der Substituent jedoch in 3-Position eingeführt, sodass er ebenfalls eine *ortho*-Position zum Triazol-Körper einnimmt, wird die Koplanarität vollständig zerstört und die Verbindung verliert ihre Wirksamkeit als UV-Absorber. Elektronenziehende Substituenten in 5-Position des Benzotriazolringes, wie das Chlor bei UV-326 und UV-327, bewirken ebenfalls eine Steigerung der Stabilität der BUVs, wie für Melaminharz-Beschichtungen nachgewiesen. Der Entzug der Elektronendichte bewirkt jedoch eine Destabilisierung der intramolekularen Wasserstoffbrücke. Die gesteigerte Stabilität wird daher auf einen Einfluss auf die Öffnung der Wasserstoffbrücke in den angeregten Vibrationszuständen C und C* (siehe Abbildung 2 Seite 7) zurückgeführt [26, 1, 25].

Der Quenchmechanismus der BUVs für UV-Strahlung wurde eingehend untersucht. Die Aufnahme von UV-Strahlung bewirkt u. A. eine Änderung der Acidität bzw. Basizität des phenolischen Sauerstoffs und des triazinischen Stickstoffs. Aus der kovalenten Bindung zwischen dem Sauerstoff und Wasserstoff der OH-Funktion des Phenols wird eine Wasserstoffbrücke und aus der Wasserstoffbrücke zwischen dem ehemals phenolischen Proton und dem triazinischen Stickstoff wird eine kovalente Bindung. Der Deaktivierungsmechanismus läuft lt. GOELLER *et al.* über Torsionsschwingungen des Phenol-relativ zum Benzotriazolring, sowie über aus-der-Ebene-Biegeschwingungen und Streckschwingungen des Wasserstoffes ab [27]. Siehe hierzu Abbildung 2.

Typisches Merkmal als UV-Absorber unbrauchbar gewordener BUV-Moleküle ist Phosphoreszenz. Phosphoreszenz zeigen nur Moleküle, bei denen Triazol- und Phenolring gegeneinander verdreht d.h. nicht koplanar sind [27]. FLUEGGE *et al.* beobachteten, dass die gemessene, temperaturabhängige Phosphoreszenz in polaren Matrices eine Folge der

Stabilisierung des Phenolringes in einer aus-der-Ebene gedrehten Stellung durch die Matrix ist. Die Temperaturabhängigkeit und Zunahme bei Belichtung der Phosphoreszenz ist ein Indiz, dass die Matrix den aus-der-Ebene gedrehten Zustand der BUV-Moleküle nur stabilisiert. Das eigentliche aus-der-Ebene-Drehen muss jedoch auf einen aktivierten Zwischenzustand des Quenchmechanismus zurückzuführen sein [26].

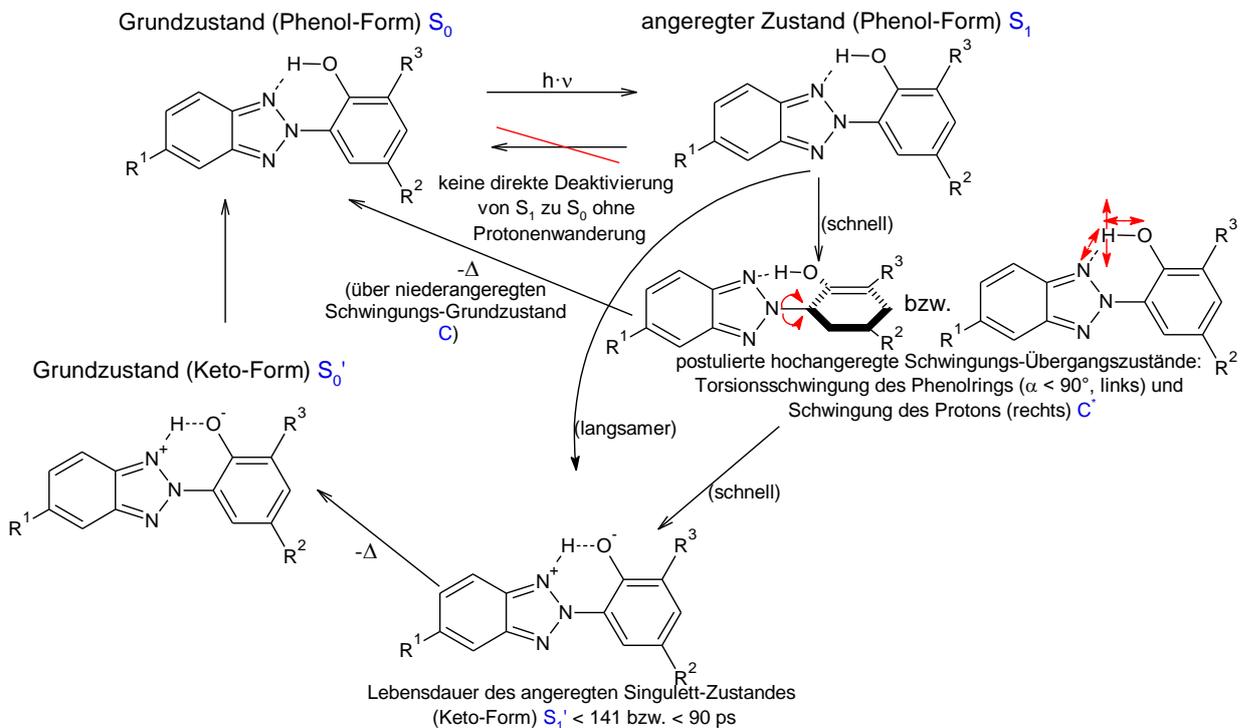


Abb. 2: Deaktivierungsmechanismus von BUVs nach GOELLER *et al.* [27]

2.1.2.1 Synthese von BUVs

Die erste Synthese eines BUV geht auf das Jahr 1905 zurück [28]. Die Entdeckung der Stoffklasse als UV-Stabilisator für Kunststoffe ist jedoch HANSJORG HELLER, ERNST KELLER, HERMANN GYSLING und FRITZ MINDERMANN zuzuschreiben. Das 1961 zugewiesene Patent behandelt die Synthese von 2-(2-Hydroxy-aryl)-4,5-aryl-1,2,3-triazol-Derivaten mit einer geringen Strahlungsabsorption im sichtbaren und einer ausgeprägten Strahlungsabsorption im UV-Bereich. Die in Rede stehenden Verbindungen werden als farbneutraler Schutz vor UV-Strahlung für lichtempfindliche Materialien beworben [29].

Die beschriebene Synthese ist eine Azo-Kupplung, gefolgt von einer oxidativen Kupplung der gebildeten Azo-Gruppe mit einer primären Amino-Gruppe zum 2H-1,2,3-Benzotriazol-2-yl-Derivat. Ausgangsstoffe sind ein aromatisches Diazonium-Salz mit Amino-Gruppe in 2-Position als Diazo-Komponente und ein in 4-Position substituiertes Hydroxy-Benzen- oder Hydroxy-Naphthen-Derivat als Kupplungskomponente (Abbildung 3) [29].

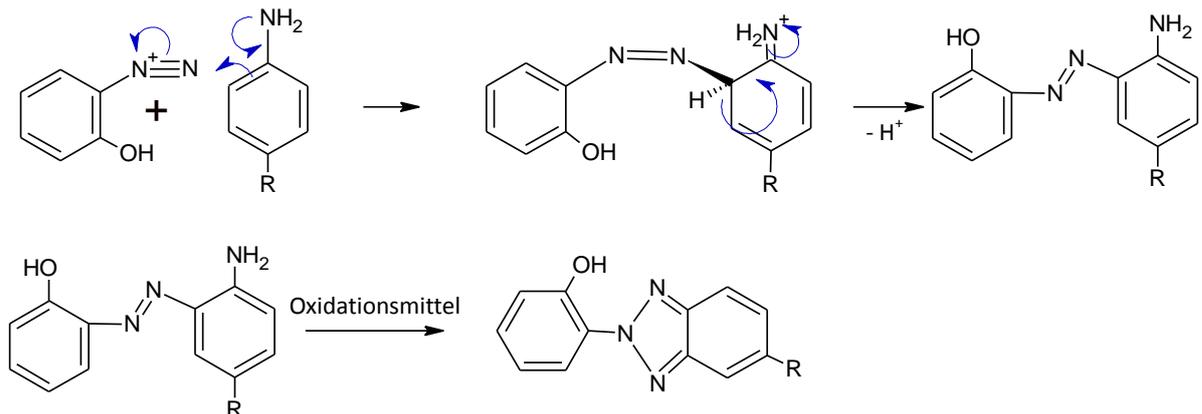


Abb. 3: Syntheseweg für BUVs nach erster Patentschrift von HELLER *et al.*

Als alternativer Syntheseweg wird die Azokupplung eines aromatischen Diazonium-Salzes mit Nitro-Gruppe in 2-Position als Diazo-Komponente mit einem in 4-Position substituierten Hydroxy-Benzen- oder Hydroxy-Naphthen-Derivat als Kupplungskomponente verwendet. Die gebildete Azo-Verbindung wird mit Zink oder Ammoniumsulfid im Alkalischen zur Zielverbindung reduziert (Abbildung 4) [29]. Dieser Weg wird als Hauptherstellungsverfahren beschrieben. Er eignet sich jedoch nicht für die Herstellung von BUVs mit größeren Alkyl-Substituenten. Die dafür notwendigen Phenol-Derivate sind infolge ihres bzw. ihrer großen Substituenten ausgeprägt hydrophob und daher schlecht im alkalischen Reaktionsmedium löslich. Es läuft daher statt der gewünschten Azo-Kupplung mit darauffolgender reduktiver Triazol-Ringknüpfung ein Zerfall des Diazonium-Salzes zum entsprechenden Phenol-Derivat ab. Die Folge sind schlechte Ausbeuten bei der Herstellung von BUVs mit großen Alkyl-Substituenten. Um dieses Problem zu umgehen, werden statt der typischerweise eingesetzten Natronlauge, Suspensionen von Erdalkalimetallhydroxiden, v.a. Calciumoxid und Calciumhydroxid, eingesetzt. Diese begrenzen den pH-Wert auf 7 bis 10. Durch den geringeren pH-Wert wird die Zerfallsreaktion des Diazonium-Salzes zurückgedrängt. Dieses erhält dadurch mehr Zeit für die Reaktion mit der hydrophoben phenolischen Kupplungskomponente. Es wird eine höhere BUV-Ausbeute erzielt [30].

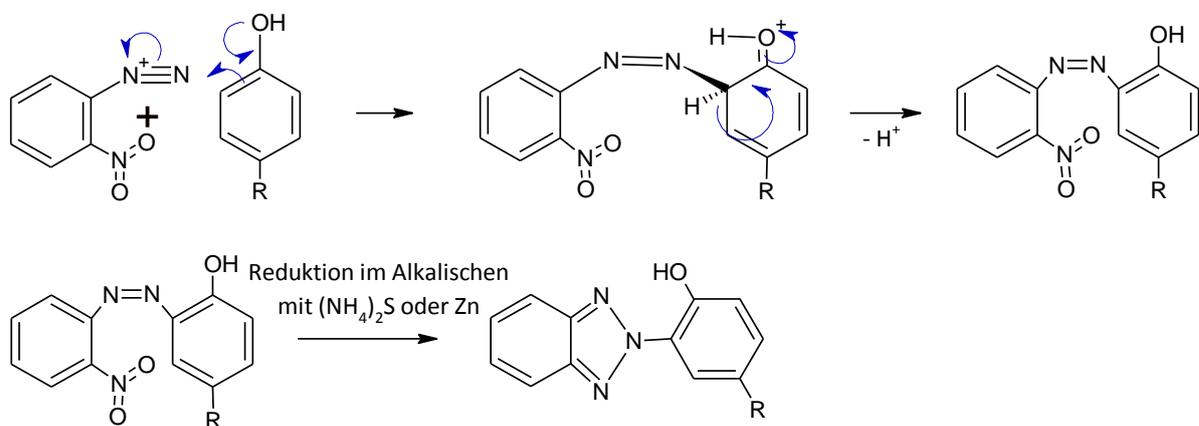


Abb. 4: Hauptsyntheseweg für BUVs

2.1.2.2 BUV Verwendung und Eintragspfade in die Umwelt - Allgemeines

Als Haupteintragswege in die Umwelt sind BUV-haltige Produkte, insbesondere Kunststoffe, aber auch Lacke und andere organische Materialien anzusehen. Die typischen Gehalte liegen im Bereich von 0,1 bis 2 % bezogen auf den fertigen Kunststoff. Bei Farben und Lacken beträgt die BUV-Konzentration 0,1 - 3 %. Klebstoffe enthalten zwischen 0,1 und 0,25 %. Dichtstoffe enthalten typischerweise 0,04 - 0,25 %. Zur Anwendung bei Druckfarben kommen BUVs vorrangig für Produkte mit Außenanwendungen, wie beispielsweise Verkehrsschilder. Einer Verwendung von BUVs in Reinigungsmitteln, beispielsweise als CAS Nr. 92484-48-5 (Natrium-3-(2*H*-Benzotriazol-2-yl)-4-hydroxy-5-(1-methylpropyl)-benzen-sulfonat), wird keine nennenswerte Bedeutung zugemessen [31]. Abgesehen von künstlichen Materialien, werden auch Naturfasern mit BUVs behandelt [32]. Die erste Publikation zu den in Rede stehenden Analyten thematisiert die Quantifizierung in dem durch eine BUV-Synthesefabrik direkt belasteten Pawtuxet-Fluss in Rhode Island USA [3].

Die Freisetzung in die Umwelt erfolgt demzufolge vorrangig diffus durch Gegenstände des täglichen Bedarfs, aber auch punktuell durch Industriebetriebe, welche die Stoffe synthetisieren oder verarbeiten. Zur weltweiten BUV-Produktion sind keine genauen Angaben verfügbar. Es werden lediglich Produktions- und Verwendungsmengenbereiche von der amerikanischen EPA und der europäischen ECHA gelistet. Eine Abschätzung der Produktionsmengen kann anhand der weltweiten jährlichen Kunststoffproduktion erfolgen. Unter der Annahme, dass die 299 Millionen Tonnen [33] der 2013 hergestellten Kunststoffe ca. 0,5 % UV-Stabilisatoren enthalten, ergibt sich eine jährliche weltweite Produktionsmenge von ca. 1,5 Millionen Tonnen für das Jahr 2013. Diese Menge ist jedoch nur als Orientierungswert anzusehen, da auch andere UV-Stabilisatoren wie Benzophenon- und Triazin-Derivate eingesetzt werden. Beispielsweise wurde für einen als Textil für Fahrzeuge eingesetzten Polyester ein Gehalt von 0,5 - 1 % BUVs und 0,5 - 1 % Triazin-UV-Stabilisatoren angegeben [31]. NAKATA *et al.* gaben Produktions- und Importmengen für UV-327 und UV-320 an. Sie betragen 2310 Tonnen im Zeitraum von April 2004 bis März 2008 für UV-327 und 717 Tonnen im Zeitraum von April 2002 und Oktober 2005 für UV-320 [34]. Von der EPA wurde eine Gefahrenabschätzung für UV-P, UV-328, UV-329 und UV-234 erstellt. Darin sind für das Jahr 2005 zusammengefasste Produktions- und Importmengen von 227 bis 454 Tonnen für UV-P und jeweils 454 bis 4536 Tonnen für UV-328, UV-329 und UV-234 genannt. Es wird weiterhin darauf hingewiesen, dass die Verwendung der Stoffe teilweise als vertraulich behandelt wird [35]. Etwa 1000 Tonnen UV-326 wurden in Japan im Zeitraum zwischen 2010 und 2013 verarbeitet. In Schweden wurden im Jahre 2008 40 Tonnen UV-P verbraucht [36]. Die Stoffe UV-P, UV-329, UV-328 und UV-234 wurden bereits 2007 von der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD) in der Liste der Stoffe mit großen Produktionsvolumina (HPV) geführt [37].

2.1.2.3 BUV Verwendung und Eintragspfade in die Umwelt - Einzelverbindungen

2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-phenol: UV-P (Tinuvin P, Drometizole, Benazol P, C₁-BZT, C₁-Benzotriazol) (CAS Nr. 2440-22-4)

Das breiteste Anwendungsfeld der BUVs hat das UV-P. Eingesetzt wird es bei Polystyren (PS) Homo- und Copolymeren. Ein weiteres Anwendungsgebiet stellen Konstruktionskunststoffe vom Typ Polyester (insbesondere ungesättigte), Acrylharze, Polyvinylchlorid (PVC) und andere Halogenkunststoffe wie Polyvinylidene, Acetale und Celluloseester dar. Auch Elastomere, Klebstoffe, Polycarbonate (PC), Lacke und Epoxydharze sind mit UV-P gegen UV-Strahlung ausrüstbar. Die typische Anwendungskonzentration beträgt zwischen 0,1 und 0,5 % [39, 38, 31]. Eine Verwendung in Zahnfüllungen wurde nachgewiesen [40]. ARISU *et al.* konnten den UV-P-Gehalt eines in Kleidung eingenähten PU-Elastomerbandes durch einmaliges Waschen mit handelsüblichen Waschmittel um 15,8 % senken [21]. Diese Möglichkeit der Freisetzung durch Waschen kann als Eintragsweg in kommunales Abwasser angesehen werden. Die Substanz wurde von der ECHA für eine jährliche Verwendungsmenge von 1000 bis 10 000 t zugelassen [31].

In verschiedenen Patenten werden die Verwendung von UV-P für kosmetische Mittel (WO 2016063847), Nylon (CN 105062048A), Schmelzkleber (CN 105505280A) und Flüssigkristalle (CN 105419816A, CN 105295956A, EP 2985334A1), sowie für Polymilchsäure (PLA) (CN 104927323A) angegeben [46, 41, 42, 45, 47, 43, 44]. Insbesondere letztere Anwendung ist kritisch, da PLA häufig als kompostierbarer Kunststoff vermarktet wird. Das bei der Verrottung des Polymers freiwerdende UV-P würde durch Kompost über die Nahrungspflanzenproduktion in die Nahrungskette gelangen. Ein Einsatz von UV-P zur Stabilisierung von PET (CN 104893259) wurde ebenfalls angemeldet [48]. Hier ist eine direkte Migration ins Lebensmittel denkbar. Weitere Anwendungsgebiete sind künstliches Leder (KR 2015076558A1) und Kabelmäntel (CN 105086071A, CN 104312022A) [49, 51, 50].

Es wird ersichtlich, dass eine Ausrüstung sämtlicher, UV-exponierter Kunststoffe mit UV-P wahrscheinlich ist. Als kritisch ist hierbei die Verwendung bei Kunststoffen für Kinderspielzeug (Konzentration 0,2 - 2 %) anzusehen [31]. Hier ist insbesondere das Sensibilisierungspotential des UV-P im Hinblick auf eine eventuelle Entwicklung von Allergien anzuführen.

2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-propen-1-yl)-phenol: **Allyl-BZT (UV-9)** (CAS Nr. 2170-39-0)

Eine Suche nach Verwendungszwecken der CAS Registrierungsnummer 2170-39-0 in der Scifinder-Datenbank ergab hauptsächlich zwei Anwendungsgebiete. Mehrere Patente beschreiben die Verwendung bei der Herstellung (Polymerisation) von Linsen für die Augenoptik (Brillengläser, Kontaktlinsen, Augenimplantate). Es handelt sich bei den verwendeten Kunststoffen um unterschiedliche Polyacrylsäurederivate. Die zweite Kategorie von Patenten bezieht sich auf die Verwendung von Allyl-BZT als UV-Stabilisator für Vergussmassen von Leuchtdioden (LEDs). Die Kunststoffe sind hierbei auf Basis von PVC. Es existiert des Weiteren ein Patent (JP 08012973) über die Verwendung von BUVs mit Allyl-Seitenkette zur Stabilisierung von Flüssigkristallen [52]. Auch eine Möglichkeit der Immobilisierung auf Oberflächen wie Titanoxid über Bindung an Polymethylsiloxan wurde beschrieben (JPH 06239732) [53]. Der BUV wird dabei zur Seitenkette des Polysiloxans (Abbildung 5). Eine Nutzung des oberflächengebundenen BUV für Sonnenschutz-Kosmetika ist vorgesehen. Ein Nachweis in Umweltproben ist daher für Derivate des Analyten und weniger für das Allyl-BZT selbst wahrscheinlich.

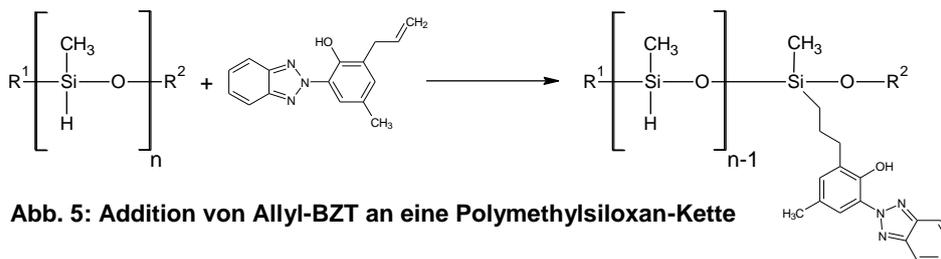


Abb. 5: Addition von Allyl-BZT an eine Polymethylsiloxan-Kette

2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol: **UV-320**
(UV-320, Tinuvin 320, C₈-BZT) (CAS Nr. 3846-71-7)

Hauptanwendungsgebiete sind ungesättigte Polyester und PVC [54]. Des Weiteren sind auch einige Patente zur Verwendung in PUR-Klebstoffen (CN 102504751A; CN 102504750A) und Bodenbelag für Spielplätze (CN 102504514) mit Einsatzkonzentrationen von 0,1 bis 0,5 % angemeldet worden [57, 56, 55]. Zur Verwendung in Polyestern wurden Patente bezüglich Fasern für Textilien angemeldet. Die Einsatzkonzentration liegt hierbei zwischen 0,1 und 2 % der BUVs UV-P, UV-320, UV-326, UV-327, UV-328, UV-350, UV-234 (CN 102409429A; CN 102409427A) [58, 59]. Die Verwendung in Kunststoffen zur Textilherstellung kommt daher als mögliche Eintragsquelle für kommunale Abwässer in Betracht.

2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-(1,1-dimethylethyl)-6-(1-methylpropyl)-phenol: UV-350 (Tinuvin 350) (CAS Nr. 36437-37-3)

Die Verbindung wird vorrangig zu Ausrüstung von PC, Polyamid (PA), Polyurethan (PU) und thermoplastisches Polyurethan (TPU) empfohlen [60]. Ein weiteres Anwendungsfeld sind Thermotransfer-Tinten. Hier wird neben UV-350 auch UV-327 empfohlen (JP 03277587A) [61]. Thermotransfer-Tinten können als Bestandteil von Verpackungsbedruckungen in die Umwelt gelangen.

2-(5-Chlor-2H-benzotriazol-2-yl)-6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-phenol: UV-326 (Tinuvin 326, „Bumetrizole“, C₅-Cl-BZT) (CAS Nr. 3896-11-5)

Empfohlene Anwendungsgebiete sind die UV-Stabilisierung von Polyolefinen Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Ethylen-Vinylacetat-Kopolymer (EVAC), Polymethylmethacrylat (PMMA) und Lacken [62]. Die Konzentration in Farben und Lacken wird mit bis zu 4,5 % angegeben [31]. Patente über PVC mit einer UV-326 Konzentration von 0,5 bis 2 % liegen vor (CN 104861369A; CN 104861367A, CN 104861366A, CN 104861361A) [63-66]. Als Enderzeugnisse werden Kleb- und Dichtstoffe, sowie Textilien und Lebensmittelverpackungen genannt. UV-326 wurde von der ECHA mit einem Verwendungsvolumen von 100 bis 1000 t·a⁻¹ zugelassen [67, 31].

2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol: UV-329 (Tinuvin 329, „Octrizole“) (CAS Nr. 3147-75-9)

Hauptanwendungsgebiete sind PE, PP, PVC, PC und insbesondere Acrylnitril-Butadien-Styren-Kopolymer (ABS) mit ≈ 0,5 %. UV-329 eignet sich auch für Farben, Lacke, Klebstoffe und Elastomere [68, 31]. Die Verbindung wird zur Stabilisierung von Kunststoffspielzeug eingesetzt. UV-329 wurde von der ECHA mit einem Verwendungsvolumen von 100 bis 1000 t·a⁻¹ zugelassen [31].

2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1,1-dimethylpropyl)-phenol: UV-328 (Tinuvin 328, C₁₀-Benzotriazol, C₁₀-BZT) (CAS Nr. 25973-55-1)

Dieser UVB dient vorrangig der Ausrüstung von Beschichtungen, Polyolefinen, PVC, Polyacrylsäure-Derivaten, Epoxidharzen, Klebstoffen und Elastomeren [69].

Über die UV-Stabilisierung von PE-Folien mit UV-328 existiert das Patent DE 3731843A1 [70]. UV-328 ist für Verbrauchsprodukte mit kurzer bis mittlerer Einsatzdauer, wie z.B. Verpackungen aus Kunststoff, vorgesehen [67]. Eine Verwendung in Zahnfüllungen wurde nachgewiesen [40].

2-(5-Chlor-2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol: UV-327 (Tinuvin 327, Chloro-Benzotriazol, C₈-Cl-BZT, Chloro-BZT) (CAS Nr. 3864-99-1)

Die Hauptanwendungen für UV-327 liegen bei Polyolefinen, PVC, EVA, PMMA, PC und Polyethylenterephthalat (PET) [71]. Als Haupteintragsweg kommen daher Gebrauchsgegenstände aus Kunststoffen in Frage.

2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methyl-phenol: UV-571 (Tinuvin 171) (Isomerenmischung CAS Nr. 125304-04-3, lineares Isomer: CAS Nr. 23328-53-2)

Die Anwendung erstreckt sich auf TPU, PVC, Polyvinylbutyral (PVB), PMMA, ungesättigte Polyester, sowie Spinnlacke für PA-, PET-, PU- und PP-Fasern [72]. Druck und Verpackungsprozesse werden als vorgesehene Endanwendung angegeben [67]. Laut einer Studie der dänischen Umweltschutzbehörde wird die Verbindung in einer der getesteten Foundations (Schminke) und in einem untersuchten Gesichtöl verwendet. Für diesen Stoff existiert eine Vorregistrierung bei der ECHA [31].

2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)-phenol: UV-234 (Tinuvin 900) (CAS Nr. 70321-86-7)

Die Einsatzbereiche des UV-234 erstrecken sich auf Fahrzeuglacke, Spulenlacke, Pulverbeschichtungen, PC, PET, PA, Polyacetal und Polyacrylsäurederivate mit mittlerer Nutzlebensdauer [67, 73, 74]. Spielzeuge aus Polyoxymethylen (POM) stellen ein weiteres Anwendungsgebiet dar. Die Konzentration liegt bei 1 %. Eine Verwendung für Lebensmittelverpackungen wurde nachgewiesen. Textilfasern werden ebenfalls häufig mit UV-234 stabilisiert [75]. Die Substanz wurde laut der ECHA mit einem Volumen von 100 bis 100 t·a⁻¹ in Europa hergestellt und importiert [76].

Aus den beschriebenen Verwendungsempfehlungen ist kein eindeutiger Trend hin zu einer spezifischen Verwendung der einzelnen BUVs abzuleiten. Die Anwendungen der einzelnen BUVs überschneiden sich. Eine Abschätzung der Relevanz für bestimmte Eintragswege kann daher nur anhand der BUV-Quantifizierung in den verwendeten Produkten der jeweiligen Region erfolgen.

2.1.3 Senken und Abbau von BUVs in der Umwelt

BUVs sind, mit Ausnahme von UV-P und Allyl-BZT, verhältnismäßig hydrophobe Verbindungen. Die in der Literatur für wässrige Matrices beschriebenen Gehalte nach Abtrennung enthaltener Partikel spiegeln dies wider. Bei JUNGCLAUS *et al.* sind die hohen Gehalte für UV-328 im Pawtuxet-Flusswasser von bis zu $85 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ und im Abwasser der BUVs-Syntheseanlage von bis zu $4,7 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ vermutlich auf die Probenaufarbeitung zurückzuführen. Die Forscher extrahierten die Wasserproben direkt, ohne vorhergehende Filtration zur Abtrennung von Partikeln [3].

Den in Rede stehenden Verbindungen gemein ist ein hoher Wasser-Octanol-Verteilungskoeffizient und eine niedrige Wasserlöslichkeit. Die Wasserlöslichkeiten betragen nach LOPEZ-AVILA *et al.* $3,6 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0,8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) für UV-P, $43 \text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) für UV-328 und $62 \text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($22 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) für UV-327 [77]. Hieraus ergeben sich grundsätzlich niedrige Maximalkonzentrationen im ein- bis zweistelligen Nanogramm-pro-Liter-Bereich. Einzige Ausnahmen stellen durch BUV-Syntheseanlagen kontaminierte Gewässer und Klärwerksabläufe aus Japan dar, deren Gehalte hohe dreistellige Werte im Nanogramm-pro-Liter-Bereich aufwiesen [78]. Die hohen Gehalte sind hier auf das (spurenweise) Vorhandensein von Partikeln in den Wasserproben zurückzuführen.

Laut ECHA ist auf Basis der verfügbaren amerikanischen Literatur eine Halbwertszeit von über 180 Tagen für UV-327 und UV-328 in der Umwelt anzunehmen. Diese decken sich mit der Studie von LAI *et al.* [79].

2.1.3.1 Biochemischer Abbau

Wasser-Sediment-Abbauversuche zur mikrobiologischen Degradation von UV-320 ergaben nach 100 Tagen eine Abnahme der Gesamtmenge um 3 bis 4 % und eine Mineralisation von 1,2 bis 1,3 %. Der Analyt wurde dem Wasser als Lösung in Aceton zugegeben. Die UV-320-Konzentrationen im Sediment und im Wasser wurden mehrfach hintereinander bestimmt und aufsummiert. Neben dem äußerst geringen Abbau wird auch die Affinität der Analyten zu Sedimenten deutlich. Bereits nach 7 Tagen befanden sich über 60 % des Anfangs dem Wasser zugegebenen UV-320 im Sediment. Als Hauptmetabolit konnte dabei 3-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-hydroxy-5-(1,1-dimethylethyl)-benzenpropansäure (CAS 84268-36-0) mit Gehalten von über 10 % der ursprünglichen UV-320-Konzentration identifiziert werden [80].

Im Falle des UV-328 konnten Mono- und Dihydroxy-Metabolite nach Oxidation durch humane Cytochromoxidase (Cyp3A4) nachgewiesen werden. Die Hydroxylgruppen werden dabei entweder am sekundären Kohlenstoff der Seitenketten, wobei die Seitenkette in *ortho*-Position zur phenolischen OH-Gruppe bevorzugt wird oder in 5-Position am Benzenring der Benzotriazolgruppe eingeführt [81]. Für Bodenmatrices wurden Halbwertszeiten von 75 bis

113 Tagen für UV-P, 98 bis 129 Tagen für UV-329, 104 bis 141 Tagen für UV-326, 151 bis 192 Tagen für UV-327 und 179 bis 218 Tagen für UV-328 bestimmt [79].

2.1.3.2 Chemischer Abbau

Erste konkrete Hinweise zum chemischen Abbau von BUVs in Polymeren gehen bis in das Jahr 1972 zurück. Der Abbau der BUVs wird vorrangig durch Oxidationsprodukte der Polymere, in denen sie verwendet werden, verursacht. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, dass die Abnahme der BUV-Konzentration in Polymeren erst nach einer Induktionsphase beginnt. Nach der Induktionsphase nimmt das Polymer vermehrt Sauerstoff auf und die Bildung von Oxidationsprodukten des Polymers und darin enthaltenen Additiven kommt in Gang. Der direkten Oxidation wird keine Bedeutung für die BUV-Degradation zugemessen [82].

Im Falle von Polypropylen ist eines der Oxidationsprodukte der Polymer-Degradation das Aceton. PÁC *et al.* konnten zeigen, dass UV-327 im Grundzustand mit durch Licht angeregtem Aceton reagiert. Die Quantenausbeute dieser Reaktion ist mit 10^{-2} bis 10^{-1} für BUVs ungewöhnlich hoch. Ohne Aceton liegt die Quantenausbeute bei 10^{-7} bis 10^{-6} . Demgegenüber steht ihre Beobachtung, dass der UV-327-Abbau in Polypropylenfolien nur in der belichteten Schicht, d.h. den obersten 30 μm stattfindet [24]. Wenn die durch Belichtung in der Polypropylenfolie gebildeten Radikale mit dem UV-327 im Grundzustand reagierten, würde dieses auch in tieferen, nicht vom Licht erreichten Schichten abgebaut werden. Ein anderes denkbare Szenario ist die direkte H-Abstraktion von der phenolischen OH-Gruppe des UV-327 durch das aktivierte Aceton. Da der angeregte Zustand sehr kurz ist, ist eine Diffusion vom angeregten Aceton in tiefere Schichten unwahrscheinlich. Dies würde auch die hohe Quantenausbeute erklären, da die Strahlungsabsorption nicht durch den BUV erfolgt, der die Energie zu Molekülschwingungen quenchen würde.

Tiefergehende Untersuchungen im Hinblick auf Reaktionsmechanismen und Reaktionsprodukte des Abbaus von BUVs fanden v.a. durch HODGEMAN, DEARTH *et al.* und GERLOCK *et al.* statt. HODGEMAN untersuchte Reaktionen von UV-P, UV-320 und UV-326 mit *tert*-Butylperoxy-Radikalen in Benzen unter Stickstoff-Atmosphäre. Die Radikale wurden durch Reaktion von *tert*-Butylhydroperoxid mit Cobalt(II)-acetylacetonat freigesetzt. UV-320 und UV-326 reagierten bereitwillig zu 44 % bzw. 83 %. Die Reaktionsprodukte sind Abb. 6 auf Seite 16 zu entnehmen. Es wurden folgende Reaktionsprodukte charakterisiert: Für UV-326: Produkt A mit 59 % Ausbeute bez. auf den reagierenden Stoffmengenanteil und vermutlich 5-Chlor-2*H*-benzotriazol. Für UV-320: Produkt A mit 39 % Ausbeute bez. auf den reagierenden Stoffmengenanteil und vermutlich 2*H*-Benzotriazol. Vom eingesetzten UV-P reagierten nur 7 %. Als Hauptprodukt wurde A identifiziert. Die Analyse ergab keine Hinweise auf die Bildung von Produkt C bei der Reaktion des UV-P. Die Reaktionsunwilligkeit des UV-

P wurde einerseits durch Komplexierung des UV-Ps mit dem Cobalt des Cobalt(II)-acetylacetonats und andererseits mit der schnellen H-Abstraktion des gebildeten Phenoxy-Radikals zum Phenol begründet. Wegen der fehlenden Abschirmung durch *tert*-Butyl-Substituenten ist beim UV-P, verglichen mit anderen BUVs, eine schnellere Radikal-Reaktion mit anderen Molekülen möglich [83]. Bei der mechanischen und photolytischen Degradation von Kunststoffen entstehen Peroxy-Radikale (siehe Anhang Abbildung A-1). Diese sind jedoch nicht hinreichend für eine Umwandlung von im Polymer enthaltenen BUVs. Während die Radikal-Konzentration in einem Polymer für die Reaktion mit anderen phenolischen Additiven wie Antioxidantien ausreichend sein kann, ist eine Reaktion mit BUVs an weitere Bedingungen geknüpft [84]. BORSIG *et al.* erzeugten die den BUV-Abbau im Polymer auslösenden Radikale mechanisch. Als Analysetechnik kam die Elektronenspinresonanz (ESR) zum Einsatz. Die Beobachtung, dass keine Phenoxy-Radikale gebildet wurden, schließt eine Reaktion der eingesetzten BUVs mit den erzeugten Radikalen jedoch nicht aus. Es kann lediglich die Bildung des Phenoxy-Radikals ausgeschlossen werden. Weiterhin ist auch nicht explizit von einer Belichtung der Proben die Rede. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass das gesuchte Phenoxy-Radikal nicht doch gebildet wird, wenn entsprechende kurzweilige Strahlung für eine Aktivierung der BUVs zur Verfügung steht.

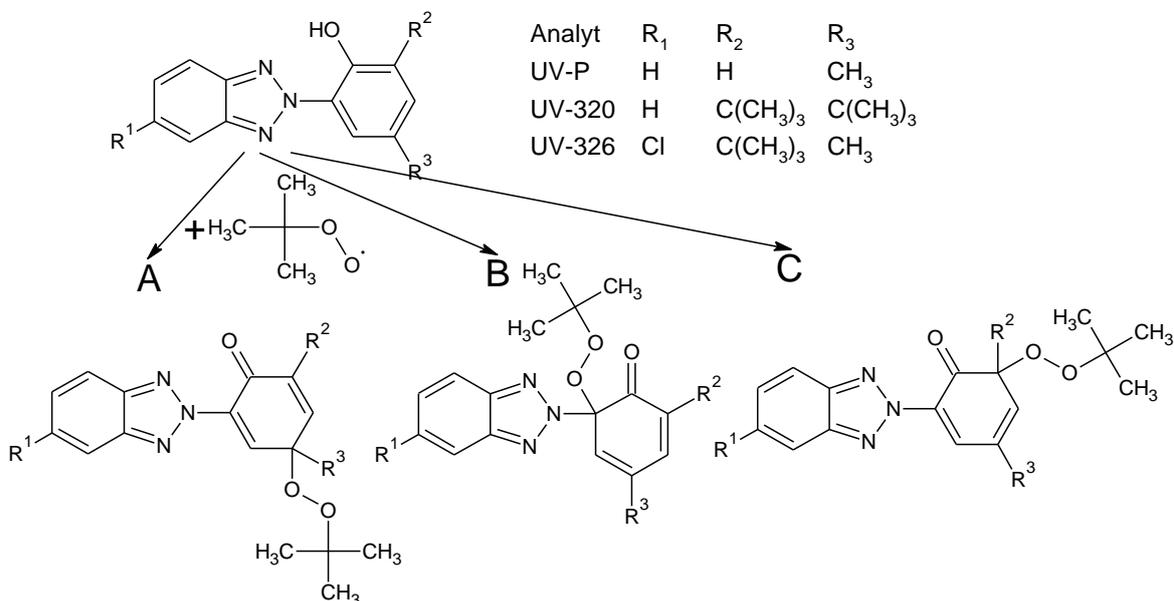


Abb. 6: Reaktionsmechanismen nach HODGEMAN beim Abbau von BUVs mit *tert*-Butyl-peroxy-Radikalen [83]

PICKETT *et al.* versuchten die Degradation von UV-Stabilisatoren in PMMA und einem UV-gehärtetem Acrylharz mittels eines polychromatischen und eines monochromatischen Modells zu simulieren. Das monochromatische Modell ergab die besseren Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten. Die Forscher erklärten das mit dem engen Wellenlängenbereich, der für einen Abbau der UV-Stabilisatoren in Frage kommt. Sie kamen zu dem Schluss, dass Wellenlängen über 350 nm nur unwesentlich zum Abbau beitragen, da

hier die Energie für eine homolytische Spaltung fehlt. Das untere Ende des Wellenlängenbereichs wird von der Atmosphäre auf ca. 290 nm begrenzt. Das monochromatische Modell erklärte auch die Tiefenabhängigkeit der Extinktion der Kunststoffe besser. Grundüberlegung von PICKETT *et al.* war hier, dass die Strahlung vorrangig in den obersten Schichten absorbiert wird. Ein weiteres Eindringen des relevanten Wellenlängenbereiches erfolgt erst durch kontinuierliche Zerstörung der UV-Absorber Schicht für Schicht. Daraus ergeben sich Abbau-Kinetiken nullter Ordnung. Betont wurde von den Forschern nochmals die überragende Rolle der Matrix und deren Einfluss auf die intramolekulare Wasserstoff-Brückenbindung. So waren im unpolaren Polystyren die Abbauraten der UV-Stabilisatoren deutlich niedriger als die im polaren PMMA. Die Polymermatrix ist darüber hinaus als Quelle von den UV-Absorber abbauenden Radikalen von Bedeutung. Der UV-Absorber-Verlust im UV-gehärtetem Acrylharz war wiederum höher als der im PMMA. Als Ursache hierfür wird ein hoher Gehalt an Doppelbindungen als Grundlage für die vermehrte Radikalbildung angegeben. Die Degradationsraten sind weiterhin unabhängig von der Ausgangskonzentration der UV-Stabilisatoren. Es zeigte sich jedoch eine Abhängigkeit von der Strahlungsquelle. Die unterschiedliche Strahlungsleistung zwischen 240 und 280 nm der verwendeten Lampen war allerdings nicht entscheidend für den Abbau, da die BUVs hier nicht absorbieren. Der Synergismus zwischen BUVs und sterisch gehinderten Amininen (HALS) konnte am Beispiel von UV-329 nur für das stark UV-Absorber abbauende, UV-gehärtete Acrylharz experimentell sicher bestätigt werden. PICKETT *et al.* merkten abschließend an, dass der Abbau von UV-Stabilisatoren erst nach drei bis fünf Jahren von Bedeutung sei und dies auch nur in den obersten Schichten [85].

GERLOCK *et al.* und DEARTH *et al.* führten ein Multi-Faktor-Experiment zum Abbau von BUVs durch. Aus anderen Arbeiten war bekannt, dass in PE keine Abnahme der UV-Absorptionsfähigkeit der enthaltenen BUVs stattfindet. Bei Acryl/Melamin-Klarlacken beginnt der Zerfall der UV-Absorber sobald die erste Bewitterung erfolgt. Darüber hinaus wurde ein Abbau durch Alkoxy-Radikale vermutet. Zur Untersuchung dieses Sachverhalts wurden Lösungen von UV-P, UV-328, UV-234 und eines kommerziellen BUV-Gemisches in unterschiedlichen Lösungsmitteln hergestellt. Die Lösungen wurden mit der 30-fachen Stoffmenge an Azo(bis)isobutyronitril, bezogen auf die BUV-Stoffmenge, versetzt und für 2 h auf 70 °C temperiert. Weder bei entgasten, noch bei mit Sauerstoff begasten Ansätzen konnte eine Abnahme der UV-Absorption festgestellt werden. Gleiche Ergebnisse zeigen sich bei Verwendung anderer radikalischer Initiatoren. In einem weiteren Experiment wurde die Initiator-Stoffmenge auf das Siebenfache der BUV-Konzentration reduziert und die Radikalbildung durch Photolyse (UV-B-313 Lampe) eingeleitet. Ohne Verwendung eines Initiators war, ausgenommen die Lösung des UV-234 in Acetonitril, nur eine minimale UV-Absorptionsschwächung messbar. Bei Verwendung eines Initiators war eine

Lösungsmittelabhängige Abnahme der UV-Absorption der Lösungen messbar. Die Abnahme steigt in der Reihe Cyclohexan (praktisch keine Abnahme) < Methanol < Dimethylsulfoxid < Ethanol < Acetonitril. Das Hauptreaktionsprodukt bei Anwesenheit von Sauerstoff bei der Reaktion ist freies Benzotriazol. Fragmente des Phenolringes wurden nicht nachgewiesen. GERLOCK *et al.* nehmen einen Abbau des Phenolringes zu wasserlöslichen Produkten an (Abbildung 7). Fehlt der Sauerstoff bei der Reaktion, so addieren bei Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel bei der Reaktion Ethoxy-Radikale an den Phenolring des BUV [86]. Benzophenon ist in der Lage Wasserstoff von Polyolefinketten zu abstrahieren und diese durch Radikalrekombination zu vernetzten [87]. Das Vermögen Wasserstoff auch von Alkanen zu abstrahieren ist möglicherweise der Grund für den Abbau der BUVs in Cyclohexan bei Anwesenheit von Benzophenon. Die anderen Initiatoren sind hierzu offensichtlich nicht in der Lage, was das Ausbleiben der Reaktionen erklärt.

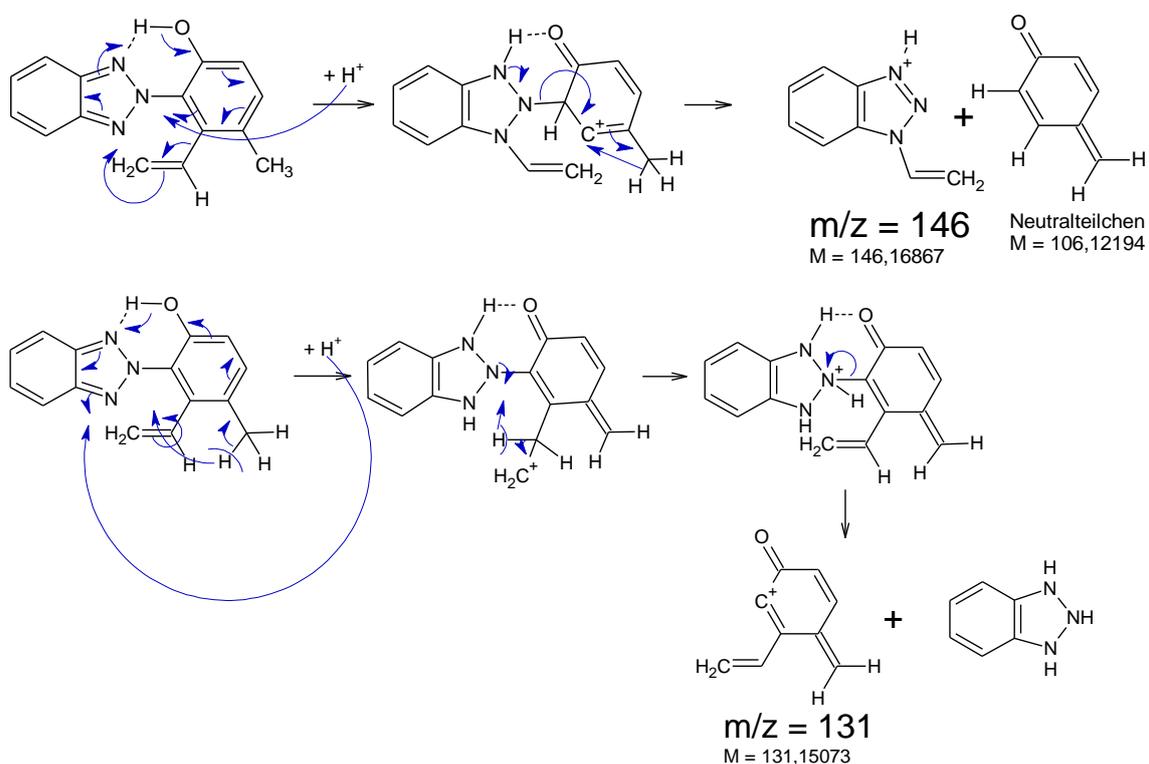


Abb. 7: Spaltung von BUVs am Phenolring nach GERLOCK *et al.* [86]

Es wird einstimmig angenommen, dass dieser radikalische Abbau eine Aufhebung der Koplanarität der Benzotriazol-Gruppe und des Phenolringes der BUVs erfordert. Beim Wechsel von Kohlenwasserstoffen (KWS) hin zu polaren Lösungsmitteln ändert sich der Anteil der nicht-koplanaren Form wie folgt: KWS→Ethanol: +10 %; KWS→Methanol: +20 %; KWS→Dimethylsulfoxid: +50 % Demzufolge sollte von den drei Lösungsmitteln Ethanol, Methanol und Dimethylsulfoxid der BUV-Abbau im Ethanol am langsamsten ablaufen. Das

Gegenteil ist jedoch der Fall. Aufgrund des Ausbleibens der Reaktionen unter Ausschluss von Licht ist davon auszugehen, dass eine Photoaktivierung der BUVs für deren Abbau erforderlich ist. Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit im Ethanol kann nur auf anderem Wege erklärt werden. Hierzu wurde in Abbildung A-2 im Anhang ein auf Basis der von DEARTH *et al.* publizierten Messergebnisse der Photolyse-Experimente entwickelter Reaktionsmechanismus postuliert. Insbesondere die Michael-artigen Additionsreaktionen erfordern einen C-2-Körper als Reaktionspartner für die BUVs. Weiterhin führt eine zusätzliche CH₂-Gruppe, verglichen mit Methanol, zu einer besseren Stabilisierung der beteiligten Radikale. Interessant sind auch die stattfindenden Hydrierungsreaktionen. So gehen DEARTH *et al.* für die beobachteten $m \cdot z^{-1}$ von 333 und 378 von einer Hydrierung des Phenolrings beim Abbau des UV-234 aus [88]. Eine radikalische Hydrierung von BUV (-Derivaten) erscheint hier angesichts der Verwendung von Radikalstartern weniger wahrscheinlich. Die Radikalstarter fungieren als Senken für Wasserstoff-Radikale. Stattdessen dienen angeregte BUVs möglicherweise als Elektronen- und Protonenquelle für die Reduktion anderer aktivierter BUVs und deren Photolyse-Produkte. Auch eine Hydrierung des Phenolringes, wie von DEARTH *et al.* beschrieben, ließe sich hierdurch erklären. Statt einer MICHAEL-artigen Additionsreaktion kann auch eine Reduktion des Radikals am Ring unter Beibehaltung der Chinon-Struktur erfolgen. Diese wiederum ermöglicht die schrittweise Übertragung weiterer Elektronen und Protonen auf das Chinon, bis hin zum 2,6-Cyclohexadienol bzw. dessen Tautomer dem 2-Cyclohexenon. Dessen molare Masse deckt sich mit dem von DEARTH *et al.* gemessene Ion (M+H) $m \cdot z^{-1} = 378$; $[m \cdot z^{-1}(\text{UV-234}) + m \cdot z^{-1}(\text{Ethoxy-Radikal}) - m \cdot z^{-1}(\text{Cumyl-Kation}) + 2 \cdot \text{H}_2 = 447 + 45 - 119 + 2 \cdot 2 = 377]$ [88]. Die Entstehung des 2-Cyclohexenon-Derivates bei der Photolyse von UV-234 ist somit denkbar. Siehe hierzu Abbildung A-3 (Anhang) bezüglich eines möglichen Mechanismus der beobachteten Reduktionsreaktionen. Bei den Photolyse-Experimenten wurde z. T. die Bildung harzartiger Rückstände beobachtet [89]. Auch bei biologischen Abbaubersuchen treten sogenannte „nicht extrahierbare Rückstände“ auf [80]. Dies stünde im Einklang mit der Bildung von Chinon-Strukturen während des Abbaus. Chinone, insbesondere *ortho*-Chinone, sind erwiesenermaßen zur Bildung von Polymeren befähigt. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die enzymatische Bräunung von Polyphenolen. Die Polymerisations-Reaktionen können radikalischer Natur oder MICHAEL-artige-Additionen sein. Es sind somit sowohl Ein- als auch Zweielektronen-Reaktionen beteiligt, deren notwendige Edukte durch Syn- bzw. Disproportionierung von Polyphenolen, Chinonen und Semichinon-Radikalen ineinander umwandelbar sind [90]. Dass diese Reaktionen auch beim Grundkörper, dem Phenol, auftreten [91], kann als Indiz gewertet werden, dass auch beim Abbau von BUVs derartige Polymerisationen zur Bildung der harzartigen Rückstände in den Reaktionsansätzen führen. Unter typischen

Umweltbedingungen ist daher ein kombiniert biochemisch-chemischer Abbau der BUVs denkbar.

Die drei für den Abbau notwendigen Voraussetzungen dürften in flachen Flussufern und flachen Tümpeln am wahrscheinlichsten erfüllt sein. In tieferen Gewässern ist sicherlich das Licht der limitierende Faktor. Auch ein hoher Nährstoffeintrag oder gar das Kippen eines Gewässers dürften der Persistenz der BUVs zuträglich sein, da der für die Abspaltung und den Ringbruch erforderliche Sauerstoff fehlt. Als Radikal-Quellen würden Pilz-Enzyme wie die Laccase infrage kommen. Auch eine Synproportionierung von (Poly-)Phenolen und deren Chinonen zu Semichinon-Radikalen käme hierfür in Betracht. Die aus Polyphenolen gebildeten Semichinon-Radikale und Chinone sind allgemein als guter Reaktionspartner für BUVs anzusehen. Dies gilt nicht nur in Hinblick auf die Reaktionsfähigkeit. Reaktionsprodukte der Polyphenole sind auch, zusammen mit den daraus hervorgehenden Huminstoffen, für den TOC-Gehalt von Böden und Sedimenten mitverantwortlich. NAKATA *et al.* machen in ihren Publikationen die Abhängigkeit des BUV-Gehaltes vom TOC-Gehalt der untersuchten Sedimentprobe deutlich [10]. Dadurch kommt die Affinität der BUVs zu dieser Verbindungsklasse zum Ausdruck. Die Polyphenole könnten daher außer als Adsorbens bzw. Lösungsvermittler auch gleichzeitig als Reaktionspartner für BUV dienen, entsprechend dem Ethanol oder Acetonitril in den Modellexperimenten von GERLOCK *et al.* und DEARTH *et al.*

Bezüglich des Abbaus im Mikroplastik ist Licht mit höchster Wahrscheinlichkeit der limitierende Faktor. Bei Kunststoffen wie PA oder PET, deren Dichte größer als die des Wassers ist, ist ein sofortiges Absinken der Partikel anzunehmen. Dadurch entziehen sich die enthaltenden UV-Stabilisatoren dem aktivierenden Einfluss der Sonneneinstrahlung. Ein Abbau kann dann nur noch nach Migration aus dem Kunststoff erfolgen. Dieser wird limitiert durch die Glasübergangstemperatur des Polymers und die Löslichkeit der Verbindungen in der unmittelbaren Umgebung. Bei den Hauptkunststoffen des Mikroplastiks, den Polyolefinen PE und PP, dürfte die Biofilm-Bildung (Biofouling) als vorrangiges Hemmnis für den Abbau von enthaltenen BUVs zu betrachten sein. Einerseits filtert der Biofilm den für einen Abbau notwendigen Spektralbereich unterhalb 350 nm, andererseits bewirkt er ein Absinken der Partikel und entzieht sie so der Strahlungs-Exposition. Allerdings besitzen PE und PP sehr niedrige Glasübergangstemperaturen. Daher können von Biofouling betroffene Partikel enthaltene BUVs physikalisch durch Migration aus dem Partikelinneren und anschließende Extraktion durch den umgebenden Biofilm verlieren [23]. Der Biofilm seinerseits kann die Stoffe als Lösungsvermittler im Wasser verteilen und somit einen erneuten Zugang zur Sonneneinstrahlung ermöglichen.

Auf Basis der oben aufgeführten Literatur lässt sich eine Möglichkeit zur Reduktion des BUV-Eintrages über kommunale Abwässer ableiten. Eine Eliminierung von BUVs in

Klärwerken könnte zusammen mit der Denitrifikation im Belebungsbecken erfolgen. Das leicht alkalische Milieu (optimal: pH 7,2 bis 8,0) bewirkt einen partiellen Verlust der Wasserstoffbrücke und macht die BUVs dadurch anfälliger für einen radikalischen Abbau. Dieser ließe sich dann durch einen gezielten Einsatz von Laccase oder Laccase-produzierenden Mikroorganismen erreichen. Hierdurch böte sich die Möglichkeit die BUV-Last in Klärwerks-Abläufen und vor allem im Klärschlamm zu senken.

2.1.4 Toxikologische Relevanz - Toxikologie

Wie aus Tabelle 1 mit den LD_{50, oral (Ratte)}-Werten ersichtlich ist, ist die akute Toxizität der 2*H*-Benzotriazol-2-yl-phenol-Derivate gering. Hierin liegt die Möglichkeit für die Verwendung als Additiv für Gegenstände des täglichen Bedarfes begründet. Die endokrine Wirkung auf Organismen ist unterschiedlich. Den BUVs gemein ist eine, mit Ausnahme von UV-P, schwache antiandrogene Wirksamkeit, sowie das Fehlen von Genotoxizität. Bei den BUVs findet abgesehen von UV-328 nach metabolischer Aktivierung keine Verstärkung des antiandro-genen Potentials statt [92]. Die Ökotoxizität wird ebenfalls als gering beschrieben. KIM *et al.* konnten, mit Ausnahme von UV-571, bis zu einer Konzentration von 10 mg·L⁻¹ keine Schädigung des Modellorganismus *Daphnia pulex* (Gemeiner Wasserfloh) nachweisen. Untersucht wurden die BUVs Allyl-BZT, UV-320, UV-326, UV-327, UV-328; UV-329, 2,2methylene-bis-[6-(2*H*-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3,-tetramethylbutyl)-phenol, UV-571 und UV-234 [93]. Die Relevanz als Umweltschadstoff erwächst daher aus der Kombination aus endokriner Disruption und biologischer Akkumulation.

Tab. 1: Akute Toxizität von BUVs

Verbindung	LD _{50 oral (Ratte)} / [g·(kg KG) ⁻¹]	Referenz
UV-P	> 10,00	[94]
Allyl-BZT	2,46	[95]
UV-320	> 2,00	[94]
UV-350	> 1,00	[96]
UV-326	> 5,00	[97]
UV-329	1,00	[94]
UV-328	> 2,33	[94]
UV-327	> 2,00	[98]
UV-571	> 5,00	[99]
UV-234	> 7,75	[100]

BUVs binden exergon an die Sudlow-I-Stelle des humanen Serumalbumin (HSA). Die Bindung wird größtenteils durch elektrostatische Wechselwirkungen vermittelt. Besonders stark binden UV-P und UV-329. Die Bindung geht mit einer Änderung der Sekundärstruktur des HSA einher. Bei einem Molverhältnis BUV/HSA von 1/1 verringert sich der helicale Anteil der Sekundärstruktur auf etwa die Hälfte. Die teilweise Proteinentfaltung wird vor allem auf eine Störung des Wasserstoffbrückennetzwerkes des Proteins zurückgeführt. Als Folge der geänderten Struktur wird eine Störung der biologischen Funktion vermutet [101].

UV-P

Die Verbindung wird auf der RMOA-Liste geführt. Es besteht ein Anfangsverdacht, dass die Verbindung bioakkumulierend, persistent und toxisch ist [5].

UV-P unterscheidet sich von den anderen BUVs dahingehend, dass es spezifisch Hautallergien auslöst. Der erste Bericht hierzu thematisiert ein Auftreten von Gesichtshaut-Dermatitis in den Jahren 1974 bis 1976. Es wird allergische Kontakt-Dermatitis in den Gesichtern von vier Frauen nach Anwendung UV-P-haltiger Gesichtscreme beschrieben. Alle Patientinnen hatten Gesichts-Ekzeme, obwohl die Anwendung in einem Falle auf die Augenlider begrenzt und in zwei Fällen andere Körperbereiche behandelt wurden. Die jeweils behandelten Regionen wiesen ebenfalls allergische Reaktionen auf. Alle vier Patientinnen reagierten im Patch-Test positiv auf eine 1 % UV-P enthaltende Vaseline [102]. In einer Publikation aus dem Jahre 1988 von VAN HECKE *et al.* wird von einer Kontaktdermatitis nach Tragen eines Kunststoffbeutels einer medizinischen Apparatur berichtet. Die Dermatitis bildete sich selektiv in der Hautregion, die Kontakt mit dem Kunststoffbeutel hatte. Der Kunststoffbeutel war laut Herstellerangaben aus drei Schichten aufgebaut, von denen nur die mittlere weniger als 0,5 % UV-P enthielt [103]. NIKLASSON *et al.* untersuchten eine UV-P induzierte Kontaktallergie, welche auf Tragen eines UV-P haltigen Uhrenarmbandes zurückgeführt wurde. In dieser Studie löste die Verbindung für sich allein genommen keine Dermatitis im Patch-Test aus. Eine UV-P haltige Kunststoff- und Klebstoff-Additivmischung führte zu einem Positivbefund. Die Verbindung wurde daher als sensibilisierend eingestuft. Es wird in der Publikation von einem spezifischen Allergie-Auslösemechanismus ausgegangen. Kreuzreaktionen mit 1H-1,2,3-Benzotriazol, UV-320, UV-326, UV-327, UV-328, UV-350 und UV-234, die zu einer allergischen Reaktion hätten führen können, konnten experimentell ausgeschlossen werden [20]. ARISU *et al.* berichteten von einer 54-jährigen Patientin, welche juckende Ausschläge nach Tragen von Unterwäsche entwickelte. Der Umriss der Ausschläge folgte dabei der Form des betreffenden Kleidungsstücks. Die einzelnen Bestandteile des Kleidungsstückes wurden durch Patch-Tests auf allergische Reaktionen hin untersucht. Das verwendete Garn und das PU-Elastomerband zeigten Positivbefunde. In der Dichlormethan (DCM)-Fraktion des Elastomer-

extraktes konnte UV-P anhand der Retentionszeit und des UV-Spektrums qualifiziert und zu $9,15 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ quantifiziert werden. Der Verdacht auf UV-P als auslösendes Agens konnte mittels Patch-Test einer UV-P-Standardlösung bestätigt werden. Die ebenfalls getesteten UV-326, UV-327, UV-328 und UV-234 bewirkten keine Reaktion im Patch-Test [21].

UV-P zeigt eine geringe östrogene Wirkung bei höheren Konzentrationen [92]. Die Verbindung stellt ein starkes Antiandrogen dar und übertrifft bei geringeren Konzentrationen in seiner Wirkung das Modell-Antiandrogen Flutamid. Die antiandrogene Wirkung sinkt nach Metabolisierung um 57 % (Cyp3A4) bzw. 26 % (humane Leber-Mikrosomen aus repräsentativ gemischten Quellen (HLM)). UV-P aktiviert weiterhin verschiedene Rezeptoren für aromatische Kohlenwasserstoffe (AHR), darunter auch den Humanen AHR, und bewirkt eine Induktion der Cytochromoxidase Cyp1A1. Es wird von Cyp1A1 jedoch nicht dahingehend metabolisiert, dass eine Abschwächung der AHR-Affinität stattfindet [92, 36, 81]. Die chronische Toxizität ist gering. Signifikante Effekte wie eine Abnahme des Körpergewichtes und der roten Blutkörperchen konnten bei Ratten erst bei Dosen von 142 bis $169 \text{ mg}\cdot(\text{kg KG}\cdot\text{Tag})^{-1}$ nachgewiesen werden. Das NOEL wird mit $47 - 58 \text{ mg}\cdot(\text{kg KG}\cdot\text{Tag})^{-1}$ angegeben. Die Verbindung bewirkt leichte Konformationsänderungen bei Bindung an HSA [101].

Allyl-BZT

Mit Ausnahme der Studie NAGAYOSHI *et al.*, die eine Aktivierung des humanen AHR belegt und der Studie von KIM *et al.* zum LC_{50} -Wert, sowie des LD_{50} -Wertes existieren keine Daten zur Toxikologie von Allyl-BZT [95, 93, 36].

UV-320

Die Zufuhr von UV-320 führte bei Ratten beider Geschlechter zu vermehrter Futteraufnahme, jedoch ohne die Körpermasse signifikant zu erhöhen. Nach 52-wöchiger Exposition war eine signifikante Abnahme des Körpergewichtes trotz erhöhter Futteraufnahme zu verzeichnen. Der BUV führte zu einer Zunahme der Lebermasse bei Ratten beider Geschlechter. Die für diesen Effekt mindestens notwendige UV-320-Menge ist geschlechtsabhängig. Sie beträgt $0,5 \text{ mg}\cdot(\text{kg KG})^{-1}$ für männliche Ratten, sowie $12,5 \text{ mg}\cdot(\text{kg KG})^{-1}$ für weibliche Ratten. Männliche Ratten reagieren damit 25-fach empfindlicher auf die Gabe von UV-320.

Veränderungen nach 28-tägiger Aufnahme von UV-320 wurden auch bei anderen Organen wie Nieren und Herz beobachtet. Diese sind allerdings weniger ausgeprägt als die des Zielorgans Leber. Der NOAEL liegt für männliche Ratten bei $0,1 \text{ mg}\cdot(\text{kg KG}\cdot\text{Tag})^{-1}$ und beträgt $2,5 \text{ mg}\cdot(\text{kg KG}\cdot\text{Tag})^{-1}$ für weibliche Ratten [105, 104]. Die Verbindung besitzt kein östrogenes Potential bei Konzentrationen von $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ bis $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (*in vitro*) [92]. Die Verbindung ist nicht phototoxisch [106].

UV-350

Die akute Ökotoxizität von UV-350 ist gering. Für den Organismus *Oryzias latipes* wurde ein LC₅₀-Wert von über 250 mg·L⁻¹ bestimmt [107].

UV-326

UV-326 besitzt kein östrogenes Potential bei Konzentrationen von 0,1 mg·L⁻¹ bis 1 g·L⁻¹ und kein antiandrogenes Potential. Die Verbindung aktiviert bestimmte humane AHR und bewirkt Cyp1A1-Induktion [92, 36]. Der Stoff ist nicht phototoxisch. [106] Die Verbindung bewirkt leichte Konformationsänderungen bei Bindung an HSA [101].

UV-329

UV-329 besitzt kein östrogenes Potential bei Konzentrationen von 0,1 mg·L⁻¹ bis 1 g·L⁻¹ [92]. Der BUV ist nicht phototoxisch und bewirkt signifikante Konformationsänderungen bei Bindung an HSA [106, 101].

