



MARTIN-LUTHER-UNIVERSITÄT
HALLE-WITTENBERG

**Auftreten und Verbreitung von synthetischen Moschusver-
bindungen im Flussgebiet der Stadt Halle (Saale)**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,

vorgelegt von

Herrn M. Sc. Christian Albrecht

geb. am 04.07.1983 in Frankfurt (Oder)

Gutachter:

1. Prof. Dr. Wilhelm Lorenz
2. Prof. Dr. Gerrit Schüürmann

Tag der Verteidigung: 09. Januar 2014

Diese Arbeit wurde zwischen November 2009 und Mai 2013 im Arbeitsbereich Lebensmittelchemie und Umweltchemie am Institut für Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät II der Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg unter Leitung von Prof. Dr. Wilhelm Georg Lorenz angefertigt.

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Personen bedanken, die dazu beigetragen haben, dass diese Arbeit entstehen konnte.

Ich bedanke mich bei PROF. DR. WILHELM GEORG LORENZ für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeit die Arbeit ganz nach meinen persönlichen Vorstellungen gestalten zu können. Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe danke ich für die gute Zusammenarbeit während der letzten dreieinhalb Jahre. Insbesondere danke ich Frau DR. MANDY KOCH für die zahlreichen Gespräche und Anregungen bei Planung, Durchführung und Auswertung meiner Arbeit und bei Herrn DC MAURICE SOMMER möchte ich mich vor allem für die Hilfe bei der Probenahme bedanken.

Bei Herrn PROF. DR. GERRIT SCHÜÜRMANN bedanke ich mich für die freundliche Übernahme der Zweitkorrektur

Ich danke auch allen Studenten die ich während meiner Zeit durch Praktika, sowie Bachelor-, Master- und Diplomarbeiten begleitet habe. Vor allem bedanke ich mich bei Frau DC ANITA TRIPPLER und Frau M. Sc. SABRINA GELINSKI, die mit ihren Arbeiten sehr zum erfolgreichen Gelingen meiner eigenen Arbeit beigetragen haben.

Bei Herrn B. Sc. HANS KOLATA bedanke ich mich für die Erstellung der Übersichtskarte zum Probenahmegebiet.

Allen Kommilitonen und Mitarbeitern der Universität Leipzig und des Helmholtz Zentrums für Umweltforschung danke ich für die Ausbildung und Unterstützung während meines Studiums.

Natürlich möchte ich mich auch bei meinen Freunden außerhalb der Universität bedanken, die mich auf meinem Weg begleitet haben.

Schließlich gilt mein größter Dank meiner Familie, die mich immer unterstützt haben und auf die ich mich in jeder Situation stets verlassen kann.

Abkürzungsverzeichnis

Neben den gängigen Abkürzungen laut Duden, Internationalen Einheiten und Formelzeichen, sowie den Symbolen des Periodensystems der Elemente wurden folgende Abkürzungen in dieser Arbeit verwendet:

abs.	absolut
AbwV	Abwasserverordnung
ACM	Alicyclische Moschusverbindungen
ADBI	4-Acetyl-1,1-dimethyl-4- <i>tert.</i> -butylindan (Celestolid®)
AHMI	5-Acetyl-1,1,2,3,3,6-hexamethylindan (Phantolid®)
AHTN	7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin (Tonalid®)
AMK	3-Amino-4- <i>tert.</i> -butyl-2,6-dimethyl-5-nitroacetophenon (Amino-Moschus-Keton)
amu	Atommasse-einheit (atomic mass unit)
ATII	5-Acetyl-1,1,2,6-tetramethyl-3- <i>iso</i> -propylindan (Traesolid®)
BSB ₅	Biochemischer Sauerstoffbedarf (5 Tage)
C ₁₈ ec	Octadecyl-modifiziertes Kieselgel mit Inaktivierung der freien Hydroxylgruppen (end capped)
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DC	Dünnschichtchromatographie
dest.	destilliert
DPMI	6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-5 <i>H</i> -inden-4-on (Cashmeran®)
EI	Elektronenstoßionisation (electron impact)
EW	Einwohner(gleich)werte
Fa.	Firma
GC	Gaschromatographie / Gaschromatograph
GCB	graphitierter Ruß (graphitised carbon black)
GF	Glasfaser
ggf.	gegebenenfalls
HHCB	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta- γ -2-benzopyran (Galaxolid®)
i.d.R.	in der Regel
IE	Ionisierungsenergie
ISTD	interner Standard
k.A.	keine Angabe
KA	Kläranlage
KHN	Kläranlage Halle-Nord
konz.	konzentriert
LOD	Nachweisgrenze (limit of detection)
LOQ	Bestimmungsgrenze (limit of quantification)
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
MCM	Macrocyclische Moschusverbindungen
mind.	mindestens

MK	4- <i>tert.</i> -Butyl-2,6-dimethyl-3,5-dinitroacetophenon (Moschus-Keton)
MS	Massenspektrometer / Massenspektrum / Massenspektrometrie
MX	5- <i>tert.</i> -Butyl-1,3-dimethyl-2,4,6-trinitrobenzol (Moschus-Xylol)
MX-D ₁₅	deutერიertes Moschus-Xylol
n.b.	nicht bestimmt
n.d.	nicht detektiert
NMV	Nitromoschusverbindungen
o.g.	oben genannt
p.a.	zur Analyse (pro analysi)
PCM	Polycyclische Moschusverbindungen
PFV	Peakflächenverhältnis
PLOT	porous layer open tubular
RC	regenerierte Cellulose
SCOT	support coated open tubular
SIM	Einzelionen-Aufzeichnung (selected ion monitoring)
SMV	synthetische Moschusverbindungen
sog.	so genannt
SPE	Festphasenextraktion (solid phase extraction)
SPM	suspendierte Partikel (suspended particulate matter)
spp.	species pluralis
Stabw.	Standardabweichung
Tab.	Tabelle
T _b	Siedepunkt
TN	Totaler Stickstoffgehalt (total nitrogen)
TNT	2,4,6-Trinitrotoluol
t _R	Retentionszeit
u.a.	unter anderem
US	Ultraschall
USE	Ultraschallextraktion
WCOT	wall coated open tubular
z.B.	zum Beispiel

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Abkürzungsverzeichnis	ii
Inhaltsverzeichnis.....	iv
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Gewinnung und Verwendung von Moschus	3
2.2 Synthetische Moschusverbindungen	4
2.2.1 Nitromoschusverbindungen.....	5
2.2.2 Polycyclische Moschusverbindungen.....	6
2.2.3 Macrocyclische Moschusverbindungen	8
2.2.4 Alicyclische Moschusverbindungen	9
2.2.5 Umweltchemische Relevanz synthetischer Moschusverbindungen.....	10
2.3 Extraktionstechniken.....	12
2.3.1 Extraktionstechniken für Wasserproben	12
2.3.2 Extraktionstechniken für feste Proben	14
2.4 Chemischer Sauerstoffbedarf	15
2.5 Gaschromatographie-Massenspektrometrie.....	16
2.5.1 Gaschromatographie.....	17
2.5.2 Quadrupol-Massenspektrometrie.....	20
2.5.2.1 Elektronenstoßionisation	20
2.5.2.2 Massentrennung	22
3 Materialien und Methoden	25
3.1 Geräte und Chemikalien.....	25
3.1.1 Verwendete Chemikalien	25
3.1.2 Verwendete Geräte und Verbrauchsmaterialien.....	26
3.1.3 Entsorgung der Laborabfälle	27
3.2 Probenahme	27
3.2.1 Wasserproben	29

3.2.2	Sedimentproben.....	29
3.2.3	Pflanzenproben	30
3.3	Probenaufarbeitung	31
3.3.1	Aufarbeitung der Wasserproben	31
3.3.2	Aufarbeitung der Sedimentproben	31
3.3.2.1	Herstellung des Kupferpulvers	32
3.3.3	Aufarbeitung der Pflanzenproben.....	32
3.4	Chemischer Sauerstoffbedarf der Sedimentproben	33
3.4.1	Herstellung der CSB-Lösungen	33
3.4.2	Durchführung der CSB-Bestimmung	34
3.5	GC/MS-Messungen	35
3.6	Berechnungen	35
3.6.1	Interne Standard-Kalibrierung und Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nach DIN 32645	36
3.6.1.1	Berechnung der Nachweisgrenze aus den Kalibrierdaten	37
3.6.1.2	Berechnung der Bestimmungsgrenze aus den Kalibrierdaten.....	38
3.6.2	Statistische Auswertung der Analysenergebnisse	38
3.6.2.1	DAVID-Test	39
3.6.2.2	NALIMOV-Test.....	39
4	Ergebnisse und Diskussion.....	41
4.1	Qualitative Bestimmung mittels GC/MS	41
4.2	Kalibrierdaten, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen	43
4.2.1	Wasserproben	43
4.2.2	Sedimentproben.....	44
4.2.3	Pflanzenproben	45
4.3	Methodenentwicklung	46
4.3.1	Wasserproben	46
4.3.2	Sedimentproben.....	52
4.3.3	Pflanzenproben	59
4.3.4	Blindwertproblematik	62
4.4	Synthetische Moschusverbindungen in Wasser-, Sediment- und Pflanzenproben der Saale	65

4.4.1	Suspendierte Partikel	65
4.4.2	Wasserproben	66
4.4.3	Sedimentproben.....	76
4.4.3.1	CSB der Sedimentproben	79
4.4.3.2	Diskussion der Sedimentgehalte	81
4.4.4	Pflanzenproben	87
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	95
6	Summary and outlook	98
I.	Literaturverzeichnis.....	I
II.	Abbildungsverzeichnis.....	VII
III.	Tabellenverzeichnis.....	XII
IV.	Anhang.....	XV
V.	Tagungsbeiträge/Poster	XLIII
VI.	Eidesstattliche Erklärung	XLIV
VII.	Lebenslauf.....	XLV

1 Einleitung

Die chemische Industrie hat seit ihrer Etablierung im 19. Jahrhundert sehr zur Verbesserung unserer Lebensumstände beigetragen. Millionen verschiedener Chemikalien begleiten uns täglich und sind mittlerweile so selbstverständlich geworden, dass ein Leben ohne sie praktisch nicht vorstellbar ist. Sie machen den Alltag angenehmer und ermöglichen eine hohe Lebensqualität. Der negative Aspekt dieser Entwicklung ist eine zunehmende Verschmutzung der Umwelt durch die Freisetzung von Chemikalien. Viele dieser Verbindungen können das empfindliche Gleichgewicht in der Natur nachteilig beeinflussen, indem sie z.B. auf bestimmte Organismen toxisch wirken oder anderweitige Effekte auslösen. Aus diesem Grund wurde in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhundert verstärkt die Vermeidung, Verringerung und Beseitigung solcher umweltgefährlicher Stoffe, auch Umweltchemikalien genannt, durch eine Reihe von Gesetzen vorangetrieben. Aber nicht nur die Industrie, sondern jeder einzelne Konsument trägt durch exzessiven Gebrauch entsprechender Produkte zur Verbreitung von Umweltchemikalien bei. Heute gelten vor allem urbane Haushalte als eine der größten Quellen für die Freisetzung einer Vielzahl von Schadstoffen. Der Weg, den diese Stoffe nehmen, führt meist über das Abwasser und Kläranlagen in die aquatische Umwelt.

In Deutschland regelt die Abwasserverordnung vom 21. März 1997 (AbwV) die Beschaffenheit von Abwasser, um in Gewässer eingeleitet werden zu dürfen. Um die entsprechenden Anforderungen einhalten zu können, legt die AbwV u.a. je nach Herkunft bestimmte Grenzwerte für Wasserinhaltsstoffe fest.

In modernen Kläranlagen ist es möglich, mehr als 98 % der Inhaltsstoffe aus dem Abwasser zu entfernen, bevor dieses wieder in natürliche Gewässer eingeleitet wird. Einzelne Stoffe oder Stoffgruppen können sich dabei aber der Elimination entziehen und tauchen dann als sog. „Emerging Pollutants“ in der Umwelt auf. Zu solchen Umweltchemikalien zählt auch die Gruppe der synthetischen Moschusverbindungen, die in diversen Hygiene- und Körperpflegeprodukten enthalten sind. Es handelt sich dabei um künstliche Ersatzstoffe für natürlichen Moschus, der aufgrund seines angenehmen Geruches ein beliebter Grundstoff in der Kosmetikindustrie ist. Seitdem sie Anfang der 1980er Jahre das erste Mal in japanischen Fischen gefunden wurden, nimmt das Interesse an diesen Stoffen stetig zu. Inzwischen konnten sie in praktisch allen Umweltkompartimenten auf der ganzen Welt nachgewiesen werden. Sie

gelten als persistent und bioakkumulierend und aufgrund ihrer weiten Verbreitung als ubiquitäre Umweltchemikalien.

Ziel dieser Arbeit war es, eine Übersicht über das Auftreten und den Verbleib der acht am häufigsten verwendeten synthetischen Moschusverbindungen (Galaxolid®, Tonalid®, Cashmeran®, Celestolid®, Phantolid®, Traesolid®, Moschus Keton und Moschus Xylol) in der Flusslandschaft der Saale innerhalb des Stadtgebietes von Halle (Saale) zu erarbeiten. Dazu sollten Oberflächenwasser- und Flusssedimentproben von 13 ausgewählten Probenahmestellen über einen Zeitraum von 12 Monaten aufgearbeitet werden, um so deren Belastung mit synthetischen Moschusverbindungen bestimmen zu können und mögliche Eintragsquellen auszumachen. Ein weiteres Ziel sollten die Untersuchungen zum Vorkommen dieser Stoffe in ufernahen Pflanzen, am Beispiel des Schilfrohrs, sein.

Mit Hilfe der gesammelten Ergebnisse sollte eine Einstufung des Probenahmegebietes hinsichtlich der allgemeinen Belastung mit synthetischen Moschusverbindungen erfolgen. Dazu mussten vorab entsprechende Methoden für die Aufarbeitung von Wasser-, Sediment- und Pflanzenproben entwickelt und validiert werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Gewinnung und Verwendung von Moschus

Bereits seit mehreren tausend Jahren ist Moschus ein begehrter Rohstoff, der vielfältig Anwendung findet. Es handelt sich hierbei um das Sekret aus einer Drüse des männlichen Moschustieres (*Moschus* spp., Abb. 1), einer Hirschart, welche in Ostasien beheimatet ist. Diese Drüse befindet sich vor den Geschlechtsorganen des Tieres und sondert eine zähe Flüssigkeit ab, die einen charakteristischen Duft verströmt ^[1].



Abb. 1: Sibirisches Moschustier (*Moschus moschiferus*) im Zoo Leipzig

Aus chemischer Sicht betrachtet, besteht Moschus aus einem Gemisch verschiedener macrocyclischer Ketone mit 3-Methylcyclopentadecanon (Muscon, Abb. 6a, S. 8) als Hauptbestandteil. In der traditionellen ostasiatischen Medizin und speziell in der traditionellen chinesischen Medizin ist Moschus bis heute ein bedeutender Bestandteil. Der Substanz werden u.a. beruhigende und aphrodisierende Wirkungen nachgesagt. Es wird auch als Mittel für die Stimulierung von Herz und Zentralnervensystem, sowie als Entzündungshemmer und Antidot gegen Schlangengifte eingesetzt ^[2, 3]. Moschus ist bis heute, vor allem in Asien, sehr gefragt und einer der wertvollsten Naturrohstoffe. Schätzungen aus dem Jahr 1998 geben ein

Gramm des Sekretes mit einem Wert von ca. 30 - 50 € an, was damals etwa dem fünffachen Goldpreis entsprach ^[4].

Um an das Sekret zu gelangen, müssen die Tiere getötet und die Moschusdrüse entfernt werden. In einer, für Händler, ausreichenden Größe kommt diese Drüse nur bei ausgewachsenen männlichen Tieren vor, bei weiblichen überhaupt nicht. Vor allem wegen unselektiver Jagdmethoden, wie z.B. dem Fallenstellen, werden durchschnittlich 3 - 5 der Tiere getötet, um eine Drüse zu erhalten, die ca. 30 g des begehrten Sekretes enthält ^[5]. Wegen der übersteigerten Jagd ist der Bestand im Laufe der Zeit derart zurückgegangen, dass das Moschustier heute zu den bedrohten Tierarten gehört. Mittlerweile ist die Jagd, mit Ausnahme von Russland, weitgehend verboten und der Handel untersteht strengen Kontrollen. In vielen Ländern stehen Moschustiere unter Artenschutz ^[6, 7]. Korruption, mangelnde Überwachung und nicht zuletzt der hohe Profit führen dazu, dass die Wilderei und der illegale Handel mit Moschus weiterhin stark verbreitet sind.

Als Moschus nach Europa gelangte, wurde es auch zu medizinischen Zwecken verwendet, der größte Teil jedoch fand bei der Parfümherstellung Verwendung. Heute wird natürlicher Moschus nur noch sehr selten verwendet. Es findet sich zum Beispiel in Präparaten auf homöopathischer Basis und in einigen exklusiven und damit sehr teuren Parfüms ^[4]. In der Kosmetikindustrie kommen heute fast ausschließlich Ersatzstoffe zum Einsatz, die ebenfalls einen charakteristischen, moschusähnlichen Duft aufweisen und etwa aus einigen Pflanzen (z.B. *Abelmoschus*) gewonnen werden können. Als wichtigste Moschusersatzstoffe haben sich allerdings die synthetischen Moschusverbindungen (SMV) durchgesetzt, die seit dem Ende des 19. Jahrhunderts hergestellt werden. Die Tatsache, dass sich synthetischer Moschus in der Duftstoffindustrie durchgesetzt hat, liegt vor allem in dem deutlich niedrigeren Preis begründet, der nur einen Bruchteil des Preises von natürlichem Moschus ausmacht.

2.2 Synthetische Moschusverbindungen

Die SMV lassen sich in drei, seit etwa 1990 in vier, Klassen einteilen: Nitromoschusverbindungen (NMV), Polycyclische Moschusverbindungen (PCM), Macrocyclische Moschusverbindungen (MCM) und Alicyclische Moschusverbindungen (ACM), wobei die PCM die wichtigste Gruppe bilden und den mengenmäßig größten Teil der weltweiten Produktion an SMV ausmachen ^[8].

2.2.1 Nitromoschusverbindungen

Nitromoschusverbindungen wurden erstmals von dem deutschen Chemiker ALBERT BAUR Ende des 19. Jahrhunderts hergestellt. Er entdeckte bei seinen Studien über die Herstellung spezieller Trinitrotoluolderivate, dass einige der hergestellten Stoffe einen Geruch verströmten, der an Moschus erinnerte. Die Synthese des „künstlichen Moschus“ wurde von ihm weltweit patentiert und das Produkt kam ab 1888 als „Musk Baur“ in den Handel. Bei der von BAUR synthetisierten Verbindung handelte es sich um das 3-*tert.*-Butyl-2,4,6-trinitrotoluol (Abb. 2) ^[9].

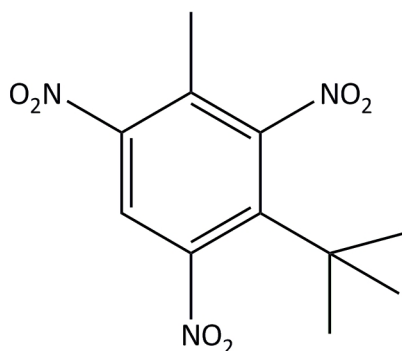


Abb. 2: Strukturformel des 3-*tert.*-Butyl-2,4,6-trinitrotoluol, erster 1888 von ALBERT BAUR hergestellter und unter dem Namen „Musk Baur“ vertriebener künstlicher Moschus

Ausgehend von dieser Verbindung wurden weitere *tert.*-Butyl-nitrotoluolderivate hergestellt, die ebenfalls ein Moschusaroma verbreiten. Als die drei wichtigsten Vertreter etablierten sich 4-*tert.*-Butyl-2,6-dimethyl-3,5-dinitroacetophenon (Moschus Keton), 5-*tert.*-Butyl-1,3-dimethyl-2,4,6-trinitrobenzol (Moschus Xylol) und 4-*tert.*-Butyl-3-methoxy-2,6-dinitrotoluol (Moschus Ambrette) (Abb. 3).

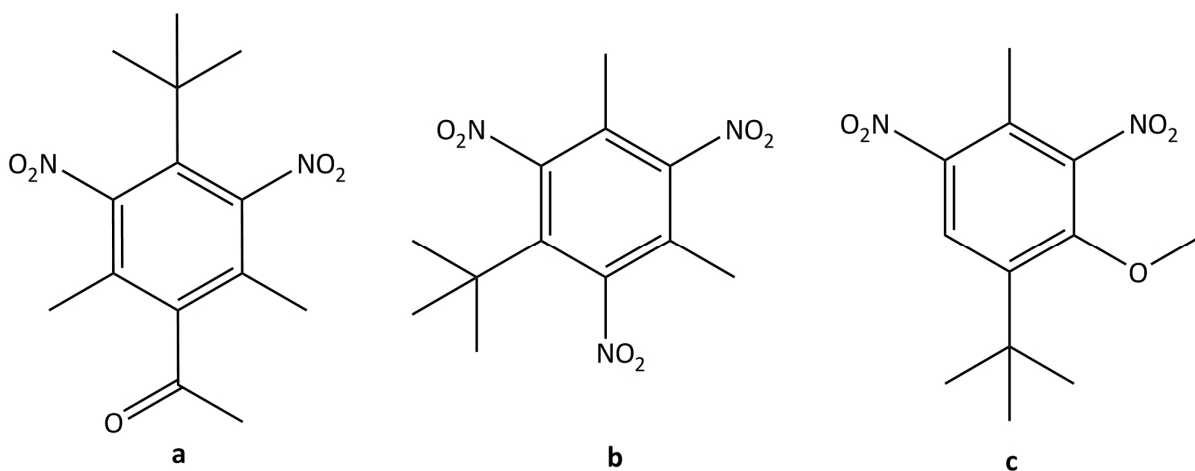


Abb. 3: Strukturformeln der drei wichtigsten Vertreter der Nitromoschusverbindungen:
a: Moschus Keton; b: Moschus Xylol; c: Moschus Ambrette

Wegen nachgewiesener Neurotoxizität wurden die Herstellung und Verwendung von Moschus Ambrette 1995 in der EU verboten ^[10]. Über die Toxizität der beiden wichtigsten Verbindungen Moschus Keton (MK) und Moschus Xylol (MX) wurden ebenfalls zahlreiche Studien angefertigt. Diese zeigten auf, dass die Substanzen, neben einer (verhältnismäßig geringen) akuten Toxizität, vor allem einen cogenotoxischen Effekt gegenüber einigen Organismen aufweisen können. Das heißt, dass sie andere genotoxische Verbindungen in ihrer Wirkung verstärken können ^[11-14].

Ein nicht zu unterschätzendes Risiko geht allerdings von den Abbauprodukten der Nitromoschusverbindungen aus. Vor allem während des Klärprozesses in Abwasseraufbereitungsanlagen können unter anaeroben Bedingungen die entsprechenden Amino-Derivate, deren Toxizität größer sein kann, als die ihrer Mutterverbindungen, entstehen. So bildet zum Beispiel MX als Hauptumwandlungsprodukt das 4-Amino-Derivat, dessen Toxizität nachgewiesen ist und deutlich größer als die des MX ist ^[15]. Sowohl Nitromoschusverbindungen, als auch deren Amino-Derivate sind lipophile Stoffe, die über eine nur geringe Bioabbaubarkeit verfügen und deshalb zu Bioakkumulation neigen. Seit Nitromoschusverbindungen 1981 zum ersten Mal in Fettgewebe von Fischen nachgewiesen wurden, sind sie inzwischen in nahezu allen Umweltkompartimenten gefunden worden ^[16-21]. Herstellung und Verbreitung von Nitromoschusverbindungen sind seitdem stetig zurückgegangen und damit verbunden auch die Wiederfindung derselben in der Umwelt. Mittlerweile werden die beiden wichtigsten Vertreter, MK und MX, in der EU nicht mehr produziert, jedoch noch immer verwendet. Laut EU-Richtlinie 2004/88/EG vom 7. September 2004, dürfen MX und MK noch zu maximal 1 %, bzw. 1,4 % in Körperpflegeprodukten (ausgenommen Mundpflegeprodukte) enthalten sein. Der Bedarf wird dabei zum überwiegenden Teil durch Import aus China gedeckt ^[13, 14]. Toxizität und die schwierige Handhabbarkeit, Nitromoschusverbindung sind TNT-Analoga und damit explosionsgefährliche Stoffe, führten zu einer vermehrten Vermeidung dieser Substanzen zugunsten der seit den 1960er Jahren großtechnisch hergestellten Polycyclischen Moschusverbindungen.

2.2.2 Polycyclische Moschusverbindungen

Alle PCM sind Tetralin- oder Indanderivate, die mit Methyl-, Acetyl-, *iso*-Propyl- und/oder *tert.*-Butyl-Gruppen hoch substituiert sind. Die Suche nach „nitrofreiem“ Moschus führte zu einer großen Zahl von synthetisierten polycyclischen Verbindungen, die alle das charakteristische Moschusaroma aufwiesen. Kommerziell setzten sich jedoch nur wenige PCM durch.

Die wichtigsten Vertreter sind 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta- γ -2-benzopyran (HHCB, Handelsname u.a. Galaxolid®) und 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetralin (AHTN, Handelsname u.a. Tonalid®) (Abb. 4).

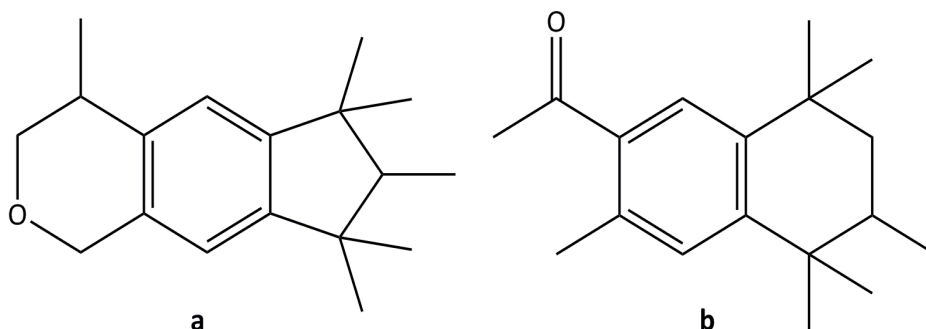


Abb. 4: Strukturformeln der wichtigsten Vertreter der Polycyclischen Moschusverbindungen HHCB/Galaxolid® (a) und AHTN/Tonalid® (b)

Andere geläufige PCM, die jedoch von geringerer Bedeutung sind, wären 5-Acetyl-1,1,2,3,3,6-hexamethylindan (AHMI, Handelsname u.a. Phantolid®), 4-Acetyl-1,1-dimethyl-6-*tert.*-butylindan (ADBI, Handelsname u.a. Celestolid®), 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-5*H*-inden-4-on (DPMI, Handelsname u.a. Cashmeran®) und 5-Acetyl-1,1,2,6-tetramethyl-3-*iso*-propylindan (ATII, Handelsname u.a. Traesolid®) (Abb. 5).

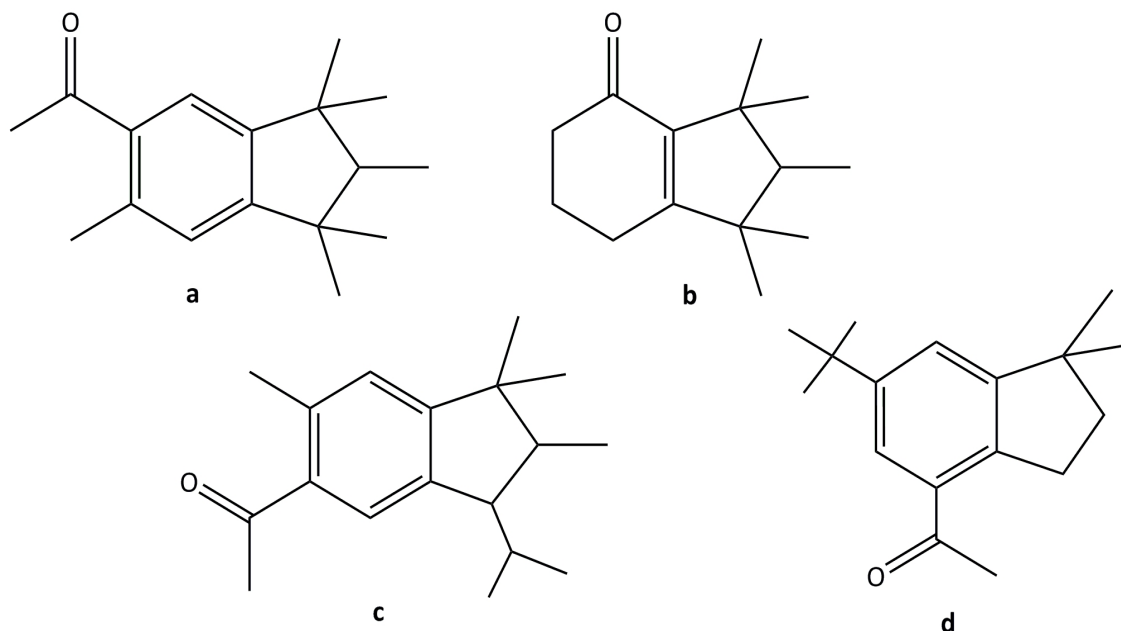


Abb. 5: Strukturformeln der PCM AHMI/Phantolid® (a), DPMI/Cashmeran® (b), ATII/Traesolid® (c) und ADBI/Celestolid® (d)

In der Europäischen Union werden PCM ausschließlich von den Firmen „IFF International Flavors & Fragrances, Inc.“ und „PFW Aroma Chemicals B.V.“ synthetisiert. Aktuelle Produk-

tionszahlen für diese Stoffe sind schwer zu ermitteln, ältere Quellen aus dem Jahr 2001 geben die jährlichen Produktionsvolumina von HHCB und AHTN in Europa mit jeweils 1000 bis 5000 t an ^[22, 23].

Ab den 1990er Jahren wurde ein Rückgang der Umweltbelastung durch Nitromoschusverbindungen, verbunden mit der zunehmenden Verbreitung von Polycyclischen Moschusverbindungen beobachtet. PCM sind ebenfalls biologisch schwer abbaubar und neigen aufgrund ihrer Lipophilie zu Bioakkumulation. So wurden PCM u.a. auch in menschlichem Fett und Muttermilch nachgewiesen ^[24, 25]. Trotz einer vergleichsweise geringen Toxizität, stehen einige PCM in Verdacht negative Effekte bei Wasserorganismen hervorzurufen ^[26, 27] oder in großen Dosen hepatotoxisch zu wirken ^[28].

2.2.3 Macrocyclische Moschusverbindungen

Die dritte Klasse, die Macrocyclischen Moschusverbindungen (MCM), sind dem natürlichen Moschus chemisch am ähnlichsten. Alle Vertreter dieser Gruppe sind große Keton- oder Lacton-Ringsysteme mit 15 oder mehr Kohlenstoffatomen. Neben tierischen Quellen können MCM auch aus einigen Pflanzen gewonnen werden, zum Beispiel aus den Samen des Bisamstrauches (*Abelmoschus moschatus*) ^[29]. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurde die Zusammensetzung des natürlichen Moschus näher untersucht. Die Strukturaufklärung des bereits 1906 isolierten Hauptbestandteiles Muscon (Abb. 6) gelang schließlich 1926 durch den kroatisch-schweizerischen Chemiker LEOPOLD RUŽIČKA ^[30].

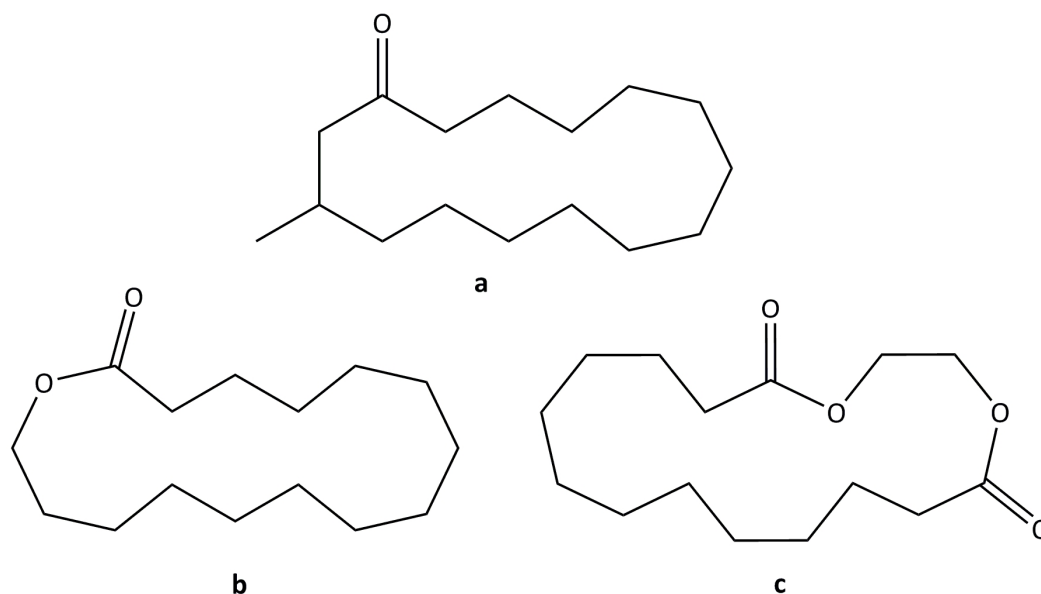


Abb. 6: Strukturformeln einiger Macrocyclischer Moschusverbindungen, die natürlichen oder synthetischen Ursprunges sein können: Muscon (a), Cyclopentadecanolid® (b) und Ethylenbrassylat® (c)

Zwar wird die Synthese von MCM bereits seit den 1920er Jahren durchgeführt, jedoch konnten sie sich aufgrund des aufwändigen und teuren Herstellungsprozesses kommerziell nie gegen die günstigeren Nitro- und Polycyclischen Moschusverbindungen durchsetzen. Aus ökologischer Sicht wäre eine zunehmende Verwendung von MCM als Ersatz für NMV und PCM zu begrüßen. Aufgrund der Ringketon- bzw. Lactonstruktur ist ein einfacher mikrobieller Abbau denkbar, sodass das Potential zur Bioakkumulation dieser Verbindungen deutlich reduziert wäre. Auch die geringere Toxizität im Vergleich zu Nitromoschusverbindungen spräche für eine vermehrte Verwendung^[31]. Aus olfaktorischer Sicht wäre ein vollständiger Ersatz der PCM und NMV durch MCM kaum möglich, da sie nicht alle benötigten Duftnoten ersetzen könnten. Vor allem die speziellen Duftprofile einzelner Verbindungen (bspw. das puderig-seifige Moschusaroma von Moschus-Keton) sind nicht ausschließlich mit MCM zu erzielen^[32].

2.2.4 Alicyclische Moschusverbindungen

Zu den drei klassischen Gruppen kam ab Mitte der 1970er Jahre eine vierte, die Gruppe der Alicyclischen Moschusverbindungen (ACM), hinzu, von denen seit 1990 einige kommerziell erhältlich sind^[33]. Die wichtigsten Vertreter werden unter den Handelsnamen Helvetolid® und Romandolid® (Abb. 7) von der Firma „Firmenich SA“ vertrieben. Die Moleküle dieser Gruppe verfügen über einen aliphatischen, sowie einen cyclischen Teil und unterscheiden sich damit deutlich von den Molekülstrukturen der übrigen Klassen. Das auffälligste Merkmal der ACM ist, dass die Moleküle ein oder mehrere chirale Zentren besitzen und somit von einer Verbindung mehrere Stereoisomere existieren. Häufig weist nur ein Enantiomer den gewünschten Moschusgeruch auf, während die übrigen schwächer bis geruchlos sind oder sogar ein anderes Aroma haben. Diese Tatsache macht bei der Synthese eine anschließende Isomerentrennung notwendig, was die Herstellung zusätzlich verkompliziert und damit auch verteuert. Die Preise für ACM liegen zurzeit ca. 3 bis 10-mal höher als für PCM (aus der Preisliste von „Vigon International, Inc.“, März 2013). Sie sind momentan vor allem von wissenschaftlichem Interesse und werden nur selten für Parfüme oder sonstige Haushaltsprodukte verwendet^[34]. ACM waren bisher, wegen ihrer geringen Verbreitung, noch nicht von umweltanalytischem Interesse.