UV-328

UV-328 besitzt kein östrogenes Potential bei Konzentrationen von 0,1 mg·L⁻¹ bis 1 g·L⁻¹ [92]. Der Stoff bewirkt mäßige Konformationsänderungen bei Bindung an HSA [101]. Das antiandrogene Potential ist schwach, nimmt jedoch bei metabolischer Aktivierung um das 2,4-Fache (Cyp3A4-vermittelt) bzw. das 1,5-Fache (HLM-vermittelt) zu [81].

UV-327

Die Langzeittoxizität von UV-327 ist geringer ausgeprägt als die des UV-320. Bei einer Studie von EMA *et al.* lies sich eine Vergrößerung der Leber bei weiblichen Ratten durch Gabe von UV-327 (bis 250 mg·(kg KG·Tag)⁻¹) nicht induzieren. Nur bei den männlichen Tieren führten UV-327-Aufnahmen von 25 mg·(kg KG·Tag)⁻¹ und mehr zur Lebervergrößerung. Bei allen anderen Organen konnte bei beiden Geschlechtern keine Veränderung diagnostiziert werden. Die Veränderungen der Blutwerte wurden aufgrund der Dosisunabhängigkeit nicht als Zeichen toxikologischer Relevanz gewertet. Ebenso konnten keine Indizien auf Reproduktionstoxizität festgestellt werden. Als NOAEL wurde 2,5 mg·(kg KG·Tag)⁻¹ für männliche und 250 mg·(kg KG·Tag)⁻¹ für weibliche Ratten angegeben [108]. Die Verbindung bewirkt signifikante Konformationsänderungen bei Bindung an HSA [101].

Der Stoff besitzt kein östrogenes Potential bei Konzentrationen von 0,1 mg·L⁻¹ bis 1 g·L⁻¹ [92].

UV-571

Das langkettig substituierte UV-571 besitzt, verglichen mit anderen BUVs, eine höhere akute Toxizität. KIM *et al.* konnten LC_{50} -Werte von $6,35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ für 24-stündige und $2,59 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ für 48-stündige Exposition von *Daphnia pulex* bestimmen, während die Werte für die weiteren BUVs Allyl-BZT, UV-320, UV-326, UV-327, UV-328, UV-329, UV-234 und UV-360 oberhalb der eingesetzten Maximalkonzentration von $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ lagen [93]. Die Verbindung ist nicht phototoxisch [106].

UV-234

Die höhere Empfindlichkeit bzgl. Erhöhung des Lebergewichtes, wurde im Gegensatz zu anderen BUVs für weibliche und nicht männliche Ratten gefunden. So zeigten weibliche Ratten bereits bei einer Gabe von $300 \text{ mg}\cdot(\text{kg KG}\cdot\text{Tag})^{-1}$ ein erhöhtes Lebergewicht, bei männlichen Ratten konnte dies erst ab einer Dosis von $2000 \text{ mg}\cdot(\text{kg KG}\cdot\text{Tag})^{-1}$ beobachtet werden. [109] UV-234 ist weder *in vitro* (bakterieller Rückmutationsassay), noch *in vivo* (Hamster Knochenmark Chromosomenaberration) genotoxisch und nicht teratogen. Es wurde ein NOEL von $50 \text{ mg}\cdot(\text{kg KG}\cdot\text{Tag})^{-1}$ festgelegt [112, 111, 110, 113].

2.1.5 Toxikologische Relevanz - Biokonzentration

UV-P & Allyl-BZT

Bezüglich der Biokonzentration von UV-P und Allyl-BZT wurden keine dedizierten Studien gefunden.

UV-320

Laut NITE betragen die Biokonzentrationsfaktoren für den Testorganismus *Cyprinus carpio* (Karpfen) 365 bis 3250 bei $10 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 1380 bis 8180 bei $1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ und 2960 bis 10 000 bei einer UV-320-Konzentration von $0,1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ im Testwasser [114].

UV-350

Der Biokonzentrationsfaktor (BCF) beträgt für *Cyprinus carpio* bei einer Expositionszeit von 60 Tagen und einer Massenkonzentration von $0,1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 13000 mit einer biologischen Halbwertszeit von 15 Tagen und bei $1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 7700 mit einer biologischen Halbwertszeit von 14 Tagen [107].

UV-326

Laut NITE betragen die Biokonzentrationsfaktoren für den Testorganismus *Cyprinus carpio* 54 bis 109 bei $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 196 bis 802 bei $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ und 549 bis 895 bei einer UV-326-Konzentration von $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ im Testwasser [115].

UV-329

Das Biokonzentrationspotential wird als hoch eingeschätzt [35].

UV-328

Die verfügbaren Biokonzentrationsfaktoren für UV-328 in *Cyprinus carpio* sind gewebe- und konzentrationsabhängig. Für eine Wasserkonzentration von $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ wurde ein BCF von 940 und für $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ein BCF von 620 bis 1800 für einen Fettgehalt von 4,19 % des Versuchstieres ermittelt. Ausgehend von einem Fettgehalt des Versuchstieres von 3,26 % ergibt sich ein BCF von 2400 für eine Konzentration von $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Die nachfolgende Tabelle 2 zeigt die Biokonzentrationsfaktoren für unterschiedliche Gewebe. Die der Berechnung zugrundeliegenden Gewebe-Fettgehalte sind nicht angegeben worden [116].

Tab. 2: Biokonzentrationsfaktoren von UV-328

Konzentration von UV-328 im Testwasser	Haut	Kopf	Eingeweide	essbare Teile
$1,0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	770; 940	1400; 1600	2300 ; 3600	600, 620
$0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	900, 2000	990; 2300	15000; 36000	420, 840
$0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	2300; 3100	3700; 5800	14000; 15000	1600; 1800

Die von NAKATA *et al.* anhand von mittleren Fettgehalten aus der Literatur ermittelten BCFs werden von der ECHA als nicht belastbar angesehen, da bereits kleine Schwankungen des Fettgehaltes eine große Änderung des resultierenden BCFs bedingen [34].

UV-327

Von NAKATA *et al.* wurde ein Schätzwert für den BCF von 33 300 für Glattschweinswale angegeben. Dieser Wert ist jedoch stark fehlerbehaftet, da der Lipidgehalt des Versuchstieres nicht bestimmt und stattdessen ein Literaturwert verwendet wurde [34]. Siehe hierzu auch BCF UV-328. Die NITE ermittelte Biokonzentrationsfaktoren bis 8800 für $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ und bis 9000 für $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ UV-327 im Testwasser für *Cyprinus carpio* als Testorganismus [117].

UV-234

Für diesen Analyten sind keine Daten zu Biokonzentrationsfaktoren verfügbar. Das Biokonzentrationspotential wird als gering bis moderat eingeschätzt [118, 35].

2.2 IN UMWELTPROBEN ERMITTELTE GEHALTE - LITERATURWERTE

In den folgenden Abbildungen 9 und 10, sowie den Abbildungen A-4 bis A-7 im Anhang sind die Median- (Hellgrau) und Maximalgehalte (Dunkelgrau) der verschiedenen Analyten in unterschiedlichen Umweltproben dargestellt. Die Mediane sind zusätzlich als Zahlenwerte angegeben. Die den Abbildungen zugrundeliegenden Werte sind den von 1978 bis 2016 veröffentlichten Studien entnommen [146, 32, 138, 7, 9, 127, 12, 128, 133, 8, 123, 124, 3, 6, 134, 130, 131, 22, 143, 129, 137, 77, 147, 139, 135, 140, 10, 126, 16, 78, 34, 132, 121, 145, 142, 120, 119, 122, 15, 136, 144, 141, 13, 125, 14, 11]. An Stelle der Werte „0“ wurden, wenn verfügbar, die jeweiligen Nachweisgrenzen der Arbeiten verwendet.

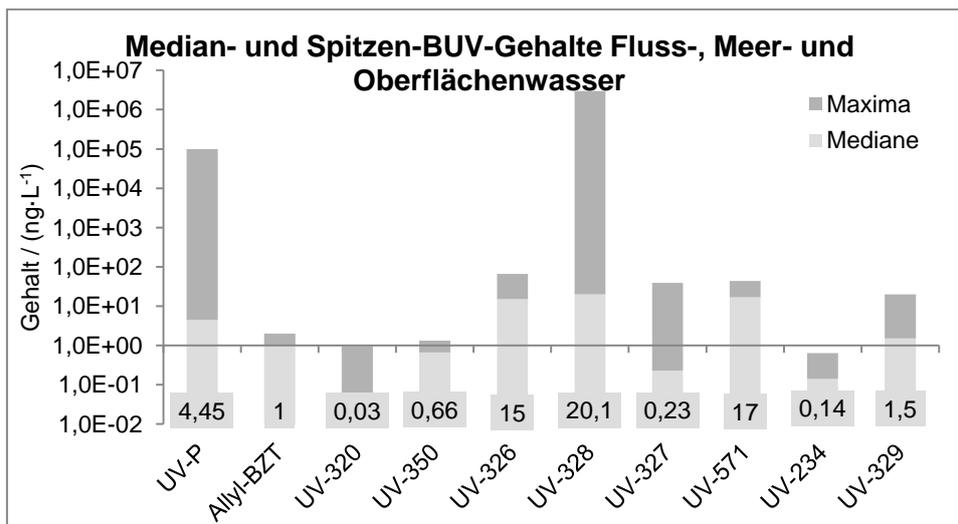


Abb. 8: BUV-Gehalte lt. Literatur in Gewässern

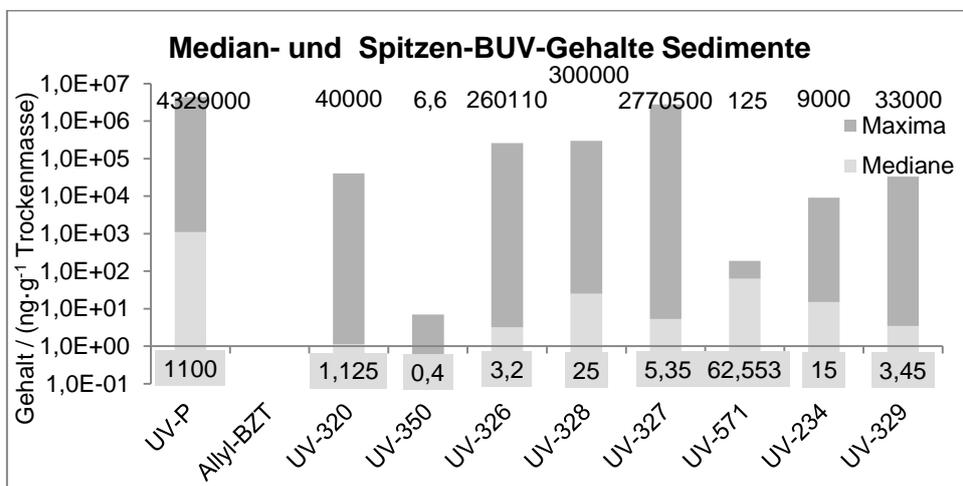


Abb. 9: BUV-Gehalte lt. Literatur in Sedimenten

Wie aus den Diagrammen ersichtlich ist, entfallen die höchsten Gehalte auf UV-P und UV-328. Die verfügbaren Daten zu Allyl-BZT und UV-571 sind begrenzt. Häufig sind die Gehalte unterhalb der Nachweisgrenze. Das eindeutige Vorkommen des Allyl-BZT in Muttermilch beweist jedoch dessen Relevanz als Umweltkontaminante. Dieser Stellenwert wird dem Analyten häufig abgesprochen, da die Gehalte i.d.R. unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Dies wird insbesondere durch die Arbeiten von SONG *et al.* (2015) und LIU *et al.* (2014) deutlich, welche es als Surrogat-Standard verwendeten.

2.3 IN DER LITERATUR VERWENDETE ANALYSEMETHODEN FÜR BUVs IN UMWELT- UND BEDARFSGEGENSTÄNDEPROBEN

2.3.1 Angewandte Quantifizierungsverfahren für BUVs

Die nachfolgenden Tabellen 3 und 4 geben einen Ausschnitt der laut Literatur angewandten Analysemethoden für BUVs wieder.

Tab. 3: Analytische Verfahren für flüssige Matrices

Methodik	BG UV-P	BG UV-320	BG UV-328	BG UV-327	Matrix / Matrices	Ref.
SPE-GC-MS	0,1 ng·L ⁻¹ (NG)	-	0,2 ng·L ⁻¹ (NG)	0,1 ng·L ⁻¹ (NG)	Oberflächen- wasser	[6]
online-SPE-LC- MS/MS	0,08 ng·L ⁻¹	0,03 ng·L ⁻¹	0,1 ng·L ⁻¹	0,07 ng·L ⁻¹	Oberflächen- wasser, Regenwasser	[7]
online-SPE-LC- MS/MS	0,1 ng·L ⁻¹	0,04 ng·L ⁻¹	6,8 ng·L ⁻¹	0,1 ng·L ⁻¹	Klärwerks- ablauf	[7]

Tab. 4: Analytische Verfahren für feste Matrices

Methodik	BG UV-P	BG UV-320	BG UV-328	BG UV-327	Matrix / Matrices	Referenz
HPLC-DAD	Nicht angegeben	-	-	-	Elastisches Zugband aus PU, Nylon 6-Garn	[21]
Ultraschall- UHPLC-MS/MS	0,01 ng·g ⁻¹	-	0,6 ng·g ⁻¹	0,6 ng·g ⁻¹	Fische	[145]
Ultraschall- HPLC-MS/MS	0,029 ng·g ⁻¹	-	0,042 ng·g ⁻¹	0,051 ng·g ⁻¹	Reifen und Textilien	[32]
MAE-UHPLC- MS/MS	183 ng·g ⁻¹	-	260 ng·g ⁻¹	280 ng·g ⁻¹	Sediment	[140]
MAE-UHPLC- MS/MS	230 ng·g ⁻¹	-	360 ng·g ⁻¹	353 ng·g ⁻¹	Klärschlamm	[140]
SPE-GC-MS	0,05 ng·g ⁻¹ (NG)	-	10 ng·g ⁻¹ (NG)	0,05 ng·g ⁻¹ (NG)	Sediment	[6]
Soxlett mit CH ₃ OH LC-MS/MS	0,3 µg·g ⁻¹	< 0,16 µg·g ⁻¹	< 0,7 µg·g ⁻¹	< 1,6 µg·g ⁻¹	Sediment (trocken)	[7]
Soxlett mit CH ₃ OH LC-MS/MS	< 6,9 µg·g ⁻¹	0,3 µg·g ⁻¹	0,1 µg·g ⁻¹	0,4 µg·g ⁻¹	Klärschlamm (trocken)	[7]
Soxlett mit CH ₃ OH LC-MS/MS	0,3 µg·g ⁻¹	0,1 µg·g ⁻¹	0,3 µg·g ⁻¹	1,2 µg·g ⁻¹	Fisch (trocken)	[7]
HPLC-DAD	-	-	-	-	PU-Elastomer-band (SPANDEX®), Nylon® 6- Garn	[21]
1. PLE 2. SPE(Silica) 3. LC-MS/MS	nicht bestimmt.	0,2 ng·g ⁻¹	0,2 ng·g ⁻¹	0,2 ng·g ⁻¹	Sediment (trocken)	[14]
1. PLE 2. SPE(Silica) 3. LC-MS/MS	nicht bestimmt.	0,2 ng·g ⁻¹	0,2 ng·g ⁻¹	0,2 ng·g ⁻¹	Dispergierte Partikel aus Wasser-proben, getrocknet	[14]
1. PLE 2. SPE(Silica) 3. GPC 4. LC-MS/MS	nicht bestimmt.	0,5 ng·g ⁻¹	1 ng·g ⁻¹	0,5 ng·g ⁻¹	Fisch: <i>Abramis brama</i> (Blei)	[14]

2.3.2 Weitere Parameter zur Charakterisierung von Sedimentproben

Neben den BUVs wurden auch andere organische Kontaminanten mitbestimmt. Im Falle der älteren Publikationen von JUNGCLAUS, LOPEZ-AVILA, PRUELL UND REDDY handelte es sich vor allem Pharmaka, Industriechemikalien, Phthalate, halogenorganische Verbindungen und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) [3, 77, 119, 122]. In neueren Publikationen überwiegen andere UV-Filter wie Benzophenone und Salicylate [6, 13, 11]. Aber auch Benzothiazol-Derivate und sekundäre Amine wurden bestimmt [7].

Neben den BUV-Konzentrationen wurden der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) und die Probenahme-Tiefe angegeben [8, 124, 77, 10, 119, 122, 13, 125, 14, 11]. Teilweise wurde auch die anorganische Zusammensetzung hinsichtlich des Gehaltes an anorganischem Kohlenstoff (Carbonate, Hydrogencarbonate), SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , und Schwefel angegeben [77]. Weitere Parameter waren organischer Stickstoff [122] und Isotopenverteilung [125].

2.4 MIKROPLASTIK

2.4.1 Mikroplastik als möglicher Vektor für BUVs

NAKATA *et al.* stellten einen linearen Zusammenhang zwischen dem TOC-Gehalt von Sedimenten und deren Gehalt an UV-320, UV-326, UV-327 und UV-328 fest [10]. Diese Affinität zu organischen Matrices kommt auch durch die hohen $\log K_{\text{OW}}$ -Werte zum Ausdruck. Ein großer Teil des TOC-Gehaltes in Sedimenten kommt meist in Form von Huminstoffen vor. Diese stellen relativ polare Verbindungen dar. Kunststoffe sollten aufgrund ihrer häufig ausgeprägten Hydrophobizität eine höhere Affinität zu BUVs haben und daher auch bei sehr geringen Anteilen am Sediment maßgeblich zu dessen BUV-Gehalt beitragen. Um dies zu überprüfen, ist die Ermittlung der Verhältnisse der Gehalte an BUVs in der Mikroplastik-Fraktion zum Gesamtgehalt an BUVs im Muttersediment von Interesse.

2.4.2 Mikroplastik – Definitionen, Quellen und die Rolle als Vektor für Umweltschadstoffe

Für die Obergrenze der größten Dimension eines Kunststoffpartikels wurde ein Wert von 5 mm bei einer Tagung der National Oceanic and Atmospheric Administration 2008 vereinbart. Dieser Wert geht auf die Überlegung zurück, andere Effekte von Kunststoffen auf Lebewesen als den Verschluss des Verdauungstraktes in den Fokus der Forschung zu rücken. Die untere Grenze des Größenbereichs von Mikroplastik ist von Arbeit zu Arbeit verschieden.

Mikroplastik wird nach der Entstehung in primäres und sekundäres Mikroplastik unterschieden. Primäres Mikroplastik bezeichnet jene in Umweltproben identifizierten Kunststoffpartikel, die in ihrem äußeren Erscheinungsbild nicht nennenswert vom Original-

zustand abweichen. Sie wurden absichtlich in dieser Form hergestellt. Beispiele hierfür sind Kunststoffgranulat für die Herstellung von Spritzgussteilen und als Strahlmittel, sowie Kunststoff-Mikroperlen als abrasiver Bestandteil von Kosmetika. Sekundäres Mikroplastik entsteht in der Umwelt durch Abbau von größerem Kunststoffmaterial. Der Abbau beginnt mit dem chemischen Abbau der Polymere. Dieser wird vorrangig durch die UV-Strahlung der Sonne in Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft verursacht. Die Folge der Strahlungseinwirkung sind Quervernetzungen, gefolgt von Kettenbrüchen durch Oxidationsreaktionen. Hierdurch steigt die Zugfestigkeit zunächst an, um anschließend nach Erreichen eines Plateaus abzufallen. Die Bruchdehnung nimmt durch die genannten Reaktionen kontinuierlich ab. Die Abnahme von Zugfestigkeit und Bruchdehnung äußern sich in einer zunehmenden Brüchigkeit des Materials. Damit ist die Grundvoraussetzung für die folgende mechanische Zerkleinerung der Kunststoffe in der Umwelt geschaffen. Das sekundäre Mikroplastik wird gegenüber dem primären Mikroplastik als der bei weitem überwiegende Teil des Mikroplastiks betrachtet [149, 150, 148].

Die Datenlage hinsichtlich Mikroplastik als Vektor zur Aufnahme von langlebigen organischen Umweltschadstoffen (POPs) durch Tiere ist derzeit uneindeutig. Einerseits gelangen Mikrokunststoff-Partikel durch den Darm in die Hämolymphe von Wirbellosen, die enthaltenen POPs sind jedoch nicht in höherer Konzentration im Organismus nachweisbar. Bei Fütterungsversuchen von Küken der Sturmtaucherart *Calonectris leucomelas* mit PCB-beladenen Kunststoffpartikeln waren andererseits erhöhte PCB-Gehalte im Bürzeldrüsensekret nachweisbar [148]. Auch bei Untersuchungen an *Puffinus gravis* (Großer Sturmtaucher) konnte ein positiver Zusammenhang zwischen aufgenommener Kunststoffmenge und der PCB-Konzentration im Fettgewebe belegt werden [151]. Bei Untersuchungen zur Aufnahme von Nonylphenol und Phenanthren durch Wattwürmer konnte eine über 250 % höhere Aufnahme aus Sand verglichen mit PVC festgestellt werden. Dennoch führte reines PVC zur Einstellung der Fressfähigkeit. Es verringerte weiterhin die Widerstandsfähigkeit gegen oxidativen Stress um über 30 %. Mit Triclosan behandeltes PVC führte bei 55 % der Wattwürmer zum Tod. Aus PVC oder Sand aufgenommenes Nonylphenol oder Phenanthren blieb wirkungslos [152]. Die Eignung als Vektor für POPs ist vom Polymer und den Umwelteinflüssen, denen dasselbe ausgesetzt war, abhängig. Von den Polymeren PE, PP und PVC besitzt das PE das bei weitem größte Potential einen Eintragsweg von Umweltschadstoffen in Organismen darzustellen. Der Verteilungskoeffizient PE-Seewasser steigt bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe. Oxidiertes PE reichert POPs stärker an als unverändertes [153]. Dem gegenüber stehen Erkenntnisse von FOTOPOULOU *et al.*. Diese konnten nachweisen, dass erodierte Partikel aus PE oberhalb eines pH-Wert von 6,1 negativ geladen sind. Hierdurch wird die Affinität von bewittertem PE gegenüber hydrophoben und sauren Verbindungen relativ zum unveränderten Kunststoff verringert. PP hingegen konnte durch Bewitterung in

der Natur nicht oberflächlich pH-aktiv funktionalisiert werden. PP-Partikel sind daher unabhängig von pH-Wert immer elektrisch neutral [154]. Im Gegensatz dazu wird eine Anlagerung und möglicherweise Komplexierung von Metallionen möglich [155]. Diese wiederum wären in der Lage besonders die weniger substituierten BUVs UV-P und Allyl-BZT zu komplexieren. Daraus ergäbe sich eine Abreicherung der BUVs bei bewittertem PE, da diese nach Migration aus dem Kunststoff aufgrund der stark polaren Oberfläche an einer Rückmigration gehindert werden. Unabhängig von der Eignung als Vektor ist Mikroplastik, insbesondere aus PE, eventuell eine Senke für Schadstoffe. KOELMANS *et al.* berichteten von einer Modellrechnung, derer zufolge ab 0,74 % PE im umgebenden Sediment eine Abreicherung von PCB105 aus Wattwürmern stattfindet. Bei niedrigeren Kunststoffgehalten im Sediment tritt anfangs eine Anreicherung des Schadstoffes im Modellorganismus ein. Dieser Effekt kehrt sich jedoch nach wenigen Tagen um und es findet ebenfalls eine Abreicherung aus dem Modellorganismus statt [156].

Die Zahl der Eintragsquellen für Mikroplastik in die Umwelt ist groß. Handreinigungsmittel und weggeworfene Kunststofftüten können vom Land aus über die Flüsse oder auch direkt über Kreuzfahrtschiffe in die Weltmeere gelangen. Beim Wäschewaschen freigesetzte Kunststofffasern gelangen über die kommunalen Klärwerke in Flüsse und andere Gewässer. Abläufe von Deponien stehen im Verdacht weitere Quellen zu sein [157].

Eine Freisetzung von Additiven aus Kunststoffen auf Mülldeponien ist von der jeweiligen Abbauphase abhängig. In der Startphase des Abbaus auf Deponien liegt ein saures (pH-Wert 5 bis 6) Milieu mit hoher Ionenstärke vor. Dieses stellt kein geeignetes Extraktionsmedium für die in Frage stehenden Additive dar [153]. Im Falle der BUVs ist der erwähnte pH-Bereich geeignet, die Protonierung und Deprotonierung zurückzudrängen und die Analyten somit elektrisch neutral zu halten. Der unpolare Grundcharakter der BUVs kommt daher zum Tragen und die pH-abhängige Löslichkeitsfunktion durchläuft ihr Minimum. Durch die hohe Ionenstärke des Deponieablaufes wird die Löslichkeit zusätzlich herabgesetzt. Die zweite, methanogene Abbauphase stellt hingegen mit einem pH-neutralen Deponieablauf und darin enthaltenen Huminstoffen bessere Bedingungen zur Freisetzung von Additiven dar. Im Gegenzug dazu, wird von einer vermehrten Freisetzung von Bisphenol A in der sauren Phase berichtet [153]. Es ist daher denkbar, dass polare BUVs wie UV-P und Allyl-BZT bereits in der sauren Abbauphase aus Kunststoffen freigesetzt werden und Deponieabwässer wichtige Quellen für diese Analyten darstellen.

2.4.3 Glasübergangstemperatur T_g von Thermoplasten und ihr Einfluss auf die Freisetzung von Additiven

Die Glasübergangstemperatur T_g ist die Erweichungstemperatur der amorphen Phase von thermoplastischen Kunststoffen. Im Bereich $T_g < T < T_m$ (T_m Schmelztemperatur) liegt bei

teilkristallinen Thermoplasten wie PE und PP die amorphe Phase im erweichtem Zustand vor, während die kristalline Phase noch fest ist. Daraus resultieren die durch die dämpfenden Eigenschaft der erweichten amorphen Phase bedingte Schlagzähigkeit und die durch die festen kristallinen Bereiche bewirkte Formbeständigkeit. Die erweichte amorphe Phase führt zum Kriechen bei andauernder mechanischer Belastung. Hiermit ist eine allmähliche Formänderung aufgrund von irreversiblen Platzwechseln der Moleküle im Thermoplast gemeint [158]. Die Beweglichkeit der amorphen Phase bzw. des Weichmachers bei plastifizierten Kunststoffen wie Weich-PVC, im Polymer ist entscheidend für die Mobilität der darin enthaltenen Additive. Es kommt zu einer schnelleren Diffusion von Additiven im Kunststoff. Dies trifft insbesondere auf die Polyolefine Polyethylen und Polypropylen zu. Daher ist bei diesen mit besonders hohen BUV-Verlusten durch Migration und darauffolgender Extraktion oder Verflüchtigung zu rechnen [23]. Eine Unterschreitung der Glasübergangstemperatur ist mit einer Abnahme der Permeabilität des Polymers für enthaltene Stoffe um etwa 7 bis 8 Größenordnungen verbunden [159, 153]. Mikroplastik-partikel aus Kunststoffen deren Glasübergangstemperatur oberhalb der Umgebungstemperatur liegt, sollten daher nur geringe Mengen an Additiven aus ihrem Inneren an die Umwelt abgeben. Eine Abgabe der eingeschlossenen Stoffe erfolgt durch Freilegung neuer Grenzflächen Kunststoff-Umwelt infolge Zerkleinerung der Partikel durch Umwelteinflüsse [153].

2.4.4 Wichtige Einzelkunststoffe mit Glasübergangstemperaturen unterhalb der Umgebungstemperatur bzw. mit Weichmacheranteil

Polyethylen (PE)

Polyethylen ist der wichtigste thermoplastische Massenkunststoff. Der Bedarf im Jahr 2015 belief sich auf ca. 8,1 Mio. Tonnen für PE niedriger Dichte (PE-LD) und lineares PE niedriger Dichte (PE-LLD) und ca. 5,8 Mio. Tonnen für PE mittlerer Dichte (PE-MD) und PE hoher Dichte (PE-HD) [160]. Während an Stränden Polypropylen (PP) dominiert, ist auf offener See PE-HD der Hauptkunststoff des Mikroplastiks [161]. Eine weitere Unterart ist das ultrahochmolekulare PE (PE-UHMW). Aus diesem Werkstoff werden hochbelastbare Seile hergestellt. Diese finden unter Anderem in der Seefahrt Verwendung.

PE ist ein teilkristalliner Thermoplast mit einer sehr niedrigen Glasübergangstemperatur im Bereich von -130 bis -20 °C (vgl. hierzu Tabelle A-1 im Anhang) [158]. Hierdurch ist eine Migration von Additiven und Umweltchemikalien in bzw. aus dem Kunststoff aus der bzw. in die Umwelt bei in den gemäßigten Breiten vorherrschenden Umgebungstemperaturen nahezu dauerhaft möglich. Der Anteil der kristallinen Phase ist abhängig vom Herstellungsverfahren und somit vom Typ. Er liegt für PE-LD im Bereich von 40 bis 45 % und steigt mit zunehmender Dichte auf Werte von 75 bis 80 % für PE-HD. Ein hoher Anteil an kristalliner

Phase äußert sich in einem trüben Thermoplast. Abgeschreckte Folien sind aufgrund der schnellen Abkühlung amorph und klar. Chemisch betrachtet stellt PE ein extrem langkettiges Paraffin dar und weist daher die charakteristischen Eigenschaften von langkettigen Alkanen wie wachsartige Oberfläche, Trübung, chemische Reaktionsträgheit und Hydrophobizität auf. Hiermit verbunden sind Beständigkeit gegen Säuren und Laugen, sowie die Anfälligkeit gegenüber oxidierenden Agentien wie Halogenen, oxidierenden Säuren und Sauerstoff [158]. Ein Abbau in der Umwelt ist demzufolge vorrangig auf oxidativem Wege zu erwarten. Die Dissoziation einer C-H-Bindung als Startreaktion für einen Abbau wird in der Umwelt primär durch die UV-Strahlung der Sonne erfolgen [162]. Bei stark verzweigten Typen wie PE-LD und PE-LLD sind die Verzweigungsstellen als Hauptangriffsstellen anzusehen, da der Wasserstoff am tertiären C-Atom ($381 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) leichter abstrahierbar ist, als der am sekundärem C-Atom ($394 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Eine leichtere Abbaubarkeit des LD-PEs verglichen mit dem HD-PE erscheint daher wahrscheinlich. PE-LD wird in Westeuropa zu ca. 73 % zu Folien verarbeitet [162]. Folien sind aufgrund ihres hohen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen besonders anfällig für eine Degradation in der Umwelt. PE-LD ist damit gegenüber PE-HD als relevantere Quelle für sekundäres Mikroplastik anzusehen.

Polypropylen (PP)

PP stellt mit einem Bedarf von etwa 9,1 Millionen Tonnen im Jahre 2015 den zweitwichtigsten thermoplastischen Einzelkunststoff und stellt den Hauptanteil des Mikroplastiks an Stränden sowie Randmeeren dar [163, 161, 160].

PP ist ein teilkristalliner Thermoplast, mit einer Glasübergangstemperatur $< 0 \text{ }^\circ\text{C}$. Hierdurch ist, analog zum PE, eine Migration von Additiven in nahezu alle Sedimenten aus Gewässern möglich. Der Kristallinitätsgrad ist abhängig von der sterischen Ausrichtung der Methylgruppen des PP. Diese wird als Taktizität bezeichnet. Sind alle Methylgruppe sterisch gleich ausgerichtet, handelt es sich um isotaktisches PP. Isotaktisches PP weist die größte Kristallinität im Bereich von 60 bis 70 % auf. Technisches PP enthält ataktisch gebaute Kettenabschnitte mit statistisch orientierten Methylgruppen. Dies führt zu einem höheren Anteil an amorpher Phase, wodurch die Migration von Additiven erleichtert wird. PP ist aufgrund der tertiären C-Atome oxidationsanfällig [158]. Es wird von starken Oxidationsmitteln wie Chlorsulfonsäure, rauchender Schwefelsäure oder konzentrierter Salpetersäure bereits bei Zimmertemperatur angegriffen. Bestrahlung führt bei PP grundsätzlich zu Ketten-spaltungen. Eine Kettenvernetzung, wie beim PE, findet nicht statt [162]. Hierdurch ist, in Verbindung mit der eintretenden Versprödung unterhalb $0 \text{ }^\circ\text{C}$, ein Abbau zu sekundärem Mikroplastik begünstigt.

Polyamid (PA)

Der Bedarf an PA belief sich auf ca. 0,8 Millionen Tonnen im Jahr 2015 und steht damit an neunter Stelle unter den mengenmäßig wichtigsten Thermoplasten [160]. Die geringe Häufigkeit und verhältnismäßig geringe Verwendungsmenge stehen einem effizienteren Mikroplastik-Freisetzungsweg gegenüber. Polyamid stellt eine häufige Verstärkungsfaser für Textilien dar. Bei der Maschinenwäsche von Kleidungsstücken können je Kleidungsstück und Wäsche über 1900 Faserfragmente freigesetzt werden [164]. Diese gelangen über die örtlichen Kläranlagen in die aquatische Umwelt.

Von den verschiedenen Typen ist hinsichtlich der Glasübergangstemperatur das PA 6 (Perlon®) als Vektor für Additive und Umweltchemikalien interessant. Seine Glasübergangstemperatur liegt mit -10 bis 40 °C im Bereich mitteleuropäischer Umgebungstemperaturen. Eine Migration in bzw. aus PA 6-Mikroplastik ist daher wahrscheinlich. Der Kristallinitätsgrad liegt bei 20 bis 45 %. Der Kunststoff ist gegen unpolare Lösungsmitteln beständig. Polare Lösungsmittel quellen (Chlorkohlenwasserstoffe) bzw. lösen (Phenol, Ameisensäure, Ethandiol, Glycerol, Benzylalkohol, Formamid) PA an bzw. auf [158].

Polyvinylchlorid (PVC)

Etwa 4,9 Mio. Tonnen PVC wurden im Jahre 2015 in Europa verwendet. Es stellt damit den dritthäufigsten Vertreter der Thermoplasten dar [160].

PVC ist im reinen Zustand ein amorpher (ca. 5 % Kristallite) Thermoplast mit einer Glasübergangstemperatur weit über üblichen mitteleuropäischen Umgebungstemperaturen [162]. Der reine Thermoplast ist daher nicht als Vektor für Umweltchemikalien und Kunststoffadditive anzusehen, da kein nennenswerter Stoffaustausch zwischen dem Kunststoffinneren und dessen Oberfläche zu erwarten ist. Im Gegensatz dazu ist das Weich-PVC infolge der hohen Gehalte an Weichmachern (äußere Weichmachung) bis 45 % permeabel für enthaltene Additive [158]. Die Weichmacher senken die Glasübergangstemperatur des PVC. Die vielfältigen Anwendungsgebiete des Weich-PVCs machen es trotz der seltenen Nachweise in der Umwelt interessant. Für Fensterrahmen wird ein gemischter Kunststoff aus PVC und chloriertem PE (PE-C) als Schlagzähmacher verwendet (innere Weichmachung) [162]. Durch den Anteil an PE-C liegen Bereiche im Kunststoff vor, deren Glasübergangstemperatur (≥ -15 °C) in der Umwelt überschritten werden kann und die eine Stoff-Migration ermöglichen. Im Baubereich findet eine Bearbeitung häufig vor Ort statt. Die damit verbundene Freisetzung kleiner Kunststoff-Partikel (Sägemehl etc.) trägt mit zur Umweltbelastung bei, sofern keine Gegenmaßnahmen wie beispielsweise eine Absaugung der Partikel getroffen werden.

Polyphenylensulfid (PPS)

PPS ist ein teilkristalliner (60 bis 65 %) [162] Hochleistungskunststoff, dessen Glasübergangstemperatur (85 bis 95 °C) weit oberhalb der Raumtemperatur und der bei der im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Dichtentrennungen und den H₂O₂-Nachbehandlungen auftretenden Temperaturen. Aufgrund des hohen Preises ist eine relevante Belastung von Umweltproben mit PPS nicht zu erwarten. Typische Anwendungen von PPS sind: Dielektrikum für Kondensatoren, Bauteile für Elektrotechnik, Feinwerktechnik und Fahrzeuge (Motorenteile). Die hohe Glasübergangstemperatur drängt die Migration von Additiven aus bzw. in den Kunststoff zurück. Auf diese Weise ist bei der Verwendung von PPS als Surrogat-Plastik für die Sediment-Dichte-Trennung eine Veränderung der Analytenkonzentration in der gewonnenen Mikroplastik-Fraktion nicht zu erwarten. Die Dichte des PPS liegt mit 1,35 g·cm⁻³ zwischen dem Polyolefinen (PP und PE) und dem PVC [162]. Die Verwendung eines Surrogat-Kunststoff mit einer Dichte oberhalb der zu erwartenden Hauptkunststoffe (PE und PP) ist bei Umweltproben aus Gewässern sinnvoll. Mikroplastik-Partikel aus Gewässern sind häufig mit Biofilmen überzogen (Biofouling) und können deshalb eine höhere Dichte als unverändertes Plastik besitzen. Biofilme finden besonders in Hohlräumen halt, wie sie infolge Erosion entstehen können [154, 161, 165]. Auch eine Diskriminierung des PVC wird durch die höhere Dichte des kohlefaserverstärkten PPS bei der Wiederfindungsberechnung vermieden.

2.4.5 Weitere Parameter zur Charakterisierung von Mikroplastik

Eine Aussage über die Dauer, die sich ein Partikel bereits in der Umwelt befindet, kann über den Carbonylindex des Kunststoffes getroffen werden. Der Carbonylindex (Formel (1)), das Verhältnis der IR-Absorption der CO-Bande bei 1718 cm⁻¹ zu einer bei der Degradation nicht beeinflussten Methylen- (-CH₂- bei 720 cm⁻¹) bzw. Methyl-Bande (-CH₃ bei 1375 cm⁻¹, teilweise durch Aldehyde überlagert), gibt Auskunft über die Menge an UV-Strahlung, der ein Kunststoff ausgesetzt war. Er ist damit ein Maß für die Bewitterungsdauer bzw. der Belichtungsdauer [149, 166, 154]. Auch Schmelzpunktbestimmungen mittels *differential scanning calorimetry* (DSC) können hierfür angewendet werden [166].

FOTOPOULOU *et al.* untersuchten die Oberflächenbeschaffenheit von PE- und PP-Mikroplastik und verglichen sie mit den unveränderten, neuen Kunststoffen. Sie wandten dabei Rasterelektronen-Mikroskopie an, um die Oberflächenbeschaffenheit zu untersuchen. Die effektive Oberfläche wurde zusätzlich durch Adsorptionsversuche ermittelt. Die Funktionalisierung der Oberfläche wurde durch potentiometrische Masse-Titration (PMT) bestimmt. Die PMT liefert dabei den pH-Wert, an dem ein Partikel elektrisch neutral ist (vgl. isoelektrische Fokussierung). Die erhaltenen Werte geben somit Auskunft auf das zu

erwartende Desorptions- und Adsorptions- bzw. Absorptionsverhalten der Partikel gegenüber Chemikalien [154].

$$\text{Carbonylindex} = \frac{\text{Absorption bei } 1718 \text{ cm}^{-1}}{\text{Absorption bei } 1375 \text{ cm}^{-1}} [149] = \frac{\text{Absorption bei } 1717 \text{ cm}^{-1}}{\text{Absorption bei } 720 \text{ cm}^{-1}} [166] \quad (1)$$

2.5 ANGEWANDTE ANALYSEVERFAHREN

2.5.1 Probenvorbereitung - BUV-Extraktions- und Aufreinigungsverfahren

Probenvorbereitungstechniken sind notwendig, da es in den seltensten Fällen möglich ist, die Proben direkt zu messen (Bsp.: Pyrolyse-GC). Meist sind die Analyten-Konzentrationen zu gering und die Messung würde durch andere Probenbestandteile (Probenmatrix) gestört werden. Diese Matrix-Effekte können sich in Peak-Tailing, Verringerung des Analyt-Messsignals (Matrix-Suppression) und in einer verschlechterten Trennung durch Verschmutzung und Säulenüberladung äußern.

2.5.1.1 Matrixdispersionsgestützte Lösungsmittlextraktion (MSPD) für feste Proben

Um Arzneimittelrückstände in Gewebeproben ohne aufwendige Aufarbeitung bestimmen zu können, wurde von BARKER *et al.* die matrixdispersionsgestützte Lösungsmittlextraktion (*matrix solid phase dispersion*, MSPD) entwickelt. Unter Zuhilfenahme eines als Matrix dienenden, mit C₁₈-Alkylketten modifiziertem, Kieselgels wird die Probe dispergiert, bis sich eine homogene Masse ergibt. Diese wird anschließend auf vorgelegtes reines Octadecyl-modifiziertes Kieselgel trocken zu einer Säule gepackt und eluiert. Neben der Verringerung des Arbeitsaufwandes war die möglichst vollständige Extraktion der Analyten ausschlaggebend für Entwicklung der MSPD. Die erzielten Wiederfindungen zwischen 60 und 94 % liegen im Extraktionsprinzip begründet. Durch das Dispergieren der Probe mit dem Kieselgel werden die Strukturen der Probe zerstört. Hieran sind insbesondere die Scher- und Mahlkräfte zwischen den Kieselgelpartikeln beteiligt. Diese bewirken eine Dispersion der Probe und eine mechanische Zellyse. Die Zellyse wird zusätzlich durch die Octadecylketten des C₁₈-modifizierten Kieselgels bewirkt, welche die Membranlipide analog zur Lyse mit Tensiden binden. Die Freisetzung der Zellbestandteile wird hierbei zusätzlich durch die Scherkräfte der Kieselgelpartikel unterstützt. Die Zellmembran wird vollständig zerstört und weitere Bestandteile freigesetzt. Die Octadecylketten auf den Kieselgelpartikeln sind nach außen gerichtet. Dadurch werden die Membranlipide und andere Zellbestandteile auf die Kieselgelpartikel in Form eines dünnen Filmes von ca. 10 nm Stärke aufgezogen. Hierdurch wird die für das Extraktionsmittel zugängliche Oberfläche stark vergrößert. Der Stoffaustausch wird beschleunigt und die Wiederfindung erhöht. Im Gegensatz zur Verwendung von Tensiden bei der Zellyse, ist bei der MSPD keine Entfernung der

lysierenden Octadecylketten nach der Extraktion notwendig, da diese chemisch an das Dispersionsmedium gebunden sind.

Durch das nachgeschaltete reine Kieselgel ist zeitgleich zur Extraktion eine Aufreinigung und Fraktionierung des Extraktes möglich. Die chromatographischen Eigenschaften des Kieselgels werden von einer Vielzahl von Parametern und Kombinationen derer beeinflusst. Hierzu gehören Einflüsse der verwendeten Kieselgel-Modifizierung, der vorhandenen Probenmatrix, der Analyten-Molekülgröße und Wechselwirkungen mit dem verwendeten Extraktionsmittel bzw. Eluenten. Es ergibt sich eine einzigartige Kombination aus Verteilungs-, Adsorptions-, Größenausschluss- und Ionenpaarchromatographie. Zusätzlich zu diesen Trennmechanismen spielen auch Paarbildungsphänomene zwischen Analyten und eluierten Matrixbestandteilen eine Rolle, die ihrerseits das Retentionsverhalten beeinflussen. Extraktion und Aufreinigung laufen daher nicht nur zeitgleich ab, sondern beeinflussen sich bei der MSPD gegenseitig. Dies spielt insbesondere hinsichtlich der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen des nachgeschalteten Analyseverfahrens eine Rolle [168, 167].

Die für diese Arbeit verwendete MSPD-Extraktionsmethode basiert auf einer Arbeit von CARPINTEIRO *et al.*. Die Methode beschreibt die Dispersion von 0,5 g der gesiebten Sedimentprobe mit 0,5 g wasserfreiem Natriumsulfat und 1 g Kieselgur für 5 min im Mörser. Die dispergierte Probe wird in eine 15 mL-PP-Spritze mit eingelegter 20 µm-PE-Filterfritte und 0,5 g zu 10 % mit Reinstwasser deaktivierten Kieselgel gegeben. Die Extraktion/Elution erfolgt 5 mL Dichlormethan. Das Eluat wird mit 1 mL Isooctan versetzt, im Stickstoffstrom auf ein Volumen von 0,5 mL reduziert und mit Isooctan auf ein Volumen von 1 mL gebracht. Die Analyse erfolgte mittels GC-MS/MS [12].

Kieselgur besitzt im Gegensatz zum C₁₈-modifiziertem Kieselgel keine Oberflächenmodifikation, sodass ein Aufziehen auf das Dispersionsmittel aufgrund von hydrophoben Wechselwirkungen nicht möglich ist. Kieselgur weist allerdings eine Skelettstruktur mit vielen, relativ großen, Poren auf, in denen die Probenbestandteile Halt finden können. Auf diese Weise wird ein Aufziehen der Probe auf das Dispersionsmittel ermöglicht. Da Kieselgur-Partikel zudem hohl sind, ist zusätzlich eine Extraktion vom Inneren des Partikels aus durch das Extraktionsmittel denkbar.

Ein wichtiger Grund für die Wahl von Kieselgur als Dispersionsmittel ist die ionische bzw. stark polare Natur von Sediment- und Bodenproben. Eine effektive Wechselwirkung von C₁₈-modifiziertem Kieselgel mit Bestandteilen solcher Proben würde sich auf Komponenten wie Huminstoffe beschränken. Eine Extraktion von an Mineralien gebundenen Analyten könnte keinen Nutzen von der Oberflächenvergrößerung durch die Dispersion erfahren.

Abgesehen von der Natur der Proben, ist die Problematik der Reagenzien-Blindwerte bei der Entwicklung der Extraktions- und Aufreinigungsmethoden zu beachten. Verunreinigungen wie langkettige Kohlenwasserstoffe müssen vor der Dispersion aus den Reagenzien entfernt

werden, da es bei der MSPD keinen Konditionierungsschritt wie bei der Festphasenextraktion gibt. C₁₈-Kieselgel und Kieselgel können im Allgemeinen keinen hohen Temperaturen ausgesetzt werden. Die Temperaturbeständigkeit der Kieselgur ermöglicht demgegenüber ein Ausglühen dieses Dispersionsmittels. Bei einer Glühtemperatur von 750 °C verbrennen alle organischen Verunreinigungen. Die erzielte Aufreinigung ist deutlich vollständiger als bei der Extraktion mit organischen Lösungsmitteln.

2.5.1.2 Ultraschallextraktion (USE) für feste Proben

Die Ultraschallextraktion (USE) von Umweltproben hat in letzter Zeit immer mehr an Bedeutung als Probenvorbereitungstechnik gewonnen. Das Verfahren bedingt eine drastische Reduzierung des Zeitaufwandes, höhere Extraktionseffizienz und häufig bessere Extraktqualitäten.

Grundlage der Ultraschall-bedingten Extraktionseffekte, ist die Ausbildung von sich abwechselnden Zonen niedrigen und hohen Druckes. Diese entstehen durch die Verdichtung bzw. Entspannung der dem Ultraschall ausgesetzten Flüssigkeit. In den Zonen niedrigen Druckes kommt es zur Ausbildung von Kavitationsblasen aufgrund der Verdampfung der Flüssigkeit. Da die entstehenden Blasen u.a. aufgrund ihrer niedrigeren Dichte in der Flüssigkeit wandern, verlassen sie die Zonen niedrigen Druckes, in denen sie entstanden sind. Sie gelangen in die Zonen, in denen die verdichtend wirkende Ultraschallenergie lokal für einen hohen Druck sorgt. Hierdurch wird die Dampfphase in den Kavitationsblasen instabil und eine schlagartige Kondensation des Dampfes ist die Folge. Durch das Zusammenfallen der Kavitationsblasen werden hohe Energiemengen freigesetzt. Es entstehen Schockwellen, die Bereiche mit Drücken von bis zu 50 MPa und Temperaturen von bis zu 5500 °C erzeugen. Als Nebeneffekt können hierdurch Mikroströmungen auftreten, welche den Wärme- und Stoffaustausch begünstigen. Bei der USE an Umweltproben werden die enthaltenen Sedimentagglomerate zertrümmert, wodurch das Lösungsmittel auch Stellen bereitwillig benetzt, die mittels Soxhlet-Extraktion nur unzureichend abgereichert werden können. Die Übertragung des Ultraschalls auf die Proben erfolgte im Rahmen dieser Arbeit mithilfe eines Ultraschall(US)-Bades [169].

2.5.1.3 Festphasenextraktion (SPE) für Wasserproben

Als Standardmethode zur Aufarbeitung von Flüssigkeiten wurde früher die flüssig-flüssig-Extraktion verwendet. Nachteilig ist deren hoher Lösungsmittelbedarf. Er macht die Methode einerseits kostspielig und andererseits empfindlicher für Blindwerte. Um diese Probleme zu beseitigen, wurde die Festphasenextraktion entwickelt.

Die Festphasenextraktion (*solid phase extraction*, SPE), auch als flüssig-fest-Extraktion bezeichnet, basiert auf der selektiven Absorption von Analyten (Sorbate) auf der Oberfläche eines Feststoffes (Sorbens). Die verwendeten Sorbentien werden in drei Klassen eingeteilt: Normalphase, Umkehrphase und Ionenaustauscher. Die am häufigsten verwendete Gruppe sind Umkehrphasenmaterialien auf Basis von Kieselgel, dessen oberflächliche Silanolgruppen mit hydrophoben organischen Gruppen funktionalisiert wurden. Um die gesamte Oberfläche des Sorbens nutzen zu können, muss diese zunächst benetzt werden. Hierbei wird nicht nur der bloße Kontakt zwischen Flüssigkeit und Feststoffoberfläche hergestellt, sondern die gebundenen Oberflächenmodifizierungen, welche noch ineinander verschlungen sind, werden entwirrt und allseitig von Lösungsmittelmolekülen umgeben (solvatisiert). Hiermit wird die Grundvoraussetzung für eine Wechselwirkung mit den Analyten und somit deren effektive Absorption geschaffen. Die folgende Konditionierung hat den Zweck, das Benetzungslösungsmittel schrittweise durch ein der zu analysierenden Probe möglichst ähnliches Lösungsmittel zu ersetzen. Es folgt die Probenaufgabe. Die Matrixbestandteile und Analyten werden nach der Absorption separat im Wasch- respektive Analytenelutionsschritt mit einem für den jeweiligen Stoff selektiven Lösungsmittel vom Sorbens desorbiert. Die SPE ermöglicht so Anreicherung und Aufreinigung in einem Arbeitsschritt [170].

2.5.1.4 Aufreinigung - Abtrennung der Probenmatrix

Die Analyse von Umweltchemikalien wie BUVs in Umweltproben erfordert eine Anreicherung der Analyten und eine Abreicherung von Stoffen die die spätere instrumentelle Analyse stören (Probenmatrix). Diese Störstoffe können zum einen durch eine Koelution mit den Analyten deren Quantifizierung erschweren und zum anderen die chromatographische Trennung allgemein beeinträchtigen. Zu hohe Stoffkonzentrationen in der fertigen Messlösung führen zu einer Überladung der Trennsäule. Diese ist am typischen Fronting der Peaks erkennbar. Außerdem ändern sich durch die Überladung auch die Retentionszeiten der Analyten, was deren Identifizierung erschwert. Vielfach reagieren Bestandteile jedoch auch im chromatographischen System. Im Falle der GC findet meist eine Bildung von aktiven Stellen statt. Diese können ihrerseits Analytenverluste bedingen und sich im Chromatogramm in Form eines zunehmenden Tailings der Analytpeaks bemerkbar machen. Diese sogenannten Matrixeffekte führen folglich meist zu Unterbestimmungen (Matrixsuppression).

2.5.1.4.1 Entfernung elementaren Schwefels mittels aktiviertem Kupferpulver

Umweltproben und hierbei insbesondere Sedimentproben, enthalten neben Schwefelverbindungen (Pyrit FeS_2 , Thiole R-SH) meist auch noch elementaren Schwefel (S_8). Die Retentionszeit des Schwefels ähnelt der des UV-P (ca. 1,1 min vor UV-P). Das starke Tailing des Schwefelpeaks führt zur Koelution mit dem UV-P-Peak. Da Schwefel aus den Isotopen ^{32}S , ^{33}S und ^{34}S besteht und neben den typischen S_8 -Ringen natürlicherweise bis zu 0,3 % S_7 -Ringe enthält, konnte man die Bildung des S_7 -Clusters [$^{32}\text{S}_6^{33}\text{S}$] mit einem Masse-zu-Ladungsverhältnis ($m \cdot z^{-1}$) von 225 nachweisen [12, 171]. Da dieser dasselbe Masse-zu-Ladungs-Verhältnis wie UV-P hat, ist der Schwefel nicht durch das Messverfahren abzutrennen. Die Entfernung des Schwefels muss somit bei der Aufreinigung erfolgen. Hierfür stehen Säulen aus silberbeladenem Kieselgel, Tri-*n*-butylaminsulfit und aktiviertes Kupferpulver zur Verfügung [172]. Kupferpulver kann mit gebräuchlichen Lösungsmitteln von Störsubstanzen befreit werden. Analytenverluste infolge Komplexbildung können durch mehrfache Ultraschallextraktion auf ein vertretbares Maß reduziert werden [173]. Die Entfernung des Schwefels mit Kupfer basiert auf dessen Affinität zur Bildung des entsprechenden Sulfides. Da nur die Oberfläche mit dem Schwefel reagieren kann, muss diese metallisch blank sein. Kupfer beginnt bereits kurz nach der Herstellung zu oxidieren. Die Aktivität des Reagenzes nimmt daher mit dessen Alter kontinuierlich ab. Auch hier schafft der Ultraschall Abhilfe, da er die Ablösung der gebildeten Oxide bzw. Sulfide von der Metalloberfläche begünstigt.

2.5.1.4.2 Entfernung von Alkanen mittels Kieselgel-Säulenchromatographie

Während sich ausgeprägt polare Substanzen wie niedere Alkohole und Carbonsäuren relativ leicht von den BUVs abtrennen lassen, erfordern unpolare Stoffe einen größeren Aufwand. PRUELL *et al.* verwendeten deshalb eine Säulenchromatographie in Form von Minikieselgelsäulen auf Basis von Pasteurpipetten als Teil ihrer Aufreinigungsprozedur.

Von den für die Säulenchromatographie verwendeten Festphasen werden analog zur SPE vorrangig Normalphasen (*normal phase*, NP) und Umkehrphasen (*reversed phase*, RP) verwendet. Die hier zur Aufreinigung des Probenextraktes eingesetzte Kieselgel-Säulenchromatographie mit *n*-Pentan-Elution zählt zum Modus „Normalphase“. Aufgrund der eingesetzten Lösungsmittel eignet sie sich für un- und mittelpolare Verbindungen. Die Trennung basiert hier auf der Ausbildung von Wasserstoffbrücken und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Analyten und stationärer Phase. Alkane können lediglich schwache induzierte Dipole ausbilden und eluieren daher bereits mit unpolaren Eluenten wie *n*-Pentan praktisch quantitativ. Alkene und Aromaten können über deren π -Bindungen stärkere Wechselwirkungen eingehen und weisen daher eine deutliche Retention am Kieselgel auf. Erst der Einsatz des polaren Dichlormethans bewirkt hier eine schnelle Elution [174].

Die bei dieser Arbeit angewendete Kieselgel-Säulenchromatographie basiert auf den Arbeiten von PRUELL *et al.*, MATISOVA *et al.* und BÖHM [176, 175, 119]. In der Originalarbeit von MATISOVA *et al.* wurde mit einer Säulenlänge von 45 cm und *n*-Pentan als Elutionsmittel gearbeitet. Das verwendete Kieselgel wurde zur Aufreinigung vor der Aktivierung und Verwendung einer Soxhletextraktion mit *n*-Pentan unterworfen. Bezüglich der Aktivierung setzen neuere Publikationen, wie bei der von CARPINTEIRO *et al.* beschriebenen MSPD, meist zu 10 % desaktiviertes Kieselgel ein. MATISOVA *et al.* verwendeten jedoch aktiviertes Kieselgel von für die Elution mit *n*-Pentan. Die von PRUELL *et al.* verwendeten Minikieselgelsäulen hatten eine Trennstreckenlänge von 15 cm und verwendeten ebenfalls aktiviertes Kieselgel. Die Alkan-Alken-Alkadien-Fraktion wurde mit *n*-Hexan und die Polyen-PAK-BUV-Fraktion mit *n*-Hexan/Dichlormethan 80/20 eluiert. Die BUV-haltige Fraktion wurde mittels einer weiteren Flüssigkeitschromatographie an Sephadex® LH-20 weiter aufgereinigt [175, 120]. Nachteil eines hohen Kieselgel-Aktivierungsgrades ist die höhere Retentionskapazität für Triglyceride (Fette) [177]. Diese Eigenschaft ist für die BUV-Analytik unerwünscht. Eine Elution dieser Matrixbestandteile im Waschschrift vor der Analytenfraktion ermöglicht deren Entfernung aus der Messlösung und vermeidet eine Koelution mit den Analytenpeaks. Eine intensivere Aktivierung geht andererseits mit geringeren Blindwerten einher und bietet daher auch Vorteile.

2.5.1.4.3 Entfärbung von Probenextrakten mittels graphitierten Rußes (GCB)

Aromaten, BUVs und Polyene werden bei der Kieselgelchromatographie mit *n*-Pentan-Elution nicht voneinander getrennt. Um einen zusätzlichen Chromatographieschritt mit einem anderen Sorbens einzusparen, wurden bei der vorliegenden Arbeit Polyene und Aromaten mit graphitierten Ruß (GCB) entfernt.

GCB entfernt vorrangig planare Moleküle wie z.B. Chlorophylle. Dies ist auf die typische Schichtstruktur des Graphits zurückzuführen, in derer sich die zu absorbierenden Verbindungen einlagern können. Graphit ist als unpolares Sorbens in die Gruppe der RP-Phasen einzuordnen. Die Notwendigkeit des Einsatzes von GCB liegt nicht in der Koelution der entfernten Matrixbestandteile mit den Analyten, sondern in der Schonung des chromatographischen Systems begründet. Die vom graphitierten Ruß absorbierten Matrixbestandteile bewirken eine Aktivierung des Liners im Injektorblock des GC [178]. Als Folge treten Analytenverluste, geringere Intensitäten der Analyten-Signale, vermehrtes Tailing der Analytenpeaks und somit eine Verringerung der Trennleistung und Unterbestimmungen auf. Der Einsatz von GCB führt daher zu einer gesteigerten Robustheit der Methode gegenüber matrixbelasteten Proben. Da BUVs ebenfalls eine planare Molekülstruktur aufweisen, ist auch hier mit einer Absorption zu rechnen. Die eingesetzte Menge ist damit möglichst gering zu halten.

2.5.2 Analyseverfahren

Aufgrund der meist sehr niedrigen Konzentrationen der BUVs in Umweltproben sind möglichst empfindliche Verfahren zur Qualifizierung und Quantifizierung dieser Stoffe notwendig. Von den am häufigsten für die BUV-Analytik herangezogenen Systemen wurde für diese Arbeit die Gaschromatographie–Massenspektrometrie-Kopplung (GC–MS) (Abbildung 10) als Hauptverfahren angewendet. Bei der Flüssigkeitschromatographie werden häufig Kapillaren aus Polyetheretherketon (PEEK) eingesetzt. Diese können Analyten absorbieren und desorbieren und so die Leistungsfähigkeit des Trennsystems negativ beeinflussen. Die Kapillarsäulen der Gaschromatographie bestehen aus beschichtetem Quarzglas. Eine Diffusion der Analyten in das Kapillarmaterial und eine dadurch bedingte Trennleistungsreduktion des chromatographischen Systems ist daher nicht möglich.

2.5.2.1 Gaschromatographie–Massenspektrometrie-Kopplung

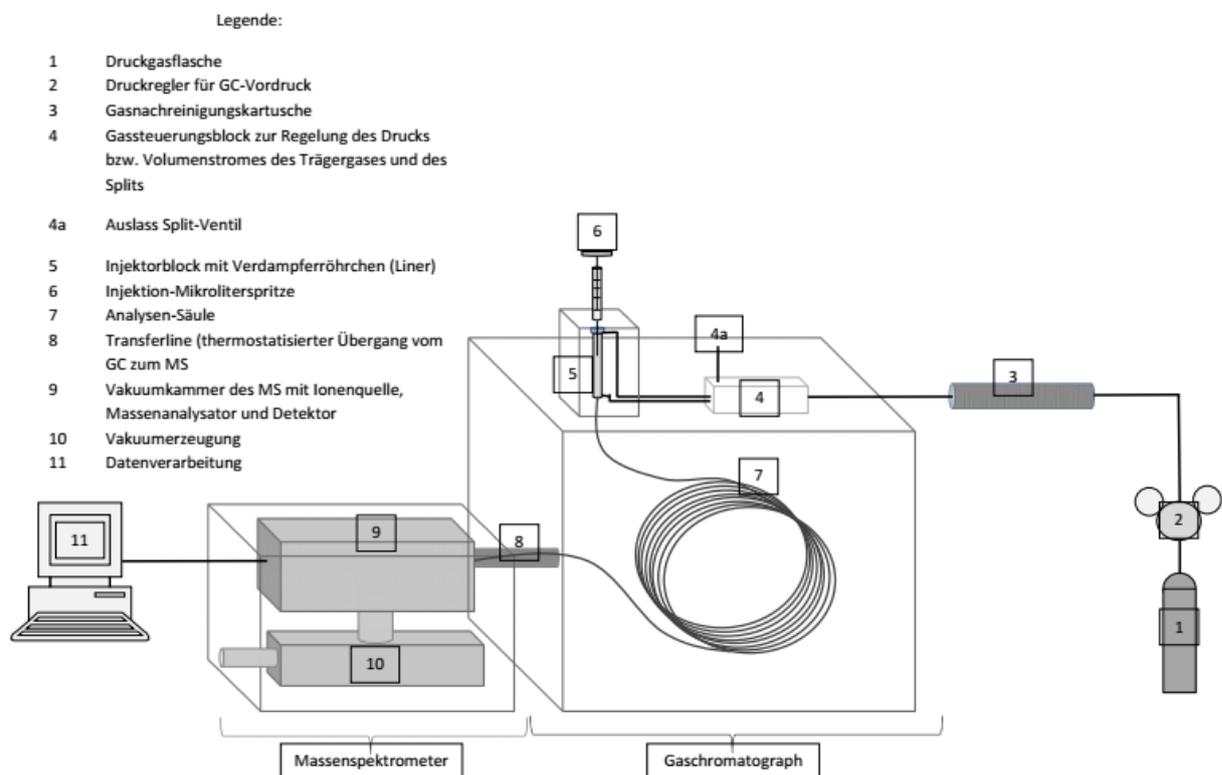


Abb. 10: Prinzipieller Aufbau Gaschromatographie–Massenspektrometrie-Kopplung (GC–MS)

2.5.2.1.1 Gaschromatographie

Alle chromatographischen Verfahren mit einem Gas als mobiler Phase werden als Gaschromatographie bezeichnet. Im Unterschied zur Flüssigkeitschromatographie ist die mobile Phase nicht an der Trennung beteiligt. Sie dient nur dem Stofftransport. Um ein Stoffgemisch gaschromatographisch auftrennen zu können, muss es zuvor in die Gasphase überführt werden. Die Methode eignet sich daher nur für Analyten, die bei den verwendeten

Säulentemperaturen einen hinreichend großen Dampfdruck aufweisen und sich dabei nicht zersetzen.

Wenn das zu trennende Stoffgemisch aus Umweltproben gewonnen wurde, liegt es meist als Lösung in einem flüssigen, organischen Lösungsmittel vor (Ausnahme: Luftproben). Es muss daher bei der Probenaufgabe vor Eintritt in die Säule vollständig verdampft werden. Hierzu wird mittels einer Mikroliterspritze ein definiertes Volumen in einen thermostatisierten Liner injiziert. Aus diesem wird das nun gasförmige Gemisch vom Trägergasstrom auf die Säule transportiert. Diese ist ebenfalls thermostatisiert. Die Temperatur der Säule kann dabei während der Trennung konstant gehalten (isotherm) oder verändert werden, um eine bessere Trennleistung zu erzielen (Temperaturprogramm). Die der Trennung zugrundeliegenden Wechselwirkungen sind vom Typ der verwendeten Säule abhängig. Folgende Haupttypen können unterschieden werden: Elektrostatische Wechselwirkungen (KEESOM-Kräfte), Induktionswechselwirkung (DEBYE-Kräfte), Dispersionswechselwirkung (LONDON-Kräfte) und Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen (z.B. π - π -Wechselwirkungen)

Gaschromatographische Verfahren lassen sich in Gas-Verteilungschromatographie (Gas-Flüssigkeits-Chromatographie, GLC) und Adsorptionschromatographie (Gas-Feststoff-Chromatographie GSC) unterteilen. Verteilungschromatographie liegt bei Verwendung von immobilisierten Flüssigkeiten als stationärer Phase vor [176, 174]. Neben den zugrundeliegenden Wechselwirkungen und Stoffaustauschprozessen unterscheidet man nach dem Aufbau in gepackte und Kapillarsäulen. Die Kapillarsäulen wiederum werden in Dünnschicht-Kapillaren (SCOT) und Dünnschichtkapillaren (WCOT) eingeteilt. Dünnschichtkapillaren sind innen mit einer Trennflüssigkeit beschichtet. Diese ist durch Quervernetzung und/oder durch kovalente

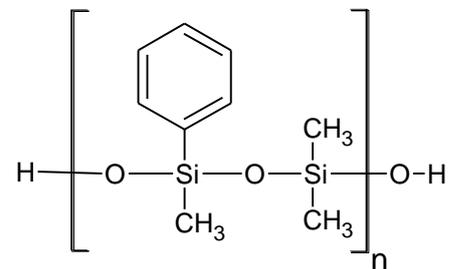


Abb. 11: Kettenausschnitt der stationären Phase einer VF-5ms-Säule

Bindungen zur Glaswandung immobilisiert, um die Elution von stationärer Phase („Säulenbluten“) auf ein Minimum zu reduzieren. Als stationäre Phasen kommen vorrangig Polydimethylsiloxane mit diversen Modifizierungen und Polyethylenglycole zum Einsatz. Während reine Polydimethylsiloxan-Phasen gänzlich unpolar sind und dadurch lediglich Van-der-Waals-Wechselwirkungen eingehen können, lassen sich durch Einführung von Phenyl- oder Cyanopropyl-Substituenten auch Wechselwirkungen mit polaren Analyten erzielen [174, 179].

Für die vorliegende Arbeit wurde mit einer zu 5 % mit Methylphenylsiloxan modifizierten WCOT-Säule gearbeitet (Abbildung 11). Diese trägt mit ihrem Anteil an polarisierbaren, aromatischen Ringen dem polar-aromatischen Charakter der analysierten BUVs Rechnung. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Dadurch ist die Trennstufenhöhe deutlich weniger vom der Trägergasgeschwindigkeit abhängig. Es lässt sich hiermit ein brauchbarer

Kompromiss zwischen den jeweils optimalen individuellen Trägergasgeschwindigkeiten der einzelnen BUVs finden. Ein weiterer Grund liegt bei dem verwendeten Detektor. Helium ermöglicht die Detektion bis herunter zu einem $m \cdot z^{-1}$ von 4. Da ein hinreichendes Vakuum die Grundvoraussetzung für massenselektive Detektoren darstellt, ist darüber hinaus die Identifizierung von Leckagen ungemein wichtig. Bei Verwendung von Stickstoff als Trägergas würden kleine Lecks häufig übersehen. Diese wirken sich negativ auf die zeitliche Stabilität der Analyten-Signalintensität aus.

2.5.2.1.2 Massenspektrometrie

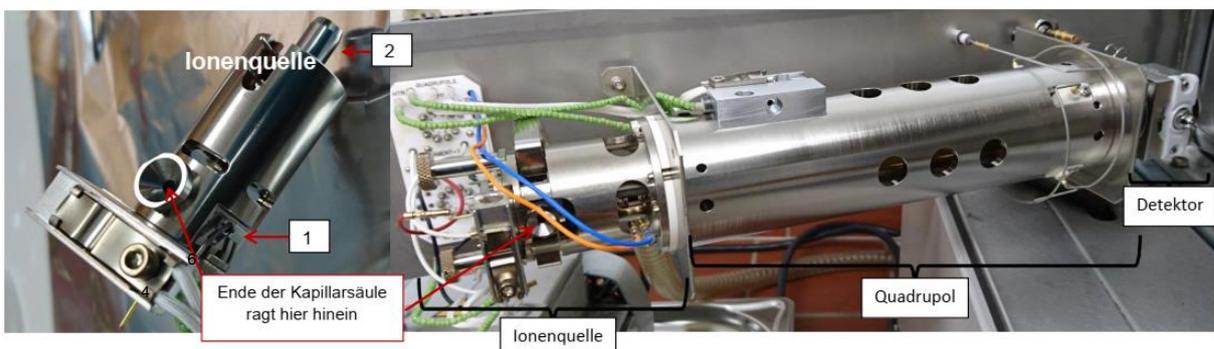


Abb. 12: ausgeschwenkter Quadrupol und ausgebaute Ionenquelle des verwendeten MSDs

Legende zu Abb. 12:

1 Glühkathode 2, negatives Potential von -70 V

2 Eintrittslinse zum Quadrupol

Während Flammenionisationsdetektoren nur Rückschlüsse auf den Gehalt an oxidierbarem Kohlenstoff zulassen, liefert der massenselektive Detektor (MSD) auch Informationen über die Art der zugeführten Stoffe. Im Unterschied zu anderen Detektortypen erfolgt die Detektion im Hochvakuum, da vorhandene Reste von Luftgasen wie Stickstoff und Sauerstoff diese negativ beeinflussen.

Die mit der GC gekoppelten MSDs sind meist Quadrupol-Geräte. Ionenfallen-basierte Geräte kommen ebenfalls zum Einsatz. Quadrupol-basierte Geräte zeichnen sich durch eine hohe Robustheit und kurze Scan-Zeiten von < 100 ms aus. Diese Eigenschaft ist zur Unterscheidung von Analyten und Matrixbestandteilen wichtig. Sie erleichtern es, die einzelnen Ionen einem Peak zuzuordnen zu können. Die Massenauflösung von Quadrupol-MSDs ist mit < 2000 gering. Da jedoch mit charakteristischen Fragmentierungen gearbeitet wird, ist eine genauere Massenbestimmung, wie für die Strukturaufklärung notwendig, nicht erforderlich [174, 179].

Ein Massenspektrometer besteht aus vier Hauptkomponenten (Abbildung 12): Ionenquelle, Massenanalysator, Detektor und Vakuumerzeugung (nicht dargestellt).

Die Vakuumerzeugung erfolgt zweistufig. Die erste Stufe bildet meist ein Turbopumpe bzw. eine Öldiffusionspumpe. Diese ist meist fest im MSD eingebaut und verdichtet die in der

Vakuumkammer (Druck 1,3 μPa bis 13,3 mPa [180]) vorhandenen Gase auf den Druck der Vorvakuumpumpe. Die Vorvakuumpumpe wiederum verdichtet die Gase auf Umgebungsdruck. Die Vorvakuumpumpe ist eine eigenständige Einheit. Es handelt sich typischerweise um eine Drehschiebervakuumpumpe.

2.5.2.1.2.1 Ionenerzeugung mittels Elektronenstoßionisation (EI)

Die Elektronenstoßionisation (engl. *electron impact*, EI) bietet den Vorteil der einfachen Identifikation über Datenbanken, da diese Ionisationsart Massenspektren mit charakteristischen Fragmentierungen liefert.

Eine Ionenquelle für die EI beinhaltet eine Glühkathode (engl. *filament*) gegenüber welcher sich eine Anode als Auffangelektrode befindet. Zwischen der Anode und der Glühkathode ist eine Spannung von meist 70 eV angelegt, die zur Bildung eines Elektronenstrahles führt. Das Ende der Chromatographiesäule ist in die Ionenquelle geführt. Es ist so positioniert, dass der austretende Analytenstrom senkrecht auf den Elektronenstrahl trifft. Die auf die Analyten auftreffenden Elektronen ionisieren diese (Stoßionisation). Als Hauptprodukte entstehen einfach positiv geladene Molekül-Radikalkationen (Gleichung 1)



Der Hauptteil der beim Elektronenstoß zugeführten Energie wird nicht für die Ionisation selbst benötigt, sondern führt in den gebildeten Molekül-Radikalkationen zur Bildung von hochangeregten Schwingungs- und Rotationszuständen. Diese bilden die Grundlage für die EI-typischen Fragmentierungen [180].

Die erzeugten Ionen werden anschließend in Richtung Massenanalysator beschleunigt und zu einem scharfen Strahl gebündelt. Dieser tritt in den Massenanalysator ein. Nicht ionisierte Moleküle werden aus Vakuumkammer abgesaugt.

2.5.2.1.2.2 Massentrennung mittels Quadrupol-Analysator

Der Quadrupol-Analysator besteht aus vier elektrisch leitenden Stäben in symmetrischer Anordnung. Dabei sind die jeweils gegenüberliegenden Stäbe am gleichen Ausgang (Pol) einer Spannungsquelle angeschlossen. Durch die angelegte Wechselspannung mit überlagertem Gleichspannungsanteil werden die den Quadrupol durchfliegenden Ionen auf eine spiralförmige Bahn gezwungen. Eine Passage des Quadrupols und Detektion durch den nachgeschalteten Sekundärelektronenvervielfacher ist nur für ein bestimmtes $m \cdot z^{-1}$ mit stabiler Flugbahn möglich. Ionen mit anderen $m \cdot z^{-1}$ kollidieren mit den Quadrupolstäben, entladen sich an diesen und werden aus der Vakuumkammer abgesaugt.

Der MSD ermöglicht zwei Betriebsmodi. Der *Fullscan*-Modus erlaubt ein Abrastern eines zuvor definierten Massenbereiches in periodischen Zyklen. Durch Aneinanderreihung solcher Zyklen werden Massenspektren der entsprechenden Zeitpunkte des Chromatogramms

gewonnen. Im Einzelionen-Aufzeichnungs-Modus (*selected ion monitoring*, Beobachtung ausgewählter Ionen, SIM) werden nur bestimmte $m \cdot z^{-1}$ gemessen. Die Erhöhung der Messdauer je Ion und Ausblendung unerwünschter Ionen führt zur Erhöhung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses. Bestimmungs- und Nachweisgrenzen liegen daher im SIM-Modus immer niedriger als bei Fullscan-Messläufen [180].

2.5.2.2 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie - Photodiodenzeilendetektion

Die Kopplung der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Photodiodenzeilendetektoren (HPLC–DAD) zählt wie die GC–MS zu den Standardverfahren der heutigen, instrumentellen Analytik.

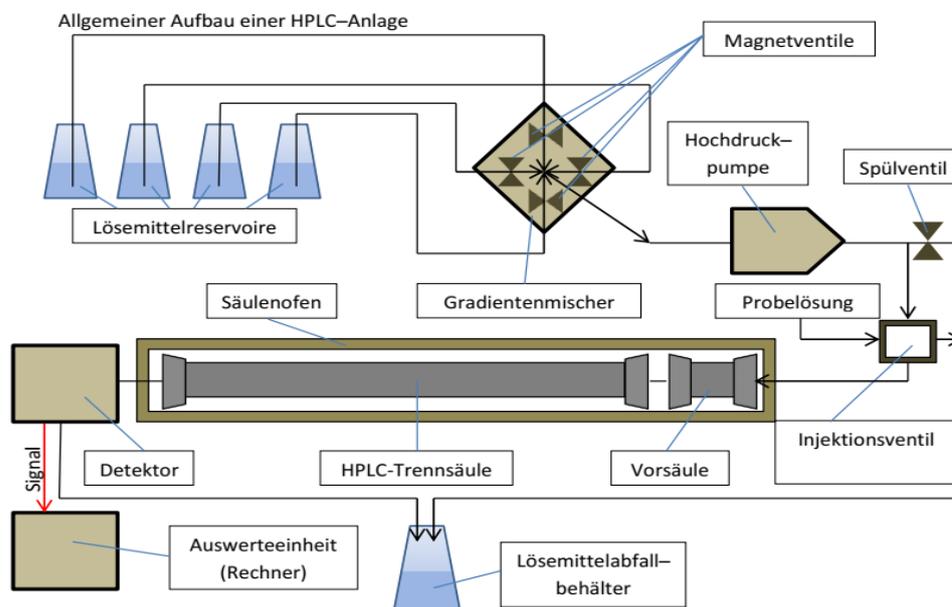


Abb. 13: HPLC–DAD-Anlage mit Niederdruck-Gradientensystem

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (*high performance liquid chromatography*, HPLC) und GC sind bezüglich ihrer Eignung komplementär. So sind polare Analyte die sich bei der Verdampfung zersetzen würden mittels HPLC meist ohne Derivatisierung trennbar. Gemische unpolarer Stoffe eignen sich dagegen meist für eine Trennung mittels GC.

2.5.2.2.1 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Die HPLC ist eine Weiterentwicklung der Flüssigkeits-Säulenchromatographie (siehe 2.5.1.4.2). Zur Erhöhung der Trennleistung wurde die Partikelgröße der stationären Phasen verringert. Dem resultierenden größeren Druckgefälle zwischen Säuleneingang und Säulenausgang wurde durch Verwendung eines Edelstahlrohres als Säulenkörper Rechnung getragen. Die verwendeten stationären Phasen sind typischerweise vom RP-Typ. Zur Elution der Analyten werden neben Wasser auch Acetonitril oder Methanol als Hauptbestandteile

der mobilen Phase verwendet. Ist die Zusammensetzung der mobilen Phase während des Laufes konstant, spricht man von isokratischer Elution. Bei HPLC-Trennungen von stark unterschiedlich polaren Stoffen ändert man die Laufmittelzusammensetzung, um übermäßig lange Läufe und damit verbundene Peak-Verbreiterung, sowie Tailing zu vermeiden. Diese Elutionsweise wird als Gradienten-Elution bezeichnet [174]. Der prinzipielle Aufbau einer HPLC-Anlage mit Niederdruck-Gradientensystem ist in Abbildung 13 dargestellt.

2.5.2.2.2 Photodiodenzeilendetektion

Eine Weiterentwicklung des UV/VIS-Detektors für UV und sichtbare Strahlung stellt der Photodiodenzeilen-Detektor (*diode array detector*, DAD) bzw. das (lineare) Photodioden-Array (*photo diode array*, PDA) dar. Im Gegensatz zum UV/VIS-Detektor wird die Durchflussküvette nicht mit monochromatischer Strahlung, sondern direkt mit der kollimierten polychromatischen Strahlung einer Deuterium- und einer Wolfram-Halogen-Lampe durchstrahlt. Hinter der Durchflussküvette befinden sich ein Spalt und ein Polychromator in Form eines Gitters. Die vom Polychromator spektral zerlegte Strahlung gelangt auf eine Photodiodenzeile. Die Photodiodenzeile ist in der Dispersionsebene des Gitters orientiert, sodass jede der typischerweise 512 oder 1024 einzelnen Photodioden eine andere Wellenlänge detektiert. Die Spaltbreite entspricht der Breite einer einzelnen Photodiode [174, 180].

2.5.2.2.3 Massenspektrometrie für Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Durch die Ionisationsarten Elektrospray-Ionisation (ESI), Atmosphärendruck-chemische Ionisation (APCI) und Atmosphärendruck-Photoionisation (APPI) ist es gelungen, die HPLC mit der Massenspektrometrie zu koppeln. Die Eignung der einzelnen Ionisationsarten für die BUV-Analytik mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie–Massenspektrometrie (HPLC–MS) wurde von HIMMELSBACH *et al.* an UV-326, UV-327, UV-328 und UV-234 eingehend untersucht. UV-234 und UV-328 lassen sich mit allen Ionisationsmethoden mit niedrigen Nachweisgrenzen bestimmen. Bevorzugt sollte allerdings mit negativer Ionisation gearbeitet werden. Insbesondere bei den chlorierten BUVs UV-326 und UV-327 führte die positive Ionisation zu z.T. beträchtlich schlechteren Nachweisgrenzen. Die Eignung der Ionisationsmethoden zur Detektion von BUVs nimmt in der Reihe APPI > APCI » ESI ab. Die höhere Signalintensität der APCI steht einem beträchtlich höheren Grundlinienrauschen bei Verwendung von Acetonitril als Laufmittel gegenüber. Der Einsatz von Aceton als Dopant (Ionisations-Sensibilisator) für die APPI führt zu deutlich gesteigerten Intensitäten. Diese übersteigen selbst die der APCI. Die Nachweisgrenzen sind jedoch nur geringfügig besser, da auch das Grundrauschen verstärkt wird. Die Verwendung von Aceton führt jedoch zu

einem breiteren Toleranzbereich für die Kapillarspannung. Hierdurch wird die Analyse weiterer, zur selben Zeit eluierender, Analyten erleichtert [181].

Von einer Anwendung der HPLC–MS wurde abgesehen, da die GC–MS bessere Nachweisgrenzen verspricht und die als optimal für BUVs betrachtete Photoionisation am Arbeitskreis nicht verfügbar war. Ein weiterer Grund sind die verwendeten PEEK-Kapillaren. Diese sind problematisch, da sie in der Lage sind Analyten zu absorbieren und freizusetzen und somit ein Tailing zu begünstigen.

2.5.3 Mikroplastik-Analytik

2.5.3.1 Dichtentrennung mit Strontiumperchloratlösung und *Munich Plastic Sediment Separator* (MPSS)

Trennflüssigkeit

Die jeweilige Separationstechnik richtet sich immer nach der zu untersuchenden Probenmatrix. Zur Abtrennung von Mikroplastik aus Sedimenten wird laut Literatur vorrangig die



Abb. 14: Glas-MPSS, Links: Extraktion der Mikroplastik-Fraktion, Rechts: Membranfiltration mit MPSS-Oberteil

Trennung mittels Salzlösungen unter Ausnutzung des Dichteunterschiedes zwischen Kunststoffpartikeln und Sediment verwendet. Als Salze wurden Natriumchlorid, Calciumchlorid, Natriumpolywolframat, Zink(II)-chlorid, und Natriumiodid genutzt [182, 184, 183]. Zink(II)-chlorid hat sich aufgrund der guten Verfügbarkeit und insbesondere aufgrund der hohen zu erreichenden Dichte der Trennlösung von $\rho \geq 1,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bewährt. Die Herstellung von ZnCl_2 -Lösungen mit Dichten $> 1,45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ist jedoch aufgrund der niedrigen Lösungs-

geschwindigkeit aufwendiger [185]. Darüber hinaus sind die Gewässertoxizität des

Zinkions und das Ausfallen von Zinksalzen bei einem Anstieg des pH-Wertes der Lösung z.B. infolge eines Gehaltes an Kalkstein in der zu untersuchenden Probe problematisch. Um diese Probleme zu umgehen, ohne den Vorteil von Lösungsdichten $> 1,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ zu verlieren, wurde nach alternativen Salzen mit hoher, zu erreichender Sättigungsdichte der Lösung gesucht. In Tabelle A-2. im Anhang sind einige infrage kommende Salze mit den zu erreichenden Sättigungsdichten aufgeführt. Von den in der Tabelle aufgeführten Salzen lässt

sich mit Zink(II)-bromid die dichteste Lösung herstellen. Diese würde jedoch die gleichen Probleme wie $ZnCl_2$ bereiten. Von den aufgeführten, neutral reagierenden Salzen sollte mit Strontiumiodid die dichteste Lösung herzustellen sein. Das Iodidion ist jedoch sehr oxidationsempfindlich. Das Perchloration ist aufgrund der kinetischen Hemmung seiner Zerfallsreaktion stabiler. Eine Trocknung von $Sr(ClO_4)_2$ wurde in der Literatur bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ vorgenommen [186]. Die Verbindung beginnt erst bei $\approx 415\text{ }^\circ\text{C}$ Sauerstoff abzuspalten [187]. Störende Reaktionen mit der Probe sind daher bei Umgebungstemperatur nicht zu erwarten.

Trennapparatur Munich Plastic Sediment Separator

Die Abtrennung des Mikroplastiks aus Sedimentproben basierte bei früheren Publikationen mehrheitlich auf ein oder mehrfacher Sedimentation oder Zentrifugation und Abnehmen des Überstands [182]. Die Methodik bedingt viele, nicht automatisierbare Arbeitsschritte und Geräte verbunden mit einem hohen Kontaminationsrisiko. Die unvollständige Abnahme des Überstandes durch Abpipettieren birgt eine zusätzliche Gefahr von Substanzverlusten gegenüber dem Abdekantieren des gesamten Überstandes [185].

Zur einfacheren Trennung des Mikroplastiks von Sedimenten wurde von IMHOF *et al.* der *Munich Plastic Sediment Separator* (MPSS) entwickelt. Es handelt sich hierbei um einen

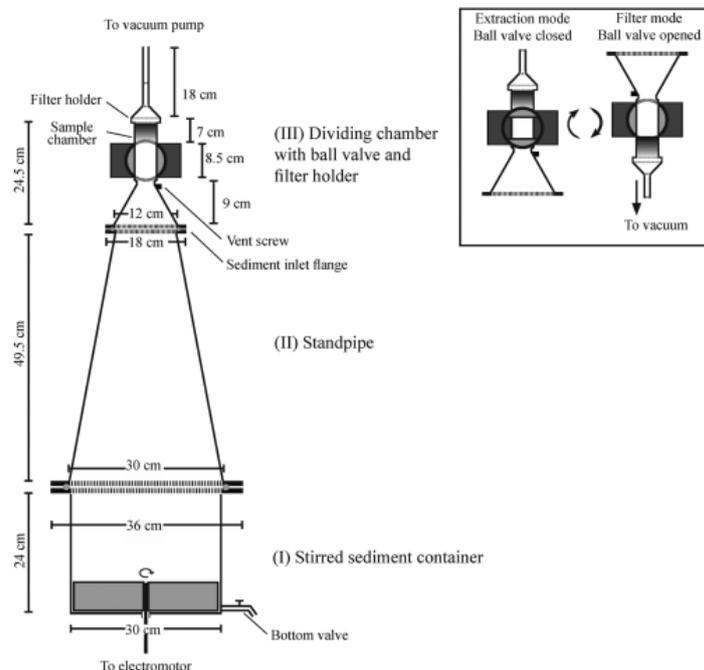


Abb. 15: MPSS-Skizze von IMHOF *et al.*

Rührreaktor aus Edelstahl. Dieser verjüngt sich nach oben hin und mündet in einer durch ein Kugelventil abgetrennten, abnehmbaren Trennkammer (Oberteil) (siehe Abb. 14 und Abb. 15 [188]). Das Oberteil dient gleichzeitig auch als Teil einer Vakuumfiltrationsapparatur, um die gewonnenen Mikroplastik-Partikel auf einem Membranfilter niederschlagen zu können. Suspendieren und Trennen finden somit nicht mehr räumlich getrennt voneinander statt.

Daraus ergeben sich Vorteile hinsichtlich Kontaminationsempfindlichkeit und Wiederfindung. Die Wiederfindung wurde von IMHOF *et al.* mit der klassischen $ZnCl_2$ -basierten Dichtentrennung und der Schaumflotation verglichen. Das klassische Trennverfahren mit Abdekantieren des Überstandes erreichte eine Wiederfindung von 40 % für Partikel < 1 mm. Die Mikroplastik-Wiederfindung des Schaumflotationsverfahrens für Partikel < 1 mm lag bei 55 % und war stark von der Dichte des jeweiligen Polymeres abhängig. Der MPSS erreichte mit 96 % eine nahezu vollständige Abtrennung von Mikroplastik < 1 mm. Für Kunststoffe von 1 bis 5 mm erreichten sowohl der MPSS, als auch die klassische Methode eine quantitative Separation der Plastikpartikel vom Sediment [188].

2.5.3.2 Oxidation der Mikroplastik-Fraktion zur Entfernung biologischen Materials

Zur Beseitigung von organischem Material natürlichen Ursprungs wurden verschiedene Verfahren beschrieben. Der von LORENZ *et al.* verwendete enzymatische Abbau des organischen Anteils der Proben birgt die Gefahr einer Kontamination mit Analyten [163]. Eine Zersetzung mit Natronlauge oder Salzsäure, wie von NUELLE *et al.* [189] getestet, erscheint hinsichtlich möglicher Analytenverluste infolge Löslichkeitsverbesserung durch Deprotonierung bzw. Protonierung ungeeignet. Die Befreiung der Mikroplastik-Fraktion von organischem Material erfolgt daher ausschließlich mit H_2O_2 . Wasserstoffperoxid oxidiert neben biologischem Material auch Kunststoffe, v.a. Polyamid (PA), Polycarbonat (PC) und Polypropylen (PP) [189]. Der mit der H_2O_2 -Behandlung einhergehende, teilweise Abbau des Mikroplastiks ist daher unvermeidlich. Die dabei aus den Kunststoffen freigesetzten Analyten sind infolge ihrer schlechten Wasserlöslichkeit zur Adsorption an bzw. Absorption in das intakte Polymer geneigt. Sie können sich dadurch eventuell einer vollständigen Oxidation entziehen. Es sind daher nicht zwangsläufig größere Verluste freigesetzter Analyten zu erwarten, selbst wenn der betreffende Kunststoff stark vom H_2O_2 abgebaut wird.

2.5.3.3 Identifizierungsverfahren für Mikroplastik

Die Identifizierung der Polymerarten erfolgt mittels Fourier-Transformations-Infrarot- (FT-IR) [191, 164, 154, 190] oder Raman-Mikro-Spektroskopie [188]. Eine weitere zuverlässige Methode stellt die Pyrolyse-GC-MS dar [192, 189]. Im Gegensatz zur FT-IR- und Raman-Mikrospektroskopie, die eine Polymeridentifizierung einzelner Mikrokunststoff-Partikel ermöglichen, sind damit jedoch nur größere Partikel diskret analysierbar.

Die Beschreibung des äußeren Erscheinungsbildes erfolgt mittels der Größe, gemessen als größte Ausdehnung des jeweiligem Partikels und der Begriffe „Pellets“, „Granulat“, „Fasern“, „Filme“ (blattartige Objekte), „Polystyren-Schaum“ und „Fragmente“ (Chips) [183].

Teilweise wird auch die Dichte der einzelnen Objekte bestimmt, wenn keine IR-Spektroskopie verfügbar ist. Die Objekte werden hierzu in Wasser durch Zugabe von Ethanol oder konzentrierter Salzlösung in den neutralen Schwebestand gebracht. Dieser gilt als

erreicht, wenn nach 15 min keine Tendenz zum Aufschwimmen oder Absinken zu verzeichnen ist. Die Dichte des Kunststoffes ergibt sich als Dichte der Flüssigkeit und wird pyknometrisch bestimmt. Diese Methode der Polymerbestimmung stößt im Falle von PVC jedoch an ihre Grenzen. Aufgrund des besonders hohen Additivgehaltes, ist die Dichte bei PVC nicht als Parameter zur zuverlässigen Polymeridentifikation anzusehen. Es wird in diesem Falle empfohlen, eine Beilstein-Probe zum Nachweis des im PVC enthaltenen Chlors durchzuführen [193, 161, 183]. Die Polymeridentifikation über die Dichte ist also nur bei reinen Polymeren zuverlässig. Abgesehen von Additiven, können auch Füll- und Verstärkungsstoffe die Dichte verändern und so zu einer falschen Einordnung des Kunststoffes führen.

3 EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 CHEMIKALIEN UND GERÄTE

3.1.1 Verwendete Chemikalien

Tab. 5: Verwendete Gebrauchschemikalien und Lösungsmittel

Chemikalie	Hersteller / Artikel-Nummer	Reinheit
Aceton PESTINORM®	VWR International GmbH / 83656.320	PR*, ≥ 99,7 % (GC)
Aceton ROTISOLV® Pestilyse®	Carl Roth GmbH / T161.1	PR*, ≥ 99,8 % (GC)
Aceton, technisch	OQEMA	> 99,9 % (GC)
Cyclohexan PESTINORM®	VWR International GmbH / 83658.320	PR*, ≥ 99,5 % (GC)
Cyclohexan ROTISOLV® Pestilyse®	Carl Roth GmbH / T163.1	PR*, ≥ 99,5 % (GC)
Dichlormethan PESTINORM®	VWR International GmbH / 83665.320	PR*, ≥ 99,8 % (GC)
Dichlormethan ROTISOLV® Pestilyse®	Carl Roth GmbH / T162.1	PR*, ≥ 99,8 % (GC)
Essigsäureethylester ROTISOLV® Pestilyse®	Carl Roth GmbH / T164.1	PR*, ≥ 99,8 % (GC)
Ethanol, technisch	Brüggemann Alcohol Heilbronn GmbH	Reinethanol mit 1 % Vol. Cyclohexan vergällt
n-Hexan ROTISOLV® Pestilyse®	Carl Roth GmbH / T861.1	PR*, ≥ 99,1 % (GC)
Hydraziniumsulfat	Merck / 1.04603.0100	p.A., ≥ 99,0 % (iodometrisch)
Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat	Altbestand VEB Laborchemie Apolda	p.A.
Methanol PESTINORM®	VWR International GmbH / 83662.320	PR*, ≥ 99,70 % (GC)
Methanol ROTISOLV® Pestilyse®	Carl Roth GmbH / T169.1	PR*, ≥ 99,9 % (GC)
Methanol, technisch	OQEMA	rein, > 99,8 %
Natriumhydroxid	Altbestand	p.A.,
Natriumsulfat, wasserfrei	POCH SA / 807870111	p.A., ≥ 99,5 %
Paraffin $\vartheta_m = 56 - 58$ °C	Altbestand	Altbestand
n-Pentan ROTISOLV® Pestilyse®	Carl Roth GmbH / T903.1	PR*, ≥ 99 % (GC)
Perchlorsäure 60 % und 70 %	Verschiedene Hersteller: u.a. FERAK Laborat GmbH / 01270	p.A., verschiedene Gehalte
2-Propanol ROTISOLV® Pestilyse®	Carl Roth GmbH / T902.1	PR*, ≥ 99,8 % (GC)
Salpetersäure 68 % AnalaR NORMAPUR	VWR International GmbH / 20422.242	p.A.,
Strontiumcarbonat	S3 Chemicals / SRCB985	> 98 %
Toluen ROTISOLV® Pestilyse®	Carl Roth GmbH / T166.1	PR*, ≥ 99,8 % (GC)
1,1,2-Trichlortrifluorethan Uvasol®	Merck / 1.08239.0500	p.A. für IR- Spektroskopie
Zinkspäne	Polskie Odezynniki / ZN-65/MPCh/N- 1163	p.S. (Grignard)
Zinkstaub	Altbestand	Altbestand

PR* = für Pestizidrückstandsanalytik

Tab. 6: Verwendete Standardsubstanzen

Chemikalie (CAS-Reg. Nr.)	Hersteller / Artikel-Nummer / Chargen-Nummer	Reinheit
Allyl-BZT (2170-39-0)	Sigma-Aldrich / 559857-5G / MKBP0949V	99,3 % (HPLC)
Benzo[ghi]perylen (191-24-2)	Fluka / 12740 / 289298/1 14700	≥ 98 % (HPLC)
Butylhydroxytoluol (128-37-0)	Caesar&Lorenz GmbH / 5125-10g / 5125 Freigabe 29.04.2008	Ph. Eur.
Bisphenol-AF (1478-61-1)	abcr GmbH / AB 102998 / 1272480	99 %
Bisphenol-d ₄ (1478-61-1)	CDN ISOTOPES / D-7680 / I395P4	99 % (HPLC), 98,0 % D (NMR)
Coronen (191-07-1)	Sigma-Aldrich / C84801-100MG / 06121DPV	97 %
Coronen-d ₁₂ (16083-32-2) - Versuche 2015	Chiron AS / 1526.24-10MG / 15813	99 % (HPLC), 98,0 % D (NMR)
Coronen-d ₁₂ (16083-32-2) - Versuche ab 2016	Cambridge Isotope Laboratories / DLM-2715-0 / PR- 23202	99,2 % (GC- FID), 98,9 % D (GC-MS)
Dotriacontan (544-85-4)	Sigma-Aldrich / D-4634 / 3943725	keine Angabe
Fluoranthren (206-44-0)	Sigma-Aldrich / F-4418 / 99H3614	keine Angabe
Hexacosan (630-01-3)	Fluka / 52183 / 405360/133603424	keine Angabe
Hexadecan (544-76-3)	Merck / 9605 / 837 K10550005	keine Angabe
Phenanthren (85-01-8)	Acros Organics / - / A011746501	keine Angabe
Pyren (129-00-0)	Altbestand DDR	keine Angabe
Triphenylen (217-59-4)	Fluka / 93020 / -	rein
Triphenylphosphan (603-35-0)	Sigma-Aldrich / T84409-256 / WXBB7405V	99 %
UV-P (2440-22-4)	TCI / H0560 / GD01- $\text{\$}$ JL0	99,9 % (HPLC)
UV-234 (70321-86-7)	Sigma-Aldrich / 535753-100G / MKBP0554V	keine Angabe
UV-320 (3846-71-7)	ABCR GmbH & Co. KG / AB 179999 / 1021316	99 %
UV-326 (3896-11-5)	TCI / H0559 / 7ZXKK-QN	99,2 % (GC)
UV-327 (3864-99-1)	Sigma-Aldrich / 423327-5G / 03512JGV	99,9 % (HPLC)
UV-328 (25973-55-1)	TCI / H0718 / 83CYB-CR	99,7 % (GC)
UV-329 (3147-75-9)	TCI / H0716 / LWZKA-RE	99,5 % (HPLC)
UV-350 (36437-37-3)	AccuStandard / PLAS-UV-014N / 23622	99,3 % (GC-MS)
UV-571 (125304-04-3)	Sigma-Aldrich / 535788-100G / MKBB9210V	keine Angabe

3.1.2 Verwendete Geräte und Verbrauchsmaterialien

Tab. 7: Verwendete Geräte

Gerät	Hersteller
GC–MS-System bestehend aus HP 6890 Injektor, HP 6890 GC, HP 5973 MSD und Auswerte-Rechner mit Agilent ChemStation Version E.02.02.1431	Hewlett Packard / Agilent
HPLC–DAD-System bestehend aus Beckman Coulter System Gold® 126 Solvent Module; Beckman Basic-Marathon Autosampler, Spark Holland B.V. Mistral columnthermostat, Beckman System Gold® Diode Array Detector Module 168 und Auswerte-Rechner mit Beckman Gold Nouveau® Data System Version 1.72	Beckman-Coulter / Beckman / Spark Holland B.V.
Analysenwaage Explorer	Ohaus
Analysenwaage AT261 DeltaRange (für Standardsubstanz-Einwaagen)	Mettler
Aerometer Nr. 22 Dichte Quecksilbernitrat 20 °C 1,960 bis 2,020 g·cm ⁻³	WKS DDR
Oberschalenwaage Basic MD BA 200	Satorius
Reinstwasseranlage Ultra Clear	Siemens
Rotationsverdampfer „LABOROTA 4002-digital“ mit Verdichter „ROTAVAC senso“ und Umlaufkühler „ROTACOOl“	Heidolph
Rotlichtbeleuchtung, mit OSOLON SSL 120 Typ GHSSPM1.24 Wellenlänge 660 nm - Betriebsstrom 0,35 A; zweimal mit jeweils 8 LEDs als Abzugsbeleuchtung, zweimal mit jeweils 16 LEDs als Raumbeleuchtung und einmal mit 3 LEDs als US-Badbeleuchtung	Selbstbau
Rührwerk RW 20DZM mit Vierflügelrührer aus Edelstahl	Ika
Ultraschallbad Sonorex RK100H	Bandelin
Vakuumtrockenschrank Art. Nr. 9030-0001	Binder
„Igelkolben“: 250 mL Rundkollben mit ca. 1 cm tiefen Einstichen als Schikanen und NS 29/32 Schliffhülse, zur Deaktivierung von Kieselgel	Sonderanfertigung
„Euterkolben“: 10 mL Spitzkolben mit angesetztem Glasröhrchen (ca. 100 µL Innenvolumen, ca. 25 - 30 mm Länge) und NS 14/23 Schliffhülse	Sonderanfertigung
Glassäule D _i 30 mm, L 220 mm, mit NS 29/32 Schliffhülse und PTFE-Hahn	Sonderanfertigung
Glassäule D _i 10 mm, L 200 mm mit NS 14/23 Schliffhülse und PTFE-Hahn	Sonderanfertigung
MPSS-Unterteil bestehend aus 2 L Saugflasche mit zwei seitlich nach unten angesetzten Glasröhrchen D _i 2 mm, oben angesetzter DN60-Glasflansch mit Nut für Dichtungsring, Material: BORO 3.3	Sonderanfertigung
MPSS-Unterteil für zweite Dichtentrennung bestehend aus 100 mL Reaktionsgefäß mit zwei seitlich nach unten angesetzten Glasröhrchen D _i 2 mm, oben angesetzter DN60-Glasflansch mit Nut für Dichtungsring, Material: BORO 3.3	Sonderanfertigung
MPSS-Oberteil bestehend aus NS 45/70-Glashahn mit angesetzten Flansch DN60 und Kleinflansch DN40, Material: BORO 3.3	Sonderanfertigung
Edelstahl-Spannring für DN60-Flansch	Rettberg
Flanschdichtung DN60 aus Silikon, FEP-ummantelt	Rettberg
Membran-Vakuumfiltrationsgerät aus Glas	Supelco
SPE-Kammer	J. T. Baker
Zentrifuge „Universal 320“	Hettich

Tab. 8: Verwendete Festphasen (Sorbentien) und Chromatographiesäulen

Sorbens bzw. Säule	Hersteller	Hersteller-Artikel-Nr.	Chargennummer/Verwendung
VF-5ms 30 m 0,25 mm 0,25 µm	Agilent J&W GC Columns	CP8944	9335628 (ab 21.03.2017) 9319338 (ab 08.04.2016) zuvor: Altbestand
EC 150/4 Nucleodur C18 Isis; 5 µm, 110 Å, 150x4 mm (HPLC)	Machery-Nagel	760413.40	37709053
EC 250/4 Nucleosil 100-5 C18; 5 µm, 100 Å, 250x4 mm (HPLC)	Machery-Nagel	720014.40	-
Graphitierter Ruß 120 - 400 mesh 100 m ² ·g ⁻¹ Supelclean™ ENVI- Carb™ SPE	Sigma-Aldrich	57210-U	4365201V
Kieselgel 60 Å 63 - 200 µm	AppliChem GmbH	174275.1211	0000640930 (ab 07.10.2016)
Kieselgel 60 Å 63 - 200 µm	ICN Biomedicals GmbH	-	02769 (bis 22.08.2016)
Kieselgur	Altbestand		
Phenyl-Kieselgel 60 Å 45 µm CHROMABOND Sorbent C ₆ H ₅	MACHERY-NAGEL GmbH & Co.	730606	0413/4
Octadecyl-Kieselgel 60 Å 45 µm CHROMABOND Sorbent C ₁₈ ec	MACHERY-NAGEL GmbH & Co.	730611	0112/8
Amino-Kieselgel 40 µm BAKERBOND Amino (NH ₂)	J.T. Baker Inc.	7028-00	G28082
Cyano-Kieselgel 40 µm BAKERBOND Cyano (CN)	J.T. Baker Inc.	7027-00	G04084
Kieselgur	Altbestand aus DDR		

Tab. 9: Verwendete Verbrauchsmaterialien

Gegenstand	Hersteller	Hersteller-Artikel-Nr.	Chargennummer
GC-Verdampferrohr Ultra Inert Inlet liner, splitless, single taper, glass wool	Agilent	5190-2293	verschiedene
Glasfaserfilter binderfrei MN 85/220 BF	MACHERY-NAGEL GmbH & Co.	408011	1405220/1
Glasfaserfilter binderfrei MN 85/70 BF	MACHERY-NAGEL GmbH & Co.	404009	103459/1
Cellulosenitrat-Membranfilter 1,2 µm 47 mm MicronSep	GVS Life Sciences	1215441	7015002
PVDF-Membranfilter 0,22 µm Typ GVWP 47 mm	Merck Millipore	GVWP04700	-
Einsätze 0,2 mL für Probengläschen 6x31 mm	MACHERY-NAGEL GmbH & Co.	702813	2815456
Schraub-Probengläschen Braunglas 1,5 mL 11,6x32 mm	MACHERY-NAGEL GmbH & Co.	702284	2130257476
Schraubkappen für Probengläschen mit 1 mm Silikon/PTFE-Septum	MACHERY-NAGEL GmbH & Co.	702287	1711081100

3.2 ENTSORGUNG SCHADSTOFFHALTIGER LABORABFÄLLE UND UMWELTASPEKTE

3.2.1 Allgemeines

Alle organischen Chemikalien-Abfälle wurden als Lösungsmittelabfälle, halogenorganisch gesammelt und entsorgt. Die Festphasenmaterialien, das GCB, das Kupferpulver und die extrahierten Modell- und Umweltproben wurden zusammen als anorganischer Feststoffabfall gesammelt und entsorgt. Kupfer- und Zink-haltige, salzsaure Lösungen von der Kupferpulverherstellung wurden als schwermetallhaltige Lösungen entsorgt. Zur Entsorgung wurden die betreffenden Schadstoffabfälle der Problemstoffentsorgung zugeführt.

3.2.2 Strontiumperchlorat aus der Mikroplastikfraktionsabtrennung

Die Strontiumperchloratlösung wurde nach jeder erfolgten Dichtentrennung wiederaufbereitet (siehe Methodenteil). Hierbei treten jedoch unvermeidliche Verluste auf. Der Großteil der Verluste waren verschüttete Kleinmengen, die aufgewischt werden mussten und anschließend in das Abwasser gelangten.

In der Abwasserverordnung als Referenz für grundlegende Anforderungen sind weder für Strontium, noch für Perchlorat Grenzwerte festgelegt. Für Chlorid existieren lediglich Grenzwerte für Abwässer aus der Titandioxid-Pigmentherstellung, deren niedrigster Wert $130 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ beträgt. Aus Anhang 38 geht hervor, dass Abwässer aus der Textilherstellung und -veredlung Natriumchlorit enthalten dürfen, ohne hierbei einen Grenzwert anzugeben. Chlorite disproportionieren zu Chloriden und Chloraten. Im Anhang 42 über die Abwässer

von Chloralkali-Elektrolysen ist Chlorat als Schadstoff zwar explizit aufgeführt, allerdings nur unter der Maßgabe die Emissionen auf ein technisch unvermeidbares Minimum zu begrenzen. Im Gegensatz dazu existiert für Zink ein Grenzwert von $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ für die chemische Industrie, bei der dieses Element bestimmungsgemäß verwendet wird [194]. Eine Entsorgung von unvermeidbaren Kleinmengen aus verschütteten oder anhaftenden Strontiumperchlorat-Resten über die Kanalisation ist somit im Gegensatz zu Zinkchlorid rechtlich nicht zu beanstanden. Nach Abschluss der Arbeiten verbliebene, größere Mengen, wurden der Problemstoffentsorgung zugeführt.

In einer Stellungnahme der EFSA wird eine tolerierbare Tagesdosis von $0,3 \mu\text{g}\cdot(\text{kg KG}\cdot\text{Tag})^{-1}$ für mit der Nahrung aufgenommenes Perchlorat aus der Literatur abgeleitet. Während Strontiumionen nur in sehr hohen Dosen schädigende Wirkungen haben, hemmt das Perchloration selektiv die Iodaufnahme der Schilddrüse. Hierfür wurde ein NOAEL von $7 \mu\text{g}\cdot(\text{kg KG})^{-1}$ bestimmt [195]. Das Perchloration kann als terminaler Elektronenakzeptor für bestimmte, im Flusssediment vorkommende, anaerobe Bakterien (z.B. *Dechloromonas aromatica* - Stamm RCB); dienen und wird dann von diesen zu Chlorid abgebaut [196]. Perchlorat wird auf der deutschen RMOA-Liste geführt [5]. Bei den für die Mikroplastik-Abtrennung verwendeten Mengen ist jedoch nicht mit einer Gefährdung von Mensch und Umwelt zu rechnen.

3.2.3 Dichlormethanhaltige Lösungsmittelabfälle

Die verwendeten Lösungsmittel, vorrangig Dichlormethan, Methanol, Cyclohexan und *n*-Pentan, werden als halogenhaltiger Lösungsmittelabfall gesammelt und der Problemstoffentsorgung zugeführt. Ein Verzicht auf den Halogenkohlenwasserstoff Dichlormethan wäre mit einer schlechteren Effizienz der Probenextraktion und einer unvollständigeren Elution bei der Kieselgel-Chromatographie verbunden gewesen und war daher analytisch nicht vertretbar.

3.3 METHODENENTWICKLUNG

Die Methodenentwicklung erfolgte unter Mitwirkung von JAN ENDMANN, FABIAN KOLBE, STEFFEN GROßE und HELENA-JOANN SÜLTSMANN als deren Qualifikationsarbeiten. Die Anteile sind in den entsprechenden Abschnitten kenntlich gemacht. Da die BUVs UV-326 und UV-329 erst im Verlaufe der Arbeit als Analyten aufgenommen wurden, sind diese nicht Teil der Arbeiten von JAN ENDMANN, FABIAN KOLBE und STEFFEN GROßE.

3.3.1 GC–MS-Messmethode

Die GC–MS-Messmethode geht auf die von NAKATA *et al.* verwendete zurück [10]. Das verwendete GC–MS-System war hierfür mit einer Agilent J&W VF-5ms Säule ausgerüstet. Diese entspricht der von NAKATA *et al.* verwendeten HP-5MS Säule.

Die Methode wurde zunächst auch für die zeitgleiche Quantifizierung von 1*H*-1,2,3-Benzotriazol konzipiert. Da der Polaritätsunterschied zum unpolarsten Analyten (UV-234) jedoch zu groß war, wurde das Verfahren daraufhin für die alleinige Analyse von BUVs optimiert. Die Trennung durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie war für eine Quantifizierung der in Rede stehenden Analyten ausreichend. Lediglich UV-328 wurde nicht vollständig vom UV-327 getrennt, sodass hier keine vollständige Integration der UV-328-Massenspur erfolgen konnte (siehe Abbildung 17 auf Seite 62).

Zeitabhängigkeit der Signalintensität

Wie aus Abbildung 16 ersichtlich, ändern sich die relative Analytenintensität über die Zeit gesehen. Auch für die Analyten-Intensitäten an sich, wurde dieses Verhalten beobachtet. Die Änderung setzt bei 90 min ein.

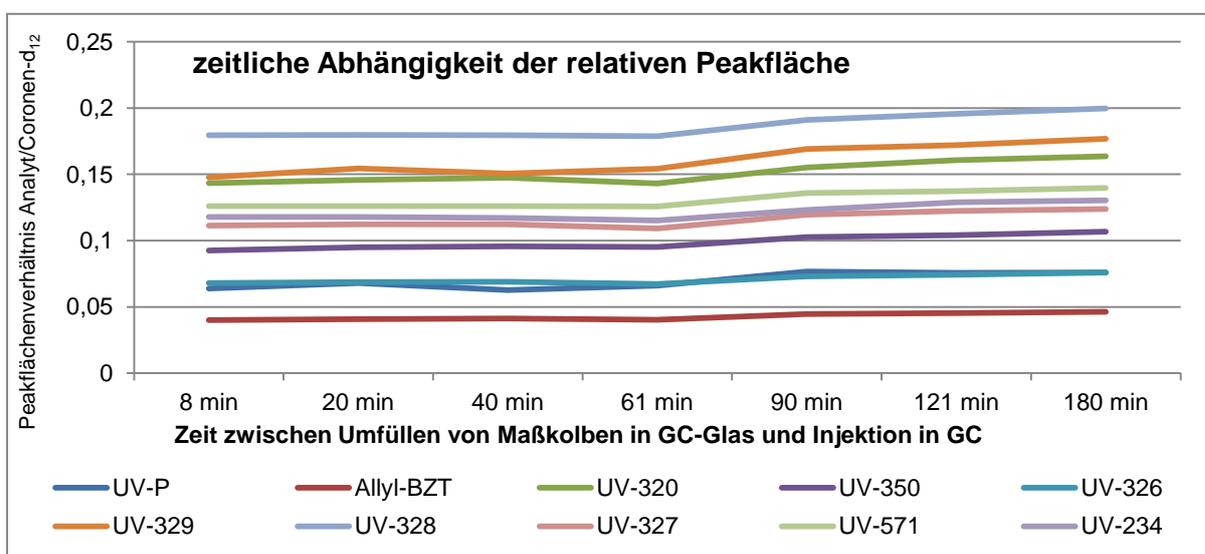


Abb. 16: Zeitliche Abhängigkeit des Peakflächen-Verhältnisses Analyt/ISTD

Da ein GC-Lauf inklusive Herunterkühlen bis zu nächsten Injektion ca. 72 min benötigt, können die zu vermessenden Lösungen nicht gleichzeitig in den automatischen Probengeber gestellt und anschließend hintereinander vermessen werden. Die Folge wären Peakflächen-Einbrüche. Diese lassen sich nicht über den internen Standard korrigieren, da jeder Analyt eine individuelle Abnahmegeschwindigkeit aufweist. Es ist daher notwendig die Lösungen parallel zur laufenden Messung herzustellen. Der automatische Probengeber ist daher nur für die Injektion selbst nutzbar. Bei der Kalibrierung müssen die einzelnen Wiederhol-

messungen der jeweiligen Kalibrierkonzentration deshalb auch alle frisch, unmittelbar (weniger als 20 min) vor der Injektion in den Gaschromatographen hergestellt werden. Das mehrmalige Messen ein und derselben Messlösung führt zu unterschiedlichen Messwerten mit abnehmender Signalintensität.

Lichtempfindlichkeit der Messlösungen

Wie unter 2.1.4.2 beschrieben, ist bei Belichtung selbst in Cyclohexan eine Reaktion der BUVs nicht auszuschließen. Auch unter der Maßgabe, dass keine radikalischen Initiatoren hinzugegeben werden, ist dennoch eine Reaktion von angeregten BUVs mit im Cyclohexan gelöstem Sauerstoff denkbar. Zur Überprüfung dieses Sachverhalts wurden frisch angesetzte BUV-Standard-Lösungen für verschiedene Zeiten der Standard-Laborbeleuchtung (neutralweiße Leuchtstofflampen) ausgesetzt und mittels GC-MS gemessen. Dabei wurde bereits nach 5 min ein schwacher Trend zur Abnahme der relativen Peakflächenverhältnisse beobachtet. Aus diesem Grund wurden alle Versuche ab der Kieselgel-NP-Chromatographie-Entwicklung unter LED-Rotlichtbeleuchtung (660 nm) durchgeführt.

Injektions-Lösungsmittel

Um die Verluste durch Analyten-Adsorption zu vermeiden und höhere Signal-Intensitäten für gegebene Analytenkonzentrationen zu erhalten, wurden verschiedene Injektionslösungsmittel evaluiert, unter anderem reines Dichlormethan, Dichlormethan/Toluol-Gemische und Aceton-Cyclohexan-Gemische.

Dichlormethan erlaubt eine hohe Signalintensität für gegebene Analytenkonzentrationen. Es reagiert jedoch bei der eingestellten Ionenquellen-Temperatur mit dem Edelstahl der Ionenquelle zu chromatographisch aktivem Eisen(II)-chlorid. Dadurch kommt es zu Adsorptionseffekten und damit zu einem Tailing des MSD-Signals [197]. Aceton/Cyclohexan V/V 1/9-Gemische erzielen bei BUV-Konzentrationen von $50 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ über 50 % größere Peakflächen, als BUV-Messlösungen aus reinem Cyclohexan. Bei höheren BUV-Konzentrationen ($500 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$) kehrt sich dieser Effekt um. Da Aceton mit BUVs reagieren kann (siehe 2.1.4.2), wurde von dessen Verwendung abgesehen. Statt Aceton wurden Versuche mit Ethylacetat/Cyclohexan-Gemischen durchgeführt. Hierbei konnte, mit Ausnahme von UV-P, keine Intensitätssteigerung erzielt werden (siehe Anhang Abb. A-8). Als Injektionslösungsmittel wurde daher reines Cyclohexan trotz dessen geringerer Leistungsfähigkeit hinsichtlich Signalintensität verwendet. Cyclohexan ist gegenüber *n*-Hexan aufgrund der besseren Analytenlöslichkeit und geringeren Toxizität vorzuziehen [38].

3.3.1.1 GC-Parameter

Ausgehend von den von NAKATA *et al.* verwendeten Temperaturprogramm [10] wurden folgende GC-Parameter verwendet:

Automatischer Probengeber: Spritzengröße 10 μL ; Programm: 3 Waschzyklen mit Ethylacetat, 3 Waschzyklen Methanol, 3 Waschzyklen Probe, 5 Zyklen Probeaufziehen, Aufziehen und Injektion (schnell) von 2 μL Probe, 5 Waschzyklen Ethylacetat, 5 Waschzyklen Methanol

Trägergas: Helium, konstanter Volumenstrom 0,7 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, Druck zu Beginn des Laufes 33,0 kPa, mittlere Trägergasgeschwindigkeit 31 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, Vakuumkompensation für Säulenausgang

Injektor: Temperatur: 280 $^{\circ}\text{C}$, Totalaufgabe (splitlos), Druckstoß-Injektion Druckstoß 80 kPa für 1,25 min, danach Spülen zum Splitventil mit 49,6 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ für 1,5 min bei einem Gesamtvolumenstrom von 52,9 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, nach 4 min Gassparer mit 15 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Volumenstrom

Säule: Agilent J&W Advanced VF-5ms; Hersteller-Nr. CP8944, 30 m Länge, 0,25 mm Innendurchmesser und 0,25 μm Filmstärke; 5 % Phenyl-Methyl-Modifizierung

Säulenofen-Temperaturprogramm: Gesamter Lauf 67 min, Äquilibrationszeit: 0,5 min
60 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{12,5 \text{ K/min}}$ 85 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{20 \text{ K/min}}$ 225 $^{\circ}\text{C}$ (13,5 min) $\xrightarrow{15 \text{ K/min}}$ 270 $^{\circ}\text{C}$ (39,5 min)

Die Methodenentwicklung erbrachte, dass in Übereinstimmung mit der Literatur keine Grundlinientrennung von UV-327 und UV-328 erzielt werden kann (siehe Abbildung 19). Die zu Beginn der Arbeit 85 min dauernden Läufe wurden deshalb in der für die Umweltproben verwendeten Methode auf 67 min gekürzt. Dies erschien angesichts des breiten UV-234 Peaks sinnvoll. Nach zwischenzeitlichen Problemen mit der Reproduzierbarkeit der Injektion wurden Waschzyklen vor der Injektion in das Injektorprogramm aufgenommen. Hiermit konnte die Reproduzierbarkeit deutlich verbessert werden. Das Problem lag offensichtlich in einer mangelnden Abdichtung Spritzenkörper-Kolben. Die verhältnismäßig niedrige Endtemperatur des Ofenprogrammes wurde zur Reduzierung des Grundlinienrauschens gewählt. Als Injektor-Temperaturen wurden Werte von 260 bis 300 $^{\circ}\text{C}$ hinsichtlich Signalintensität geprüft. Als Optimum wurde eine Temperatur von 280 $^{\circ}\text{C}$ ermittelt. Die Injektionsart „Druckstoß-Splitlos-Injektion“ mit erhöhtem Volumenstrom während der Injektion wurde gegenüber der von NAKATA *et al.* beschriebenen einfachen Splitlos-injektion gewählt, da hierdurch ca. 19 % mehr Signalintensität beim UV-P erzielt wurden. Das gewählte Injektionsvolumen von 2 μL entsprach dem für den verwendeten Verdampferrohr-typ maximal zulässigen Volumen. Größere Injektionsvolumina bewirkten Peak-Fronting infolge Liner-Überladung.

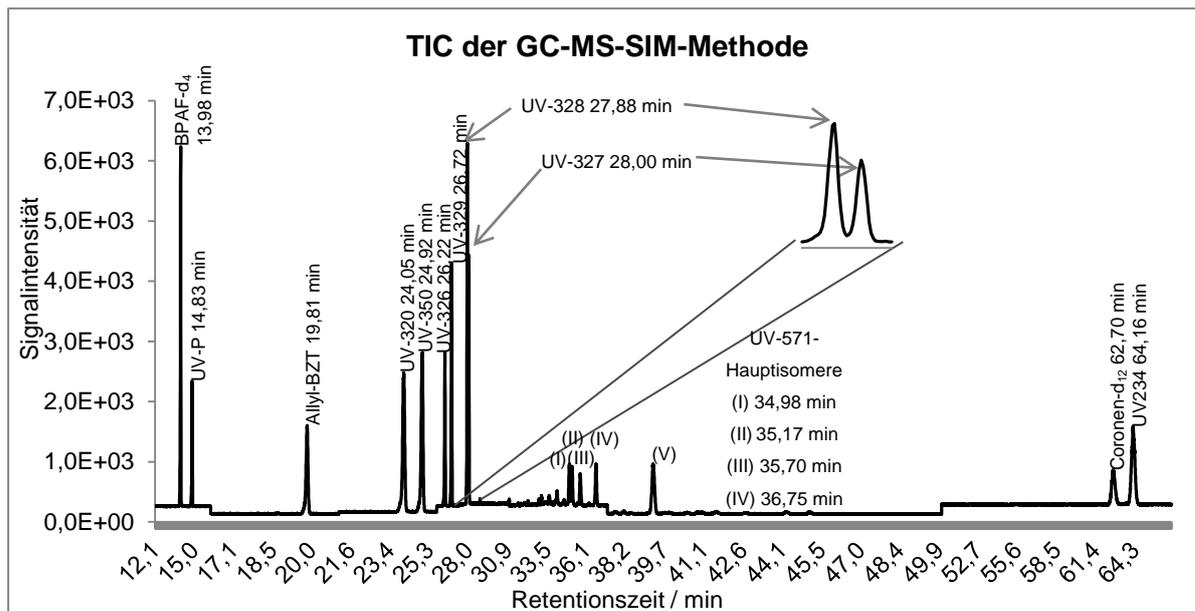


Abb. 17: TIC mit Analyten-Retentionszeiten eines BUV-Mischstandards (Messmethode: SIM)
 ($\approx 50 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ BUVs, $\approx 225 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ UV-571, $\approx 102 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ UV-234, $50,5 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ Coronen- d_{12} ,
 $400 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ BPAF- d_4)

3.3.1.2 MS-Parameter

Detektortyp: Elektronenstoß-Quadrupol-MS mit 70 eV Elektronenenergie (festeingestellt)

Transferline-Temperatur: 280 °C, Ionenquellentemperatur: 230 °C, Quadrupoltemperatur: 150 °C, Linsenspannungen nach Selbstkalibrierungsbericht (Autotune) des Gerätes

Messmodi:

Fullscan-Methode: von $m\cdot z^{-1} = 50$ bis $m\cdot z^{-1} = 460$, Detektionsschwelle 150, SEV-Spannung nach Autotune, Aufnahme mit niedriger Auflösung von $1 m\cdot z^{-1}$ mit 0,29 s Zyklusdauer

SIM-Methode: SEV-Spannung ca. 100 bis max. 150 V über dem Wert aus Autotune, Aufnahme mit niedriger Auflösung (detaillierte Ionengruppen mit Massenspuren und Messzeiten siehe Anhang Tabelle A-3). Die Massenspuren wurden nach deren Intensität in Fullscan-Läufen ausgewählt. Die Massenspur mit der höchsten Signalintensität (Basispeak) wurde als Quantifizierungsspur gewählt. Die Massenspuren mit der zweit- und dritthöchsten Intensität wurden als Qualifizierungsspuren für die SIM-Methode gewählt. Die genauen Massenspuren der verwendeten SIM-Methode wurden nach jedem Autotune angepasst. Hierzu wurden sechs SIM-Läufe mit insgesamt 11 um $0,1 m\cdot z^{-1}$ versetzten Massenspuren pro Analyt vermessen. Die Massenspuren mit den jeweils höchsten Signalintensitäten wurden für die betreffenden Analyten gewählt.

3.3.1.3 Surrogat-Standard

Aufgabe eines Surrogat-Standards ist die Überwachung der Wiederfindung. Ein Surrogatstandard sollte den untersuchten Analyten in ihren physikalisch/chemischen Eigenschaften daher möglichst ähnlich sein. Bei der vorliegenden Arbeit sollte ursprünglich Coronen-d₁₂ (CAS Reg. Nr. 16083-32-2) (Strukturformel siehe Abbildung 18) als Surrogat-Standard dienen. Coronen ist mit einem logK_{OW} von 7,36 ähnlich unpolar wie die in Rede stehenden Analyten. Die logK_{OW}-Werte betragen beispielsweise 4,31 für UV-P, 6,85 für UV-320 und 8,95 für UV-571. Des Weiteren ist aus den

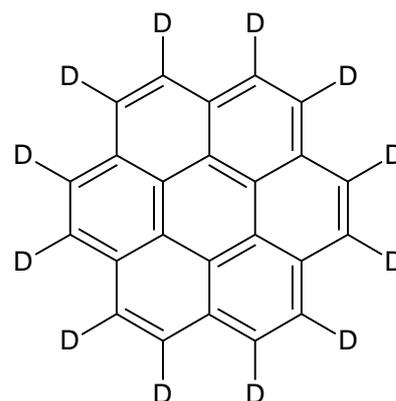


Abb. 18: Coronen-d₁₂

Datenblättern der Hersteller zu entnehmen, dass die zu untersuchenden Verbindungen deutlich besser in Chloroform, Dichlormethan oder Toluol als in Kohlenwasserstoffen wie Hexan löslich sind. Dies gilt auch für das Coronen. Im Verlaufe der Methodenentwicklungen zeigte sich jedoch, dass sich das Extraktionsverhalten von Coronen deutlich von dem der Analyten unterscheidet. Es ist somit nicht als Surrogat-Standard geeignet und wurde stattdessen als interner Standard für die GC–MS-Messungen verwendet. Als Alternative zum Coronen-d₁₂ ist deuteriertes Benzo[ghi]perylen anzusehen, dieses eluiert kurz nach dem letzten Hauptisomer des UV-571. Bezugnehmend auf die Arbeiten von PRUELL *et al.* kommen eventuell auch höhere Alkane als ISTD infrage. Das zur Aufreinigungsmethodenentwicklung vermessene *n*-Dotriacontan eluierte mit 37,4 min ebenfalls nach dem fünften Hauptisomer des UV-571 mit 35,6 min.

Mittlerweile ist über BIOZOL auch deuteriertes UV-328 (Bestell-Nr. TRC-B207047-10MG) und deuteriertes UV-327 (Bestell-Nr. TRC-D428017-5MG) von Toronto Research Chemicals verfügbar. Dieses ist mit einem Preis von 1400 \$ je 10 mg jedoch um ein Vielfaches teurer als das verwendete Coronen-d₁₂. Ein weiterer Nachteil wären die zusätzlich Massenspuren für die erstellte GC–MS-Messmethode. Hierdurch würde sich die Empfindlichkeit für die Analyten UV-328 und UV-327 verschlechtern. Die Verfügbarkeit der deuterierten BUVs wurde erst nach der Validierung der instrumentellen Messmethode bekannt. Daher wurde kein Surrogat-Standard für die Methodik verwendet.

3.3.1.4 Interner Standard und finales Messlösungsvolumen

Der interne Standard dient der Korrektur von Schwankungen des Messsystems. Er ist ebenfalls geeignet Fehler zu korrigieren, die durch unterschiedliche Endvolumina der Messlösungen entstehen. Bei Methoden mit Endvolumina der Messlösungen im Milliliterbereich ist dies bei Verwendung von Maßkolben kein Problem. Im Falle der BUVs wird jedoch eine möglichst hohe Analytenkonzentration in der Messlösung angestrebt. Daher

wurden große Probenmengen verwendet und nach der Aufreinigung auf das kleinstmöglich handhabbare Volumen (100 μL) gebracht. Als Messgefäß dienten hierbei die Glasröhrchen, welche Zwecks besseren Einengens an die Spitzen der 10 mL Spitzkolben angesetzt wurden. Diese Spezialanfertigungen werden im Folgenden als Euterkolben bezeichnet. Die angesetzten Glasröhrchen wurden vor dem Einfüllen und Einengen der jeweiligen Probelösungen kalibriert. Hierzu wurden 100 μL Cyclohexan mittels Mikroliterspritze in den sauberen und trockenen Euterkolben eingefüllt. Der Meniskus wurde mittels eines Folien-schreibers markiert und das Cyclohexan wieder entnommen. Nach dem Einengen des aufgereinigten Probenextraktes auf unter 100 μL wurde Coronen- d_{12} als interner Standard (ISTD) in Form einer $1,5 \text{ ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ konzentrierten Lösung in Cyclohexan zugegeben. Der Kolben wurde mit Ultraschall zur Lösung der Analyten behandelt und bis zur Markierung mit Cyclohexan aufgefüllt. Für die Messlösungen ergab sich somit eine Nennkonzentration des ISTD von $150 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$. Die Coronen- d_{12} -Lösung enthielt zusätzlich $4 \text{ ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ Bisphenol AF- d_4 (BPAF- d_4) als Tailingindikator zur Beurteilung der Oberflächendesaktivierung von Liner und Säule. Das Coronen- d_{12} eluiert ca. 1 min vor dem UV-234. Eine Elution gegen Ende des Laufes ist vorteilhaft, da hier weniger Matrixbestandteile eluieren und dadurch die Fläche des ISTD-Peaks weniger beeinträchtigt wird.

3.3.1.5 Validierung der GC–MS-Messmethode

Die Messungen erfolgten grundsätzlich als Dreifachbestimmung. Die Auswertung erfolgte anhand der Verhältnisse [(Peakfläche Analyt)·(Peakfläche ISTD)]. Auf die erhaltenen drei Werte wurde jeweils der Test nach DAVID auf Normalverteilung (Gleichung (2)) (Irrtumswahrscheinlichkeit 10 %) und darauf aufbauend der Ausreißertest nach NALIMOV (Gleichung (3)) (Irrtumswahrscheinlichkeit 5 %) angewendet. Bei Kalibrierkurven wurde zusätzlich auf Korrelation mit den weiteren Werten geachtet. Als Ausreißer identifizierte Werte wurden gestrichen und die weitere Auswertung ohne diese Werte fortgesetzt.