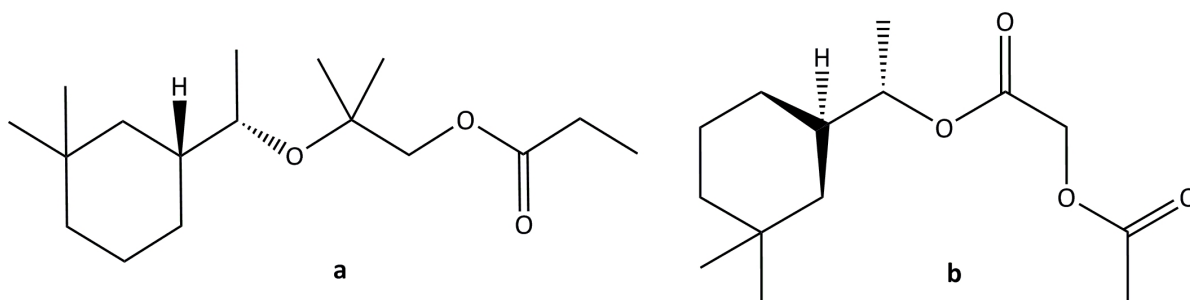


Abb. 7: Strukturformeln der beiden wichtigsten Vertreter der Alicyclischen Moschusverbindungen: Helvetolid® (a) und Romandolid® (b)

Ausgehend von der Struktur, ACM-Moleküle besitzen eine oder mehrere Ether- bzw. Estergruppen, lässt sich vermuten, dass diese Stoffe eher biologisch abbaubar sind, als PCM oder NMV, was wiederum eine geringere Neigung zur Bioakkumulation bedeuten würde.

2.2.5 Umweltchemische Relevanz synthetischer Moschusverbindungen

Seit den ersten Untersuchungen zum Auftreten von synthetischen Moschusverbindungen in der Umwelt, Anfang der 1980er Jahre, wurden zahlreiche Forschungsarbeiten zur Toxizität dieser Stoffe durchgeführt. So konnte z.B. für Moschus-Ambrette^[10] und 6-Acetyl-1,1,4,4-tetramethyl-7-ethyl-1,2,3,4-tetralin (Versalid®)^[35] eine neurotoxische Wirkung nachgewiesen werden, woraufhin die Verwendung dieser Stoffe eingestellt wurde. Für die noch immer verbreiteten Nitromoschusverbindungen Moschus-Keton und Moschus-Xylol wurde gezeigt, dass diese Stoffe in der Leber von Ratten cogenotoxisch wirken^[11]. Unter anaeroben Bedingungen können die Nitromoschusverbindungen auch zu Amino-Metaboliten umgewandelt werden. Entsprechende Verbindungen konnten u.a. in Wasser und Klärschlamm nachgewiesen werden^[36, 37]. Vor allem das *p*-Aminoderivat von Moschus-Xylol ist dabei von besonderem Interesse, da es, im Vergleich zur Mutterverbindung eine stärkere akute Toxizität aufweist^[15] und auch durch Metabolisierung im Körper aus Moschus-Xylol entstehen kann^[38]. Toxizitätstests für die am häufigsten verwendeten Polycyclischen Moschusverbindungen zeigten keine akute Gefährdung für Menschen und Tiere bei Exposition. Einige Stoffe können allerdings in höheren Dosen hepatotoxisch^[28] oder endokrin disruptiv wirken^[26, 39]. Sowohl Nitro-, als auch Polycyclische Moschusverbindungen sind aufgrund ihrer Struktur sehr lipophil, was durch den Verteilungskoeffizienten Octanol-Wasser ($\log K_{ow}$) angegeben werden kann. Der $\log K_{ow}$ -Wert ergibt sich dabei aus der Verteilung eines Stoffes zwischen einer Octanol- (unpolar) und einer Wasserphase (polar) nach Gleichung (1)

$$\log K_{OW} = \log \frac{C_{Octanol}}{C_{Wasser}} \quad (1)$$

mit $C_{Octanol}$ Konzentration der Verbindung x in der Octanolphase

C_{Wasser} Konzentration der Verbindung x in der Wasserphase

Ein $\log K_{OW}$ -Wert > 1 zeigt damit an, dass sich die entsprechende Verbindung bevorzugt in einer lipophilen Umgebung aufhält, was bei den synthetischen Moschusverbindungen der Fall ist (Tab. 1).

Tab. 1: Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{OW}$) und Wasserlöslichkeit einiger synthetischer Moschusverbindungen

Analyt	CAS-Nummer	Wasserlöslichkeit* in mg/l	$\log K_{OW}$	Analyt	CAS-Nummer	Wasserlöslichkeit* in mg/l	$\log K_{OW}$
MK	81-14-1	0,64	4,3 ^[40]	DPMI	33704-61-9	5,94	4,5 ^[41]
MX	81-15-2	0,82	4,9 ^[40]	ADBI	13171-00-1	0,22	5,4 ^[41]
HHCB	1222-05-5	0,19	5,9 ^[42]	AHMI	15323-35-0	0,25	5,8 ^[41]
AHTN	1506-02-1	0,29	5,7 ^[42]	ATII	68140-48-7	0,09	6,3 ^[43]

Synthetische Moschusverbindungen lösen sich gut in einem lipophilen Milieu (z.B. Fettgewebe, Öl, Schlamm) und können sich dort aufgrund ihrer schlechten Abbaubarkeit stark anreichern. Da diese Substanzen in vielen Haushalts- und Körperpflegeprodukten enthalten sind^[44-46], wurden sie u.a. in humanem Fettgewebe^[25], Blut^[47] und Muttermilch^[24] nachgewiesen.

Durch täglichen Gebrauch gelangen SMV in großen Mengen in das Abwasser. Als größte Punktquellen für den Eintrag in die Umwelt gelten Abwasseraufbereitungsanlagen, die die Substanzen nur unvollständig aus Haushaltsabwässern entfernen können. Zahlreiche Studien bilanzieren das Rückhaltevermögen von synthetischen Moschusverbindungen zwischen 40 % und 80 % für Anlagen, die mit mechanisch-biologischen Verfahren arbeiten. So weist das geklärte Abwasser noch Gehalte an HHCB und AHTN im Bereich bis $\mu\text{g/l}$ auf^[48-51]. Abwasseraufbereitungsanlagen sind allerdings nicht als einzige Quelle für die Verteilung von synthetischen Moschusverbindungen in der Umwelt anzusehen. Ein Eintrag durch dezentrale Abwasserentsorgung ist ebenso denkbar, wie eine Verteilung über die Luft. Letzteres wird durch

* approximierte Werte bei 25 °C, Angaben aus der Datenbank von www.thegoodscentscompany.com

die Wiederfindung synthetischer Moschusverbindungen auch in abgelegenen Bergseen^[52] und Wildtieren^[53] gestützt.

2.3 Extraktionstechniken

Unter dem Begriff „Extraktion“ versteht man im Allgemeinen die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei nicht-mischbaren Phasen (Probenmatrix und Extraktionsmittel). Ziel ist es, die zu untersuchenden Substanzen mit Hilfe des Extraktionsmittels aus der Probenmatrix herauszulösen. In der analytischen Chemie werden Extraktionsverfahren hauptsächlich aus zwei Gründen durchgeführt:

1. Zum Anreichern der Analyte, da deren Konzentration in der Probe zu gering für eine direkte Analyse ist.
2. Um die Probenmatrix, die die Analytik stören oder sogar verhindern kann, zu entfernen.

Im Folgenden sollen die Prinzipien einiger Extraktionsverfahren für organische Moleküle in festen und flüssigen Umweltproben, die in dieser Arbeit Anwendung fanden, dargestellt werden.

2.3.1 Extraktionstechniken für Wasserproben

Die einfachste Möglichkeit der Extraktion von organischen Verbindungen aus Wasserproben ist die flüssig-flüssig-Extraktion durch Ausschütteln mit einem organischen Lösemittel. Die Analytverteilung zwischen der organischen und der wässrigen Phase erfolgt dabei aufgrund einer Gleichgewichtseinstellung gemäß dem NERNSTschen Verteilungsgesetz (2), mit dem Verteilungskoeffizienten K , der sich aus dem Verhältnis der Analytkonzentrationen c_{Analyt} in den beiden Phasen ergibt.

$$K = \frac{c_{\text{Analyt}} (\text{organische Phase})}{c_{\text{Analyt}} (\text{wässrige Phase})} \quad (2)$$

Der Stoffübergang von der einen zur anderen Phase kann nur an der Phasengrenzfläche stattfinden. Durch Schütteln, z.B. in einem Scheidetrichter, kann diese Grenzfläche vergrößert und damit die Gleichgewichtseinstellung beschleunigt werden. Die Extraktionsausbeute kann durch wiederholtes Ausschütteln, d.h. durch mehrmalige Gleichgewichtseinstellung, erhöht werden. Vorteile dieser Methode sind vor allem der geringe technische Aufwand und die niedrigen Analysekosten. Der größte Nachteil ist die schlechte Handhabbarkeit bei Probenvolumina ab 1 Liter, die insbesondere in der Spurenanalytik häufig notwendig sind. Aus

ökologischer Sicht ist der, im Vergleich zu anderen Methoden, große Lösemittelverbrauch ein weiterer Nachteil der flüssig-flüssig-Extraktion.

Eine Alternative dazu stellt die Analytextraktion durch Anreicherung an einer festen Phase dar. Das Prinzip einer solchen Festphasenextraktion (SPE, solid phase extraction) sind die Wechselwirkungen zwischen den Probenkomponenten und einem Adsorbens, das sich in einer Kunststoff- oder Glaskartusche zwischen zwei Fritten befindet. Da es sich bei der SPE prinzipiell um ein chromatographisches Trennverfahren handelt, hängt das Extraktionsvermögen sehr von den Eigenschaften der Probenkomponenten in Bezug auf die stationäre und mobile Phase ab. Die SPE läuft prinzipiell in vier Schritten ab: 1. Konditionierung, 2. Anreichern der Analyte, 3. Trocknen, 4. Elution der Analyte (Abb. 8).

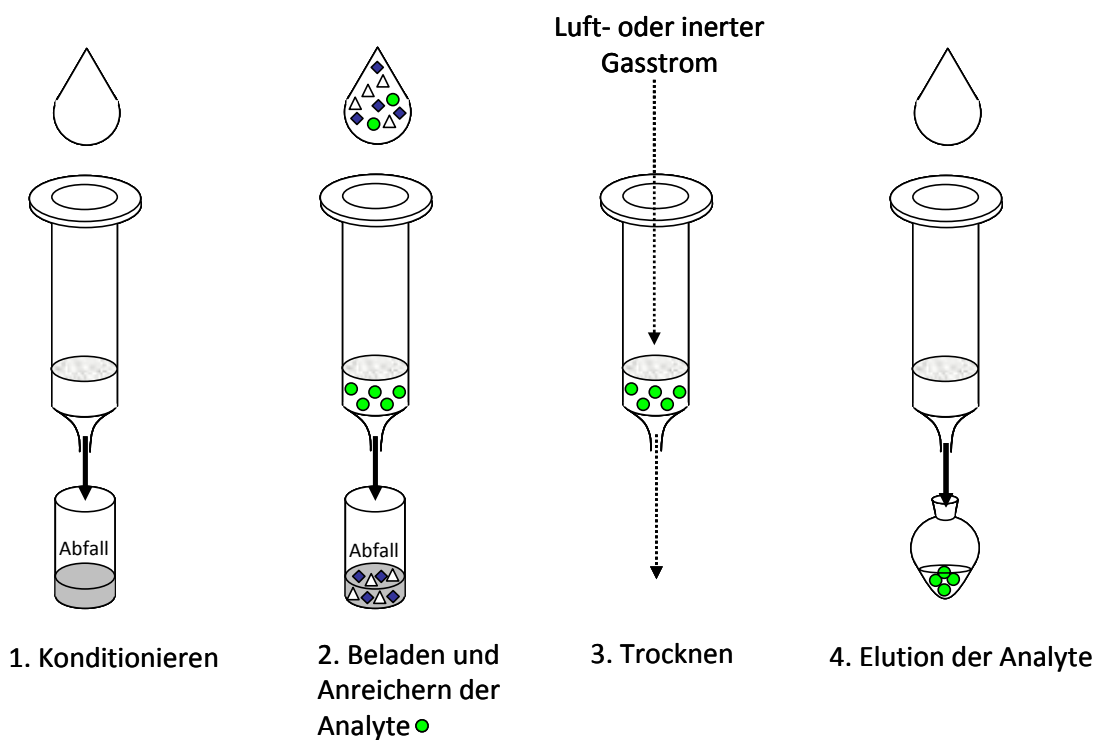


Abb. 8: Schematischer Ablauf einer Festphasenextraktion in vier Schritten

Das Konditionieren dient in erster Linie dazu, das Adsorbens auf die Probe vorzubereiten. Die Festphase wird vollständig benetzt, sodass später die gesamte Oberfläche für den Stoffaustausch zur Verfügung steht und eventuell enthaltene Verunreinigungen werden entfernt. Im zweiten Schritt wird die Wasserprobe langsam (ca. 5 - 20 ml/min), z.B. mittels Unterdruck, über die Festphase geleitet.

Es steht, je nach Art der Analyte, eine Vielzahl verschiedener Adsorbentien für die SPE zur Verfügung. Um (unpolare) organische Verbindungen aus einer Wasserprobe zu extrahieren,

eignet sich z.B. eine octadecylmodifizierte Kieselgelphase. Als mobile Phase wirkt die Wasserprobe selbst, die die Festphase durchströmt. Es werden zunächst alle in der Probe gelösten Verbindungen zurückgehalten, da die für die Retention verantwortlichen London-Kräfte unspezifisch bei allen Molekülen wirken. Die größere Elutionskraft des Wassers in Bezug auf polare Verbindungen führt dazu, dass diese Moleküle wieder von der Festphase abgelöst und die unpolaren Substanzen selektiv angereichert werden.

Nachdem die gesamte Wasserprobe durch die Festphase geleitet wurde, muss die Festphase trocknen. Zum Entfernen der Restfeuchte kann sie mit Luft oder vor allem bei oxidationsempfindlichen Analyten auch mit einem inerten Gas durchströmt werden.

Die Elution der Analyte erfolgt schließlich durch wenige Milliliter eines geeigneten Lösemittels mit hoher Elutionskraft in Bezug auf die zu untersuchenden Verbindungen.

Mit dieser Extraktionstechnik ist es leicht möglich auch mit großen Probenvolumina umzugehen. Im Gegensatz zur flüssig-flüssig-Extraktion müssen nur sehr geringe Mengen an organischen Lösemitteln eingesetzt werden. Ein Nachteil ist die lange Analysendauer bei großen Probenvolumina, aufgrund der erforderlichen niedrigen Fließgeschwindigkeiten beim Anreicherungs-schritt. Mit Hilfe entsprechender Apparaturen ist es möglich, mehrere Extraktionen parallel durchzuführen, wodurch der Zeitfaktor relativiert werden kann. Außerdem besteht die Gefahr, dass Analyte „durchbrechen“, also nicht vollständig zurückgehalten werden können, was wiederum zu Unterbefunden führt. Eine gute Methodenentwicklung und -validierung ist nötig, um solche Fälle zu vermeiden. ^[54, 55]

2.3.2 Extraktionstechniken für feste Proben

Organische Moleküle sind i.d.R. an feste Oberflächen wie Boden, Schlamm oder Sedimente adsorbiert. Mit Hilfe eines geeigneten Lösemittels (Extraktionsmittel) können die Analyte aus der Matrix herausgelöst werden. Eine vollständige Extraktion kann aber nur dann erfolgen, wenn das Extraktionsmittel die gesamte Oberfläche der Probe benetzt und die Substanzen nicht zu stark gebunden sind. In einigen Fällen muss dem System Energie zugeführt werden, um die Desorption der Analyte zu begünstigen, bzw. muss die Probe mehrfach extrahiert werden.

Eine Soxhlet-Extraktion macht sich beide Prinzipien zu Nutze. Das Extraktionsmittel wird in einem Vorratskolben zum Sieden erhitzt, steigt auf und kondensiert wieder an einem Kühler. Das noch heiße Lösemittel tropft auf das Extraktionsgut, das sich in einer Cellulosehülse befindet, und löst dabei die Analyte heraus. Wird ein bestimmter Füllstand erreicht, läuft das

gesamte Extraktionsmittel zusammen mit den extrahierten Substanzen wieder in den Vorratskolben zurück. Dort wird das Lösemittel erneut verdampft, während die Analyte im Kolben zurückbleiben. Dieser Kreislauf wird so lange wiederholt, bis die Probe erschöpfend extrahiert ist. Die Soxhlet-Extraktion ist sehr zeitaufwändig (24 - 48 h pro Extraktion sind üblich) und nicht geeignet für thermolabile Analyte. Außerdem werden einige Hundert Milliliter sehr reiner organischer Lösemittel für eine Extraktion benötigt, was sowohl aus ökologischer, als auch aus ökonomischer Sicht sehr von Nachteil ist.

Eine alternative Extraktionstechnik ist die ultraschallunterstützte oder Ultraschallextraktion (USE). Bei schnellen Bewegungen innerhalb einer Flüssigkeit kann es zu lokalen Druckabfällen bis unterhalb des Verdampfungsdruckes kommen. An diesen Stellen verdampft die Flüssigkeit und bildet Gasbläschen, die durch die Strömung in Gebiete höheren Druckes transportiert werden. Als Folge des steigenden Umgebungsdruckes kondensiert der Dampf schlagartig und hinterlässt einen leeren Raum, der von der umgebenden Flüssigkeit implisionsartig aufgefüllt wird. Für wenige Mikrosekunden können so Druck- und Temperaturspitzen von mehreren 100 bar und bis zu 5000 K erreicht werden. Dieser als Kavitation bekannte Effekt wird im Falle der USE durch hochfrequente Ultraschallwellen ausgelöst. Er sorgt dafür, dass die feste Probe im Extraktionsmittel dispergiert und größere Agglomerationen zerkleinert werden. Mit dieser Methode kann man die Extraktionsdauer auf ca. 10 bis 20 min reduzieren und sie kann auch für thermolabile Analyte verwendet werden, da die hohen Temperaturen nur für sehr kurze Zeit wirken. Ein Nachteil der USE ist, dass ein vollständiger Lösemittelaustausch schwierig ist. Eine erschöpfende Extraktion, ähnlich wie bei der Soxhlet-Methode ist daher nicht möglich, was dazu führt, dass der Extraktionsvorgang mitunter unvollständig verlaufen kann. Mit einer entsprechenden Methodenentwicklung und -validierung ist es allerdings möglich, die gleichen Ergebnisse wie bei einer erschöpfenden Extraktion erzielen. ^[54-56]

2.4 Chemischer Sauerstoffbedarf

Der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) ist ein Summenparameter zur Charakterisierung einer Probe in Bezug auf deren Gehalt an oxidierbaren Substanzen. Da den oxidierbaren Anteil einer Umweltprobe vor allem organische Verbindungen ausmachen, ist der CSB auch ein Maß für den Gehalt an organischen Substanzen. Definiert ist er als die Menge O₂, die nötig

ist, um alle entsprechenden Substanzen der Probe zu oxidieren, wenn O_2 das Oxidationsmittel wäre. Die Bestimmung erfolgt durch Oxidation der Probe mit schwefelsaurer $K_2Cr_2O_7$ -Lösung. Der CSB ergibt sich direkt aus der verbrauchten Menge an $K_2Cr_2O_7$ als äquivalente Menge O_2 (1 mol $K_2Cr_2O_7$ entspricht 1,5 mol O_2). Der Reaktionslösung werden zusätzlich Hg^{2+} und Ag^+ zugesetzt. Während Ag^+ die Oxidationsreaktionen katalysieren soll, dient Hg^{2+} als Maskierungsmittel für Cl^- , das als $HgCl_2$ gebunden wird und so der Oxidation durch $Cr_2O_7^{2-}$ nicht mehr zur Verfügung stehen kann. Dieser Schritt ist aus zwei Gründen nötig:

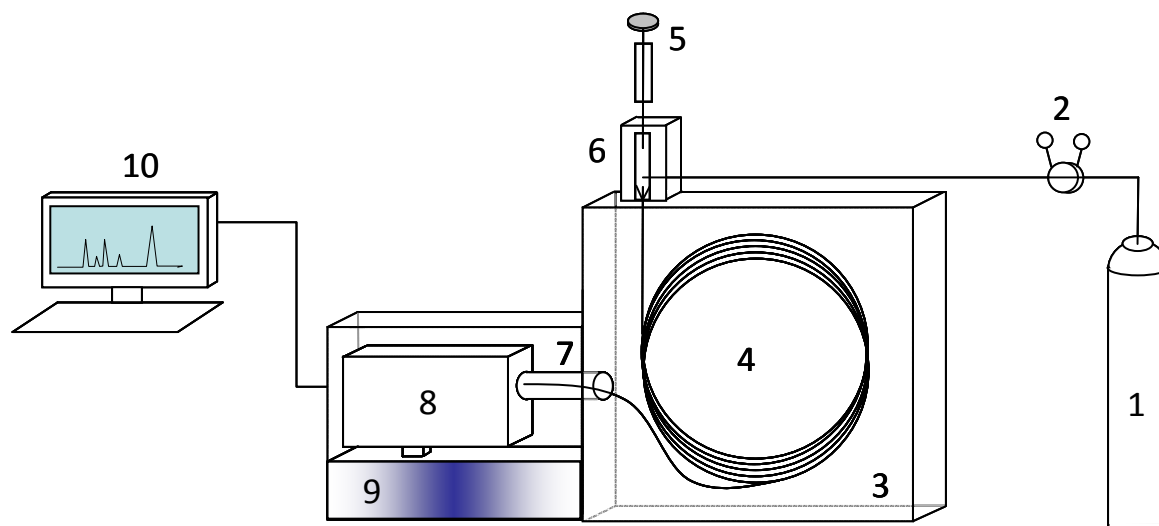
1. Cl^- , das vor allem in Wasserproben in großen Mengen vorhanden ist, würde unter den Reaktionsbedingungen zu Cl_2 oxidiert werden und den Großteil des CSB ausmachen
2. Durch die Zugabe von Ag^+ würde schwerlösliches $AgCl$ gebildet werden, wodurch die Katalysatorwirkung des Ag^+ nicht mehr gegeben wäre.

Die Oxidationskraft von $K_2Cr_2O_7$ ist so stark, dass durch den CSB eine annähernd quantitative Angabe aller oxidierbaren Stoffe gemacht werden kann, da > 95 % davon erfasst werden. Darunter fallen fast alle organischen Verbindungen, unabhängig von deren Kohlenstoffgehalt.

Die Bestimmung ist sowohl für Wasser-, als auch für feste Proben (z.B. Sediment, Boden, Schlamm) möglich und wurde in den Normen DIN 38409 H41, H43 und H44 festgelegt. Da es sich dabei um absolute Messmethoden handelt, sind sie sehr präzise und gut reproduzierbar, wohingegen relative Methoden, wie z.B. die Bestimmung des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffgehaltes, i.d.R. ungenauer sind. ^[55, 57]

2.5 Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Die Kopplung von Gaschromatographie (GC) und Massenspektrometrie (MS), kurz GC/MS, gehört zu den am weitesten verbreiteten Methoden in der instrumentellen Analytik. Ein an den Gaschromatographen gekoppeltes Massenspektrometer als Detektor zu verwenden hat einige Vorteile gegenüber „einfachen“ Detektoren wie dem Flammenionisations- oder dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Ein GC/MS-System vereint die hohe Trennleistung einer Kapillarsäule mit der hohen Empfindlichkeit und dem breiten Anwendungsspektrum eines MS. Der schematische Aufbau und die wichtigsten Bauteile eines solchen GC/MS-Systems sind in Abb. 9 dargestellt.



- | | |
|----|-------------------------------|
| 1 | Trägergasversorgung |
| 2 | Druckregelung |
| 3 | Säulenofen |
| 4 | Kapillarsäule |
| 5 | Mikroliterinjektionsspritze |
| 6 | Injektorsystem mit Verdampfer |
| 7 | Transferline |
| 8 | Massenanalysator |
| 9 | Vakuumpumpe |
| 10 | Datenauswertung |

Abb. 9: Schematischer Aufbau einer GC/MS-Apparatur mit den wichtigsten Bauteilen

Aufgrund der großen Leistungsfähigkeit hat sich GC/MS mittlerweile als Standard in der organischen Spurenanalytik etabliert.

2.5.1 Gaschromatographie

Die Trennung eines Stoffgemisches beruht, wie bei allen chromatographischen Trennverfahren, auch bei der Gaschromatographie auf den unterschiedlich starken Wechselwirkungen der Probenkomponenten zwischen zwei nicht mischbaren Phasen in einer Trennsäule. Dabei wird immer eine stationäre Phase (fest oder flüssig) von einer, die Probe enthaltenden, mobilen Phase (gasförmig) durchströmt. Aufgrund der verschieden starken Affinitäten zur stationären Phase werden die Probenmoleküle unterschiedlich lange in der Trennsäule zurückgehalten und so voneinander getrennt. Grundsätzlich versteht man unter dem Begriff „Gaschromatographie“ alle chromatographischen Verfahren, bei denen die mobile Phase ein (Träger-)Gas ist. Das setzt voraus, dass auch die Analyte gasförmig vorliegen. Der Einsatz der Gaschromatographie ist daher auf die Substanzen beschränkt, die entweder unter den Messbedingungen bereits gasförmig sind oder sich unzersetzt verdampfen lassen. Die Pro-

benaufgabe erfolgt über ein Injektionssystem, in das die Probe z.B. mit Hilfe einer Dosierspritze gelangt. Liegt die Probe als Lösung vor, muss diese zunächst im beheizbaren Verdampferrohrchen (Liner) vollständig verdampft werden. Anschließend wird sie durch das Trägergas auf die Säule gebracht, die sich in einem thermostatisierbaren Ofen befindet. Im Gegensatz zu Flüssigchromatographiesystemen gehen die Analyte bei der GC keine Wechselwirkungen mit der mobilen Phase, die lediglich eine Transportfunktion hat, ein. Die Stofftrennung beruht daher nur auf den zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen Probe und stationärer Phase. Je nach Art der stationären Phase und der Analyte können verschieden starke intermolekulare Kräfte wirken, die in vier Klassen eingeordnet werden: London-, Dipol-induzierter Dipol-, Donor-Akzeptor- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen^[58].

London-Wechselwirkungen: Die Elektronensysteme von Molekülen ohne permanentes Dipolmoment können sich gegenseitig beeinflussen, da die Elektronen in einem Molekül ständig in Bewegung sind. Aus diesen Elektronenbewegungen ergeben sich fluktuierende Dipolmomente, die sich zwar im zeitlichen Mittel aufheben, aber während ihres Vorhandenseins benachbarte Moleküle polarisieren können. Die daraus resultierenden sehr schwachen elektrokinetischen Anziehungskräfte treten bei allen Molekülen auf und werden mit zunehmender Molekülgröße stärker.

Dipol-induzierter Dipol-Wechselwirkungen: Ein permanenter Dipol kann ein benachbartes Molekül polarisieren und so einen induzierten Dipol erzeugen. Die Wechselwirkungen zwischen permanentem und induziertem Dipol sind schwach und hängen sehr von der Polarisierbarkeit des induzierten Dipols ab.

Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen: Diese sehr spezifischen Wechselwirkungen treten nur zwischen speziellen Molekülpaaren auf. Die Wechselwirkungen zwischen einem π -Elektronen-Donormolekül (z.B. aromatische Systeme) und einem entsprechenden Elektronenakzeptor sind dabei die in der Gaschromatographie am häufigsten auftretenden dieser Art.

Dipol-Dipol-Wechselwirkungen: Sie wirken zwischen allen Molekülen mit einem permanenten Dipolmoment. Ein Spezialfall ist die Wasserstoffbrückenbindung, die zwischen Wasserstoffatomen von z.B. Carbonsäuren oder Alkoholen und Atomen mit freien Elektronenpaaren wirkt. Die Anziehungskräfte zweier permanenter Dipole gehören zu den stärksten nicht-kovalenten Wechselwirkungen zwischen zwei ungeladenen Molekülen.

Je nach Art der stationären Phase unterscheidet man zwischen Adsorptions- und Verteilungs-Gaschromatographie. Ist die stationäre Phase ein poröser Feststoff (z.B. Kieselgel oder

Aluminiumoxid) spricht man von Adsorptions-Gaschromatographie, liegt die stationäre Phase als Flüssigkeit vor, ist die Analyttrennung auf Verteilungsgleichgewichte zurückzuführen. Offene Kapillarsäulen haben gepackte Säulen als Träger der stationären Phase praktisch vollständig ersetzt, da mit ihnen wesentlich höhere Trennleistungen erzielt werden. Eine solche Kapillarsäule kann bis zu 100 m lang sein bei einem typischen Innendurchmesser von < 0,5 mm. Ist auf der Kapillarinenseite eine dünne Schicht eines Adsorbens oder eines mit einem flüssigen Trennfilm imprägnierten Trägermaterials aufgetragen, spricht man von Dünnschichtkapillaren oder SCOT-Säulen (support coated open tubular column). Bei Dick-schichtkapillaren oder PLOT-Säulen (porous layer open tubular column) ist diese Adsorber- oder Trägerschicht mit typischerweise 100 µm wesentlich stärker, als es bei SCOT-Säulen der Fall ist. Am weitesten verbreitet sind sog. Dünnschichtkapillaren oder WCOT-Säulen (wall coated open tubular column), bei denen die stationäre Phase die Kapillarinnenwand ohne Träger als dünner Film (< 5 µm Schichtdicke) überzieht. Als Trennfilm werden hochviskose Polymere, in erster Linie Polysiloxane und Polyethylenglycol, verwendet.

Während es sich bei einer Polyethylenglycol-Phase um eine ausschließlich polare stationäre Phase handelt, kann die Polarität von Polysiloxan-Phasen durch gezielte Modifizierung variiert werden. Die Bandbreite reicht von sehr polaren bis zu völlig unpolaren Phasen und auch spezielle Anwendungen, wie Enantiomerentrennungen, sind durch entsprechende Derivatisierung möglich. Bei der in dieser Arbeit verwendeten GC-Säule (VF-5ms) handelt es sich um eine 5 % Diphenyl- 95 % Dimethyl-Polysiloxan-Phase (Abb. 10). Diese stationäre Phase eignet sich sehr gut zum Trennen von unpolaren und aromatischen Verbindungen.

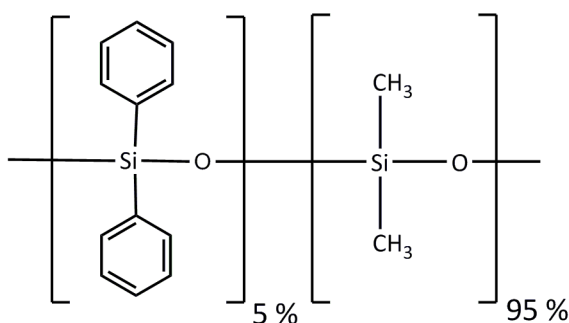


Abb. 10: 5 % Diphenyl- 95 % Dimethyl-Polysiloxan-Phase zur Trennung unpolarer und aromatischer Analyte

Mit einer solchen, unpolaren, Säule erreicht man eine Trennung der Probenkomponenten anhand der Siedepunkte (Siedepunkts-Trennung), da das Zurückhalten der Analyte praktisch vollständig auf London-Kräfte zurückzuführen ist.

Die Analytretention erfolgt zwar ausschließlich aufgrund der Wechselwirkungen der Probe mit der stationären Phase, jedoch kann das Trägergas die Trennleistung einer GC-Säule merklich beeinflussen. Ein Trägergas muss inert und von hoher Reinheit sein (> 99,9 Vol.-%). Am häufigsten werden Helium und Stickstoff verwendet, aber auch Wasserstoff, Argon oder Neon kommen zum Einsatz. Moderne Gaschromatographen sind mit einer programmierbaren Druckregelung ausgestattet, die einen GC-Lauf entweder bei konstantem Säulenvordruck oder bei konstantem Trägergasfluss ermöglicht. Ein langsamer Trägergasfluss kann die Analyttrennung verbessern, wird er aber zu klein, verschlechtert sich die Trennleistung drastisch. Die typische Flussrate bei Verwendung von offenen Kapillarsäulen liegt bei ca. 1 ml/min. Nach Verlassen der Säule gelangt die Probe mit dem Trägergas zu einem Detektor oder bei einer MS-Kopplung in die Ionenquelle des Massenspektrometers. Das dort erzeugte Signal wird dann von einem EDV-System ausgewertet. ^[58, 59]

2.5.2 Quadrupol-Massenspektrometrie

Grundsätzlich kann jede Art von Massenspektrometer mit einem GC gekoppelt werden. Quadrupol-Massenspektrometer werden bevorzugt in GC/MS-Systemen verwendet, da sie einen breiten Anwendungsbereich abdecken. Sie zeichnen sich vor allem durch eine kompakte Bauweise und hohe Empfindlichkeit aus. Es können Ionen mit einem Masse-Ladungs-Verhältnis von maximal 1000 - 1200 m/z bei einer Auflösung von ± 1 m/z erfasst werden, was für die meisten Anwendungen auf dem Gebiet der organischen (Spuren-)Analytik völlig ausreichend ist. Da Fremdatome und -ionen die Massenspektrometrie empfindlich stören, müssen sich die Bauteile für Ionisation, Massentrennung und Detektion in einem Hochvakuum ($< 10^{-5}$ mbar) befinden. Ein solches Vakuum kann z.B. mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe erreicht werden. ^[59, 60]

2.5.2.1 Elektronenstoßionisation

Das Standardionisierungsverfahren für GC/MS-Systeme ist die Elektronenstoßionisation. Die Probe gelangt zusammen mit dem Trägergas direkt von der Kapillarsäule in die Ionisationskammer, wo sie auf einen senkrecht dazu ausgerichteten Elektronenstrahl trifft (Abb. 11).

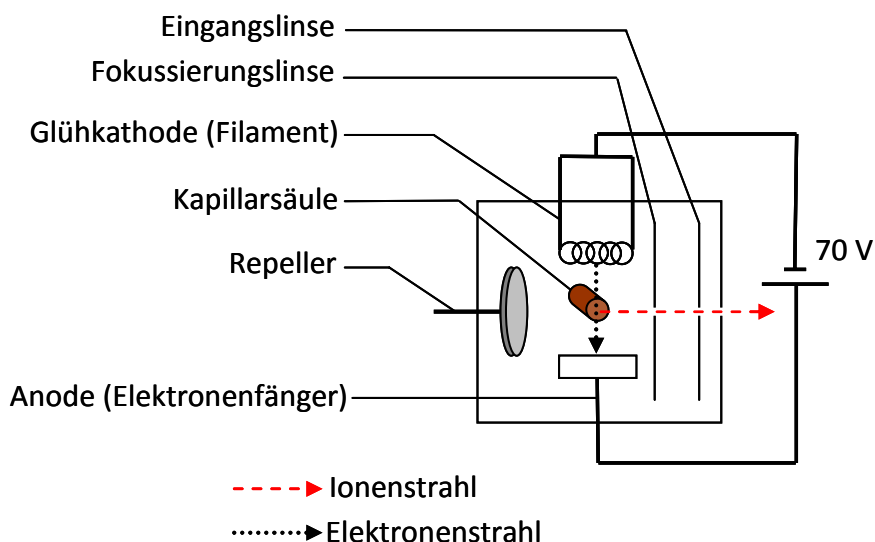


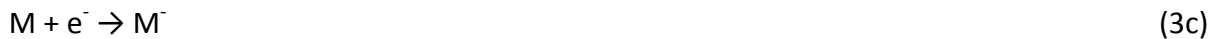
Abb. 11: Schematischer Aufbau einer EI-Ionenquelle für GC/MS-Kopplungen

Der Elektronenstrahl wird erzeugt, indem zwischen einer Glühkathode (Filament) und einer Anode eine Gleichspannung von 70 V angelegt wird. Das Filament, ein dünner Metallfaden aus einer Wolfram- oder Rheniumlegierung, wird aufgrund des Stromflusses so stark aufgeheizt, dass eine Thermoemission von Elektronen stattfindet. Diese Thermoelektronen werden dann mit einer Energie von 70 eV in Richtung der gegenüber dem Filament liegenden Anode beschleunigt. Die Energie ist ausreichend, um alle organischen Moleküle zu ionisieren, da deren erste Ionisierungsenergien kaum 10 eV überschreiten (Tab. 2).

Tab. 2: Erste Ionisierungsenergien (1. IE) einiger ausgewählter Moleküle nach ^[59]

Molekül	1. IE in eV	Molekül	1. IE in eV
Helium	24,60	Pentan	10,34
Stickstoff	15,30	Nitrobenzol	10,18
Kohlenstoffdioxid	13,80	Benzol	9,56
Sauerstoff	12,50	Toluol	9,18
Propan	11,07	Chlorbenzol	9,07
Butan	10,63	Anilin	8,32

Treffen die Elektronen auf die ungeladenen Probe- oder Trägergasmoleküle, bilden sich hauptsächlich einfach geladene Molekülkationen gemäß Gleichung (3a). Seltener sind die Bildung von mehrfach positiv geladenen (3b) und negativ geladenen (3c) Molekülionen.



Diese radikalischen Molekülionen sind meist instabil und können unter Bildung geladener und ungeladener Fragmente zerfallen. Eine solche Fragmentierung verläuft nach bestimmten Reaktionsmechanismen, sodass sich für jede Verbindung ein charakteristisches Fragmentierungsmuster ergibt, das zur Strukturaufklärung herangezogen werden kann.

Während die Vakuumpumpe alle nichtionisierten Moleküle aus der Ionisierungskammer entfernt, werden die erzeugten Kationen (Molekül- und Fragmentionen) durch ein elektronisches Linsensystem in Richtung des Massenanalysators beschleunigt. Dort werden sie nach dem Masse-Ladungs-Verhältnis (m/z) getrennt und anschließend vom Detektor erfasst. ^[60, 61]

2.5.2.2 Massentrennung

Nach dem Verlassen der Ionenquelle gelangen die gebildeten Molekül- und Fragmentionen in den Massenanalysator. In einem Quadrupol-MS besteht dieser aus vier parallel angeordneten Metallstäben, wobei die jeweils gegenüberliegenden Stäbe elektrisch verbunden sind (Abb. 12).