Da im Verlauf der Arbeit mehrfach Änderungen an der Messmethode vorgenommen wurden, waren mehrere Einzelvalidierungen notwendig. Im Folgenden wird nur auf die zuletzt durchgeführte und für die Vermessung der Umweltproben mittels der USE-basierten Aufarbeitungsmethode relevante Validierung Bezug genommen. Die Kalibrierung wurde im Messbereich von $2,5 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ bis $3 \text{ ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass eine lineare Kalibrierfunktion über den gesamten Konzentrationsbereich stark von den Messpunkten abweicht. Hiermit verbunden wären sehr hohe Verfahrensstandardabweichungen im Bereich von $136,5 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ für UV-327 bis über $1,1 \text{ ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ für die Summe an UV-571-Isomeren. Die Unterteilung in mehrere einzelne lineare Bereiche von $2,5$ bis $150 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$, 150 bis $400 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$, 400 bis $500 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$, 500 bis $1250 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ und $1,25$ bis $3 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ ist sowohl hinsichtlich der erforderlichen Anzahl an Kalibrierkonzentrationen, als auch hinsichtlich der

Anwendung auf Proben-Messlösungen zu umständlich. Es wurde daher lediglich eine lineare Kalibrierung im Bereich von 2,5 bis 150 pg·µL⁻¹ zur Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen und des Vertrauensintervalls für Konzentrationen <150 pg·µL⁻¹ nach dem Kalibrierkurvenverfahren verwendet. Die Hauptkalibrierfunktion über den gesamten Messbereich wurde mit der Microsoft Excel-Funktion „RGP“ unter der Maßgabe eines Polynoms fünften Grades ermittelt. Für höhere Polynome können keine analytischen Lösungen zum Vertrauensintervall $\Delta\bar{x}$ angegeben werden. Daher wurden zum Zwecke der besseren Vergleichbarkeit die Vertrauensintervalle sowohl für den Bereich von 2,5 bis 150 pg·µL⁻¹ mit linearer, als auch das für den gesamten Bereich mittels polynomischer Kalibrierung nach der Gleichung für nicht kalibrierfähige Verfahren berechnet. Die für die Auswertung der Daten verwendeten speziellen Formeln sind nachfolgend aufgeführt. Die Werte der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, sowie der Vertrauensintervalle der Messmethode sind im Anhang als Tabelle A-4 wiedergegeben.

Überprüfung auf Normalverteilung und Ausreißer mit den Tests nach DAVID und NALIMOV

Test auf Normalverteilung nach DAVID

$$G = \frac{R}{s} \quad \text{Normalverteilung liegt vor, wenn gilt: } G_U \leq G \leq G_O \quad (2)$$

Test auf Ausreißer nach NALIMOV

$$q = \left| \frac{y_i - \bar{y}}{s} \right| \cdot \sqrt{\frac{n}{n-1}} \quad \text{ein Ausreißer liegt vor, wenn gilt: } q > q_{\text{crit}} \quad (3)$$

Mit:

G	Größenverhältnis (Prüfwert)
R	Spannweite (Differenz aus größtem und kleinstem Messwert)
s	(Schätzwert) der Standardabweichung aus den einzelnen Messwerten (Gleichung 17)
G _U	untere Schranke des Größenverhältnisses (Tabellenwert)
G _O	obere Schranke des Größenverhältnisses (Tabellenwert)
y _i	einzelner Messwert (Peakflächenverhältnis)
\bar{y}	arithmetischer Mittelwert aus den einzelnen Messwerten
n	Anzahl der einzelnen Wiederholmessungen
q	Prüfgröße
q _{crit}	kritische Grenze der Prüfgröße (Tabellenwert)

Berechnung von Nachweisgrenze, Bestimmungsgrenze und Vertrauensintervall

$$x_{\text{NG}} = s_{x_0} \cdot t(P, f, es) \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{o} + \frac{\bar{x}^2}{Q_{xx}}} \quad (4)$$

$$x_{\text{BG}} = \frac{-2 \cdot (k \cdot s_{x_0} \cdot t(P, f, zs))^2 \cdot n \cdot o \cdot \bar{x} + \sqrt{[2 \cdot (k \cdot s_{x_0} \cdot t(P, f, zs))^2 \cdot n \cdot o \cdot \bar{x}]^2 + 4 \cdot n \cdot o \cdot [Q_{xx} - (k \cdot s_{x_0} \cdot t(P, f, zs))^2] \cdot \eta}}{2 \cdot n \cdot o \cdot [Q_{xx} - (k \cdot s_{x_0} \cdot t(P, f, zs))^2]} \quad (5)$$

$$\eta = (k \cdot s_{x_0} \cdot t(P, f, zs))^2 \cdot (Q_{xx} \cdot n + Q_{xx} \cdot m + n \cdot o \cdot \bar{x}^2) \quad (5a)$$

$$Q_{xx} = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n} \quad (6)$$

$$\Delta \bar{x} = t(P, f, zs) \cdot s_{x_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{n(P)}} \quad (7)$$

$$s_{y,x} = \sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{\sum [y_i - f(x_i)]^2}{n - P - 1}} \quad (8)$$

$$s_{x_0}(\text{linear}) = \frac{s_{y,x}}{E} = \frac{s_{y,x}}{b} \quad (9)$$

$$s_{x_0}(\text{polyn. } x^5) = \frac{s_{y,x}}{E} = \frac{s_{y,x}}{f(\bar{x})} = \frac{s_{y,x}}{5 \cdot m_1 \cdot \bar{x}^4 + 4 \cdot m_2 \cdot \bar{x}^3 + 3 \cdot m_3 \cdot \bar{x}^2 + 2 \cdot m_4 \cdot \bar{x} + m_5} \quad (10)$$

$$\text{WDF} = \frac{\omega_{\text{ist}}}{\omega_{\text{soll}}} \cdot 100 \% \quad (11)$$

$$\text{WDF(RP)} = \frac{\omega(\text{RP} + \omega_n) - \omega(\text{RP})}{\omega_n} \cdot 100 \% \quad (12)$$

$$R^2 = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n [(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})]}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \right\}^2 \quad (13)$$

Mit:

x_{NG}	Nachweisgrenze
x_{BG}	Bestimmungsgrenze
$\Delta \bar{x}$	Vertrauensintervall
R^2	linearer Korrelationskoeffizient
y_i	Messwert i (Verhältnis aus den gemessenen Flächen von Analyten- zu ISTD-Peak)
x_i	Kalibrierstufe i (zugehörige Konzentration i)
\bar{x}	arithmetischer Mittelwert aus allen Kalibrierkonzentrationen
\bar{y}	arithmetischer Mittelwert aus allen Messwerten
n	Anzahl Kalibrierpunkte (Anzahl Kalibrierkonzentrationen)
o	Anzahl Wiederholmessungen je Kalibrierpunkt
k	gibt relativen Fehler an der Bestimmungsgrenze an, typischerweise: $k = 3$ (33 % rel. Fehler)
$f(x_i)$	von der Kalibrierfunktion zur Kalibrierstufe i vorhergesagter Messwert
Q_{xx}	Quadratsumme, Hilfsgröße
η	Hilfsgröße
s^2	(Schätzwert der) Varianz

n-P-1	Differenz aus Anzahl der Kalibrierkonzentrationen n und Grad des Polynoms der Kalibrierfunktion P (linear: P = 1; Polynom fünften Grades: p = 5)
$s_{y,x}$	(Schätzwert der) Reststandardabweichung der Kalibrierfunktion
E	Empfindlichkeit der Kalibrierfunktion, entspricht dem (mittleren) Anstieg der Kalibrierfunktion
b	Anstieg der linearen Kalibrierfunktion
m_n	Koeffizient von Potenz n der polynomischen Kalibrierfunktion
\bar{x}^p	Potenz p des arithmetischen Mittelwertes aus allen Kalibrierkonzentrationen
$s_{x0}(\text{linear})$	(Schätzwert der) Verfahrensstandardabweichung für die lineare Kalibrierung
$s_{x0}(\text{polyn. } x^5)$	(Schätzwert der) Verfahrensstandardabweichung für die Kalibrierfunktion fünften Grades
t(P,f,es)	einseitiges t-Quantil, gewählt für Wahrscheinlichkeit P und Anzahl Freiheitsgrade f
t(P,f,zs)	zweiseitiges t-Quantil, gewählt für Wahrscheinlichkeit P und Anzahl Freiheitsgrade f
P	Wahrscheinlichkeit; Bei dieser Arbeit wurde eine Wahrscheinlichkeit von 95 % für alle Rechnungen außer dem DAVID-Test angesetzt. Für den DAVID-Test wurde eine Wahrscheinlichkeit von 90 % (10 % Irrtumswahrscheinlichkeit) angesetzt.
WDF	an Seesand ermittelte Wiederfindung, Idealprobe ohne Matrix und Grund-Analytengehalt
WDF(RP)	an Realprobe (Umweltprobe) ermittelte Wiederfindung, Einbezug von Matrixeffekten
ω_{ist}	ermittelter Analyten-Gehalt für die aufgestockte Idealprobe
ω_{soll}	aus zugegebener Standardmenge berechneter Analyten-Gehalt für die aufgestockte Idealprobe
$\omega(\text{RP}+\omega_n)$	ermittelter Analyten-Gehalt für die um ω_n aufgestockte Realprobe
$\omega(\text{RP})$	ermittelter Analyten-Gehalt für die nicht aufgestockte Realprobe
ω_n	aus zugegebener Standardmenge berechneter Analyten-Gehalt der aufgestockten Realprobe

Methodenpräzision

Die Methodenpräzision ergibt sich als relative Standardabweichung s_r bzw. V_x von mindestens sechs Messwerten:

$$V_x = s_r \cdot 100 \% \quad (14)$$

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad (15)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \cdot \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (16)$$

Mit:

V_x	Variationskoeffizient
s_r	relative Standardabweichung
s	(Schätzwert der) Standardabweichung
x_i	einzelne, ermittelte Konzentration
n	Anzahl der Messungen

Die Methodenpräzision der GC–MS-Methode wurde im Rahmen der Validierung durch Herr GROßE [173] für BUV-Konzentration von 50 und 350 $\text{pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ bestimmt. Die bei einer späteren Kalibrierung für eine Messlösungskonzentration von 75 $\text{pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ und BPAF-d₄ als ISTD

($\approx 400 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$) erhaltenen Werte sind im Anhang als Tabelle A-5 zu finden. Der spätere ISTD Coronen- d_{12} diente hier als Analyt.

3.3.2 Methodenentwicklung MSPD-Extraktion für feste Proben

Die Entwicklung und Validierung der MSPD-Extraktionsmethode mit separater Schwefelentfernung wurde von STEFFEN GROßE im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt [173]. Parallel dazu fand die Evaluierung der MSPD-Extraktion mit integrierter Schwefelabtrennung statt. Als Ausgangspunkt hierfür diente die Arbeit von CARPINTEIRO *et al.* [12].

Herstellung des MSPD-Adsorbenses zu 10 % deaktiviertes Kieselgel

Zur Herstellung des Aufreinigungs-Sorbens für die MSPD wurde Kieselgel mit 60 Å Porenweite und 63 - 200 µm Partikelgröße in *n*-Hexan aufgeschlämmt. Gelöste Gase wurden durch 15-minütige Behandlung der Aufschlämmung unter Rühren im Ultraschallbad entfernt. Das aufgeschlämmte Kieselgel wurde in eine mit zwei MN 85/220 BF Glasfaserfiltern am Auslass verschlossene Glassäule (Innendurchmesser 3 cm) zu einer Füllhöhe von ca. 20 cm gepackt. Die Säule wurde anschließend nacheinander mit je mindestens 250 mL Cyclohexan, Dichlormethan und Methanol gespült. Nach dem Spülen wurden die Methanol-Reste mit Argon ausgetrieben und die Säule entpackt. Das gewaschene Kieselgel wurde bei 65 - 75 °C unter Atmosphärendruck bis zur Rieselfähigkeit vorgetrocknet. Das vorgetrocknete Kieselgel wurde für 4 h bei 200 °C im Vakuum ($p < 1 \text{ kPa}$) getrocknet. 50 g des vakuumgetrockneten Kieselgels wurden in einen austarierten Rundkolben mit Einstichen eingewogen. Es folgte eine erneute Trocknung für 1 h bei 200 °C im Vakuum ($p < 1 \text{ kPa}$). Nach der Trocknung wurde der Kolben mit dem Kieselgel im Exsikkator über Kieselgel mit Feuchtigkeitsindikator auf Raumtemperatur abgekühlt. Das enthaltene Kieselgel wurde mit 5 g Reinstwasser versetzt, mit einem Glasstopfen verschlossen, 5 min per Hand intensiv geschüttelt und danach 30 min am Rotationsverdampfer ($N \approx 15 \text{ min}^{-1}$) umgewälzt. Die Lagerung erfolgte im Exsikkator über Kieselgel mit Feuchtigkeitsindikator. Das deaktivierte Kieselgel wurde mindestens über Nacht gelagert, um eine homogene Deaktivierung sicherzustellen.

Die hohe Trocknungstemperatur von 200 °C wurde nach Vorversuchen zu Reagenzien-Blindwerten gewählt. In den Vorversuchen zeigte sich eine Abnahme der Flächen der Kohlenwasserstoffe- und des Phthalat-Peaks mit steigender Trocknungstemperatur für das verwendete Kieselgel. Bei der Erhitzung von Kieselgel von Raumtemperatur auf über

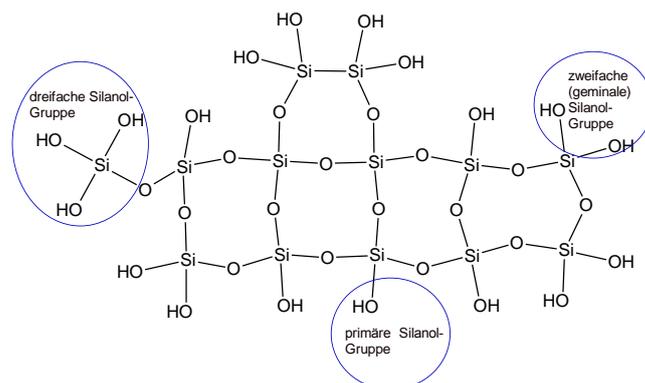


Abb. 19: Arten von Silanol-Gruppen bei Kieselgel

900 °C kommen nacheinander drei verschiedene Desorptionsquellen für Wasser zum Tragen. Bis 200 °C ist ein Großteil des wahrscheinlich physikalisch gebundenen Wassers desorbiert. Ab dieser Temperatur wird auch stark, wahrscheinlich über Wasserstoffbrücken oder in Poren gebundenes, Wasser frei. Auch geminale Silanol-Gruppen (Abbildung 19 oben links) stehen im Verdacht ab dieser Temperatur zu Siloxan-Gruppen zu kondensieren [198]. Die gewählte Trocknungstemperatur von 200 °C befindet sich somit bereits im Grenzbereich zur Degradation des Kieselgels. Dies muss jedoch angesichts der Gefahr einer Säulen- und Detektorüberladung durch die enthaltenen Verunreinigungen in Kauf genommen werden.

3.3.2.1 Methodenentwicklung MSPD mit integrierter Schwefelentfernung

PRUELL *et al.* integrierten die Schwefelentfernung in ihre Kieselgel-Säule [119]. Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse decken sich hinsichtlich der Schwefelentfernung mit denen von CARPINTEIRO *et al.* [12]. So wurde eine zufriedenstellende Schwefelentfernung erst nach langem Kontakt des Kupferpulvers mit den dispergierten Umweltproben bei der MSPD festgestellt. Hierzu wurden unterschiedliche Kupfermengen (0,01 bis 2,7 g) bei dem Dispergieren der Proben hinzugegeben. Die kupferhaltigen, dispergierten Proben wurden in einem angepassten Verfahren zu den MSPD-Säulen gepackt. Dazu wurden die als Säulen dienenden 20 mL Ganzglasspritzen mit LUER-Konus mit einem MN 85/220 BF Glasfaserfilter versehen. Auf diesen wurden zuerst 1,5 g wasserfreies Natriumsulfat zur Trocknung und darauf 1 g zu 10 % mit Reinstwasser deaktiviertes Kieselgel geschichtet und oben ebenfalls mit einem MN 85/220 BF Glasfaserfilter abgedeckt. Auf diesen wurde ein gereinigter Raschig-Ring als Abstandshalter mittig und hochkant gestellt und darauf anfangs ein später zwei weitere MN 85/220 BF Glasfaserfilter vorsichtig angedrückt. Hierauf wurde die Dispersionsmischung aus 1 g wasserfreiem Natriumsulfat, 2 g Kieselgur, 1 g Probe und der jeweiligen Menge aktiviertem Kupferpulver gegeben und verdichtet. Diese wurde zuvor im Glasmörser für 3 bis 4 min dispergiert. Die Dispersionsmischung wurde danach, inklusive dem darunterliegenden Glasfaserfilter, mit Cyclohexan vollständig durchtränkt und der LUER-Konus mit einem Stopfen verschlossen. Der unter dem Raschig-Ring liegende Aufreinigungsteil blieb dabei trocken. Ein zusätzlicher Cyclohexan-Überstand stellte die Benetzung über die Reaktionszeit sicher. Nach der gewünschten Reaktionszeit bzw. bei späteren Messungen über Nacht, wurde der Stopfen am Säulenfuß entfernt, die Säule mit Luftdruck verdichtet und mit 10 mL Dichlormethan eluiert. Da Probleme mit der Stabilität der Säule auftraten, wurde der Aufreinigungsteil der Säule bei späteren Versuchen separiert. Die Dispersionsmischung wurde direkt in eine 20 mL Ganzglasspitze mit eingelegten MN 85/220 BF Glasfaserfilter gegeben, verdichtet, mit Cyclohexan-Überstand durchtränkt und mit Stopfen verschlossen. Bei der Elution wurde das Eluat über eine 8 mL Ganzglas-SPE-Kartusche mit wasserfreiem

Natriumsulfat (0,5 g bei den Standardadditionsversuchen) und zu 10 % deaktivierten Kieselgel (0,5 g bei den Standard-Additionsversuchen) zur Aufreinigung zwischen zwei MN 85/220 BF Glasfaser-filtrern geleitet. Die verwendete Kieselgur und das Natriumsulfat wurden für 4 h bei 750 °C geblüht. Hierdurch wurde eine vorhandene Kohlenwasserstoff-Kontamination beseitigt.

Es wurde festgestellt, dass erst nach 16 h Kontaktzeit eine hinreichend vollständige Reaktion des Schwefels erfolgt war. Weiterhin wurde bemerkt, dass bei höheren Kupfermengen Analytenverluste, insbesondere des UV-P, auftreten. Siehe hierzu Abbildung 20. Für die MSPD mit integrierter Schwefelentfernung wurden 150 mg als optimale Menge an aktiviertem Kupferpulver in der Dispersionsmischung ermittelt. Aus Abbildung A-9 im Anhang ist ersichtlich, dass die alleinige Elution mit DCM unvollständig sein muss, da bei Nachelution mit Aceton deutlich höhere Signalintensitäten erzielt werden können. Eine Folge der Polarität der Analyten.

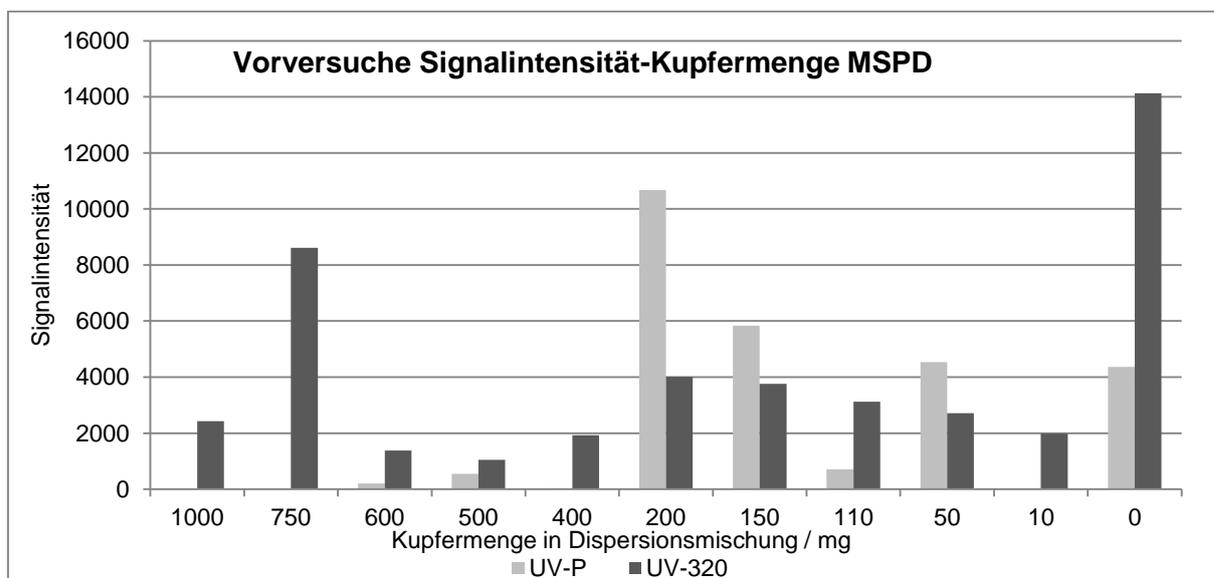


Abb. 20: Abhängigkeit der Signalintensität von der Kupfermenge bei der Schwefelentfernung

In Tabelle A-12 im Anhang sind die mittels MSPD bestimmten BUV-Gehalte der Probe „Schachtgraben“ aufgeführt. Auffällig sind die Differenzen zwischen den mittels externer Kalibrierung und den mittels Standardadditionsverfahren (SA), sowie den mittels Standardadditionsverfahren ohne Schwefelabtrennung bestimmten Gehalten. Dies gilt insbesondere für das UV-P. Zwischen den einzelnen Untersuchungen lagen 6 bzw. 8 Monate. Eine Komplexbildung der Analyten mit dem eingesetzten Kupfer als Hauptgrund für die unterschiedlichen Werte ist nach der Standardaddition ohne Schwefelabtrennung anzuzweifeln. Vorversuche und die Wiederfindungen der Standardaddition mit Kupfer bestätigten zwar ein solches Verhalten. Es ist für UV-P in den Datenblättern der Hersteller auch explizit beschrieben worden [38]. Die weiter gesunkenen Gehalte der Proben bei der Bestimmung

ohne Schwefelabtrennung sind allerdings vorrangig auf eine zu lange Lagerung der Proben zurückzuführen. Interessant sind die geringen Verluste im Falle des UV-234. Diese sind möglicherweise durch die geringe Flüchtigkeit der Verbindung bedingt.

Die angewandte MSPD mit integrierter Schwefel-Entfernung (Zweisäulen-MSPD) wurde aufgrund niedriger Wiederfindungen infolge Analyten-Komplexierung und des größeren Zeitaufwandes nicht über die Standardadditionsversuche an den Proben „Mühlital“, „Schachtgraben“ und „Spittelwasser“ (siehe Abbildungen A-23 und A-24, sowie Tabellen A-10, A-12 und A-13 im Anhang) hinaus fortgeführt. Bei diesen Proben fand eine Mischung aus DCM und Aceton im Verhältnis 3/1 V/V als Elutions-/Extraktionsmittel Anwendung. Die Verwendung dieses Gemisches, in Verbindung mit einer Reduktion der Kieselgelmenge in der Aufreinigungssäule von 1 g auf 0,5 g erbrachte eine Steigerung des Peakflächenverhältnisses von UV-P um ca. 50 %. Die Aufreinigungssäule enthielt zusätzlich 0,5 g geglähtes (4 h bei 750 °C) Natriumsulfat über dem Kieselgel. Die Dispersionsmischung bestand aus 1 g Probe, 1 g geglähtem (4 h bei 750 °C) Natriumsulfat, 2 g geglähter (4 h bei 750 °C) Kieselgur und 150 mg aktiviertem Kupferpulver (zuvor mit je 2x20 mL Methanol und DCM, sowie 20 mL Cyclohexan gewaschen und im Argonstrom getrocknet). Für die von Frau SÜLTMANN durchgeführten Untersuchungen wurde auf die MSPD mit separater Schwefel-Entfernung im Ultraschallbad zurückgegriffen.

3.3.2.2 Methodenentwicklung MSPD mit separater Schwefelentfernung mittels Ultraschall

Die von CARPINTEIRO *et al.* angewandte MSPD mit anschließender Schwefelentfernung wurde von Herrn GROßE am Arbeitskreis etabliert und validiert [173]. Die Evaluation umfasste Tests von Bisphenol AF-d₄ und Coronen-d₁₂ als internen bzw. Surrogat-Standard, den Deaktivierungsgrad des verwendeten Kieselgels und das Volumen des Eluenten. Die Schwefelabtrennung wurde hinsichtlich Lösungsmittel und Nachspülen auf maximale Wiederfindung hin optimiert. Sowohl die GC-MS-Messmethode, als auch das Gesamtverfahren wurden validiert. Die fertige Methodik für Umweltproben bedingte die 5-minütige Dispersion von 1 g getrockneter Probe mit 1 g wasserfreien Natriumsulfat und 2 g bzw. 3 g (Arbeit von Herrn GROßE) ausgeglühter Kieselgur. Diese Dispersionsmischung wurde auf 1 g mit Reinstwasser zu 10 % deaktivierten Kieselgels geschichtet, verdichtet und mit 10 mL Dichlormethan eluiert. Der Extrakt wurde mit 150 mg aktiviertem Kupferpulver 30 min im US-Bad behandelt, der Überstand abgenommen, bis zur Trockne eingeeengt und der ISTD (20 µL einer 1000 ng·µL⁻¹-Lösung) zugegeben. Die Probe wurde mit 100 µL DCM aufgenommen und mittels GC-MS gemessen.

Modellprobe

Zur Evaluation der einzelnen Methodenparameter und zur grundsätzlichen Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Methode durch Validierung wurde eine Modellprobe auf Grundlage von Seesand hergestellt. Der verwendete Seesand wurde zunächst 6 h bei 750 °C gegläht. Dem geglähten Seesand wurden ca. 350 ng·g⁻¹ BUVs und 0,1 % Schwefelpulver zugegeben. Diese wurden unter Zuhilfenahme von Dichlormethan homogen verteilt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und die Modellprobe fertiggetrocknet.

Verwendetes Kieselgel

Abweichend von den andern Versuchen mit Kieselgel als Sorbens wurde von Herrn GROßE bei 110 °C getrocknetes Kieselgel verwendet. Nach Zugabe der entsprechenden Wassermenge wurde 1 min per Hand geschüttelt und 3 h am Rotationsverdampfer umgewälzt.

Verwendetes Kupferpulver

Das Kupferpulver wurde entsprechend der Beschreibung unter 3.3.5.1 hergestellt und vor Verwendung 3-mal mit jeweils 5 mL Dichlormethan gewaschen.

Einfluss des Deaktivierungsgrades vom verwendeten Kieselgel

Es konnte von GROßE, in Übereinstimmung mit CARPINTEIRO *et al.*, gezeigt werden, dass das Optimum der Deaktivierung des Kieselgels für die MSPD bei 10 % Wasser bezogen auf die Masse des getrockneten Kieselgels liegt. Siehe hierzu Abbildung A-10 im Anhang [12, 173].

Einfluss des Elutionsvolumens

Die Methode wurde durch Hochskalierung der Werte aus der Arbeit von CARPINTEIRO *et al.* entwickelt. Analog zu dessen Ergebnissen erbrachte die Erhöhung des Elutionsvolumens an DCM von 10 auf 20 mL keine nennenswerte Verbesserung der Wiederfindung mit sich. Die hier erzielten Verbesserungen lagen durchgehend unter 5 %. Laut CARPINTEIRO *et al.* hätten nach 8 mL bereits 95 % der Analyten eluieren müssen, wenn man die hier verwendeten Reagenzien- und Probemengen in Betracht zieht. Die Ergebnisse hinsichtlich des Elutionsvolumens an DCM sind somit mit denen von CARPINTEIRO *et al.* vergleichbar [12].

Schwefelentfernung mit aktiviertem Kupferpulver

Die Kupferpulverbehandlung ist ein bewährtes Mittel zur Entfernung von Schwefel aus Proben-Matrices. Problematisch bei den BUVs, ist deren Neigung zur Komplexbildung mit Metallionen. Diese Eigenschaft korreliert mit den von Herrn GROßE nachgewiesenen Verlusten an UV-P bei der einfachen Behandlung des DCM-Analytenextraktes mit aktiviertem Kupferpulver im US-Bad. Deutlich zu erkennen sind die besseren Wieder-

findungen bei Verwendung des DCM/Aceton 3/1 V/V Gemisches und beim Nachspülen des Kupferpulvers mit diesem. Die anderen Analyten zeigen diesen Effekt nicht bzw. nur in geringem Ausmaße (Allyl-BZT). (vgl. Abbildung A-11 im Anhang) Verantwortlich hierfür ist wahrscheinlich eine sterische Behinderung der Komplexbildung durch die Substituenten am Phenolring der BUVs.

Validierung der MSPD Methode

Zur Validierung der Methode wurden die wichtigsten Leistungsparameter ermittelt. Die entsprechenden Werte sind in folgender Tabelle 10 aufgeführt.

Tab. 10: MSPD-Leistungsparameter aus externer Kalibrierung [173]

Analyt	Methodenpräzision (Variations- koeffizient) / %	Wiederfindung an Seesand (Idealprobe) / %	Nachweisgrenze* nach GC-MS- Methode / (ng·g ⁻¹)	Bestimmungsgrenze* nach GC- MS-Methode / (ng·g ⁻¹)
UV-P	35,7	24,5	3,5	11,1
Allyl-BZT	33,5	36,0	4,9	17,3
UV-320	10,7	69,2	4,5	15,9
UV-350	9,5	65,2	4,1	14,5
UV-328	9,2	68,2	4,5	16,1
UV-327	9,0	69,3	4,0	14,2
UV-571	7,3	64,0	18,7	66,8
UV-234	32,1	46,1	3,5	12,5
Coronen-d ₁₂	7,8	32,2	Surrogat-Standard	Surrogat-Standard

* Werte beziehen sich auf 1000 µL Messlösungsvolumen

Die hier beschriebene Methodik wurde auch zur Quantifizierung von BUVs in Umweltproben durch Frau SÜLTMANN verwendet. Die Extraktion fand bei diesen Versuchen jedoch mit DCM/Aceton 3/1 V/V statt, da dieses eine vollständigere Elution der Analyten bewirkt. Aufbauend auf der Arbeit von Herrn GROßE wurden Standardadditions- (SA-) Experimente mit drei verschiedenen Umweltproben mittels MSPD mit integrierter Schwefelentfernung durchgeführt. Siehe hierzu Tabelle 11 auf der nächsten Seite und Tabelle A-6 im Anhang. Die Abweichungen der Wiederfindungen von den an Seesand ermittelten sind wahrscheinlich auf Matrixeffekte zurückzuführen. Beim UV-P sind auch Analytenverluste infolge Komplexbildung mit dem Kupferpulver in der Dispersionsmischung möglich. Ein Verzicht auf die Schwefelentfernung führt jedoch zu teilweise deutlichen Leistungseinbußen (vgl. Tabelle A-10 im Anhang).

Tab. 11: Leistungsparameter MSPD m. integrierter S_0 -Entfernung aus SA-Experimenten an Realproben

Analyt	gemittelte Wiederfindungen (WDF) / %, Nachweisgrenzen (x_{NG}) / ($ng \cdot g^{-1}$) und Bestimmungsgrenzen (x_{BG}) / ($ng \cdot g^{-1}$) aus Standardadditionen an Umweltproben								
	Mischprobe aus Einzelproben Flussbett (23,3 %), Flussufer (39,8 %) Mittelinsel und Flussufer Richtung Straße (37,0 %) „Spittelwasser“			Probe „Mühltal“ genommen am 16.11.2015			Probe „Schachtgraben“		
	WDF	x_{NG}	x_{BG}	WDF	x_{NG}	x_{BG}	WDF	x_{NG}	x_{BG}
UV-P	10,2	2,6	7,2	7,4	3,3	7,9	11,7	5,1	15,4
Allyl-BZT	3,1	3,0	7,5	2,0	5,4	9,8	8,3	2,2	7,9
UV-320	9,1	4,4	9,0	5,9	3,2	8,0	3,6	6,5	18,2
UV-350	11,5	0,5	1,8	8,0	5,5	10,1	5,9	2,5	6,2
UV-326	5,0	9,7	11,3	5,5	3,4	8,4	3,7	4,0	12,9
UV-329	16,3	3,1	8,0	13,1	3,3	7,9	15,0	2,3	8,2
UV-328	7,6	6,2	10,3	5,2	4,3	9,0	21,5	6,4	18,2
UV-327	6,8	1,0	3,3	5,6	3,1	8,0	2,2	2,1	7,6
UV-571	11,0	4,6	15,2	8,7	21,3	39,2	12,1	8,4	30,0
UV-234	21,7	0,6	2,3	8,0	5,7	10,3	12,9	4,5	14,2

BUV-Analytik der Mikroplastik-Fraktion mittels MSPD und GC-MS

Die für die Mikroplastikabtrennung aus Sedimenten verwendeten Cellulosenitrat-Membranfilter wurden mittels der MSPD-Methode extrahiert und die Extrakte vermessen. Dabei zeigte sich, dass sich die Filter sehr gut im Glasmörser dispergieren lassen. Dies trifft auch auf die eingesetzten Modellkunststoffe zu. Eine Mischung aus dem PE-LD mit < 1 mm Partikelgröße und dem PE-UHMW mit 40 - 48 μm Partikelgröße ließ sich ohne Schmierneigung im Mörser mit Kieselgur und Natriumsulfat verreiben. Beim Ausspülen des Glasmörser mit Wasser wurde dieser sofort benetzt. Eine Kunststoffschicht hätte zum Abperlen des Wassers geführt. Hiermit ist eine Grundvoraussetzung für die Extraktion der Mikroplastik-Fraktion mittels MSPD geschaffen. Eine Kreuzkontamination zwischen einzelnen Proben bei der Dispersion ist daher grundsätzlich vermeidbar.

Die Validierung der MSPD mit separater Schwefelabtrennung für Kunststoff-Matrices erfolgte durch Frau SÜLTMANN. Sie wurde im Rahmen Ihrer Diplomarbeit zur Quantifizierung von BUVs in den extrahierten Mikroplastik-Fractionen verwendet. Die Methode wurde gegenüber der von Herr GROßE angewendeten modifiziert. DCM/Aceton 3/1 V/V diente als Elutionsmittel für die MSPD-Säule. Die Dispersionsmischung bestand aus Probe, 2 g Kieselgur und 1 g Natriumsulfat. Im Falle von Gesamtsedimenten wurden 1 g Probe, bei Mikroplastik-Fractionen die gesamte Fraktion samt Membranfilter und bei Kunststoffen 0,5 g für die Dispersionsmischung verwendet. Die Säule enthielt unterhalb der Dispersionsmischung 1 g

Natriumsulfat und darunter 1 g zu 10 % mit Reinstwasser deaktiviertes Kieselgel. Als Kunststoff wurden PE-LD in der Partikelgröße < 1 mm und PE-UHMW in der Partikelgröße 40 - 48 μm , jeweils aufgestockt mit jeweils 0,1 - 0,5 % BUVs verwendet [199].

Die MSPD stellte sich als nur eingeschränkt geeignet zur Quantifizierung von BUVs in Mikroplastikfraktionen heraus. Die erzielten Nachweisgrenzen lagen durchweg über der höchsten Kalibrierkonzentration der Standardaddition. Die Kalibrierkonzentrationen orientierten sich an typischen Einsatzkonzentrationen von BUVs in Kunststoffen. Bei der Dispersion fand kaum eine Verkleinerung der Kunststoffpartikel statt. Der Hauptvorteil der MSPD gegenüber der USE entfällt. Hiermit wird die Extraktionseffizienz begrenzt. Es ist denkbar, dass die bei der Standardaddition zugegebenen BUVs nur oberflächlich in das Plastik eindiffundiert waren. Hiermit würden sich die erzielten, guten Wiederfindung erklären. Ein denkbarer Grund für die hohen Nachweisgrenzen war der hohe Gehalt an Kohlenwasserstoffen in den MSPD-Extrakten. KWS werden bei der MSPD mitextrahiert und koeluiieren bei der GC-MS-Messung teilweise mit den BUVs. Es kommt zu Matrixeffekten, welche sich negativ auf die bestimmten Nachweisgrenzen auswirken. Die durch Standardaddition an dotierten, oberflächenmodifizierten PE-UHMW mit 40 - 48 μm Partikelgröße ermittelten Leistungsparameter sind im Anhang als Tabelle A-7 zu finden.

3.3.3 Methodenentwicklung Ultraschallextraktion für feste Proben

Die Ultraschallextraktion wurde im Rahmen einer Diplomarbeit zusammen mit der MSPD mit separater Schwefelentfernung evaluiert und deren Wiederfindung, sowie Methodenpräzision bestimmt [173]. Sie diente zunächst nur als Vergleichsmethode zur MSPD und wurde nach weiteren Anpassungen im letzten Teil der Arbeit als Extraktion für die Kieselgel-Aufreinigungschromatographie verwendet.

Die Verfahrensweise bei den Arbeiten von Herrn GROßE bestand aus der Extraktion von 1 g Probe mit 8 mL DCM im US-Bad für 15 min. Zusätzlich zur einfachen Extraktion wurde eine Doppelsextraktion mit je 20 min US-Behandlung und anschließender Vereinigung der Extrakte durchgeführt. Bei beiden Varianten wurden die Extrakte anschließend einer Schwefelentfernung im US-Bad entsprechend der der MSPD mit DCM/Aceton 3/1 V/V als Extraktionsmittel unterworfen. Wie aus den Leistungsparametern in Tabelle 12 ersichtlich, weist die doppelte USE nur leicht verbesserte Werte auf. Als Hauptgrund hierfür ist die Polarität des Extraktionsmittels (reines Dichlormethan) anzusehen [173]. Diese ist zu gering. Das Löslichkeitsgleichgewicht Probe-Extraktionsmittel liegt zu weit auf der Seite der Probe. Dieser Effekt beruht möglicherweise auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem UV-P, sowie in geringerem Ausmaße auch dem Allyl-BZT und der Probenmatrix. Bereits REDDY *et al.* bestimmten UV-P daher mit zwei unterschiedlichen Extraktionsverfahren. Auch hier zeigte sich UV-P als einziger BUV im sehr polaren alkalischen Methanol/Wasser-Extrakt [122]. Die

USE ist daher in Verbindung mit reinem DCM als nicht geeignet für die Quantifizierung von UV-P und Allyl-BZT anzusehen.

Tab. 12: Wiederfindungen und Methodenpräzisionen nach externer Kalibrierung [173]

Analyt	Wiederfindung	Wiederfindung	Methodenpräzision	Methodenpräzision
	einfache USE / %	doppelte USE / %	(Variationskoeffizient) einfache USE / %	(Variationskoeffizient) doppelte USE / %
UV-P	12,8	20,0	67,3	17,4
Allyl-BZT	40,9	43,5	18,0	10,7
UV-320	90,0	94,0	12,6	17,8
UV-350	85,7	89,3	12,9	16,5
UV-328	90,9	95,8	12,0	19,1
UV-327	90,7	95,9	12,6	19,8
UV-571	97,3	104,5	12,5	20,5
UV-234	97,4	105,6	13,0	15,8
Coronen-d ₁₂	96,3	68,5	n.b.	20,8

n.b.: nicht bestimmt

Für die Kombination mit der Kieselgel-NP-Chromatographie zur Alkanentfernung wurde mit dreifacher Ultraschall-Extraktion von je 15 min Dauer und einem Dichlormethan/Methanol 3/1 V/V Gemisch gearbeitet. Auf diese Weise wurde der Polarität des UV-P Rechnung getragen. Hierfür wurden anfänglich 10 g Probe zweimalig mit je 50 mL DCM/CH₃OH 3/1 V/V und ein drittes Mal mit 25 mL DCM/CH₃OH 3/1 V/V für je 15 min extrahiert. Es konnten keine hinreichend niedrigen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen erzielt werden. Die Probenmenge wurde daher auf 100 g erhöht. Die Extraktion erfolgte zweimalig mit je 100 mL DCM/CH₃OH 3/1 V/V und ein drittes Mal mit 50 mL DCM/CH₃OH 3/1 V/V für je 15 min im eisgekühlten US-Bad. Die Ansätze wurden dabei zur Sicherstellung einer gleichmäßigen Extraktion gelegentlich mittels Glasrührstab durchgerührt. Nach Ablauf der jeweils 15-minütigen Behandlungen wurden die Überstände am Glasstab durch eine mit zwei MN 85/200 BF Glasfaserfiltern bestückte 20 mL Ganzglasspritze druckfiltriert. Die Ganzglasspritzen mussten dabei aufgrund der Verstopfungsneigung der Filter mehrfach ersetzt werden. Die vereinigten Extrakte wurden am Rotationsverdampfer (Wasserbadtemperatur 45 °C) bis zur Trockne eingeeengt. Enthaltene Wasser wurde durch Zugabe von Methanol und erneutem Einengen entfernt (Schleppdestillation). Der Rückstand wurde mit Cyclohexan im US-Bad aufgenommen und auf ein Volumen von 1 mL gebracht (Maßkolben).

Die Verwendung von Methanol an Stelle von Aceton zu Erhöhung der Polarität des Extraktionsmittels wurde im Hinblick auf mögliche Addukt-Bildungen mit den Analyten gewählt. Von den protischen Lösungsmitteln ist ein möglicher Analytenverlust durch eine Reaktion mit dem Lösungsmittel beim Methanol am Geringsten (siehe Abschnitt 2.1.4.2).

Das DCM/CH₃OH 3/1 V/V-Gemisch wurde ursprünglich als Eluent für die Kieselgel-NP-Chromatographie entwickelt und aus Gründen der Rationalität auch für die Extraktion verwendet.

3.3.4 Methodenentwicklung Festphasenextraktionsmethode für Wasserproben

Die Parameter der Festphasenextraktionsmethode wurden von Herrn FABIAN KOLBE im Rahmen einer Diplomarbeit evaluiert [200].

SPE-Sorbentien

Als Festphasen für die Evaluation wurden Octadecyl- und Phenyl-modifiziertes Kieselgel verwendet. Die Anwendung dieser Standard-Sorbentien ist neben *Hydrophilic-Lipophilic-Balance* (HLB) zu Quantifizierung von BUVs in Wasserproben beschrieben worden [6]. Hinsichtlich einer Ausweitung des Analytenspektrums ist die Verwendung von Standard-Festphase vorteilhaft, da die Analysenbedingungen für andere Stoffe häufig schon bekannt sind. Da BUVs einen ausgeprägt aromatischen Charakter aufweisen, lag die Evaluation eines Phenyl-modifizierten Sorbens nahe. Ein möglicher Analytendurchbruch hängt neben der Kapazität des Sorbens (typischerweise unter 5 %) vor allem vom Verteilungsgleichgewicht der Analyten zwischen mobiler und stationärer Phase ab. Die Beschaffenheit des Sorbens muss deshalb nicht nur eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Analyten garantieren („gute Löslichkeit“ bzw. hinreichend hohe Adsorptionenthalpie), sondern sich gleichzeitig möglichst stark von der mobilen Phase unterscheiden. Nach erfolgter Solvatisierung und Konditionierung des Sorbens handelt es sich bei der Analyse von Wasserproben bei der mobilen Phase um Wasser. Bei HLB-Kartuschen ist die Polarität des Sorbens aufgrund der enthaltenen Vinylpyrrolidon-Einheiten verhältnismäßig hoch. Das Wasser der Probe ist jedoch polarer und bewirkt bei diesem Retentionsmechanismus eine merkliche Elution. Bei höheren Probenvolumina sind Analytenverluste die Folge. Die ebenfalls im HLB-Sorbens enthaltenen Divinylbenzen-Einheiten können BUVs über LONDON-Kräfte und π - π -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen retardieren. Diese spielen beim Wasser nur eine untergeordnete Rolle. Phenyl-modifiziertes Kieselgel sollte daher eine geringere Durchbruchneigung als HLB-Sorbentien besitzen, da es mehr π -Donor-Gruppen aufweist. Zum Vergleich und zur Verdeutlichung des Schwerpunktes der BUVs auf π -Wechselwirkungen wurde als zweites Sorbens Octadecyl-modifiziertes Kieselgel verwendet. Dieses ist mangels Donoren nicht zur π -Komplexbildung mit BUVs befähigt.

Für die Wiederfindungsexperimente wurden, falls nicht anders angegeben, je 400 mg Kieselgel eingewogen. Die Evaluation der Elutionsmittel Aceton, Ethylacetat und Methanol ergab eine über 96 %ige Elution beim Phenyl-modifiziertem Kieselgel, eine über 80 %ige Elution beim Octadecyl-modifiziertem Kieselgel für UV-571 und eine über 92 % Elution der

anderen BUVs beim Octadecyl-modifiziertem Kieselgel. Beim Octadecyl-modifizierten Kieselgel wurden in Verbindung mit Aceton als Eluent Wiederfindungen von teils deutlich über 100 % bestimmt. Die Wiederfindungen beim Phenyl-modifiziertem Kieselgel wiesen bis auf UV-234 eine sehr geringe Spannweite von 4,1 % auf. Im Falle von Ethylacetat als Eluent, waren die Wiederfindungen für beide RP-Sorbentien vergleichbar. Die erhöhten Wiederfindungen beim UV-234 sind auf die nicht erfolgte Konditionierung und somit auf Blindwerte zurückzuführen. Die geringe Wiederfindung für UV-571 bei der Kombination aus Methanol und C₁₈-Kieselgel erklärt sich möglicherweise aus einer Behinderung des Stoffübergangs infolge einer ungenügenden Benetzung des Sorbens.

Anschließend wurden die Analyt-Wiederfindungen mittels einer Modellprobe, welcher 30 % Vol. Methanol zugesetzt wurden, evaluiert. Dadurch sollte eine Adsorption der BUVs an die Glaswände der Behältnisse, wie in der Literatur beschrieben, unterbunden werden [143, 135]. Das Probenvolumen betrug 1 L. Die erzielten Wiederfindungen lagen mit Ausnahme von UV-P, Allyl-BZT und UV-350 unterhalb 30 %, teils sogar unter 10 %. Auch durch direkte Analyten-Zugabe beim Konditionierungsschritt ohne anschließende Modellprobenaufgabe konnten die Wiederfindungen mit Ausnahme von UV-P und Allyl-BZT nicht auf 60 % gesteigert werden. Eine Nachelution mit *n*-Hexan erbrachte ebenfalls keine Verbesserung. Die Sorbensmenge wurde daraufhin auf 1 g erhöht und das nach Konditionierung und BUV-Aufgabe als Probenersatz verwendeten Reinstwassers ebenfalls auf Analyten hin untersucht. Die Summe der vom Sorbens eluierten und den im Reinstwasser enthaltenen Stoffe betrug für beide Kieselgel-Typen und alle Analyten über 80 %. Ein Durchbruch erfolgt bereits bei Verwendung von Reinstwasser. Die in der Literatur beschriebene Verwendung von Methanol als Lösungsvermittler zur Vermeidung von Analyt-Adsorption an die Wandungen der Probengefäße ist daher kritisch zu sehen.

Versuchsweise wurden Extraktionen an zwei Umweltproben („Saale Bad Dürrenberg“, „Unstrut“) durchgeführt. Es erfolgte jeweils eine Dreifachbestimmung. Hierzu wurden in mit 2 ausgeglühten MN 85/220 BF Glasfaserfiltern versehene ausgeglühte 20 mL Ganzglas-spritzen 2,5 g Phenyl-modifiziertes Kieselgel (Machery-Nagel Chromabond Sorbent C₆H₅) eingewogen und mit 2 weiteren identischen Glasfaserfiltern abgedeckt und verdichtet. Die Benetzung und Konditionierung erfolgte mit jeweils 50 mL Toluol, Cyclohexan, Aceton, Methanol und Reinstwasser. Je Säule wurden 2 L Probe unter Zuhilfenahme eines ausgeglühten 250 mL Messzylinders, Vakuum und Argon (bis 2 bar Überdruck) aufgegeben. Die Säulen wurden nach der Probenaufgabe mit je 50 mL Reinstwasser gewaschen und anschließend der oberste Glasfaserfilter entfernt. Die Säulen wurden danach mittels Vakuum 1 h lang getrocknet. Bei der anschließenden Elution mit je 30 mL Ethylacetat zeigte sich, dass der Trocknungsschritt nicht vollständig war. Es eluierten je Säule noch ca. 1 mL Wasser. Die Eluate wurden am Rotationsverdampfer (Wasserbadtemperatur 45 °C) unter

Zugabe von Methanol (Schleppdestillation) bis zur Trockne eingengt, dreimal mit je 1 mL Cyclohexan im US-Bad aufgenommen und in einen Euterkolben überführt. Nach Zugabe des ISTD und Einengen auf 100 μL erfolgte die GC–MS-Messung im SIM- und Fullscan-Modus.

3.3.5 Methodenentwicklung Aufreinigung für Ultraschallextrakte

3.3.5.1 Aktiviertes Kupferpulver zur Schwefelentfernung

Die Herstellung des Kupferpulvers für MSPD und USE–Kieselgel-NP-Chromatographie orientierte sich an der Arbeit von ALBRECHT [201]. Hierzu wurden 120 g Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat unter Erwärmen in ca. 500 mL demineralisierten Wasser gelöst. Diese Lösung wurde mit 7 mL rauchender Salzsäure ($\omega(\text{HCl}) \geq 37\%$) angesäuert. Anschließend wurden portionsweise und unter ständigen Rühren im US-Bad 35 g Zinkstaub bis zur vollständigen Entfärbung der Lösung und Fällung des Kupfers zugegeben. Die farblose Lösung mit dem Kupferniederschlag wurde zur Auflösung nicht umgesetzten Zinkes nochmals mit 5 bis 10 mL rauchender Salzsäure unter Rühren im US-Bad versetzt. Das Kupfer wurde danach mittels Büchnertrichter und Vakuum auf einem Papierfilter niedergeschlagen. Auf den Filter wurde hierbei von oben zusätzlich Argon geleitet, um eine Oxidation des Kupfers zu unterbinden. Das Kupferpulver wurde unter der Schutzgasglocke nacheinander mit 500 mL demineralisierten Wasser, 100 mL Aceton und 100 mL mit Argon gespülten 2-Propanol gewaschen. Die Lagerung des Kupferpulvers nach der Herstellung erfolgte unter mit Argon gespültem 2-Propanol. Ein Zusatz von 1 % Ethanal zum 2-Propanol wirkte sich positiv auf die Haltbarkeit des aktivierten Kupferpulvers aus (Desoxidationsmittel).

Das Kupferpulver wurde unmittelbar vor der Verwendung zweimal mit 20 mL Methanol, zweimal mit 20 mL DCM und einmal mit 20 mL *n*-Hexan oder Cyclohexan gewaschen. Nach Trocknung im Argonstrom erfolgte die Einwaage von 150 mg zur jeweiligen Analyse in ein ausgeglühtes Zentrifugenröhrchen. Das Kupferpulver wurde sofort nach der Einwaage mit 1 mL Cyclohexan bedeckt, um einer Inaktivierung vorzubeugen. Nach Zugabe von 100 μL des USE gewonnenen Probenextraktes erfolgte eine 30 minütige Behandlung im US-Bad und anschließendes Abzentrifugieren für 5 min bei $N = 4000 \text{ min}^{-1}$. Der Überstand wurde in einen ausgeglühten Euterkolben überführt. Dieser Überstand wurde mit den Extrakten des verbleibenden Kupferrückstandes vereinigt und auf 100 bis 200 μL am Rotationsverdampfer (45 °C Wasserbadtemperatur) eingengt. Die zwei Extraktionen des Kupferrückstandes erfolgten jeweils durch Zugabe von 1,5 mL Cyclohexan zum Rückstand im Zentrifugenglas, Durchmischung mittels Schwenken und nochmalige Zugabe von 1 mL Cyclohexan. Das Zentrifugenglas wurde darauffolgend für 5 min im US-Bad behandelt und der Überstand nach 5 min Zentrifugieren bei $N = 5000 \text{ min}^{-1}$ abgenommen.

3.3.5.2 Kieselgel-NP-Säulenchromatographie zur Alkan-Entfernung - Teilmethode

Die für diese Arbeit angewendete Normalphasen-Chromatographie mit Kieselgel als Sorbens stellt eine Adaption der von PRUELL *et al.* angewendeten dar [119]. Bei dem verwendeten Sorbens handelt es sich ebenfalls um Kieselgel 60 Å mit 63 - 200 µm Partikelgröße. Im Gegensatz zur MSPD wird dieses im aktivierten Zustand verwendet. Hierzu wurde es in eine Glassäule mit 30 mm Innendurchmesser und 220 mm Länge mit eingelegten MN 85/220 BF Glasfaserfilter als Fritte gefüllt und anschließend mit 1,2 L DCM/CH₃OH 3/1 V/V gewaschen. Danach wurde an den Säulenausgang ein Vakuum ($\approx 0,4$ bar) angelegt und der Säulenkopf mit Argon ($\approx 0,3$ bar) beaufschlagt. Das Sorbens wurde auf diese Weise vom Lösungsmittel befreit. Es folgte die Vortrocknung im Trockenschrank bei 65 - 75 °C unter Atmosphärendruck bis zur Rieselfähigkeit. Das vorgetrocknete Kieselgel wurde für mind. 6 h bei 200 °C im Vakuum ($p < 1$ kPa, Vakuumtrockenschrank) getrocknet. Vor jeder Verwendung wurde das Kieselgel am Vortag für mind. 4 h bei 200 °C im Vakuum ($p < 1$ kPa) getrocknet und im Vakuum über Nacht abgekühlt. Unmittelbar vor der Verwendung wurde der Vakuumtrockenschrank mit Argon auf Umgebungsdruck gebracht, das benötigte Kieselgel eingewogen und der Trockenschrank danach sofort wieder auf $p < 1$ kPa evakuiert. Das Kieselgel wurde unmittelbar nach der Einwaage mit 1 cm Cyclohexan bedeckt und unter gelegentlichem Umrühren im US-Bad entgast. Die entgaste Aufschlammung wurde unter Nachspülen mit entgastem Cyclohexan in eine Glassäule mit 10 mm Innendurchmesser, 200 mm nutzbarer Länge, NS 14/23 Schliffhülse und PTFE-Hahn mit eingelegtem, ausgeglühtem MN 85/220 BF Glasfaserfilter gepackt und am Säulenkopf mit einem weiteren MN 85/200 BF Glasfaserfilter abgeschlossen. Sie wurde nach Konditionierung mit 10 mL entgastem Cyclohexan und 15 mL (10 mL für Methodenentwicklung) entgastem *n*-Pentan verwendet. Es wurden jeweils zwischen 4,33 und 4,34 g Kieselgel eingewogen. Dies entsprach einer Säulenlänge von ca. 12 cm.

Modellprobe

Um eine vorzeitige Alterung des GC-MS-Systems durch Matrices aus Umweltproben zu vermeiden, wurde zur Methodenentwicklung der Kieselgel-Chromatographie mit einer Modellprobe gearbeitet. Aus den vorangegangenen Untersuchungen mit MSPD-Extraktion wurden vor allem Alkane und niedere PAKs als Störsubstanzen identifiziert. Die Modellprobe enthielt daher 20 ng·µL⁻¹ BUVs & Coronen-d₁₂, 20 ng·µL⁻¹ Paraffin Schmelzbereich 56 - 58 °C und 2 ng·µL⁻¹ Fluoranthen (Koelution mit BPAF-d₄). Von dieser Modellprobe wurden für die Methodenentwicklungsversuche jeweils 100 µL auf die Chromatographiesäule aufgegeben und mit 200 µL Cyclohexan vermischt, um ein Nachspülen zu simulieren.

Evaluation der Elution der Alkane und niederen PAKs

Die zu beseitigenden Matrixbestandteile sind unpolarer als die in Rede stehenden Analyten. Sie eluieren daher im Waschschrift vor den BUVs. Zu Evaluation des Elutionsverhaltens von Fluoranthen und Paraffinen wurde eine fraktionierte Elution mit *n*-Pentan und DCM durchgeführt. Die *n*-Pentan-Fraktionen umfassten dabei: F1 (0 bis 20 mL); F2 (21 bis 35 mL), F3 (36 bis 50 mL), F4 (51 bis 60 mL), F5 (61 bis 70 mL), F6 (71 bis 80 mL), F7 (81 bis 90 mL). Die Fraktion F8 zur Elution der Analyten wurde mit 20 mL DCM gewonnen.

Die in der Modellprobe enthaltenen Paraffine eluierten dabei quantitativ in der Fraktion F1. Fluoranthen konnte in Spuren in den Fraktionen F3 und F7 nachgewiesen werden. Die Hauptmenge an Fluoranthen eluierte in Fraktion F5. In der DCM-Fraktion waren lediglich Spuren der Analyten Allyl-BZT, UV-326 und UV-327, sowie ca. 20 % des Coronen-d₁₂ enthalten.

Evaluation der Analyten-Elution

Ein Elutionsversuch mit Modellprobe, insgesamt 100 mL *n*-Pentan und 70 mL DCM ergab keine Analyten-Elution. Der Versuch zur Analyten-Elution wurde daher mit 80 mL *n*-Pentan zur Matrix-Elution, DCM/Ethylacetat 4/1 V/V Fraktionen F1 (0 bis 5 mL), F2 (6 bis 15 mL), F3 (16 bis 25 mL), F4 (26 bis 35 mL), F5 (36 bis 45 mL), F6 (46 bis 55 mL), F7 (56 bis 65 mL), F8 (66 bis 93,5 mL) und einer Ethylacetat-Fraktion F9 (50 mL) wiederholt. Dabei zeigte sich eine schleppende Elution der Analyten (Tailing). Insbesondere das UV-P eluierte erst bei Verwendung des reinen Ethylacetats (Fraktion F9). Siehe hierzu nachfolgende Abbildung 21.

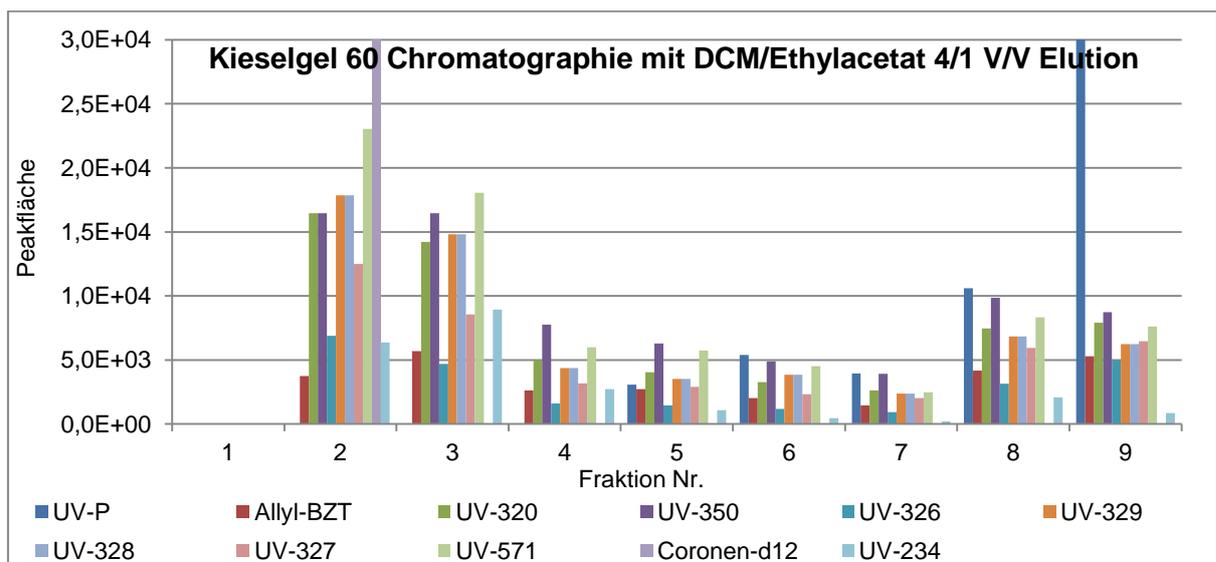


Abb. 21: Elutionsversuch mit Dichlormethan/Ethylacetat 4/1 V/V

Zur Optimierung der Eluenten-Zusammensetzung wurde im Folgenden ein Gemisch aus DCM/Methanol 1/1 V/V getestet. Hierbei führten bereits die ersten 5 mL zu einem Riss des chromatographischen Bettes. Bezogen auf die aufsummierten Flächeneinheiten eluierte UV-P nach 20 mL des DCM/Methanol-Gemisches vollständig und jeweils über 49 % der restlichen Analyte. Nach 50 mL lagen die geringsten, aufsummierten Flächeneinheiten (UV-326) bei über 64 %.

Methanol birgt, verglichen mit Aceton, geringere Risiken in Bezug auf eine Reaktion mit den BUVs. Daher wurde versucht den Effekt des Säulenreißens zu unterdrücken, um Methanol als polaren Teil des Eluentengemisches weiter verwenden zu können. Der beobachtete Säulenriss ist auf die exotherme Absorption des Methanols durch das Kieselgel zurückzuführen. Die entstehende Absorptionsenthalpie bewirkt eine Dampfblasenbildung. Die gebildeten Dampfblasen treiben das Säulenbett auseinander. Die Unterdrückung der Dampfblasenbildung erfolgte durch Reduktion des Methanolanteiles im Eluentengemisch (DCM/CH₃OH 3/1 V/V) auf 25 % Vol., sowie durch den zusätzlichen Einsatz eines Zwischeneluenten (DCM/CH₃OH 19/1 V/V) mit weiter reduziertem Methanolgehalt von 5 % Vol. (3 %). Als Volumen für den Zwischeneluenten wurde 15 mL gewählt. Dadurch fand eine langsamere Entwicklung der Absorptionsenthalpie statt und es resultierte ein geringerer Dampfdruck des DCMs. Die dadurch erzielte Deaktivierung des Kieselgels mit Methanol entspricht ca. 13,7 %. Die Elutionsverteilung über die einzelnen Fraktionen ist in Abbildung 22 wiedergegeben. Die Fraktionen F1 (0 bis 5 mL) und F2 (6 bis 15 mL) wurden dabei mit DCM/CH₃OH 19/1 V/V (Zwischeneluent) und die Fraktionen F3 bis F9 mit jeweils 25 mL DCM/CH₃OH 3/1 V/V (Haupteluent) als mobiler Phase gewonnen.

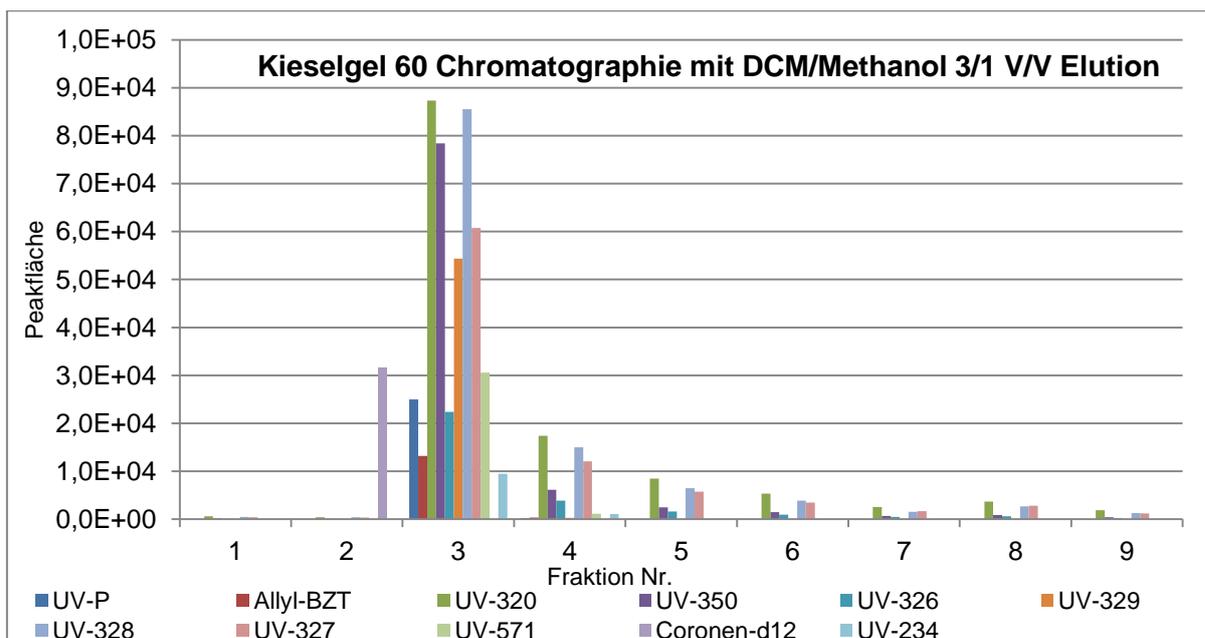


Abb. 22: Elutionsversuch mit Dichlormethan/Methanol 3/1 V/V

Die geringsten, über die Fraktionen F1 bis F6 (100 mL Haupteluent) aufsummierten, Flächeneinheiten betragen 93,5 % für das UV-327. Auch ohne Einbezug der mit Zwischeneluenten gewonnenen Fraktionen F1 und F2 lag dieser Wert noch bei 92,7 % und die Analytenfraktion war nahezu frei von Fluoranthren. Eine Wiederholung des Elutionsversuches unter Verwendung eines US-Extraktes aus 5 g der Probe „Klärwerk DOW Chemical“ vom 14.11.16 zusätzlich zur Modellprobe, DCM/CH₃OH 3/1 V/V-Fractionen von 10 mL und eines DCM/CH₃OH 3/1 V/V-Gesamtvolumens von 200 mL erbrachte ähnliche Resultate (Abbildung 23). Die niedrigsten Werte für das Verhältnis der aufsummierten Flächeneinheiten von Fraktion F1 bis F2 (100 mL Haupteluent) bezogen auf die aufsummierten Flächeneinheiten über alle Fraktionen betrug 96,0 % für UV-327.