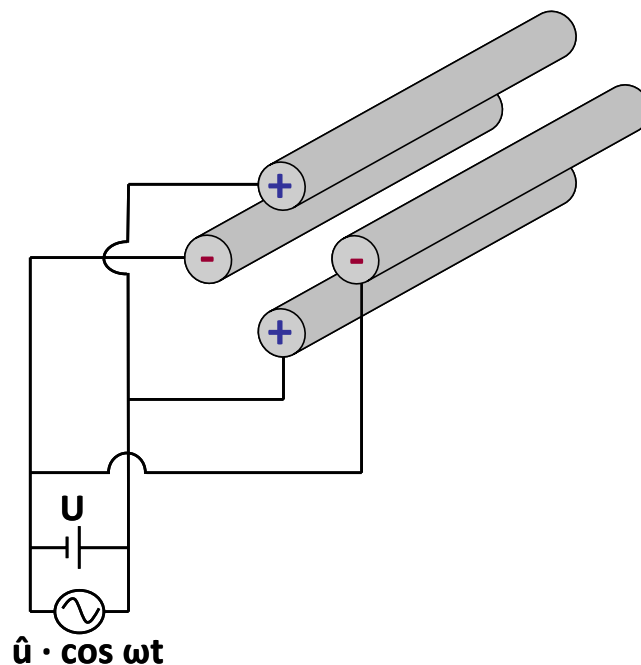


Abb. 12: Schema der Anordnung und elektrischen Verbindung der Stäbe eines Quadrupol-Massenanalysators nach ^[60]

Es werden gleichzeitig die (modulierbare) Wechselspannung $\hat{u} \cdot \cos \omega t^*$ und die Gleichspannung U angelegt, sodass die beiden Stabpaare entgegengesetzt geladen sind. Aus der Anordnung der Stäbe und den angelegten Spannungen resultiert ein elektromagnetisches Feld, das die aus der Ionenquelle ankommenden Ionen ablenkt. In Abhängigkeit der angelegten Spannungen, gelangen nur Ionen mit einem bestimmten Masse-Ladungs-Verhältnis auf eine stabile Flugbahn und können den Massenanalysator ungehindert passieren. Alle anderen Ionen werden an den Quadrupolstäben entladen und von der Vakuumpumpe aus dem System entfernt (Abb. 13). Für einfach geladene Ionen erfolgt so eine Trennung aufgrund der Masse. Durch Variation der Spannungen können Ionen mit verschiedenen m/z erfasst werden, da die Masse m proportional zu \hat{u} ist.

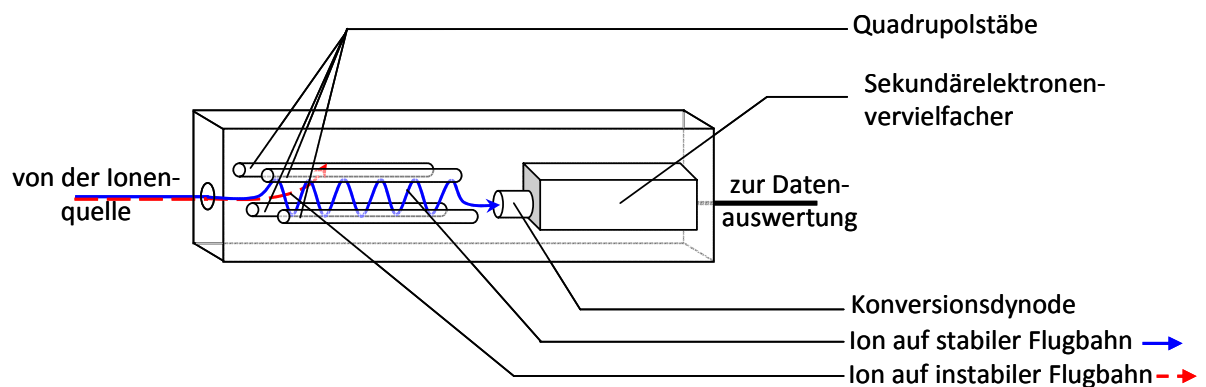


Abb. 13: Schematischer Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers

Nach Passieren des Quadrupols erreicht der Ionenstrahl den Detektor und trifft auf eine Konversionsdynode. Dort wird ein schwacher elektrischer Strom erzeugt, der durch einen Sekundärelektronenvervielfacher zu einem messbaren Strom verstärkt wird. Die gemessene Stromstärke ist dabei proportional zur Anzahl der registrierten Ionen.

Die Aufnahme der Massenspektren kann in zwei Modi durchgeführt werden. Werden alle Ionen innerhalb eines bestimmten m/z -Bereiches registriert, spricht man von kompletten Spektren oder full scan-Messungen. Dies wird erreicht, indem innerhalb eines bestimmten Zeitfensters (einige 100 ms) die Spannungen an den Quadrupolstäben kontinuierlich verändert und somit auch die Ionen mit den korrespondierenden m/z kontinuierlich aufgezeichnet werden. Jede einzelne Massenspur wird innerhalb eines Scans nur für wenige ms gemessen, was zu Einbußen in der Empfindlichkeit führt. Zeichnet man hingegen keinen kompletten

* mit \hat{u} = Amplitude der Wechselspannung, ω = Winkelfrequenz der Wechselspannung ($\omega = 2\pi \cdot \nu$; ν = Radiofrequenz)

Massenbereich, sondern nur einzelne Massenspuren auf, wird die Messzeit pro Massenspur erhöht, was wiederum eine deutliche Empfindlichkeitssteigerung zur Folge hat. Durch solche Einzelionen-Aufzeichnungen, oder SIM-Messungen (selected ion monitoring), kann die relative Empfindlichkeit der Messung um einen Faktor von bis zu 500 erhöht werden (im Vergleich zu full scan-Messungen). Der Nachteil von SIM-Messungen ist, dass die Massenspektren wesentlich weniger Aussagekraft in Hinsicht auf die qualitative Analyse einer Probe haben, als komplette Spektren. Bei GC/MS-Messungen wird durch das Aufzeichnen einzelner Massenspuren zum einen das Signal-Rausch-Verhältnis in den Chromatogrammen verbessert (höheres Nachweisvermögen), zum anderen ist es möglich, störende Massenspuren, die die Auswertung behindern würden, einfach auszublenden (höhere Selektivität). ^[59, 60]

3 Materialien und Methoden

3.1 Geräte und Chemikalien

3.1.1 Verwendete Chemikalien

Alle verwendeten Lösemittel (Tab. 3) waren von Analysenreinheit (p.a.) und wurden vor der Verwendung redestilliert. Die verwendeten Analytstandards (Tab. 4) für DPMI, ADBI, AHMI, ATII, HHCB, AHTN und MX-D₁₅ wurden als zertifizierte Lösungen (c = 100 µg/ml) in Cyclohexan bzw. Aceton (MX-D₁₅) bezogen. Standardlösungen für MX, MK und AMK (je 500 µg/ml) wurden aus den entsprechenden Feststoffen durch Lösen in Cyclohexan (Pestilyse®) hergestellt.

Tab. 3: Verwendete Lösemittel

Lösemittel, Reinheit	Hersteller
n-Pentan, Pestilyse® zur Rückstandsanalyse	Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe (Deutschland)
Essigsäureethylester, Pestilyse® zur Rückstandsanalyse	Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe (Deutschland)
Ethanol, absolut p.a.	VWR International GmbH, Darmstadt (Deutschland)
n-Hexan, Pestilyse® zur Rückstandsanalyse	Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe (Deutschland)
Cyclohexan, Pestilyse® zur Rückstandsanalyse	Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe (Deutschland)
Methanol, HPLC gradient grade	Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe (Deutschland)
2-Propanol, Pestilyse® zur Rückstandsanalyse	Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe (Deutschland)

Tab. 4: Verwendete Standards

Verbindung, Reinheit	Hersteller
MX-D ₁₅ , 97,5 %	Labor Dr. Ehrenstorfer, Augsburg (Deutschland)
MX, 99,5 %	Labor Dr. Ehrenstorfer, Augsburg (Deutschland)
MK, > 98 %	Sigma-Aldrich Co. LLC, St. Louis (USA)
DPMI, 90 %	LGC Standards GmbH, Wesel (Deutschland)
AHMI, 95 %	LGC Standards GmbH, Wesel (Deutschland)
AHTN, 99 %	LGC Standards GmbH, Wesel (Deutschland)
ADBI, 99 %	LGC Standards GmbH, Wesel (Deutschland)
HHCB, 76 %	LGC Standards GmbH, Wesel (Deutschland)
ATII, 90 %	LGC Standards GmbH, Wesel (Deutschland)
AMK, > 97 %	Eigensynthese*

Weiterhin wurden verwendet:

- CHROMABOND® C₁₈ ec, octadecylmodifizierte SiO₂-Phase für die SPE, Macherey-Nagel GmbH & Co. KG (Düren, Deutschland)
- Kieselgel 60, 15 - 40 µm Korngröße, Merck KGaA (Darmstadt, Deutschland)
- Supelclean® ENVI-Carb®, graphitierter Ruß, Sigma-Aldrich Co. LLC (St. Louis, USA)
- Natriumsulfat, wasserfrei, POCH S.A. (Gliwice, Polen)
- HCl (37 %), H₂SO₄ (96 %), Sigma-Aldrich Co. LLC (St. Louis, USA)
- H₂SO₄ (80 g/l Ag₂SO₄), Grüssing GmbH (Filsum, Deutschland)
- HgSO₄, AppliChem GmbH (Darmstadt, Deutschland)
- K₂Cr₂O₇, (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6 H₂O, CuSO₄·5 H₂O, 1,10-Phenanthrolinmonohydrat, VEB Laborchemie Apolda (DDR)
- destilliertes Wasser, ausgeglühter Seesand, technische Lösemittel

3.1.2 Verwendete Geräte und Verbrauchsmaterialien

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Analysen- und Laborgeräte, sowie Verbrauchsmaterialien, sind der Tab. 5 zu entnehmen.

* Der Standard für AMK wurde von ANITA TRIPPLER im Rahmen ihrer Diplomarbeit^[62] synthetisiert und zur Verfügung gestellt.

Tab. 5: Verwendete Geräte und Verbrauchsmaterialien

Gerät/Material	Hersteller
GC/MS-System HP 6890 mit 5973 MSD	Agilent Technologies, Inc., Santa Clara (USA)
GC-Kapillarsäule VF-5ms	Agilent Technologies, Inc., Santa Clara (USA)
SPE-Vakuumkammer und -säulen	Mallinckrodt Baker B.V., Deventer (NL)
Ultraschallbad SONOREX	BANDELIN GmbH & Co. KG, Berlin (D)
Homogenisierer DIAx 900	Heidolph GmbH & Co. KG, Schwabach (D)
Analysenwaage AC 210 S	Sartorius AG, Göttingen (D)
Mikroliterdosierspritzen	ILS GmbH, Stützerbach (D)
10 ml Bürette	Brand GmbH & Co. KG, Wertheim (D)
200 ml Reaktionsgefäße + Kühler	Ströhlein & Co., Ilmenau (D)
Laborrüttelplatte 3017	Gesellschaft f. Labortechnik mbH, Burgwedel (D)
Prüfsieb 100 µm Maschenweite	VEB Metallweberei, Neustadt (Orla) (DDR)
Soxhlet-Extraktionsapparat	C. Gerhardt GmbH & Co. KG, Königswinter (D)
Cellulose-Extraktionshülsen 19 x 90 mm	Munktell & Filtrak GmbH, Bärenstein (D)
Papierfilter mittelweitporig	VEB Spezialpapierfabrik Niederschlag, (DDR)
RC-Membranfilter 0,45 µm Porenweite	Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Düren (D)
MN GF-3 Glasfaserfilter	Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Düren (D)

3.1.3 Entsorgung der Laborabfälle

Die angefallenen flüssigen und festen Abfälle wurden in entsprechenden separaten Behältern für halogenfreie Lösemittel, quecksilberhaltige Lösungen oder Feststoffrückstände gesammelt. Alle Abfallbehälter wurden schließlich dem Sonderabfallzwischenlager der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg zur fachgerechten Entsorgung übergeben.

3.2 Probenahme

Vor Beginn der Untersuchungen wurden insgesamt 13 Probenahmestellen entlang der Saale ausgewählt. Diese befanden sich, bis auf Stelle 1 und Stelle 12, alle im Stadtgebiet von Halle (Saale) (Abb. 14, Tab. 6).

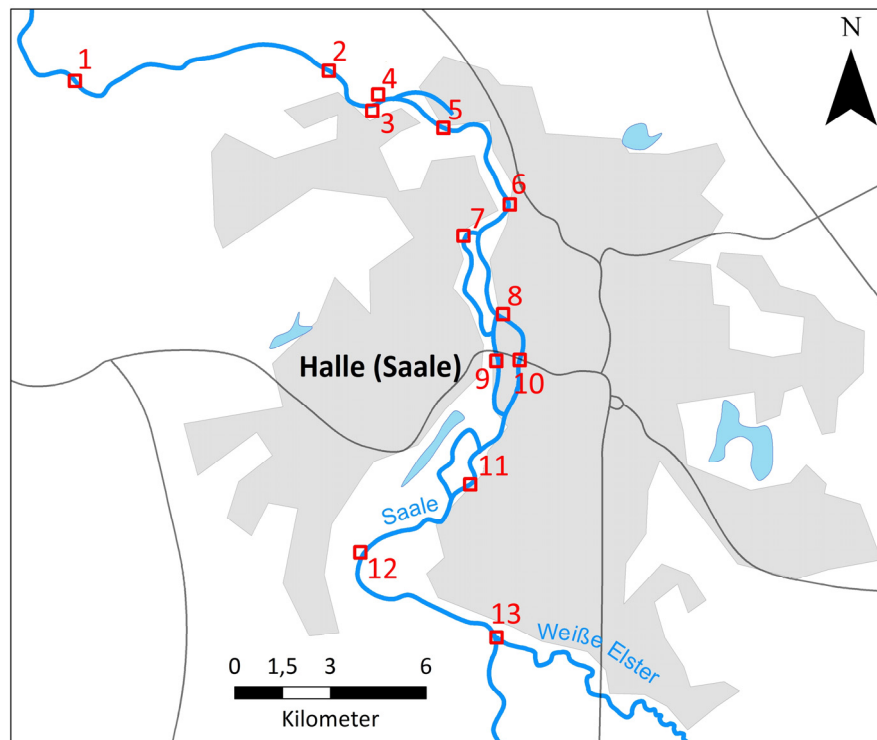


Abb. 14: Standorte der Probenahmestellen entlang der Saale im Probenahmegebiet

Tab. 6: Beschreibung der 13 Probenahmestellen

Nr.	Straße, Ort	Besonderheiten
1	Ziegelei, Salzmünde	befindet sich 6,5 km flussabwärts der Kläranlage Halle-Nord
2	Franzigmark, Halle-Industriegebiet Nord	flussabwärts der Kläranlage Halle-Nord, in Sichtweite des Auslasses
3	Zum Teich (Nebenstraße), Halle-Lettin	Auslass der Kläranlage Halle-Nord
4	Brachwitzer Straße, Halle-Industriegebiet Nord	flussaufwärts der Kläranlage Halle-Nord in Sichtweite des Auslasses
5	An der Kiesgrube, Halle-Kröllwitz	gegenüber des Saalehafens
6	Emil-Eichhorn-Straße, Halle-Giebichenstein	viel Schiffsverkehr, Grundstücke grenzen direkt an das Flussufer
7	Talstraße, Halle-Kröllwitz	Naturschutzgebiet, geringe Fließgeschwindigkeit
8	An der Schleuse, Halle-Nördliche Innenstadt	niedriger Wasserstand, geringe Fließgeschwindigkeit
9	Pulverweiden, Halle-Saaleaue	verkehrsberuhigter Bereich in Zentrumsnähe
10	Holzplatz, Halle-Saaleaue	Zentrumsnähe, Gewerbegebiet in der Nähe
11	Forstmeisterweg, Halle-Saaleaue (Rabeninsel)	befindet sich an einem Naturschutzgebiet
12	Teichstraße, Teutschenthal, Ortsteil Holleben	ländlicher Raum, nahe Agrarflächen
13	Am Hohen Ufer, Halle-Silberhöhe	Mündung der Weißen Elster in die Saale

Die Auswahl der Probenahmestellen erfolgte aufgrund des Ortes und einiger lokaler Besonderheiten der Stellen. So sollten die Orte möglichst gleichmäßig auf das gesamte Gebiet der Saale im Raum Halle verteilt sein und sowohl urbane, als auch ländliche Gegenden repräsentieren. Zentraler Punkt sollte die Stelle 3 sein, bei der es sich um den Auslass der Kläranlage Halle-Nord (KHN) handelt, da diese Stelle als größte lokale Punktquelle im Probenahmegebiet für den Eintrag der untersuchten Verbindungen in die Saale vermutet wurde.

Wasser- und Sedimentproben wurden in der Zeit von Juni 2011 bis Mai 2012 an den o.g. Stellen genommen. Pflanzenproben wurden im Herbst 2012 (Oktober/November) an den Stellen 3 und 13 genommen.

3.2.1 Wasserproben

An jeder der Probenahmestellen wurden jeweils ca. 4 Liter Oberflächenwasser in Flüssigkeitsflaschen aus Braunglas gesammelt (3 Liter für die Aufarbeitung + 1 Liter Rückstellprobe). Die Probenahme erfolgte gegen die Strömungsrichtung direkt unterhalb der Wasseroberfläche, in einer Entfernung von ca. 2 - 3 m vom Ufer. Die gesammelten Wasserproben wurden anschließend in das Labor gebracht, filtriert, bei 4 °C aufbewahrt und innerhalb von vier Tagen bearbeitet.

3.2.2 Sedimentproben

Parallel zu den Wasserproben wurden auch Sedimentproben an allen Probenahmestellen, mit Ausnahme der Stelle 3, an der keine für eine Analyse ausreichende Menge Sediment vorhanden war, genommen.

An allen übrigen Stellen erfolgte die Probenahme mit Hilfe eines eigens für diesen Zweck konstruierten „Sedimentschöpfers“ mit verlängerbarem Stiel (Abb. 15).

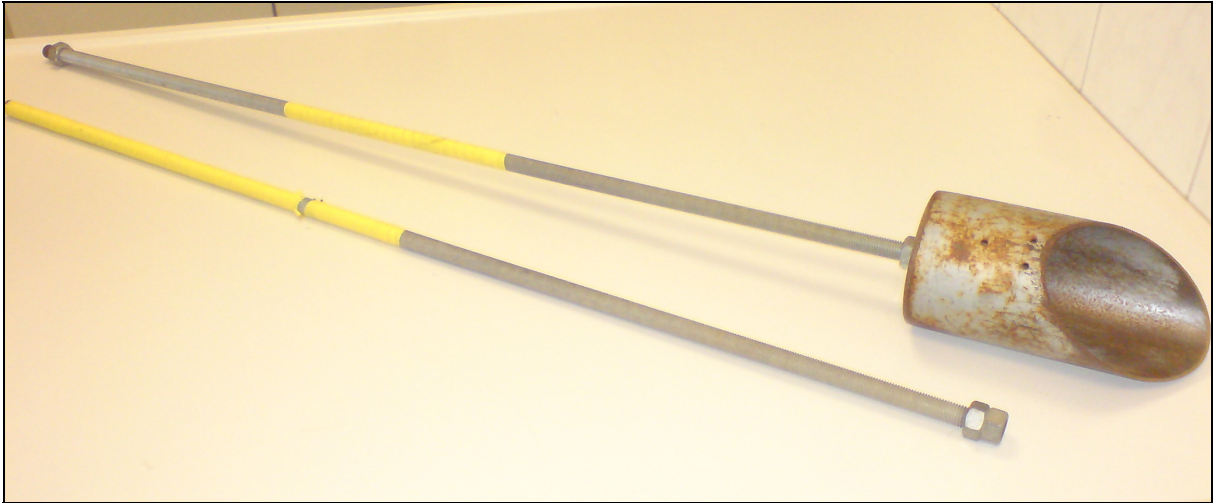


Abb. 15: Für die Probenahme verwendeter Sedimentschöpfer

Mit diesem Sedimentschöpfer wurde ein Teil der Oberfläche des Flussbettes bis zu einer Tiefe von ca. 10 cm abgeschöpft und in einer Braunglasflasche für Feststoffe gesammelt. Die so gesammelten Proben wurden in das Labor gebracht und aufgearbeitet. Die getrockneten und gesiebten Sedimentproben wurden bei Raumtemperatur in verschlossenen Pulverflaschen aufbewahrt und innerhalb einer Woche analysiert.

3.2.3 Pflanzenproben

Im Herbst 2012 wurden, im Anschluss an die 12-monatige Probennahmephase für Oberflächenwasser und Flusssediment, Pflanzenproben gesammelt. Als Untersuchungsobjekt diente das gemeine Schilfrohr (*Phragmites australis*), das am Uferrand an den meisten Probenahmestellen zu finden war.

Es wurden jeweils ganze Pflanzen an den Stellen 3 und 13 (Abb. 14, S. 28) entnommen, in die Teile Wurzel, Stängel/Blätter, Früchte/Samen zerlegt und separat verpackt ins Labor transportiert. Die Aufarbeitung erfolgte innerhalb einer Woche nach der Probenahme.

3.3 Probenaufarbeitung

3.3.1 Aufarbeitung der Wasserproben

Die in Braunglasflaschen gesammelten Wasserproben wurden zunächst in zwei Schritten filtriert, um grobe und feine suspendierte Partikel zu entfernen. Für die Vorfiltration wurden GF-3-Glasfaserfilter (Macherey-Nagel) verwendet, die vor der Benutzung bei 200 °C ausgeheizt wurden. Um auch feinsuspendierte Partikel zu entfernen, die die anschließende Extraktion stören, wurden die Filtrate nochmals mit einem Membranfilter (regenerierte Cellulose, 0,45 µm Porengröße, Macherey-Nagel) filtriert. Das so vorbereitete Wasser wurde dann für die Festphasenextraktion verwendet. Zur Anwendung kam jeweils 1 g einer unpolaren octadecyl-modifizierten Kieselgelphase (C₁₈ ec), die vor Benutzung mit je 8 ml Ethanol und dest. Wasser konditioniert wurde. Die Beladung der SPE-Säule erfolgte dann durch Unterdruck (300 mbar) bei einer Fließgeschwindigkeit von durchschnittlich 17 - 20 ml/min. Anschließend wurden die beladenen Säulen für mindestens 2 h im Luftstrom und danach über Nacht im Exsikkator getrocknet. Die Analyte wurden mit je 8 ml Ethylacetat und n-Pentan eluiert und im Anschluss der interne Standard MX-D₁₅ (50 µl, c = 400 pg/µl) zudotiert. Das Gemisch wurde am Rotationsverdampfer bei 40 °C und 150 mbar auf 100 µl eingeeengt, um damit die GC/MS-Messungen durchzuführen (Abb. 45, Anhang S. XV).

3.3.2 Aufarbeitung der Sedimentproben

Die noch nassen Sedimentproben wurden auf Petrischalen ausgebreitet, um sie innerhalb von ein bis drei Tagen an der Luft trocknen zu lassen (Restfeuchtigkeit: < 1 %). Vor der eigentlichen Aufarbeitung wurden die getrockneten Sedimentproben gesiebt und die Fraktion < 100 µm Korngröße gesammelt. Bis zu 10 g der gesiebten Probe wurden mit 20 ml n-Pentan überdeckt, für 10 min im Ultraschallbad extrahiert und anschließend die festen Partikel durch einen Papierfilter abgetrennt. Zu dem Filtrat wurde der interne Standard MX-D₁₅ (100 µl, c = 2 ng/µl) zudotiert und das Gemisch bei 40 °C und 800 mbar am Rotationsverdampfer auf < 500 µl eingeeengt. Etwa 200 mg aktiviertes Kupfer (Abschn. 3.3.2.1), sowie 1 ml 2-Propanol wurden zugegeben und die Schwefelabtrennung durchgeführt (30 min im Ultraschallbad). Nach erfolgter Behandlung wurde das Lösemittel bei 40 °C und 70 mbar am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit ca. 500 µl n-Pentan/Ethylacetat 7:1 (v:v) für das Cleanup mit graphitiertem Ruß (GCB) und Kieselgel aufgenommen. Dazu wurden

8 ml-Glassäulen mit 1 g Kieselgel 60 (Merck) und 100 mg GCB (Supelco) gefüllt. Die Cleanup-Säulen wurden mit je 16 ml des Elutionsmittelgemisches n-Pentan/Ethylacetat 7:1 (v:v) konditioniert, mit dem aufgenommenen Rückstand nach der Schwefelabtrennung beladen und die Analyte mit 8 ml des Elutionsmittelgemisches eluiert. Für die GC/MS-Messungen wurde das Eluat bei 40 °C und 600 mbar am Rotationsverdampfer auf 1 ml eingeeengt (Abb. 46, Anhang S. XVI).

3.3.2.1 Herstellung des Kupferpulvers

Die Herstellung des aktivierten Kupfers für die Abtrennung des in den Sedimentproben enthaltenen elementaren Schwefels erfolgte in Anlehnung an DUVE und FÜLLING^[63].

In einem 500 ml-Weithalslerlenmeyerkolben werden 10 g CuSO₄·5 H₂O in 100 ml dest. H₂O gelöst. Unter Rühren werden zu der Lösung 10 ml 37 %-ige HCl-Lösung und anschließend portionsweise Zn-Pulver zugegeben. Gemäß Gleichung (4) bildet sich elementares Cu, das als rotbrauner Niederschlag ausfällt.



Die Zugabe von Zn-Pulver erfolgt solange, bis alles CuSO₄ umgesetzt ist, was man daran erkennt, dass sich die blaue Lösung vollständig entfärbt hat und kein Cu mehr ausfällt. Nach Beenden der Reaktion muss ggf. überschüssiges Zn durch erneute Zugabe von HCl in Lösung gebracht werden. Das Reaktionsgemisch wird durch einen Papierfilter filtriert und anschließend das Cu mit dest. H₂O und 2-Propanol gewaschen. Das Cu-Pulver wurde unter mit Argon gespültem 2-Propanol gelagert und war ca. zwei Wochen verwendbar.

3.3.3 Aufarbeitung der Pflanzenproben

Die in die Kompartimente Wurzel, Stängel/Blätter und Früchte/Samen aufgeteilten Pflanzenproben wurden zuerst grob zerkleinert, ausgebreitet und für 1 - 2 Tage an der Luft getrocknet. Nach dem Trocknen (Restfeuchte < 1 %) wurden ca. 1 g Probe genau eingewogen, mit 10 µl des internen Standards MX-D₁₅ (c = 2 ng/µl) versetzt und mit 30 ml Ethylacetat überdeckt. Die Probe wurde anschließend für 60 s mit einem Homogenisierer DIAX 900 (Heidolph) bei 50 % Leistung zerkleinert und das Gemisch durch einen Hirschtrichter in einen Spitzkolben überführt. Mit einem Rotationsverdampfer wurde aus dem Extrakt das Lösemittel bei 40 °C und 150 mbar bis zu einem Volumen von < 500 µl entfernt und anschließend einem Cleanup-Schritt zugeführt, um coextrahierte Komponenten, vor allem Pflanzenfarb-

stoffe, die die GC/MS-Messungen negativ beeinflussen können, zu entfernen. Ähnlich wie bei den Sedimentproben kam dafür ein kombiniertes GCB/Kieselgel-Cleanup, bestehend aus 200 mg GCB und 1 g Kieselgel, zum Einsatz. Die Säulen wurden mit 16 ml des Elutionsmittels Aceton/Ethylacetat 1:1 (v:v) konditioniert, mit dem eingeeengten Extrakt beladen und die Analyte mit 8 ml Aceton/Ethylacetat 1:1 eluiert. Das Eluat wurde anschließend bei 40 °C und 150 mbar mit einem Rotationsverdampfer auf 100 µl eingeeengt und die GC/MS-Messungen durchgeführt (Abb. 47, Anhang S. XVII).

3.4 Chemischer Sauerstoffbedarf der Sedimentproben

Zur Charakterisierung der Sedimentproben der verschiedenen Probenahmestellen wurde der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) als Indikator für den Gehalt an organischer Materie ermittelt. Die Herstellung der Lösungen und die Bestimmung des CSB erfolgten nach DIN 38409/41 ^[57] mit $K_2Cr_2O_7$ als Oxidationsmittel und $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ als Maßlösung für die Bestimmung des überschüssigen $Cr_2O_7^{2-}$ (Endpunkterkennung mit Ferroin als Indikator).

3.4.1 Herstellung der CSB-Lösungen

Kaliumdichromatlösung mit 80 g/l Quecksilber(II)-sulfat ($c = 0,067 \text{ mol/l}$):

80 g $HgSO_4$ werden in ca. 700 ml dest. H_2O gelöst. Dabei entsteht zunächst HgO , welches als gelber Niederschlag ausfällt und sich nach Zugabe von 50 ml konz. H_2SO_4 wieder auflöst. Nach Abkühlen der schwefelsauren Hg^{2+} -Lösung werden 19,64 g Kaliumdichromat, das zuvor 2 h bei 110 °C getrocknet wurde, zugegeben und mit dest. H_2O auf 1000 ml aufgefüllt. Es ergibt sich damit eine $Cr_2O_7^{2-}$ -Konzentration von 0,067 mol/l. Die Lösung ist, kühl und dunkel aufbewahrt, einige Monate haltbar.

Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung ($c = 0,5 \text{ mol/l}$):

210 g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ werden in ca. 700 ml dest. H_2O gelöst und mit 10 ml konz. H_2SO_4 angesäuert, anschließend wird mit dest. H_2O auf 1000 ml aufgefüllt. Die Konzentration der Lösung beträgt dann ungefähr 0,5 mol/l und muss vor Gebrauch genau bestimmt werden. Dazu kann die zuvor hergestellte $K_2Cr_2O_7$ -Lösung verwendet werden, die nicht erst eingestellt werden muss, da $K_2Cr_2O_7$ eine Ursubstanz ist ^[64]. Die Fe^{2+} -Lösung ist danach nicht beständig, da die Fe^{2+} -Ionen ständig durch Luftsauerstoff zu Fe^{3+} oxidiert werden. Daher muss sie vor jeder Messreihe erneut eingestellt werden.

Ferroun-Indikatorlösung:

In 100 ml dest. H₂O werden 1,485 g 1,10-Phenanthrolinmonohydrat und anschließend 0,98 g (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · 6 H₂O gelöst. Der dabei entstehende Phenanthrolin-Komplex des Fe²⁺ färbt die Lösung rot, der entsprechende Fe³⁺-Komplex ist grün. Im Dunkeln aufbewahrt ist die Lösung einige Zeit haltbar.

3.4.2 Durchführung der CSB-Bestimmung

Die Bestimmungen des CSB erfolgten für jede Sedimentprobe als Dreifachbestimmung und wurden nach folgender Vorschrift durchgeführt.

In ein Glasreaktionsgefäß werden etwa 100 mg der getrockneten und gesiebten Sedimentprobe (Korngröße < 100 µm) genau eingewogen und anschließend mit 10 ml dest. H₂O aufgeschlämmt. Die Reaktionsgefäße werden in ein Eisbad gestellt und nacheinander 10 ml der quecksilberhaltigen Kaliumdichromatlösung (c = 0,067 mol/l), 15 ml silbersulfathaltige konz. Schwefelsäure und Siedesteine zugegeben. Nachdem die Reaktionsgemische durch Schütteln gut durchmischt worden sind, werden sie in einen beheizbaren Thermoblock gestellt und reagieren bei 148 ± 3 °C für 2 h. Das vollständige Verdampfen des Wassers wird durch Aufsetzen von Luftkühlrohren auf die Reaktionsgefäße verhindert. Nach Ende der Reaktion werden die Gefäße zum Abkühlen in ein Eisbad gegeben und mit der Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung (c = 0,5 mol/l) und Ferroun als Indikator bis zum Umschlag von türkis nach rotbraun titriert.

In gleicher Weise wurden jeder Messreihe drei Blindproben, bestehend aus 10 ml dest. H₂O, 10 ml quecksilberhaltiger Kaliumdichromatlösung und 15 ml silbersulfathaltiger konz. Schwefelsäure, mitgeführt. Der chemische Sauerstoffbedarf berechnet sich aus dem Verbrauch an Maßlösung für die Blindproben (V_{Bl}) und die Analysenproben (V_{An}) gemäß Gleichung (5)

$$CSB = (V_{Bl} - V_{An}) \cdot \frac{c_{Fe^{2+}}}{m_{Probe}} \cdot 8000 \quad (5)$$

Die Angabe in mg O₂ / g Probe erfolgt als ganzzahliger Mittelwert aus drei Bestimmungen je Probe.

3.5 GC/MS-Messungen

Wasser-, Sediment- und Pflanzenproben wurden, wie in Abschn. 3.3 beschrieben, aufgearbeitet und die Extrakte mittels GC/MS auf das Vorhandensein der synthetischen Moschusverbindungen untersucht. Dafür kam ein HP 6890/5973 MSD GC/MS-System der Firma Agilent Technologies zum Einsatz. Die Analyttrennung erfolgte mit einer FactorFour VF-5ms Kapillarsäule (Agilent Technologies) in den Dimensionen 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. Die splitlose Injektion von 1 µl der Probe erfolgte mittels Autosampler bei 280 °C. Die Trennung aller Analyte bei einem konstanten Trägergasfluss (Helium) von 1 ml/min wurde mit folgendem Temperaturprogramm gewährleistet.

$$40^{\circ}\text{C} \text{ (1,5 min konstant)} \xrightarrow{10^{\circ}\text{C/min}} 60^{\circ}\text{C} \xrightarrow{5^{\circ}\text{C/min}} 173^{\circ}\text{C} \\ \xrightarrow{0,5^{\circ}\text{C/min}} 180^{\circ}\text{C} \text{ (1 min konstant)} \xrightarrow{25^{\circ}\text{C/min}} 290^{\circ}\text{C} \text{ (9,5 min konstant)}$$

Die Detektion erfolgte im selected ion monitoring-Modus (SIM) mit einem Target-Ion (entspricht dem Basision im Massenspektrum) und zwei oder drei Qualifier-Ionen (Tab. 7, S. 43).

3.6 Berechnungen

Die Peakflächen der Analyte aus den ausgewerteten GC/MS-Chromatogramme wurden auf die Peakfläche des internen Standards (ISTD) MX-D₁₅, der jeder Messprobe mit einer Konzentration von 200 ng/ml zugegeben wurde, normiert. Die Konzentrationsberechnungen in den Proben nach Gleichung (12) wurden mit den sich nach Gleichung (6) ergebenden Peakflächenverhältnissen (PFV) durchgeführt.

$$\text{PFV} = \frac{\text{Peakfläche (Analyt)}}{\text{Peakfläche (ISTD)}} \quad (6)$$

Alle Analysen wurden grundsätzlich als Mehrfachbestimmungen (i.d.R. Dreifachbestimmungen) durchgeführt. Die angegebenen Ergebnisse verstehen sich als arithmetischer Mittelwert \bar{x} , berechnet gemäß Gleichung (7) aus N Einzelergebnissen x_i der Mehrfachbestimmungen.

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N x_i \quad (7)$$

Als Maß für die Streuung der Messwerte wurden der Schätzwert der Standardabweichung s , die relative Standardabweichung s_r und der Variationskoeffizient V_x berechnet (Gleichungen 8 - 10)

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (8)$$

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad (9)$$

$$V_x = s_r \cdot 100 \% \quad (10)$$

Für die Methodenentwicklungen wurden Proben mit einer bestimmten Analytkonzentration x_{soll} dotiert und aufgearbeitet. Aus den ermittelten Konzentrationen x_{ist} wurde die Wiederfindungsrate WFR berechnet.

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

Aus der WFR können Rückschlüsse auf systematische Fehler während der Probenaufarbeitung gezogen werden. Für die entsprechenden Methoden sollten die ermittelten WFR möglichst zwischen 80 % und 120 % liegen ($100 \pm 20 \%$).