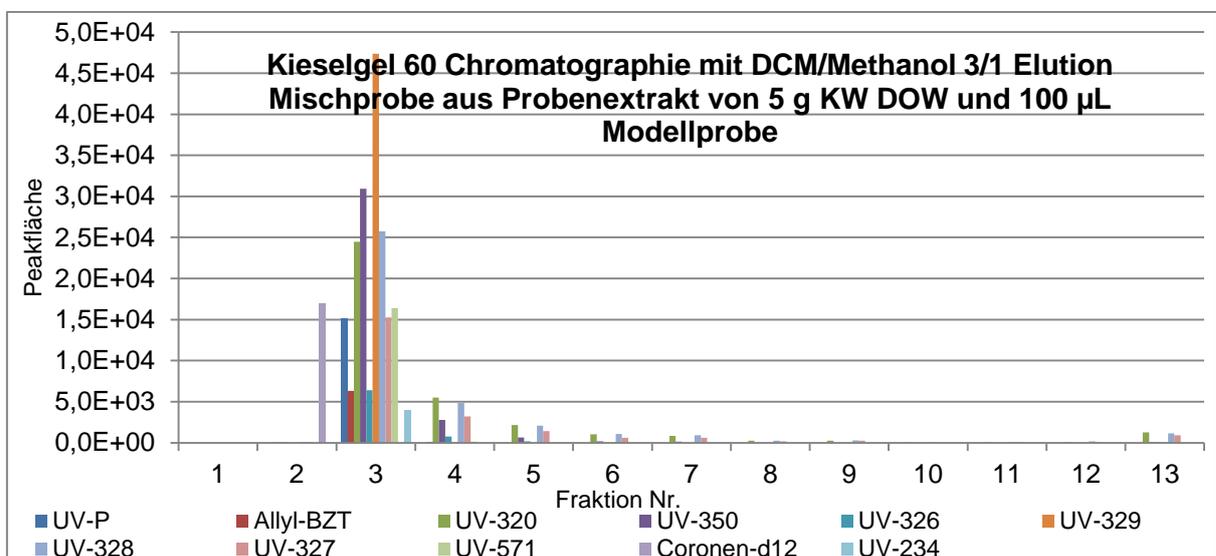


Abb. 23: Elutionsversuch mit Dichlormethan/Methanol 3/1 V/V und Probe „Klärwerk DOW Chemical“



Abb. 24: Elutionsversuch mit DCM/CH₃OH 3/1 V/V und Probe „Klärwerk DOW Chemical“: Färbung der Eluate

3.3.5.3 Graphitierter Ruß zur Entfärbung des Probenextraktes - Teilmethode

Wie aus Abbildung 24 zu erkennen, ist der mittels Kieselgel-Chromatographie aufgereinigte Extrakt der Probe vom Klärwerk DOW Chemical stark gefärbt. Zur Schonung des Liners des GC-MS-Systems und zur Erhöhung der Robustheit der Methode gegen Probenmatrixes ist nach der Entfernung der Alkane noch eine Entfärbung des Extraktes notwendig. Bei Arbeiten mit der Probe vom Klärwerk DOW Chemical musste bereits nach zwei Injektionen der Liner getauscht werden. Je Probe sind zur Identifikation von Ausreißern mindestens drei Messungen nötig. Die alleinige Aufreinigung mittels Kupferpulver-Schwefelentfernung und Kieselgel-NP-Chromatographie ist daher nicht ausreichend.

Die störenden Matrixbestandteile können unterschiedlicher Natur sein. Hochmolekulare Stoffe, wie beispielsweise Huminstoffe, lagern sich aufgrund ihres niedrigen Dampfdruckes im Liner ab. Bei den gewählten Injektorblock-Temperaturen ist keine Verdampfung möglich. Problematisch sind jedoch auch niedermolekulare, zur Polymerisation im Liner befähigte, Verbindungen. Hochmolekulare Störsubstanzen lassen sich durch Größenausschlusschromatographie, wie sie von NAKATA *et al.* [10, 126, 34, 132] angewendet wurde, effektiv von kleinen Molekülen wie BUVs abtrennen. Die Trennung niedermolekularer Stoffe voneinander ist mit Größenausschlusschromatographie allerdings nicht zu erreichen. Hierzu sind andere chromatographische Verfahren notwendig.

Zu diesem Zweck wurde auf Grundlage einer bereits am Arbeitskreis angewendeten Methode [201] eine Probenextrakt-Entfärbung mit graphitierter Ruß (GCB) evaluiert. GCB besitzt eine Affinität zu ebenen, aromatischen Strukturen. Hierdurch lassen sich hochmolekulare Matrixbestandteile entfernen. Diese verfügen meist über konjugierte π -Systeme und können so in Wechselwirkung mit dem GCB treten. Zusätzlich ist GCB als RP-Sorbens zur Retardierung anderer, unpolarer Stoffe befähigt. Eine Reduktion von polymerisierbaren Matrixbestandteilen sollte daher ebenso möglich sein. Es ist jedoch eine sorgfältige Evaluation der benötigten GCB-Menge erforderlich, da BUVs als planare, aromatische Systeme ebenfalls ein geeignetes Sorbat für GCB darstellen.

Entfärbungskraft unterschiedlicher GCB-Einwaagen

Für diese Arbeit wurden GCB-Mengen von 0,05 g bis 0,5 g auf ihre Eignung zur Aufreinigung von Proben für die BUV-Analytik hin untersucht. Hierfür wurden in einem Vorversuch 50,1 g der Probe vom Klärwerk DOW Chemical dreimal mit je 50 mL DCM/CH₃OH V/V für 15 min im US-Bad extrahiert, die Extrakte vereinigt und mit Extraktionsmittel auf



Abb. 25: 30 mL des Probenextraktes „Klärwerk DOW Chemical“ eingeengt auf 100 μ L.
Links: Filtriert
Rechts: Nach Aufreinigung an 0,51 g GCB

250 mL aufgefüllt. Es wurden hiervon jeweils 30 mL auf eine mit 0,29 g GCB befüllte 8 mL-SPE-Kartusche, eine mit 0,51 g GCB befüllte 8 mL-SPE-Kartusche, eine mit 0,26 g GCB befüllte 20 mL Ganzglasspritze und eine mit 0,51 g GCB befüllte 20 mL Ganzglasspritze gegeben. Der graphitierte Ruß befand sich dabei jeweils zwischen zwei MN 85/220 BF Glasfaserfiltern. Die eingeeengten Eluate der 8 mL SPE-Kartuschen waren dabei leicht beige gefärbt (Abbildung 25). Das Eluat der 20 mL Ganzglasspritze mit 0,293 g GCB wies eine gelbe, das der 20 mL Ganzglasspritze mit 0,5104 g GC eine hellgelbe Färbung auf. Im folgenden Vorversuch wurde die Wiederfindung mit 0,25 g und 0,5 g GCB jeweils in einer 20 mL Ganzglasspritze evaluiert. Die erzielten Wiederfindungen sind im Anhang als Tabelle A-8 gelistet.

Von den gefundenen Wiederfindungen sind die des UV-326 und UV-571 als realistisch anzusehen. Coronen- d_{12} -Peaks waren nicht vorhanden. Die Wiederfindungen der anderen Analyten sind möglicherweise durch Blindwerte beeinflusst. Es lässt sich ableiten, dass die verwendete Menge an GCB in beiden Fällen zu groß gewählt wurde.

Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wurde ein Extrakt aus 50,2 g der Probe „Klärwerk DOW Chemical“ (2x mit je 50 mL und 1x mit 25 mL DCM/CH₃OH 3/1 V/V, je 15 min USE) hergestellt (1 mL in Cyclohexan). Hiervon wurden je 100 µL auf eine mit 50 mg GCB, eine mit 75 mg GCB, eine mit 152 mg GCB und eine mit 251 mg GCB gefüllte SPE-Kartusche mit Glasfaserfiltern gegeben. Es folgte die Elution mit 80 mL *n*-Pentan, 15 mL DCM/CH₃OH 19/1 V/V und 70 mL DCM/CH₃OH 3/1 V/V. Das *n*-Pentan und die DCM/CH₃OH-Eluate (Analytenfraktion) wurden jeweils bis zur Trockne eingeeengt, mit 100 µL Cyclohexan aufgenommen und in einen Mikroeinsatz für GC-Probengläschen gefüllt (Abbildung 26). Die Helligkeit des jeweiligen, mit 0,25 g GCB behandelten Extraktes unterschied sich dabei unmerklich von dem jeweiligen mit 0,15 g GCB behandelten. Die mit



Abb. 26: Probenextrakte aufgereinigt mit unterschiedlichen GCB-Mengen
 Von links nach rechts: 251 mg GCB, 152 mg GCB, 75 mg GCB und 50 mg GCB

0,075 g und 0,05 g GCB aufgereinigten Extrakte sind bereits merklich gefärbt. Der Einsatz von 150 mg GCB ist daher vom Standpunkt der Entfärbungskraft als Optimum anzusehen.

Analytenverluste durch GCB

Wie Eingangs bereits erwähnt, absorbiert GCB auch BUVs. Daher wurden zur Sicherstellung der Leistungsfähigkeit der Methode SPE-Kartuschen-Säulen mit GCB-Mengen von 50 mg bis 250 mg auf die erzielbaren BUV-Wiederfindungen hin evaluiert. Vor der Probenaufgabe erfolgte ein Konditionierungsschritt mit 10 mL Cyclohexan und 20 mL n-Pentan. Als Probe dienten 100 μL einer $5 \text{ ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ BUV / Coronen- d_{12} -Standardlösung. Die Säulen wurden jeweils mit 15 mL DCM/CH₃OH 19/1 V/V und 70 mL DCM/CH₃OH 3/1 V/V entsprechend der Analytenelution bei der Kieselgelchromatographie in einen Spitzkolben eluiert. Die vereinigten Extrakte wurden bis zur Trockne eingeeengt, mit Cyclohexan im US-Bad aufgenommen, mit Cyclohexan auf ein Volumen von 5 mL gebracht und mittels GC-MS gemessen. Die einzelnen Wiederfindungen sind in folgender Tabelle 13 wiedergegeben.

Tab. 13: BUV-Wiederfindungen für unterschiedliche GCB-Mengen

Analyt	Wiederfindung	Wiederfindung	Wiederfindung	Wiederfindung
	m(GCB) = 250 mg / %	m(GCB) = 151 mg / %	m(GCB) = 76 mg / %	m(GCB) = 50 mg / %
UV-P	2,1	35,1	94,7	75,3
Allyl-BZT	11,1	63,4	107,4	100,8
UV-320	106,8	106,6	109,3	102,8
UV-350	103,4	104,5	107,5	104,5
UV-326	104,9	104,7	103,1	102,7
UV-329	113,1	112,8	123,7	112,7
UV-328	106,4	108,0	109,7	104,6
UV-327	103,7	106,1	111,0	104,3
UV-571	72,6	90,0	106,2	104,0
Coronen- d_{12}	0,0	0,0	0,0	0,0
UV-234	103,9	109,1	102,2	105,6

Aus Tabelle 13 ist ersichtlich, dass 75 mg die optimale Menge an GCB darstellt. Hiermit werden die höchsten Wiederfindungen erzielt. Höhere Mengen führen zu Analytenverlusten infolge Absorption. Kleinere Mengen an GCB gewährleisten keine hinreichende Entfernung der Matrixbestandteile. Es kommt zu vermehrten Matrixsuppressionseffekten bei der GC-MS-Messung. Die vollständige Entfernung des Coronen- d_{12} durch das GCB verbietet dessen Einsatz als Surrogat-Standard für die Methode, belegt jedoch gleichzeitig die Eignung des GCB zur Entfernung von PAKs.

3.3.5.4 Kombinierte Säulenchromatographie–GCB-Aufreinigungsmethode

Basierend auf den Einzelmethoden wurde ein kombiniertes Verfahren aus NP-Kieselgel-Chromatographie zu Alkanentfernung und GCB zur Entfärbung des Probenextraktes entwickelt. Auf diese Weise wurde der Einengungsschritt zwischen den Methoden eingespart.

Für diese Methodenentwicklung wurde eine Modellprobe mit je $\approx 7,5 \text{ ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ UV-P, Allyl-BZT, UV-320, UV-350, UV-326, UV-329, UV-328, UV-327 und Coronen- d_{12} , $\approx 33,75 \text{ ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ UV-571, $\approx 15 \text{ ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ UV-234, je $\approx 250 \text{ ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ Fluoranthen und Pyren und $\approx 1250 \text{ ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ Paraffinen verwendet. Hiervon wurden jeweils $100 \mu\text{L}$ auf die betreffende Säule aufgegeben. Zunächst wurden beide Sorbentien in eine Säule gepackt. Hierzu wurde analog zu 3.3.5.2 eine Glassäule ($10\times 200 \text{ mm}$) mit Kieselgel ($4,32 \text{ g}$) und darauf mit 76 mg GCB gepackt. Am Säulenfuß, zwischen Kieselgel und GCB und als Abschluss am Säulenkopf befand sich jeweils ein ausgeglühter MN 85/220 BF Glasfaserfilter. Diese Säule wurde nacheinander mit 10 mL Cyclohexan und 15 mL *n*-Pentan konditioniert und nach Aufgabe von $100 \mu\text{L}$ Modellprobe + $200 \mu\text{L}$ Cyclohexan wie folgt fraktioniert eluiert: Fraktionen F1 bis F10 mit je 10 mL *n*-Pentan, Fraktionen F11 und F12 mit je 50 mL *n*-Pentan und Fraktion F13 mit nacheinander 15 mL DCM/CH₃OH 19/1 V/V und 70 mL DCM/CH₃OH 3/1 V/V. Die Fraktionen wurden jeweils bis zur Trockne am Rotationsverdampfer (Badtemperatur $45 \text{ }^\circ\text{C}$) eingengt, dreimal mit Cyclohexan im US-Bad aufgenommen und nach Zugabe von BPAF- d_4 als internem Standard auf ein Volumen von 5 mL gebracht. Die Extrakte wurden mittels GC–MS vermessen (Fullscan und SIM). Paraffine konnten bis zur Fraktion F7 (bis 70 mL *n*-Pentan) nachgewiesen werden.

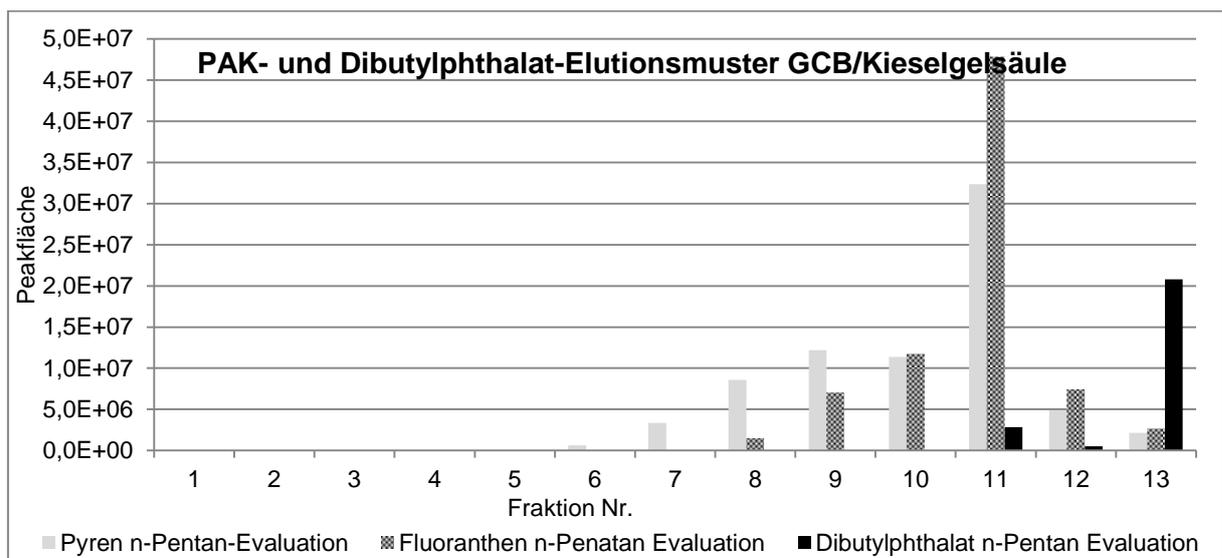


Abb. 27: Evaluation der *n*-Pentan-Elution auf PAKs und Di-*n*-butylphthalat

Pyren war ab Fraktion F7, Fluoranthen ab Fraktion F6 nachweisbar. In den Fraktionen F11, F12 und F13 konnte zusätzlich Di-*n*-butylphthalat nachgewiesen werden. BUVs fanden sich ausschließlich in Fraktion F13. Coronen- d_{12} konnte in keiner Fraktion nachgewiesen werden. Siehe hierzu Abbildung 27. Es ist ersichtlich, dass die Matrixbestandteile später eluieren, als bei der reinen Kieselgel-Chromatographie. Die BUVs eluieren jedoch analog zur reinen Kieselgelchromatographie nur mit den Dichlormethan/Methanol-Gemischen. Die Trennleistung ist im Vergleich zur Kieselgelchromatographie herabgesetzt und das erforderliche *n*-Pentan-Volumen erhöht. Zusätzlich treten Überspülverluste beim Packen des GCBs auf das Kiesel auf. Hierdurch reduziert sich die Reproduzierbarkeit, da bereits geringe Unterschiede bei der GCB-Einwaage einen Einfluss auf die BUV-Wiederfindung haben. Das GCB wurde daher für die folgenden Methodenentwicklungsversuche und die mit der Methodik untersuchten Umweltproben in Form einer separaten Säule verwendet. Das GCB (75 mg) wurde dabei entsprechend der Vorversuche in einer 8 mL SPE-Kartusche zwischen zwei MN 85/220 BF Glasfaserfiltern trocken eingewogen. Auf eine entsprechend Methodenentwicklung unter 3.3.5.2 hergestellte und konditionierte Kieselgelsäule wurde 100 μ L Modellprobe und 200 μ L Cyclohexan gegeben. Es folgte eine Elution mit 80 mL *n*-Pentan, deren Eluat verworfen wurde. Anschließend wurde mit 15 mL DCM/CH₃OH 19/1 V/V eluiert. Die ersten 5 mL Eluat wurden als F1 gesammelt. Danach wurde die GCB-Säule unter der Kieselgelsäule positioniert, sodass das Eluat der Kieselgelsäule das GCB passierte. Auf diese Weise wurden weitere 10 mL DCM/CH₃OH 19/1 V/V-Eluat als Fraktion F2 gewonnen. Die folgenden Fraktionen F3 bis F12 wurden mit jeweils 10 mL und Fraktion F13 mit 100 mL DCM/CH₃OH 3/1 V/V eluiert. Alle Fraktionen wurden am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt, im US-Bad dreimal mit je 1 mL Cyclohexan aufgenommen, mit BPAF- d_4 als internem Standard versetzt, auf ein Volumen von 5 mL gebracht und mittels GC-MS gemessen (Fullscan und SIM).

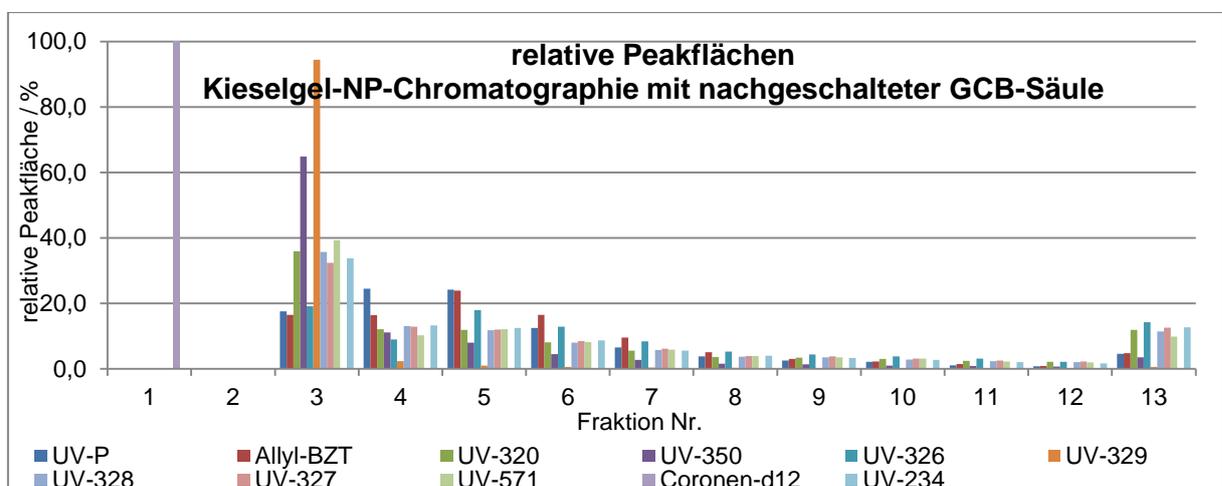


Abb. 28: Elutionsmuster der kombinierten Kieselgel-Chromatographie-GCB-Aufreinigung

Die relativen Peakflächen (Peakfläche eines Analyten \times der Fraktion F_n bezogen auf die Summe der Peakflächen des Analyten \times über alle Fraktionen) sind Abbildung 28 zu entnehmen. Es zeigt sich eine deutliche Retardierung und ein starkes Tailing der BUVs über die einzelnen Fraktionen. Coronen- d_{12} ist vollständig von den BUVs abgetrennt. Der Versuch wurde darauffolgend mit einigen Modifikationen wiederholt: F1 wurde verworfen. F2 bis F12 (100 mL DCM/CH₃OH 3/1 V/V) wurden als eine Fraktion gesammelt. An Stelle von Fraktion F13 wurden drei jeweils mit 25 mL DCM/CH₃OH 3/1 V/V eluierte Fraktionen gewonnen. Die über die Fraktionen aufsummierten Wiederfindungen sind der folgenden Tabelle 14 zu entnehmen.

Tab. 14: Über mehrere Fraktionen aufsummierte Wiederfindungen der kombinierten Kieselgel-Chromatographie-GCB-Aufreinigung

Analyt	Aufsummierte Wiederfindungen / %			
	Fraktion F1 (10 ml DCM/CH ₃ OH 19/1 V/V + 100 mL DCM/CH ₃ OH 3/1 V/V)	Fraktionen F1 + F2 (10 ml DCM/CH ₃ OH 19/1 V/V + 125 mL DCM/CH ₃ OH 3/1 V/V)	Fraktionen F1 + F2 + F3 (10 ml DCM/CH ₃ OH 19/1 V/V + 150 mL DCM/CH ₃ OH 3/1 V/V)	Fraktionen F1 + F2 + F3 + F4 (10 ml DCM/CH ₃ OH 19/1 V/V + 175 mL DCM/CH ₃ OH 3/1 V/V)
UV-P	132,4	135,7	137,9	139,1
Allyl-BZT	94,7	97,1	98,8	100,0
UV-320	71,6	75,1	77,9	80,0
UV-350	92,9	94,4	95,7	96,5
UV-326	70,9	75,4	78,6	81,2
UV-329	101,0	101,8	102,3	102,8
UV-328	73,1	76,7	79,2	81,5
UV-327	71,1	74,9	77,9	80,3
Σ UV-571-Isomere	85,3	89,8	92,8	94,9
UV-234	64,0	68,3	71,4	74,0

Die Gesamtmethode wurde anschließend zur Überprüfung auf Blindwerte ohne Probe durchgeführt. Dabei wurden hohe Werte bis hin zu über 500 pg· μ L⁻¹ beim UV-P in den Messlösungen festgestellt. Daraufhin wurden die GCB-Einwaagen nach einem Waschschrift einer Elution mit 50 mL DCM unterworfen, die Eluate mit 100 μ L Cyclohexan aufgenommen und mittels GC-MS vermessen. In Abbildung A-12 im Anhang sind die Fullscan-Läufe der GCB-Eluate mit einem Eluat der vorhergehenden Blindwert-Ermittlung dargestellt. Es ist ersichtlich, dass ein Großteil der Störpeaks auf Verunreinigungen des GCBs zurückzuführen sind. Die GCB-Säulen wurden daher bei allen folgenden Versuchen vor der Verwendung mit jeweils 25 mL *n*-Pentan und DCM konditioniert.

Auf Umweltproben angewendete Gesamtmethode

Zur Vermeidung von Blindwerten wurden alle Glasgeräte mit Ausnahme von Messzylindern zum Abmessen der Eluentenvolumina und Maßkolben vor der Verwendung ausgeglüht. Der verwendete Muffelofen wurde hierzu einen Tag vor Beginn der Probenaufarbeitung beschickt. Die Geräte wurden auf 550 °C erhitzt und 30 min auf dieser Temperatur gehalten. Der Muffelofen kühlte anschließend über Nacht ab. Die Glasgeräte wurden am nächsten Tag noch heiß (> 150 °C) entnommen, mit Aluminiumfolie abgedeckt und nach Abkühlung auf Raumtemperatur verwendet. Verschmutzte Glasgeräte wurden mit technischem Aceton vorgereinigt und mit alkalischem Reiniger abgewaschen. Die gereinigten Geräte wurden nacheinander mit verdünnter Salpetersäure ($\omega(\text{HNO}_3) < 1\%$), demineralisiertem Wasser, technischem Methanol und technischem Ethanol gespült und erneut ausgeglüht. Glasfaserfilter wurden für mindestens 4 h bei 450 °C ausgeglüht und anschließend im mitgeglühtem Wägegglas aufbewahrt, um eine erneute Kontamination zu vermeiden. Nach spätestens einem Monat erfolgte ein erneutes Ausglühen, um eine Anreicherung von Störsubstanzen zu vermeiden.

Für die finale, auf Umweltproben angewendete, Methode wurden 100 g der getrockneten und gesiebten Probe in einem hohem 250 mL Becherglas extrahiert. Die Extraktion erfolgte zweimal nacheinander mit je 100 mL und danach einmal mit 50 mL DCM/CH₃OH 3/1 V/V. Die Extraktionsdauer betrug jeweils 15 min und erfolgte im mit Eis unter 20 °C gehaltenem US-Bad. Die Extrakte wurden durch mit je zwei MN 85/220 BF-Glasfaserfiltern ausgestattete 20 mL-Ganzglasspritzen in einen 250 mL Spitzkolben druckfiltriert (bis 2 bar Argon). Je Probe wurden drei Spritzen vorbereitet, da die verwendeten Filter schnell verstopften. Die filtrierten und vereinigten Extrakte wurden am Rotationsverdampfer (Wasserbadtemperatur 45 °C) bis zur Trockne eingeengt. Enthaltenes Wasser wurde durch Zugabe von Methanol destillativ entfernt (Schleppdestillation). Der Rückstand wurde dreimal mit je 2 mL Cyclohexan im US-Bad aufgenommen und in einen 10 mL Spitzkolben überführt. Der überführte Extrakt wurde am Rotationsverdampfer auf unter 0,25 mL eingeengt, quantitativ in einen 1 mL Maßkolben überführt und bis zur Marke aufgefüllt.

Zur Schwefelabtrennung wurden zwei Spatel, entsprechend 3.3.5.1 hergestelltes, unter 2-Propanol aufbewahrtes, aktiviertes Kupferpulver nacheinander zweimal mit 20 mL Methanol, zweimal mit 20 mL DCM und einmal mit 20 mL Cyclohexan gewaschen und im Argonstrom getrocknet. In drei Zentrifugengläser wurden jeweils 150,0 bis 151,3 mg getrocknetes Kupferpulver eingewogen und umgehend mit ca. 1 cm Cyclohexan bedeckt. Je Zentrifugenglas wurden 100 µL Probenextrakt zugegeben und für 30 min im US-Bad behandelt. Nach erfolgter Zentrifugation (5 min bei $N = 4000 \text{ min}^{-1}$) wurden die Extrakte in jeweils einen Euterkolben überführt. Die verbleibenden Kupferpulver wurde je zweimal nachextrahiert und die gewonnenen Extrakte mit den entsprechenden Erstextrakten

vereinigt. Dazu wurde das Kupferpulver mit 1,5 mL Cyclohexan bedeckt, aufgewirbelt und mit weiteren 1,5 mL Cyclohexan wieder auf den Boden des Zentrifugenglases gespült. Es folgte eine 5-minütige Behandlung im US-Bad, Abzentrifugieren und Abnehmen des Überstandes. Die im Euterkolben vereinigten Extrakte wurden auf < 200 µL eingeeengt und mittels kombinierter Kieselgel–GCB-Chromatographie ferriggereinigt. Hierzu wurden drei Glassäulen mit 10 mm Innendurchmesser und 200 mm effektiver Länge am Säulenfuß mit je einem MN 85/220 BF Glasfaserfilter ausgelegt. Die Säulen wurden mit jeweils 4,33 bis 4,34 g entsprechend 3.3.5.2 vorbereitetem, für 3 min im US-Bad entgastem Kieselgel 60 Å mit 63 - 200 µm Partikelgröße gepackt und mit je einem weiteren MN 85/200 BF Glasfaserfilter abgedeckt. Die Kieselgelsäulen wurden nacheinander mit jeweils 10 mL Cyclohexan und 15 mL *n*-Pentan konditioniert. Die Probenaufgabe umfasste ein dreimaliges Nachspülen der in den Euterkolben enthaltenen Extrakte mit Cyclohexan und US-Behandlung. Nach der Probenaufgabe wurden die Säulen mit je 80 mL *n*-Pentan gewaschen. Das *n*-Pentan wurde zunächst in 5 Portionen von je 1 - 2 mL auf die Säule gegeben, um eine vollständigeres Einspülen in das chromatographische Bett sicherzustellen (geringere Bandenbreite). Es folgte die Elution mit 15 mL des Zwischeneluenten DCM/CH₃OH 19/1 V/V. Nach Elution der ersten 5 mL des Zwischeneluenten wurden die GCB-Säulen am Ausgang der Kieselgelsäulen positioniert und der Eluent mit je einem 250 mL Spitzkolben aufgefangen. Die weitere Elution erfolgte mit 175 mL DCM/CH₃OH 3/1 V/V. Die Eluate wurden am Rotationsverdampfer (45 °C Wasserbadtemperatur) bis zur Trockne eingeeengt. Die Rückstände wurden im US-Bad jeweils dreimal mit je 3 mL Cyclohexan aufgenommen und in je einen Euterkolben überführt. An dem angesetzten Glasröhrchen der verwendeten Euterkolben wurde zuvor eine Markierung bei 100 µL Volumen angebracht. Die Inhalte der Euterkolben wurden am Rotationsverdampfer auf unter 100 µL eingeeengt und mit 10 µL ISTD-Lösung versetzt. Die ISTD-Lösung bestand aus Cyclohexan und enthielt 1,5 ng·µL⁻¹ Coronen-d₁₂ und 4,0 ng·µL⁻¹ BPAF-d₄. Die Euterkolben wurden zur Sicherstellung der vollständigen Lösung des Inhaltes im US-Bad behandelt. Der Inhalt wurde mit Cyclohexan bis zur Markierung aufgefüllt, homogenisiert und in ein GC-Glas mit ausgeglühtem (450 °C, ≥ 4 h) 0,2 mL-Einsatz überführt. Die GC–MS-Messung folgte innerhalb von 20 min. Die drei Aufarbeitungen einer Umweltprobe wurden jeweils im SIM vermessen. Eine Aufarbeitung wurde zusätzlich im Fullscan vermessen. Es wurden jeweils zwei Umweltproben an einem Tag vermessen. Die Messsequenz beinhaltete zusätzlich eine BUV-Standardlösung mit der den Probenmesslösungen entsprechenden Konzentration an BPAF-d₄ und Coronen-d₁₂, jeweils 150 pg·µL⁻¹ UV-P, Allyl-BZT, UV-320, UV-350, UV-326, UV-329, UV-328 und UV-327, sowie 300 pg·µL⁻¹ UV-234 und 675 pg·µL⁻¹ UV-571. Sie diente als Referenz zur Überwachung des relativen Peakflächenverhältnis und der Retentionszeiten für die Analytenpeak-Identifikation bei den Proben-Messläufen.

Validierung der Gesamtmethode

Zur Validierung der finalen USE-basierten Gesamtmethode wurde eine Standardaddition an der Umweltprobe „Klärwerk DOW Chemical“ durchgeführt. Als Aufstockungsstufen wurden $+1,25 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, $+2,5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, $+3,5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, $+7,5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ und $+10 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ gewählt. Die Aufstockungsstufen für UV-234 und UV-571 betragen jeweils das Doppelte respektive 4,5-fache dieser Werte. Es wurde festgestellt, dass die Standardaddition ohne Einbezug der Referenzstandards bessere Ergebnisse lieferte als mit. Dies ist insbesondere hinsichtlich der zeitlichen Stabilität der Methode interessant, da das Standardadditionsexperiment vier Wochen in Anspruch nahm. Die Standardadditions-Diagramme zu den einzelnen Analyten, sowie die zugehörigen Kalibriergeradengleichungen sind im Anhang als Abbildungen A-13 bis A-22 bzw. Tabelle A-9 zu finden. Die ermittelten Leistungsparameter sind in der folgenden Tabelle 15 aufgelistet.

Tab. 15: Leistungsparameter aus Standardaddition an Probe „Klärwerk DOW Chemical“

Analyt	Wiederfindung / %	Nachweisgrenze / ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	Bestimmungsgrenze / ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	Vertrauensintervall für Dreifachbestimmung / ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)
UV-P	162,6	0,66	2,01	0,15
Allyl-BZT	168,8	0,56	1,92	0,59
UV-320	51,2	0,07	0,27	0,07
UV-350	109,2	0,06	0,25	0,07
UV-326	89,2	0,74	2,51	0,83
UV-329	356,5	0,71	2,34	0,75
UV-328	49,3	0,28	1,04	0,30
UV-327	85,4	0,85	2,82	0,95
UV-571	306,0	1,92	6,80	2,04
UV-234	386,4	0,99	3,45	1,05

3.3.6 Methodenentwicklung HPLC–DAD-Messmethode

Die GC–MS-Kopplung stellt eine der empfindlichsten, zur Verfügung stehenden Analysetechniken dar. Sie ist jedoch nicht nur hinsichtlich Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, sondern auch bezüglich Matrixeffekten empfindlich. Liner, Säulenkopf der GC-Säule und die Ionenquelle des MSD verschmutzen mit jeder Injektion und bilden aktive Stellen. Die Folge sind sinkende Signalintensitäten und zunehmendes Grundlinienrauschen. Die Empfindlichkeit nimmt ab. Die HPLC arbeitet bei niedrigen Temperaturen und in der Flüssigphase. Zersetzungsreaktionen und Analyten-Diskriminierung infolge unterschiedlicher Verdampfungstemperaturen stellen daher kein Problem dar. Probleme bei der BUV-Analytik

erwachsen aus deren guter Löslichkeit in Polymeren. Die Verbindungen zwischen den einzelnen Komponenten einer HPLC-Anlage werden mittels Kapillaren realisiert. Neben Metallkapillaren aus Edelstahl sind Kunststoffkapillaren aus PEEK verbreitet. Diese ermöglichen eine einfache Bearbeitung bei Veränderung der Anlage. Während Edelstahlkapillaren durch Reaktion mit im Laufmittel enthaltenen Säuren und Komplexbildnern chromatographisch aktive Schichten bilden können, sind PEEK-Kapillaren in der Lage die Analyten zu absorbieren und desorbieren. Dadurch entstehen parasitäre Trennmechanismen, welche sich in einem Tailing der Analytenpeaks bzw. in einem erhöhten Grundlinienrauschen bemerkbar machen können. Selbst Superlegierungen wie Hastelloy® oder Inconel® sind nicht als völlig inert anzusehen. Das gilt insbesondere hinsichtlich des als Komplexbildner bekannten UV-Ps. Zum Schutz vor Anreicherung der Analyten über mehrere Läufe hinweg sind hier längere Lauflängen mit Laufmitteln höherer Eluentenstärke gegen Ende des Laufes, sowie häufigere Spülläufe notwendig. Als einzige Möglichkeit zur ursächlichen Beseitigung dieser Problemquelle existieren Nickelkapillaren mit eingelegtem Quarzglasliner. Bei angesäuerten Laufmitteln wären hier keine nennenswerten Wechselwirkungen mit den Analyten zu erwarten. Für die vorliegende Arbeit standen jedoch nur HPLC-Anlagen mit PEEK-Kapillaren zur Verfügung. Die Evaluierung fand durch Herrn JAN ENDMANN im Rahmen einer Masterarbeit statt. Es wurden eine Standard C₁₈-Kieselgel-Säule und eine C₁₈ Isis®-Säule von Hersteller Machery-Nagel verwendet. Beide Säulen wurden sowohl mit einem Wasser-Methanol, als auch mit einem Wasser-Acetonitril-Gradienten auf ihre Trennleistung hin untersucht. Bei beiden Säulentypen war mit Methanol eine bessere Trennleistungen als mit Acetonitril zu erreichen. Eine vollständige Basislinientrennung aller BUVs war nur mit der C₁₈-Isis-Säule möglich. Als optimale Säulentemperatur wurde 40 °C ermittelt. Sie stellt einen Kompromiss zwischen optimaler Auflösung (30 °C) und maximaler Peakhöhe (50 °C) dar. Die Quantifizierung der BUVs erfolgte bei einer Wellenlänge von 340 nm. Das optimierte Gradientenelutionsprogramm bei einem Eluenten-Volumenstrom von 0,75 mL·min⁻¹ lautete [202]:

35 % Vol. CH ₃ OH/65 % Vol. H ₂ O (3 min)	$\xrightarrow{5 \text{ min}}$	85 % Vol. CH ₃ OH/15 % Vol. H ₂ O (34 min)
85 % Vol. CH ₃ OH/15 % Vol. H ₂ O (34 min)	$\xrightarrow{2 \text{ min}}$	90 % Vol. CH ₃ OH/10 % Vol. H ₂ O (7 min)
90 % Vol. CH ₃ OH/10 % Vol. H ₂ O	$\xrightarrow{5 \text{ min}}$	100 % Vol. CH ₃ OH (8 min)
100 % Vol. CH ₃ OH	$\xrightarrow{10 \text{ min}}$	35 % Vol. CH ₃ OH/65 % Vol. H ₂ O (6 min)

Die ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, sowie die Methodenpräzision sind im Anhang als Tabelle A-11 zu finden.

Ausgehend von einem Endvolumen der SPE-Extrakte von 100 µL und einem Probevolumen von 2 L, wie für die Analyse der Wasserproben von Unstrut und Saale angewendet, ergibt

sich eine Methodennachweisgrenze von $2,1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ für UV-P. Angewendet auf die USE–Cu–Kieselgel–GCB-Aufarbeitung ergäbe sich eine Methoden-nachweisgrenze von $0,42 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Letzterer Wert ist jedoch stark unrealistisch, da die Messung der Extrakte mittels GC–MS einen realen Wert von $0,66 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ergab. Ausgehend von den Daten zur letzten Messmethoden-Kalibrierung hätte ein Wert von $0,067 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ für die Methodennachweisgrenze erreicht werden müssen. Hinzu kommt hier noch die geringere Selektivität des Detektors. Die Matrixeinflüsse sind bei dieser Methode noch stärker ausgeprägt als bei der GC–MS-Analyse. Zusätzlich gestaltet sich die Qualifizierung der Analyten über deren UV-Absorptionsspektrum schwieriger als mittels diskreter Massenspuren. Es steigt daher die Wahrscheinlichkeit, dass kleine Analytpeaks übersehen werden. Die Anwendung der HPLC–DAD-Messmethode für die BUV-Analytik wurde daher nicht weiter verfolgt. Eine mögliche Anwendung wäre die Analyse der extrahierten Mikroplastik-Fractionen auf BUVs gewesen. Hier wäre eine Quantifizierung der Analyten mittels HPLC–DAD, wie in der Literatur beispielsweise auf BUVs in Textilien erfolgreich angewendet [21], möglich gewesen. Die extrahierten Mikroplastik-Fractionen enthielten jedoch kaum Partikel. Die für einen Nachweis erforderliche Mikrokunststoffmenge wäre für eine Analyse nicht ausreichend gewesen. Bei ausreichender Plastikmenge ist die HPLC-DAD der GC–MS jedoch vorzuziehen, da Liner und MSD bei hohen Analyt- und Matrixkonzentrationen schnell verschmutzen. Die Folge ist eine geringere zeitliche Stabilität des empfindlicheren Verfahrens. Auch die Absorption und Desorption von Analyten durch die verwendeten PEEK-Kapillaren ist bei den in Kunststoffen vorhandenen BUV-Konzentrationen als unkritisch zu betrachten.

3.3.7 Methodenentwicklung Mikroplastik-Abtrennung aus Sedimenten

Herstellung und Regeneration der Trennsalzlösung

Die als Trennflüssigkeit verwendete Strontiumperchloratlösung wurde aus Altbeständen an Perchlorsäure ($\omega(\text{HClO}_4) \geq 60 \%$ und $\geq 70 \%$) und Strontiumcarbonat hergestellt. Hierzu wurde Perchlorsäure vorgelegt und durch portionsweise Zugabe von Strontiumcarbonat bis zum Ausbleiben der CO_2 -Entwicklung neutralisiert. Die Lösung wurde anschließend zur Beseitigung der Hydrogencarbonate 10 min am Sieden gehalten. Es folgte die Vakuumfiltration durch einen Büchnertrichter mit Papierfilter. Die filtrierte Lösung wurde eingedampft, bis die Dichte über $2,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ lag. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Dichte mittels Aerometer und demineralisiertem Wasser auf $2,001$ bis $2,020 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ eingestellt. Die Lösung wurde durch einen $1,2 \mu\text{m}$ Cellulosenitratfilter mit drei vorgelegten MN 85/220 BF Glasfaserfiltern filtriert und anschließend für die Mikroplastikabtrennung verwendet.

Eine Sättigung der $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung bereitete keine Probleme. Lösungen mit Dichten von $\rho \leq 2,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ zeigten bei Vorversuchen keine Neigungen zum Auskristallisieren. Die Lösungen wurden nach Gebrauch wiederaufbereitet. Die Sedimenthaltige $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung

wurde hierfür mit einem MN 85/220 BF-Glasfaserfilter vakuumfiltriert. Das bräunliche Filtrat wurde in Ansätzen von etwa 800 mL mit jeweils ca. 15 mL bis 40 mL 30 %iger Wasserstoffperoxidlösung versetzt und eingedampft. Überschüssiges H_2O_2 wurde hierbei zersetzt. Anschließend wurde die Dichte der Lösung mit demineralisiertem Wasser auf einen Wert von 2,001 bis 2,020 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ eingestellt. Die eingestellte Lösung war nach abschließender Vakuumfiltration durch einen 1,2 μm Cellulosenitratfilter mit drei vorgeschalteten MN 85/220 BF Glasfaserfiltern wieder gebrauchsfertig. Alle Vakuumfiltrationen wurden unter Verwendung eines Vakuumcontrollers mit einem Absolutdruck von ≥ 200 mbar durchgeführt. Bei niedrigeren Drücken kam es zu Aufkonzentrationseffekten mit Überschreitung des Löslichkeitsproduktes, infolge derer der Membranfilter verstopfte.

Die regenerierte Lösung wurde auf Analytenfreiheit hin untersucht. Hierzu wurden 250 mL dreimal mit je 25 mL 1,1,2-Trichlortrifluorethan ausgeschüttelt, die vereinigten Extrakte eingengt, das Lösungsmittel gegen Cyclohexan ausgetauscht und auf ein Endvolumen von 100 μL gebracht. Gleichermaßen wurde mit einem 1,1,2-Trichlortrifluorethan-Blindwert verfahren. Beide Proben wurden mittels GC-MS vermessen. Es konnten keine BUV-Peaks identifiziert werden [199].

MORÉT-FERGUSON *et al.* postulierten, dass Mikroplastik durch darauf wachsende Mikrofilme ($\rho(\text{Biofilm}) = 1,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) seine Dichte erhöht [161]. Im Falle von Fluor-Kunststoffen, deren Dichte über 1,5 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ liegen, ergäbe sich jedoch eine Abnahme der effektiven Dichte. Unter Beachtung der Annahmen von MORÉT-FERGUSON *et al.* ergibt sich für die Verwendung einer Strontiumperchlorat-Lösung mit einer Dichte $> 2,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ die Möglichkeit Kunststoffe unterhalb einer Dichte von 2,036 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ aus dem Sediment abzutrennen, wenn diese von Biofilmen bewachsen sind.

Die Mikroplastik-Abtrennung mittels MPSS

Die von IMHOF *et al.* entwickelte MPSS-Apparatur wurde für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Mikroplastikseparationen aus Glas nachgebaut. Der Aufbau ist nachfolgend als Abbildung 29 skizziert. Die allgemeine Verfahrensweise der Mikroplastik-Abtrennung orientiert sich an den Verfahrensweisen von LORENZ *et al.* und STOLTE *et al.* [163, 185, 184]. Das verwendete Reinstwasser wurde zuvor membranfiltriert (0,22 μm).

In das MPSS-Unterteil mit schräg nach unten angesetzten Schlaucholiven wurden 250 g der auf ≤ 3 mm gesiebten Umweltprobe eingewogen. Anschließend wurde das Unterteil ca. zu einem Drittel bis zur Hälfte mit membranfiltrierter Strontiumperchloratlösung befüllt. Der Inhalt wurde im Folgenden mit einem knapp über dem Boden positionierten Vierflügelrührer (Flügelabmessungen 5x1 cm) aus Edelstahl bei 500 min^{-1} , 450 min^{-1} , 150 min^{-1} und 50 min^{-1} für je 1 h gerührt. Die hohen Drehzahlen zu Beginn bewirkten ein vollständiges Dispergieren

der Probe, während die niedrigen gegen Ende ein Aufsteigen von Luftblasen aus der Flüssigkeit ermöglichten. Ein stufenweises Absenken der Drehzahl war erforderlich, um ein

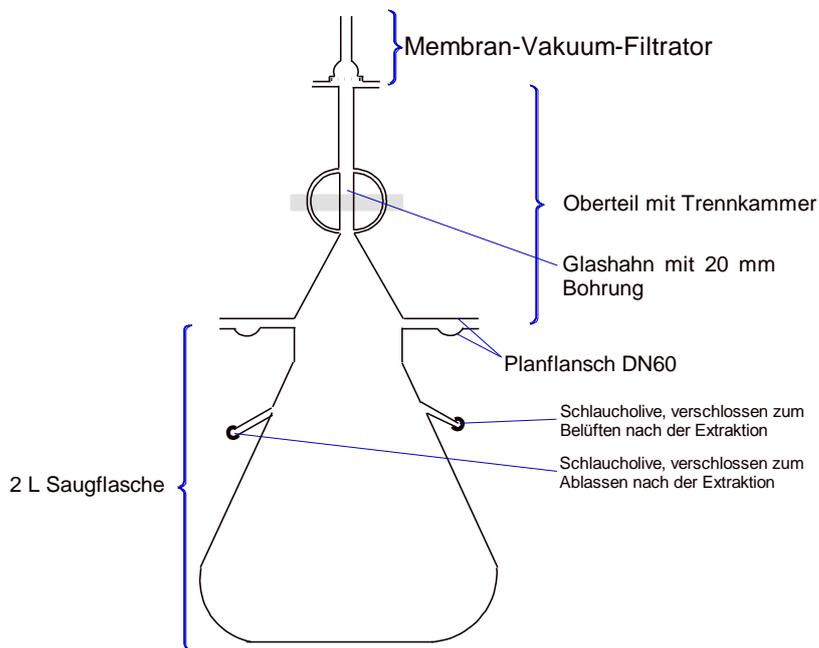


Abb. 29: schematischer Aufbau MPSS aus Glas

„Begraben“ von Kunststoffpartikeln durch Sediment und somit Analytenverluste zu verhindern. Zur darauffolgenden Dichtentrennung wurde das MPSS-Oberteil mit Dichtring und Spansschelle aufgesetzt. Bei vollständig geöffnetem Hahn wurde die Apparatur bis ca. 1 cm unter die Oberkante des Kleinflansches des Trennrohres mit membranfiltrierter Strontiumperchloratlösung befüllt. Dabei wurde stets darauf geachtet, die Lösung an der Glaswandung herablaufen zu lassen, um eine Blasenbildung zu vermeiden. Anhaftende Luftblasen bewirken ein Aufsteigen von Sedimentpartikeln und führen infolge dessen zu einer verminderten Trennleistung. Der Kleinflansch wurde abgedeckt und die Apparatur über Nacht stehen gelassen. Am darauffolgenden Tag wurde der Hahn des MPSS-Oberteils geschlossen und die darunterliegende Flüssigkeit über die beiden Schlaucholiven am Unterteil mit Argon ausgeblasen. Auf den trockenen Kleinflansch der Trennkammer des MPSS-Oberteils wurde ein Membranfilter aufgelegt und darauf das Unterteil der Membranfiltrationsapparatur samt Stützgitter und Klemme gesetzt. Als Membranfilter zur Abscheidung des Mikroplastiks diente ein $1,2\ \mu\text{m}$ Cellulosenitrat-Filter, wie er auch von *LIEBEZEIT et al.* verwendet wurde [203]. Anschließend wurde die Spansschelle entfernt und das MPSS-Oberteil für die Vakuumfiltration umgedreht in eine Saugflasche mit Gummikonus gestellt (siehe Abbildung 14 rechts auf Seite 49). Die Vakuumfiltration fand analog zur Aufreinigung der Trennlösung bei Drücken $\geq 200\ \text{mbar}$ absolut statt. Das MPSS-Oberteil wurde nach vollständigem Abfließen der Trennlösung mindestens 3-mal mit Reinstwasser gespült. Auf

diese Weise wurde das Strontiumperchlorat aus der Mikroplastikfraktion gewaschen und diese möglichst vollständig auf dem Membranfilter niedergeschlagen. Falls keine weitere Dichtentrennung erfolgen sollte, wurde der Membranfilter mit der Mikroplastikfraktion, sowie im MPSS-Oberteil haftende Reste mit Reinstwasser in eine Petrischale überführt. Es folgt die Trocknung bei 45 °C im Vakuumtrockenschrank, sowie, falls notwendig, eine Wasserstoffperoxid-Behandlung zur Entfernung von Probenkompartimenten biologischen Ursprungs.

Zur Validierung und zum Vergleich mit Literaturdaten wurden Wiederfindungsversuche für die Mikroplastik-Abtrennung durchgeführt. Als Proben diente ausgeglühter Seesand, dem unterschiedliche Kunststoff-Partikel zugesetzt wurden. Die Wiederfindungen betrugen 100 % für PPS mit 3 mm Partikelgröße, 84,4 % für PE mit < 1 mm Partikelgröße und 71,5 % für PE mit 40 - 48 µm Partikelgröße [199]. Die Werte lagen somit etwas niedriger als die von IMHOF *et al.* publizierten [188]. Hauptgrund hierfür sind die kleinere Apparatur und das damit verbundene größere Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, sowie die geringeren Probenmengen.

Oxidation der Mikroplastikfraktionen mit Wasserstoffperoxid und damit verbundene Verluste
Eine Oxidation der Mikroplastik-Extrakte erfolgte schrittweise. Es wurden jeweils 10 mL 30 %ige Wasserstoffperoxidlösung hinzugegeben. Dabei erfolgte ein sofortiges Aufschäumen der Probe. Es wurde daraufhin abgewartet, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand. Die Flüssigkeit wurde im Vakuumtrockenschrank bei einem Druck kleiner 1 kPa und einer Temperatur von 45 °C unter Verwendung von Kieselgel mit Feuchtigkeitsindikator entfernt. Diese Sequenz wurde bis zum Ausbleiben des anfänglichen Aufschäumens wiederholt.

Zur Feststellung der auftretenden Verluste an BUVs wurden oberflächenmodifiziertes (oxidiertes) PE-UHMW mit einer Korngröße von 40 bis 48 µm und Kieselgur mit BUVs aufgestockt ($10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Die aufgestockten Matrices wurden mit jeweils 4 mL 30 %iger Wasserstoffperoxidlösung je Gramm Probe versetzt und für 72 h einmal unter Ausschluss von Licht und einmal unter Einfluss der Laborbeleuchtung (Leuchtstofflampen) behandelt. Es konnte gezeigt werden, dass keine Anreicherung der Analyten mit dem oxidativen Abbau des Polymeres stattfindet. Interessanterweise konnten auch keine unterschiedlichen BUV-Gehalte zwischen belichteten und nicht belichteten Ansätzen festgestellt werden. Dieser Befund zeigte sich sowohl bei der aufgestockten Kieselgur als auch beim aufgestockten Plastik. Zurückzuführen ist dies möglicherweise auf einen zu geringen Anteil abbaubarer UV-Strahlung im Licht der Laborbeleuchtung. Der Gesamtverlust an BUVs durch die Wasserstoffperoxid-Behandlung betrug durchschnittlich 60 bis 80 % [199]. Diese erheblichen Verluste sind möglicherweise auf eine inhomogene Verteilung der BUVs in den Mikroplastik-Partikeln zurückzuführen (vgl. Standardaddition an PE-UHMW 40 u 48 µm unter

3.3.2). Ein vorrangiges Vorkommen der BUVs an der Oberfläche der Partikel würde die erhöhten Abbauraten durch deren schnellere Freilegung erklären, da hierbei nur die obersten Schichten des Kunststoffes zerstört werden müssten.

Zur Überprüfung der Oxidationsanfälligkeit der einzelnen Kunststoffsorten wurden jeweils 1 g PE der Korngröße 1 mm, oberflächenmodifiziertes PE-UHMW der Korngröße 40 bis 48 μm , PP der Korngröße 3 mm, zu 20 % kohlefaserverstärktes PPS der Korngröße 3 mm und PA der Korngröße $< 70 \mu\text{m}$ eingewogen. Nach mehrfacher Zugabe von jeweils 12 mL 30 %iger Wasserstoffperoxidlösung je Probe, Temperierung auf 45 °C und anschließender Trocknung wurden die Masseverluste durch Wägung bestimmt. Hierbei zeigte sich ein Substanzverlust von 3,4 % für PPS (163 h), von 10,0 % für PA (169 h) und von 16,4 % für PP (163 h). Das PE mit einer Korngröße von 1 mm zeigte nach 187 h einen Masseverlust von 17,8 % und war damit tendenziell resistenter als das PP. Das mit 40 bis 48 μm feinere PE-UHMW wies mit einem Masseverlust von 14,7 % nach 147 h und 19,7 % nach 187 h einen vergleichbaren Masseverlust wie das PP mit fast 70-fach höherer Korngröße auf [199].

Zweite Dichtentrennung

Erste Versuche mit Realproben zeigten, dass nach der Oxidation des biologischen Materials der Mikroplastik-Fraktion diese noch größtenteils aus Sedimenten (vermutlich Ton) bestand. Das Sediment haftet an biologischen Partikeln und steigt daher teilweise bei der ersten Dichtentrennung mit auf. Es ist daher analog zum Analysenprotokoll von LORENZ [163] eine zweite Dichtentrennung notwendig. Eine Anhaftung des Sedimentes an Kunststoffpartikel ist ebenfalls denkbar. Hierdurch würde deren mittlere Dichte stark erhöht werden. Für die Polymere PMMA, PC, PET und insbesondere PVC sind daher in Verbindung mit dem sie einhüllenden Sediment mittlere Dichten im Bereich üblicher Zink(II)-chloridlösungen denkbar. Die Folge wäre eine Unterbestimmung dieser Polymere. Vor allem nachchloriertes Hart-PVC ($\rho \leq 1,55 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) [204] wäre bei Verwendung dieser oder anderer Trennsalzlösungen mit niedrigeren Dichten hiervon betroffen. Zur zweiten Dichte-trennung wurde die auf dem Membranfilter niedergeschlagene Mikroplastikfraktion mit Reinstwasser in ein MPSS-Unterteil mit 100 mL Nennvolumen überführt (Abbildung 30) und der abgespülte Membranfilter danach verworfen. Im MPSS-Oberteil haftende Reste wurden ebenfalls mit Reinstwasser in das 100 mL MPSS-Unterteil hineingespült. Das Wasser wurde durch Trocknung im Vakuumtrockenschrank über Kieselgel mit Feuchtigkeitsindikator bei max. 45 °C entfernt. Die weitere Verfahrensweise



Abb. 30: Glas-MPSS mit 100 mL Reaktionsgefäß für zweite Dichtentrennung

der zweiten Dichtentrennung mit 100 mL MPSS-Unterteil entspricht der der ersten Dichtentrennung.

Surrogat-Plastik

Eine weitere Problematik ist die Überwachung der Abtrennungseffizienz. Aus der Literatur sind keine Beispiele bekannt, bei denen die Wiederfindung der Mikroplastikstoffabtrennung bei den laufenden Analysen der Umweltproben überwacht wurde. Wiederfindungsexperimente wurden lediglich an aufgestockten bzw. künstlichen Proben im Rahmen der Methodenentwicklung einschließlich Validierung durchgeführt [188, 163, 185]. Es wurde daher versuchsweise Polyphenylensulfid (PPS)-Granulat mit einem Kohlefaseranteil von 20 % als Surrogat-Partikel verwendet. Die betreffenden PPS-Kügelchen sind schwarz, besitzen eine spezifische Form und sind daher leicht von den Kunststoffen aus den Umweltproben zu unterscheiden. Die Dichte des kohlefaserverstärkten PPS beträgt $1,41 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Eine Vermessung der Ultraschall-Extrakte der PPS-Partikel mit DCM/Aceton 3/1 V/V ergab hohe Gehalte an UV-329 und UV-328. Diese ließen sich mittels ca. 40-stündiger Soxhlet-Extraktion mit Toluol auf vernachlässigbare Werte absenken. Eine definierte Anzahl der extrahierten Kügelchen wurde zur Gewichtskonstanz getrocknet (45 °C Vakuum*). Die Surrogat-Partikel wurden nach erfolgter Vortrennung, H₂O₂-Behandlung, Nachtrennung und einer eventuellen zweiten H₂O₂-Behandlung aus der Mikroplastik-Fraktion manuell aussortiert und gezählt. Anhaftende Mikroplastikpartikel wurden mit membranfiltriertem Reinstwasser (0,22 µm) zurück in die Mikroplastikfraktion gespült. Das abgespülte PPS-Granulat wurden anschließend erneut zur Gewichtskonstanz getrocknet und ausgewogen.

Die Verwendung des erwähnten PPS als Surrogat erwies sich jedoch nicht als zweckmäßig. Ein Grund hierfür ist die Partikelgröße von 3 mm. Diese ist optimal in Bezug auf die separate Quantifizierung (Aussortierbarkeit). In Umweltproben enthaltenes Mikroplastik weist jedoch meist deutlich geringere Partikelgrößen auf. Diese unterliegen einem stärkeren Abbau durch Wasserstoffperoxid und zusätzlich einer geringeren Abtrennungseffizienz des MPSS. Das PPS-Surrogatplastik ist somit nicht repräsentativ für die bei der Methodik auftretenden Mikroplastik-Verluste.

Zur eindeutigen Identifizierung des Mikroplastiks müssen andere Bestandteile des Sediments praktisch vollständig abgetrennt werden. Bei jeder Oxidation der Mikroplastik-Fraktion zur Entfernung von biologischen Materialien kommt es auch zu einem Angriff der Kunststoffe und somit zu Analytenverlusten. Die Oxidation wird daher höchstens dreimal vorgenommen und die Probe nicht mehr als zwei Dichtentrennungen unterworfen. Danach noch vorhandene Sedimente und biologische Stoffe wurden nicht entfernt. Die Identifizierung des Mikroplastiks beschränkte sich daher auf Partikel die nach dieser Behandlung lichtmikroskopisch nachweisbar und die aufgrund ihres Aussehens eindeutig als Mikroplastik

* Höhere Trocknungstemperaturen sind möglich. Diese sollten jedoch unterhalb der Glasübergangstemperatur (85 bis 95 °C [137]) des PPS bleiben. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass die Oberfläche des Surrogat-Plastiks abgereichert bleibt und keine Analyten-Reste aus dem Inneren in relevantem Maße nachdiffundieren.

zu erkennen waren. Auf die Verifizierung der Kunststoff-Partikel mittels Infrarot und Raman-Spektroskopie wurde aufgrund fehlender Analytik verzichtet.

Analyse der extrahierten Mikroplastik-Fractionen auf BUVs

Ein Ziel der Mikroplastik-Extraktion bestand in der Bilanzierung der darin enthaltenen BUVs mit den im Gesamtsediment enthaltenen. Es wurde postuliert, dass BUVs als überwiegend unpolare Verbindungen in der Mikroplastik-Fraktion angereichert sein müssten und lediglich ein geringer Anteil auf das umgebende Sediment entfällt. Unter dieser Annahme würde die Mikroplastik-Abtrennung mittels MPSS eine effektive Aufreinigungsmethode für die BUV-Analytik darstellen. Wasserlösliche Matrixbestandteile würden bereits vor der Extraktion abgetrennt werden können. Es ergäbe sich ein positiver Einfluss auf die Robustheit der BUV-Quantifizierungsmethode und deren Nachweis- und Bestimmungsgrenzen.

Zusätzlich zur Strontiumperchloratlösung wurden auch die verwendeten Cellulosenitrat-Membranfilter auf einen BUV-Gehalt hin untersucht. Sie waren ebenfalls analytenfrei.

3.4 PROBENAHME

Die Probenahme erfolgte bei Sedimentproben mittels eines Sedimentschöpfers oder Kehrbleches bzw. bei den Wasserproben mit den Probenflaschen selbst. Die für die Sedimentproben verwendeten Probenflaschen wurden entweder mit Aceton, Methanol und Dichlormethan gespült (nur Proben „Mühltal“, Schachtgraben“ und „Spittelwasser“) oder im Muffelofen für 30 min auf 550 °C temperiert und über Nacht bis auf ca. 150 °C am darauffolgenden Tag abgekühlt. Sie wurden ca. 30 min nach Herausnehmen aus dem Ofen mit Aluminiumfolie versiegelt, um einen erneuten Analyten-eintrag zu vermeiden. Als Probenflaschen für Wasserproben dienten leere, trockene Vorratsflaschen von Lösungsmitteln in der Reinheit für die Pestizidrückstandsanalytik.

Die Probenahme erfolgte vorrangig im Raum Saalekreis und der Stadt Halle (Saale), sowie dem Industriepark Bitterfeld-Wolfen als vermutete Haupteintragsquelle in der Region. Die Probenahmeorte umfassten neben den zu erwarteten Eintragungsschwerpunkten auch Gebiete ohne direkte Eintragsquellen. Hierdurch sollte die Hintergrundbelastung durch BUVs abgeschätzt werden. Als Haupteintragsquellen wurden entsprechend der Literatur neben der kunststoffherstellenden und -verarbeitenden Industrie vorrangig Klärwerke vermutet. Die genommenen Klärwerksabläufe umfassten eine Probe aus der Saale direkt an der Einleitungsstelle des Klärwerkes Halle Nord, sowie aus der Unstrut kurz nach der Einleitungsstelle des Klärwerkes in Karsdorf. Beide Klärwerke bereiten kommunale Abwässer auf und sind somit als potentielle Punkteintragsquellen für BUVs anzusehen. Als Repräsentanten für besonders hochrangige BUV-Punktquellen wurden Proben der Abläufe von den Klärwerken in Bitterfeld-Wolfen und Schkopau, sowie eine Straßenstaubprobe vom

Gewerbegebiet aus Roßleben ausgewählt. Die betreffenden Klärwerke bereiten Abwässer der Kunststoff- und Lackindustrie auf, welche die Hauptanwendungen der Analyten repräsentieren. Im Gewerbegebiet der Stadt Roßleben (Thüringen) befindet sich ebenfalls ein kunststoffverarbeitender Betrieb (Folienherstellung). Als Beispiele für die Hintergrundbelastung mit BUVs in abgelegenen Gebieten dienten die Proben „Mühltal“, „Nauland“ und „NSG Steinklöbe“ aus dem Ziegelrodaer Forst. Das Naturschutzgebiet (NSG) „Steinklöbe“ ist als Ort minimaler Beeinflussung durch Freizeitaktivitäten und Tourismus besonders als Bezugspunkt für die Hintergrundbelastung hervorzuheben. Als Beispiele für die Hintergrundbelastung in von Freizeit- und Tourismus geprägten Gebieten wurden die Proben „Geiseltalsee“, „Süßer See“ und „Salziger See“ genommen. Hier ermittelte Gehalte sind aufgrund der Abwesenheit direkter BUV-Quellen als Hinweis für einen diffusen Analyten-eintrag zu werten. Als Vertreter für ein von Altlasten betroffenes Gebiet wurde das Spittelwasser bei Jeßnitz ausgewählt, das unter anderem für die Kontamination mit Dioxinen und chlorierten Pestiziden bekannt ist [205]. Einzelheiten zu den Proben und Probenahmeorten sind in den Tabellen A-15 und A-16 im Anhang aufgeführt und in der Karte in der folgenden Abbildung 31 dargestellt.