3.6.1 Interne Standard-Kalibrierung und Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nach DIN 32645

Die quantitative Bestimmung der Analyte in den Proben erfolgte mittels GC/MS anhand einer internen Standard-Kalibrierung für jede Verbindung. Dazu wurde eine Verdünnungsreihe in den Analytkonzentrationen 10, 50, 100, 150, 200 und 250 ng/ml je Komponente, mit jeweils 200 ng/ml des ISTD MX-D₁₅, erstellt und mit GC/MS als Dreifachbestimmung gemessen. Werden die sich nach Auswertung der Chromatogramme ergebenden Peakflächenverhältnisse (relativ zum ISTD MX-D₁₅) gegen die entsprechenden Konzentrationen aufgetragen, ergibt sich nach linearer Regression für jede Verbindung eine Ausgleichsgerade vom Typ $y = B \cdot x + A$. Setzt man für y die gemessenen PFV, für B die Steigung der Ausgleichsgeraden und für A den Schnittpunkt der Geraden mit der y -Achse, erhält man nach Umstellen auf die Konzentration x die Kalibrierfunktion (12).

$$x = \frac{(\text{PFV} - A)}{B} \quad (12)$$

Als Maß für die Streuung der Messwerte in y-Richtung um die Ausgleichsgerade dient die Reststandardabweichung s_y gemäß Gleichung (13)

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (B \cdot x_i + A)]^2}{N-2}} \quad (13)$$

Das Bestimmtheitsmaß R^2 , berechnet nach Gleichung (14), ist ein relativer Zahlenwert und gibt an, wie gut die lineare Regression den tatsächlichen mathematischen Zusammenhang zwischen PFV und Konzentration widerspiegelt.

$$R^2 = \left(\frac{\sum_{i=1}^N [(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})]}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}} \right)^2 \quad (14)$$

3.6.1.1 Berechnung der Nachweisgrenze aus den Kalibrierdaten

Die Nachweisgrenze LOD (limit of detection) ist die Konzentration eines Analyten, die den kritischen Messwert y_k erzeugt. Mit dem Kalibrierkurvenmodell nach DIN 32645 wird y_k nach Gleichung (15) aus den Kalibrierdaten des Analyten extrapoliert und ergibt sich aus dem Ordinatenabschnitt A der Ausgleichsgeraden und ΔA , der Breite des einseitigen Prognoseintervalles.

$$y_k = A + \Delta A \quad y_k = A + s_y \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{N_p} + \frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{Q_{xx}}} \quad (15)$$

mit $t_{f,\alpha}$ = t-Quantil (einseitige Fragestellung) mit $f = N-2$ Freiheitsgraden und $\alpha = 0,05^*$

N_p = Anzahl der Parallelmessungen in den Proben (hier: $N_p = 3$)

N = Anzahl der Kalibrierstufen

\bar{x} = Schwerpunkt der x-Achse

Q_{xx} = Summe der Abweichungsquadrate von x; Gleichung (16)

$$Q_{xx} = \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \quad (16)$$

Setzt man nun y_k für PFV in Gleichung (12) ein, erhält man mit $x \equiv \text{LOD}$ Gleichung (17).

* Für t-Werte siehe Tab. 21, Anhang S. XVII

$$\text{LOD} = \frac{s_y}{B} \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{N_p} + \frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{Q_{xx}}} \quad (17)$$

3.6.1.2 Berechnung der Bestimmungsgrenze aus den Kalibrierdaten

Die Bestimmungsgrenze LOQ (limit of quantification) ergibt sich als Iterationsvorschrift aus der relativen Ergebnisunsicherheit k^{-1} nach Gleichung (18), wobei k ein frei wählbarer Zahlenwert ist (i.d.R. ist $k = 3$).

$$\frac{1}{k} = \frac{\Delta\text{LOQ}}{\text{LOQ}} \quad \text{LOQ} = k \cdot \Delta\text{LOQ} = k \cdot \frac{s_y}{B} \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{N_p} + \frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{Q_{xx}}} \quad (18)$$

mit $t_{f,\alpha}$ = t-Quantil (zweiseitige Fragestellung) mit $f = N-2$ Freiheitsgraden und $\alpha = 0,05$

Setzt man in Gleichung (18) $x = k \cdot \text{LOD}$, erhält man eine Gleichung, um LOQ näherungsweise zu berechnen.

3.6.2 Statistische Auswertung der Analysenergebnisse

An den 13 Probenahmestellen (Abb. 14, S. 28) wurden über einen Zeitraum von insgesamt 12 Monaten Wasser- und Sedimentproben auf das Vorkommen von synthetischen Moschusverbindungen untersucht. Es ergaben sich daraus für jede Verbindung 12 monatliche Datensätze zu je 13 Konzentrationen (Wasserproben) bzw. 12 Gehalte (Sedimentproben) bezogen auf die jeweilige Probenahmestelle. Um einen durchschnittlichen Wert für die Belastung im gesamten Probenahmegebiet angeben zu können, mussten die Daten innerhalb eines Datensatzes, statistisch betrachtet, eine Grundgesamtheit bilden. Zwei Anforderungen sollten dafür erfüllt sein:

1. Normalverteilung der Daten
2. Streuung der Ergebnisse beruht auf nur auf statistischen Schwankungen

Zur Beurteilung dieser Kriterien wurden mit den Daten zwei Tests, DAVID-Test (Normalverteilung) und NALIMOV-Test (Ausreißer), durchgeführt.

Erst wenn für einen Datensatz Normalverteilung vorlag, wurde der Ausreißertest für den größten und kleinsten Wert durchgeführt. Konnte dieser dabei als Ausreißer identifiziert werden, wurde er gestrichen und der Ausreißertest mit dem veränderten Datensatz wiederholt, bis kein Ausreißer mehr nachzuweisen war. Aus den verbliebenen Werten des Datensatzes wurde ein Mittelwert für den entsprechenden Monat gebildet (Abb. 16).

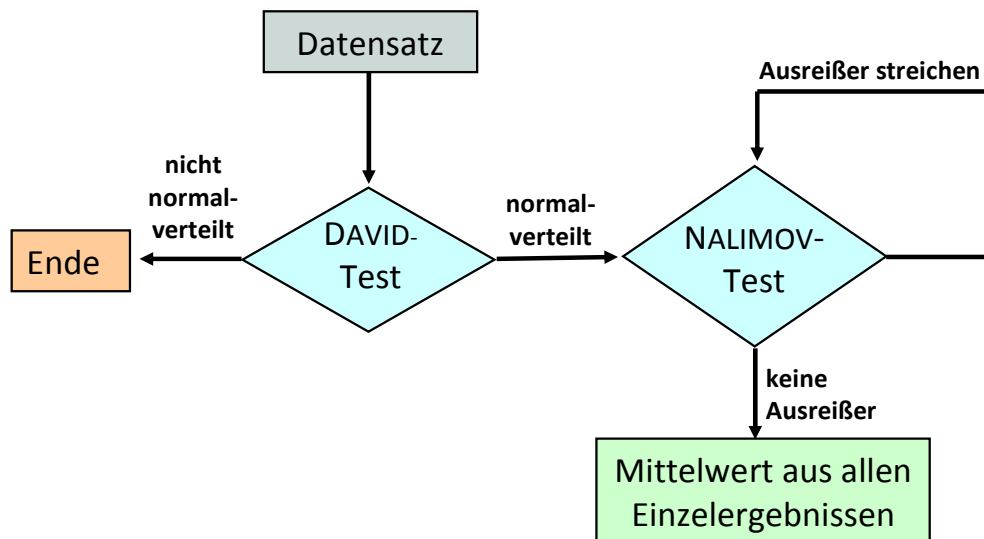


Abb. 16: Schema für die Vorgehensweise bei der statistischen Auswertung der zwölf monatlichen Datensätze der Wasser- und Sedimentproben

3.6.2.1 DAVID-Test

Bei dem Test nach DAVID handelt es sich um einen Schnelltest, um zu überprüfen, ob eine Messwertreihe normalverteilt ist. Dafür berechnet man einen Prüfwert PW, der sich aus der Spannweite und der Standardabweichung der Messwertreihe ergibt ^[65]:

$$PW = \frac{(\text{größter Messwert} - \text{kleinster Messwert})}{\text{Standardabweichung}} \quad (19)$$

Befindet sich PW innerhalb der tabellierten Grenzen (Obergrenze S_0 und Untergrenze S_U , s. Tab. 21, Anhang S. XVII) für die Anzahl der Messwerte N und die Wahrscheinlichkeit P (hier: $P = 0,95$), liegt Normalverteilung vor.

3.6.2.2 NALIMOV-Test

Der Ausreißertest nach NALIMOV beurteilt, ob zwischen dem Extremwert x^* einer Messwertreihe ein signifikanter Unterschied zu den restlichen Messwerten besteht. Dazu wird ein Prüfwert PW nach Gleichung (20) berechnet und je nach Wahrscheinlichkeit P (hier: $P = 0,95$) und Anzahl der Messwerte N mit einem tabellierten Wert verglichen (Tab. 21, Anhang S. XVII).

$$PW = \frac{|x^* - \bar{x}|}{s} \cdot \sqrt{\frac{N}{N-1}} \quad (20)$$

mit \bar{x} = arithmetisches Mittel der Messwertreihe

s = Schätzwert der Standardabweichung der Messwertreihe

Ist PW größer als der entsprechende tabellierte Wert, handelt es sich bei x^* um einen statistischen Ausreißer ^[66].

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Qualitative Bestimmung mittels GC/MS

Um die Analyte in den späteren Proben identifizieren und schließlich auch quantifizieren zu können, musste zuerst eine geeignete Methode gefunden werden, mit der es möglich sein sollte, alle interessierenden Verbindungen in einem Gemisch hinreichend voneinander zu trennen. Da es sich bei den SMV um Duftstoffe, also um flüchtige Verbindungen, handelt, bietet sich die Gaschromatographie als Trennmethode an. Als Detektionsart wurde eine Quadrupol-Massenspektrometrie verwendet.

Die ersten Vorversuche zeigten, dass MX-D₁₅, ATII, HHCB, MX und AHTN alle innerhalb einer Minute von der Kapillarsäule eluieren und vom Detektor erfasst werden. Durch das Optimieren des GC-Temperaturprogrammes (siehe Abschn. 3.5) und die Verwendung des MS im SIM-Modus war es möglich diese fünf Verbindungen separat zu erfassen. Die Quantifizierung der Verbindungen erfolgte anhand der einzelnen Massenspuren, die als Target-Ion aufgezeichnet wurden. Da die fünf „coeluierenden“ Analyte auf verschiedenen Massenspuren quantifiziert wurden, gab es keine Überlagerungen der ausgewerteten Peaks. Lediglich für HHCB und AHTN wurde dieselbe Massenspur (243 m/z) zur Quantifizierung aufgezeichnet, jedoch konnten diese beiden Verbindungen durch das Temperaturprogramm hinreichend getrennt werden, sodass auch hier keine gegenseitige Beeinflussung stattfand.

Die Zuordnung der Peaks im Chromatogramm (Abb. 17) erfolgte in erster Linie anhand der entsprechenden Massenspektren (Abb. 51, Anhang S. XXXVIIIff.). Die Spektren der untersuchten Verbindungen sind allerdings sehr fragmentarm und enthalten somit nur wenige Molekülinformationen. Dennoch konnten die meisten Massenspektren den entsprechenden Verbindungen bereits aufgrund des Molekül-Ions, was dem einfach ionisierten, unfragmentierten Analytmolekül mit der Molekülmasse M entspricht, zugeordnet werden. Das Basis-Ion in allen Massenspektren, außer für ATII und AMK, ist das Ion mit einem Masse-Ladungs-Verhältnis von $[M-15]$ m/z, was dem Verlust einer Methylgruppe entspräche.

Das Basis-Ion im Massenspektrum von ATII hat ein Masse-Ladungs-Verhältnis von $[M-43]$ m/z. Dieses Fragment-Ion ist durch den Verlust der Acetyl- bzw. der *iso*-Propyl-Gruppe durch α -Spaltung zu erklären. Zwar kommt auch im Massenspektrum von AMK das Ion mit einem Masse-Ladungs-Verhältnis von $[M-15]$ m/z vor, jedoch ist hier das unfragmentierte Molekül-Ion gleichzeitig auch das Basis-Ion.

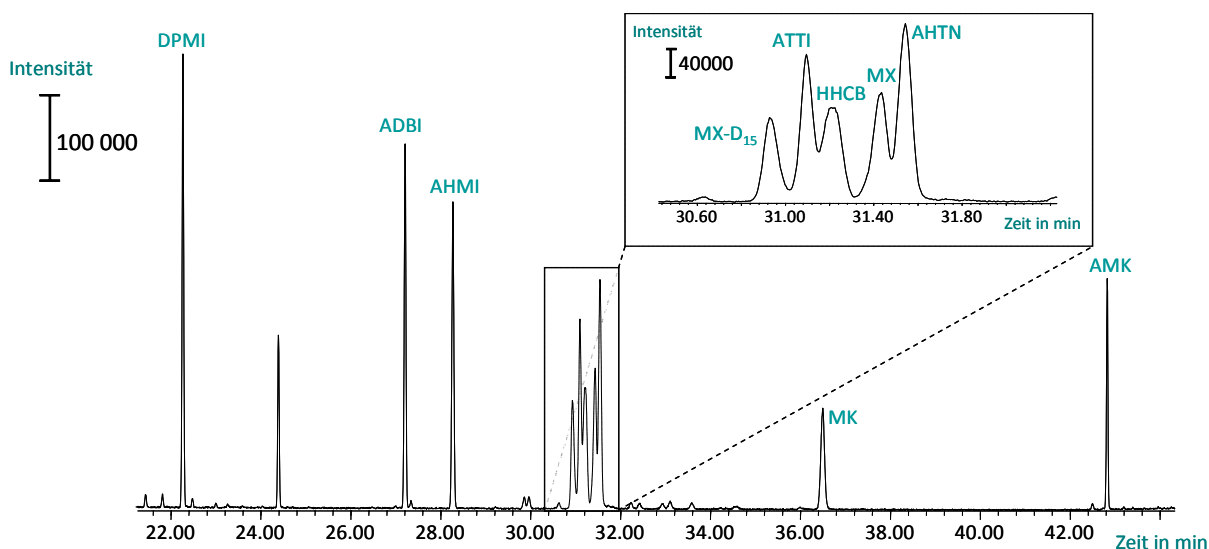


Abb. 17: Gaschromatogramm eines Standardmixes aller untersuchten Verbindungen ($c = 2 \text{ ng}/\mu\text{l}$ je Komponente), aufgenommen im Full-Scan-Modus

In den anderen Fällen führt die Abspaltung einer Methylgruppe, von denen jedes der Analyte mindestens zwei besitzt, zu dem am häufigsten gebildeten Fragment-Ion. Aus den Massenspektren wurden für jeden Analyten drei oder vier Ionen, ein Target- und zwei oder drei Qualifier-Ionen, ausgewählt, die das MS im SIM-Modus aufzeichnen sollte. Als Target-Ion wurde dabei das jeweilige Basis-Ion gewählt, um eine größtmögliche Empfindlichkeit zu gewährleisten. Als Qualifier wurden die Ionen, mit den größten Intensitäten, nach dem Basis-Ion, ausgewählt, wobei die Auswahl durch die geringe Fragmentierung einiger Verbindungen erschwert wurde. Darüber hinaus wurden bei der qualitativen Analyse der Proben die Retentionszeiten der untersuchten Verbindungen hinzugezogen, da unter denselben Messbedingungen die Retentionszeit spezifisch für die jeweilige Substanz ist.

Die Auswahlkriterien für die Peakzuordnung in den Chromatogrammen waren Retentionszeit, sowie die aufgezeichneten Massenspektren und deren relative Intensitäten. Eine Übersicht über die für die GC relevanten Analyteigenschaften ist in Tab. 7 dargestellt.

Tab. 7: Analyteigenschaften, die relevant für die Peakzuordnung in den Chromatogrammen sind; T_b = Siedepunkt, t_R = Retentionszeit, k.A. = keine Angabe

Analyt	M in g/mol	T_b in °C	t_R in min	Target-Ion in m/z (rel. Intensität)	Qualifier-Ionen in m/z (rel. Intensitäten)
DPMI	206,32	286	22,26	191 (100)	135 (45); 206 (60)
ADBI	244,38	308	27,21	229 (100)	173 (25); 244 (50)
AHMI	244,38	337	28,27	229 (100)	230 (20); 244 (25)
MX-D ₁₅	312,38	k.A.	30,93	294 (100)	293 (20); 312 (10)
ATII	258,40	350	31,09	215 (100)	173 (15); 258 (15)
HHCB	258,40	304	31,21	243 (100)	213 (25); 258 (20)
MX	297,27	392	31,44	282 (100)	128 (15); 297 (10)
AHTN	258,40	393	31,54	243 (100)	159 (20); 187 (15); 258 (30)
MK	294,31	369	36,50	279 (100)	280 (15); 294 (25)
AMK	264,32	k.A.	42,83	264 (100)	191 (45); 249 (35)

4.2 Kalibrierdaten, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

4.2.1 Wasserproben

Die Berechnung der Analytkonzentrationen in den Extrakten der Wasserproben sollte mit Hilfe einer internen Standard-Kalibrierung erfolgen. Dazu wurde eine Verdünnungsreihe mit dem Analytmix in den Konzentrationsstufen 10, 50, 100, 150, 200 und 250 ng/ml je Komponente mit jeweils 200 ng/ml ISTD MX-D₁₅ (50 µl, c = 0,4 ng/µl) erstellt. Die Kalibrierlösungen (jeweils 100 µl) wurden in einem GC-Vial mit Insert hergestellt und als Dreifachbestimmung mit der in Abschn. 3.5 beschriebenen GC/MS-Methode gemessen. Die Peakflächenverhältnisse der Analyte, bezogen auf die Peakfläche des ISTD MX-D₁₅, wurden gegen die Konzentration der entsprechenden Kalibrierstufe aufgetragen. Die Kalibriergeraden ergaben sich durch lineare Regression mit Bestimmtheitsmaßen von $R^2 > 0,991$ (Tab. 23 und Abb. 48, Anhang S. XVIIIff).

Aus diesen Kalibrierdaten wurden auch die Nachweis- (LOD) und Bestimmungsgrenzen (LOQ) der Analyte gemäß DIN 32645 berechnet (s. Abschn. 3.6.1). Die sich daraus ergebenden Werte verstehen sich als LOD und LOQ für das verwendete GC/MS-System. Legt man eine Probenmenge von 1000 ml Wasser zu Grunde, die nach dem in Abschn. 3.3.1 beschriebenen Verfahren aufgearbeitet wurde, erhält man LOD und LOQ für die gesamte Methode.

Die Zahlenwerte der so berechneten LODs lagen für die meisten Analyte über der niedrigsten Kalibrierstufe. Da die Analytpeaks in den Chromatogrammen dieser Kalibrierstufe aber eindeutig vom Grundrauschen zu unterscheiden und die Verbindungen somit klar nachzuweisen waren, wurden die Analytkonzentrationen der niedrigsten Kalibrierstufe als LOD definiert (Tab. 8).

Tab. 8: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die Auswertung der Wasserproben, berechnet nach DIN 32645

	Messprobe (100 µl)		Wasserprobe (1000 ml)	
	LOD in ng/ml	LOQ in ng/ml	LOD in ng/l	LOQ in ng/l
DPMI	10,0*	42,6	1,00*	4,26
ADBI	10,0*	49,3	1,00*	4,93
AHMI	10,0*	50,2	1,00*	5,02
ATII	10,0*	38,5	1,00*	3,85
HHCB	10,0*	51,8	1,00*	5,18
MX	10,0	35,4	1,00	3,54
AHTN	10,0*	60,9	1,00*	6,09
MK	9,8	34,6	0,98	3,46

4.2.2 Sedimentproben

Um die Analytkonzentrationen in Sedimentproben bestimmen zu können, wurde eine fünfstufige Kalibrierung in den Konzentrationen 10, 50, 100, 150 und 200 ng/ml je Komponente mit 200 ng/ml ISTD MX-D₁₅ (100 µl, c = 2 ng/µl) erstellt. Die Kalibrierlösungen, je 1 ml, wurden jeweils in einem GC-Vial hergestellt und damit die GC/MS-Messungen als Dreifachbestimmungen durchgeführt. Auch hier wurden die ausgewerteten Peakflächenverhältnisse der Analyte gegen die Konzentration der jeweiligen Kalibrierstufe aufgetragen und eine lineare Regression durchgeführt. Für die Ausgleichsgeraden ergaben sich dabei Bestimmtheitsmaße von $R^2 > 0,992$ (Tab. 24 und Abb. 49, Anhang S. XXIIff).

Die sich aus diesen Daten ergebenden Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sind Tab. 9 zu entnehmen.

* Analytkonzentration der niedrigsten Kalibrierstufe wurde als LOD gesetzt

Tab. 9: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die Auswertung der Sedimentproben, berechnet nach DIN 32645

	Messprobe (1000 µl)		Sedimentprobe (10 g)	
	LOD in ng/ml	LOQ in ng/ml	LOD in µg/kg	LOQ in µg/kg
DPMI	10,0*	44,3	1,00*	4,43
ADBI	10,0*	43,5	1,00*	4,35
AHMI	10,0*	46,9	1,00*	4,69
ATII	10,0*	45,0	1,00*	4,50
HHCb	10,0*	42,8	1,00*	4,28
MX	9,88	35,5	0,988	3,55
AHTN	10,0*	57,4	1,00*	5,74
MK	9,93	35,3	0,993	3,53

Die berechneten LODs der meisten Analyte lagen, ähnlich wie im vorangegangenen Abschnitt, formal über der Konzentration der niedrigsten Kalibrierstufe. Für die entsprechenden Verbindungen wurde stattdessen diese Konzentration als LOD gesetzt.

4.2.3 Pflanzenproben

In Vorversuchen mit Extrakten aus Pflanzenmaterial zeigte sich, dass coextrahierte Matrixbestandteile trotz eines Cleanups einen erheblichen Einfluss auf die GC/MS-Messungen haben. Eine matrixangepasste Kalibrierung berücksichtigt diese Einflüsse und führt zu exakteren Ergebnissen. Als Matrix diente Schilf, das ohne direkten Einfluss der Saale war und in der Nähe der Probenahmestelle 7 (Abb. 14, S. 28), ca. 50 m vom Flussufer entfernt, gesammelt wurde. Die Schilfproben wurden grob zerkleinert, luftgetrocknet und in 18 Proben zu je 1 g aufgeteilt. Das Spektrum der untersuchten Analyte in den Pflanzenproben umfasste dabei neben den acht SMV zusätzlich den Monoaminometaboliten von MK, 2-Amino-Moschusketon (AMK). Zu den Proben wurde der ISTD MX-D₁₅ zugegeben (10 µl, c = 2 ng/µl) und diese anschließend so dotiert, dass sich jeweils dreimal die Analytgehalte 1, 5, 10, 15, 20 und 25 µg/kg je Komponente ergaben. Die Aufarbeitung erfolgte dann gemäß Abschn. 3.3.3. Die aufgearbeiteten Extrakte (jeweils 100 µl) enthielten dann die Analyte in den Konzentrationsstufen 10, 50, 100, 150, 200 und 250 ng/ml je Komponente mit 200 ng/ml ISTD, jeweils als Dreifachbestimmung. Die sich nach Auswertung der Analysen ergebenden Peakflächenverhältnisse gegen die Konzentration der entsprechenden Kalibrierstufe aufgetragen, erga-

* Analytkonzentration der niedrigsten Kalibrierstufe wurde als LOD gesetzt

ben nach linearer Regression die Kalibrierfunktionen (Tab. 25 und Abb. 50, Anhang S. XXVIIff) zur Auswertung der Pflanzenproben mit $R^2 > 0,997$. Aus den Kalibrierdaten wurden LOD und LOQ für alle Analyte berechnet. AMK war im Chromatogramm der niedrigsten Konzentrationsstufe (9,5 ng/ml) nicht eindeutig zu identifizieren, weshalb die nächst höhere Stufe (47,48 ng/ml) als LOD und LOQ gesetzt wurde (Tab. 10).

Tab. 10: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die Auswertung der Pflanzenproben, berechnet nach DIN 32645

	Messprobe (100 µl)		Pflanzenprobe (1 g)	
	LOD in ng/ml	LOQ in ng/ml	LOD in µg/kg	LOQ in µg/kg
DPMI	9,78	34,6	0,978	3,46
ADBI	5,44	20,1	0,544	2,01
AHMI	4,96	18,4	0,496	1,84
ATII	4,09	15,3	0,409	1,53
HHCB	10,0*	38,9	1,00*	3,89
MX	8,38	30,1	0,838	3,01
AHTN	7,62	27,5	0,762	2,75
MK	10,0*	36,7	1,00*	3,67
AMK	47,5*	47,5*	4,75*	4,75*

4.3 Methodenentwicklung

4.3.1 Wasserproben

Die vermuteten Konzentrationen der Zielverbindungen in Oberflächenwasser lagen im Bereich von einigen ng/l. Wegen der geringen Analytmengen waren Probenvolumina von mindestens einem Liter notwendig, aus denen die SMV mit einer geeigneten Methode extrahiert und angereichert werden sollten. Die klassische flüssig-flüssig-Extraktion im Scheidetrichter erwies sich als unpraktisch und langwierig. Der Fokus lag daher auf der Entwicklung einer entsprechenden Festphasenextraktionsmethode (SPE). Eine Vielzahl von Festphasenmaterial für die verschiedensten Verwendungszwecke ist kommerziell erhältlich. Wegen der hohen Lipophilie der Analyte fiel die Wahl auf eine C₁₈ ec-Phase. Dabei handelt es sich um ein octadecyl-modifiziertes Kieselgel, deren freie Hydroxylgruppen zusätzlich belegt sind (end capped) und bei dem keine spezifischen Wechselwirkungen zu polaren Molekülen mehr statt-

* Die niedrigste Kalibrierstufe wurde als LOD gesetzt. Für AMK wurde die zweitniedrigste Kalibrierstufe als LOD und LOQ gesetzt.

finden können. Obwohl die Wechselwirkungskräfte der stationären Phase unspezifisch sind, werden bevorzugt unpolare Moleküle zurückgehalten. Das Wasser der Probe wirkt als mobile Phase mit hoher Elutionskraft für polare Verbindungen, weshalb diese schneller eluiert werden, als unpolare. Zusätzlich werden dadurch die lipophilen Zielverbindungen von gelösten polaren Störkomponenten (z.B. polare Lösemittel, organische/anorganische Salze) abgetrennt, die in Wasserproben in deutlich größeren Quantitäten zu erwarten sind, als die SMV.

Für die Probenaufarbeitung kamen mehrfach verwendbare 8 ml-SPE-Säulen aus Glas zum Einsatz, die mit dem Sorbens gefüllt wurden. Nach der Verwendung konnte das Sorbens entfernt und verworfen werden, während die Glassäulen gespült und anschließend bei 450 °C ausgeheizt wurden, um sie für die nächste Verwendung vorzubereiten. Je SPE-Kartusche wurde 1 g C₁₈ ec-Festphase für die Extraktion verwendet, das mit je 8 ml Ethanol und dest. Wasser konditioniert wurde. Die Verwendung von Ethanol stellte sich als günstig heraus, da damit eine schnellere und gleichmäßigere Konditionierung möglich war, als bei der Verwendung von Methanol. Die Beladung der Kartuschen erfolgte anschließend unter reduziertem Druck (300 mbar) innerhalb von ca. 50 - 60 min. Für 1 Liter Probe entspricht das einer Flussrate von ca. 17 - 20 ml/min. Nach dem Beladen wurden die Festphasen für mindestens 2 h luftgetrocknet (Unterdruck von ca. 100 mbar) und die Kartuschen anschließend über Nacht im Exsikkator aufbewahrt. Elution und GC/MS-Messungen der Proben fanden am darauf folgenden Tag statt. Die quantitative Auswertung der Experimente erfolgte mit Hilfe der Kalibrierfunktionen in Abb. 48 (Anhang, S. XVIIIff.).

Zur Optimierung dieser Methode musste ein geeignetes Elutionsmittel für die lipophilen Verbindungen gefunden werden. Getestet wurden Ethylacetat, n-Pentan und n-Hexan. Das optimale Elutionsmittel sollte auch einen möglichst niedrigen Siedepunkt bzw. eine hohe Flüchtigkeit haben, um beim anschließenden Entfernen des Lösemittels einen Verlust der flüchtigen Moschusverbindungen zu vermeiden. Aus Wiederfindungsversuchen, bei denen dotierte Wasserproben (200 ng/l je Komponente in dest. Wasser) nach den oben beschriebenen Schritten, unter Verwendung verschiedener Elutionsmitteln aufgearbeitet wurden, ergaben sich die relativen Elutionsstärken der eingesetzten Lösemittel.

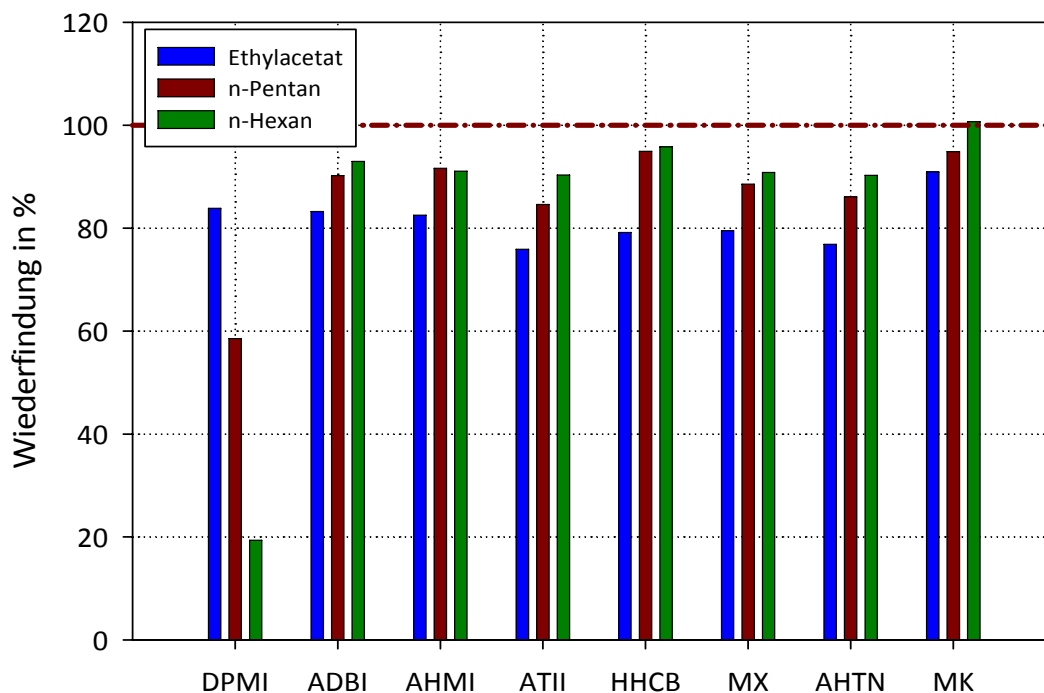


Abb. 18: Vergleich der Wiederfindungen der acht Analyte nach SPE aus 1 l dotiertem dest. Wasser (200 ng/l je Komponente) bei Elution mit Ethylacetat, n-Pentan und n-Hexan als Einzelbestimmungen

Aus Abb. 18 ist ersichtlich, dass eine ausschließliche Verwendung von n-Pentan und n-Hexan als Elutionsmittel für DPMI nicht geeignet ist. Bei Verwendung von Ethylacetat lagen die Wiederfindungen aller Analyte dagegen auf einem gleichmäßig hohen Niveau. Die höhere Elutionskraft für DPMI von Ethylacetat gegenüber n-Pentan und n-Hexan liegt möglicherweise in den strukturellen Eigenschaften des DPMI begründet. Die Verbindung unterscheidet sich von den anderen Analyten dadurch, dass sie als einzige keinen aromatischen Teil in ihrer Struktur aufweist (Vgl. Abb. 4 und Abb. 5, S. 7f.). Hinzu kommen ein, verglichen mit den übrigen Analyten, niedriger $\log K_{ow}$ -Wert und eine verhältnismäßig hohe Wasserlöslichkeit (Tab. 1, S. 11), wodurch die Lipophilie der Substanz weniger stark ausgeprägt ist, als bei den übrigen PCM. Diese strukturellen Besonderheiten könnten ausschlaggebend dafür sein, dass die Elutionskraft der unpolaren Lösemittel n-Pentan und n-Hexan nicht ausreicht, um DPMI vollständig von der Festphase zu eluieren. Im Gegensatz dazu besitzt Ethylacetat ein Dipolmoment und kann so stärkere Wechselwirkungen mit weniger lipophilen Verbindungen eingehen.

Aus diesem Grund erfolgte die Elution der SPE-Kartuschen mit 8 ml Ethylacetat und anschließend weiteren 8 ml n-Pentan, um alle Analyte möglichst vollständig wiederzugewinnen. Die Verwendung von n-Pentan ergab sich aufgrund des niedrigeren Siedepunktes, ver-

glichen mit n-Hexan, um Analytverluste bei der anschließenden Lösemittelentfernung zu minimieren. Die Wiederfindungen der Analyte, extrahiert aus dest. Wasser, dotiert mit 200 ng/l je Komponente, lagen mit dieser Methode, durchgeführt als Dreifachbestimmung, im Mittel zwischen 74 % und 97 % (Tab. 11 und Abb. 19).

Tab. 11: Mittelwerte und Standardabweichungen (N = 3) für die Wiederfindungen der Analyte nach SPE von dest. Wasser, dotiert mit 200 ng/l je Komponente, und Elution mit je 8 ml Ethylacetat und n-Pentan

	WFR in %	abs. Stabw. in %
DPMI	88,9	6,51
ADBI	89,3	8,85
AHMI	90,3	7,30
ATII	73,8	9,73
HHCB	84,5	6,92
MX	88,3	5,75
AHTN	78,1	7,54
MK	97,2	3,16

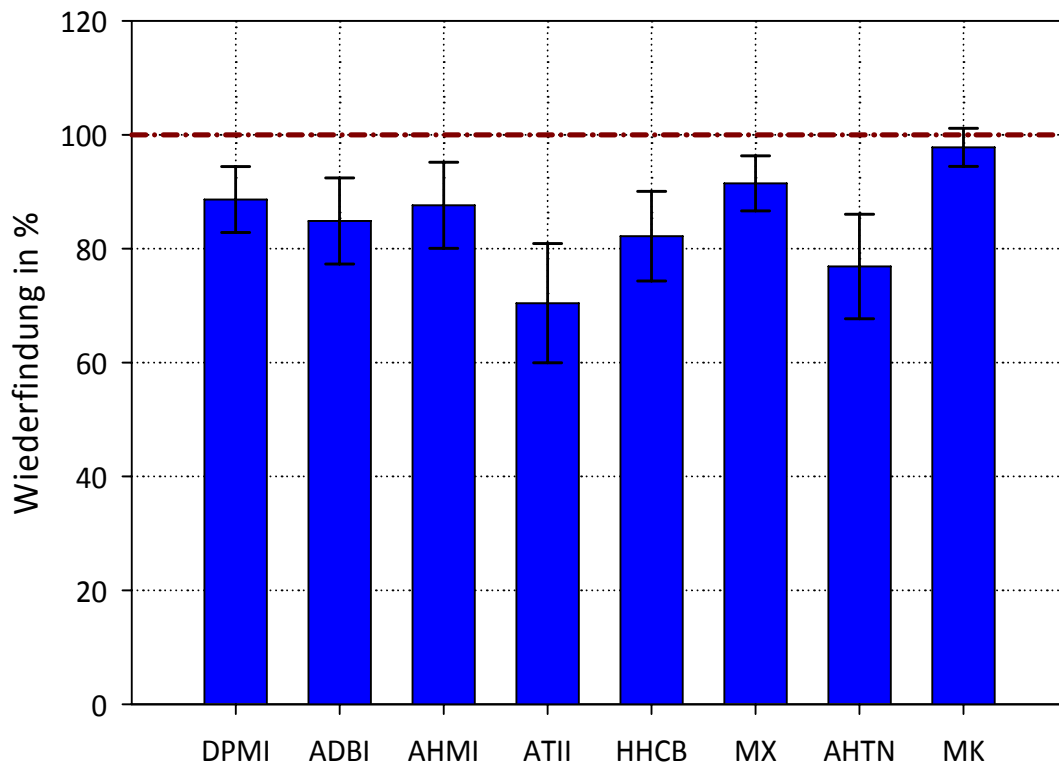


Abb. 19: Analytwiederfindungen (Mittelwerte und Standardabweichungen) aus dotierten dest.-Wasserproben (200 ng/l je Komponente) nach SPE und Elution mit je 8 ml Ethylacetat und n-Pentan; N=3

Diese Wiederfindungsexperimente konnten zeigen, dass es mit dem verwendeten Sorbens und den Elutionsmitteln Ethylacetat und n-Pentan möglich ist, die Analyte in zufriedenstellender Ausbeute aus den Wasserproben zu extrahieren. Die Verwendung von dest. Wasser stellt allerdings für die Methodenentwicklung ein idealisiertes Modell dar, da eventuelle Matrixeinflüsse nicht berücksichtigt werden. Um sie auf die späteren Proben aus der Saale anwenden zu können, mussten die Methodenleistungen mit einem Modell verifiziert werden, die die Eigenschaften dieser Proben möglichst gut simulieren. Als eine solche Modellmatrix dienten Wasserproben aus dem Spittelwasser, einem kleinen Nebenfluss der Mulde bei Jeßnitz (Anhalt). Die Wahl fiel auf das Spittelwasser, da es an der entsprechenden Probenahmestelle nicht von Abwässern aus einer zentralen Abwasseraufbereitungsanlage beeinflusst wird und somit kein kontinuierlicher SMV-Eintrag erfolgt.