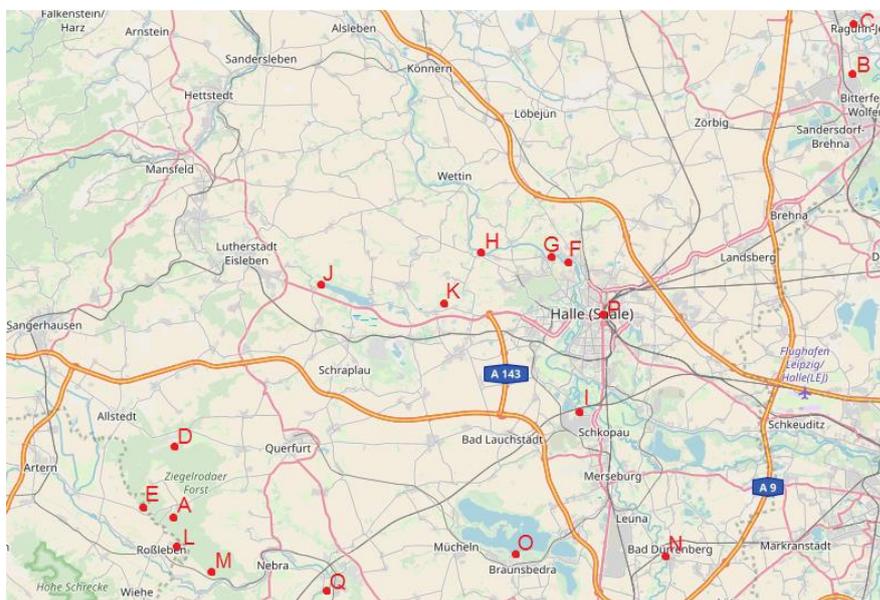


Abb. 31: Probenahmeorte
(Quelle Kartenmaterial: Openstreetmap)

- A „Mühltal“
- B „Schachtgraben“
- C „Spittelwasser“
- D „Sandtalsteich“
- E „Nauland“
- F „Hafen Halle-Trotha“
- G „Klärwerk Halle-Nord“
- H „Salzmünde“
- I „Klärwerk DOW-Chemical“
- J „Süßer See“
- K „Salziger See“
- L „Gewerbegebiet Roßleben“
- M „NSG Steinklöbe“
- N „Saale Bad Dürrenberg“
- O „Geiseltalsee“
- P „Riebeckplatz“
- Q „Unstrut“

3.5 PROBEN-VORBEHANDLUNG

Umweltproben bestehen aus mehreren Komponenten in unterschiedlichen Verhältnissen. Die hier untersuchten Sediment- und Bodenproben bestanden größtenteils aus folgenden Komponenten: Steine (Flusskiesel), grober und feiner Sand, Humus, Kleinlebewesen und Wasser. Während Steine durch Aussortieren und Siebung entfernt werden können, ist die Abtrennung der in Rede stehenden Analyten vom Rest der Matrix-Komponenten mit Schwierigkeiten behaftet. Die Entfernung des Wassers ist mit unterschiedlichen Verdampfungs- und Verdunstungsmethoden möglich. Eine besonders schonende Methode ist die Gefriertrocknung (Lyophilisierung). Diese eignet sich insbesondere für biologische Proben und wurde daher auch hierfür in der Literatur verwendet [14]. Auch ein Binden des Wassers durch Beimischung eines Trockenmittels, typischerweise wasserfreies Natriumsulfat, ist anwendbar [10]. Aufgrund der ausgesprochenen Stabilität und des niedrigen Dampfdruckes der Analyten ($1,5 \cdot 10^{-4}$ Pa bei 20 °C für UV-P [38]) wurde eine einfache Trocknung der Sedimente im Trockenschrank (110 °C für USE; 120 °C für MSPD) vorgenommen. Mit Ausnahme der 2018 mittels USE aufgearbeiteten Proben, wurden diese in ihren Probenahmebehältnissen getrocknet. Die 2018 mittels USE–CU–Kieselgel–GCB aufgearbeiteten Proben wurden zur schnelleren Trocknung auf mit perforierter Aluminiumfolie abgedeckten Porzellanschalen in den Trockenschrank gestellt. Die getrockneten Proben wurden für die BUV-Analytik mit einem 0,8 mm Prüfsieb gesiebt. Getrocknete Proben, die einer Mikroplastik-Abtrennung unterworfen werden sollten, wurden mit einem 3 mm Prüfsieb gesiebt. Dabei wurde darauf geachtet, ob sich Mikroplastik-Partikel in dem ausgesiebten Teil der Probe befanden. Diese wurden manuell aussortiert und der gesiebten Probe wieder zugeführt.

4 ERGEBNISSE UMWELTPROBEN UND DISKUSSION

Die festen Umweltproben „NSG Steinklöbe“, „Gewerbegebiet Roßleben“, „Salziger See“, „Süßer See“, „Geiseltalsee“, „Saale bei Bad Dürrenberg“, „Unstrut“ und „Riebeckplatz“ wurden mit der USE-basierten Methode aufgearbeitet und mittels GC–MS vermessen. Die Vorbereitung der Proben „Spittelwasser“, „Schachtgraben“, „Mühltal“, „Nauland“, „Sandtalseich“, „Salzmünde“, „Klärwerk Halle-Nord“, „Hafen Halle-Trotha“ und „Klärwerk DOW-Chemical“ erfolgte mittels MSPD mit separater Schwefelabtrennung. Die erhaltenen Extrakte wurden mittels GC–MS vermessen. Im Folgenden sind die Ergebnisse dargestellt. Da im Verlaufe der Arbeit die Ungeeignetheit des Coronen-d₁₂ als Surrogat-Standard evident wurde, sind ausschließlich Ergebnisse ohne Surrogatkorrektur dargestellt. Die GC–MS-Messungen wurden unter Verwendung von BPAF-d₄ bzw. Coronen-d₁₂ als internen Standard durchgeführt. Die Auswertung erfolgte anhand der Peakflächenverhältnisse [(Peakfläche Analyt)·(Peakfläche ISTD)⁻¹].

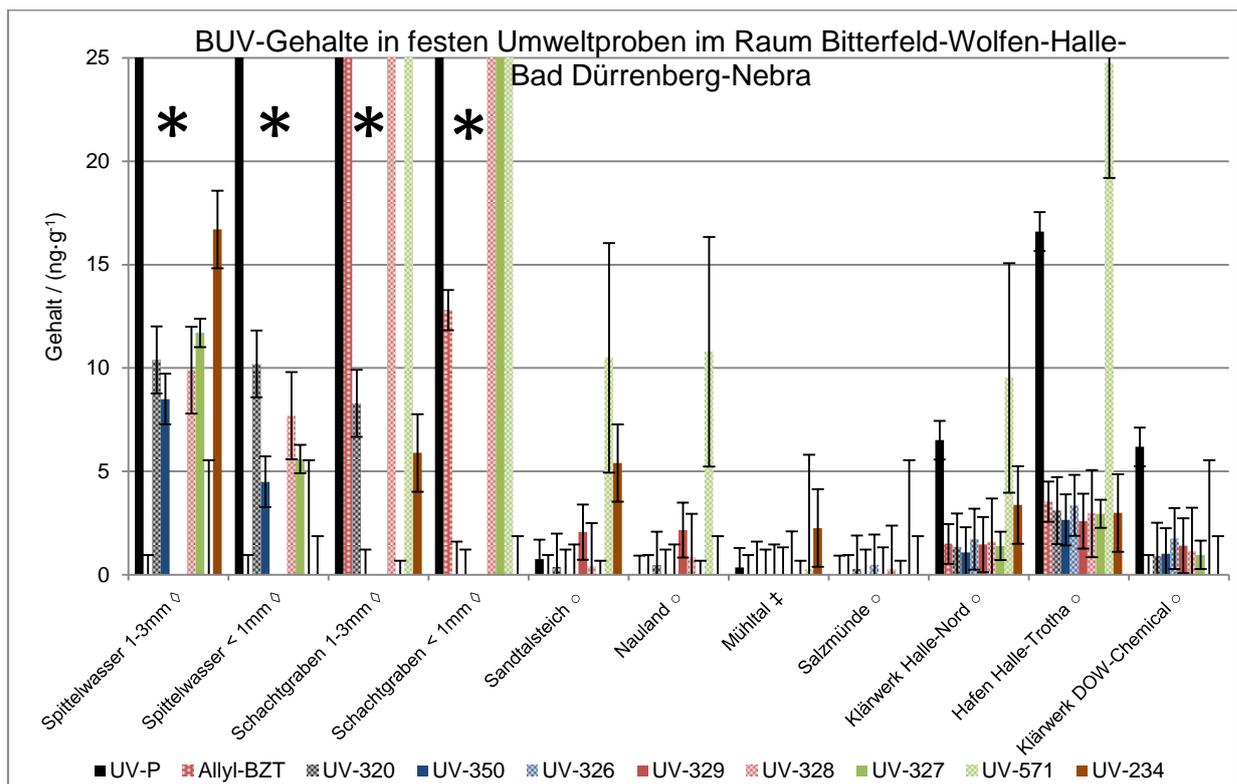


Abb. 32: Mittels MSPD aufgearbeitete Proben

◇ aus Diplomarbeit von Hr. Große, ○ aus Diplomarbeit von Fr. Sültmann, ‡ aus Standardaddition der MSPD-Validierung;

* Balken aus Gründen der Vergleichbarkeit verkürzt. Abgeschnittene Werte: Spittelwasser 1 - 3 mm UV-P 30,2 ng·g⁻¹; Spittelwasser < 1 mm UV-P 26,0 ng·g⁻¹; Schachtgraben 1 - 3 mm UV-P 481,2 ng·g⁻¹, Allyl-BZT 35,5 ng·g⁻¹, UV-328 77,2 ng·g⁻¹, UV-571 249,0 ng·g⁻¹; Schachtgraben < 1 mm UV-P 204,0 ng·g⁻¹, UV-328 652,9 ng·g⁻¹, UV-327 166,0 ng·g⁻¹, UV-571 570,3 ng·g⁻¹, Dargestellte Fehlergrenzen beziehen sich auf gemittelte Werte aus Standardadditionen an den Proben Mühltal, Schachtgraben und Spittelwasser.

Die von Hr. GROBE bearbeiteten Umweltproben wurden unterschiedlichen Trocknungsverfahren unterzogen. Die Proben wurden jeweils mit und ohne Zugabe von Aceton getrocknet. Die mit Aceton getrockneten Proben wiesen dabei ausnahmslos niedrigere BUV-Gehalte als die ohne Zugabe getrockneten auf. Dieses Verhalten ist eventuell auf eine Reaktion mit den Analyten zurückzuführen (vgl. 2.1.4.2 Chemischer Abbau). Auch eine Verflüchtigung mit dem Lösungsmittel ist denkbar. Die mit und ohne Aceton getrockneten Proben wurden gleich lang getrocknet. Eine vorzeitige Verflüchtigung aufgrund des Fehlens von Wasser ist daher ebenso möglich.

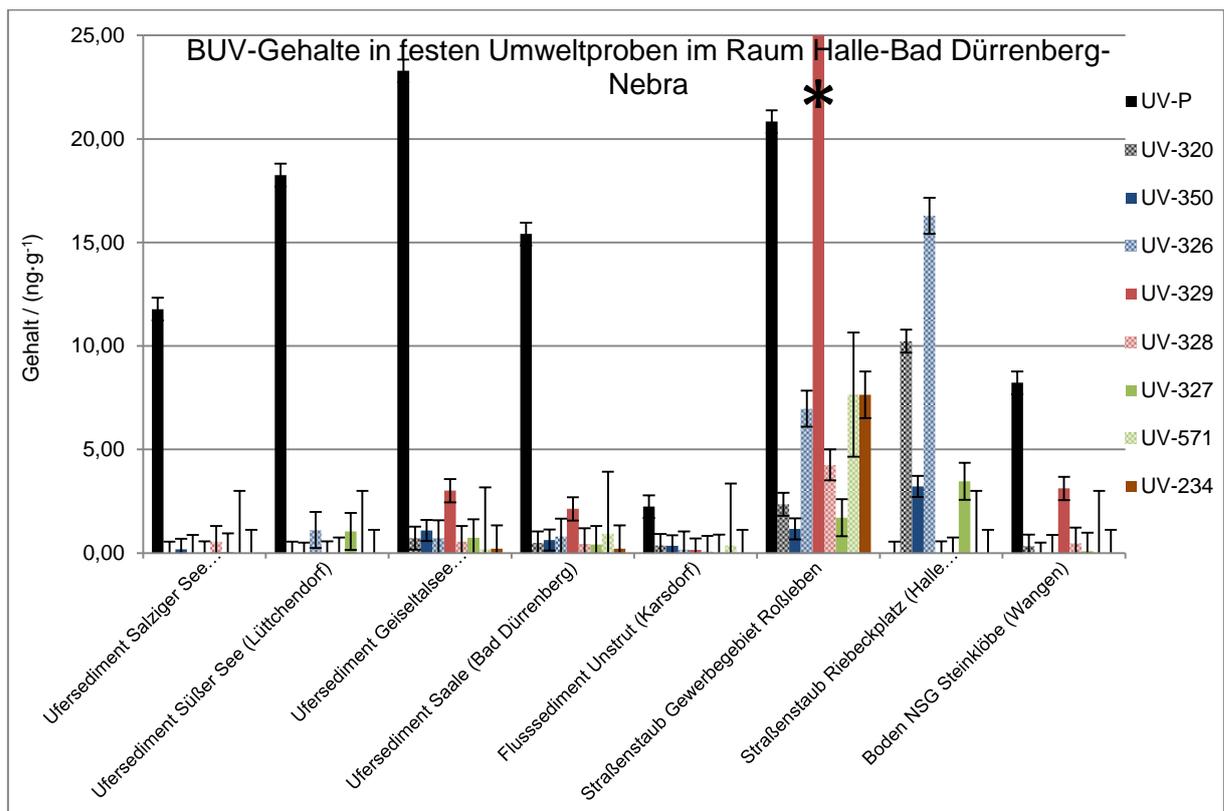


Abb. 33: Mittels USE-basierter Methode aufgearbeitete Proben.

Dargestellte Fehlergrenzen beziehen sich auf Werte aus Standardaddition an Probe DOW Chemical. * Balken aus Gründen der Vergleichbarkeit verkürzt. Der Wert für UV-329 der Probe "Straßenstaub Gewerbegebiet Roßleben" beträgt $42,15 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$.

In festen Umweltproben gefundene Gehalte und deren Einordnung anhand Literaturdaten

Aus den Abbildungen 32 und 33 wird deutlich, dass die Haupt-Analytenlast mit einem Mittelwert von 40 % auf UV-P entfällt. Es konnte in 13 der 17 Feststoffproben nachgewiesen werden. Diese Beobachtung deckt sich grob mit den in der Literatur beschriebenen Werten. Aus den bis 2016 publizierten Arbeiten konnte ein Median des Anteils des UV-Ps an den jeweils insgesamt bestimmten BUVs von 90,5 % berechnet werden. Die Dominanz des UV-P ist bei den hier gefundenen Gehalten möglicherweise aufgrund der Abgelegenheit einiger Probenahmeorte geringer. UV-P besitzt die geringste Persistenz und größte Löslichkeit der Analyten in Wasser. Es ist daher stärker von Abbau- und Verdünnungseffekten betroffen. Erstaunlicherweise konnten jedoch bei der Probenahmestelle „NSG Steinklöbe“ Gehalte von

rund $8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ gefunden werden. Eine Kreuzkontamination aus der Probe „Gewerbegebiet Roßleben ist weniger wahrscheinlich, da das in dieser Probe enthaltene UV-326 in der Probe „NSG Steinklöbe“ nicht nachweisbar war. Das Vorhandensein von UV-P in einer Probe aus einem Naturschutzgebiet ist ein Beweis für dessen weite Verbreitung in der Umwelt, trotz der geringeren Stabilität verglichen mit anderen BUVs. Interessant ist außerdem der höhere UV-P-Gehalt in den auf 1 bis 3 mm gesiebten, verglichen mit den auf $< 1 \text{ mm}$ gesiebten Fraktionen der Proben aus der Region Bitterfeld-Wolfen. Auch Allyl-BZT zeigte diesen Effekt, während die anderen BUVs ein gegenteiliges Verhalten an den Tag legten. Möglicherweise schirmen die hochporösen Strukturen der größeren Partikel die enthaltenen polaren BUVs vom umströmenden Wasser ab und verringern so Auswaschungseffekte. Grund für das Verhalten anderer BUVs als UV-P und Allyl-BZT ist vielleicht deren begrenzte Löslichkeit in Wasser. Die Auswaschungseffekte werden dadurch zurückgedrängt und die Gehalte korrelieren dementsprechend mit der Partikeloberfläche bzw. dem Kehrwert der Partikelgröße. Allgemein liegen die gemessenen UV-P Gehalte mit einem Median von $11,8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ in der Größenordnung des von CASADO *et al.* an einem Sediment von einem Kläranlagenauslauf bestimmten Gehaltes von $7,3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ [8]. Dieser stellt den derzeit einzigen Vergleichswert für UV-P im europäischen Ausland dar.

Im Gegensatz zu Sedimenten dominieren in Straßenstaub- und Wasserproben andere BUVs oder das UV-P fehlt vollständig. In Wasserproben entsprechen die UV-P-Gehalte in etwa denen des UV-234. Diese Beobachtung ist widersprüchlich, da die Wasserlöslichkeiten von UV-P ($< 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) und UV-234 ($< 0,04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) sich deutlich voneinander unterscheiden [38, 113]. Auch die hierzu publizierten Daten widersprechend dieser Beobachtung. Der aus den Literaturdaten über Wasserproben gebildete Median liegt über dem 30-fachen des Wertes für UV-234. Als möglicher Grund für dieses Verhalten kann ein Analyten-durchbruch des UV-Ps bei der SPE genannt werden. Dieser ist bei der Analyse von Wasserproben deutlich wahrscheinlicher als ein Durchbruch des ungleich unpolaren UV-234. Eine Bilanzierung des UV-P-Gehaltes in Straßenstaubproben (Gewerbegebiet Roßleben 22 %, Riebeckplatz 0 %) ist nicht möglich. In der verfügbaren Studie wurde kein UV-P quantifiziert [16].

Die für Allyl-BZT gefundenen Gehalte liegen mit Ausnahme der Probe „Schachtgraben“ unterhalb der Nachweisgrenzen. Der Analyt ist somit im Einklang mit den Literaturdaten als wenig relevant in Bezug auf den Anteil am BUV-Gesamtgehalt zu betrachten. Kritisch können Spuren- und sporadisch quantifizierbare Gehalte an Allyl-BZT bei den mehrfach in Publikationen beschriebenen Verwendungen als interner bzw. Surrogat-Standard werden. Hier sind negative Auswirkungen auf die berechneten Wiederfindungen nicht auszuschließen.

Bezüglich der Gehalte an UV-320 und UV-350 sind aus den Publikationen von WICK *et al.* und CASADO *et al.* Werte für Deutschland bzw. Spanien bekannt [8, 14]. Die Gehalte an UV-320 liegen typischerweise im mittleren einstelligen, die des UV-350 im unteren bis mittleren einstelligen $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ -Bereich. Die über alle Feststoffproben gemittelten Werte liegen mit $2,4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ UV-320 und $1,2 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ UV-350 leicht unterhalb dieses Bereiches. Eine Übereinstimmung wurde für die besonders belasteten Proben „Schachtgraben“, „Spittelwasser“ und „Riebeckplatz“ mit Gehalten bis $10,4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ UV-320 und bis $8,5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ UV-350 gefunden. Von den Gewässersedimentproben wiesen lediglich die Brennpunktgebiete „Hafen Halle-Trotha“, „Klärwerk Halle-Nord“, „Klärwerk DOW-Chemical“ und „Geiseltalsee“ Gehalte an UV-320 und oder UV-350 im Bereich $1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ oder darüber auf. Es konnten keine für UV-320 und UV-350 spezifischen Punkteintragsquellen ermittelt werden. Der Eintrag erfolgte immer zusammen mit und in vergleichbaren Konzentrationen wie andere BUVs.

UV-326 und UV-329 kommt eine besondere Stellung zu. Aus den bis 2016 publizierten Studien wurde ein Median von $3,2 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ für UV-326 und $3,5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ für UV-329 berechnet. Aus den Studien von WICK *et al.* und CASADO *et al.* sind Werte von $4,9$ bis $43,9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ für UV-326 und $0,9$ bis $7,5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ für UV-329 bekannt [8, 14]. Die über alle Feststoffproben gemittelten Werte liegen bei $2,0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ für UV-326 und $3,7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ für UV-329 und liegen damit in beschriebenen Bereichen mit Tendenz zu niedrigeren Werten beim UV-326. UV-326 konnte mit Ausnahme der Probe „Hafen Halle-Trotha“ in Sedimentproben nicht mit Gehalten über dem hier beschriebenen Mittelwert nachgewiesen werden. Die Höhe des über alle Feststoffproben gemittelten Wertes ist auf die Straßenstaubproben „Gewerbegebiet Roßleben“ und „Riebeckplatz“ mit Gehalten von $7,0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ respektive $16,3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ UV-326 zurückzuführen. UV-326 weist bei den Straßenstaubproben deutlich höhere Gehalte als UV-320 und UV-328 auf. Für UV-329 wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet. Der berechnete Mittelwert wird hier allein durch die Probe „Gewerbegebiet Roßleben“ mit $42,2 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ angehoben. Zurückzuführen ist dieser Ausreißer mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die unmittelbar an der Probenahmestelle ansässige Folienfabrik. Da kein offensichtlicher direkter Eintrag in den Straßenstaub durch verschüttete Kunststoffpartikel oder aus der Fabrik austretende Abwasser beobachtet wurde, liegt ein Eintrag über die Luft als wahrscheinlichster Pfad nahe. Der beobachtete Gehalt an UV-329 in der Probe „NSG Steinklöße“ von $3,1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ spricht ebenfalls für einen solchen Stoffübergang. Die in dieser Region dominierende Windrichtung ist West und war zu Zeiten der DDR maßgeblich für die Schädigung des Ziegelrodaer Forstes durch die Abgase des Kaliwerkes Rossleben verantwortlich [206]. Das Kaliwerk Roßleben liegt ca. 1 km von der Probenahmestelle und ca. 1,5 km von der Folienfabrik im Gewerbegebiet Roßleben entfernt. Hiermit kann das Vorkommen von UV-329 in der Bodenprobe aus dem abgelegenen NSG Steinklöße zu 7,4 % des Wertes der Straßenstaubprobe des Gewerbegebietes in Roßleben durch die Nähe zu diesem erklärt werden.

UV-328 und UV-327 waren nur in den Brennpunktproben „Spittelwasser“, „Schachtgraben“ und „Hafen Halle-Trotha“ quantifizierbar, in denen sie jeweils vergleichbare Gehalte erreichten. Als einzige Probe mit einem quantifizierbaren Gehalt an UV-327 von $3,5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ und gleichzeitig ohne nachweisbares UV-328 nimmt die Probe „Riebeckplatz“ eine Sonderstellung ein. Es kann hier nicht von einem diffusen BUV-Eintrag ausgegangen werden, da außer UV-328 auch UV-P, UV-329, UV-571 und UV-234 nicht nachweisbar waren. In den anderen Proben lagen die Gehalte von UV-328 und UV-327 meist unterhalb $1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Hier ist keine Korrelation der Gehalte der beiden Analyten erkennbar. Die aus den Literaturdaten ableitbaren Mediane für die Gehalte in Sedimenten von $25 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ für UV-328 und $5,3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ für UV-327 konnten nur für die Brennpunktproben bestätigt werden. Die für Probe „Hafen Halle-Trotha“ gefundenen Gehalten von je $3,0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ für beide Analyten und die am „Spittelwasser < 1 mm“ quantifizierten Gehalte von $7,4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ UV-328 und $5,6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ UV-327 liegen in diesem Bereich. Die aufgrund des offensichtlichen Analyteneintrages für die Probe „Spittelwasser“ bestimmten Gehalte von $653 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ UV-328 und $166 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ UV-327 liegen deutlich über diesen Referenzwerten. Die von CANTWELL *et al.* beschriebenen Gehalte der BUV-Altlasten an der Pawtuxet-Flussmündung liegen allerdings noch eine Größenordnung höher [9].

UV-571 und UV-234 wurden mit geringerer Häufigkeit als die anderen BUVs nachgewiesen. Lediglich die Probe „Gewerbegebiet Roßleben“ enthielt beide Analyten in quantifizierbaren Mengen ($7,7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ UV-571; $7,6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ UV-234). Die Probe „Spittelwasser 1 - 3 mm“ enthielt $16,7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ UV-234. Sehr hohe UV-571-Gehalte von $249 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ bzw. $570 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ konnten in der Probe „Schachtgraben“ quantifiziert werden. Ein Vergleich dieser Werte mit Literaturdaten ist schwierig, da die Datenlage insbesondere beim UV-571 keinen eindeutigen Trend erkennen lässt. Die beschriebenen UV-234-Gehalte reichen von $0,02 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (LU *et al.*) bis $9000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (BRORSTRÖM-LUNDÉN *et al.*) [7, 147]. UV-571 wurde in der Literatur mit Werten von $0,1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (MONTESDEOCA-ESPONDA *et al.*) bis unter $125 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (NG der Messungen des Norwegischen Screening-Programms 2013) in Sedimenten analysiert [140, 13]. Bezüglich des UV-234 existieren mit der Arbeit von WICK *et al.* Referenzwerte für deutsche Sedimentproben. Diese liegen im Mittel bei $5,8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ und für die Saale bei Rosenberg im Speziellen bei $1,7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ [14]. Die im Raum Bitterfeld-Wolfen genommenen Proben zeigen deutliche höhere Gehalte als die von WICK *et al.* für Sedimente von deutschen Flüssen beschriebenen. Dies kann als Hinweis für eine Eintragsquelle („Schachtgraben“) bzw. Altlast („Spittelwasser“) gewertet werden. UV-571 wird dementsprechend aktuell im Chemiepark Bitterfeld-Wolfen als Kunststoff-Additiv verwendet. Die Verwendung von UV-234 ist aufgrund des Fehlens in der Probe „Schachtgraben“ als in der Vergangenheit liegend anzusehen. Der Analyt konnte durch die bereits verstrichene Zeit bis ins Spittelwasser einwandern.

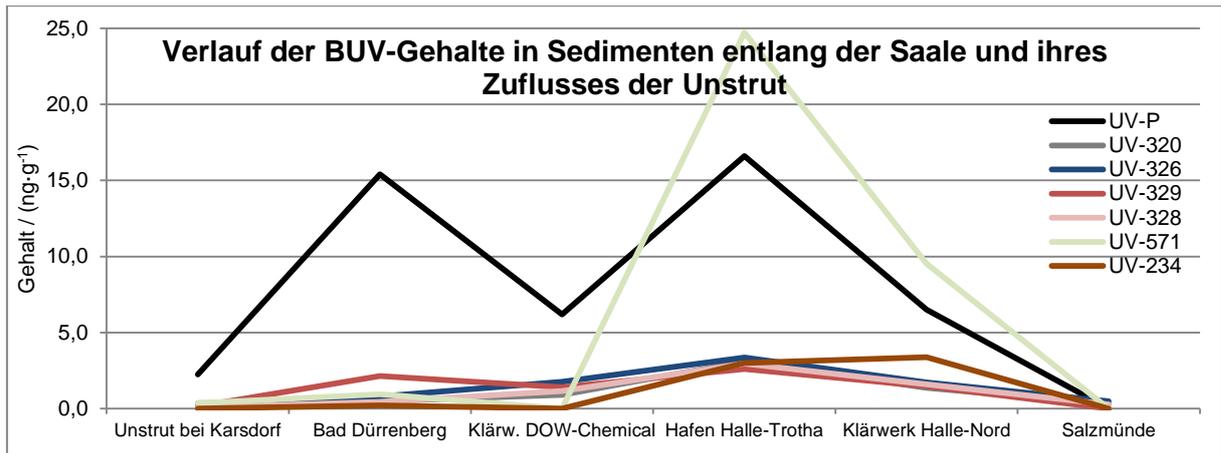


Abb. 34: Verlauf der Leit-BUV-Gehalte in Sedimenten entlang der Saale, sowie der Unstrut

Abbildung 34 zeigt die Gehalte der untersuchten Sedimentproben entsprechend ihrer Position am Lauf der Saale auf. Hieraus ist ersichtlich, dass trotz der Einleitung durch das Klärwerk in Karsdorf nur geringe Belastungen mit $2,2 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ UV-P und je $0,4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ UV-320 und UV-350 quantifiziert werden konnten. An der Probenahmestelle in Bad Dürrenberg wies die Saale mit $15,4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ UV, $0,5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ UV-320 und $0,6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ UV-350 bereits deutlich höhere Gehalte auf. Zusätzlich konnten hier UV-326, UV-329 und UV-328 nachgewiesen werden. Die Probenahmestelle „Klärwerk DOW-Chemical“ zeigte keinen signifikanten weiteren Anstieg der BUV-Gehalte. Im Falle von UV-P war sogar ein Rückgang unter die Nachweisgrenze zu verzeichnen. Die sich im Flussverlauf anschließende Probe „Hafen Halle-Trotha“ wies wiederum deutlich höhere BUV-Gehalte auf. So konnten $16,6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ UV-P quantifiziert und UV-326 und UV-571 nachgewiesen werden. Auch alle anderen BUVs zeigten bei dieser Probe einen Anstieg der Gehalte. Diese blieben jedoch unterhalb der an der Probe „Mühlthal“ mittels Standardaddition bestimmten Nachweisgrenzen. Die darauf folgende Probenahmestelle „Klärwerk Halle-Nord“ Halle-Nord wies wiederum tendenziell niedrigere BUV-Gehalte auf, die mit Ausnahme von UV-P unterhalb der entsprechenden Nachweisgrenzen lagen. Interessant ist hierbei der diesem Trend gegenläufige, tendenzielle Anstieg des UV-234-Gehaltes. Die im Flussverlauf am weitesten Richtung Elbe-Einmündung befindliche Probenahmestelle „Salzmünde“ zeigte wiederum signifikant niedrigere Werte, die durchweg unterhalb der NGs lagen bzw. keine identifizierbaren Analytenpeaks zeigten. Im Gegensatz zum Trend im Chemiepark Bitterfeld-Wolfen, konnte das an der Saale befindliche Klärwerk vom Chemiepark DOW-Chemical in Schkopau nicht als Haupteintragsquelle für BUVs identifiziert werden. Die im Chemiepark in Schkopau erfolgende Kunststoffherstellung und -verarbeitung führt nicht zu erhöhten BUV-Gehalten durch deren Abwässer. Als primäre Eintragsquelle für BUVs in die Saale in der Region Halle wurde der Hafen Halle-Trotha identifiziert. Als Haupteintragsquelle für UV-234 wurde das Klärwerk „Halle-Nord“ identifiziert. Die Gehalte zeigten gegenüber dem im Flussverlauf vorher-

gehenden Hafen einen nochmaligen Anstieg. Dieser hat seine Ursache vermutlich im Eintrag von Textilfasern aus dem Ablauf des Klärwerkes.

Bestimmung von BUVs in aus Umweltproben extrahierten Mikroplastikfraktionen

Umweltproben enthalten neben mineralischen Bestandteilen auch organische Probenmatrices. Diese können sowohl die Extraktion, als auch die spätere Messung negativ beeinflussen und müssen daher abgetrennt werden. Ausgehend von der Annahme, dass BUVs als größtenteils hydrophobe Analyten eine höhere Affinität zu Mikroplastik-Partikel als zur umgebenden, natürlichen Matrix der Umweltproben haben, wurde postuliert, dass die Mikroplastik-Abtrennung als Aufreinigung für die BUV-Analytik geeignet sein könnte. Diese Annahme wurde von Frau SÜLTMANN überprüft. Hierzu wurden aus jeweils 250 g der Proben „Sandtalsteich“, „Nauland“, „Salzmünde“, „Klärwerk Halle-Nord“, „Hafen Halle-Trotha“ und „Klärwerk DOW-Chemical“ Mikroplastik-Fraktionen extrahiert. Die Probe „Nauland“ bestand

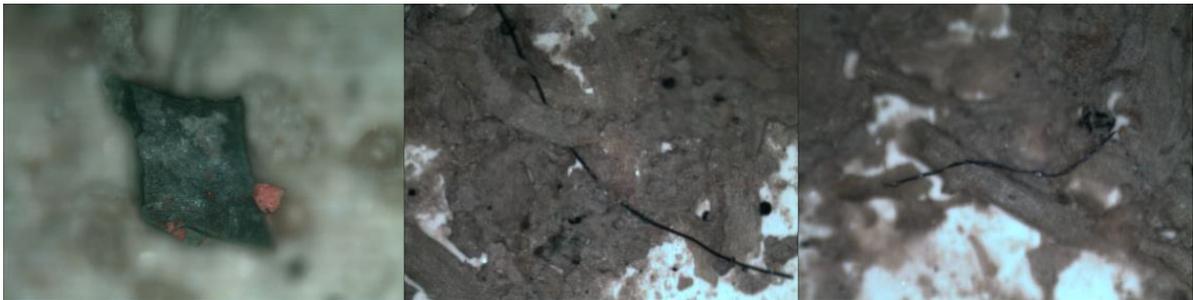


Abb. 35: Links: Kontamination in Probe „Sandtal“; Mitte & Rechts: Fasern aus Probe „Nauland“

nach den Dichtentrennungen und den Oxidationen noch hauptsächlich aus biologischem Material (Wurzeln) und Sediment (Lehm). Dennoch konnten zwei Fasern in dieser Probe identifiziert werden, die aufgrund ihrer Struktur wahrscheinlich synthetischen Ursprungs waren (Abbildung 35 Mitte und Rechts). Die Probe „Sandtalsteich“ enthielt verschiedenste Partikel. Neben Fasern auch rote und grüne Kunststoff-Fragmente und grüne Fragmente mit Teilen roter Auflage (Abbildung 35 links). Hierbei handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um eine Kontamination, deren Ursprung in der Lackierung des verwendeten Stativmaterials zu suchen ist. Auch konnten violett-stichige Partikel mit unregelmäßiger Form in der Probe identifiziert werden. Die Proben „Salzmünde“, „Klärwerk Halle-Nord“, „Hafen Halle-Trotha“ und „Klärwerk DOW-Chemical“ wiesen nach den erfolgten Mikroplastik-Abtrennungen ebenfalls noch hohe Sedimentgehalte auf, die eine Identifizierung des enthaltenen Mikroplastiks erschwerten.

Die extrahierten Mikroplastik-Fraktionen samt Membranfilter wurden mittels MSPD–GC–MS analysiert und die daraus berechneten Gehalte anschließend mit den aus der Gesamtproben bestimmten verglichen. Es zeigte sich, dass die in den Mikroplastik-Fraktionen bestimmten

Gehalte weniger als 0,5 % der Gehalte der entsprechenden Gesamtsedimente ausmachen. Da nach der Wasserstoffperoxidbehandlung noch über 10 % der Analyten verbleiben, können die niedrigen Gehalte nicht allein auf eine oxidative Zerstörung bei der Mikroplastik-Abtrennung zurückgeführt werden. Es müssen daher auch tatsächlich geringere Anteile der jeweiligen BUV-Last auf die Mikroplastik-Fraktion entfallen. Die Anteile der extrahierten Mikroplastik-Fraktionen am Gesamtsediment lagen zwischen 0,05 % für die Probe „Sandtal“ und 0,91 % für die Probe „Klärwerk Halle-Nord“. Die Anteile der Mikroplastik-Fraktionen an der gesamten BUV-Last der Probe „Hafen Halle-Trotha“ lagen zwischen 0,067 % (UV-P) und 0,324 % (UV-234). Es zeigte sich somit ein Trend hin zu geringeren Anteilen beim polaren UV-P und größeren Anteilen bei den unpolaren BUVs an der gesamten Probe. Diese Beobachtung kann auf das Herausdiffundieren der Analyten aus den Mikroplastik-Partikeln erklärt werden. Da im Gesamtsediment jedoch teils hohe BUV-Gehalte gefunden wurden, ist eine Bindung der aus dem Mikroplastik austretenden Analyten an andere Probenmatrixbestandteile nicht auszuschließen. Infrage kommende Substanzklassen stellen insbesondere Huminstoffe dar, die aufgrund ihrer aromatischen Grundstrukturen π - π -Wechselwirkungen mit den Analyten eingehen können [199]. Die eingangs postulierte Annahme, dass die Haupt-BUV-Last auf enthaltenes Mikroplastik zurückzuführen ist, konnte somit widerlegt werden. Die Kontaminationsanfälligkeit der Mikroplastik-Extraktion stellt ein zusätzliches Problem dar. Lacke und Kunststofffasern die von Stativmaterial bzw. aus der Laborluft stammen, weisen besonders hohe BUV-Konzentrationen auf. Sie sind daher geeignet, die geringen BUV-Gehalte in den Mikroplastik-Fraktionen empfindlich zu verändern. Die Mikroplastik-Abtrennung eignet sich daher nicht als allgemein anwendbarer Teil einer Probenaufarbeitung zu Quantifizierung von BUVs in Umweltproben.

Aufbauend auf der Mikroplastik-Abtrennung–MSPD–GC–MS-Analytik wurde ein Verteilungsversuch Mikroplastik-Seesand-Wasser durchgeführt. Hiermit sollte der Übergang der BUVs aus dem Kunststoffen in die Sedimente simuliert werden. Nach der Versuchsdauer von drei Wochen lagen nur 6,5 % des UV-P und 0,9 % des UV-328 im Kompartiment „Seesand“ vor. Die geringe Löslichkeit der BUVs in Wasser verhinderte offensichtlich einen nennenswerten Stoffübergang in diesem Zeitraum. Sie bestätigt allerdings die tendenzielle Abreicherung des UV-P gegenüber anderen BUVs in der Mikroplastik-Fraktion.

Untersuchte Wasserproben

Die Wasserproben „Unstrut“ und „Saale Bad Dürrenberg“ wurden zu Abrundung des Themas untersucht. Aus der Literatur geht eine eindeutige Affinität der BUVs zu Sedimenten hervor, daher wurde der Schwerpunkt der Arbeit auf die Analyse von Feststoffproben gelegt. Mit der Anwendung der SPE–GC–MS sollte die grundsätzliche Eignung der in der Arbeit von KOLBE ermittelten SPE-Parameter für Realproben, sowie das Problem der Analytenverluste infolge

Adsorption an Glasoberflächen evaluiert werden. Nachfolgende Abbildung 36 gibt die in den Wasserproben „Unstrut“ und „Saale Bad Dürrenberg“ ermittelten Gehalte wieder. Die abgebildeten Werte stellen jeweils die Summe der BUV-Teilgehalte für das Wasser und den Extrakt aus der zugehörigen Probenflasche dar. Die Gehalte der untersuchten Wasserproben sind um ca. zwei Größenordnungen niedriger als die der korrespondierenden Sedimentproben und liegen im einstelligen bzw. zehntel $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ -Bereich. Sie liegen damit im gleichen Konzentrationsbereich wie die aus den Literaturdaten für Wasserproben berechneten Mediane. Wie bereits erwähnt unterscheiden sich die Gehalte der Analyten UV-P und UV-234 trotz stark unterschiedlicher Polaritäten kaum voneinander. Das kann als Indiz für einen BUV-Eintrag über kommunale Abwässer gewertet werden, da beide BUVs beim Waschen aus Textilien herausgelöst werden [164]. Die Probenahmestelle „Unstrut“ lag unmittelbar hinter dem Klärwerksablauf des Klärwerks in Karsdorf, welches kommunale Abwässer der umliegenden Gemeinden klärt. Die Unstrut mündet in die Saale. Die in die Unstrut eingetragenen BUV erreichen dadurch auch die anderen Probenahmestellen in der Saale.

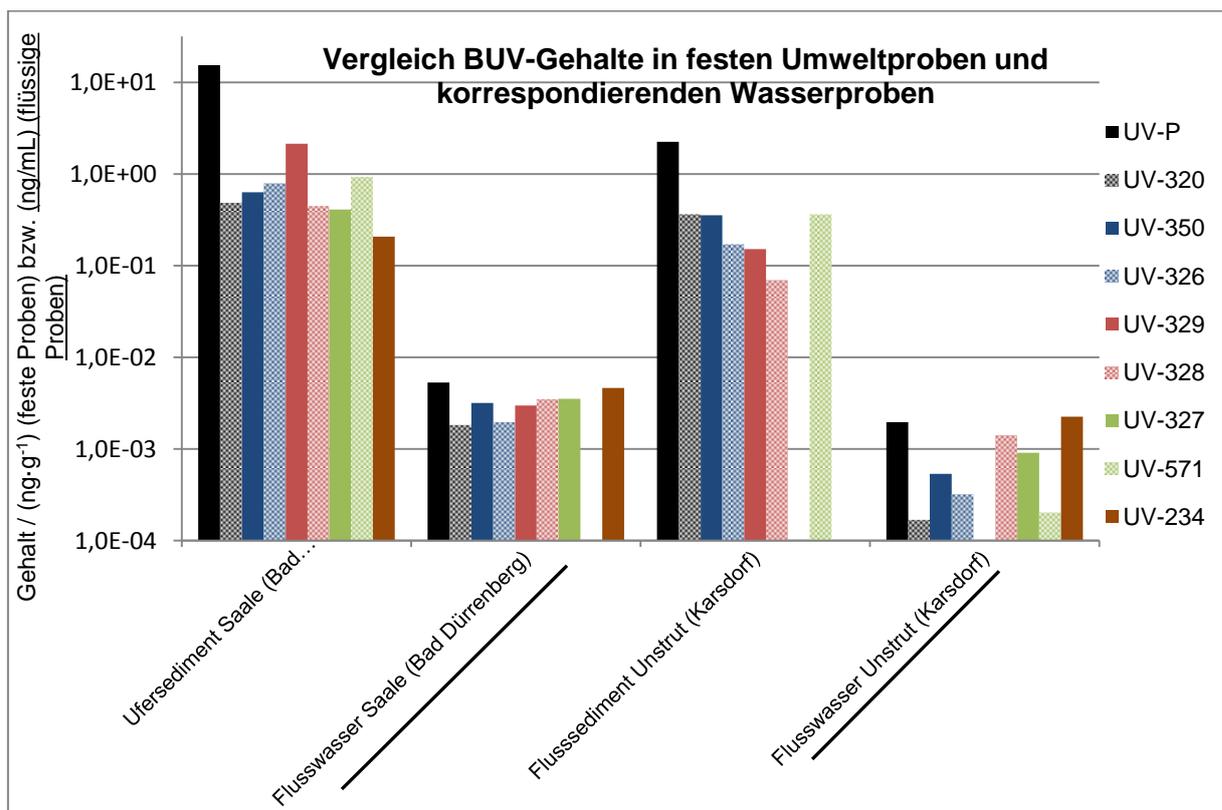


Abb. 36: Vergleich Wasser- und Feststoffproben

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Allgemeines zu Messungen an Umweltproben und den Konsequenzen für die BUV-Analytik

Wie bereits deutlich gemacht, ist die MSPD aufgrund der fehlenden KWS-Abtrennung nicht als geeignete Methode für eine robuste BUV-Analytik anzusehen. Aufgrund der Koelution von aus Umweltproben extrahierten mittelpolaren Stoffen hohen Molekulargewichts und den BUVs sind ergänzend zur Kieselgel-60-Chromatographie der Einsatz von GCB oder der Größenausschlusschromatographie geboten. Nur so sind eine ausreichende Vortrennung und Anreicherung der Analyten, sowie die zeitliche Stabilität der Analytensignalintensitäten bei den GC-MS-Messungen zu garantieren.

Die von der Probenahme bis zu Messung verwendeten Reagenzien und Geräte müssen sorgfältig gereinigt werden. Auch hier sind KWS problematisch. Auch intensive Reinigung mit Lösungsmitteln bewirkt keine vollständige KWS- und Analytenfreiheit. Eine solche ist nur durch Ausglühen der verwendeten Materialien zu erreichen. Daher sollten die benutzten Geräte und Verbrauchsmaterialien eine entsprechende Glühbehandlung tolerieren. Bei Stoffen wie Kieselgel, die das nicht ermöglichen, kann eine Wärmebehandlung dennoch vorteilhaft sein, wenngleich hierdurch keine vollständige Aufreinigung möglich ist.

Ein weiteres Problem stellt die Schwefelentfernung mit aktiviertem Kupferpulver dar. Die zur Entfernung des in Umweltproben enthaltenen Schwefels notwendige Menge an Kupfer bedarf eines sorgfältigen Austarierens. Der durch zu geringe Mengen Cu-Pulver in die Messlösung gelangte Schwefel bewirkt eine Koelution mit dem UV-P und stört so dessen Quantifizierbarkeit empfindlich. Zu hohe Mengen an Kupferpulver hingegen bewirkten Analytenverluste infolge Komplexbildung und Adsorption.

Bezüglich der für die Qualitätssicherung und -analyse erforderlichen internen und Surrogat-Standards kann angemerkt werden, dass andere Stoffe als die BUVs selbst als Surrogat ungeeignet sind. Nach aktueller Verfügbarkeit bleiben daher lediglich deuteriertes UV-328 und UV-327 als Surrogat-Standard. Angesichts des Vorkommens der Analyte sollte hierbei deuteriertem UV-327 der Vorzug bei Sedimentproben gegeben werden. Die Gehalte von UV-328 und UV-327 sind bei diffusen Einträgen, beispielsweise durch Kunststoffabfälle, häufig vergleichbar und repräsentieren einander grob. Abweichung von diesem Verhalten zeigen sich bei einem Eintrag durch Punktquellen oder spezieller Quellen wie im Falle der Straßenstaubprobe „Riebeckplatz“. Da UV-328 jedoch eine höhere Persistenz besitzt und tendenziell auch höhere Gehalte als UV-327 aufweist, sollte es beim Verzicht auf einzelne Analyten aufgrund des Arbeitsaufwandes in der engeren Wahl der zu untersuchenden Stoffe bleiben. Eine Verwendung von deuteriertem UV-327 unter gleichzeitiger Quantifizierung des Analyts UV-327 ist ebenfalls möglich. Hierbei sind jedoch die auftretenden Verluste an Signalintensität infolge zusätzlicher Massenspuren zu beachten. Es empfiehlt sich daher im

Zweifelsfall zwei oder mehr verschiedene SIM-Methoden zu erstellen und zu validieren. Dadurch lassen sich auch für geringe Gehalte an UV-328 und UV-327 noch hinreichend niedrige Nachweisgrenzen vorhalten. Die Verwendung von nicht deuterierten Allyl-BZT als Surrogat-Standard ist nicht empfehlenswert. Allyl-BZT konnte im Einklang mit einigen Literaturstellen teilweise in Umweltproben nachgewiesen werden. Es entspricht in seinem Extraktionsverhalten mehr dem UV-P als den anderen BUV und ist daher als nicht hinreichend repräsentativ zur allgemeinen Überwachung von BUV-Wiederfindungen anzusehen.

Als interne Standards können deuterierte Aromaten mit passender Retentionszeit verwendet werden. Beispiele hierfür sind die zwischen UV-327 und UV-571 eluierenden PAKs Benzo[a]pyren und Benzo[e]pyren, sowie das nach UV-571 eluierende Benzo[ghi]perylen. Das für diese Arbeit verwendete Coronen- d_{12} eluierte erst kurz vor dem UV-234 und wies daher bereits eine merkliche Peakverbreiterung auf, die sich negativ auf die erzielte Messmethoden-Präzision auswirkte. Das häufig in der Literatur verwendete Phenanthren eluiert bereits vor UV-P. Da Retentionszeiten kleiner der des UV-320 besonders stark von Matrixbestandteilen gestört waren, muss daher von der Verwendung von PAKs mit entsprechend kurzen Retentionszeiten abgeraten werden.

Wasserproben stellen eine ähnliche Herausforderung dar, wie matrixbelastete Feststoffproben. Neben dem passenden Sorbens und dessen Menge sind vor allem Analytendurchbrüche bei der Probenaufgabe problematisch. BUV-Verluste infolge Adsorption an die Glasoberflächen wurden in der Literatur durch Zugabe von Methanol zur Probe vermieden. Den Proben zugesetztes Methanol begünstigt allerdings einen Durchbruch der Analyten durch das verwendete SPE-Material. Die Analytenverluste werden somit nur auf einen anderen Teil der Analyse verlagert und nicht beseitigt. Eine mögliche Abhilfe schafft die separate Extraktion der Probenahmebehältnisse und Aufsummieren mit dem Gehalte des entsprechenden, mittels SPE aufgearbeiteten Wassers.

Bezüglich der Repräsentativität der Analyten sind die Gehalte an UV-320 mit denen des UV-350 vergleichbar oder liegen darüber. Ähnliches gilt, wie bereits erwähnt, häufig auch für die Gehalte an UV-328 und UV-327. Vorkommen und Gehalte an UV-P und UV-571 sind nicht anhand Daten zu anderen BUVs abzuschätzen. Ihnen kommen daher besondere Rollen bei der Analytenauswahl zu. UV-P stellt einen schwierig zu quantifizierenden und gleichzeitig den toxikologisch relevantesten und meistverwendeten BUV dar. UV-571 wurde bereits in Kosmetika nachgewiesen. Eine eindeutige Zuordnung zu Freizeit- und Tourismusaktivitäten ist allerdings nicht möglich. Das vermehrte Vorkommen in der Probe „Hafen Halle-Trotha“ lässt beispielsweise auch eine Verwendung in Schiffsfarbe vermuten. Die übrigen BUVs liegen hinsichtlich der Abschätzbarkeit anhand anderer Analyten zwischen diesen Extremen. UV-326, UV-329 und UV-234 wiesen bei Sediment-Proben Gehalte im Bereich derer von

UV-320 und UV-328 auf. Die für die Straßenstaubproben „Gewerbegebiet Roßleben“ und „Riebeckplatz“ gefundenen Gehalte weichen jedoch stark von denen der anderen BUVs ab. Dieses Verhalten trifft in geringerem Maße auch auf UV-234 zu. UV-234 zeigte außerdem einen von anderen BUVs abweichenden Trend beim Verlauf der Gehalte entlang der Saale bei der Probenahmestelle „Klärwerk Halle-Nord“. Vermutliche Ursache sind die mit dem Ablauf des Klärwerkes eingetragene Kunststofffasern. UV-234 wird häufiger und in höheren Konzentrationen in Textilien eingesetzt [32, 75]. Beim Waschen der Kleidung werden Fasern als Mikroplastik freigesetzt und gelangen über kommunale Abwässer und Kläranlagen in die Umwelt [164]. UV-326, UV-329 und UV-234 müssen somit separat gemessen werden und können nicht anhand der Gehalte an UV-320 und UV-328 abgeschätzt werden.

Sollen BUVs in Mikroplastik bestimmt werden, muss auf einen Kunststoffeintrag bei der Mikroplastik-Abtrennung geachtet werden. Insbesondere Geräte die einen Kunststoffabrieb verursachen, wie lackiertes Stativmaterial, müssen vermieden werden. Auch ist das Tragen von neuer Kleidung nicht zu empfehlen. Fabrikneue Kleidung enthält häufig größere Mengen BUVs. Fasern können als Staub aus den Textilien über die Raumluft in die Probe gelangen und so den Analytengehalt der Probe beeinflussen.

BUVs als Indikator für Kunststoffeinträge in der Umwelt

Während aus Mikroplastik extrahierte BUVs nicht zwangsläufig für den Großteil des BUV-Gehaltes des Sediments aus dem das Mikroplastik extrahiert wurde, verantwortlich sein müssen, können gefundene BUVs dennoch als Hinweis auf einen Gehalt an oder zumindest einen Eintrag von Kunststoffen in der Umwelt dienen. Hierbei sind insbesondere die Verhältnisse der BUV-Gehalte zueinander von Interesse. Ähnliche Gehalte sprechen für einen diffusen Eintrag, der in der Umwelt vorrangig über eingetragene Kunststoffe als Hauptanwendung der BUVs erfolgt. Die zu diesem Zweck wichtigsten BUVs sind UV-320, UV-350, UV-328 und teilweise auch UV-327. UV-326 und UV-329 können mitunter deutlich unterschiedliche Gehalte aufweisen und sind daher eher als Indikatoren für BUV-Punktquellen geeignet. Speziell erhöhte Gehalte des vielfach in Textilien eingesetzten UV-234 können einen Hinweis auf Mikroplastik aus Waschlaugen oder Einleitung kommunaler Abwässer allgemein darstellen. UV-P ist aufgrund seiner Verwendungshäufigkeit nicht als Quellenindikator brauchbar. Ihm kommt allerdings eine allgemeine BUV-Indikatorrolle zu, da es meist den überwiegenden Teil der BUV-Belastung einer Probe ausmacht. UV-571 nimmt eine weitere Sonderstellung ein. Es weicht hinsichtlich Auftreten und Gehalt von denen der anderen BUVs ab. Eine Zuordnung zu Punktquellen ist im Gegensatz zu UV-326 und UV-329 selten möglich.

Das Verteilungsexperiment zum BUV-Gleichgewicht Seesand-Mikroplastik zeigte auch nach 3 Wochen keine nennenswerten BUV-Übergänge vom Mikroplastik zum Sediment-Simulanz

auf. Die Affinität der BUVs zu Sedimenten kann bei Umweltproben allerdings durch andere natürliche Probenkompartimente wie beispielsweise Huminstoffe beeinflusst werden.

Die Analyse von Umweltproben auf BUVs ist hinsichtlich der Toxikologie nur bei UV-P von Relevanz. Eine Bedeutung der anderen BUVs erwächst jedoch aus deren beträchtlich größeren Biokonzentrationsfaktoren und der darauf folgenden Anreicherung in der Nahrungskette. Sie tragen somit zusammen mit anderen POPs zur Erhöhung der Chemikalienlast in der Nahrung bei und sollten daher im Fokus flächendeckender Überwachung bleiben. Die aus den ermittelten BUV-Gehalten teilweise möglichen Rückschlüsse auf einen Eintrag von Kunststoffen in die Umwelt können als Hilfe bei der Planung der Probenahme von Umweltproben zu Bestimmung des darin enthaltenen Mikroplastiks dienen. Insbesondere Mikroplastik mit geringer Partikelgröße unterliegt geringeren Wiederfindungen bei der Extraktion und ist daher tendenziell unterrepräsentiert. Bei einer hohen BUV-Last mit ähnlichen Gehalten für die einzelnen Analyten für die betreffenden Proben sollte daher im Zweifelsfall eine mehrfache Mikroplastik-Extraktion unter besonders milden Bedingungen erfolgen. Hier ist der Einsatz von Enzymen zur Entfernung von Probenbestandteilen biologischen Ursprungs zu empfehlen, da der Einsatz von Wasserstoffperoxid teilweise beträchtliche Partikelverluste bedingt.

Ein Screening der Umwelt auf BUVs ist auch im Hinblick auf die geplante Regulierung der Stoffe durch die EU von Interesse. Zweck hierbei könnte die Kontrolle der genehmigten Verwendungsvolumina in Analogie zur Messung der Stickoxidgehalte in der Luft von Städten zur Überwachung der Einhaltung der tatsächlichen Abgaswerte sein.