Insgesamt wurden 12 Proben zu je 1 Liter mit einem alle acht SMV enthaltenden Standardmix (20 ng/µl je Komponente) in insgesamt vier Konzentrationsstufen (50 ng/l, 200 ng/l, 500 ng/l, 1000 ng/l je Komponente) dotiert. Die Wasserproben wurden vor der Extraktion durch Membranfilter (0,45 µm Porenweite) aus regenerierter Cellulose (RC) filtriert, um das suspendierte Partikelmaterial (SPM) abzutrennen. Anschließend wurde die oben beschriebene SPE-Prozedur durchgeführt und die WFR aus den Experimenten bestimmt. Die Ergebnisse (Tab. 12, Abb. 20) lassen vermuten, dass bei den größeren Konzentrationen von 500 ng/l und 1000 ng/l (je Komponente) die Kapazität des Sorbensmaterials bereits überschritten wird und ein Durchbruch der Analyte erfolgt, was sich in geringeren Wiederfindungsraten widerspiegelt. Bei einer Dotierung von 50 ng/l wurden zum Teil deutliche Überbefunde registriert. Das kann mit den in den Wasserproben enthaltenen Blindwerten für HHCB, AHTN und MK erklärt werden. Diese Blindwerte waren zwar sehr gering und lagen unterhalb der entsprechenden Bestimmungsgrenze, konnten aber die Analytwiederfindung in der niedrigsten Dotierungsstufe beeinflussen. Das Vorhandensein dieser Blindwerte ist ein gutes Beispiel für die weite Verbreitung von SMV in der Umwelt. Es zeigt, dass auch das Oberflächenwasser eines kleinen Zweigflusses, ohne direkten Eintrag von Abwasser aus einer Kläranlage, nicht frei von diesen Substanzen ist.

Je nach vorliegender Konzentration der Analyte in der Probe (> 200 ng/l) muss die SPE-Methode daher angepasst werden, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Das war am einfachsten durch die Aufarbeitung von kleineren Probenvolumina erreichbar.

Tab. 12: Mittelwerte und Standardabweichungen (N = 3) aus den Wiederfindungsversuchen mit in drei Konzentrationen dotiertem Flusswasser (50, 200, 500, 1000 ng/l je Komponente)

	50 ng/L		200 ng/L		500 ng/L		1000 ng/L	
	WFR in %	abs. Stabw. in %	WFR in %	abs. Stabw. in %	WFR in %	abs. Stabw. in %	WFR in %	abs. Stabw. in %
DPMI	98,8	4,78	86,0	3,16	74,4	4,04	72,8	2,90
ADBI	108	2,68	97,3	7,70	78,7	5,79	74,1	4,84
AHMI	111	3,34	97,1	7,08	79,1	5,74	74,7	4,55
ATII	99,7	10,5	87,3	7,59	69,5	6,92	63,6	7,46
HHCb	138	7,80	92,8	6,66	74,6	5,06	68,7	5,11
MX	102	5,60	94,9	4,13	81,4	8,59	78,2	5,23
AHTN	120	7,25	83,4	5,48	68,4	6,07	64,4	5,39
MK	114	6,47	115	1,29	91,2	9,29	85,5	4,59

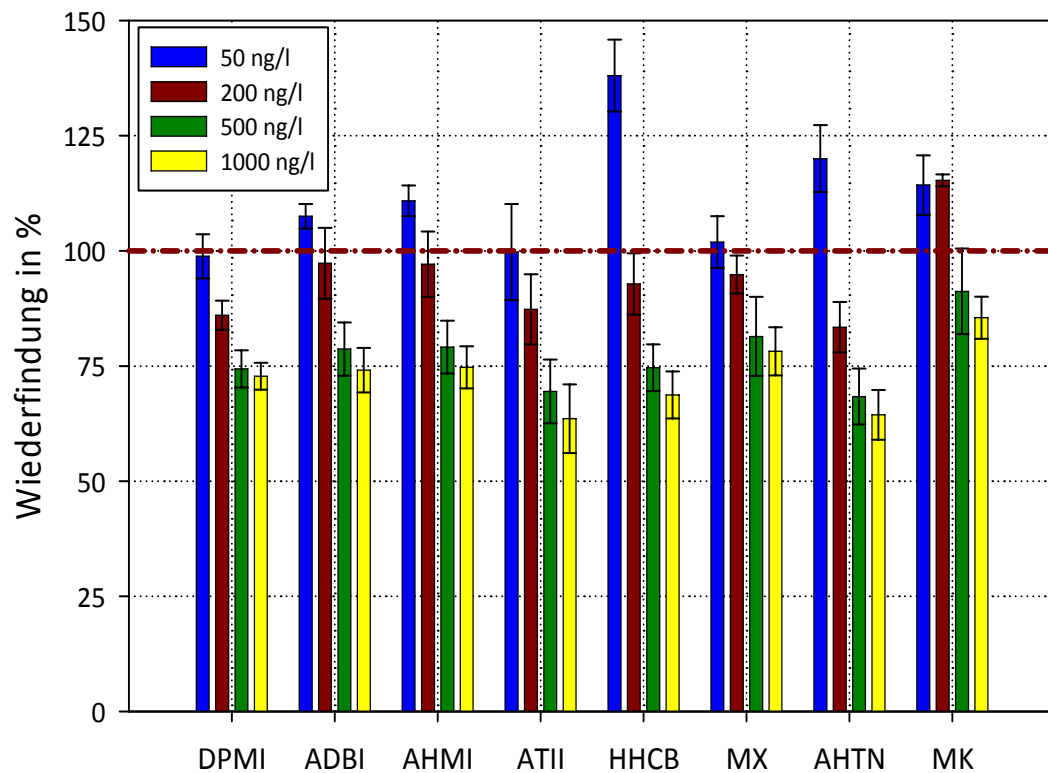


Abb. 20: Übersicht über die WFR (Mittelwerte und Standardabweichungen) der Analyte nach SPE aus dotiertem Flusswasser (50, 200, 500, 1000 ng/l je Komponente); N=3

Es konnte auch gezeigt werden, dass durch die Filtration der Proben keine signifikanten Analytverluste zu erwarten waren, sodass die gesamte Methode (s. Abb. 45, Anhang S. XV) für die Wasserproben der Saale angewendet werden konnte. Da die durchschnittlichen Wiederfindungen bis zu einer Analytkonzentration von 200 ng/l im optimalen Bereich von 80 % -

120 % lagen, wurde in den Proben auf eine Korrektur der ermittelten Konzentrationen um die in Tab. 12 aufgeführten WFR verzichtet.

4.3.2 Sedimentproben

Für die Methodenentwicklung zur Aufarbeitung der Sedimentproben war zunächst eine geeignete Versuchsmatrix nötig. Dazu wurde luftgetrocknetes und gesiebtes (< 100 µm Korngröße) Sedimentmaterial, das aus der Nähe der Probenahmestelle 7 (Abb. 14, S. 28) stammte, verwendet und zu gleichen Teilen mit ausgeglühtem Seesand vermischt. Mit diesem Modell sollten mögliche Matrixeinflüsse von den Proben simuliert werden. Der Seesand diente in erster Linie zum „Verdünnen“ eventuell vorhandener Blindwerte.

Zunächst wurde ein geeignetes Cleanup-Verfahren entwickelt, mit dem die Sedimentextrakte vor der GC/MS-Messung aufgereinigt werden sollten. Ein solches Cleanup ist notwendig, um Matrixeinflüsse auf die Chromatographie zu minimieren und die empfindliche Analysetechnik zu schonen. Aus entsprechenden Studien bekannte und somit auch für diese Arbeit zu erwartende Störkomponenten in den Sedimentproben waren vor allem Huminstoffe und Schwefel^[17, 67, 68].

Zum Abtrennen von störenden coextrahierten organischen Substanzen eignet sich ein kombiniertes Säulencleanup mit graphitiertem Ruß (GCB) und Kieselgel. Das GCB eignet sich besonders gut, um große Moleküle, wie z.B. Humin- und Farbstoffe, durch Adsorption zurückzuhalten^[69], während die Kieselgelschicht vor allem kleinere polare Stoffe entfernen sollte, die durch die GCB-Phase durchbrechen. Die lipophilen Analyte müssten von diesem System nur wenig zurückgehalten werden und mit einem geeigneten unpolaren Elutionsmittel vor den Verunreinigungen eluieren.

Ein solches Elutionsmittel wurde mit Hilfe einer Kieselgel-Dünnschichtchromatographie (DC) gesucht. Dazu wurden, als Referenz für die extrahierten Matrixbestandteile, ca. 5 g des Sediment/Seesand-Gemisches mit n-Pentan für 10 min im Ultraschallbad behandelt und auf wenige Mikroliter eingeeengt. Mit diesem Extrakt und einem Mix aus allen Analyten wurde anschließend getestet, wie gut sich Probenmatrix und Analyte auf der DC-Platte trennen ließen. Es zeigte sich, dass reines n-Pentan nicht geeignet ist, um alle Analyte gleich schnell zu eluieren. Um das zu erreichen, war ein gewisser Anteil an Ethylacetat im Elutionsmittelgemisch nötig. Da Ethylacetat aber auch für die Verunreinigungen eine höhere Elutionskraft als reines n-Pentan besitzt, durfte dessen Anteil nicht zu groß sein. Ein Mischungsverhältnis

von 7:1 (v:v) Pentan/Ethylacetat erwies sich als beste Wahl, um alle Analyte schnell zu eluieren und die coextrahierten Bestandteile weitestgehend zurückzuhalten.

Für die Durchführung des Cleanups wurden SPE-Glassäulen in drei Schichten mit 1 g Kieselgel, einer Spatelspitze wasserfreiem Na_2SO_4 und 100 mg GCB befüllt. Diese wurden dann unmittelbar vor der Verwendung zweimal mit 8 ml (eine Säulenfüllung) Elutionsmittel gespült, um die Festphase zu reinigen und für die Probe zu konditionieren. Für die Wiederfindungsversuche wurden die Säulen mit ca. 500 μl einer Standardlösung, die je 200 ng jedes Analyten enthielt, beladen und anschließend eluiert. Nach Elution wurden 100 μl des ISTD MX-D₁₅ ($c = 2 \text{ ng}/\mu\text{l}$) zugegeben, das Volumen auf 1 ml eingestellt und die GC/MS-Messungen durchgeführt. Die quantitative Analytbestimmung erfolgte mit Hilfe der Kalibrierfunktionen nach Abb. 49 (Anhang S. XXIIIff.). In einem Vorversuch wurden drei beladene Cleanupsäulen jeweils einmal mit verschiedenen Mengen (3 ml, 5 ml, 8 ml) des Elutionsmittels n-Pentan/Ethylacetat 7:1 eluiert. Es ergab sich, dass 8 ml des Elutionsmittels genügen, um die Analyte in zufriedenstellender Ausbeute von der Säule zurück zu gewinnen (Abb. 21).

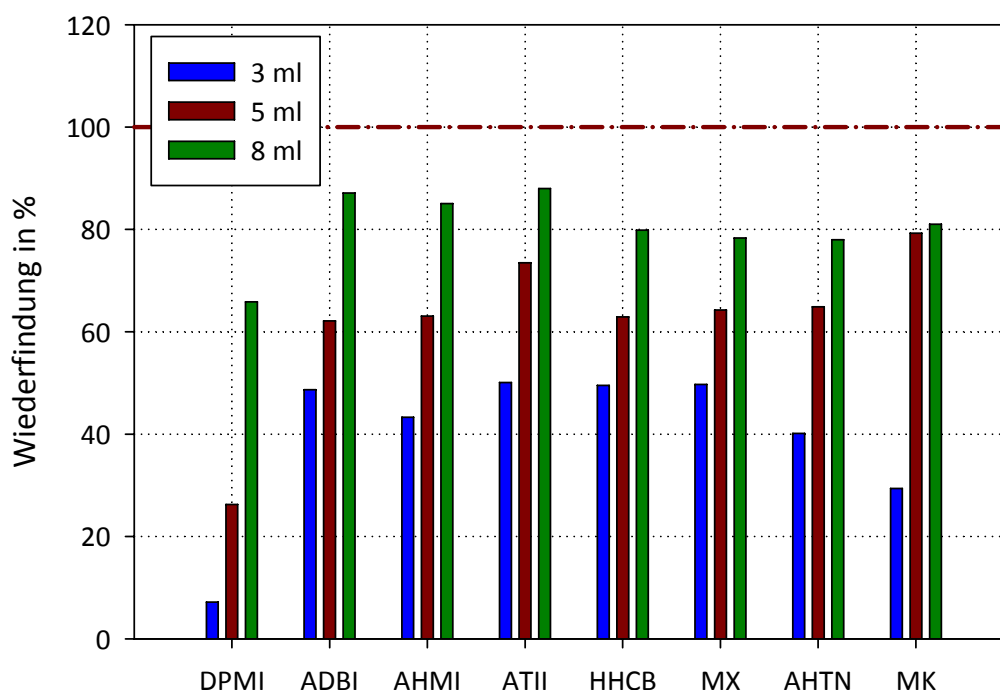


Abb. 21: Wiederfindungsraten aus Einzelbestimmungen bei Verwendung verschiedener Mengen eines Gemisches von n-Pentan/Ethylacetat 7:1 als Elutionsmittel für das GCB/Kieselgel-Cleanup

Dieses Ergebnis wurde anhand einer Mehrfachbestimmung bestätigt. Es ergaben sich mittlere Wiederfindungsraten für alle Analyte um 100 % (Abb. 22 und Tab. 26, Anhang S. XXXII).

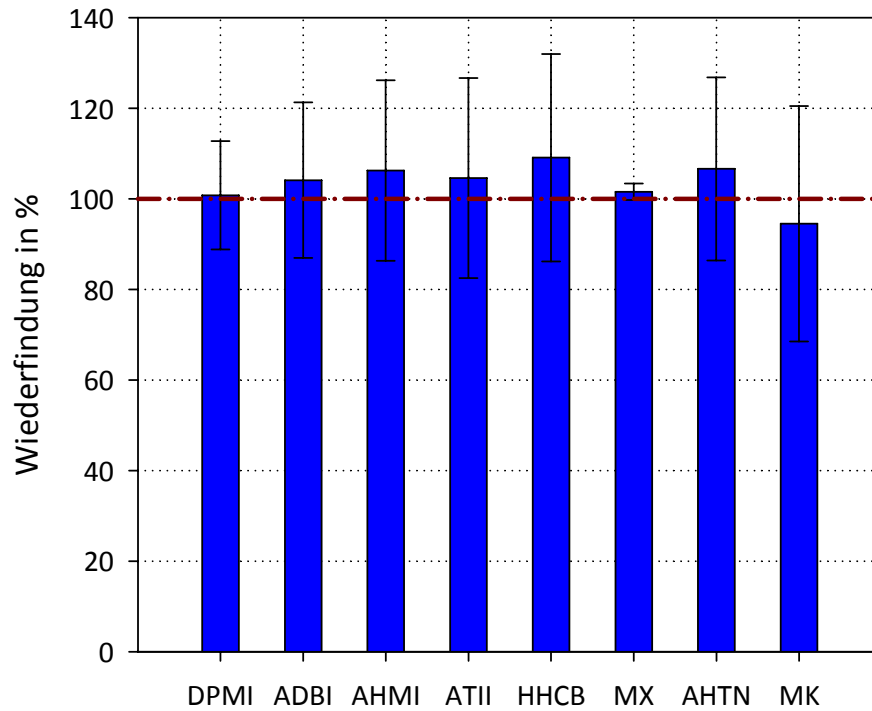


Abb. 22: Analytwiederfindungen nach GCB/Kieselgel-Cleanup mit 8 ml n-Pentan/Ethylacetat 7:1 als Elutionsmittel, dargestellt als Mittelwerte mit Standardabweichungen; N = 3

Bei Verwendung von 8 ml Elutionsmittel sind demnach keine signifikanten Analytverluste während des Säulencleanups zu erwarten. Die sich damit ergebende Gesamtprozedur ist Abb. 23 zu entnehmen.

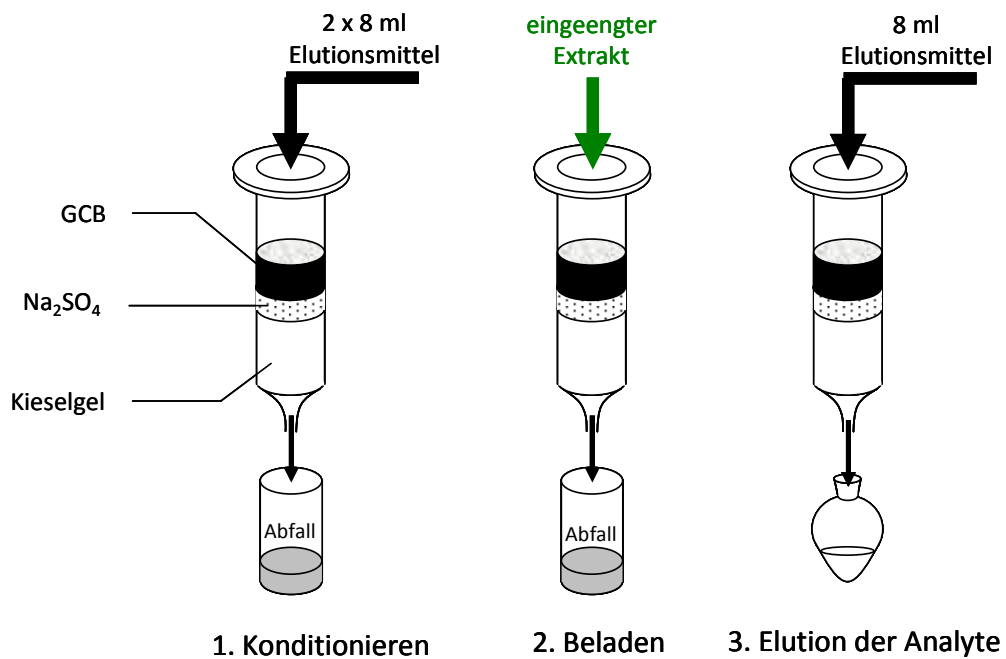


Abb. 23: Schematischer Ablauf des GCB/Kieselgel-Säulencleanups in drei Schritten

Die Methode der Schwefelabtrennung mit aktiviertem Kupfer (s. Abschn. 3.3.2) wurde 2010 von MAURICE SOMMER im Arbeitskreis Umweltchemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg erarbeitet ^[67] und für diese Arbeit im Wesentlichen übernommen.

Das zweiteilige Cleanup wurde so zusammengestellt, dass zuerst die Schwefelabtrennung erfolgte und anschließend die GCB/Kieselgel-Säule. Auf diese Weise konnten mit dem Säulencleanup gleichzeitig die festen Rückstände aus der Schwefelabtrennung entfernt werden. Als mögliche Extraktionsmethoden für die Sedimentproben standen zum einen eine Soxhlet-Extraktion und zum anderen eine Extraktion mit Hilfe eines Ultraschallbades zur Verfügung. Zum Vergleich von Soxhlet- und Ultraschall-Extraktion wurden dotierte Seesandproben als Doppelbestimmung extrahiert und die Wiederfindungen ermittelt. Für die Versuche wurden jeweils 1 g ausgeglühter Seesand eingewogen und mit 10 µl eines Analytmixes ($c = 20 \text{ ng}/\mu\text{l}$ je Komponente), sowie 100 µl des ISTD MX-D₁₅ ($c = 2 \text{ ng}/\mu\text{l}$) versetzt. Die Extrakte wurden dann auf 1 ml Endvolumen eingestellt und die GC/MS-Messungen durchgeführt. Als Extraktionsmittel kam für beide Methoden n-Pentan zum Einsatz. Die Soxhlet-Extraktion wurde für 2 x 6 h mit jeweils 150 ml n-Pentan durchgeführt und lieferte nach Auswertung der GC/MS-Messungen Analytwiederfindungen zwischen 68 % und 139 %. Für die Ultraschallextraktion wurden die Proben mit jeweils 20 ml n-Pentan versetzt und für 10 min im Ultraschallbad extrahiert. Die Wiederfindungsraten lagen zwischen 70 % und 109 % und damit in einem vergleichbaren Bereich, wie die Werte, die aus der Soxhlet-Extraktion resultierten (Abb. 24 und Tab. 27, Anhang S. XXXII).

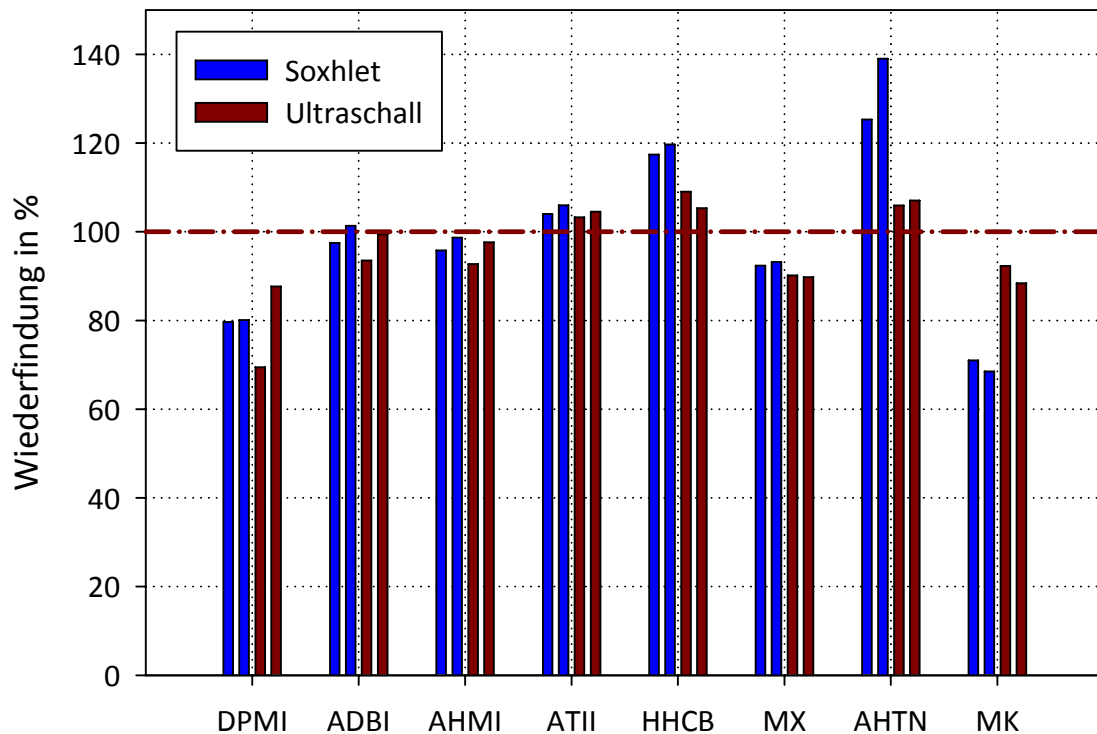


Abb. 24: Vergleich der Effektivitäten von Soxhlet- und Ultraschallextraktion bei Verwendung von n-Pentan als Extraktionsmittel

Die Ultraschall- ist hier der Soxhlet-Extraktion vorzuziehen, da sie mit geringeren Lösemittelmengen auskommt und vor allen Dingen einen deutlich höheren Probendurchsatz erlaubt. Im nächsten Schritt wurde ein möglicher Einfluss des Lösemittels auf die Extraktion untersucht. Hierfür wurden ebenfalls dotierte Seesandproben verwendet, die auf dieselbe Weise wie in den vorangegangenen Experimenten präpariert und ausgewertet wurden. Die eingesetzten Extraktionsmittel n-Pentan, Aceton und Ethylacetat erbrachten im Wesentlichen keine unterschiedlichen Wiederfindungsraten (Abb. 25 und Tab. 28, Anhang S. XXXII). Allerdings würden durch die polareren Lösemittel Aceton und Ethylacetat größere Mengen an polaren Verbindungen, vor allem Huminstoffe, aus den späteren Sedimentproben extrahiert werden, was dann an einer intensiveren Färbung der Extrakte zu erkennen wäre. Aus diesem Grund ist die Verwendung von n-Pentan als Extraktionsmittel zu bevorzugen.

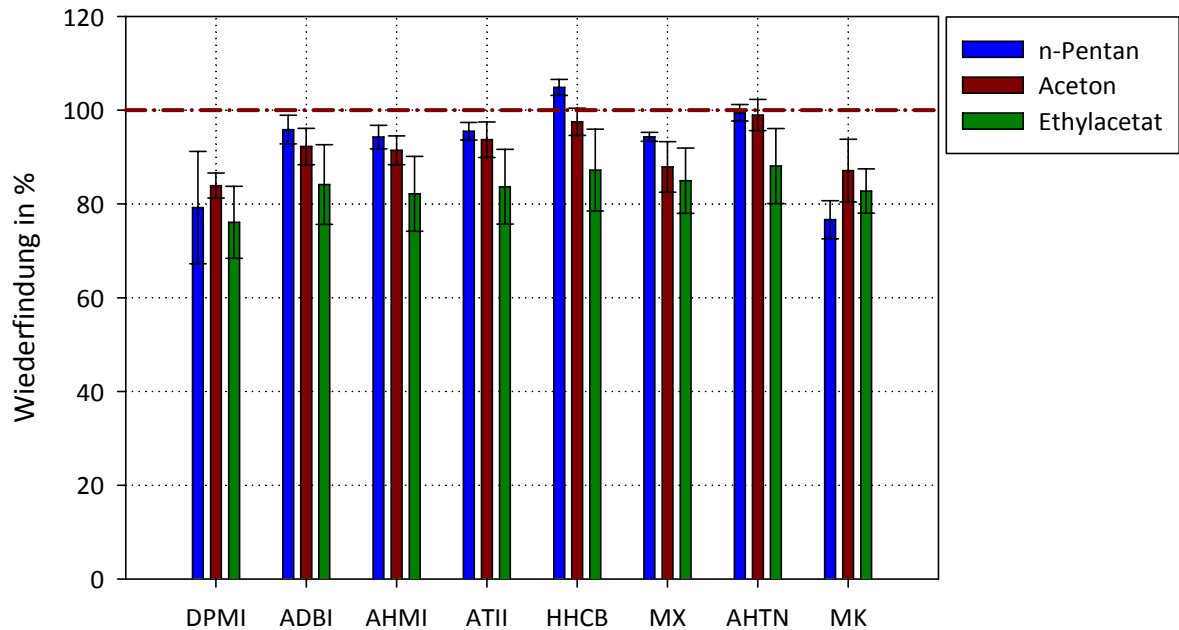


Abb. 25: Vergleich der Wiederfindungsraten (Mittelwerte mit Standardabweichungen) bei Ultraschallextraktion aus dotiertem Seesand unter Verwendung von n-Pentan, Aceton und Ethylacetat; (N = 3)

Für die Wiederfindungsversuche der Gesamtmethode wurden dotierte Proben benötigt. Dazu wurden zwei Teilproben des Sediment/Seesand-Gemisches genau eingewogen und jeweils auf einer Petrischale ausgebreitet. Der Feststoff wurde mit etwa 30 ml n-Hexan aufgeschlämmt und ein Mix aus allen Analyten ($c = 20 \text{ ng}/\mu\text{l}$ je Komponente) mit einer Mikroliterspritze so in die Suspensionen injiziert, dass sich daraus für jede Substanz ein Mischungsverhältnis von 15 bzw. $150 \mu\text{g}/\text{kg}$, bezogen auf die Trockenmasse des Sediment/Sand-Gemisches, ergab. Mit diesen Analytgehalten sollten eine gering und eine höher belastete Probe simuliert werden. Aus der mit perforierter Aluminiumfolie abgedeckten Petrischale konnte das Lösemittel unter mehrfachem Schwenken langsam über Nacht abdampfen, so dass eine möglichst homogene Verteilung der Analyte gewährleistet wurde.

Die dotierten Proben wurden dann als Dreifachbestimmungen jeweils mit $100 \mu\text{l}$ des ISTD MX-D₁₅ ($c = 2 \text{ ng}/\mu\text{l}$) versetzt, mit 20 ml n-Pentan für 10 min im Ultraschallbad behandelt und die oben beschriebenen Cleanup-Schritte durchgeführt. Nach Auswertung der GC/MS-Messungen wurden die Wiederfindungsraten für jeden Analyten über die gesamte Methode bestimmt (Abb. 26 und Tab. 13). Bei der Aufarbeitung von undotierten Sediment/Seesand-Proben traten geringe Blindwerte für HHCb und AHTN im Bereich der Nachweisgrenze auf, die jedoch bei der Bestimmung der Methodenwiederfindungen nicht berücksichtigt werden mussten.

Tab. 13: Methodenwiederfindungen als Mittelwerte aus Dreifachbestimmungen für die Aufarbeitung von dotierten Sedimentproben mit zwei verschiedenen Gehalten (15 µg/kg und 150 µg/kg je Komponente)

	15 µg/kg		150 µg/kg	
	WFR in %	abs. Stabw. in %	WFR in %	abs. Stabw. in %
DPMI	65,3	6,88	70,3	6,08
ADBI	76,9	4,64	78,8	0,62
AHMI	77,9	4,68	78,6	1,33
ATII	85,0	9,33	89,0	2,90
HHCB	80,3	4,80	79,5	1,07
MX	90,1	3,38	96,2	3,94
AHTN	74,7	4,78	76,6	1,80
MK	62,2	4,68	67,9	1,93

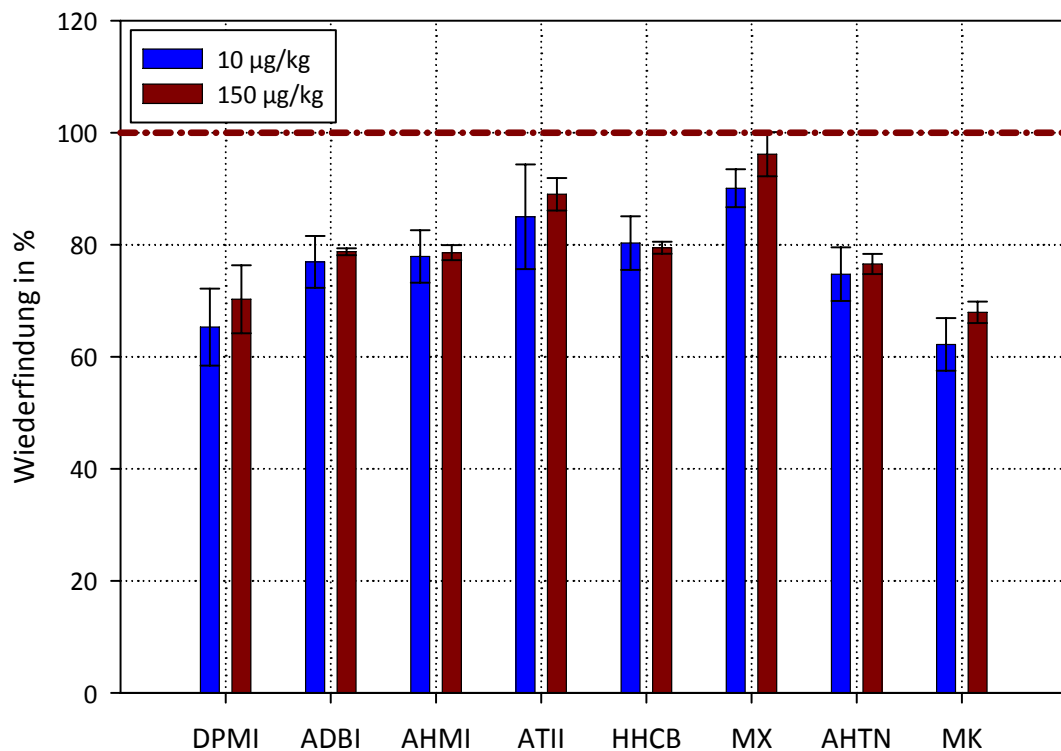


Abb. 26: Methodenwiederfindungen für die Sedimentaufarbeitung anhand von Seesandproben, dotiert mit 10 µg/kg und 150 µg/kg je Analyt, dargestellt als Mittelwerte mit Standardabweichungen; (N = 3)

Die mehrstufige Aufarbeitungsmethode führt allgemein zu etwas geringeren Analytwiederfindungen, als bei der Methode für die Aufarbeitung der Wasserproben (Vgl. Abb. 19, S. 49). Dennoch ist die Methode hinreichend präzise und genau, sodass auf eine Korrektur der Ergebnisse in den Sedimentproben verzichtet wurde.

4.3.3 Pflanzenproben

Der erste Schritt für die Entwicklung einer Aufarbeitungsmethode für Pflanzenproben war die Suche nach einem geeigneten Cleanup, um die aus den Proben extrahierten Pflanzenfarbstoffe von den Analyten abzutrennen. Ähnlich dem Cleanup für die Sedimentproben sollte auch hier ein kombiniertes GCB/Kieselgel-Cleanup zum Einsatz kommen. Mit einem Vorversuch konnte gezeigt werden, dass diese Methode sehr gut geeignet ist, die Farbstoffe aus dem Extrakt zu entfernen (Abb. 27).



Abb. 27: Entfernung der extrahierten Pflanzenfarbstoffe durch ein GCB/Kieselgel-Cleanup; links: Extrakt vor dem Cleanup (ca. 30 ml), rechts: Extrakt nach dem Cleanup (ca. 10 ml)

Für diesen Vorversuch wurden 10 g luftgetrocknetes gemischtes Pflanzenmaterial mit 30 ml Ethylacetat für 10 min in einem Ultraschallbad behandelt, um eine möglichst große Menge der Farbstoffe zu extrahieren. Der Extrakt wurde auf einige 100 μ l eingeeengt und das Cleanup gemäß Abb. 23 (S. 54) durchgeführt. Mit dieser Methode war es möglich den Extrakt praktisch vollständig zu entfärben.

Da das Spektrum der untersuchten Verbindungen in den Pflanzenproben um den MK-Metaboliten AMK erweitert wurde, konnte für das Cleanup nicht dasselbe Elutionsmittel, wie bei den Sedimentextrakten verwendet werden. Das AMK geht aufgrund seiner Eigenschaften stärkere Wechselwirkungen mit dem Kieselgel ein, als die übrigen Analyte. Es wurde daher ein Gemisch mit höherer Polarität benötigt, um alle Analyte vollständig von der Cleanup-Säule zu eluieren. Als Elutionsmittel wurden Aceton, Aceton/Ethylacetat 7:1 (v:v) und Aceton/Ethylacetat 1:1 (v:v) getestet. Das Cleanup wurde wie in Abb. 23 (S. 54) dargestellt, mit den entsprechenden Lösungen als Elutionsmittel, durchgeführt. Je Versuch wurden drei Säulen mit einem Standardmix beladen, der aus allen neun Analyten in einer Menge von je 20 ng, gelöst in 500 μ l Aceton, bestand. Zu den Eluaten wurde anschließend der ISTD

MX-D₁₅ (50 µl, c = 0,4 ng/µl) zudotiert, die Lösungen auf 100 µl eingengt, mit GC/MS gemessen und die Wiederfindungen mit Hilfe der Kalibrierfunktionen nach Abb. 48 (Anhang S. XVIIIff.) bestimmt (Abb. 28 und Tab. 29, Anhang S. XXXIII).

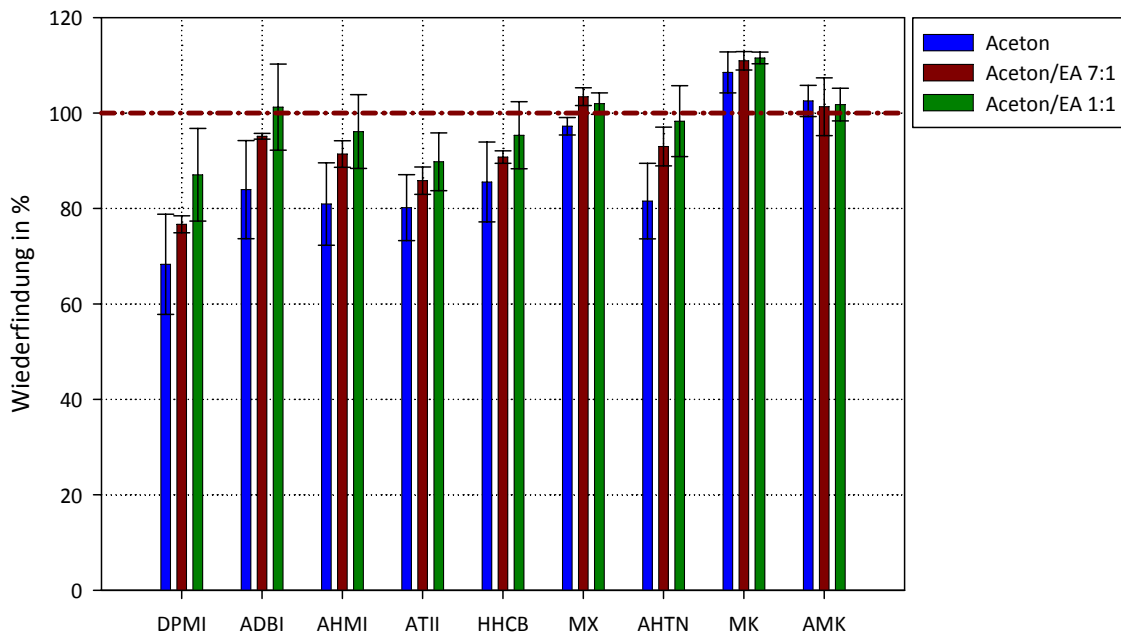


Abb. 28: Vergleich der Analytwiederfindungen nach dem GCB/Kieselgel-Cleanup für die in den Pflanzenproben untersuchten neun Analyte in Abhängigkeit des verwendeten Elutionsmittels, dargestellt als Mittelwerte mit Standardabweichungen; (N = 3)

Es zeigte sich, dass die Analytwiederfindungen der PCM mit reinem Aceton als Elutionsmittel zu gering waren. Lediglich MX, MK und AMK konnten mit Wiederfindungsraten um 100 % von den Säulen eluiert werden. Durch einen Zusatz von Ethylacetat zum Elutionsmittel ließen sich die Wiederfindungsraten der PCM erhöhen. Als Elutionsmittel für das Cleanup der Schilfproben kam schließlich ein Gemisch aus Aceton und Ethylacetat im Mischungsverhältnis von 1:1 (v:v) zum Einsatz. Damit konnten Analytwiederfindungen zwischen 87 % und 112 % erzielt werden.

Um einen möglichen Einfluss des Extraktionsmittels auf die Analytwiederfindung zu testen, wurden dotierte Schilfproben* (20 µg/kg je Komponente) jeweils dreimal mit Aceton, Aceton/Ethylacetat 1:1 (v:v) und Ethylacetat analog Abschn. 3.3.3 aufgearbeitet und die Wieder-

* Es wurden unbelastete Schilfproben von der gleichen Stelle verwendet, von der auch die Proben zur Erstellung der matrixangepassten Kalibrierung (Abschn. 4.2.3) stammten.

findungen mit Hilfe der Kalibrierungen nach Abb. 50 (Anhang S. XXVIIff.) bestimmt. Diese Versuche dienten gleichzeitig zur Bestimmung der Methodenwiederfindungen.

Tab. 14: Methodenwiederfindungen als Mittelwerte aus Dreifachbestimmungen für die Extraktion von dotierten Schilfproben (20 µg/kg je Komponente) bei Verwendung verschiedener Extraktionsmittel

	Aceton		Aceton/Ethylacetat 1:1		Ethylacetat	
	WFR in %	abs. Stabw. in %	WFR in %	abs. Stabw. in %	WFR in %	abs. Stabw. in %
DPMI	101	10,0	101	4,38	108	6,35
ADBI	104	10,4	100	2,17	112	4,41
AHMI	103	10,5	99,5	2,37	111	4,27
ATII	103	10,2	99,9	2,51	112	4,86
HHCB	108	12,2	99,1	2,71	104	7,55
MX	94,4	7,39	100	4,01	111	5,16
AHTN	106	10,9	101	2,59	113	4,68
MK	95,4	7,98	102	1,96	117	3,46
AMK	61,4	11,3	86,4	11,6	110	9,88

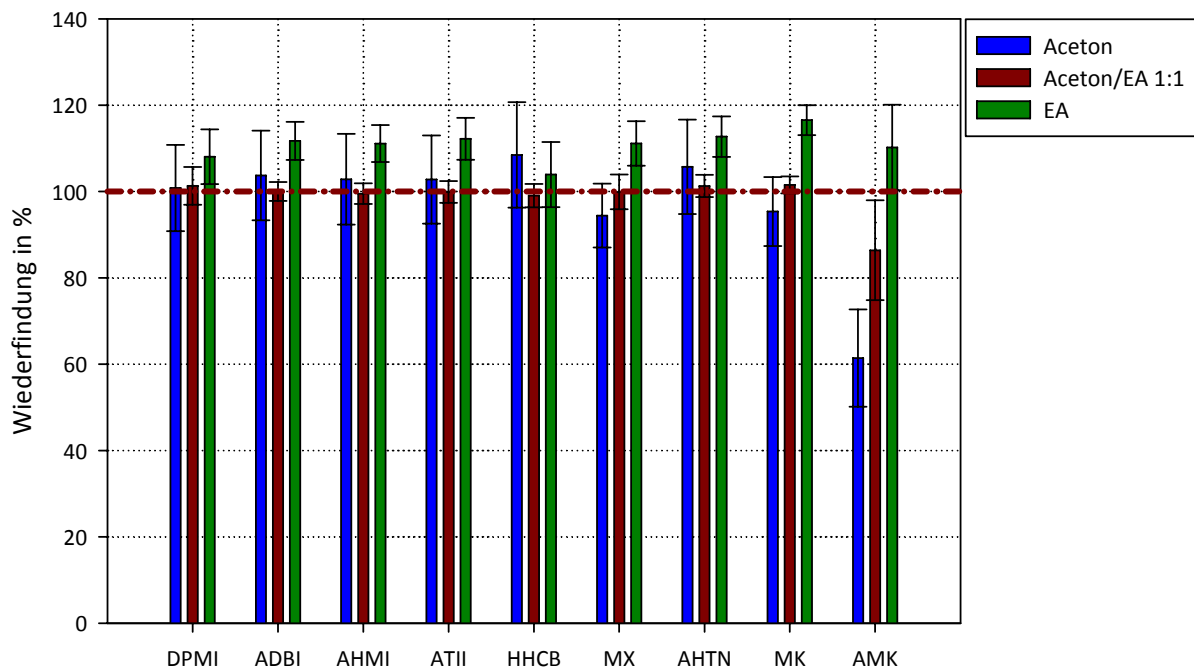


Abb. 29: Vergleich der Analytwiederfindungen in Abhängigkeit des Extraktionsmittels, dargestellt als Mittelwert mit Standardabweichung; (N = 3)

Aceton und Aceton/Ethylacetat stellten sich dabei als nicht geeignet heraus, da AMK mit diesen Extraktionsmitteln nur unzureichend wiedergefunden wurde. Mit Ethylacetat ergaben sich mittlere Wiederfindungsraten um 100 % für alle Analyte (Abb. 29 und Tab. 14). Die

Schilfproben von den Probenahmestellen wurden daher alle mit Ethylacetat extrahiert, um eine maximale Analytausbeute zu gewährleisten.

4.3.4 Blindwertproblematik

Eine saubere und exakte Arbeitsweise ist essentiell, um in der Spurenanalytik verwertbare Ergebnisse zu erzielen. Bei der Analytik von synthetischen Moschusverbindungen kommt erschwerend hinzu, dass diese Substanzen in vielen Haushaltsprodukten enthalten sind und so Querkontaminationen auftreten und falsch positive Werte generieren können. Es sind einige Verhaltensregeln einzuhalten, um dieses Risiko möglichst gering zu halten. So sollten zum Beispiel bei allen Arbeiten ständig Einweghandschuhe getragen und Einweg-Papierstatt Stoffhandtücher verwendet werden. Ebenfalls sollte der Gebrauch von parfümhaltigen Körperpflegeprodukten möglichst gering gehalten werden. Außerdem wurden alle Glasgeräte vor dem Gebrauch maschinengeschpült und bei 110 °C getrocknet. Die Glassäulen für die Festphasenextraktion der Wasserproben und das Cleanup der Sediment- und Pflanzenextrakte wurden vor dem Gebrauch bei 450 °C ausgeheizt.

Trotz dieser Maßnahmen wurden in Leermessungen Blindwerte der Analyte HHCB, AHTN und zum Teil auch für MK und AHMI registriert. Mit hoher Wahrscheinlichkeit stammen diese von den verwendeten Chemikalien und Materialien, die möglicherweise während Produktion, Vertrieb und Lagerung mit SMV in Berührung gekommen sind. Um die Ursache der Querkontaminationen auszumachen, wurden alle verwendeten Materialien dahingehend untersucht.

Jeweils 20 ml der destillierten organischen Lösemittel (Ethanol, n-Pentan, Ethylacetat, Aceton) wurden auf 1 ml eingeeengt, 100 µl des ISTD MX-D₁₅ (c = 2 ng/µl) zugegeben und 1 µl der Lösungen in das GC/MS-System injiziert. Von den verwendeten Festphasen (C₁₈ ec, SiO₂, GCB) wurden gemäß Abschn 3.3.1 und 3.3.2 Säulen hergestellt und mit jeweils 20 ml n-Pentan gespült. Die Extrakte wurden auf 1 ml eingeeengt und nach Zugabe des ISTD MX-D₁₅ (100 µl, c = 2 ng/µl) ebenfalls dem GC/MS zugeführt. Bei diesen Untersuchungen konnten in den Chromatogrammen, außer für den ISTD, keine Analytpeaks detektiert werden, sodass von den Lösemitteln und den Festphasen keine Verunreinigungen zu erwarten waren.

Als Hauptquelle der Kontaminationen wurden stattdessen die für die Filtration der Wasserproben und Sedimentextrakte verwendeten Filter ausgemacht. Es kamen für die Probenaufarbeitung mittelweitporige Papierfilter für qualitativ-technische Zwecke (Filtrak) und GF-3 Glasfaser-, sowie RC-Membranfilter (Macherey-Nagel) zum Einsatz. Für die Blindwertunter-

suchungen wurden jeweils zwei Papier- und vier Glasfaserfilter zerkleinert, mit 100 µl des ISTD MX-D₁₅ ($c = 2 \text{ ng}/\mu\text{l}$) versetzt und mit n-Pentan für 15 min im Ultraschallbad extrahiert. Zwei der vier Glasfaserfilter wurden vor dem Extrahieren 4 h lang bei 210 °C ausgeheizt. Die auf 1 ml eingeeengten Extrakte wurden anschließend mit GC/MS gemessen. Aus den Messungen ergaben sich verhältnismäßig hohe Blindwerte für HHCB und AHTN. Für alle anderen Analyte wurden in den Chromatogrammen keine Peaks detektiert. Durch das Ausheizen der Glasfaserfilter bei über 200°C konnten die Blindwerte reduziert werden oder sie waren danach besser reproduzierbar (Abb. 30 und Tab. 22, Anhang S. XVII).

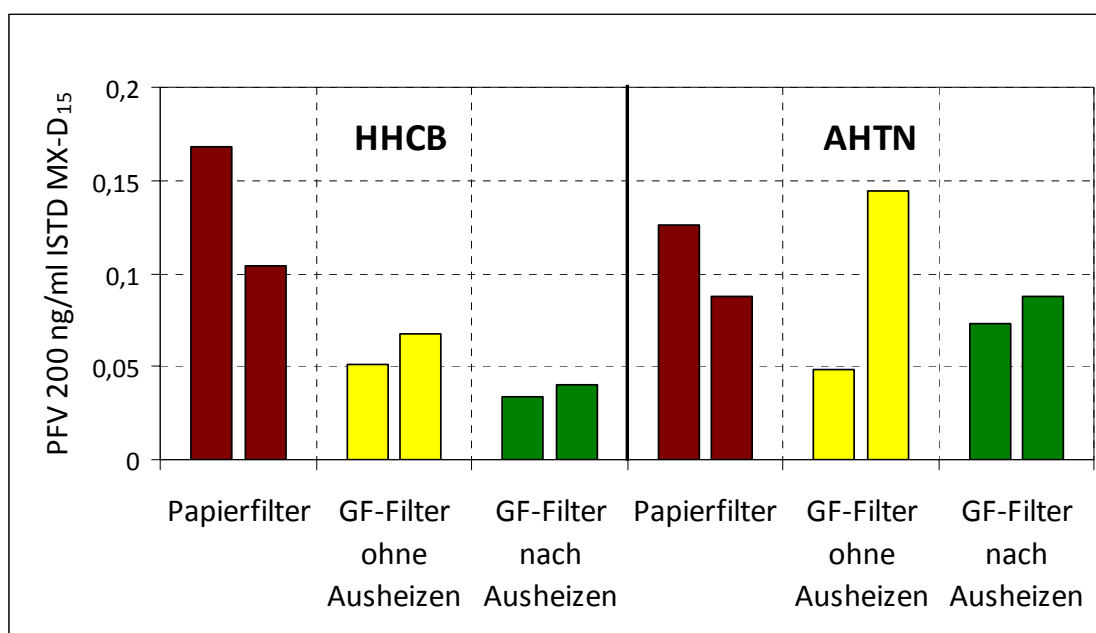


Abb. 30: Vergleich der extrahierten Mengen an HHCB und AHTN jeweils als zwei Einzelbestimmungen aus Papier- und Glasfaserfiltern, dargestellt als Peakflächenverhältnisse zu 200 ng/ml MX-D₁₅

Zur Reduzierung der Querkontaminationen durch die verwendeten Filter wurden diese vor jeder Verwendung mit einigen Millilitern destilliertem n-Pentan oder Ethylacetat gespült. Die Glasfaserfilter wurden zusätzlich vor Gebrauch bei 200 °C für mindestens 2 h ausgeheizt. Des Weiteren fiel in den ersten Vorversuchen eine Störkomponente auf, die die qualitative und damit auch quantitative Analyse von DPPI verhinderte. Diese Substanz konnte anhand des aufgenommenen Massenspektrums als ein Di-*tert.*-butylphenol identifiziert und in allen im Labor vorhandenen Lösemitteln, unabhängig von deren Reinheitsgrad, nachgewiesen werden. Die Verbindungen 2,4- und 2,6-Di-*tert.*-butylphenol dienen als UV-Stabilisatoren, sowie Antioxidationsmittel und befinden sich vermutlich produktionsbedingt in den Chemikalien. Die detektierte Fremdverbindung hat ein ähnliches Retentionsverhalten und Massen-

fragmentierungsmuster, sodass sie weder chromatographisch noch analytisch (Messung im SIM-Modus) ausreichend vom Analyten DPPI getrennt werden konnte. Alle eingesetzten Lösemittel wurden daraufhin vor Gebrauch redestilliert, was zu einer deutlichen Reduzierung der Interferenzen, verursacht durch das Di-*tert.*-butylphenol, in allen weiteren Chromatogrammen führte.

Alle Maßnahmen brachten zwar eine Reduzierung, aber keine vollständige Vermeidung von Blindwerten, die für die Verbindungen AHMI, HHCb, AHTN und MK gefunden wurden. Das Auftreten dieser Blindwerte, die quantitativ im Bereich der jeweiligen Nachweisgrenzen lagen, wurde durch regelmäßig durchgeführte Leermessungen kontrolliert. Wenn Blindwerte auftraten wurden sie für die Entscheidung, ob die entsprechende Verbindung in der Probe nachgewiesen werden konnte, herangezogen. Auf eine Korrektur der ermittelten Konzentrationen bzw. Gehalte aus den Proben um die Blindwerte wurde verzichtet.

4.4 Synthetische Moschusverbindungen in Wasser-, Sediment- und Pflanzenproben der Saale

4.4.1 Suspensierte Partikel

Da die untersuchten Verbindungen aufgrund ihres lipophilen Charakters an Partikeloberflächen adsorbieren können, wurden zunächst die beim Filtrieren der Wasserproben zurückgehaltenen suspendierten Partikel (SPM), getrennt von der wässrigen Phase, untersucht. Da die SPM allerdings zusammen mit den Filtern aufgearbeitet werden müssen, kann dies zu Problemen mit Blindwerten führen. Wie in Abschn. 4.3.4 bereits diskutiert wurde, sind HHCB und AHTN in Spuren u.a. in den GF-3 Glasfaserfiltern enthalten, was bei der Aufarbeitung zu Überbefunden bzw. falsch positiven Ergebnissen führen kann. Um zu testen welche Blindwerte sich durchschnittlich bei der Extraktion dieser Filter ergeben, wurden sechsmal jeweils ein Glasfaser- und ein Membranfilter* zerkleinert, mit 20 ml n-Pentan versetzt und für 10 min im Ultraschallbad behandelt. Nach Zugabe von 20 ng des ISTD MX-D₁₅ (50 µl, c = 400 pg/µl) zu den Extrakten, wurden diese auf 100 µl eingengt und mit GC/MS gemessen.

In allen Chromatogrammen konnten, neben dem zudotierten MX-D₁₅, Peaks für HHCB und AHTN gefunden werden. Diese Peaks wurden integriert und die entsprechenden Peakflächenverhältnisse gebildet. Mit Hilfe der entsprechenden Kalibrierfunktionen nach Abb. 48 (Anhang S. XVIIIff.) konnten daraus die jeweiligen Mengen HHCB und AHTN berechnet werden (Tab. 15). So wurden aus je einem Glasfaser- und Membranfilter durchschnittlich ca. 10 ng HHCB und ca. 5 ng AHTN extrahiert. Durch Maßnahmen wie Spülen oder Ausheizen der Filter war es nicht möglich die Blindwerte vollständig zu eliminieren, sodass sie in der Auswertung berücksichtigt werden müssten. Da sich der Erwartungsbereich für die Analyte in der Partikelphase bei ng/g befand^[70], wären mehrere Gramm SPM-Probe notwendig gewesen, um Analytsignale zu erzeugen, die sich signifikant von den Blindwerten abheben würden. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Menge an suspendierten Partikeln, die aus ca. 4 Litern Wasserprobe erhalten wurde, mit < 100 mg zu gering war, um die Analyte zu erfassen.

* Ein Glasfaser- und ein Membranfilter wurden jeweils für die Filtration der Wasserprobe von einer Probenahmestelle verwendet.

sen. In Vorversuchen zeigte sich, dass die erhaltenen Werte nicht von den Blindwerten in Tab. 15 zu unterscheiden und die Ergebnisse somit nicht auswertbar waren.

Tab. 15: Blindwerte für HHCB und AHTN aus den Filtern für die Wasserproben als Peakflächenverhältnisse und absolut extrahierte Mengen in ng

	Probe	PFV	Masse in ng
HHCB	1	0,105	6,04
	2	0,131	7,53
	3	0,283	16,20
	4	0,113	6,47
	5	0,163	9,36
	6	0,214	12,29
	Mittelwert	0,168	9,65
AHTN	1	0,043	2,83
	2	0,048	3,13
	3	0,122	7,93
	4	0,049	3,22
	5	0,095	6,21
	6	0,090	5,85
	Mittelwert	0,074	4,86

Da die suspendierten Partikel nicht aufgearbeitet werden konnten, wurden sie verworfen und nur der Anteil an gelösten SMV in der Wasserprobe untersucht.

4.4.2 Wasserproben

Wie in Abschn. 3.2.1 beschrieben, wurden in der Zeit von Juni 2011 bis Mai 2012 (Tab. 30, Anhang S. XXXIII) einmal monatlich Wasserproben von allen 13 Probenahmestellen (Abb. 14, S. 28) gesammelt. Diese Proben wurden im Labor gemäß dem Schema in Abb. 45 (Anhang S. XV) als Dreifachbestimmungen aufgearbeitet und ausgewertet. Je Probenahmestelle und Analyt ergab sich ein aus den drei Einzelbestimmungen gebildeter Mittelwert, sodass für jeden Analyten insgesamt 12 monatliche Datensätze zu je 13 Messwerten erhalten wurden. Jeder der 12 Datensätze musste dann einer statistischen Bewertung (Abb. 16, S. 39) unterzogen werden, um zu prüfen, ob man die Messwerte zu einer Grundgesamtheit zusammenfassen konnte. Die beiden Entscheidungskriterien für die Möglichkeit einer solchen Zusammenfassung waren, dass die Messwerte normalverteilt und keine statistischen Ausreißer vorhanden sein sollten.

Eine Normalverteilung konnte für alle Datensätze nachgewiesen werden und der jeweils größte und kleinste Messwert eines Datensatzes wurde dann dem Ausreißertest nach NALIMOV unterzogen. Nachgewiesene Ausreißer wurden gestrichen und dieser Test mit dem, um ein Element kleineren, Datensatz so lange wiederholt, bis keine Ausreißer mehr nachweisbar waren. Aus den verbliebenen Messwerten wurde dann ein Mittelwert berechnet, der die durchschnittliche Analytkonzentration im Oberflächenwasser der Saale, zum Zeitpunkt der Probenahme im Untersuchungsgebiet, widerspiegeln sollte. Während der Untersuchungen traten lediglich statistische Ausreißer nach oben auf, d.h. diese Analytkonzentrationen waren signifikant größer als diejenigen in den übrigen Proben des jeweiligen Probenatzes.

Betrachtet man zunächst das Auftreten von Ausreißern in Abhängigkeit der Probenahmestelle, bemerkt man, dass an zwei Stellen auffallend häufig solche Ausreißer auftraten (Abb. 31).

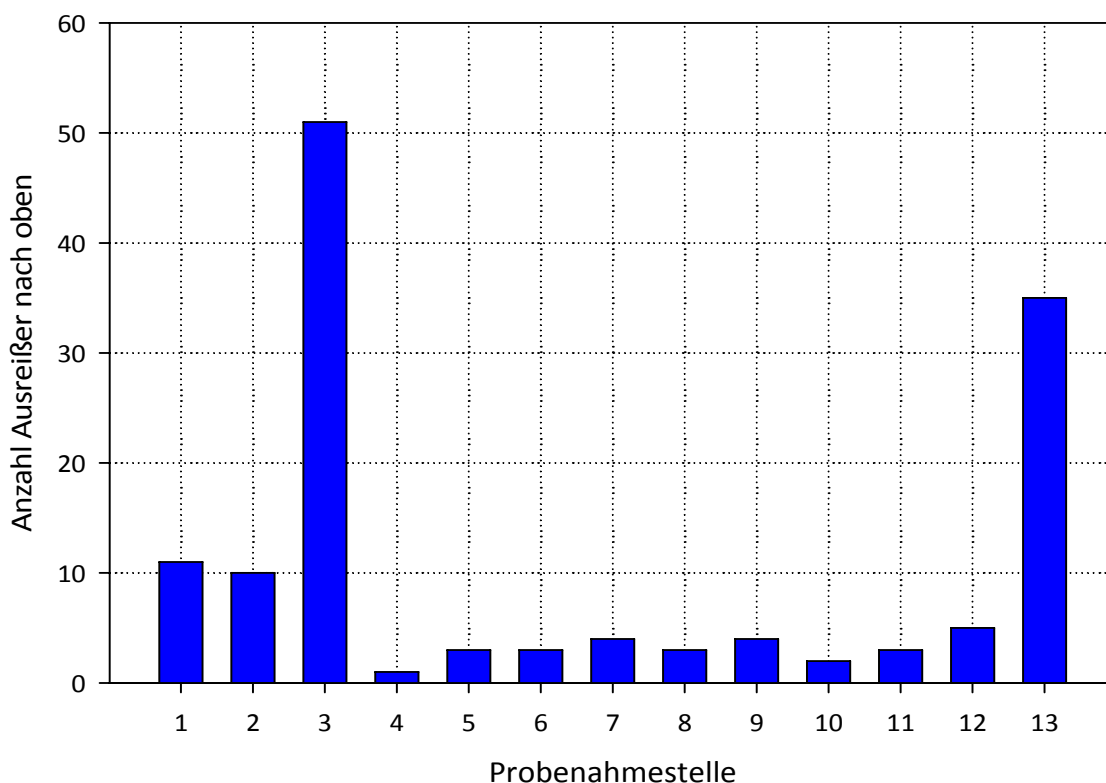


Abb. 31: Anzahl der als Ausreißer in den Datensätzen gestrichenen Werte, für jede Probenahmestelle

Diese Stellen können im Untersuchungsgebiet als Punktquellen für den Eintrag von SMV angesehen werden, da die Analyte praktisch immer in signifikant größeren Konzentrationen auftraten, als an den übrigen Orten. Es handelt sich bei diesen Stellen um den Ablauf der

Kläranlage Halle-Nord (KHN, Stelle 3) und die Mündung der Weißen Elster in die Saale (Stelle 13).

Die KHN ist das einzige Klärwerk im Probenahmegebiet und wird vom Betreiber mit einer Größe von 340 000 Einwohnergleichwerten (EW) angegeben. Sie verarbeitet somit das Abwasser der gesamten Stadt Halle (ca. 230 000 Einwohner) und das der umliegenden Gemeinden. Das überwiegend aus privaten Haushalten stammende Abwasser wird in einem modernen mechanisch-biologischen Verfahren mit zusätzlicher Stickstoff- und Phosphoreliminierung gereinigt und anschließend an der Stelle 3 in die Saale eingeleitet. Der größte Teil der gelösten Verunreinigungen wird in der biologischen Reinigungsstufe entfernt. Mikroorganismen im so genannten Belebtschlamm oxidieren kohlenstoff- und stickstoffhaltige Verbindungen zu CO_2 , NO_3^- und Biomasse. Chemikalien, die nicht oder nur schwer mikrobiell abbaubar sind (zu denen auch SMV gehören), können durch Adsorption an den Schlamm aus dem Abwasser entfernt werden ^[71].

In Deutschland regelt die Abwasserverordnung (AbwV) die Beschaffenheit von Abwasser, um in natürliche Gewässer eingeleitet werden zu dürfen. Der Reinigungsprozess wird dabei in erster Linie über die Bestimmung von Summenparametern (BSB₅, CSB, TN etc.) kontrolliert. Einige einzelne Verbindungen können sich dabei der Eliminierung entziehen, wobei die Effektivität der Entfernung solcher Stoffe von Kläranlage zu Kläranlage stark variieren kann, was am Beispiel der SMV deutlich wird. Die in der Literatur angegebenen, empirisch ermittelten, Eliminierungsraten für SMV in Kläranlagen, die nach dem Belebtschlammverfahren arbeiten, schwanken zwischen 25 % und > 95 % ^[49-51, 72]. Als Resultat der unvollständigen Entfernung können solche Verbindungen in unterschiedlich hohen Konzentrationen über das geklärte Abwasser in die Umwelt gelangen.

Dass Abwasseraufarbeitungsanlagen Haupteintragsquellen sog. Emerging Pollutants in die Umwelt sind, ist allgemein bekannt, jedoch dürfen indirekte Eintragswege nicht unterschätzt werden. Eine indirekte Emissionsquelle für Schadstoffe kann z.B. ein Mündungsgebiet sein, wenn der einmündende Fluss diese Schadstoffe mit sich führt.

In diesem konkreten Fall konnte gezeigt werden, dass die SMV-Konzentrationen in der Weißen Elster (Stelle 13) stets größer waren, als in den untersuchten Wasserproben der übrigen Probenahmeorte, mit Ausnahme der Stelle 3.

Etwa 30 km flussaufwärts der Stelle 13 befindet sich das Leipziger Klärwerk Rosental, das mit rund 500 000 EW die zentrale Kläranlage der Stadt ist. Es ist anzunehmen, dass das kommu-

nale Abwasser der Stadt Leipzig Hauptursache für die erhöhten SMV-Belastungen an der Stelle 13 sind.

Insgesamt lag die durchschnittliche Konzentration an SMV in der Saale über den gesamten Probenahmezeitraum im ng/l-Bereich (Tab. 31, Anhang S. XXXIV). Die größte Belastung ging von HHCB, dem am weitesten verbreiteten Vertreter der PCM, aus, gefolgt von AHTN, DPMI und MK (Abb. 32). Die Konzentrationen der nachgewiesenen Verbindungen lagen weitestgehend unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze (Vgl. Tab. 8, S. 44), lediglich HHCB konnte in allen Proben mit durchschnittlich 32 ng/l quantifiziert werden. An der Stelle 13 lag die mittlere HHCB-Konzentration mit 56 ng/l, wie bereits erwähnt, über dem Durchschnitt der Saale. Auch hier konnten AHTN, DPMI und MK im Bereich der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Die höchsten Belastungen wurden aber, wie erwartet, am Auslass der Kläranlage (Stelle 3) gefunden. Die durchschnittliche HHCB-Konzentration lag hier mit 721 ng/l mehr als 200-mal höher als im übrigen Probenahmegebiet. AHTN, DPMI und MK konnten im Ablauf der Kläranlage ebenfalls quantifiziert werden. Im Mittel lagen die Konzentrationen bei 59 ng/l (AHTN), 43 ng/l (DPMI) und 24 ng/l (MK). Sogar die eher selten verwendeten PCM AHMI und ADBI konnten in den Ablaufproben wiederholt, jedoch meist unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze, nachgewiesen werden. HHCB macht somit mehr als 80 % der SMV-Gesamtbelastung im geklärten Abwasser der KHN aus.

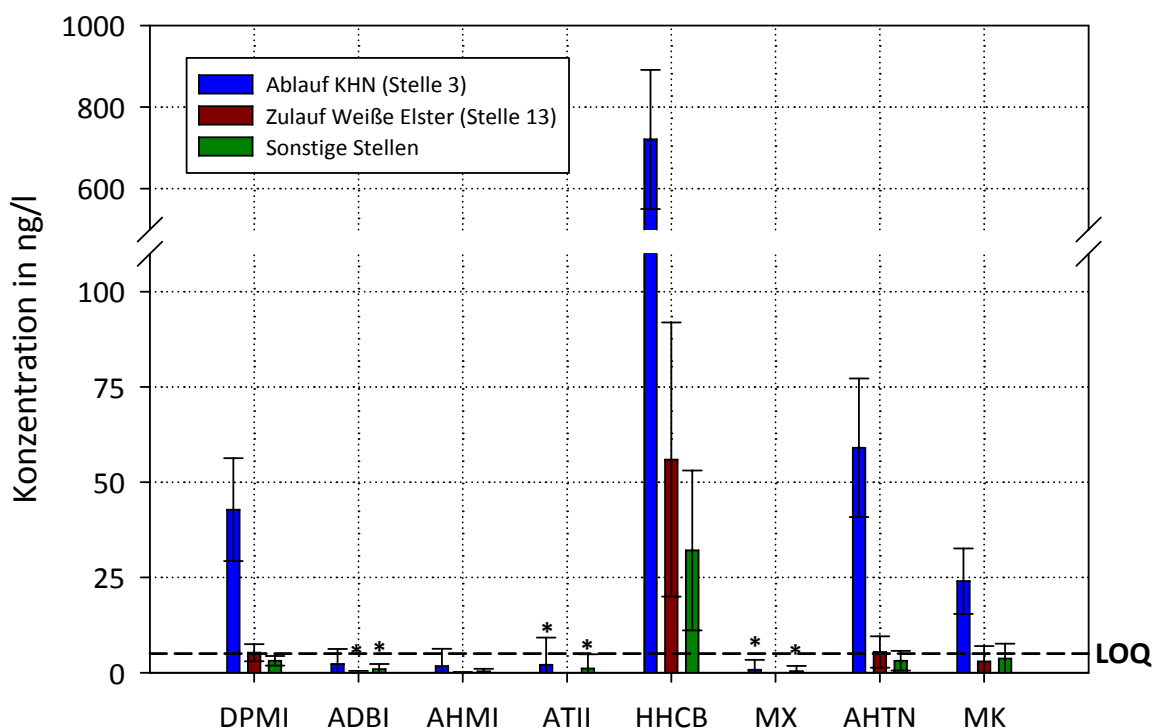


Abb. 32: Durchschnittliche Analytkonzentrationen in den Wasserproben über den gesamten Probenahmezeitraum, dargestellt als Mittelwerte \pm Standardabweichungen (N = 12); * = einmalig nachgewiesen

Die wesentlich niedrigeren Durchschnittskonzentrationen im Flusswasser, auch an den Stellen 1 und 2, flussabwärts des Kläranlagenauslasses, sprechen für eine hohe Verdünnung durch die Saale. Es ist daher notwendig die Analytkonzentrationen in Oberflächenwasser von Ablauf und Fluss separat zu betrachten. Innerhalb des Probenahmezeitraumes konnten alle acht Analyte sowohl in Ablauf-, als auch in Flusswasserproben nachgewiesen werden. Dabei traten am Kläranlagenauslass die Verbindungen ATII und MX, an den übrigen Stellen ADBI, ATII und MX nur bei einer einzigen Probenahme auf.

Verglichen mit den Ergebnissen anderer Studien sind die SMV-Konzentrationen sowohl im Ablauf, als auch im Flusswasser eher moderat (Tab. 16). Die Hauptkontaminanten in allen Studien sind HHCB und AHTN, während die anderen SMV mengenmäßig nur eine untergeordnete Rolle spielen. In dieser Arbeit wurde HHCB in Ablaufproben mit Konzentrationen zwischen 487 und 996 ng/l bestimmt. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit veröffentlichten Werten aus Klärwerken in Dortmund (Deutschland) und Peking (VR China) aus den Jahren 2004 bzw. 2009. Wesentlich höhere HHCB-Konzentrationen in Kläranlagenabläufen wurden z.B. 2007 und 2012 aus den USA veröffentlicht. Dort wurden bis zu 10 µg/l erreicht. Dem gegenüber stehen die vergleichsweise niedrigen Werte von 139 - 234 ng/l aus einem kanadischen Klärwerk, die 2006 publiziert wurden.

Die für Halle ermittelten AHTN-Konzentrationen von 29 - 90 ng/l befanden sich im Bereich der Ergebnisse aus Peterborough (Kanada, 2006), Peking (VR China, 2009) und Plymouth (Großbritannien, 2010). Sie lagen dagegen deutlich unter den berichteten Werten aus New York State und Lubbock (USA, 2007 und 2012).

Tab. 16: Vergleich der SMV-Konzentrationen (ng/l) in Kläranlagenabläufen und Oberflächenwasser aus verschiedenen Ländern; * = nicht untersucht, n.d. = nicht detektiert

Land (Jahr)	DPMI	ADBI	AHMI	ATII	HHCB	MX	AHTN	MIK	Quelle	
Kläranlagen- ablauf	Deutschland (2001)	110	270	310	6850	*	2240	*	[21]	
	Deutschland (2004)	*	*	*	652 - 795	*	197 - 240	*	[51]	
	Kanada (2006)	2,5 - 4,7	2,3 - 4	2,3 - 3,3	5,9 - 10,0	139 - 234	4,3 - 7,6	25 - 63	8,3 - 8,5	[73]
	VR China (2007)	60 - 100	n.d.	n.d.	n.d.	950 - 2050	*	100 - 140	*	[50]
	USA (2007)	*	*	*	*	2360 - 3730	*	495 - 807	*	[72]
	VR China (2009)	*	*	*	*	493 - 1258	*	47 - 191	*	[49]
	Großbritannien (2010)	*	<1 - 13	<1 - 8	*	987 - 2098	4 - 7	55 - 159	< 1 - 30	[70]
	USA (2012)	77 - 421	n.d.	n.d. - 129	n.d.	2928 - 10525	n.d.	328 - 1754	n.d. - 177	[74]
	Deutschland (2012)	23 - 74	n.d. - 14	n.d. - 16	n.d. - 25	487 - 996	n.d. - 9	29 - 90	13 - 44	diese Arbeit
	Deutschland (2001)	*	n.d. - 130	n.d. - 170	n.d. - 60	n.d. - 3150	*	n.d. - 1100	*	[21]
	USA (2004)	n.d.	n.d. - <0,1	n.d. - 0,7	n.d. - 0,2	n.d. - 7	<0,1	n.d. - 2	n.d. - 0,1	[75]
	Deutschland (2008)	*	*	*	*	n.d. - 678	*	n.d. - 299	*	[76]
	Oberflächen- wasser	VR China (2008)	n.d.	n.d.	n.d.	20 - 93	n.d.	8 - 20	n.d.	[45]
Republik Korea (2010)		*	*	*	100 - 13920	n.d.	30 - 2800	< 10 - 420	[48]	
USA (2012)		< 5	n.d.	n.d.	77 - 794	n.d.	56 - 112	n.d.	[74]	
Italien (2012)		*	< 0,25 - 23	*	< 0,05 - 1141	*	< 0,25 - 364	*	[77]	
Deutschland (2012)		< 4 - 10	n.d. - < 5	n.d. - < 5	n.d. - < 5	5 - 157	n.d. - 5	< 6 - 17	n.d. - 14	diese Arbeit

Häufig wird in entsprechenden Studien ausschließlich die Anwesenheit von HHCB und AHTN in Umweltproben untersucht, da sie zusammen ca. 95 % der produzierten PCM-Gesamtmenge ausmachen ^[8]. Für die Polycyclischen Moschusverbindungen DPMI, ADBI, AHMI und ATII, sowie für die Nitromoschusverbindungen MX und MK stehen daher nur wenige aktuelle Vergleichswerte zur Verfügung. In den Wasserproben der Stelle 3 waren, neben HHCB und AHTN, DPMI und MK die am häufigsten auftretenden SMV. Sie wurden in Konzentrationen von 23 - 74 ng/l, bzw. 13 - 44 ng/l gefunden und lagen damit im Bereich des AHTN.

Die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Ablaufproben, bezogen auf den SMV-Anteil, hängt auch davon ab in welchen Haushaltsprodukten die Stoffe vorhanden sind. Moschusverbindungen werden in zahlreichen Parfums, Deodorants, Duschgelen etc. ^[44-46, 78] verwendet und gelangen nach dem Anwenden, wie bereits erwähnt, über das Abwasser in Kläranlagen und von dort in die Umwelt. In einer Masterarbeit, die 2011 von SABRINA GELINSKI an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg angefertigt wurde, sind Duschgele, Shampoos, Haarspülungen, Parfums, Deodorants, Bodylotions und Sonnenmilch auf das Vorhandensein der auch in dieser Arbeit betrachteten SMV untersucht worden ^[79]. Darin ergibt sich für die untersuchten Produkte qualitativ ein ähnliches Analytmuster, wie in den Proben des Kläranlagenablaufes (Abb. 33).