6 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. J. HELLER: *Protection of polymers against light irradiation*. European Polymer Journal; 5; S. 105-132; **(1969)**; doi: 10.1016/S0014-3057(69)80008-X
- [2] J. S. LATIMER, J. G. QUINN: *Historical Trends and Current Inputs of Hydrophobic Organic Compounds in an Urban Estuary: The Sedimentary Record*. Environ. Sci. Technol.; 30 (2); S. 623-633; **(1996)**
- [3] G. JUNGCLAUS, V. LOPEZ-AVILA, R. A. HITES: *Organic compounds in an industrial Wastewater*. Environ. Sci. Technol.; 12 (1); S. 88-96; **(1978)**
- [4] Umweltministerium der Tschechischen Republik: *SUBSTANCE EVALUATION CONCLUSION as required by REACH Article 48 and EVALUATION REPORT for 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-p-cresol*, **01.03.2017**
- [5] Deutsche RMOA-Liste, https://www.reach-clp-biozid-helpdesk.de/de/REACH/SVHC-Roadmap/DE_RMOA-Liste/DE_Stoffliste.html, abgerufen am 24.09.2018 09:09 h UTC
- [6] Y. KAMEDA, K. KIMURA, M. MIYAZAKI: *Occurrence and profiles of organic sun-blocking agents in surface waters and sediments in Japanese rivers and lakes*. Environmental Pollution; 159 (6); S. 1570-1576; **(2011)**
- [7] E. BRORSTRÖM-LUNDÉN: *Screening of benzothiazoles, benzenediamines, dicyclohexylamine and benzotriazoles*. Göteborg, Schweden, **22.12.2011**
- [8] J. CASADO, I. RODRÍGUEZ, I. CARPINTEIRO, M. RAMIL, R. CELA: *Gas chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry determination of benzotriazole ultraviolet stabilizers in sludge samples*. J Chromatogr A; 1293; S. 126-132; **(2013)**; doi: 10.1016/j.chroma.2013.03.050
- [9] M. G. CANTWELL, J. C. SULLIVAN, D. R. KATZ, R. M. BURGESS, J. BRADFORD HUBENY, J. KING: *Source determination of benzotriazoles in sediment cores from two urban estuaries on the Atlantic Coast of the United States*. Marine Pollution Bulletin; 101 (1); S. 208-218; **(2015)**; doi: 10.1016/j.marpolbul.2015.10.075
- [10] H. NAKATA, S. MURATA, J. FILATREAU: *Occurrence and Concentrations of Benzotriazole UV Stabilizers in Marine Organisms and Sediments from the Ariake Sea, Japan*. Environmental Science and Technology; 43 (18); S. 6920-6926; **(2009)**
- [11] Z. ZHANG, N. REN, Y.-F. LI, T. KUNISUE, D. GAO, K. KANNAN: *Determination of Benzotriazole and Benzophenone UV Filters in Sediment and Sewage Sludge*. Environmental Science and Technology; 45 (9); S. 3909-3916; **(2011)**
- [12] I. CARPINTEIRO, B. ABUÍ-N, M. RAMIL, I. RODRÍGUEZ, R. CELA: *Matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography tandem mass spectrometry for the determination of benzotriazole UV absorbers in sediments*. Analytical and Bioanalytical Chemistry; 402 (1); S. 519-527; **(2012)**

- [13] K. THOMAS, M. SCHLABACH, K. LANGFORD, E. FJELD, S. ØXNEVAD, T. RUNDBERGET, K. BÆK, P. ROSTKOWSKI, M. HARJU: *Screening program 2013. New bisphenols, organic peroxides, fluorinated siloxanes, organic UV-filters and selected PBT substances. Miljødirektoratet Report M-176/2014*. Norwegian Environment Agency, Norway, **04.2014**
- [14] A. WICK, B. JACOBS, U. KUNKEL, P. HEININGER, T. A. TERNES: *Benzotriazole UV stabilizers in sediments, suspended particulate matter and fish of German rivers: New insights into occurrence, time trends and persistency*. *Environ Pollut*; 212; S. 401-412; **(2016)**; doi: 10.1016/j.envpol.2016.01.024
- [15] P. I. RODRÍGUEZ, A. J. CASADO: *Benzotriazole UV Stabilizers in Soil and Suspended Particulate Matter Samples*, **2012**
- [16] H. NAKATA, A. NISHIDOME, N. SHIKATA: *Benzotriazole UV Stabilizers (BUVSs) in Road Dusts and Estimation for Their Amounts on the Surface of Road*. *Kankyo Kagaku*; 23 (1); S. 37-42; **(2013)**; doi: 10.5985/jec.23.37
- [17] REACH: Erste Konsultation zu potentiellen neuen SVHC in 2013, http://www.bureauveritas.de/xmJNGWuH/Bulletin+B13_Konsultation+neue+SVHC+2013_DEU.pdf, abgerufen am 25.05.2016
- [18] *CoRAP List 2015 - 2017*. ECHA, **17.03.2015**
- [19] Vorregistrierte Stoffe: Phenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-, <http://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/annex-iii-inventory/-/dislist/details/AIII-100.112.610>, abgerufen am 25.05.2016 09:49 h UTC
- [20] B. NIKLASSON, B. BJÖRKNER: *Contact allergy to the UV-absorber Tinuvin P in plastics*. *Contact Dermatitis*; 21 (5); S. 330-334; **(1989)**; doi: 10.1111/j.1600-0536.1989.tb04753.x
- [21] K. ARISU, R. HAYAKAWA, Y. OGINO, K. MATSUNAGA, M.-A. KANIWA: *Tinuvin® P in a spandex tape as a cause of clothing dermatitis*. *Contact Dermatitis*; 26 (5); S. 311-316; **(1992)**
- [22] S. LEE, S. KIM, J. PARK, H.-J. KIM, J. J. LEE, G. CHOI, S. CHOI, S. KIM, S. Y. KIM, K. CHOI, S. KIM, H.-B. MOON: *Synthetic musk compounds and benzotriazole ultraviolet stabilizers in breast milk: Occurrence, time-course variation and infant health risk*. *Environ Res*; 140; S. 466-473; **(2015)**; doi: 10.1016/j.envres.2015.04.017
- [23] J. E. PICKETT: *Review and kinetic analysis of the photodegradation of UV absorbers*. *Macromol. Symp.*; 115 (1); S. 127-141; **(1997)**; doi: 10.1002/masy.19971150109
- [24] J. PÁC, J. SEDLÁŘ, J. PETRŮJ, M. PAŘÍZEK: *Zu Problemen der Lichtstabilisierung von Polypropylen*. *Plaste und Kautschuk*; 22 (9); S. 724-725; **(1975)**
- [25] P. F. MCGARRY, S. JOCKUSCH, Y. FUJIWARA, N. A. KAPRINIDIS, N. J. TURRO: *DMSO Solvent Induced Photochemistry in Highly Photostable Compounds. The Role of*

- Intermolecular Hydrogen Bonding*. The Journal of Physical Chemistry A; 101 (5); S. 764-767; **(1997)**
- [26] A. P. FLUEGGE, F. WAIBLINGER, M. STEIN, J. KECK, H. E. A. KRAMER, P. FISCHER, M. G. WOOD, A. D. DEBELLIS, R. RAVICHANDRAN, D. LEPPARD: *Probing the intramolecular hydrogen bond of 2-(2-hydroxyphenyl)benzotriazoles in polar environment: a photophysical study of UV absorber efficiency*. J Phys Chem A; 111 (39); S. 9733-9744; **(2007)**; doi: 10.1021/jp0721189
- [27] G. GOELLER, J. RIEKER, A. MAIER, J. J. STEZOWSKI, E. DALTROZZO, M. NEUREITER, H. PORT, M. WIECHMANN, H. E. A. KRAMER: *Deactivation Processes of Ultraviolet Stabilizers of the 2-(Hydroxyphenyl)benzotriazole Class with Intramolecular Hydrogen bonds*. J. Phys. Chem.; 92 (6); S. 1452-1458; **(1988)**
- [28] J. CRAWFORD: *2(2-hydroxyphenyl)2H-benzotriazole ultraviolet stabilizers*. Progress in Polymer Science; 24 (1); S. 7-43; **(1999)**; doi: 10.1016/S0079-6700(98)00012-4
- [29] H. HELLER, E. KELLER, H. GYSLING, F. MINDERMANN: *Ultra-violet light-absorbing composition of matter*. **(1961)**; US 3004896, Patent
- [30] H. G. BROOKS, N. J. SOMERSET: *Synthesis of Nitroaromatic-Azophenols*. **(1973)**; US 3773751, Patent
- [31] Sonja Hagen Mikkelsen: *Survey and health assessment of UV filters*. The Danish Environmental Protection Agency, Dänemark
- [32] R. AVAGYAN, G. LUONGO, G. THORSÉN, C. ÖSTMAN: *Benzothiazole, benzotriazole, and their derivatives in clothing textiles—a potential source of environmental pollutants and human exposure*. Environmental Science and Pollution Research; 22 (8); S. 5842-5849; **(2015)**
- [33] Plastics – the Facts 2014/2015,
http://www.plasticseurope.org/documents/document/20150227150049-final_plastics_the_facts_2014_2015_260215.pdf, abgerufen am 25.05.2016 12:26 h UTC
- [34] H. NAKATA, R.-I. SHINOHARA, S. MURATA, M. WATANABE: *Detection of benzotriazole UV stabilizers in the blubber of marine mammals by gas chromatography-high resolution mass spectrometry (GC-HRMS)*. J Environ Monit; 12 (11); S. 2088-2092; **(2010)**; doi: 10.1039/c0em00170h
- [35] USEPA: *SCREENING-LEVEL HAZARD CHARACTERIZATION: Phenolic Benzotriazoles Category*. USEPA, **09.2009**
- [36] H. NAGAYOSHI, K. KAKIMOTO, S. TAKAGI, Y. KONISHI, K. KAJIMURA, T. MATSUDA: *Benzotriazole Ultraviolet Stabilizers Show Potent Activities as Human Aryl Hydrocarbon Receptor Ligands*. Environmental Science and Technology; 49 (1); S. 578-587; **(2015)**
- [37] OECD: *OECD Environment, Health and Safety Publications Series on Testing and Assessment No. 112*. OECD, **23.10.2009**

- [38] Tinuvin P, www.shanghaiguanan.com/pic/2014916155057690.pdf, abgerufen am 30.08.2017
- [39] Eversorb 71, http://everlight-uva.com/products/uv_absorber/benzotriazole/eversorb_71.html, abgerufen am 24.05.2016 8:43 h UTC
- [40] H. B. W. SPAHL: *Qualitative analysis of dental resin composites by gas and liquid chromatography/mass spectrometry*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry; 350 (12); S. 684-691; **(1994)**
- [41] Y. TATE, S. KIMURA: *SKIN CARE COMPOSITION FOR EXTERNAL USE*. **(2016)**; WO/2016/063847, Patent
- [42] 周龙, 吴宪, 何征, 刘则安: *High-gloss high-strength nylon and preparation method thereof*. **(2015)**; CN 105062048A, Patent
- [43] 陈淑海, 宋小娜, 肖培栋, 罗杰: *Tpu hot melt and preparation method*. **(2016)**; CN 105505280A, Patent
- [44] 高红茹, 温刚, 翟媛媛, 贾鹏忠, 王跃华, 梁瑞祥: *Liquid crystal medium and liquid crystal display including same*. **(2016)**; CN 105419816A, Patent
- [45] 徐凯, 乔云霞, 崔青, 李锐, 王伟, 陈雪娇, 孟劲松, 员国良: *Positive dielectric liquid crystal composition*. **(2016)**; CN 105295956A, Patent
- [46] G. ARCHETTI, M. KLASSEN-MEMMER, R. FORTTE, S. SCHOEN: *Liquid-crystalline medium*. **(2016)**; EP 2985334A1, Patent
- [47] 林存革, 林祥: *PLA (poly lactic acid) composite material*. **(2015)**; CN 104927323A, Patent
- [48] 计慷: *PET beer bottle and preparation method therefor*. **(2015)**; CN 104893259A, Patent
- [49] C. G. PARK, E. M. LEE, J. H. PARK, J. S. JUNG, G. C. KO: *Manufacturing method of artificial leather with high light resistance*. **(2015)**; KR 2015076558A, Patent
- [50] 许义彬, 赵欣泰: *Ultraviolet-resistant cable material for outdoor appliances and preparation method thereof*. **(2015)**; CN 105086071A, Patent
- [51] 王卫东, 白福全, 陆勤琼, 梅章文, 张劲松, 孟亮, 柳冰, 吴业俊, 施俊峰: *Wear-resistant anti-ageing cable material and preparation method thereof*. **(2015)**; CN 104312022A, Patent
- [52] M. AKUTSU, M. KIMURA, K. NISHIKAWA, N. MASHITA: *Liquid crystal composition with improved UV resistance*. **(1994)**; JP 08012973A, Patent
- [53] H. FUKUI, T. KANAMARU, T. SUHARA, M. YAMAGUCHI: *Fixed ultraviolet ray absorbing agent and its production*. **(1994)**; JPH 06239732A, Patent
- [54] Eversorb 77, http://everlight-uva.com/products/uv_absorber/benzotriazole/eversorb_77.html, abgerufen am 24.05.2016 09:02 h UTC
- [55] 靳晓雨, 韦思其: *种阻燃聚氨酯密封胶及其制备方法*. **(2012)**; CN 102504751A, Patent

- [56] 靳晓雨, 韦思其: *Polyurethane sealant with good initial adhesion*. (2012); CN 102504750A, Patent
- [57] 何军, 梁亚平, 陈思猛: *Polyurethane self-molding material applicable to sports ground and application method thereof*. (2012); CN 102504514A, Patent
- [58] 边树昌: *Method for preparing high-comfortable composite functional polyester fiber*. (2012); CN 102409429A, Patent
- [59] 边树昌: *Preparation method for polyester fiber with composite ultraviolet, static electricity and pilling resisting functions*. (2012); CN 102409427A, Patent
- [60] Eversorb 79, http://everlight-uva.com/products/uv_absorber/benzotriazole/eversorb_79.html, abgerufen am 24.05.2016 09:04 h UTC
- [61] K. TAGUCHI, T. SHIBATA: *Thermal transfer materials containing UV absorbers and thermal transfer printing*. (1991); JP 03277587A, Patent
- [62] Eversorb 73, http://everlight-uva.com/products/uv_absorber/benzotriazole/eversorb_73.html, abgerufen am 24.05.2016 8:50 h UTC
- [63] 不公告发明人: *Fire, weather and high temperature resistant polyvinyl chloride tube and production method thereof*. (2015); CN 104861369A, Patent
- [64] 不公告发明人: *High-strength environmentally friendly polyvinyl chloride tube and production method thereof*. (2015); CN 104861367A, Patent
- [65] 不公告发明人: *Polyethylene modified polyvinyl chloride water supply tube and production method thereof*. (2015); CN 104861366A, Patent
- [66] 不公告发明人: *Flame-retardant slipping polyvinyl chloride cable material*. (2015); CN 104861361A, Patent
- [67] Coatings that stay looking good, <http://product-finder.basf.com/group/corporate/product-finder/de/literature-document:/Brand+Chimassorb-Brochure--Coatings+that+stay+looking+good+BASF+performance+additives-English.pdf>, abgerufen am 16.11.2015 9:16h UTC
- [68] Eversorb 72, http://everlight-uva.com/products/uv_absorber/benzotriazole/eversorb_72.html, abgerufen am 24.05.2016 8:45 h UTC
- [69] Eversorb 74, http://everlight-uva.com/products/uv_absorber/benzotriazole/eversorb_74.html, abgerufen am 24.05.2013 8:53 h UTC
- [70] F. GUGUMUS: *A process for stabilizing polyethylene films*. (1988); DE 3731843A1, Patent

- [71] Eversorb 75, http://everlight-uva.com/products/uv_absorber/benzotriazole/eversorb_75.html, abgerufen am 24.05.2016 8:55 h UTC
- [72] UV-Absorber UV-571, <http://de.jingyouchemical.com/uv-absorber-uv-571>, abgerufen am 24.05.2016 09:12 h UTC
- [73] Eversorb 234, http://everlight-uva.com/products/uv_absorber/benzotriazole/eversorb_234.html, abgerufen am 24.05.2016 09:07 h UTC
- [74] Eversorb 76, http://everlight-uva.com/products/uv_absorber/benzotriazole/eversorb_76.html, abgerufen am 24.05.2016 08:58 h UTC
- [75] G. LUONGO, R. AVAGYAN, R. HONGYU, C. OSTMAN: *The washout effect during laundry on benzothiazole, benzotriazole, quinoline, and their derivatives in clothing textiles*. Environ Sci Pollut Res Int; 23 (3); S. 2537-2548; **(2016)**; doi: 10.1007/s11356-015-5405-7
- [76] Stoffinformation 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)phenol, <http://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.067.769>, abgerufen am 03.06.2016 09:40 h UTC
- [77] V. LOPEZ-AVILA, R. A. HITES: *Organic compounds in an industrial wastewater. Their transport into sediments*. Environ. Sci. Technol.; 14 (11); S. 1382-1390; **(1980)**; doi: 10.1021/es60171a007
- [78] H. NAKATA, R.-I. SHINOHARA: *Concentrations of Benzotriazole UV Stabilizers and Polycyclic Musks in Wastewater Treatment Plant Samples in Japan*. Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry — Environmental Specimen Bank; 2010; S. 51-59; **(2010)**
- [79] H.-J. LAI, G.-G. YING, Y.-B. MA, Z.-F. CHEN, F. CHEN, Y.-S. LIU: *Occurrence and dissipation of benzotriazoles and benzotriazole ultraviolet stabilizers in biosolid-amended soils*. Environ Toxicol Chem; 33 (4); S. 761-767; **(2014)**; doi: 10.1002/etc.2498
- [80] ECHA: *MEMBER STATE COMMITTEE DRAFT SUPPORT DOCUMENT FOR 2-BENZOTRIAZOL-2-YL-4,6-DI-TERT-BUTYLPHENOL (UV-320)*. ECHA, **14.06.2013**
- [81] S. ZHUANG, X. LV, L. PAN, L. LU, Z. GE, J. WANG, J. WANG, J. LIU, W. LIU, C. ZHANG: *Benzotriazole UV 328 and UV-P showed distinct antiandrogenic activity upon human CYP3A4-mediated biotransformation*. Environ Pollut; 220 (Pt A); S. 616-624; **(2017)**; doi: 10.1016/j.envpol.2016.10.011
- [82] P. VINK: *Changes in concentration of some stabilizers during the photooxidation of polypropylene films*. J. polym. sci., C Polym. symp.; 40 (1); S. 169-173; **(1973)**; doi: 10.1002/polc.5070400121

- [83] D. K. C. HODGEMAN: *Reactions of ultraviolet stabilizers*. J. Polym. Sci. B Polym. Lett. Ed.; 16 (4); S. 161-165; **(1978)**; doi: 10.1002/pol.1978.130160402
- [84] E. BORSIG, Z. HLOUŠKOVÁ, F. SZÖCS, Ľ. HRČKOVÁ, O. VOGL: *Reactivity of 2(2-hydroxy-5-vinylphenyl)-2h-benzotriazole-methyl methacrylate copolymer towards alkyl and peroxy radicals in the solid state*. European Polymer Journal; 27 (8); S. 841-844; **(1991)**; doi: 10.1016/0014-3057(91)90020-O
- [85] J. E. PICKETT, J. E. MOORE: *Photodegradation of UV screeners*. Polymer Degradation and Stability; 42 (3); S. 231-244; **(1993)**; doi: 10.1016/0141-3910(93)90219-9
- [86] J. L. GERLOCK, W. TANG, M. A. DEARTH, T. J. KORNISKI: *Reaction of benzotriazole ultraviolet light absorbers with free radicals*. Polymer Degradation and Stability; 48 (1); S. 121-130; **(1995)**; doi: 10.1016/0141-3910(95)00027-J
- [87] B. QU, Y. XU, L. DING, B. RÅNBY: *A new mechanism of benzophenone photoreduction in photoinitiated crosslinking of polyethylene and its model compounds*. J. Polym. Sci. A Polym. Chem.; 38 (6); S. 999-1005; **(2000)**; doi: 10.1002/(SICI)1099-0518(20000315)38:6<999::AID-POLA9>3.0.CO;2-1
- [88] M. A. DEARTH, T. J. KORNISKI, J. L. GERLOCK: *The LC/MS/MS characterization of photolysis products of benzotriazole-based ultraviolet absorbers*. Polymer Degradation and Stability; 48 (1); S. 111-120; **(1995)**; doi: 10.1016/0141-3910(95)00025-H
- [89] B. BELL, D. E. BEYER, N. L. MAECKER, R. R. PAPENFUS, D. B. PRIDDY: *Permanence of polymer stabilizers in hostile environments*. J. Appl. Polym. Sci.; 54 (11); S. 1605-1612; **(1994)**; doi: 10.1002/app.1994.070541103
- [90] S. GUYOT, J. VERCAUTEREN, V. CHEYNIER: *Structural determination of colourless and yellow dimers resulting from (+)-catechin coupling catalysed by grape polyphenoloxidase*. Phytochemistry; 42 (5); S. 1279-1288; **(1996)**; doi: 10.1016/0031-9422(96)00127-6
- [91] N. MITA, S.-I. TAWAKI, H. UYAMA, S. KOBAYASHI: *Laccase-Catalyzed Oxidative Polymerization of Phenols*. Macromol. Biosci.; 3 (5); S. 253-257; **(2003)**; doi: 10.1002/mabi.200390032
- [92] K. FENT, G. CHEW, J. LI, E. GOMEZ: *Benzotriazole UV-stabilizers and benzotriazole: Antiandrogenic activity in vitro and activation of aryl hydrocarbon receptor pathway in zebrafish eleuthero-embryos*. Science of the Total Environment; 482-483; S. 125-136; **(2014)**
- [93] J.-W. KIM, K.-H. CHANG, T. ISOBE, S. TANABE: *Acute toxicity of benzotriazole ultraviolet stabilizers on freshwater crustacean (Daphnia pulex)*. J. Toxicol. Sci.; 36 (2); S. 247-251; **(2011)**; doi: 10.2131/jts.36.247
- [94] NTP: *Chemical Information Review Document for Phenolic Benzotriazoles*. U.S. Department of Health and Human Services, **10.2011**

- [95] Safety Data Sheet 2-(2H-Benzotriazol-2yl)-4-methyl,-6-(2-propenyl)phenol in Acetonitrile, <https://www.accustandard.com/2-2h-benzotriazol-2yl-4-methyl-6-2-propenyl-phenol-plas-uv-015s-cn.html>, abgerufen am 26.05.2016 12:11 h UTC
- [96] Material Safety Data Sheet SUNSORB 350, <http://www.everspringchem.com/images/pdf/MSDS-Sunsorb-350.pdf>, abgerufen am 26.05.2016 10:42 h UTC
- [97] Safety Data Sheet TINUVIN® 326, <http://formosa.msdssoftware.com/imagedir/61ED2E667F084DDB8F4F8DCAE2B92E16.pdf>, abgerufen am 26.05.2016 10:47 h UTC
- [98] SAFETY DATA SHEET Omnistab 327, <http://www.deltachem.net/enDownloads.aspx?id=74>, abgerufen am 26.05.2016 11:26 h UTC
- [99] Safety Data Sheet CHIGUARD 5571, <http://www.hansonco.net/uploads/materials/chiguard-5571-sds-148.pdf>, abgerufen am 26.05.2016 11:36 h UTC
- [100] Endpoint Details, https://ofmpub.epa.gov/opptphv/Public_Search.PublicTabs?SECTION=1&epcount=2&v_rs_, abgerufen am 31.05.2016 09:49 h UTC
- [101] S. ZHUANG, H. WANG, K. DING, J. WANG, L. PAN, Y. LU, Q. LIU, C. ZHANG: *Interactions of benzotriazole UV stabilizers with human serum albumin*. *Chemosphere*; 144; S. 1050-1059; **(2016)**; doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.09.085
- [102] E. CRONIN: *Contact Dermatitis*. CHURCHILL LIVINGSTONE, Edinburgh, **1980**
- [103] E. VAN HECKE, K. VOSSAERT: *Allergic contact dermatitis from an ostomy bag*. *Contact Dermatitis*; 18 (2); S. 121-122; **(1988)**; doi: 10.1111/j.1600-0536.1988.tb02764.x
- [104] M. HIRATA-KOIZUMI, N. WATARI, D. MUKAI, T. IMAI, A. HIROSE, E. KAMATA, M. EMA: *A 28-day repeated dose toxicity study of ultraviolet absorber 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl) benzotriazole in rats*. *Drug Chem Toxicol*; 30 (4); S. 327-341; **(2007)**; doi: 10.1080/01480540701522254
- [105] M. HIRATA-KOIZUMI, H. OGATA, T. IMAI, A. HIROSE, E. KAMATA, M. EMA: *A 52-week repeated dose toxicity study of ultraviolet absorber 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)benzotriazole in rats*. *Drug Chem Toxicol*; 31 (1); S. 81-96; **(2008)**; doi: 10.1080/01480540701688758
- [106] S. ONOUE, K. HOSOI, S. WAKURI, Y. IWASE, T. YAMAMOTO, N. MATSUOKA, K. NAKAMURA, T. TODA, H. TAKAGI, N. OSAKI, Y. MATSUMOTO, S. KAWAKAMI, Y. SETO, M. KATO, S. YAMADA, Y. OHNO, H. KOJIMA: *Establishment and intra-/inter-laboratory validation of a standard protocol of reactive oxygen species assay for chemical photosafety evaluation*. *J Appl Toxicol*; 33 (11); S. 1241-1250; **(2013)**; doi: 10.1002/jat.2776

- [107] N. YAKATA: *Bioconcentration test of TINUVIN 343 in carp*. Japan, **21.08.2001**
- [108] M. EMA, K. FUKUNISHI, A. HIROSE, M. HIRATA-KOIZUMI, M. MATSUMOTO, E. KAMATA:
Repeated-dose and reproductive toxicity of the ultraviolet absorber 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzotriazole in rats. *Drug Chem Toxicol*; 31 (3); S. 399-412; **(2008)**; doi: 10.1080/01480540802171282
- [109] Endpoint Details,
https://ofmpub.epa.gov/opthpv/Public_Search.PublicTabs?SECTION=1&epcount=1&v_rs_list=24938295, abgerufen am 01.06.2016 09:48 h UTC
- [110] Endpoint Details,
https://ofmpub.epa.gov/opthpv/Public_Search.PublicTabs?SECTION=1&epcount=2&v_rs_list=24939311,24939341, abgerufen am 01.06.2016 09:53 h UTC
- [111] Endpoint Details,
https://ofmpub.epa.gov/opthpv/Public_Search.PublicTabs?SECTION=1&epcount=2&v_rs_list=24939381,24939369, abgerufen am 01.06.2016 09:51 h UTC
- [112] Endpoint Details,
https://ofmpub.epa.gov/opthpv/Public_Search.PublicTabs?SECTION=1&epcount=1&v_rs_list=24938319, abgerufen am 01.06.2016 10:04 h UTC
- [113] Detailed Chemical Results,
<https://iaspub.epa.gov/opthpv/quicksearch.display?pChem=100708>, abgerufen am 30.08.2018 13:12 h UTC
- [114] Substance Data CAS 3846-71-7 #32: Bioaccumulation: aquatic/sediment,
http://www.safe.nite.go.jp/jcheck/template.action?ano=22921&mno=5-3580&cno=3846-71-7&request_locale=en, abgerufen am 03.06.2016 08:37 h UTC
- [115] Substance Data CAS 3896-11-5 #32: Bioaccumulation: aquatic/sediment,
http://www.safe.nite.go.jp/jcheck/template.action?ano=26856&mno=5-0545&cno=3896-11-5&request_locale=en, abgerufen am 03.06.2016 08:40 h UTC
- [116] Substance Data CAS 25973-55-1 #32: Bioaccumulation: aquatic/sediment,
http://www.safe.nite.go.jp/jcheck/template.action?ano=21958&mno=5-3604&cno=25973-55-1&request_locale=en, abgerufen am 03.06.2016 07:02 h UTC
- [117] Substance Data CAS 3864-99-1 #32: Bioaccumulation: aquatic/sediment,
http://www.safe.nite.go.jp/jcheck/template.action?ano=9297&mno=5-3581&cno=3864-99-1&request_locale=en, abgerufen am 03.06.2015 h UTC
- [118] Material Safety Data Sheet Thasorb UV-234,
http://www.recarroll.com/cw3/Assets/product_files/Thasorb%20UV-234.pdf, abgerufen am 03.06.2016 09:54 h UTC
- [119] R. J. PRUELL, J. G. QUINN: *Geochemistry of organic contaminants in Narragansett Bay sediments*. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*; 21 (3); S. 295-312; **(1985)**

- [120] R. J. PRUELL, E. J. HOFFMAN, J. G. QUINN: *Total hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons and synthetic organic compounds in the Hard shell clam, Mercenaria mercenaria, purchased at commercial seafood stores*. *Marine Environmental Research*; 11 (3); S. 163-181; **(1984)**
- [121] C. A. OVIATT, J. G. QUINN, J. T. MAUGHAN, J. T. ELLIS, B. K. SULLIVAN, J. N. GEARING, P. J. GEARING, C. D. HUNT, P. A. SAMPOU, J. S. LATIMER: *Fate and effects of sewage sludge in the coastal marine environment: a mesocosm experiment*. *Marine Ecology - Progress Series*; 41; S. 187-203; **(1987)**
- [122] C. M. REDDY, J. G. QUINN, J. W. KING: *Free and Bound Benzotriazoles in Marine and Freshwater Sediments*. *Environ. Sci. Technol.*; 34 (6); S. 973-979; **(2000)**; doi: 10.1021/es990971i
- [123] G. S. FRYINGER, R. B. GAINES, L. XU, C. M. REDDY: *Resolving the Unresolved Complex Mixture in Petroleum-Contaminated Sediments*. *Environ. Sci. Technol.*; 37 (8); S. 1653-1662; **(2003)**; doi: 10.1021/es020742n
- [124] P. C. HARTMANN, J. G. QUINN, R. W. CAIRNS, J. W. KING: *Depositional history of organic contaminants in Narragansett Bay, Rhode Island, USA*. *Marine Pollution Bulletin*; 50 (4); S. 388-395; **(2005)**; doi: 10.1016/j.marpolbul.2004.11.020
- [125] H. K. WHITE, C. M. REDDY, T. I. EGLINTON: *Radiocarbon-Based Assessment of Fossil Fuel-Derived Contaminant Associations in Sediments*. *Environ. Sci. Technol.*; 42 (15); S. 5428-5434; **(2008)**; doi: 10.1021/es800478x
- [126] H. NAKATA, S. MURATA, R.-I. SHINOHARA, J. FILATREAU, T. ISOBE, S. TAKAHASHI, S. TANABE: *Occurrence and Concentrations of Persistent Personal Care Products, Organic UV Filters, in the Marine Environment*. *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry — Environmental Research in Asia*; 2009; S. 239-246; **(2009)**
- [127] I. CARPINTEIRO, B. ABUÍ-N: *Headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatography tandem mass spectrometry for the sensitive determination of benzotriazole UV stabilizers in water samples*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*; 397 (2); S. 829-839; **(2010)**
- [128] I. CARPINTEIRO, B. ABUÍ-N, I. RODRÍGUEZ, M. RAMIL, R. CELA: *Pressurized solvent extraction followed by gas chromatography tandem mass spectrometry for the determination of benzotriazole light stabilizers in indoor dust*. *Journal of Chromatography A*; 1217 (24); S. 3729-3735; **(2010)**
- [129] Y.-S. LIU, G.-G. YING, A. SHAREEF, R. S. KOOKANA: *Simultaneous determination of benzotriazoles and ultraviolet filters in ground water, effluent and biosolid samples using gas chromatography–tandem mass spectrometry*. *Journal of Chromatography A*; 1218 (31); S. 5328-5335; **(2011)**; doi: 10.1016/j.chroma.2011.05.100

- [130] J.-W. KIM, T. ISOBE, B. R. RAMASWAMY, K.-H. CHANG, A. AMANO, T. M. MILLER, F. P. SIRINGAN, S. TANABE: *Contamination and bioaccumulation of benzotriazole ultraviolet stabilizers in fish from Manila Bay, the Philippines using an ultra-fast liquid chromatography-tandem mass spectrometry*. *Chemosphere*; 85 (5); S. 751-758; **(2011)**
- [131] J.-W. KIM, B. R. RAMASWAMY, K.-H. CHANG, T. ISOBE, S. TANABE: *Multiresidue analytical method for the determination of antimicrobials, preservatives, benzotriazole UV stabilizers, flame retardants and plasticizers in fish using ultra high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry*. *Journal of Chromatography A*; 1218 (22); S. 3511-3520; **(2011)**; doi: 10.1016/j.chroma.2011.04.006
- [132] H. NAKATA, R.-I. SHINOHARA, Y. NAKAZAWA, T. ISOBE, A. SUDARYANTO, A. SUBRAMANIAN, S. TANABE, M. P. ZAKARIA, G. J. ZHENG, P. K. S. LAM, E. Y. KIM, B.-Y. MIN, S.-U. WE, P. H. VIET, T. S. TANA, M. PRUDENTE, D. FRANK, G. LAUENSTEIN, K. KANNAN: *Asia-Pacific mussel watch for emerging pollutants: Distribution of synthetic musks and benzotriazole UV stabilizers in Asian and US coastal waters*. *Marine Pollution Bulletin*; 64 (10); S. 2211-2218; **(2012)**; doi: 10.1016/j.marpolbul.2012.07.049
- [133] I. CARPINTEIRO, M. RAMIL, I. RODRÍGUEZ, J. M. F. NOGUEIRA: *Combining stir-bar sorptive extraction and large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry for the determination of benzotriazole UV stabilizers in wastewater matrices*. *Journal of Separation Science*; 35 (3); S. 459-467; **(2012)**
- [134] J.-W. KIM, T. ISOBE, G. MALARVANNAN, A. SUDARYANTO, K.-H. CHANG, M. PRUDENTE, S. TANABE: *Analysis of Benzotriazole UV Stabilizers in House Dust Using an UHPLC-MS/MS*. *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry—Environmental Pollution and Ecotoxicology*; 2012; S. 261-267; **(2012)**
- [135] S. MONTESDEOCA-ESPONDA, Sosa-Ferrera, Zoraida, J. J. SANTANA-RODRÍGUEZ: *On-line solid-phase extraction coupled to ultra-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry detection for the determination of benzotriazole UV stabilizers in coastal marine and wastewater samples*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*; 403 (3); S. 867-876; **(2012)**
- [136] T. RUAN: *Concentrations and Composition Profiles of Benzotriazole UV Stabilizers in Municipal Sewage Sludge in China*. *Environmental Science and Technology*; 46 (4); S. 2071-2079; **(2012)**
- [137] Y.-S. LIU, G.-G. YING, A. SHAREEF, R. S. KOOKANA: *Occurrence and removal of benzotriazoles and ultraviolet filters in a municipal wastewater treatment plant*. *Environmental Pollution*; 165; S. 225-232; **(2012)**
- [138] R. AVAGYAN, I. SADIKTSIS, G. THORSÉN, C. ÖSTMAN, R. WESTERHOLM: *Determination of benzothiazole and benzotriazole derivatives in tire and clothing textile samples by high*

- performance liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry*. Journal of Chromatography A; 1307; S. 119-125; **(2013)**
- [139] S. MONTESDEOCA-ESPONDA, A. DEL TORO-MORENO, Z. SOSA-FERRERA: *Development of a sensitive determination method for benzotriazole UV stabilizers in environmental water samples with stir bar sorption extraction and liquid desorption prior to ultra-high performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry*. Journal of Separation Science; 36 (13); S. 2168-2175; **(2013)**; doi: 10.1002/jssc.201300191
- [140] S. MONTESDEOCA-ESPONDA, Z. SOSA-FERRERA, J. J. SANTANA-RODRÍGUEZ: *Microwave-assisted extraction combined with on-line solid phase extraction followed by ultra-high-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometric determination of benzotriazole UV stabilizers in marine sediments and sewage sludges*. Journal of Separation Science; 36 (4); S. 781-788; **(2013)**
- [141] Y. TASHIRO, Y. KAMEDA: *Concentration of organic sun-blocking agents in seawater of beaches and coral reefs of Okinawa Island, Japan*. Marine Pollution Bulletin; 77 (1-2); S. 333-340; **(2013)**; doi: 10.1016/j.marpolbul.2013.09.013
- [142] M. PICOT GROZ, M. J. MARTINEZ BUENO, D. ROSAIN, H. FENET, C. CASELLAS, C. PEREIRA, V. MARIA, M. J. BEBIANNO, E. GOMEZ: *Detection of emerging contaminants (UV filters, UV stabilizers and musks) in marine mussels from Portuguese coast by QuEChERS extraction and GC-MS/MS*. Sci Total Environ; 493; S. 162-169; **(2014)**; doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.05.062
- [143] R. LIU, T. RUAN, T. WANG, S. SONG, F. GUO, G. JIANG: *Determination of nine benzotriazole UV stabilizers in environmental water samples by automated on-line solid phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry*. Talanta; 120; S. 158-166; **(2014)**
- [144] S. SONG, T. RUAN, T. WANG, R. LIU, G. JIANG: *Occurrence and removal of benzotriazole ultraviolet stabilizers in a wastewater treatment plant in China*. Environmental Science: Processes & Impacts; 16; S. 1076-1082; **(2014)**
- [145] X. PENG, J. JIN, C. WANG, W. OU, C. TANG: *Multi-target determination of organic ultraviolet absorbents in organism tissues by ultrasonic assisted extraction and ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry*. J Chromatogr A; 1384; S. 97-106; **(2015)**; doi: 10.1016/j.chroma.2015.01.051
- [146] C. APEL, H. WOLSCHKE, R. MASSAI, R. EBINGHAUS: *Vorkommen und Verteilung organischer UV-Stabilisatoren und UV-Filter in Sedimenten europäischer Flussmündungen*. Mitt Umweltchem Ökotox; 22 (3); S. 63-66; **(2016)**
- [147] Z. LU, A. O. de SILVA, T. E. PEART, C. J. COOK, G. R. TETREAU, M. R. SERVOS, D. C. G. MUIR: *Distribution, Partitioning and Bioaccumulation of Substituted Diphenylamine*

- Antioxidants and Benzotriazole UV Stabilizers in an Urban Creek in Canada*. Environ Sci Technol; 50 (17); S. 9089-9097; **(2016)**; doi: 10.1021/acs.est.6b01796
- [148] National Oceanic and Atmospheric Administration (Hrsg.): *Technical Memorandum NOS-OR&R-30, 2009*
- [149] A. L. ANDRADY, J. E. PEGRAM, Y. TROPSHA: *Changes in carbonyl index and average molecular weight on embrittlement of enhanced-photodegradable polyethylenes*. J Environ Polym Degr; 1 (3); S. 171-179; **(1993)**; doi: 10.1007/BF01458025
- [150] P. KERSHAW: *Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment, 2015*
- [151] A. L. ANDRADY: *Microplastics in the marine environment*. Marine Pollution Bulletin; 62 (8); S. 1596-1605; **(2011)**; doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.05.030
- [152] M. A. BROWNE, S. J. NIVEN, T. S. GALLOWAY, S. J. ROWLAND, R. C. THOMPSON: *Microplastic moves pollutants and additives to worms, reducing functions linked to health and biodiversity*. Curr Biol; 23 (23); S. 2388-2392; **(2013)**; doi: 10.1016/j.cub.2013.10.012
- [153] E. L. TEUTEN, J. M. SAQUING, D. R. U. KNAPPE, M. A. BARLAZ, S. JONSSON, A. BJORN, S. J. ROWLAND, R. C. THOMPSON, T. S. GALLOWAY, R. YAMASHITA, D. OCHI, Y. WATANUKI, C. MOORE, P. H. VIET, T. S. TANA, M. PRUDENTE, R. BOONYATUMANOND, M. P. ZAKARIA, K. AKKHAVONG, Y. OGATA, H. HIRAI, S. IWASA, K. MIZUKAWA, Y. HAGINO, A. IMAMURA, M. SAHA, H. TAKADA: *Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife*. Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci; 364 (1526); S. 2027-2045; **(2009)**; doi: 10.1098/rstb.2008.0284
- [154] K. N. FOTOPOULOU, H. K. KARAPANAGIOTI: *Surface properties of beached plastic pellets*. Marine Environmental Research; 81; S. 70-77; **(2012)**; doi: 10.1016/j.marenvres.2012.08.010
- [155] L. A. HOLMES, A. TURNER, R. C. THOMPSON: *Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment*. Environ Pollut; 160 (1); S. 42-48; **(2012)**; doi: 10.1016/j.envpol.2011.08.052
- [156] A. A. KOELMANS, E. BESSELING, A. WEGNER, E. M. FOEKEMA: *Plastic as a carrier of POPs to aquatic organisms: a model analysis*. Environ Sci Technol; 47 (14); S. 7812-7820; **(2013)**; doi: 10.1021/es401169n
- [157] H. K. IMHOF, N. P. IVLEVA, J. SCHMID, R. NIESSNER, C. LAFORSCH: *Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles*. Current biology; 23 (19); S. 867-868; **(2013)**; doi: 10.1016/j.cub.2013.09.001
- [158] A. FRANCK: *Kunststoff-Kompendium*. Vogel Buchverlag, Würzburg, **2000**
- [159] J. EJLERTSSON, A. KARLSSON, A. LAGERKVIST, T. HJERTBERG, B. H. SVENSSON: *Effects of co-disposal of wastes containing organic pollutants with municipal solid waste—a*

- landfill simulation reactor study*. *Advances in Environmental Research*; 7 (4); S. 949-960; **(2003)**; doi: 10.1016/S1093-0191(02)00099-0
- [160] *Plastics - the Facts* 2016,
http://www.plasticseurope.org/documents/document/20161014113313-plastics_the_facts_2016_final_version.pdf, abgerufen am 14.02.2017 10:18 h UTC
- [161] S. MORÉT-FERGUSON, K. L. LAW, G. PROSKUROWSKI, E. K. MURPHY, E. E. PEACOCK, C. M. REDDY: *The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean*. *Marine Pollution Bulletin*; 60 (10); S. 1873-1878; **(2010)**; doi: 10.1016/j.marpolbul.2010.07.020
- [162] H. DOMININGHAUS, P. ELSNER, P. EYERER, T. HIRTH: *Kunststoffe*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**
- [163] C. LORENZ: *Detection of microplastics in marine sediments of the German Coast via FT-IR spectroscopy*, Masterarbeit, **22.05.2014**. Universität Rostock. Rostock
- [164] M. CLAESSENS, S. de MEESTER, L. VAN LANDUYT, K. de CLERCK, C. R. JANSSEN: *Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast*. *Marine Pollution Bulletin*; 62 (10); S. 2199-2204; **(2011)**; doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.06.030
- [165] E. R. ZETTLER, T. J. MINCER, L. A. AMARAL-ZETTLER: *Life in the "plastisphere": microbial communities on plastic marine debris*. *Environ Sci Technol*; 47 (13); S. 7137-7146; **(2013)**; doi: 10.1021/es401288x
- [166] S. ENDO, R. TAKIZAWA, K. OKUDA, H. TAKADA, K. CHIBA, H. KANEHIRO, H. OGI, R. YAMASHITA, T. DATE: *Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: variability among individual particles and regional differences*. *Marine Pollution Bulletin*; 50 (10); S. 1103-1114; **(2005)**; doi: 10.1016/j.marpolbul.2005.04.030
- [167] S. A. BARKER, A. R. LONG, C. R. SHORT: *Isolation of drug residues from tissues by solid phase dispersion*. *Journal of Chromatography A*; 475 (2); S. 353-361; **(1989)**
- [168] S. A. BARKER, A. R. LONG, M. E. HINES: *Disruption and fractionation of biological materials by matrix solid-phase dispersion*. *Journal of Chromatography A*; 629 (1); S. 23-34; **(1993)**; doi: 10.1016/0021-9673(93)80350-H
- [169] Y. PICÓ: *Ultrasound-assisted extraction for food and environmental samples*. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*; 43; S. 84-99; **(2013)**; doi: 10.1016/j.trac.2012.12.005
- [170] J. R. DEAN: *Extraction Methods for Environmental Analysis*. John Wiley & Sons Ltd., **1998**
- [171] R. STEUDEL: *Das gelbe Element und seine erstaunliche Vielseitigkeit*. *Chem. Unserer Zeit*; 30 (5); S. 226-234; **(1996)**; doi: 10.1002/ciuz.19960300503

- [172] H. BUCHERT, S. BIHLER, K. BALLSCHMITER: *Untersuchungen zur globalen Grundbelastung mit Umweltchemikalien*. Z. Anal. Chem.; 313 (1); S. 1-20; **(1982)**; doi: 10.1007/BF00483710
- [173] S. GROßE: *Extraktion von UV-Filter Substanzen aus Sedimenten*, Diplomarbeit, **27.04.2016**. Universität Halle-Wittenberg. Halle (Saale)
- [174] K. CAMMANN (Hrsg.): *Instrumentelle analytische Chemie*. Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, **2010**
- [175] E. MATISOVÁ, Ľ. KUBUŠ, E. JURÁNYIOVÁ: *Determination of traces of aromatic compounds in multicomponent mixtures by HRCGC*. J. High Resol. Chromatogr.; 14 (11); S. 713-717; **(1991)**; doi: 10.1002/jhrc.1240141103
- [176] H. B. BÖHM: *Analytische Trennmethode zur Bestimmung schwerflüchtiger organischer Schadstoffe in Klärschlämmen*, Dissertation, **1993**. Technische Universität Carolowilhelmina zu Braunschweig. Braunschweig
- [177] Cristina Moreta Sánchez: *Analytical methods for the determination of endocrine disruptors, UV filters and plastic additives in packaging and pharmaceuticals*
- [178] M. ANASTASSIADES, S. J. LEHOTAY, D. ŠTAJNBAHER, F. J. SCHENCK: *Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and 'Dispersive Solid-Phase Extraction' for the Determination of Pesticide Residues in Procedure*. Journal of AOAC International; 86 (2); S. 412-431; **(2003)**
- [179] G. SCHWEDT, T. C. SCHMIDT, O. J. SCHMITZ: *Analytische Chemie*. John Wiley & Sons Incorporated, Newark, **2016**
- [180] D. A. SKOOG, F. J. HOLLER, S. R. CROUCH, R. NIEßNER, B. FÖLLNER (Hrsg.): *Instrumentelle Analytik*. Springer Spektrum, Berlin, **2013**
- [181] M. HIMMELSBACH, W. BUCHBERGER, E. REINGRUBER: *Determination of polymer additives by liquid chromatography coupled with mass spectrometry. A comparison of atmospheric pressure photoionization (APPI), atmospheric pressure chemical ionization (APCI), and electrospray ionization (ESI)*. Polymer Degradation and Stability; 94 (8); S. 1213-1219; **(2009)**
- [182] V. HIDALGO-RUZ, L. GUTOW, R. C. THOMPSON, M. THIEL: *Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification*. Environ Sci Technol; 46 (6); S. 3060-3075; **(2012)**; doi: 10.1021/es2031505
- [183] L. VAN CAUWENBERGHE, L. DEVRIESE, F. GALGANI, J. ROBBENS, C. R. JANSSEN: *Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects*. Marine Environmental Research; 111; S. 5-17; **(2015)**; doi: 10.1016/j.marenvres.2015.06.007
- [184] A. STOLTE, S. FORSTER, G. GERDTS, H. SCHUBERT: *Microplastic concentrations in beach sediments along the German Baltic coast*. Marine Pollution Bulletin; 99 (1-2); S. 216-229; **(2015)**; doi: 10.1016/j.marpolbul.2015.07.022

- [185] A. STOLTE: *The detection of microplastics in beach sediments*, Masterarbeit, **16.12.2014**. Universität Rostock. Rostock
- [186] H. H. WILLARD, G. F. SMITH: *THE PERCHLORATES OF THE ALKALI AND ALKALINE EARTH METALS AND AMMONIUM. THEIR SOLUBILITY IN WATER AND OTHER SOLVENTS 1*. J. Am. Chem. Soc.; 45 (2); S. 286-297; **(1923)**; doi: 10.1021/ja01655a004
- [187] K. H. STERN: *High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts, Part 4. Oxy-Salts of the Halogens*. J. Phys. Chem. Ref. Data; 3 (2); S. 481; **(1974)**; doi: 10.1063/1.3253144
- [188] H. K. IMHOF, J. SCHMID, R. NIESSNER, N. P. IVLEVA, C. LAFORSCH: *A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments*. Limnol. Oceanogr.: Methods; 10 (7); S. 524-537; **(2012)**; doi: 10.4319/lom.2012.10.524
- [189] M.-T. NUELLE, J. H. DEKIFF, D. REMY, E. FRIES: *A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments*. Environ Pollut; 184; S. 161-169; **(2014)**; doi: 10.1016/j.envpol.2013.07.027
- [190] J. P. HARRISON, J. J. OJEDA, M. E. ROMERO-GONZALEZ: *The applicability of reflectance micro-Fourier-transform infrared spectroscopy for the detection of synthetic microplastics in marine sediments*. Sci Total Environ; 416; S. 455-463; **(2012)**; doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.11.078
- [191] K. ASHTON, L. HOLMES, A. TURNER: *Association of metals with plastic production pellets in the marine environment*. Marine Pollution Bulletin; 60 (11); S. 2050-2055; **(2010)**; doi: 10.1016/j.marpolbul.2010.07.014
- [192] E. FRIES, J. H. DEKIFF, J. WILLMEYER, M.-T. NUELLE, M. EBERT, D. REMY: *Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy*. Environ Sci Process Impacts; 15 (10); S. 1949-1956; **(2013)**; doi: 10.1039/c3em00214d
- [193] K. E. KOLB, D. K. KOLB: *Method for separating or identifying plastics*. J. Chem. Educ.; 68 (4); S. 348; **(1991)**; doi: 10.1021/ed068p348
- [194] *Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer*, **29.03.2017**
- [195] *Empfehlung des BfR zur gesundheitlichen Bewertung von Perchlorat-Rückständen in Lebensmitteln - Stellungnahme Nr. 015/2013 des BfR vom 06. Juni 2013*. BfR, Berlin, **06.06.2013**
- [196] S. A. B. WEELINK, van Eekert, Miriam H. A., A. J. M. STAMS: *Degradation of BTEX by anaerobic bacteria*. Rev Environ Sci Biotechnol; 9 (4); S. 359-385; **(2010)**; doi: 10.1007/s11157-010-9219-2

- [197] J. J. BROCKS, J. M. HOPE: *Tailing of chromatographic peaks in GC-MS caused by interaction of halogenated solvents with the ion source*. Journal of Chromatographic Science; 52 (6); S. 471-475; **(2014)**; doi: 10.1093/chromsci/bmt068
- [198] R. P.W. SCOTT: *Silica Gel and Bonded Phases*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **1993**
- [199] H.-J. SÜLTMANN: *Entwicklung einer Fest-Flüssigextraktions-Methode für UV-Stabilisatoren der Benzotriazol-Gruppe in Mikroplastik*, Diplomarbeit, **26.04.2017**. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Halle (Saale)
- [200] F. KOLBE: *Qualifizierung und Quantifizierung von UV-Stabilisatoren der Benzotriazol-Gruppe in Umweltproben mittels SPE-HPLC-UV*, Diplomarbeit, **27.04.2016**. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Halle (Saale)
- [201] C. ALBRECHT: *Auftreten und Verbreitung von synthetischen Moschusverbindungen im Flussgebiet der Stadt Halle (Saale)*, Dissertation, **09. Januar 2014**. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Halle (Saale)
- [202] J. ENDMANN: *Entwicklung einer HPLC-UV-basierten Methode zur Qualifizierung und Quantifizierung von UV-Stabilisatoren der Benzotriazol-Gruppe in Umweltproben*, Masterarbeit, **29.09.2015**. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Halle (Saale)
- [203] G. LIEBEZEIT, F. DUBAISH: *Microplastics in beaches of the East Frisian islands Spiekeroog and Kachelotplate*. Bull Environ Contam Toxicol; 89 (1); S. 213-217; **(2012)**; doi: 10.1007/s00128-012-0642-7
- [204] Dichte, <http://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Dichte>, abgerufen am 03.11.2016 07:40 h UTC
- [205] U. FÖRSTNER: *Was ist aus der Dioxin-Altlast im Spittelwasser geworden?* Hamburg, **02.2011**
- [206] L. REICHHOFF, H. KUGLER, D.-G. K. REFIOR, D.-B. G. WARTHEMANN: *Die Landschaftsgliederung Sachsen-Anhalts*, **01.01.2001**
- [207] J. E. MARK: *Physical properties of polymers handbook*. Springer Science+Business Media LLC, New York, NY, **2007**
- [208] D. R. LIDE (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, FL, **2005**
- [209] R. C. ROPP: *Encyclopedia of the alkaline earth compounds*. Elsevier, Oxford, **2013**
- [210] L. S. LILICH, B. F. DZHURINSKII: *A Rastvorimosti perchloratow jlementow 2i Gruppui Periodicheskoi Cistemui*. Zh. Obshch. Khim.; 26 (6); S. 1549-1553; **(1956)**

7 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1: Strukturformeln und C-Nummerierung der untersuchten BUVs.....	5
Abb. 2: Deaktivierungsmechanismus von BUVs nach GOELLER <i>et al.</i> [23].....	7
Abb. 3: Syntheseweg für BUVs nach erster Patentschrift von HELLER <i>et al.</i>	8
Abb. 4: Hauptsyntheseweg für BUVs.....	8
Abb. 5: Addition von Allyl-BZT an eine Polymethylsiloxan-Kette	11
Abb. 6: Reaktionsmechanismen nach HODGEMAN beim Abbau von BUVs mit <i>tert</i> -Butyl-peroxy-Radikalen [53]....	16
Abb. 7: Spaltung von BUVs am Phenolring nach GERLOCK <i>et al.</i> [56].....	18
Abb. 8: BUV-Gehalte lt. Literatur in Gewässern.....	27
Abb. 9: BUV-Gehalte lt. Literatur in Sedimenten.....	27
Abb. 10: Prinzipieller Aufbau Gaschromatographie–Massenspektrometrie-Kopplung (GC–MS).....	43
Abb. 11: Kettenausschnitt der stationären Phase einer VF-5ms-Säule	44
Abb. 12: ausgeschwenkter Quadrupol und ausgebaute Ionenquelle des verwendeten MSDs	45
Abb. 13: HPLC–DAD-Anlage mit Niederdruck-Gradientensystem.....	47
Abb. 14: Glas-MPSS, Links: Extraktion der Mikroplastik-Fraktion, Rechts: Membranfiltration mit MPSS-Oberteil	49
Abb. 15: MPSS-Skizze von IMHOF <i>et al.</i>	50
Abb. 16: Zeitliche Abhängigkeit des Peakflächen-Verhältnisses Analyt/ISTD	59
Abb. 17: TIC mit Analyten-Retentionszeiten eines BUV-Mischstandards (Messmethode: SIM)	62
Abb. 18: Coronen- d_{12}	63
Abb. 19: Arten von Silanol-Gruppen bei Kieselgel	68
Abb. 20: Abhängigkeit der Signalintensität von der Kupfermenge bei der Schwefelentfernung.....	70
Abb. 21: Elutionsversuch mit Dichlormethan/Ethylacetat 4/1 V/V	81
Abb. 22: Elutionsversuch mit Dichlormethan/Methanol 3/1 V/V	82
Abb. 23: Elutionsversuch mit Dichlormethan/Methanol 3/1 V/V und Probe „Klärwerk DOW Chemical“	83
Abb. 24: Elutionsversuch mit DCM/CH ₃ OH 3/1 V/V und Probe „Klärwerk DOW Chemical“: Färbung der Eluate ..	83
Abb. 25: 30 mL des Probenextraktes „Klär-werk DOW Chemical“ eingeeengt auf 100 μ L	84
Abb. 26: Probenextrakte aufgereinigt mit unterschiedlichen GCB-Mengen	85
Abb. 27: Evaluation der <i>n</i> -Pentan-Elution auf PAKs und Di- <i>n</i> -butylphthalat	87
Abb. 28: Elutionsmuster der kombinierten Kieselgel-Chromatographie–GCB-Aufreinigung.....	88
Abb. 29: schematischer Aufbau MPSS aus Glas.....	96
Abb. 30: Glas-MPSS mit 100 mL Reaktionsgefäß für zweite Dichtentrennung.....	98
Abb. 31: Probenahmeorte.....	101
Abb. 32: Mittels MSPD aufgearbeitete Proben	103
Abb. 33: Mittels USE-basierter Methode aufgearbeitete Proben.....	104
Abb. 34: Verlauf der Leit-BUV-Gehalte in Sedimenten entlang der Saale, sowie der Unstrut	108
Abb. 35: Links: Kontamination in Probe „Sandtal“; Mitte & Rechts: Fasern aus Probe „Nauland“	109
Abb. 36: Vergleich Wasser- und Feststoffproben.....	111
Abb. A-1: Peroxi-Radikal-Bildung nach BORSIG <i>et al.</i> [54].....	I
Abb. A-2: Postulierte Abbauwege auf Grundlage der Daten von GERLOCK <i>et al</i> [58] : Reaktion mit C ₂ -Körpern.....	I
Abb. A-3: Postulierte Abbauwege auf Grundlage der Daten von GERLOCK <i>et al</i> [58] : 2-Cyclohexanon-Derivat.....	I
Abb. A-4: BUV-Gehalte lt. Literatur in Deponie-, Klärwerks-, und Industrieabläufen.....	II
Abb. A-5: BUV-Gehalte lt. Literatur in suspendierten Partikeln aus Gewässerproben	II
Abb. A-6: BUV-Gehalte lt. Literatur in Klärschlämmen.....	II
Abb. A-7: BUV-Gehalte lt. Literatur in biologischen Proben (<i>in vivo</i>)	II

Abb. A-8: Abhängigkeit des Analytenresponse von Injektions-Lösungsmittel.....	III
Abb. A-9: Einfluss unterschiedlicher Eluenten auf die MSPD mit integrierter S ₈ -Entfernung	III
Abb. A-10: Einfluss des Deaktivierungsgrades auf die Wiederfindung [173]	IV
Abb. A-11: Einfluss des Eluens bei der Schwefelentfernung auf die Wiederfindung der MSPD [173]	IV
Abb. A-12: GCB-Blindwertproblematik.....	V
Abb. A-13: Validierung USE-Cu-Kieselgel-GCB-Methode, Analyt UV-P: Standardaddition an Realprobe	V
Abb. A-14: Validierung USE-Cu-Kieselgel-GCB-Methode, Analyt Allyl-BZT: Standardaddition an Realprobe	V
Abb. A-15: Validierung USE-Cu-Kieselgel-GCB-Methode, Analyt UV-320: Standardaddition an Realprobe.....	VI
Abb. A-16: Validierung USE-Cu-Kieselgel-GCB-Methode, Analyt UV-350: Standardaddition an Realprobe.....	VI
Abb. A-17: Validierung USE-Cu-Kieselgel-GCB-Methode, Analyt UV-326: Standardaddition an Realprobe.....	VI
Abb. A-18: Validierung USE-Cu-Kieselgel-GCB-Methode, Analyt UV-329: Standardaddition an Realprobe.....	VII
Abb. A-19: Validierung USE-Cu-Kieselgel-GCB-Methode, Analyt UV-328: Standardaddition an Realprobe.....	VII
Abb. A-20: Validierung USE-Cu-Kieselgel-GCB-Methode, Analyt UV-327: Standardaddition an Realprobe.....	VII
Abb. A-21: Validierung USE-Cu-Kieselgel-GCB-Methode, Analyt UV-571: Standardaddition an Realprobe.....	VIII
Abb. A-22: Validierung USE-Cu-Kieselgel-GCB-Methode, Analyt UV-234: Standardaddition an Realprobe.....	VIII
Abb. A-23: BUV-Gehalte am Auslass des Klärwerks Bitterfeld-Wolfen bestimmt nach Standardaddition	IX
Abb. A-24: BUV-Gehalte im Spittelwasser bei Jeßnitz (Anhalt) bestimmt nach Standardaddition	IX

8 TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 1: Akute Toxizität von BUVs	21
Tab. 2: Biokonzentrationsfaktoren von UV-328.....	26
Tab. 3: Analytische Verfahren für flüssige Matrices	28
Tab. 4: Analytische Verfahren für feste Matrices	29
Tab. 5: Verwendete Gebrauchskemikalien und Lösungsmittel	53
Tab. 6: Verwendete Standardsubstanzen	54
Tab. 7: Verwendete Geräte.....	55
Tab. 8: Verwendete Festphasen (Sorbentien) und Chromatographiesäulen	56
Tab. 9: Verwendete Verbrauchsmaterialien	57
Tab. 10: MSPD-Leistungsparameter aus externer Kalibrierung [173].....	73
Tab. 11: Leistungsparameter MSPD m. integrierter S ₈ -Entfernung aus SA-Experimenten an Realproben	74
Tab. 12: Wiederfindungen und Methodenpräzisionen nach externer Kalibrierung [173].....	76
Tab. 13: BUV-Wiederfindungen für unterschiedliche GCB-Mengen	86
Tab. 14: Über mehrere Fraktionen aufsummierte Wiederfindungen	89
Tab. 15: Leistungsparameter aus Standardaddition an Probe „Klärwerk DOW Chemical“	92
Tab. A-1: Dichten und Glasübergangstemperaturen wichtiger Kunststoffe.....	X
Tab. A-2: Eigenschaften einiger infrage kommender Salze für die Dichtentrennung	XI
Tab. A-3: Massenspuren der SIM-Methode „UVSIM5P2“ fett gedruckt: Quantifizierungsspuren.....	XII
Tab. A-4: Leistungsparameter der GC–MS-SIM-Methode (für USE-basiertes Verfahren verwendet)	XIII
Tab. A-5: Messpräzision der SIM-Methode.....	XIII
Tab. A-6: Kalibriergeradenparameter d. MSPD m. integrierter S ₈ -Entfernung (SA-Experimente an Realproben).....	XIV
Tab. A-7: Leistungsparameter MSPD m. separater S ₈ -Entfernung (SA-Experimente an PE-UHMW [199]*	XV
Tab. A-8: Wiederfindungen mit 0,25 g und 0,50 g GCB.....	XV
Tab. A-9: Standardaddition USE–Cu–Kieselgel–GCB–GC–MS-Methode an Probe „Klärwerk DOW Chemical“.....	XVI
Tab. A-10: BUV-Gehalte im Mühlal bei Ziegelroda bestimmt nach Standardaddition mittels MSPD	XVI
Tab. A-11: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, sowie Methodenpräzision d. HPLC–DAD-Methode [202].....	XVI
Tab. A-12: Vergleich d. mittels externer Kalibrierung und SA bestimmten Gehalte (Probe „Schachtgraben“).....	XVII
Tab. A-13: Vergleich d. mittels externer Kalibrierung und SA bestimmten Gehalte (Probe „Spittelwasser“).....	XVIII
Tab. A-14: Ergebnisse der mittels USE–CU–Kieselgel–GCB gemessenen Umweltproben.....	XIX
Tab. A-15: Kalibriergleichungsparameter der linearen Kalibrierung für Massen-.....	XIX
Tab. A-16: Kalibriergleichungsparameter der Kalibrierung mit Polynom fünften Grades	XX
Tab. A-17: Daten zu den Probenahmen (Teil 1)	XXI
Tab. A-18: Daten zu den Probenahmen (Teil 2)	XXII

9 ANHANG

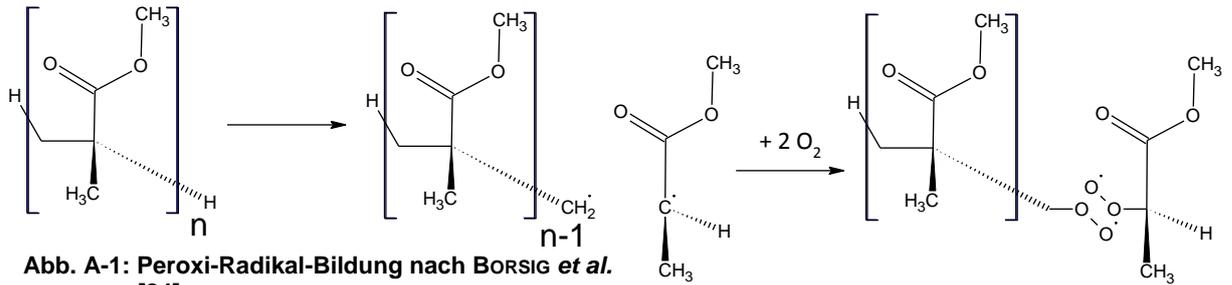


Abb. A-1: Peroxi-Radikal-Bildung nach BORSIG *et al.* [84]

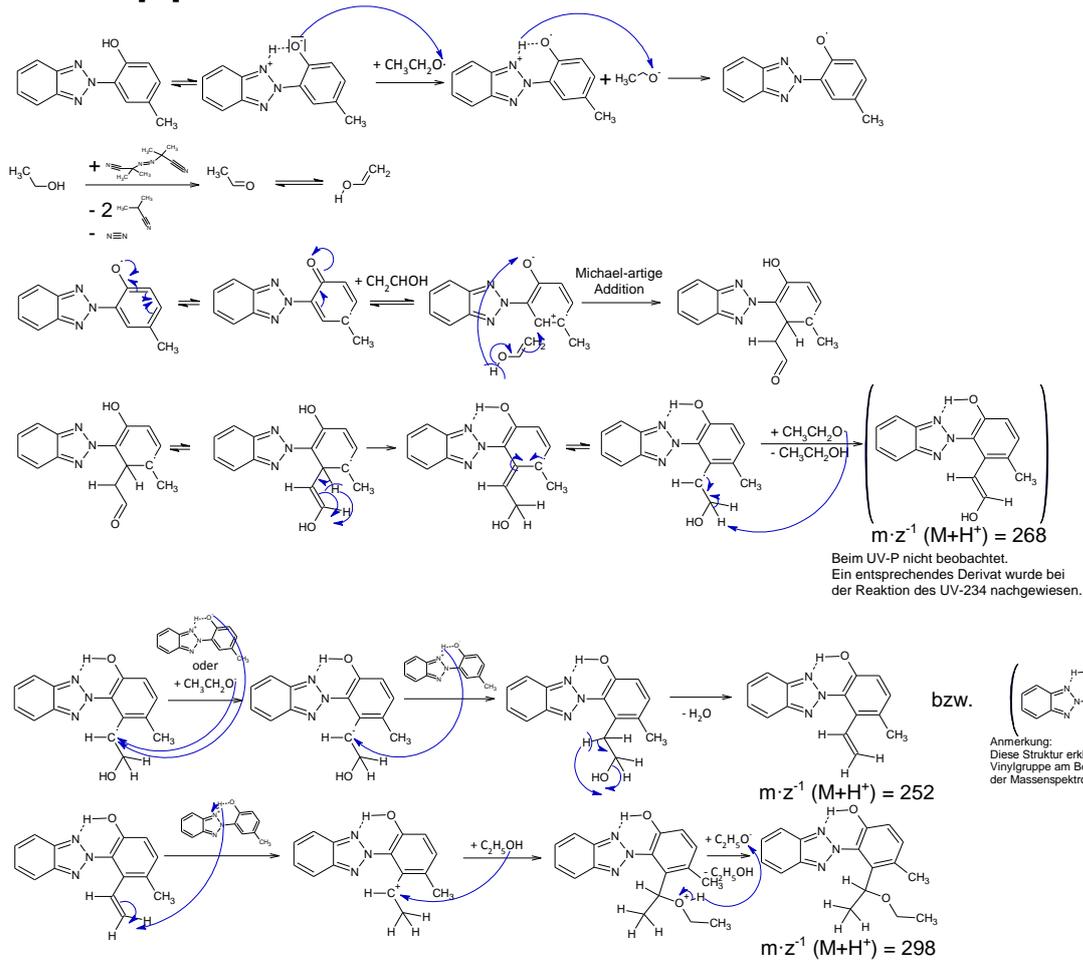


Abb. A-2: Postulierte Abbauewege auf Grundlage der Daten von GERLOCK *et al* [88] : Reaktion mit C₂-Körpern

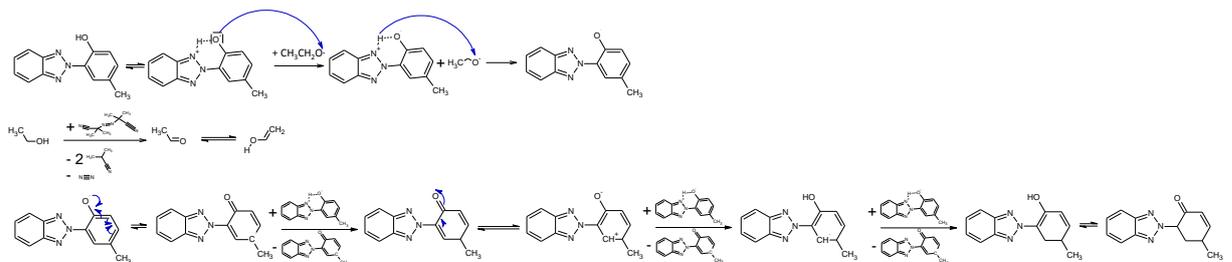


Abb. A-3: Postulierte Abbauewege auf Grundlage der Daten von GERLOCK *et al* [88] : 2-Cyclohexanon-Derivat

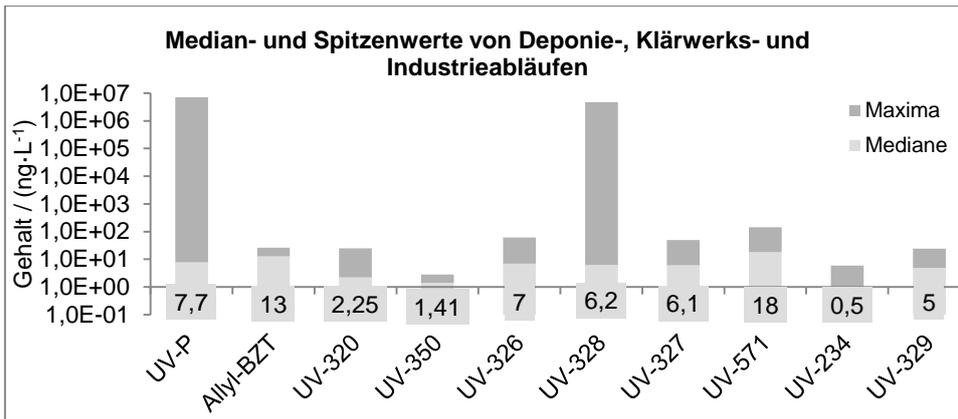


Abb. A-4: UV-Gehalte lt. Literatur in Deponie-, Klärwerks-, und Industrieabläufen

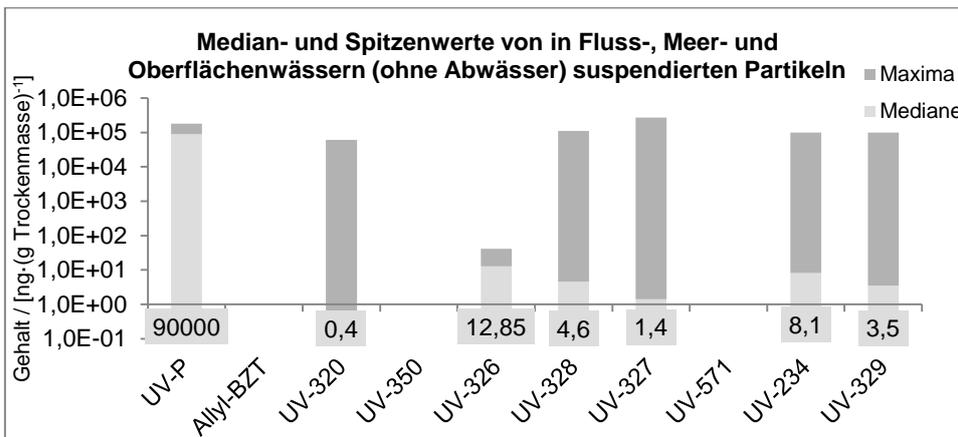


Abb. A-5: UV-Gehalte lt. Literatur in suspendierten Partikeln aus Gewässerproben

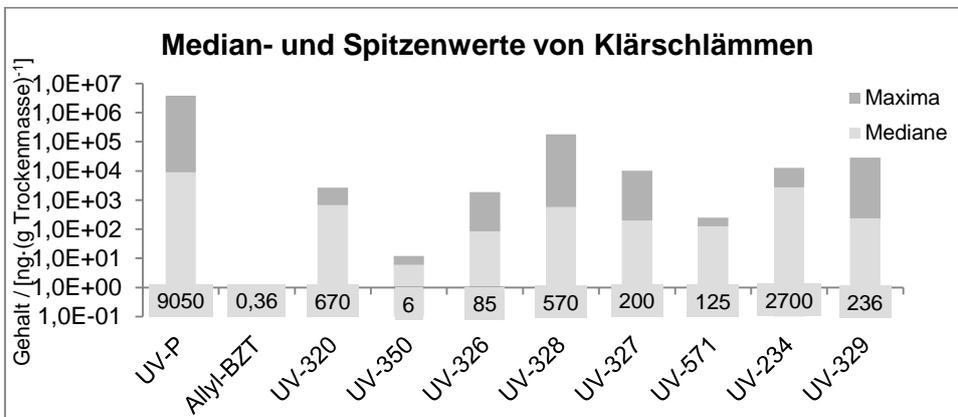


Abb. A-6: UV-Gehalte lt. Literatur in Klärschlämmen

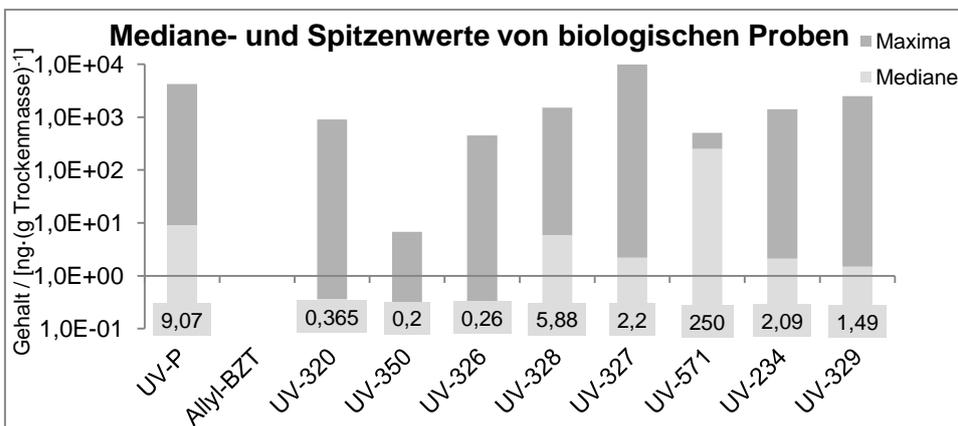


Abb. A-7: UV-Gehalte lt. Literatur in biologischen Proben (*in vivo*)