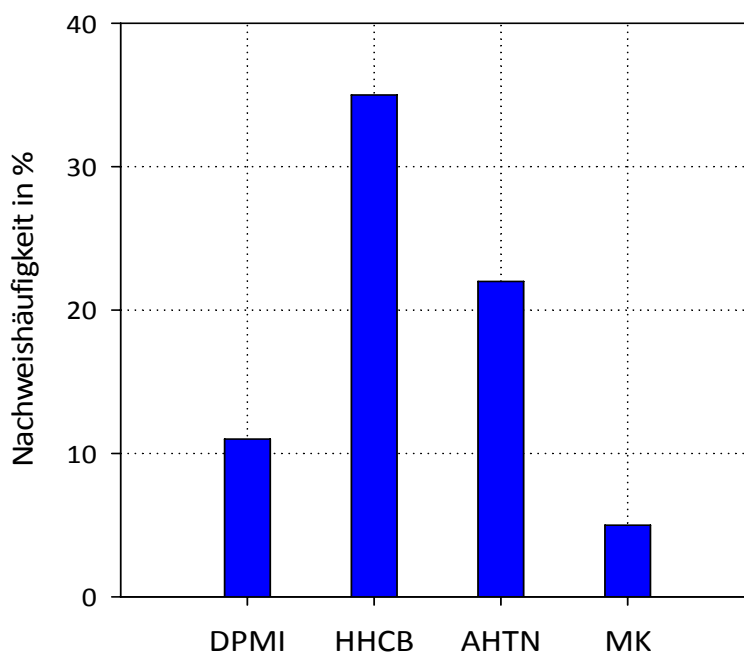


Abb. 33: Häufigkeit des Vorkommens von SMV in ausgewählten Pflegeprodukten (N = 37) nach ^[79]

So wurden HHCB (in 35 % aller Produkte nachgewiesen) und AHTN (22 %) am häufigsten gefunden, gefolgt von DPPI (11 %) und MK (5 %). Die höchsten Konzentrationen wurden in Parfümproben im Bereich von mg/ml gefunden. Dennoch ist anzunehmen, dass Produkte wie Duschgele oder Shampoos aufgrund der Art und Menge ihrer Anwendung am stärksten zur Belastung des Abwassers mit SMV beitragen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass sowohl die Zusammensetzung, als auch die Menge der eingesetzten Verbindungen von Produkt zu Produkt sehr unterschiedlich sind. Die Verwendung mehrerer verschiedener SMV in entsprechenden Produkten liegt in deren individuellen olfaktorischen Werten begründet. So ist es möglich, dass ein bestimmtes Analytmuster in Umweltproben auch auf die jeweiligen Präferenzen der Konsumenten zurückzuführen ist.

Das angesprochene Analytmuster aus den Ablaufproben lässt sich auch in den Flusswasserproben der Saale wiederfinden, wenn auch in wesentlich geringeren Konzentrationen. Auch in diesen Proben wurden HHCB, AHTN, DPPI und MK am häufigsten detektiert. Während HHCB mit 5 - 157 ng/l den Hauptanteil ausmachte, lagen die Konzentrationen von AHTN, DPPI und MK weitestgehend im Bereich der jeweiligen Bestimmungsgrenze (zwischen 4 ng/l und 6 ng/l), oder darunter. Die, im Vergleich zu den Proben der Stelle 3, wesentlich niedrigeren Konzentrationen sind in erster Linie auf die Verdünnung durch das Wasser der Saale zurückzuführen. Dass die KHN dennoch Einfluss auf die SMV-Konzentration in der Saale hat, wird u.a. dadurch deutlich, dass, verglichen mit den Stellen 4 - 12, durchschnittlich häufiger höhere Analytmengen an den Probenahmestellen 1 und 2 (flussabwärts der KHN) registriert wurden (Vgl. Abb. 31, S. 67).

In vergleichbaren Studien wurden teilweise erheblich größere SMV-Konzentrationen in Oberflächenwasser registriert (Tab. 16, S. 71). So wurde beispielsweise 2010 in Flusswasser nahe der koreanischen Stadt Busan HHCB in Konzentrationen bis zu 14 µg/l gemessen ^[48]. Aus diesen Publikationen lässt sich auch entnehmen, dass die Kontamination des Oberflächenwassers maßgeblich von der Dichte der Kläranlagen im Untersuchungsgebiet abhängig ist. Bei HEBERER ^[43] und FROMME ET AL. ^[21] sind Wasserproben von Orten mit einem großen Abwasseranteil wesentlich stärker belastet, als Proben von Stellen mit geringerem Anteil. Die verhältnismäßig niedrigen SMV-Konzentrationen im hier untersuchten Probenahmegebiet lassen sich damit auch durch die, mit nur einer zentralen Anlage im gesamten Bereich, sehr geringen Kläranlagendichte erklären. Über die Effektivität der SMV-Entfernung aus dem

Abwasser in der KHN liegen keine Daten vor. Eine jahreszeitliche Abhängigkeit der SMV-Konzentrationen in den Wasserproben konnte nicht beobachtet werden.

Für den weiteren Verbleib der Moschusverbindungen in der Umwelt kann Metabolisierung für einige Verbindungen eine gewisse Rolle spielen. Unter den sechs am weitesten verbreiteten PCM (HHCB, AHTN, DPMI, ADBI, AHMI und ATII) ist nur von HHCB ein Umwandlungsprodukt bekannt, das auch in Umweltproben nachgewiesen wurde. Während des Klärprozesses kann sich das Oxidationsprodukt HHCB-Lacton (Abb. 34) bilden, das anschließend mit dem geklärten Abwasser in die Umwelt gelangt ^[17, 51, 72].

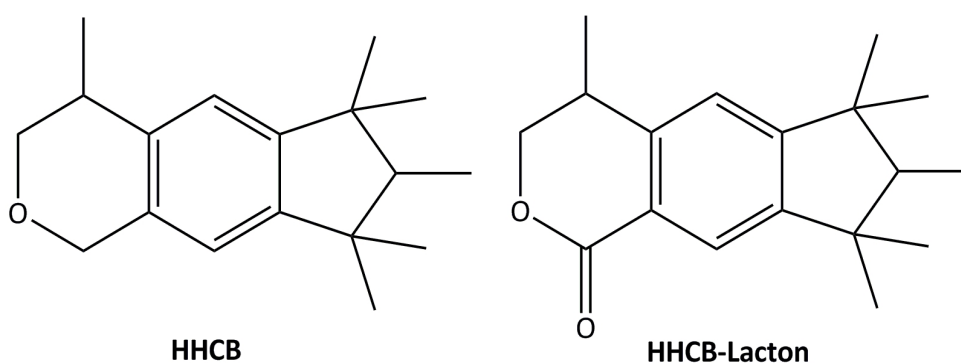


Abb. 34: Strukturformeln von HHCB und dessen primärem Metaboliten HHCB-Lacton

Dieser Metabolit kann aber auch in die Umwelt gelangen ohne in der Kläranlage gebildet zu werden. Da er bereits als „Verunreinigung“ in entsprechenden Haushaltsprodukten mit HHCB als Inhaltsstoff enthalten sein kann, ist es möglich, dass HHCB-Lacton auch auf denselben Wegen in die Umwelt gelangt, wie die übrigen SMV ^[44]. Die toxikologischen und umweltchemischen Eigenschaften des HHCB-Metaboliten sind bisher weitestgehend unbekannt. Bei der Klasse der Nitromoschusverbindungen wird dagegen vermutet, dass deren Amino-Derivate ein größeres Gefährdungspotential aufweisen, als die entsprechenden Mutterverbindungen ^[15, 39]. Die Bildung der NMV-Metabolite erfolgt unter anaeroben Bedingungen, z.B. während des Denitrifikationsschritts des Abwasserklärprozesses ^[17]. In Umwelt- und Abwasserproben konnten die Monoamino-Analoga von MX und MK wiederholt nachgewiesen werden ^[36, 37, 80]. Das Vorhandensein der Nitromoschusverbindung MK im Wasser der Saale und des Ablaufes der KHN lässt vermuten, dass auch der Metabolit Monoamino-Moschus-Keton (AMK, Abb. 35) im Untersuchungsgebiet zu finden ist. In einer 2012 von ANITA TRIPPLER an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg angefertigten Diplomarbeit wurden Wasser und Sedimentproben aus der Saale im Stadtgebiet von Halle (Saale) auf das

Vorhandensein von MX, MK und deren Monoaminometaboliten untersucht ^[62]. Es konnte sowohl im Ablauf der KHN, als auch im Flusswasser der Saale, AMK in geringen Konzentrationen von < 8,8 ng/l nachgewiesen werden. Das Verhältnis MK : AMK lag in den Proben bei ca. 2 : 1, was bedeutet, dass das MK aus dem Abwasser in signifikanten Mengen zu AMK umgewandelt wird. Es ist anzunehmen, dass AMK vornehmlich während des Klärprozesses gebildet wird, da die gefundenen Mengen im Ablauf zwar unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen, aber deutlich größer waren als in den übrigen Wasserproben.

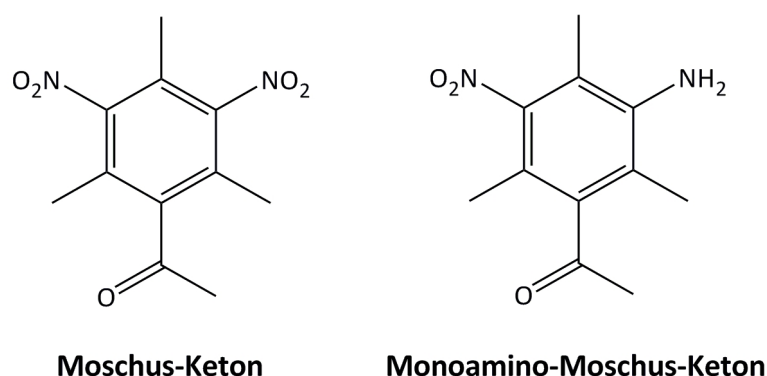


Abb. 35: Strukturformeln von Moschus-Keton und dessen Monoamino-Derivat

Diese Ergebnisse zeigen, dass eine Verwendung von NMV in Haushalts- und Pflegeprodukten auch immer mit einer Freisetzung der potentiell gefährlicheren Amino-Derivate in die Umwelt verbunden ist. Dort wo vergleichsweise hohe NMV-Belastungen in Umweltproben auftreten (Vgl. Tab. 16, S. 71), ist auch mit einem entsprechenden Vorkommen der Amino-Metabolite zu rechnen. Es wäre daher sinnvoll neben den SMV auch die relevanten Umwandlungsprodukte auf deren Vorkommen in Umweltproben zu untersuchen. Eine darauf ausgelegte routinemäßige Analytik zu entwickeln gestaltet sich dabei jedoch sehr schwierig, da für die Metabolite zurzeit keine Referenzstandards erhältlich sind und diese vorab aufwändig hergestellt werden müssen.

Zusammenfassend betrachtet ist die festgestellte Belastung von Oberflächenwasser der Saale aus dem untersuchten Gebiet im internationalen Vergleich eher niedrig. Neben der Kläranlage Halle-Nord führt die Weiße Elster, aus Richtung Leipzig kommend, erhöhte SMV-Konzentrationen in die Saale ein, was durch statistische Auswertungen der Messwerte gezeigt werden konnte. Den Großteil der in den Wasserproben gefundenen Analyte bildet HHCB, der am häufigsten verwendete künstliche Moschusduftstoff. Ein nicht zu unterschätzendes potentiell Risiko geht von der Nitromoschusverbindung MK aus, dessen Monoami-

no-Metabolit neben der Mutterverbindung ebenfalls in Wasserproben der Saale zu finden war ^[62]. Da MK gegenwärtig in verschiedenen Pflegeprodukten enthalten ist ^[79], wird auch kontinuierlich AMK in die Umwelt freigesetzt. Der mögliche Verbleib ist allerdings nur schwer abzuschätzen, da er bislang wenig erforscht ist.

4.4.3 Sedimentproben

Wie in Abschn. 4.4.1 erwähnt, ist es sehr wahrscheinlich, dass die im Wasser gelösten lipophilen SMV an der Oberfläche von suspendierten Partikeln, adsorbieren. Als Folge von Agglomeration und Schwerkraft sinken diese Partikel als Sediment auf den Grund des Flussbettes, sodass auch dort die Analyte gefunden werden können. Aus diesem Grund wurden für die bekannten Stellen (Abb. 14, S. 28) zeitgleich mit den Wasserproben auch Sedimentproben untersucht (Probenahme: Tab. 30, Anhang S. XXXIII). Die Aufarbeitung der getrockneten und gesiebten Proben erfolgte als Dreifachbestimmung gemäß dem Schema in Abb. 46 (Anhang, S. XVI) bzw. der Methode, die in Abschn. 3.3.2 beschrieben ist. Damit ergaben sich, wie bei den Wasserproben, für jeden Analyten 12 monatliche Datensätze. Jeder Datensatz bestand allerdings nur aus 12, statt 13, Werten, da es aufgrund der Gegebenheiten an Probenahmestelle 3 nicht möglich war, ausreichende Mengen an Sediment zu sammeln. Der Ablauf der KHN wird über einen 10 m langen und 15 m breiten, befestigten Kanal in die Saale eingeleitet (Abb. 36).



Abb. 36: Ablauf der Kläranlage Halle-Nord (Stelle 3) mit dem befestigten Ablaufkanal zur Saale

Durch die hohe Strömungsgeschwindigkeit, mit der das Wasser die Anlage verlässt, wird der Kanal kontinuierlich von möglichen sedimentierten Partikeln „freigespült“.

Für die übrigen Stellen konnten in den Extrakten während des Untersuchungszeitraums fünf der acht Analyte in Sedimentproben nachgewiesen werden (Abb. 37 und Tab. 32, Anhang S. XXXV).

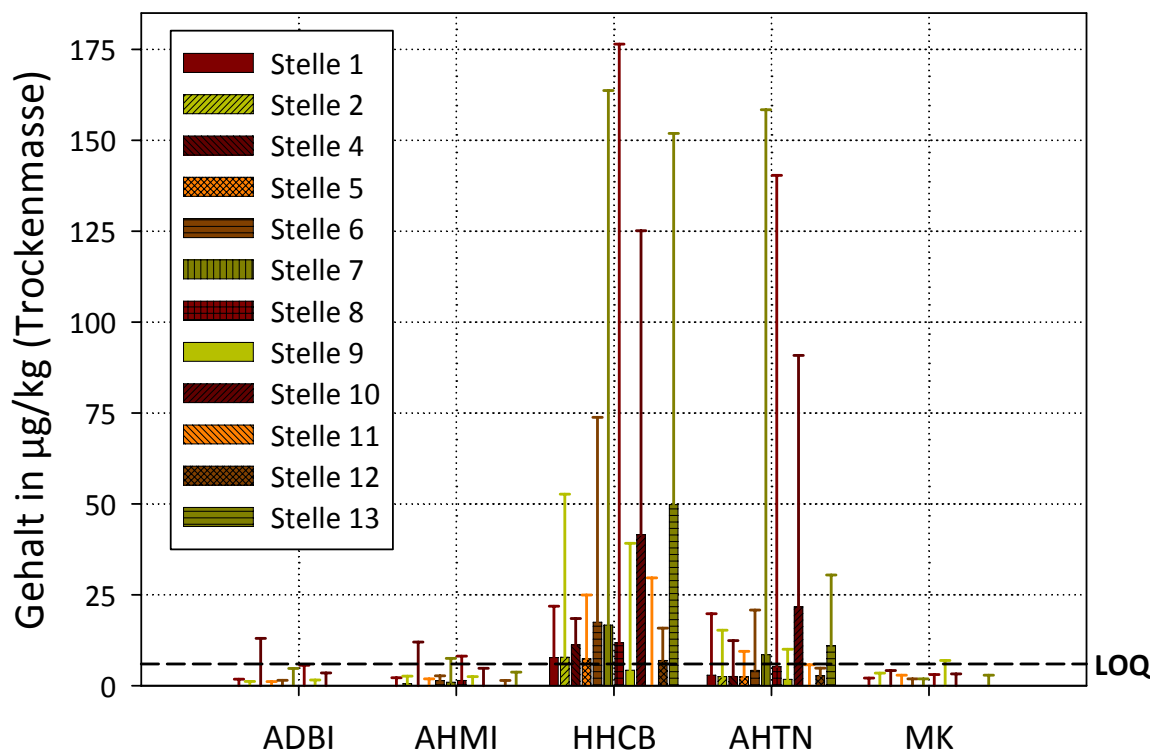


Abb. 37: SMV-Gehalte in den Sedimentproben der 12 untersuchten Probenahmestellen über den gesamten Probenahmezeitraum, dargestellt sind die Mediane und Maximalwerte (als Fehlerbalken)

Für die synthetischen Moschusverbindungen kann angenommen werden, dass als Quelle für die Belastungen der Flusssedimente ausschließlich die darüber liegende Wasserphase in Frage kommt. Es müsste daher ein Zusammenhang zwischen der Analytkonzentration im Wasser und dem Analytgehalt in der korrespondierenden Sedimentprobe festzustellen sein. Im einfachsten Fall würde eine lineare Abhängigkeit der Sedimentbelastung vom Wasser bestehen, sodass bei zunehmender Analytkonzentration im Wasser auch ein höherer Analytgehalt in den Sedimentproben zu beobachten wäre.

Um einen linearen Zusammenhang zwischen zwei Größen zu überprüfen, kann die PEARSON-Korrelationsrechnung durchgeführt werden. Als Maß für die gegenseitige Abhängigkeit von zwei Variablen x und y dient der Korrelationskoeffizient r , der sich aus dem mit Gleichung (14) (S. 36) berechneten Bestimmtheitsmaß R^2 nach $r = \sqrt{R^2}$ ergibt. Eine lineare Ab-

hängigkeit zwischen x und y liegt vor, wenn r signifikant verschieden von 0 ist und sie ist umso strenger, je näher $|r|$ an 1 liegt ^[81].

Für die in allen Wasser- und Sedimentproben am häufigsten nachgewiesene Verbindung HHCb wurde der lineare Zusammenhang zwischen den jeweiligen Gehalten in Sediment und Wasser überprüft. Dazu wurden aus den korrespondierenden Ergebnissen insgesamt 144 Wertepaare gebildet und eine lineare Korrelation durchgeführt (Abb. 38).

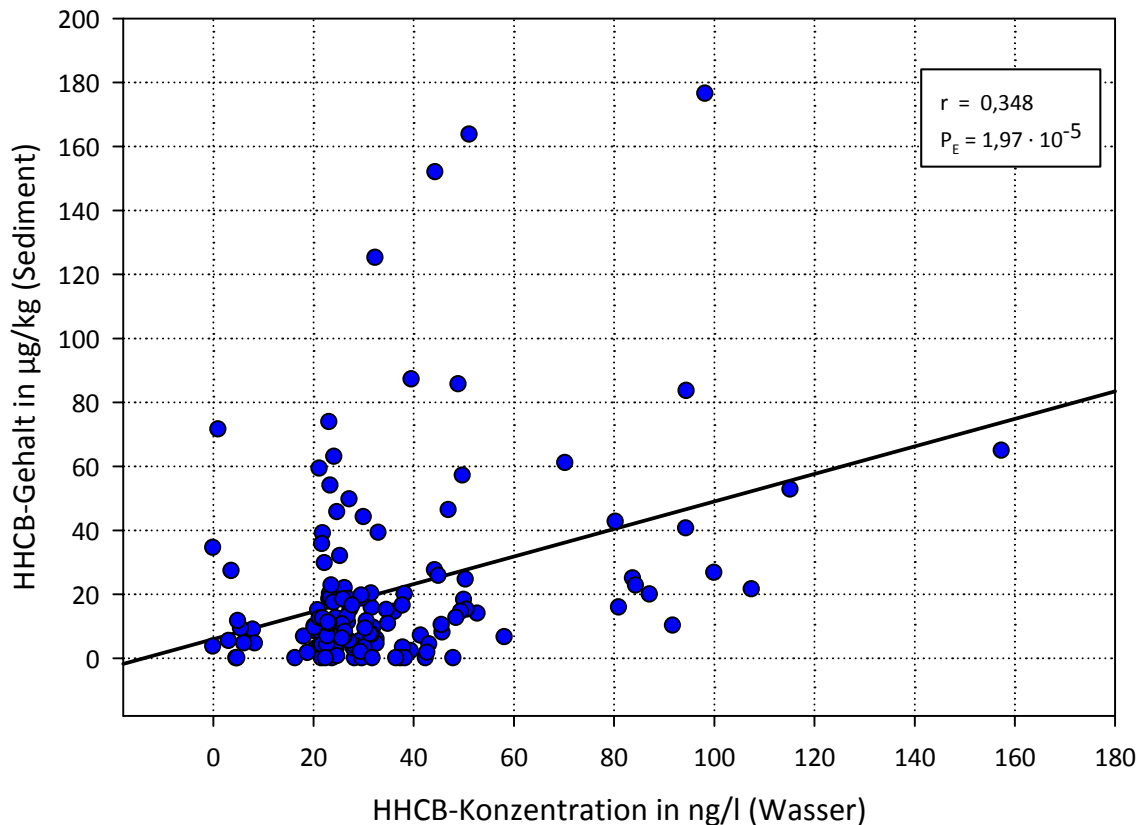


Abb. 38: Lineare Korrelation zwischen den korrespondierenden HHCb-Gehalten in Sediment- und Wasserproben (144 Wertepaare)

Die entsprechenden Berechnungen wurden mit dem Programm „SigmaPlot“ durchgeführt und ergaben einen Korrelationskoeffizienten von $r = 0,348$. Dieser Wert ist mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit P_E von 0,002 % signifikant verschieden von 0, eine wechselseitige Abhängigkeit der beiden Größen ist damit statistisch nachgewiesen. Das heißt, dass für HHCb ein Zusammenhang zwischen dem Sedimentgehalt und der Konzentration in der darüberliegenden Wasserphase besteht. Die Korrelation ist mit $r = 0,348$ allerdings nicht besonders stark ausgeprägt, was bedeutet, dass die Analytkonzentration im Wasser nicht allein ausschlaggebend für die Gehalte in den entsprechenden Sedimentproben sein kann. Zwar ist

das kontaminierte Wasser als Ursache für die Sedimentbelastungen anzusehen, jedoch muss der Grad der Belastung auch von anderen Faktoren abhängen.

Die Sedimenteigenschaften spielen bei der Anreicherung der Analyte ebenfalls eine wichtige Rolle. SMV adsorbieren z.B. besser an Feststoffen, die einen größeren Anteil an organischem Material aufweisen. Gleichzeitig ist die Desorptionseffizienz bei solchen Feststoffen geringer, sodass die Analyte stärker gebunden sind ^[82].

Für die Interpretation der erhaltenen Ergebnisse ist eine Charakterisierung der untersuchten Sedimentproben in Hinblick auf deren organischen Anteil hilfreich. Als Maß für diesen organischen Anteil, wurde der chemische Sauerstoffbedarf (s. Abschn. 3.4) bestimmt.

4.4.3.1 CSB der Sedimentproben

Die Bestimmung des CSB hat einige Vorteile gegenüber anderen Summenparametern mit ähnlicher Aussagekraft, wie z.B. dem gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffgehalt. So erfasst die Methode alle oxidierbaren Substanzen, unabhängig von deren Kohlenstoffgehalt und ist, da es sich um eine direkte Bestimmungsmethode handelt, sehr präzise.

Für jede Probe wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt und zu einem Mittelwert zusammengefasst, sodass am Ende für jede Probenahmestelle 12 Werte vorlagen.

Die in Abb. 39 und Tab. 33 (Anhang, S. XXXVII) dargestellten Ergebnisse zeigen zum Teil sehr starke Schwankungen, sowohl zwischen den Probenahmestellen, als auch innerhalb eines Datensatzes.

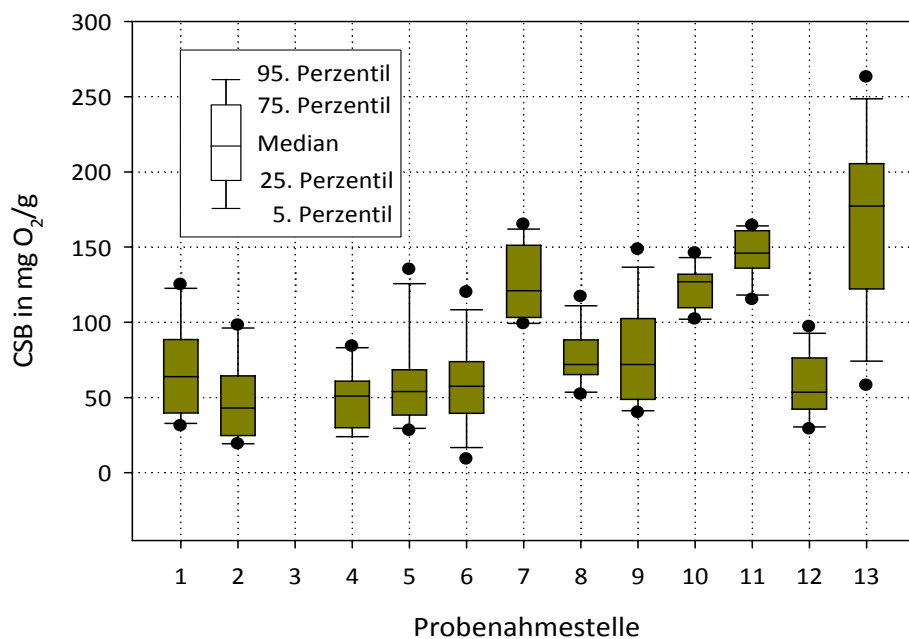


Abb. 39: Box Plot der über den gesamten Probenahmezeitraum bestimmten CSB-Werte für die untersuchten Sedimentproben, sortiert nach Probenahmestelle; • = Ausreißer

Das lässt auf einen hohen Grad an Heterogenität zwischen den einzelnen Proben schließen. Erkennbare äußere Unterschiede zwischen den Sedimenten konnten bereits bei der Probenahme ausgemacht werden. Abhängig von deren Herkunft erschienen einige Proben eher hell und sandig, während andere dunkler aussahen und einen offenbar größeren Anteil organischen Materials enthielten. Das unterschiedliche Äußere der Proben, deckte sich mit den Ergebnissen der CSB-Messungen. Die Sedimente der Stellen 1, 2, 4, 5, 6 und 12 hatten im Allgemeinen ein helles, „sandiges“ Erscheinungsbild. Gleichzeitig war deren CSB, verglichen mit den anderen Probenahmestellen, mit einem Median um 50 mg O₂/g am niedrigsten. Das lässt auf einen nur geringen organischen Anteil im Sediment schließen. Umgekehrt hatten die Proben der Stellen 7, 10, 11 und 13 eine wesentlich dunklere Färbung und einen „huminstoffreichen“ Charakter. Von den Sedimenten dieser Stellen wurden die größten CSB-Werte bestimmt (Mediane > 120 mg O₂/g), was auf einen großen Anteil organischen Materials zurückgeführt werden kann.

Das unterschiedliche Aussehen der Sedimente und die damit verbundenen unterschiedlichen Ergebnisse der CSB-Messungen haben ihre Ursache in den natürlichen Gegebenheiten an den jeweiligen Probenahmestellen. Helle „sandige“ Sedimente mit niedrigem CSB stammten von Orten mit vornehmlich hoher Strömungsgeschwindigkeit der Saale. Dort ist die Sedimentation von leichten Teilchen erschwert, sodass in den obersten Schichten des Flussbettes hauptsächlich Sandkörner und größere Partikel zu finden sind. An den Stellen 7, 10, 11 und 13 befinden sich zwei Naturschutzgebiete (Nordspitze Peißnitz und Rabeninsel) und ein Flussmündungsgebiet. Die dort wachsenden Pflanzen sorgen für einen kontinuierlich hohen Eintrag an organischem Material in den Fluss. Weiterhin sorgt die niedrige Strömungsgeschwindigkeit an den Stellen 7 und 10 für eine verstärkte Sedimentation, auch von leichteren Teilchen, die der Fluss mitführt (z.B. abgestorbene organische Materie).

Um einen Zusammenhang zwischen Analytgehalt und CSB zu überprüfen, wurden für die aus den Extrakten gewonnenen HHCB-Gehalte und die CSB-Werte der jeweiligen Sedimentproben eine lineare Korrelationsrechnung durchgeführt (Abb. 40). Es wurde ein Korrelationsfaktor von $r = 0,375$ ermittelt, der mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von $P_E = 0,0004 \%$ verschieden von 0 ist. Es liegt also eine gegenseitige Abhängigkeit von HHCB-Gehalt und CSB der Sedimentprobe vor. Der lineare Zusammenhang ist auch hier aufgrund des niedrigen Korrelationsfaktors als nicht sehr streng einzustufen.

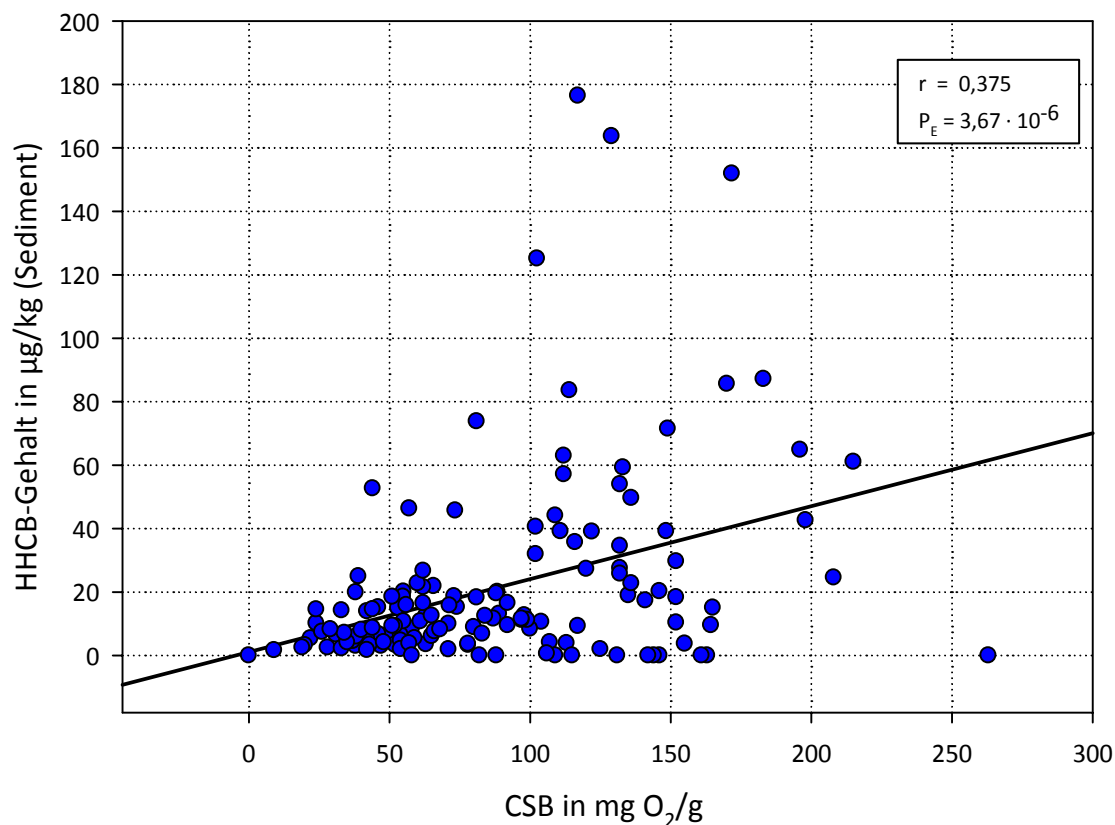


Abb. 40: Lineare Korrelation zwischen HHCb-Gehalt und CSB der Sedimentprobe (144 Wertepaare)

Neben den bereits angesprochenen, ist die Adsorption der Analyte an die Sedimente von vielen weiteren Faktoren, wie z.B. der Größe der Partikeloberfläche oder dem Stofftransport zur Phasengrenzfläche durch Diffusion, abhängig, die im Rahmen dieser Arbeit nicht gesondert untersucht werden konnten. Dennoch konnte gezeigt werden, dass die Beschaffenheit der Probe Einfluss auf die Kontamination mit SMV hat und dass Sedimentproben mit einem hohen CSB tendenziell höhere Analytgehalte aufweisen.

4.4.3.2 Diskussion der Sedimentgehalte

Aus der qualitativen Auswertung der Proben folgte, dass während der Probenahmephase insgesamt fünf der acht untersuchten SMV in den aufgearbeiteten Sedimentextrakten vorkamen. HHCb und AHTN waren die am häufigsten auftretenden Analyte, die in 91 % bzw. 89 % der Proben gefunden wurden. Seltener traten Spuren von AHMI (in 40 % der Proben), ADBI (14 %) und MK (12 %) auf. Die Verbindungen DPMI, ATII und MX waren in keiner der Proben zu finden.

Die statistische Auswertung (Abb. 16, S. 39) ergab, dass für die meisten der Datensätze keine Normalverteilung nachgewiesen werden konnte. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse und

somit eine Gesamtbetrachtung des Probenahmegebietes, wie für die Wasserproben, war daher für die Sedimente nicht möglich. In Abb. 37 (S. 77) ist eine Übersicht der Ergebnisse über das gesamte Untersuchungsgebiet dargestellt, man erkennt die deutlichen Unterschiede zwischen den Analytgehalten an den individuellen Probenahmestellen.

Neben den Ergebnissen selbst, waren auch die Schwankungen zwischen den Proben einer Probenahmestelle sehr verschieden. Diese Unterschiede können besonders gut anhand eines Box Plots veranschaulicht werden (Abb. 41).

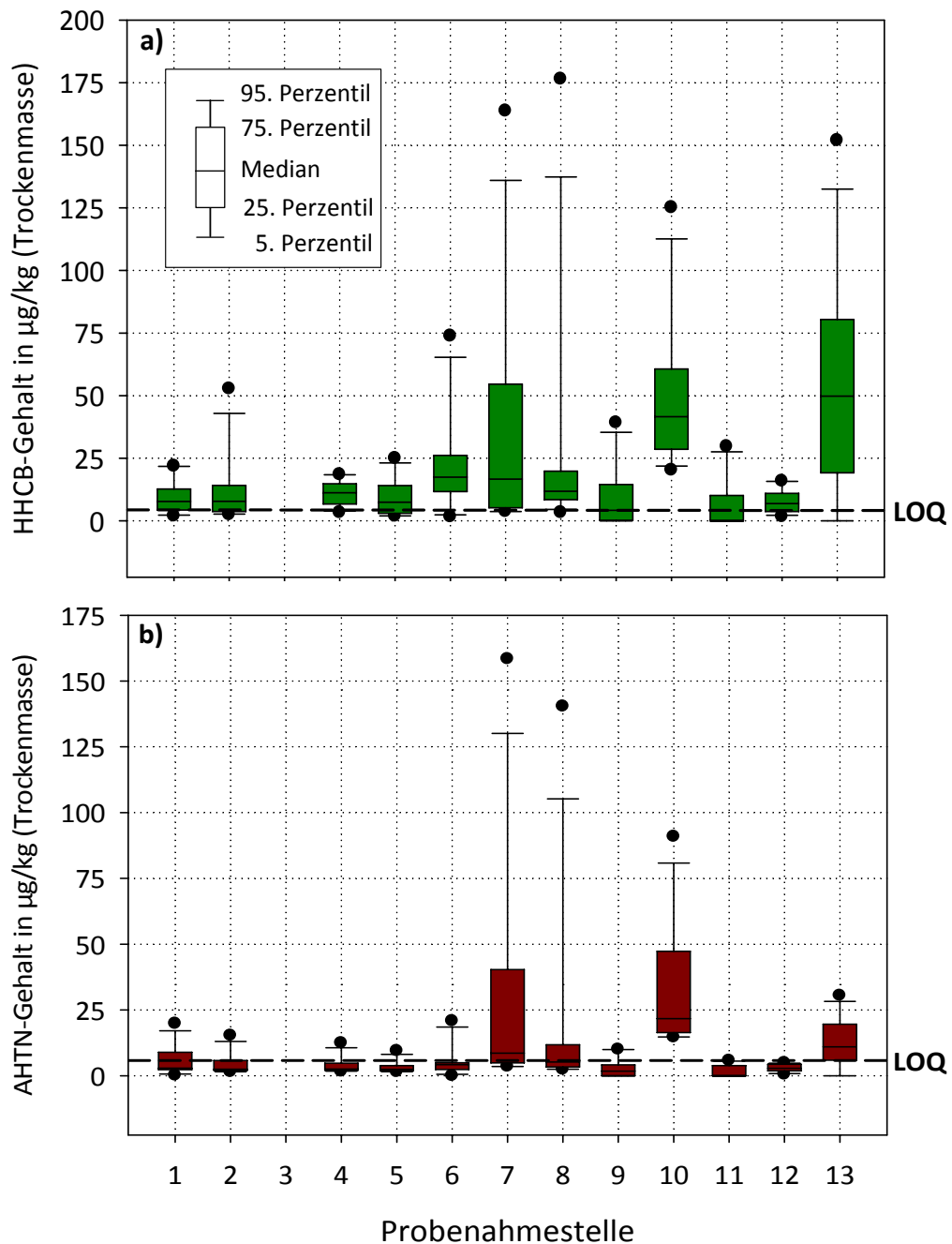


Abb. 41: Box Plot der Ergebnisse aus den Sedimentextrakten der 12 untersuchten Probenahmestellen für

a) HHCb und b) AHTN; • = Ausreißer

An einigen Stellen werden die Analytgehalte offenbar weniger stark von den vorherrschenden Gegebenheiten beeinflusst, als an anderen, sodass die Gehalte mancher Proben über den gesamten Untersuchungszeitraum nur wenig variierten.