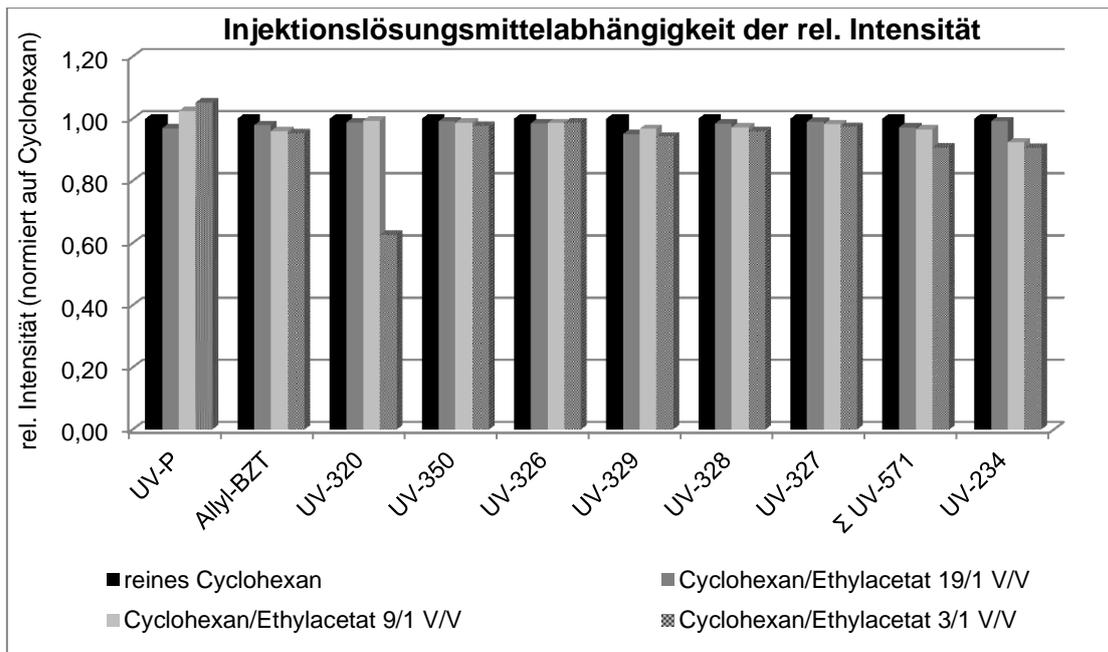


Abb. A-8: Abhängigkeit des Analytenresponse von Injektions-Lösungsmittel

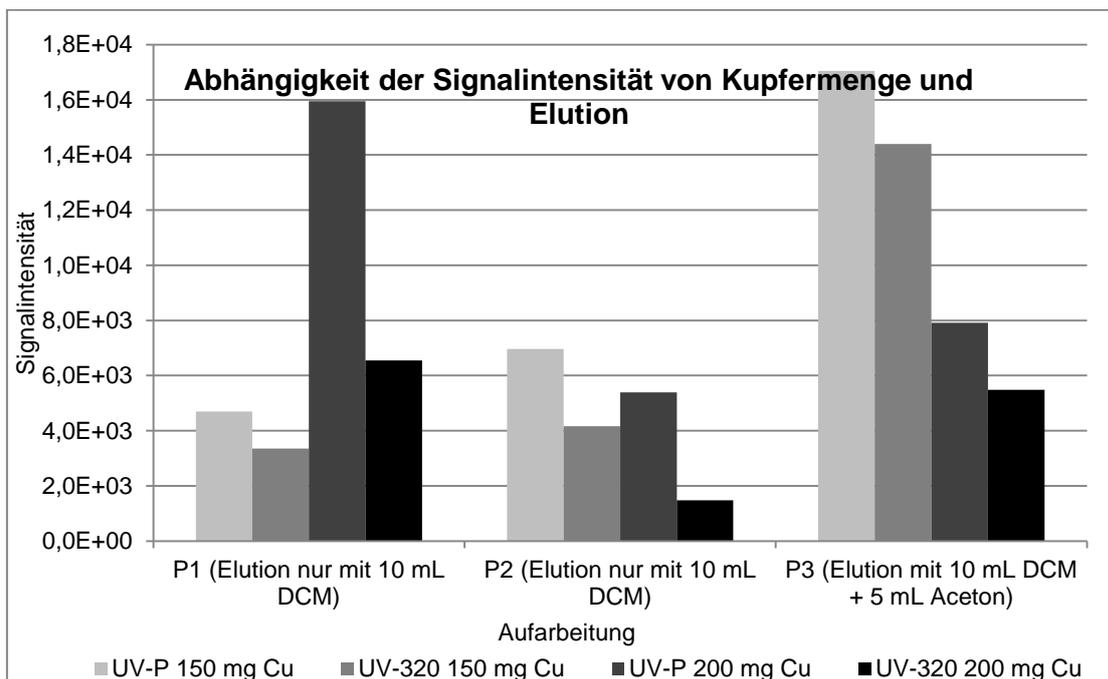


Abb. A-9: Einfluss unterschiedlicher Eluenten auf die MSPD mit integrierter S₈-Entfernung

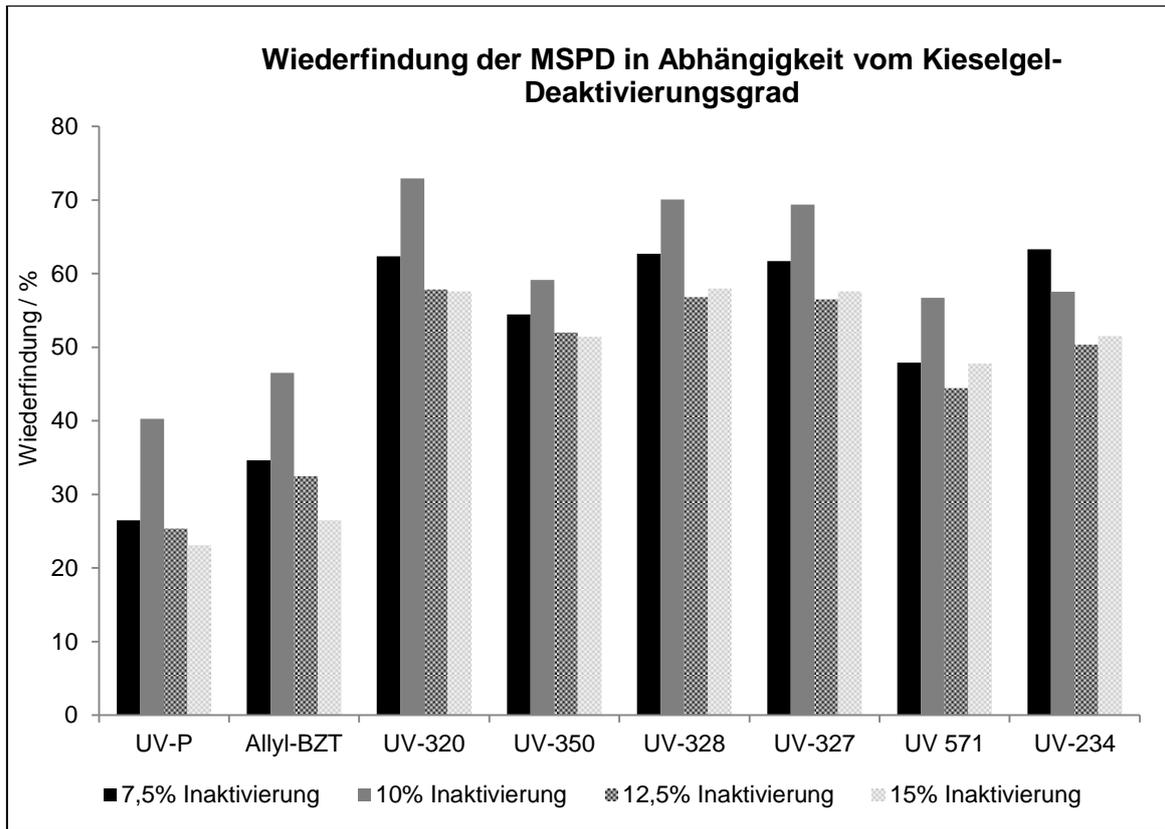


Abb. A-10: Einfluss des Deaktivierungsgrades auf die Wiederfindung [173]

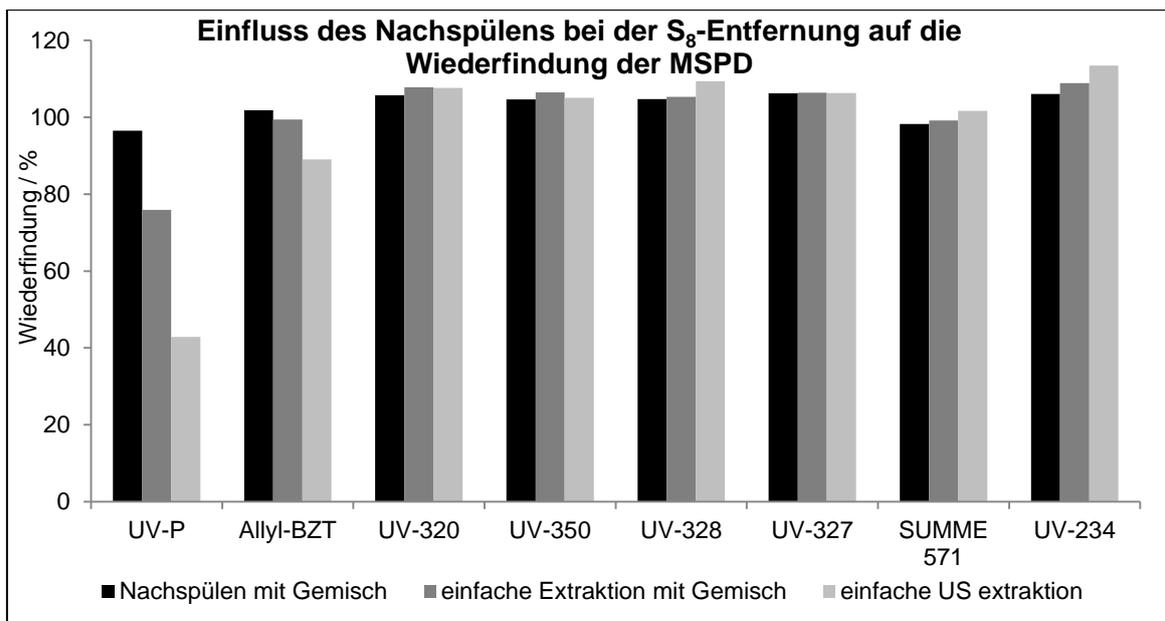


Abb. A-11: Einfluss des Eluens bei der Schwefelentfernung auf die Wiederfindung der MSPD [173]

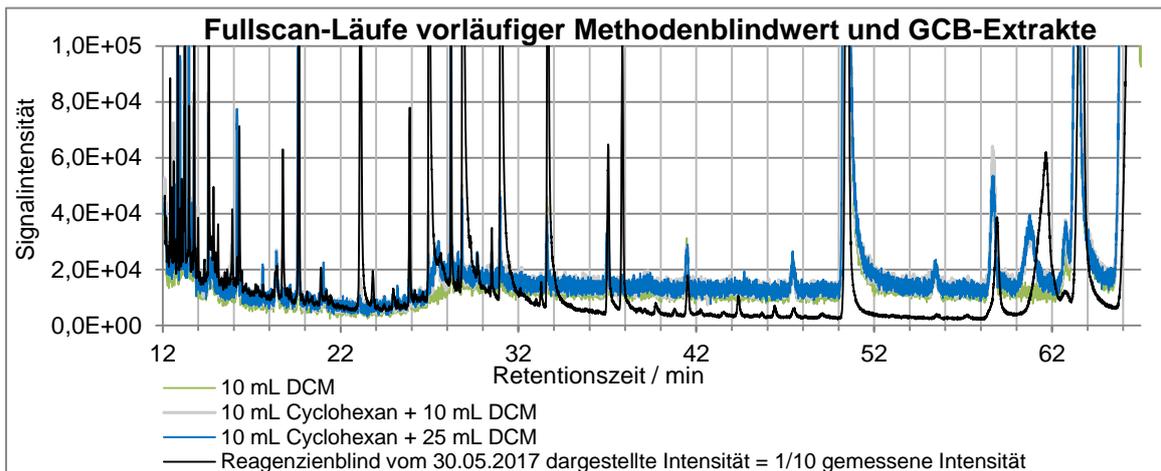


Abb. A-12: GCB-Blindwertproblematik

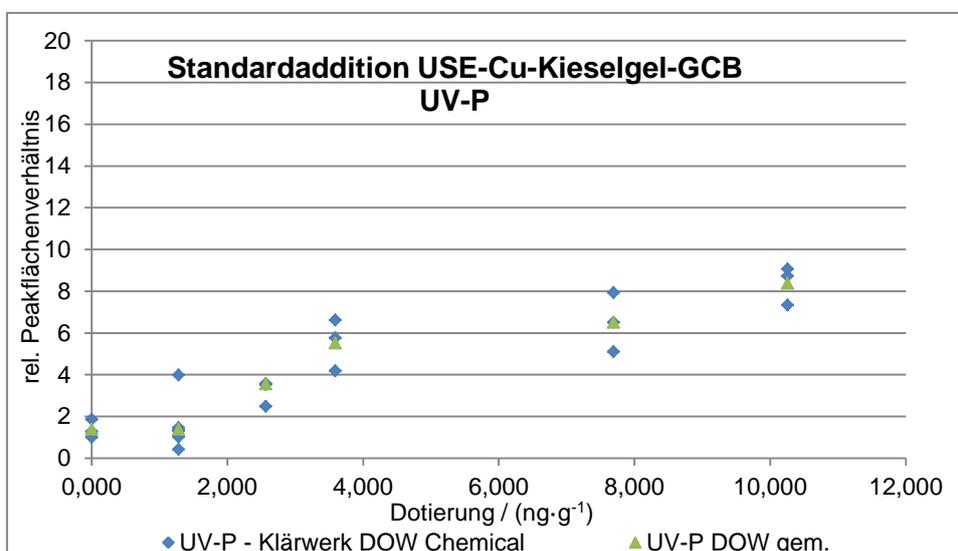


Abb. A-13: Validierung USE-Cu-Kieselgel-GCB-Methode, Analyt UV-P: Standardaddition an Realprobe

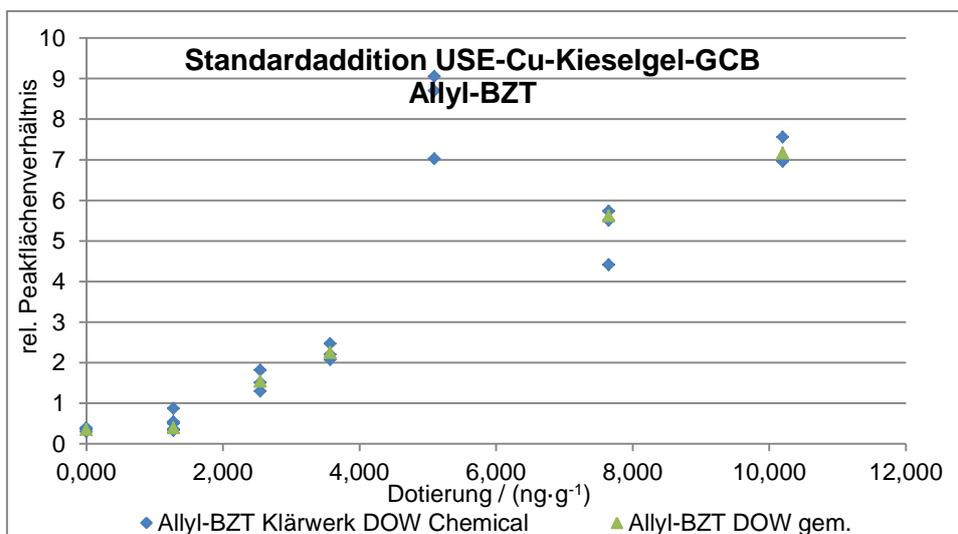


Abb. A-14: Validierung USE-Cu-Kieselgel-GCB-Methode, Analyt Allyl-BZT: Standardaddition an Realprobe

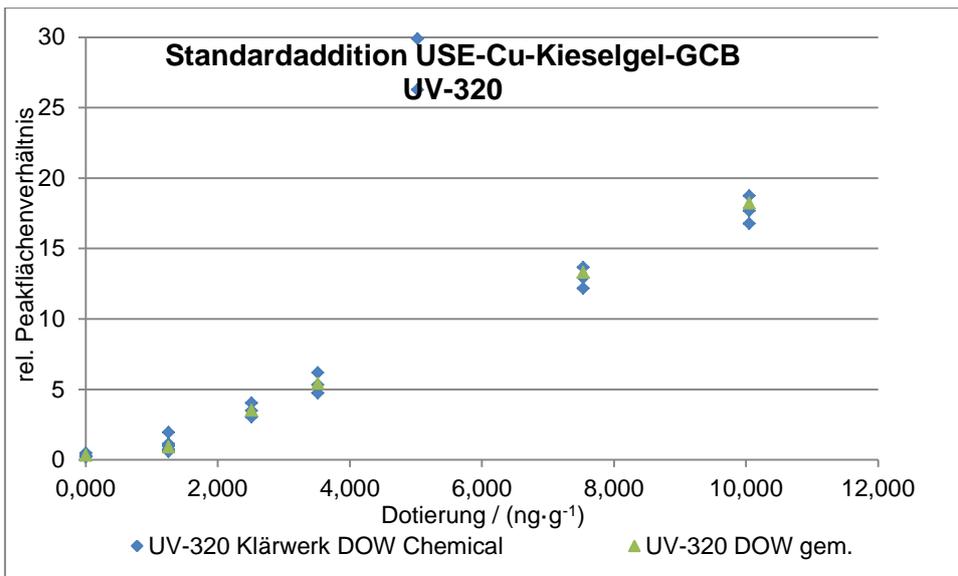


Abb. A-15: Validierung USE-Cu-Kieselgel-GCB-Methode, Analyt UV-320: Standardaddition an Realprobe

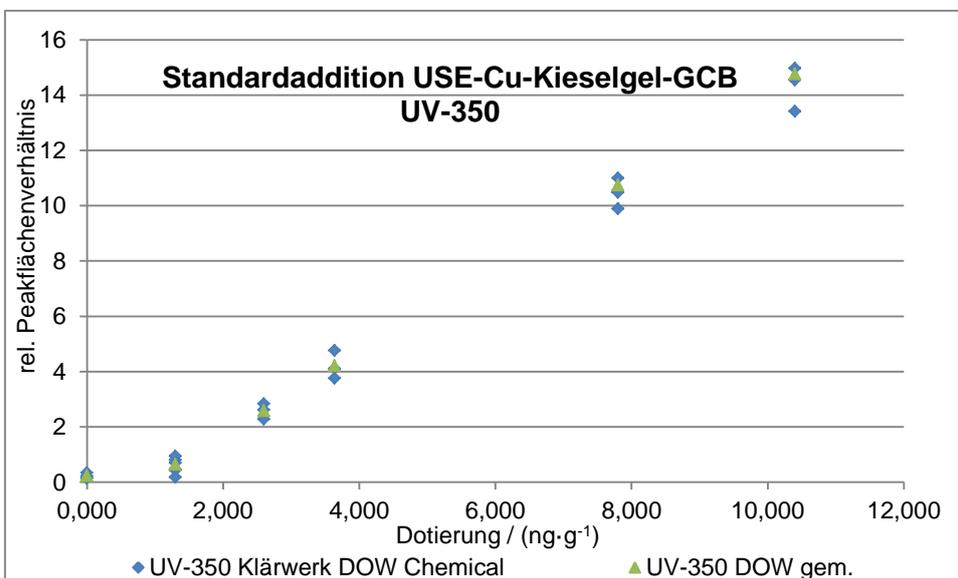


Abb. A-16: Validierung USE-Cu-Kieselgel-GCB-Methode, Analyt UV-350: Standardaddition an Realprobe

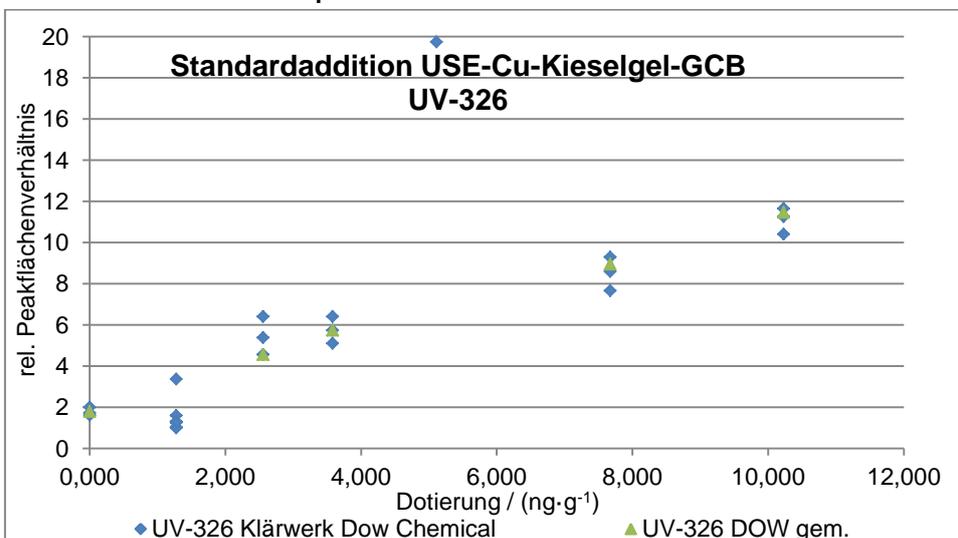


Abb. A-17: Validierung USE-Cu-Kieselgel-GCB-Methode, Analyt UV-326: Standardaddition an Realprobe

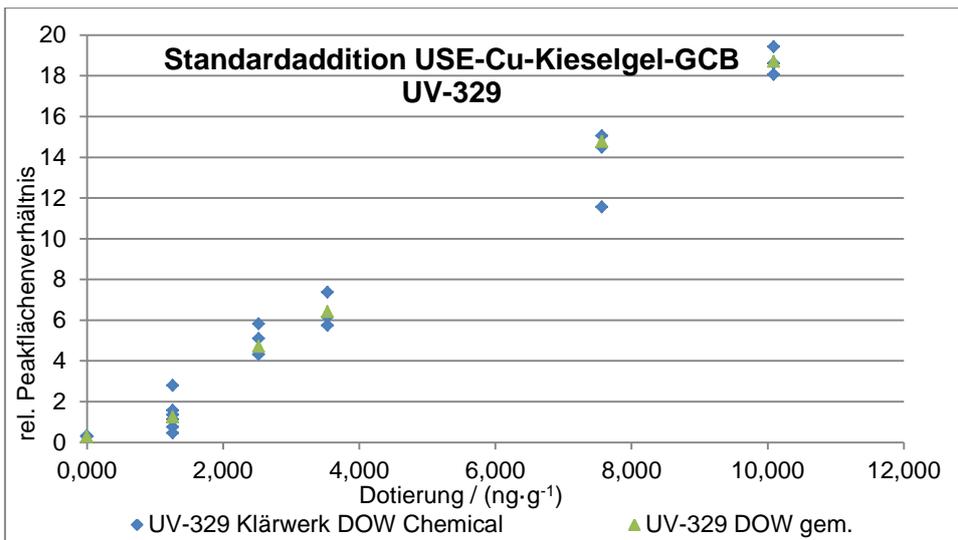


Abb. A-18: Validierung USE-Cu-Kieselgel-GCB-Methode, Analyt UV-329: Standardaddition an Realprobe

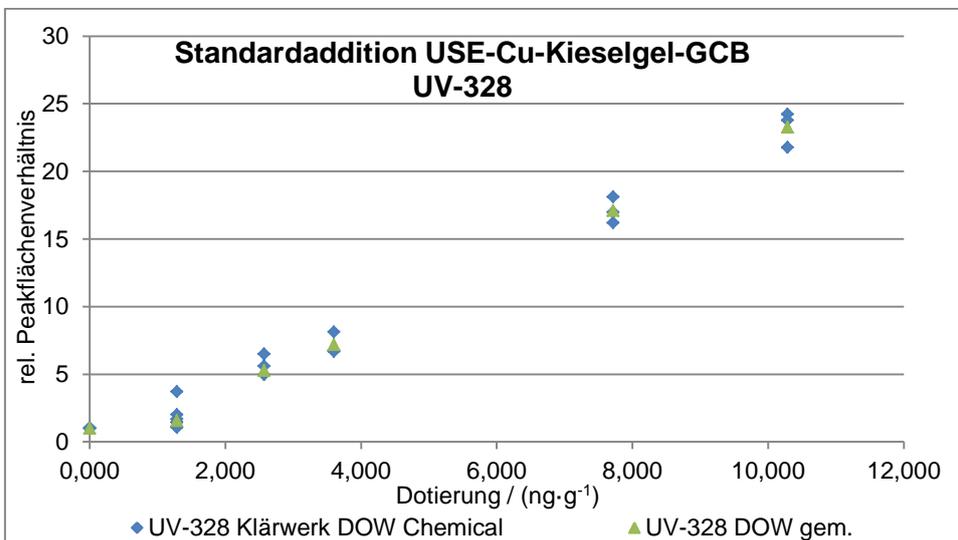


Abb. A-19: Validierung USE-Cu-Kieselgel-GCB-Methode, Analyt UV-328: Standardaddition an Realprobe

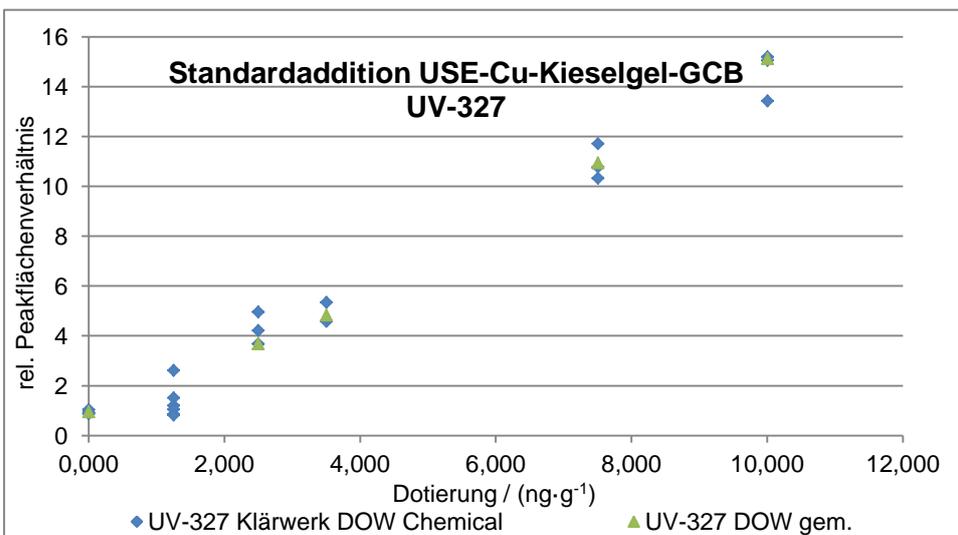


Abb. A-20: Validierung USE-Cu-Kieselgel-GCB-Methode, Analyt UV-327: Standardaddition an Realprobe

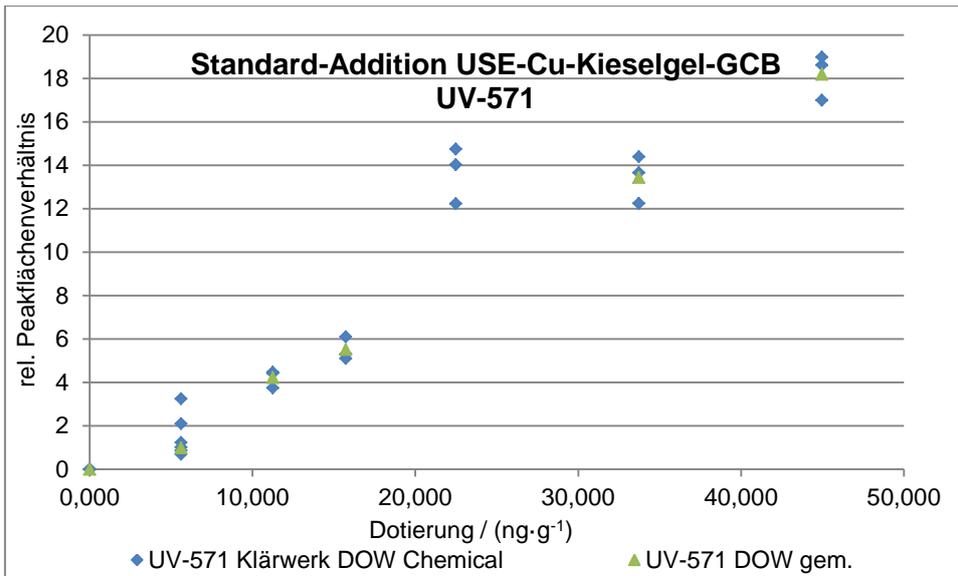


Abb. A-21: Validierung USE-Cu-Kieselgel-GCB-Methode, Analyt UV-571: Standardaddition an Realprobe

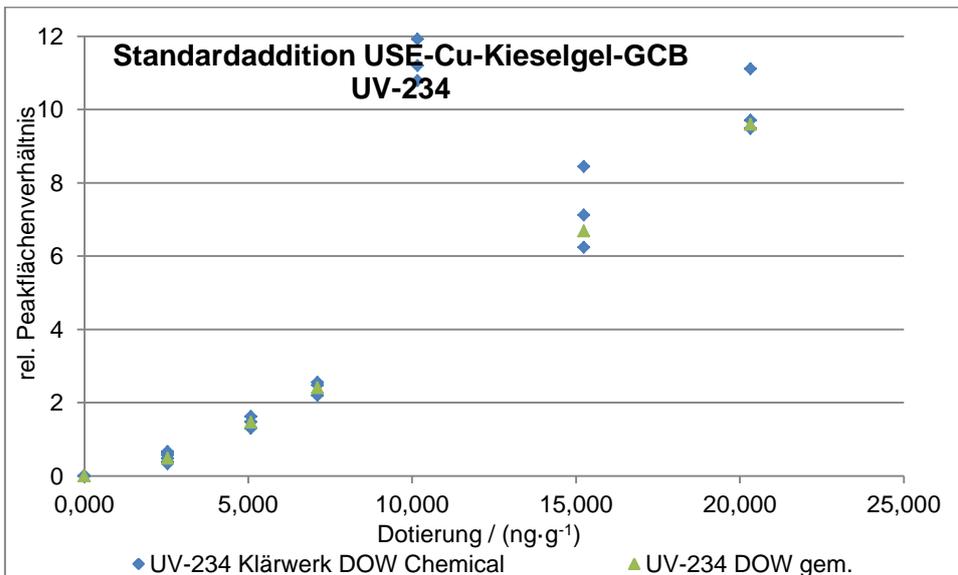


Abb. A-22: Validierung USE-Cu-Kieselgel-GCB-Methode, Analyt UV-234: Standardaddition an Realprobe

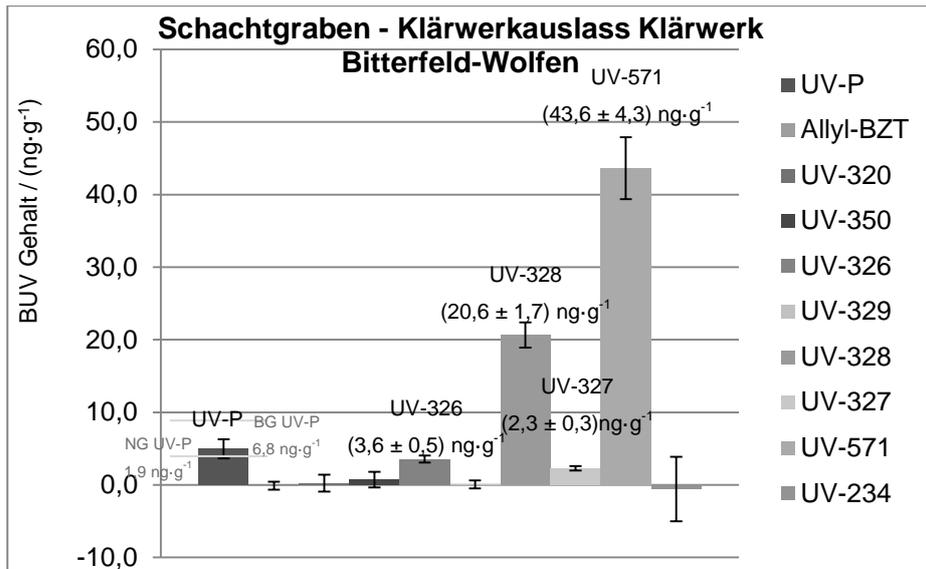


Abb. A-23: UV-Gehalte am Auslass des Klärwerks Bitterfeld-Wolfen bestimmt nach Standardaddition

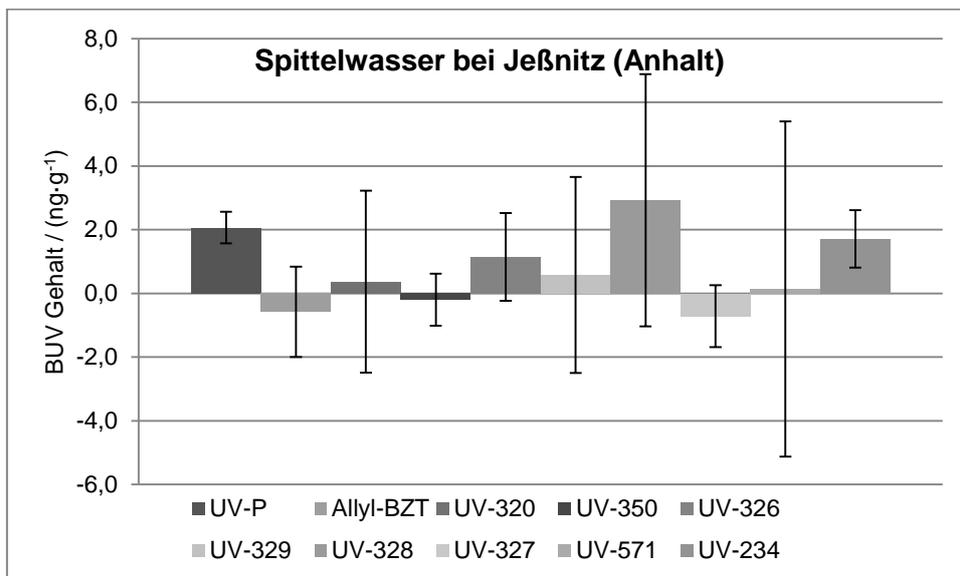


Abb. A-24: UV-Gehalte im Spittelwasser bei Jeßnitz (Anhalt) bestimmt nach Standardaddition

Tab. A-1: Dichten und Glasübergangstemperaturen wichtiger Kunststoffe

Material	Dichte ρ / (g·cm ⁻³)	Glasübergangstemperatur in °C	Quelle(n)
Polyethylen (PE)	0,85 (amorph) 0,99 (kristallin) 0,910 - 0,93 (PE-LD) 0,94 - 0,97 (PE-HD) 0,93 - 0,94 (UHMW-PE)	(-130) - (-20)	[207]
Polypropylen (PP)	0,85 - 0,92 (reiner Kunststoff)	(-14,0) - (-3,4)	[207]
Polystyrol (PS) kompakt	1,04 - 1,09	90,5 - 100	[207]
Polycarbonat (PC)	1,14 - 1,2	144 (Bisphenol A-PC)	[207]
Polyamid (PA)	1,02 - 1,034 (PA12) 1,04 (PA11) 1,12 - 1,24 (PA6) 1,13 - 1,25 (PA66) 1,35 - 1,42 (PA6 30-35 % Glasfaser)	45 - 52 (PA66), (-15)(10 % Wasser) - 60 (trocken) (PA6)	[162, 207]
Polyoximethylen (POM)		(-38 °C)	[158]
Polymethylmethacrylat (PMMA, Plexiglas ®)	1,16 - 1,20	102,8 - 117	[207]
Polyvinylchlorid (PVC) hart	1,35 - 1,55	71,0	[207]
Polyvinylchlorid, nachchloriert (PVC-C)	1,47 - 1,55		[204]
Polyvinylchlorid (PVC) weich	1,16 - 1,70		[207]
Polyvinylidenchlorid (PVDC)	1,65 - 1,875		[207]
Polyethylenterephthalat (PET)	1,33 - 1,42	70 - 80	[207]
Polyvinylalkohol (PVA)	1,19 - 1,31	95	[207]
Polyvinylacetat (PVAC)	1,08 - 1,25	34,8	[207]
Phenol-Formaldehydharz	1,37 - 1,46 (je nach Füllstoff)	Duroplast	[207]
Melamin- Formaldehydharz	1,47 - 1,52 (50 % Cellulose)	Duroplast	[207]
Harnstoff- Formaldehydharz	1,46 - 1,48 (50 % Cellulose)	Duroplast	[207]
Polyesterharz	1,04 - 1,46 (reiner Kunststoff), 1,5 - 2,3 (verfüllt)	Duroplast	[207]
Epoxidharz	1,2 - 1,3 (reiner Kunststoff)	Duroplast	[207]

Tab. A-2: Eigenschaften einiger infrage kommender Salze für die Dichtentrennung

Salz	Dichte / (g·cm ⁻³)	Löslichkeit in Wasser / [(g Stoff)·(kg Wasser)]	Sättigungsdichte der wässrigen Lösung / (g·cm ⁻³)	Quelle(n)
Zink(II)-chlorid	2,907	4080		[208]
Calciumchlorid	2,15	813		[208]
Strontiumiodid	4,55	1780 bei 15 °C 1920 bei 30 °C	45 %ig: 1,5844	[209]
Strontiumperchlorat	3,00	2719 bei 15 °C 2917 bei 20 °C 3020 bei 25 °C 3275 bei 30 °C	2,0837	[210, 187, 186]
Cäsiumcarbonat	4,24	2160		[208]
Eisen(III)-bromid	4,5	4550		[208]
Zink(II)-bromid	4,50	4880		[208]

Tab. A-3: Massenspuren der SIM-Methode „UVSIM5P2“ fett gedruckt: Quantifizierungsspuren

SIM-Gruppe (Startzeit)	Massenspur $m \cdot z^{-1}$ (jeweilige Messzeit / ms)	zugehörig zu Analyt
1 UV-P/BPAF-d ₄ (12,0min)	93,0 (50)	UV-P
	168,1 (50)	UV-P
	200,9 (50)	BPAF-d ₄
	225,0 (100)	UV-P
	271,0 (100)	BPAF-d₄
	340,0 (50)	BPAF-d ₄
2 Allyl-BZT (16,5 min)	144,9 (50)	Allyl-BZT
	250,0 (100)	Allyl-BZT
	265,1 (50)	Allyl-BZT
3 UV-320/UV-350 (21,0 min)	252,1 (50)	UV-320
	294,0 (50)	UV-350
	308,1 (100)	UV-320 & UV-350
	323,1 (50)	UV-320 & UV-350
3 UV-326/UV-329 (25,0 min)	105,0 (50)	UV-329
	252,1 (100)	UV-329
	271,9 (50)	UV-326
	300,0 (100)	UV-326
	315,1 (50)	UV-326
	323,0 (50)	UV-329
4 UV-328/UV-327 (26,8 min)	285,9 (50)	UV-327
	322,1 (100)	UV-328
	336,1 (50)	UV-328
	342,0 (100)	UV-327
	351,1 (50)	UV-328
	357,1 (50)	UV-327
5 UV-571-I (29,8 min)	238,0 (100)	UV-571 Hauptisomere I - IV
	266,0 (50)	UV-571 Hauptisomer IV
	294,0 (50)	UV-571 Hauptisomer II
	322,0 (50)	UV-571 Hauptisomer I
	350,0 (50)	UV-571 Hauptisomer III
	393,1 (50)	UV-571 Hauptisomere I - IV
6 UV-571-II (37,3 min)	238,0 (50)	UV-571 Hauptisomer V
	252,0 (100)	UV-571 Hauptisomer V
	393,1 (50)	UV-571 Hauptisomer V
7 Coro-d ₁₂ /UV-234	139,9 (50)	Cornen-d ₁₂
	155,9 (50)	Cornen-d ₁₂
	312,0 (100)	Cornen-d₁₂
	342,1 (50)	UV-234
	432,1 (100)	UV-234
	447,1 (50)	UV-234

Tab. A-4: Leistungsparameter der GC-MS-SIM-Methode (für USE-basiertes Verfahren verwendet)

Analyt	NG x_{NG} / ($\text{pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$)	BG x_{BG} / ($\text{pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$)	Vertrauensintervall für Dreifachbestimmung Δx / ($\text{pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$) ($\beta_{\text{BUV}} < 150 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$, $\beta_{\text{UV-571}} < 675 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$; $\beta_{\text{UV-234}} < 300 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$)	Vertrauensintervall für Dreifachbestimmung Δx / ($\text{pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$) ($\beta_{\text{BUV}} < 150 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$, $\beta_{\text{UV-571}} < 675 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$; $\beta_{\text{UV-234}} < 300 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$)
UV-P	6,7	23,6	11,5	55,1
Allyl-BZT	3,9	13,9	6,6	54,1
UV-320	3,5	12,5	5,9	55,4
UV-350	3,2	11,8	5,5	50,8
UV-326	3,7	13,4	6,4	87,2
UV-329	4,6	16,4	7,9	56,1
UV-328	3,3	12,1	5,7	75,1
UV-327	4,7	16,7	8,0	89,3
UV-571	16,3	58,8	27,9	299,7
UV-234	7,7	27,8	13,2	112,7

Tab. A-5: Messpräzision der SIM-Methode

Analyt	Variationskoeffizient V_x für $75 \text{ pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ BUV-Nennkonz. / %
UV-P	5,23
Allyl-BZT	5,84
UV-320	6,07
UV-350	5,67
UV-326	6,55
UV-329	4,93
UV-328	6,26
UV-327	5,98
UV-571	6,11
Coronen-d ₁₂	5,70
UV-234	6,01

Tab. A-6: Kalibriergeradenparameter d. MSPD m. integrierter S_8 -Entfernung (SA-Experimente an Realproben)

Analyt	Steigung b, Achsenabschnitt a und Korrelationskoeffizient R^2 der Standardadditions-Kalibriergeraden für MSPD-Extraktionen an Umweltproben								
	Mischprobe aus „Spittelwasser“- Einzelproben Flussbett (23,3 %), Flussufer (39,8 %) Mittelinsel und Flussufer Richtung Straße (37,0 %)			Probe „Mühlta“ genommen am 16.11.2015			Probe „Schachtgraben“		
	b / (g·ng ⁻¹)	a	R^2	b / (g·ng ⁻¹)	a	R^2	b / (g·ng ⁻¹)	a	R^2
UV-P	5,51E-03	1,58E-02	0,9936	2,09E+00	-1,09E+00	0,9759	3,88E-02	3,49E-01	0,9886
Allyl- BZT	7,52E-04	-3,46E-04	0,9866	3,13E-01	-3,97E-01	0,9374	1,34E-02	1,59E-02	0,9978
UV- 320	1,13E-02	7,13E-03	0,9827	4,59E+00	-4,43E+00	0,9886	4,02E-02	1,20E-01	0,9814
UV- 350	8,02E-03	-7,81E-04	0,9990	3,53E+00	-4,76E+00	0,9675	4,17E-02	2,65E-02	0,9970
UV- 326	2,03E-03	1,77E-02	0,9025	2,05E+00	-2,17E+00	0,9867	2,38E-02	1,42E-01	0,9927
UV- 329	8,24E-03	4,07E-03	0,9908	2,80E+00	-2,34E+00	0,9752	4,90E-02	7,58E-02	0,9976
UV- 328	9,64E-03	3,88E-02	0,9916	3,95E+00	-3,67E+00	0,9598	1,00E-01	3,17E+00	0,9926
UV- 327	1,04E-02	-4,15E-03	0,9961	4,34E+00	-4,08E+00	0,9891	4,32E-02	1,94E-01	0,9979
UV- 571	7,23E-04	6,39E-04	0,9957	3,47E-01	-9,76E-01	0,9384	1,98E-02	1,24E+00	0,9980
UV- 234	9,44E-04	1,34E-03	0,9982	2,11E-01	1,33E-01	0,9693	6,90E-03	5,77E-03	0,9908

Tab. A-7: Leistungsparameter MSPD m. separater S₈-Entfernung (SA-Experimente an PE-UHMW [199])*

Analyt	BUV-Wiederfindungen / %	Nachweisgrenzen [m(BUV)]/[m(Kunststoff)] / %
UV-P	99,2 - 133,5	1,54
Allyl-BZT	78,1 - 116,9	1,48
UV-320	92,5 - 134,2	1,50
UV-350	92,8 - 135,9	1,49
UV-326	84,9 - 125,3	1,48
UV-329	91,2 - 145,9	1,48
UV-328	99,4 - 143,4	1,50
UV-327	97,6 - 141,0	1,51
UV-571	299 - 603	1,81
UV-234	89,7 - 151,0	1,52

* Werte sind teilweise neu berechnet.

Tab. A-8: Wiederfindungen mit 0,25 g und 0,50 g GCB

Analyt	Wiederfindung 0,25 g GCB in 20 mL Ganzglasspritze / %	Wiederfindung 0,5 g GCB in 20 mL Ganzglasspritze / %
UV-P	16	16
Allyl-BZT	30	30
UV-320	91	94
UV-350	81	67
UV-326	11	9
UV-329	66	43
UV-328	94	95
UV-327	90	88
UV-571	14	14
Coronen-d ₁₂	0	0
UV-234	97	88

Tab. A-9: Standardaddition USE–Cu–Kieselgel–GCB–GC–MS-Methode an Probe „Klärwerk DOW Chemical“

Analyt	Steigung Kalibriergerade b / (g·ng ⁻¹)	Achsenabschnitt Kalibriergerade a	Korrelationskoeffizient R ²
UV-P	1,79E+00	-9,46E-01	0,9986
Allyl-BZT	7,65E-01	-4,72E-01	0,9969
UV-320	1,96E+00	-1,49E+00	1,0000
UV-350	1,56E+00	-1,43E+00	1,0000
UV-326	9,20E-01	2,08E+00	0,9950
UV-329	1,97E+00	-6,54E-01	0,9950
UV-328	2,38E+00	-1,27E+00	0,9992
UV-327	1,44E+00	3,48E-01	0,9932
UV-571	4,31E-01	-1,12E+00	0,9981
UV-234	5,18E-01	-1,08E+00	0,9976

Tab. A-10: BUV-Gehalte im Mühlital bei Ziegelroda bestimmt nach Standardaddition mittels MSPD

Analyt	Gehalt w nach Standard-Addition / (ng·g ⁻¹)	Gehalt w nach Standard-Addition ohne Schwefelentfernung / (ng·g ⁻¹)
UV-P	< NG; NG = 1,6	< NG; NG = 4,4
Allyl-BZT	< NG; NG = 1,5	< NG; NG = 1,5
UV-320	< NG; NG = 1,1	< NG; NG = 4,1
UV-350	< NG; NG = 2,4	< NG; NG = 2,7
UV-326	< NG; NG = 3,4	< NG; NG = 4,1
UV-329	< NG; NG = 0,6	< NG; NG = 3,0
UV-328	< NG; NG = 1,0	< NG; NG = 6,0
UV-327	< NG; NG = 1,0	< NG; NG = 4,6
UV-571	< NG; NG = 11,4	< NG; NG = 11,6
UV-234	(2,3 ± 0,3)	< NG; NG = 2,4

Tab. A-11: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, sowie Methodenpräzision d. HPLC–DAD-Methode [202]

Analyt	Nachweisgrenze / (pg·µL ⁻¹)	Bestimmungsgrenze / (pg·µL ⁻¹)	Methodenpräzision / %
UV-P	42	149	0,71
Allyl-BZT	39	139	1,66
UV-320	111	356	0,49
UV-350	72	244	0,82
UV-328	67	241	1,44
UV-327	48	168	0,89
UV-571	263	894	4,98
UV-234	102	331	1,30

Tab. A-12: Vergleich d. mittels externer Kalibrierung und SA bestimmten Gehalte (Probe „Schachtgraben“)

Analyt	Gehalt w nach externer Kalibrierung (ermittelt von Herrn GROßE) ohne Surrogat-Korrektur, Fraktion < 1 mm / (ng·g ⁻¹)	Gehalt w nach Standard-Addition Fraktion < 0,8 mm / (ng·g ⁻¹)	Gehalt w nach Standard-Addition Fraktion < 0,8 mm ohne Schwefelentfernung / (ng·g ⁻¹)
UV-P	204,0	< BG (5,0) BG = 6,8	< NG NG = 7,2
Allyl-BZT	< BG (12,8) BG = 17,3	< NG NG = 0,8	< NG NG = 7,8
UV-320	< NG NG = 4,5	< NG NG = 1,6	< NG NG = 3,3
UV-350	< NG NG = 4,1	< NG NG = 1,7	< NG NG = 3,7
UV-326	Nicht untersucht	(3,6 ± 0,5)	< NG NG = 4,9
UV-329	Nicht untersucht	< NG NG = 0,8	< NG NG = 7,9
UV-328	652,9	(20,6 ± 1,7)	< NG NG = 6,2
UV-327	166,0	(2,3 ± 0,3)	< NG NG = 3,2
UV-571	570,3	(43,6 ± 4,3)	Nicht auswertbar (R ² = 0,212)
UV-234	< NG NG = 3,5	< NG NG = 6,3	< BG (5,5) BG = 11,5

Tab. A-13: Vergleich d. mittels externer Kalibrierung und SA bestimmten Gehalte (Probe „Spittelwasser“)

Analyt	Gehalt ω nach externer Kalibrierung (ermittelt von Herrn Große) ohne Surrogat-Korrektur, Fraktion < 1 mm / (ng·g ⁻¹)	Gehalt ω nach Standard-Addition, Fraktion < 1 mm / (ng·g ⁻¹)
UV-P	26,0 NG = 3,5 BG = 11,1	< BG (2,1) NG = 0,7 BG = 2,8
Allyl-BZT	< NG NG = 4,9 BG = 17,3	< NG NG = 2,3 BG = 6,3
UV-320	< BG (10,2) NG = 4,5 BG = 15,9	< NG NG = 4,2 BG = 8,9
UV-350	< BG (4,5) NG = 4,1 BG = 14,5	< NG NG = 1,3 BG = 4,3
UV-326	Nicht untersucht	< NG NG = 1,8 BG = 5,8
UV-329	Nicht untersucht	< NG NG = 4,4 BG = 9,4
UV-328	< BG (7,7) NG = 4,5 BG = 16,1	< NG NG = 6,3 BG = 10,4
UV-327	< BG (5,6) NG = 4,0 BG = 14,2	< NG NG = 1,6 BG = 4,9
UV-571	< NG NG = 18,7 BG = 66,79	< NG NG = 8,4 BG = 24,1
UV-234	< NG NG = 3,5 BG = 12,5	< BG (1,7) NG = 1,4 BG = 4,6

Tab. A-14: Ergebnisse der mittels USE-CU-Kieselgel-GCB gemessenen Umweltproben

Analyt	Analytengehalte / (ng·g ⁻¹) bzw. (ng·L ⁻¹) (Wasserproben)									
	UV-P	Allyl-BZT	UV-320	UV-350	UV-326	UV-329	UV-328	UV-327	UV-571	UV-234
NSG Steinklöbe	(8,22 ± 0,55)	< NG (0,56)	(0,33 ± 0,06)	< NG (0,06)	< NG (0,74)	(3,12 ± 0,56)	< BG (1,04)	< NG (0,85)	< NG (1,92)	< NG (0,99)
Gewerbegebiet Roßleben	(20,83 ± 0,55)	< NG (0,56)	(2,36 ± 0,55)	(1,16 ± 0,06)	(6,97 ± 0,87)	(42,15 ± 0,56)	(4,26 ± 0,75)	< BG (2,82)	(7,65 ± 3,00)	(7,65 ± 1,05)
Salziger See	(11,78 ± 0,55)	< NG (0,56)	< NG (0,07)	< BG (0,25)	< NG (0,74)	< NG (0,71)	< BG (1,04)	< NG (0,85)	< NG (1,92)	< NG (0,99)
Süßer See	(18,25 ± 0,55)	< NG (0,56)	< NG (0,07)	< NG (0,06)	< BG (2,51)	< NG (0,71)	< NG (0,28)	< BG (2,82)	< NG (1,92)	< NG (0,99)
Saale bei Bad Dürrenberg (Sediment)	(15,41 ± 0,55)	< NG (0,56)	(0,49 ± 0,06)	(0,63 ± 0,06)	< BG (2,51)	< BG (2,34)	< BG (1,04)	< NG (0,85)	< NG (1,92)	< NG (0,99)
Geiseltalsee	(23,29 ± 0,55)	< NG (0,56)	(0,72 ± 0,06)	(1,09 ± 0,06)	< NG (0,74)	(3,01 ± 0,56)	< BG (1,04)	< NG (0,85)	< NG (1,92)	< NG (0,99)
Riebeckplatz	< NG (0,66)	< NG (0,56)	(10,23 ± 0,55)	(3,21 ± 0,51)	(16,29 ± 0,87)	< NG (0,71)	< NG (0,28)	(3,46 ± 0,89)	< NG (1,92)	< NG (0,99)
Unstrut (Sediment)	(2,24 ± 0,55)	< NG (0,56)	(0,36 ± 0,06)	(0,36 ± 0,06)	< NG (0,74)	< NG (0,71)	< NG (0,28)	< NG (0,85)	< NG (1,92)	< NG (0,99)
Saale bei Bad Dürrenberg (Flusswasser)	(5,3 ± 0,58)	< NG (0,19)	(1,83 ± 0,30)	(3,18 ± 0,28)	(1,97 ± 0,32)	(2,98 ± 0,39)	(3,49 ± 0,29)	(3,52 ± 0,40)	< NG (0,81)	(4,62 ± 0,66)
Unstrut (Flusswasser)	(1,97 ± 0,58)	< NG (0,19)	< BG (0,63)	< BG (0,59)	< BG (0,67)	< NG (0,23)	(1,42 ± 0,29)	(0,91 ± 0,40)	< NG (0,81)	(2,25 ± 0,66)

Tab. A-15: Kalibriergleichungsparameter der linearen Kalibrierung für Massenkonzentrationen < 150 pg·µL⁻¹

Analyt	Steigung b / (µL·pg ⁻¹)	Achsenabschnitt a	Bestimmtheitsmaß R ²
UV-P	1,76E-03	-3,66E-03	0,9939
Allyl-BZT	1,07E-03	-1,57E-03	0,9980
UV-320	3,86E-03	-3,75E-03	0,9983
UV-350	2,45E-03	-3,34E-03	0,9986
UV-326	1,81E-03	-2,76E-03	0,9981
UV-329	4,01E-03	-4,34E-03	0,9971
UV-328	4,64E-03	-5,63E-03	0,9985
UV-327	3,17E-03	-7,00E-03	0,9969
UV-571	7,22E-04	-3,26E-03	0,9981
UV-234	1,61E-03	-4,52E-03	0,9980

Tab. A-16: Kalibriergleichungsparameter der Kalibrierung mit Polynom fünften Grades
($m_1 \cdot x_i^5 + m_2 \cdot x_i^4 + m_3 \cdot x_i^3 + m_4 \cdot x_i^2 + m_5 \cdot x_i + a$) für Massenkonzentrationen $\geq 150 \text{ pg} \cdot \mu\text{L}^{-1}$

Analyt	m_1 / ($\mu\text{L}^5 \cdot \text{pg}^{-5}$)	m_2 / ($\mu\text{L}^4 \cdot \text{pg}^{-4}$)	m_3 / ($\mu\text{L}^3 \cdot \text{pg}^{-3}$)	m_4 / ($\mu\text{L}^2 \cdot \text{pg}^{-2}$)	m_5 / ($\mu\text{L} \cdot \text{pg}^{-1}$)	a	R^2
UV-P	2,68E-16	-1,76E-12	3,65E-09	-1,16E-06	1,84E-03	-5,04E-03	0,9997
Allyl-BZT	2,19E-16	-1,49E-12	3,26E-09	-1,67E-06	1,33E-03	-7,84E-03	0,9998
UV-320	5,83E-16	-3,50E-12	6,09E-09	8,11E-07	3,36E-03	9,73E-03	0,9997
UV-350	3,72E-16	-2,39E-12	4,68E-09	-6,69E-07	2,31E-03	2,96E-03	0,9998
UV-326	9,76E-17	-4,16E-13	-1,08E-10	3,15E-06	9,56E-04	2,25E-02	0,9992
UV-329	9,66E-16	-6,50E-12	1,48E-08	-1,06E-05	5,93E-03	-4,74E-02	0,9998
UV-328	2,06E-16	-8,05E-13	-7,88E-10	8,65E-06	2,21E-03	6,46E-02	0,9994
UV-327	-1,49E-16	1,50E-12	-5,52E-09	1,04E-05	1,02E-03	4,73E-02	0,9990
UV-571	3,09E-19	-9,55E-15	1,03E-10	-3,38E-07	9,63E-04	-2,36E-02	0,9998
UV-234	2,55E-17	-3,40E-13	1,51E-09	-1,97E-06	2,25E-03	-3,23E-02	0,9998

Tab. A-17: Daten zu den Probenahmen (Teil 1)

Probe (Position auf Karte) (Probenart)	Probenahme- Koordinaten	Probenahme-Datum- und -Zeit (UTC)	örtliche Besonderheiten
Mühltal (A) (Bachsediment)	N 51.32389 E 11.45247	16.11.2015 17:05 h (für Methodenentwicklung ab 23.11.2015 und SA MSPD) 01.08.2015 10:15 h (für Methodenentwicklung bis 12.11.2015)	Täglich durch Spaziergänger frequentiert, Einleitung kommunaler Abwässer
Schachtgraben (B) (sedimentierte Abwasserpartikel)	N 51.66556, E 12.28820	17.02.2016 7:40 h	Auslass des Klärwerkes vom Chemiepark Bitterfeld-Wolfen, Ablagerung auf der Sole des Auslassrohres
Spittelwasser (C) Teilproben: Flussbett, Ufer Mittelinsel und Ufer Richtung Straße (Bachsediment)	N 51.70422, E 12.29140	17.02.2016 8:35 h	In der Nähe von Jeßnitz (Anhalt). Kontaminiert durch Abwässer aus dem Chemiepark Bitterfeld-Wolfen
Sandtalsteich (D) (Bodenprobe)	N 51.37598, E 11.45660	25.09.2016 13:20 h	in der Nähe zum Flugplatz Allstedt, gelegentlich Spaziergänger & Badegäste, humoser Boden aus Teichmitte, trocken zum Zeitpunkt der Probenahme
Nauland (E) (Bodenprobe)	N 51.33266, E 11.42038	25.09.2016 14:48 h	lehmiger Boden, Waldweg
Hafen Halle Trotha (F) (Flusssediment)	N 51.52014, E 11.94003	14.11.2016 7:30 h	Saaleufer gegenüber Hafen Halle-Trotha
Klärwerk Halle-Nord (G) (Flusssediment)	N 51.52458, E 11.92027	14.11.2016 8:25 h	Sediment zwischen großen Flusskiesel, Ufersediment
Salzmünde (H) (Flusssediment)	N 51.52867, E 11.83430	14.11.2016 9:00 h	Saale-Angelufer, viele Flusskiesel
Klärwerk DOW- Chemical (I) (Chemiepark, Flusssediment)	N 51.40657, E 11.95490	14.11.2016 9:50 h	Saale-Ufer unmittelbar neben dem Auslass des Klärwerks vom DOW-Chemiepark in Schkopau
Süßer See (J) (bei Lutherstadt Eisleben, (Seesediment)	N 51.50360 E 11.63838	14.03.2018 15:39 h	Sediment vom Südufer bei Lüttchendorf, Kontamination durch angespülte Kunststoffabfälle
Salziger See (K) (bei Teutschenthal OT Langenbogen, Uferschlick)	N 51.49031 E 11.79063	14.03.2018 14:52 h	Nordufer, Probenahmestelle Schilfbewachsen, faulschlammartiger Schlick

Tab. A-18: Daten zu den Probenahmen (Teil 2)

Probe (Position auf Karte) (Probenart)	Probenahme- Koordinaten	Probenahme-Datum- und - Zeit (UTC)	örtliche Besonderheiten
Gewerbegebiet Roßleben (L) (Straßenstaub)	N 51.30310 E 11.45342	08.01.2018 13:32 h	Straßenrand, in unmittelbarer Nähe zu einer Kunststofffolienfabrik, Schwemmsande/Stäube/Split
NSG Steinklöße (M) (Bodenprobe)	N 51.27960 E 11.50483	08.01.2018 14:22 h	humoser Waldboden
Saale bei Bad Dürrenberg (N) (Flusssediment)	N 51.29636 E 12.05926	04.04.2018 9:04 h	Sediment vom Ostufer
Saale bei Bad Dürrenberg (N) (Flusswasser)	N 51.29636 E 12.05926	03.05.2018 14:33 h	Flusswasser, genommen am Ostufer
Geiseltalsee (O) (Seesediment)	N 51.29553 E 11.87626	04.04.2018 9:57 h	Sediment vom Südufer bei Braunsbedra
Riebeckplatz (P) (Straßenstaub)	N 51.47858 E 11.98424	17.04.2018 2:30 h	an dem dem Kreisverkehr zugewandten Bordstein der Mittelinsel Abzweig Delitzscher Straße angeschwemmte Straßenstäube, zentraler Straßenverkehrsknotenpunkt
Unstrut (Q) (Flusssediment)	N 51.26721 E 11.64177	17.04.2018 14:49 h	Sediment vom Ostufer, nach der Einleitung des Ablaufes vom Klärwerk Karsdorf
Unstrut (Q) (Flusswasser)	N 51.26721 E 11.64177	17.04.2018 14:49 h	Flusswasser, genommen am Ostufer nach der Einleitung des Ablaufes vom Klärwerk Karsdorf

ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides Statt, dass die vorliegende Dissertation in allen Teilen von mir selbständig angefertigt wurde und die benutzten Hilfsmittel und Quellen an den entsprechenden Stellen kenntlich gemacht und vollständig angegeben worden sind.

(Johannes Kamin)

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name	Kamin
Vorname	Johannes
Geburtsdatum	06.07.1987
Geburtsort	Querfurt
Konfession	evangelisch-lutherisch
Familienstand	ledig
Anschrift	Am Glockenstuhl 30 06268 Querfurt OT Ziegelroda
E-Mail	johanneskamin@gmx.de (privat) johannes.kamin@chemie.uni-halle.de (dienstlich)
Telefon	034672/686576 bzw. 0176/93159107 (privat); 0345 55-25774 (dienstlich)

Schulische Ausbildung

10.1994 bis 07.1998	Grundschule Ziegelroda
08.1998 bis 06.2006	Staatliches Gymnasium „Klosterschule“ Roßleben
10.2006 bis 06.2007	Zivildienst Untere Naturschutzbehörde Merseburg

Studium

10.2007 bis 06.2012	Studium der Lebensmittelchemie an der Technischen Universität Berlin Thema der wissenschaftlichen Abschlussarbeit: Analytik von Polyphenolen bei der Oxidation phenolischer Verbindungen
06.07.2012	erste Staatsprüfung für Lebensmittelchemiker (Note 1,6)
27.08.2012	Diplom Lebensmittelchemie (sehr gut)

Berufliche Weiterbildung

01.06.2013 bis 31.05.2014	Ausbildung zum staatlich geprüften Lebensmittelchemiker (zweite Staatsprüfung) am Niedersächsischen Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (Gesamtnote 2,5; Prüfungsgesamtnote 2,0)
Seit 01.01.2015 bis voraussichtlich 31.12.2018	wissenschaftlicher Mitarbeiter mit Promotionsziel an der MLU - Halle Wittenberg Fakultät II im AK Umweltchemie von Prof. Dr. W. G. Lorenz

Führerschein	Klassen A und B
--------------	-----------------

Halle, den 12.10.2018