Trotz der großen Schwankungen zwischen den SMV-Gehalten in den Proben, lässt sich, anhand der Ergebnisse für HHCB und AHTN, ein gewisses Muster für die Sedimentbelastungen erkennen. An den nördlichen Probenahmestellen 1, 2, 4 und 5 wurden immer vergleichsweise niedrige Werte bestimmt. Sie stiegen an den zentral gelegenen Stellen 6, 7, 8 leicht an und fielen an den südlicheren Punkten wieder ab. Die Standorte 10 und 13 fielen allerdings aus diesem Muster heraus, da dort wieder wesentlich höhere Gehalte für HHCB und AHTN auftraten. Das beschriebene Modell zeigte sich im Wesentlichen auch bei Betrachtung der Mediane der Analytgehalte für jede Probenahmestelle, wobei die Ausnahmestellungen der Punkte 10 und 13 so noch deutlicher hervortreten. Die Mediane der Sedimentgehalte von HHCB an den Stellen 10 und 13 lagen mit 41,6 µg/kg und 49,9 µg/kg mehr als 2,5-mal so hoch wie die an den restlichen Stellen. Die Mediane der AHTN-Gehalte waren mit 21,7 bzw. 11 µg/kg an den Stellen 10 und 13 ebenfalls deutlich höher, als an den übrigen Probenahmeorten. Damit ergibt sich, dass die größten mittleren SMV-Belastungen an diesen Stellen auftraten. Diese Ergebnisse sind nachvollziehbar, betrachtet man die individuellen Bedingungen an den jeweiligen Stellen. In den Wasserproben der Stelle 13 (Vgl. Abb. 32, S. 69) lagen die mittleren Analytkonzentrationen über dem Durchschnitt der Saale im untersuchten Gebiet. Da die Sedimentbelastungen mit den Analytkonzentrationen im Wasser zusammenhängen (Abb. 38, S. 78), sind auch erhöhte Analytgehalte in Sedimentproben der Stelle 13 zu erwarten. Hinzu kommt ein, verglichen mit den übrigen Proben, hoher mittlerer CSB-Wert (Abb. 39, S. 79), der wahrscheinlich auf einen hohen Anteil an organischem Material in den Sedimentproben zurückzuführen ist. Proben mit einem hohen CSB weisen tendenziell höhere Analytgehalte auf (Abb. 40, S. 81), da der damit verbundene vergleichsweise hohe organische Anteil die Adsorption begünstigt. Einen hohen CSB-Wert wiesen auch die Sedimentproben der Stelle 10 auf. Zusammen mit der geringen Strömungsgeschwindigkeit an der Probenahmestelle ergeben sich auch hier günstige Bedingungen für eine Adsorption und Anreicherung der SMV an die Sedimentoberfläche.

Demgegenüber stehen allerdings die wesentlich niedrigeren Analytgehalte in den Proben der Stellen 7 und 11, obwohl deren mittlerer CSB-Wert vergleichbar mit den Werten der Stellen 10 und 13 ist. Auffällig ist auch, dass nur in jeder dritten Probe der Stelle 11 die Ana-

lyte HHCB und AHTN überhaupt nachgewiesen werden konnten. Zum Vergleich: HHCB wurde in 96 % und AHTN in 94 % aller anderen Proben detektiert. Eine mögliche Ursache dafür könnte der hohe Schwefelgehalt dieser Proben sein, der sich bereits während der Aufarbeitung bemerkbar machte. Dies äußerte sich dadurch, dass während des Einengens der Extrakte der meisten Proben von Stelle 7 und fast aller Proben von Stelle 11 Schwefel ausfiel. Vor allem der überwiegende Teil der Proben von Stelle 11 hatte einen besonders hohen Schwefelgehalt im mg/g-Bereich. Wie bereits erwähnt, befinden sich in der Nähe der Probenahmestellen 7 und 11 die Naturschutzgebiete „Nordspitze Peißnitz“ und „Rabeninsel“. Hauptursache für die hohen Schwefelgehalte in den Proben dürfte der hohe Eintrag von Biomasse in das Flussgebiet an diesen Stellen sein. Schwefel kommt in (belebtem) organischem Material vor allem in Form der Aminosäuren Cystein und Methionin vor und gelangt so durch abgestorbene Lebewesen z.B. in Sedimentschichten. Das Vorhandensein von Schwefel in den Extrakten ist in zweierlei Hinsicht für die Bestimmung problematisch. Wird er, gelöst in der Messprobe, in das GC/MS-System injiziert, können die Analytpeaks im Gaschromatogramm überlagert werden. Dadurch können sie ggf. nur schwer oder gar nicht mehr ausgewertet werden. Liegt er als Feststoff in der Messprobe vor, kann dadurch sogar das GC/MS-Gerät beeinträchtigt werden. Es war daher notwendig, vor der Messung den Schwefel (gelöst oder als feste Phase) durch Zugabe von aktiviertem Cu-Pulver aus der Probe zu entfernen. War in einer Probe Schwefel enthalten, so konnte die erfolgreiche Eliminierung, durch die Bildung von schwarzem CuS beobachtet werden. Durch die vorangegangene Methodenentwicklung (Abschn. 4.3.2) wurde gewährleistet, dass während dieses Schrittes kein bedeutender Analytverlust auftrat (Methodenwiederfindungen zwischen 62 % und 96 %, s. Tab. 13, S. 58).

Für die Proben bedeutete dies, dass Sedimente mit hohem Schwefelgehalt nur sehr geringe oder nicht mehr nachweisbare Analytgehalte aufwiesen. Zwar begünstigt ein hoher Anteil an organischem Material die SMV-Adsorption an Sedimente, jedoch scheint ein gleichzeitig hoher Schwefelgehalt diesem Effekt entgegen zu wirken. Obwohl in fast allen Sedimentproben HHCB und AHTN nachgewiesen wurden, konnten sie in den meisten Proben der Stelle 11, nicht detektiert werden.

Quantitativ machten die beiden wichtigsten Vertreter der PCM in allen Sedimentproben fast den gesamten Anteil an nachgewiesenen SMV aus. Es konnten bis zu 176 µg/kg HHCB und maximal 158 µg/kg AHTN bestimmt werden. Die Anteile von AHMI, ADBI und MK waren dagegen verschwindend gering und erreichten überwiegend Werte unterhalb der Nachweis-

grenze von 1 µg/kg. In den Proben, in denen diese Analyte detektiert wurden, lagen deren Gehalte meist im Bereich der jeweiligen Bestimmungsgrenzen zwischen 3,5 µg/kg und 4,7 µg/kg (Vgl. Nachweis- und Bestimmungsgrenzen in Sedimentproben: Tab. 9, S. 45).

In vergleichbaren Studien wurde von qualitativ ähnlichen Ergebnissen berichtet (Tab. 17). Die Hauptkontaminanten darin waren ebenfalls HHCB und AHTN, während die übrigen SMV gar nicht oder in deutlich geringeren Mengen gefunden wurden. Die Größenordnung der angegebenen Analytgehalte schwankt dabei innerhalb einer ganzen Zehnerpotenz zwischen µg/kg und mg/kg. Sehr niedrige Mengen HHCB und AHTN von maximal 2,1 und 4,6 µg/kg wurden 2012 in Flusssediment aus Lubbock (USA) bestimmt. Demgegenüber stehen die 2002 veröffentlichten Werte von untersuchten Sedimentproben aus Berlin (Deutschland). Dort konnten an Standorten mit hohem Abwasseranteil bis zu 3600 µg/kg HHCB bzw. 2600 µg/kg AHTN gefunden werden. Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse ordnen sich etwas oberhalb der Werte von Sedimentproben des Flusses Suzhou im Stadtgebiet von Shanghai (VR China) aus dem Jahr 2008 ein.

Tab. 17: Vergleich der SMV-Funde in Sedimentproben aus Flussgebieten verschiedener Länder; Angaben in µg/kg Trockenmasse, n.d. = nicht detektiert, * = nicht untersucht

Land (Jahr)	DPMI	ADBI	AHMI	ATII	HHCB	MX	AHTN	MK	Quelle
Deutschland (2002)	n.d.	n.d. - 68	n.d. - 150	n.d. - 220	n.d. - 3600	*	20 - 2600	*	[43]
VR China (2008)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3 - 78	n.d.	2 - 31	n.d.	[45]
Großbritannien (2010)	*	n.d.	n.d.	*	11 - 17	n.d.	2 - 10	n.d.	[70]
USA (2012)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d. - 2,1	n.d.	n.d. - 4,6	n.d.	[74]
Deutschland (2012)	n.d.	n.d. - 13	n.d. - 12	n.d.	n.d. - 176	n.d.	n.d. - 158	n.d. - 6,9	diese Arbeit

Es werden allerdings in keiner der Vergleichspublikationen konkrete Aussagen zur Beschaffenheit der untersuchten Proben gemacht, sodass es schwierig ist, die absoluten Zahlen untereinander vergleichen zu können.

Ein weiterer erwähnenswerter Punkt ist der Vergleich der Analytmuster in den Sediment- und Wasserproben (Vgl. Abb. 32, S. 69 und Abb. 37, S. 77). Die Muster weichen klar voneinander ab, obwohl man erwarten könnte, dass die im Wasser nachgewiesenen Verbindungen auch im Sediment zu finden wären. DPMI, das als dritthäufigster Analyt im Oberflächenwas-

ser vorhanden war, konnte in keiner der Sedimentproben nachgewiesen werden. Dagegen traten ADBI und AHMI, die im Wasser in wesentlich geringeren Konzentrationen als DPMI vorlagen, vergleichsweise häufig in den Sedimentproben auf. Am deutlichsten werden die Abweichungen in den Analytmustern von Sediment und Wasser, wenn man die Verhältnisse von HHCB zu AHTN betrachtet. Bei allen in Tab. 17 angegebenen Studien fällt auf, dass die Unterschiede zwischen den Gehalten von HHCB und AHTN sehr gering sind. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den entsprechenden Verhältnissen der HHCB- und AHTN-Konzentrationen in Oberflächenwasser (Tab. 16, S. 71). Darin wird i.d.R. ca. 4 - 10-mal mehr HHCB als AHTN gefunden.

Eine mögliche Ursache für diese Differenzen ist das unterschiedliche Sorptionsverhalten der Analyte. Durch die experimentelle Bestimmung der FREUNDLICH-Adsorptionskoeffizienten von HHCB und AHTN an verschiedene Oberflächen (Tab. 18), konnten LITZ ET AL. zeigen, dass beide Verbindungen unterschiedlich stark an die untersuchten Böden adsorbierten ^[82]. Aus den Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass AHTN unter gleichen Bedingungen ein ausgeprägteres Adsorptionsbestreben aufweist, als HHCB. Damit verbunden wäre auch eine vergleichsweise stärkere Anreicherung von AHTN am Adsorbent.

Tab. 18: Vergleich der experimentell ermittelten FREUNDLICH-Adsorptionskoeffizienten K_f^{ads} für die Adsorption von HHCB und AHTN an verschiedenen Böden nach ^[82]

Probe	K_f^{ads} in cm^3/g	
	HHCB	AHTN
Boden 1	94,5	162,6
Boden 2	131,1	150,0
Boden 3	380,3	660,2
Klärschlamm	1251	1697

Das Vorhandensein bzw. Nichtvorhandensein der Analyte ADBI, AHMI und DPMI ist vermutlich auch auf deren unterschiedliches Sorptionsverhalten zurückzuführen. Es liegen allerdings für diese Verbindungen keine entsprechenden Daten vor, um diese These zu stützen. Darüber hinaus dürfte die, verglichen mit den anderen untersuchten SMV, hohe Wasserlöslichkeit des DPMI (Tab. 1, S. 11) eine entscheidende Ursache dafür sein, dass diese Verbindung eher in der wässrigen Phase zu finden ist. Neben verschieden stark ausgeprägten Adsorptionseigenschaften, könnte auch Metabolisierung zu einer Verringerung des HHCB-Gehaltes in Sedimenten beitragen. Dies würde jedoch voraussetzen, dass sich HHCB in sei-

nen Metaboliten HHCB-Lacton umwandeln kann, nachdem es bereits an das Sediment adsorbiert wurde. Ein entsprechender Mechanismus für die Umwandlung von HHCB in HHCB-Lacton unter den Bedingungen, die in einem natürlichen Flussbett herrschen, ist nicht bekannt.

Der bereits in Wasserproben nachgewiesene MK-Metabolit AMK konnte auch in entsprechenden Sedimentproben der Saale gefunden werden ^[62]. Die ermittelten Gehalte des AMK lagen zwar in allen Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1,3 µg/kg, jedoch zeigte sich, dass der Metabolit dazu neigt in vergleichbaren und zum Teil auch größeren Mengen, als die Mutterverbindung im Sediment aufzutreten. Diese Ergebnisse weisen am Beispiel des MK ebenfalls darauf hin, dass die Verwendung und Freisetzung von Nitromoschusverbindungen immer mit dem Risiko der gleichzeitigen Freisetzung der potentiell umweltgefährlicheren Amino-Derivate einhergeht.

4.4.4 Pflanzenproben

Neben der Analyse von Schadstoffen in unbelebten Umweltkompartimenten, sind Untersuchungen zur potentiellen Gefährdung von Lebewesen durch Kontaminationen von besonderer Bedeutung. Pflanzen, die Kontakt zu schadstoffbelastetem Wasser haben, nehmen auch immer die darin gelösten Verbindungen auf. Können diese Verbindungen nicht verwertet, abgebaut oder ausgeschieden werden, reichern sie sich dort an. Neben dem Risiko die Pflanze zu schädigen, beinhaltet dies die Gefahr, dass Umweltchemikalien, über deren Anreicherung in Pflanzen, Eingang in die Nahrungskette finden.

Am Beispiel des Schilfrohrs sollte untersucht werden, ob und in welchem Maße die im Wasser der Saale nachgewiesenen synthetischen Moschusverbindungen in ufernahen Pflanzen zu finden sind. Das Schilfrohr wurde ausgewählt, da es als Uferrandpflanze unmittelbaren Zugang zum (belasteten) Flusswasser und somit auch zu den darin gelösten SMV hat. Außerdem besitzt es eine große Bedeutung für den Menschen als Naturrohstoff.

Schilfrohr (*Phragmites australis*) gehört zur Familie der Süßgräser und wächst in natürlichen Feuchtgebieten an Rändern von Seen, Flüssen oder in Sümpfen. Es ist eine mehrjährige Pflanze, die sich vor allem über ein ausgedehntes Rhizomsystem vermehrt. Die ausgewachsenen Sprosssteile bilden an ihrer Spitze ab dem Sommer Blütenrispen, aus denen im späten Herbst die Früchte in Form kleiner Ährchen heranreifen. Das Schilfrohr ist ein vielseitiger Rohstoff, da alle Teile essbar sind bzw. verarbeitet werden können. So kann bspw. aus den Samen und den Wurzeln Mehl gewonnen oder die jungen Sprosse gerieben und zubereitet

werden. Im mitteleuropäischen Raum wird Schilfrohr hauptsächlich als Bau- und Dämmstoff eingesetzt. Außerdem kann es bei der Abwasseraufbereitung als Bodenfilter oder in Pflanzenkläranlagen zum Reinigen des Abwassers dienen^[83-85].

Die Untersuchungen der Schilfproben unterschieden sich von denen der Wasser- und Sedimentproben bezüglich der Analyte und der Probenahme. Da der Amino-Metabolit des MK bereits in Wasser- und Sedimentproben der Saale detektiert wurde, bestand die Möglichkeit, dass dieser somit auch in den Pflanzenproben zu finden sein könnte. Aus diesem Grund wurde das Spektrum der untersuchten Analyte um die Verbindung AMK erweitert. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf die Probenahmestellen 3 und 13 (Abb. 14, S. 28), da an diesen Stellen die größten Analytkonzentrationen in Wasserproben bestimmt wurden.

Wie in Abschn. 3.2.3 erwähnt, erfolgte die Probenahme im Oktober und November 2012. Für den Zeitpunkt der Untersuchungen wurde der Herbst ausgewählt, da sich das Schilf zu dieser Zeit am Ende der Vegetationsperiode befand. Eine mögliche Anreicherung der SMV in der Pflanze während der Wachstumszeit hätte an deren Ende ein Maximum. Dieser Umstand und die Wahl der am stärksten belasteten Probenahmestellen sollten eine Art „worst-case-Szenario“ für die Aufnahme von SMV durch Schilfrohr im Untersuchungsgebiet darstellen. Des Weiteren bildet Schilf im Herbst die Fruchtstände mit den Samen aus, die ebenfalls einer potentiellen Belastung ausgesetzt sind. Die gesammelten Pflanzenproben wurden in die Gruppen Früchte/Samen, Blätter/Stängel, sowie Wurzel aufgeteilt und jede Gruppe separat untersucht.

Dazu wurden jeweils 1 g der luftgetrockneten Probe verwendet und gemäß dem Schema in Abb. 47 (Anhang S. XVII), bzw. wie in Abschn. 3.3.3 beschrieben, aufgearbeitet. Insgesamt wurden 74 Proben von Stelle 3 und Stelle 13 (33 x Früchte/Samen, 30 x Blätter/Stängel, 11 x Wurzel) auf deren SMV-Gehalte untersucht.

In allen Pflanzenteilen konnten die polycyclischen Moschusverbindungen HHCB und AHTN nachgewiesen werden, die Gehalte der übrigen Analyte lagen unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenzen von 0,4 - 4,8 µg/kg (Vgl. Tab. 10, S. 46). Wie in den Wasser- und Sedimentproben ging auch in den Pflanzenproben der Hauptteil der nachgewiesenen SMV-Belastungen von HHCB aus. Die Analytgehalte in Schilf, das am Ablauf der KHN (Stelle 3) gesammelt wurde, waren dabei ca. 2 - 3-mal höher, als an Stelle 13 (Tab. 19).

Tab. 19: HHCb- und AHTN-Gehalte als Mittelwerte von Schilfproben an den Stellen 3 und 13, bezogen auf die Trockenmasse; N = Anzahl der Proben

		HHCb		AHTN		N
		Gehalt in $\mu\text{g}/\text{kg}$	abs. Stabw. in $\mu\text{g}/\text{kg}$	Gehalt in $\mu\text{g}/\text{kg}$	abs. Stabw. in $\mu\text{g}/\text{kg}$	
Stelle 3	Früchte + Samen	32,9	7,30	3,53	1,51	19
	Blätter + Stängel	6,62	3,36	< 2,75	-	15
	Wurzel	503	216	149	104	6
Stelle 13	Früchte + Samen	9,18	5,93	< 2,75	-	14
	Blätter + Stängel	< 3,89	-	< 2,75	-	15
	Wurzel	169	61,4	74,4	25,7	5

In den aufgearbeiteten Proben von Stelle 3 konnte HHCb stets oberhalb der Bestimmungsgrenze von $3,9 \mu\text{g}/\text{kg}$ nachgewiesen werden. Die HHCb-Gehalte in den jeweiligen Pflanzenteilen Früchte/Samen, Blätter/Stängel und Wurzel unterschieden sich dabei aber um Größenordnungen (Abb. 42). Die mit Abstand höchsten Gehalte waren mit durchschnittlich $503 \mu\text{g}/\text{kg}$ in den Schilfwurzeln zu finden. Sie überstiegen damit die mittleren HHCb-Gehalte im Hauptteil der Pflanze, den Stängeln und Blättern, um das etwa 100-fache. In den Fruchtständen, die sich am oberen Ende der Pflanze befinden, konnte HHCb im Mittel mit $33 \mu\text{g}/\text{kg}$ bestimmt werden.

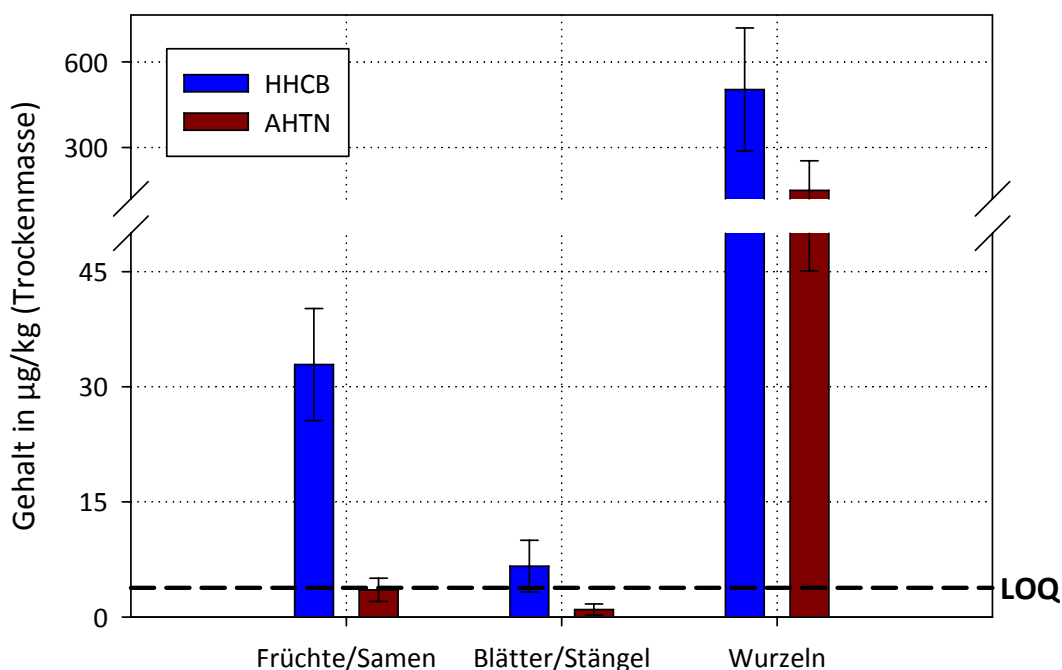


Abb. 42: HHCb- und AHTN-Gehalte in den Pflanzenteilen von Schilfproben der Stelle 3, als Mittelwerte aus 6 (Wurzeln), 15 (Blätter/Stängel) bzw. 19 (Früchte/Samen) Proben mit Standardabweichungen

Die Gehalte von AHTN waren allgemein geringer und lagen in den Blättern und Stängeln sogar überwiegend unterhalb der Bestimmungsgrenze ($2,8 \mu\text{g}/\text{kg}$). Fruchststände und Wurzeln waren dagegen mit durchschnittlich $3,5$ bzw. $149 \mu\text{g}/\text{kg}$ deutlich stärker mit AHTN belastet, sodass sich damit prinzipiell dasselbe Verteilungsmuster in den Pflanzenteilen wie für HHCb ergibt.

In den Schilfproben der Stelle 13 zeigte sich qualitativ das gleiche Bild. Es wurde in allen Kompartimenten HHCb und AHTN nachgewiesen, allerdings in geringeren Mengen als bei den Proben von Stelle 3 (Abb. 43). Die höchsten Gehalte traten erneut in Wurzelteilen auf. Sie erreichten für die fünf untersuchten Proben im Durchschnitt $169 \mu\text{g}/\text{kg}$ HHCb und $74 \mu\text{g}/\text{kg}$ AHTN. Ebenfalls wesentlich geringer belastet waren die Blätter und Stängel. Dort lagen die HHCb-Gehalte unterhalb der Bestimmungsgrenze von $3,9 \mu\text{g}/\text{kg}$ und AHTN konnte nur noch in Spuren nahe der Nachweisgrenze ($0,8 \mu\text{g}/\text{kg}$) detektiert werden. Dagegen waren, genau wie in den Schilfproben vom Ablauf der KHN, die Analytgehalte in den Fruchstständen auch bei den Proben der Stelle 13 wieder erhöht. Zwar konnte AHTN im Mittel auch hier nur unterhalb der Bestimmungsgrenze gefunden werden, jedoch lagen die entsprechenden HHCb-Gehalte mit $9,2 \mu\text{g}/\text{kg}$ deutlich über den Funden in Blättern und Stängeln.

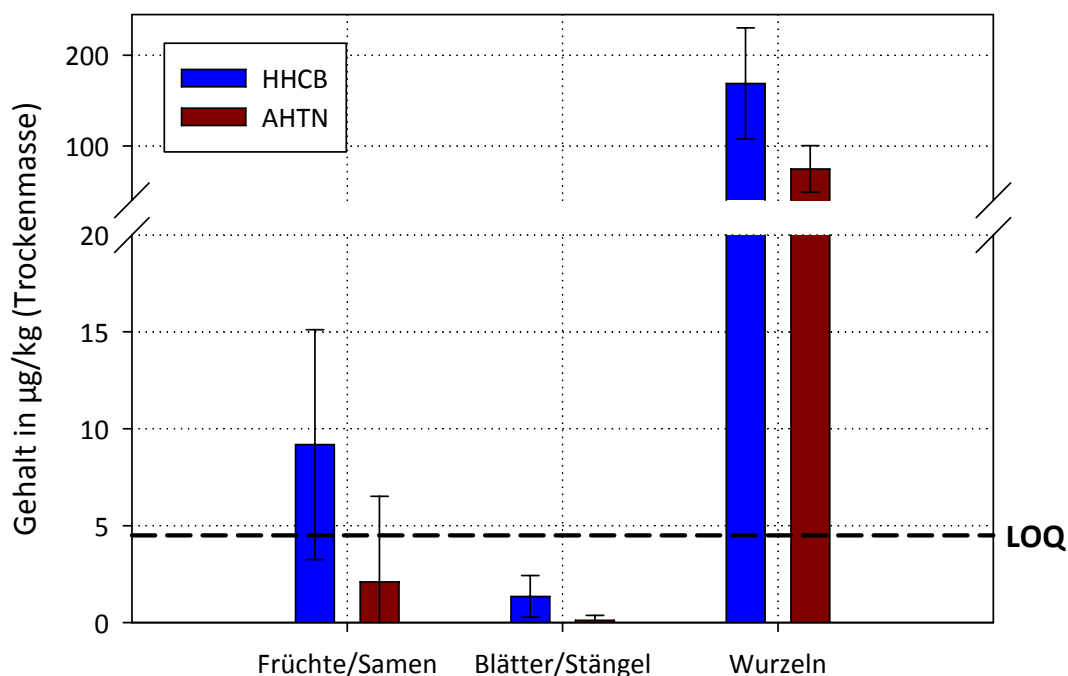


Abb. 43: HHCb- und AHTN-Gehalte in den Pflanzenteilen von Schilfproben der Stelle 13, als Mittelwerte aus 5 (Wurzeln), 15 (Blätter/Stängel) bzw. 14 (Früchte/Samen) Proben mit Standardabweichungen

Die Quelle der in den untersuchten Schilfproben nachgewiesenen SMV ist, wie bereits angesprochen, das Flusswasser, das aufgrund des Eintrags durch Kläranlagen diese Stoffe mit sich führt. Es ist sowohl eine Aufnahme aus dem kontaminierten Sediment bzw. Boden, als auch direkt über das Flusswasser denkbar.

Die Aufnahme von Wasser erfolgt bei höheren Pflanzen über die Wurzel, genauer durch die Wurzelhaare, deren Zellwände wasserdurchlässig sind. Es wird danach weiter in Richtung des Zentralzylinders transportiert, um von dort aus in den Sprossenteil der Pflanze zu gelangen. Wasser und alle gelösten Stoffe können sich zwischen den Zellwänden und Zellzwischenräumen des gesamten Rindengewebes ungehindert durch Diffusion verbreiten. Dieser Transport stoppt allerdings am so genannten „Casparischen Streifen“, einer dünnen Schicht in den Zellwänden der Endodermis, die das Rindengewebe der Wurzel vom Zentralzylinder abgrenzt. Der „Casparische Streifen“ ist undurchlässig für Moleküle, sodass Wasser und die für die Pflanze notwendigen Nährstoffe nur über Durchlasszellen in den Zentralzylinder und damit auch in den Sprossenteil gelangen können^[86]. Es erfolgt also bereits in der Wurzel eine Selektion der Wasserinhaltsstoffe, was in erster Linie dem Schutz der Pflanze vor Schadstoffen dient. Folglich müssen diese im Rindengewebe der Wurzel zurückbleiben und sich dort anreichern. Unterstrichen wird dieses Modell durch Untersuchungen zur Aufnahme von verschiedenen Umweltchemikalien durch Pflanzen unter Laborbedingungen. Die höchsten Belastungen wurden dabei ebenfalls in den Wurzeln der jeweiligen Pflanzen bestimmt^[82, 87].

Ein Eintrag der Analyte aus der Luft über die Blätter dürfte im Falle des Schilfrohrs keinen bedeutenden Beitrag zur Kontamination der oberirdischen Pflanzenteile haben. Zwar ist dieser Eintragsweg vor allem für flüchtige und lipophile Stoffe möglich, jedoch nur bis zu einer Höhe von wenigen Zentimetern über dem Boden effektiv. Darüber kommt es zu einem stärkeren Luftaustausch mit der Umgebung und damit auch zu entsprechend hohen Verdünnungseffekten der flüchtigen Verbindungen^[88, 89]. Der wahrscheinlichste Grund für das Vorhandensein von HHCB und AHTN in Blättern, Stängeln und Fruchtständen ist eine Verteilung der Verbindungen in der Pflanze über das Stofftransportsystem (Translokation). Dass ein solcher Weg möglich ist, zeigten Untersuchungen zur Aufnahme und Verteilung ¹⁴C-isotopenmarkierter Verbindungen in Pflanzen. Die Effektivität dieses Eintragsweges hängt dabei sehr von der Mobilität des jeweiligen Stoffes ab^[90]. Die niedrigen Analytgehalte in den Blättern und Stängeln, die nur zu ca. 1 % den Gehalten in den Wurzelproben entsprachen, deuten darauf hin, dass die SMV zwar gleichmäßig aber nur in geringen Mengen über das

Stofftransportsystem in der Pflanze verteilt werden. Eine Ausnahme bildeten die untersuchten Fruchtstände, da hier deutlich höhere Analytgehalte bestimmt wurden. Sie lagen etwa eine Größenordnung über denen des übrigen Sprosssteils. Ein zusätzlicher Eintragsweg, neben dem der Translokation, als Ursache für die stärkeren Kontaminationen dürfte eher unwahrscheinlich sein. Eventuell könnte ein größerer Nährstoffbedarf während der Ausbildung von Früchten und Samen bzw. der damit verbundene gesteigerte Stofftransport dafür verantwortlich sein, was allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht ausführlicher geprüft werden kann.

Mit den Ergebnissen der hier untersuchten Schilfproben konnte gezeigt werden, dass sich der überwiegende Teil der aufgenommenen SMV in der Wurzel konzentriert. Gleichzeitig steigen bei einer höheren Grundbelastung auch die Analytgehalte in den oberirdischen Kompartimenten an. Die größeren HHCB- und AHTN-Gehalte in allen Pflanzenteilen der Proben von Stelle 3 sind daher vor allem auf die hohen Analytkonzentrationen im Wasser des Kläranlagenablaufes zurückzuführen (Vgl. Tab. 31, Anhang S. XXXIV). Das untersuchte Schilfrohr von dieser Stelle wuchs in einem dichten Bündel innerhalb des Ablaufkanals und in unmittelbarer Nähe zum Auslass (siehe rechter Rand der Abb. 36, S. 76). Es hatte dort direkten Zugang zu dem geklärten Abwasser, das diese Verbindungen in verhältnismäßig großen Mengen enthielt.

Obwohl in den Wasserproben von Stelle 3 auch DPMI und MK in Konzentrationen, vergleichbar denen des AHTN, zu finden waren, konnten diese Verbindungen nicht in den entsprechenden Pflanzenproben nachgewiesen werden. Beide Stoffe unterscheiden sich sowohl strukturell, als auch bezüglich ihrer Lipophilie deutlich von AHTN (Vgl. der Strukturformeln: Abb. 3, Abb. 4 und Abb. 5, S. 5ff.; Vgl. der $\log K_{OW}$ -Werte: Tab. 1, S. 11). Die Stoffeigenschaften spielen, neben der Analytkonzentration im Wasser, für den Kontaminationsgrad der Schilfpflanze daher evtl. eine entscheidende Rolle.

Die Belastung von Uferpflanzungen mit SMV aus dem Wasser ist bisher nur wenig untersucht. In entsprechenden Publikationen, wie z.B. bei CHASE ET AL. ^[74], sind überwiegend SMV-Gehalte unterhalb oder im Bereich der Nachweisgrenze angegeben. Jedoch sind die untersuchten Proben meist nicht näher spezifiziert oder es wird die Pflanze als Ganzes erfasst. Auch wenn sich insgesamt geringe Schadstoffgehalte ergeben, tragen, wie hier am Beispiel des Schilfrohres gezeigt werden kann, die einzelnen Pflanzenteile unterschiedlich stark dazu bei. Ausgehend von den untersuchten Proben, beträgt die hochgerechnete Gesamtbelas-

tung* der Schilfpflanzen 12 µg/kg HHCB bzw. 2,5 µg/kg AHTN für Stelle 3 und 3 µg/kg HHCB bzw. 1 µg/kg AHTN für Stelle 13. Bei einem geschätzten Anteil von nur 1 % an der Gesamtmasse, würde die Wurzel dabei mit bis zu 80 % zur Gesamtbelastung der Pflanze beitragen. Gleichzeitig überstiegen die Mittelwerte der HHCB- und AHTN-Gehalte in den Wurzelproben von Stelle 13 sowohl die Mediane, als auch die Maximalgehalte der an derselben Stelle gesammelten Sedimentproben (Abb. 44). Daraus ergibt sich, dass die Anreicherung von HHCB und AHTN in den Wurzeln von Schilfrohr (und mutmaßlich auch anderer Uferstrandpflanzen) wesentlich stärker sein kann, als in Flusssedimenten. Betrachtet man also nur die Gesamtbelastung der Pflanze mit anderen Umweltkompartimenten, so kann dies zu einer Unterschätzung des Belastungspotentials führen.

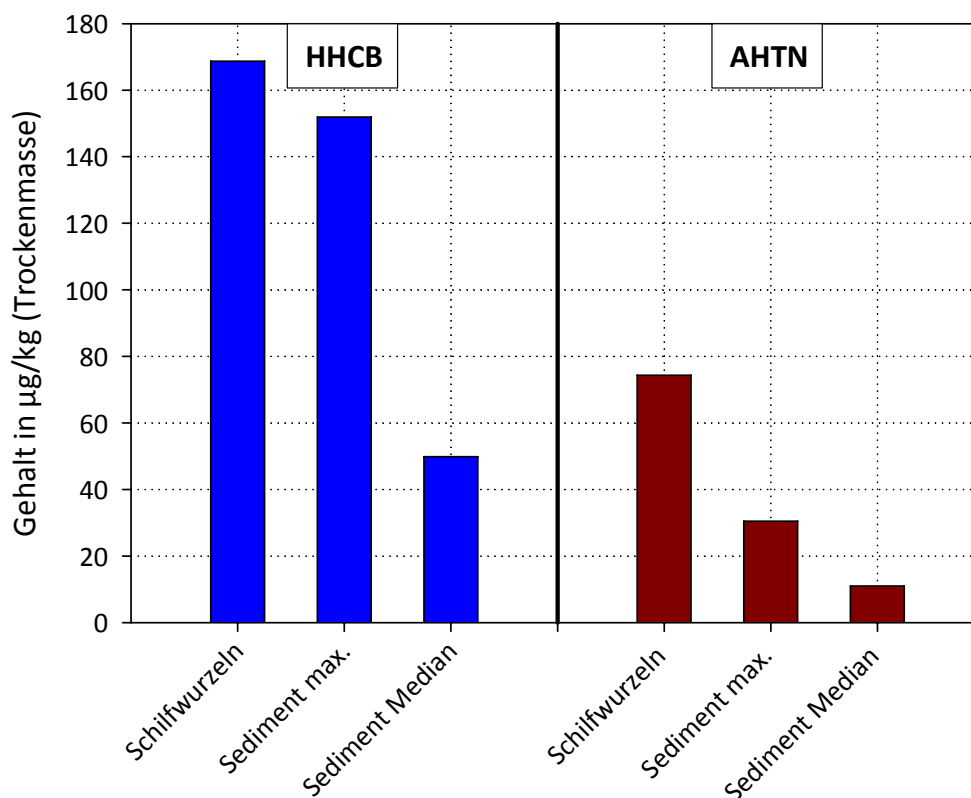


Abb. 44: Vergleich der mittleren HHCB- und AHTN-Gehalte von Schilfwurzeln mit den entsprechenden Maximalgehalten und Medianen der Sedimentproben von Stelle 13

Der Vergleich der Verhältnisse HHCB/AHTN in den untersuchten Umweltkompartimenten, zeigt in den Schilfwurzeln einen höheren relativen AHTN-Gehalt, als in den entsprechenden Wasserproben, was bedeutet, dass HHCB und AHTN unterschiedlich stark angereichert wer-

* Bei einer, auf Grundlage der gesammelten Proben, geschätzten Masseverteilung von 1 % Wurzel, 95 % Blätter und Stängel, sowie 4 % Früchte und Samen in einer Schilfpflanze.

den (Tab. 20). Eine ähnliche Beobachtung konnte bereits bei den Sedimentproben gemacht werden.

Tab. 20: Vergleich der durchschnittlichen Verhältnisse HHCB/AHTN in den drei untersuchten Kompartimenten Wasser, Sediment und Schilfwurzeln für die Probenahmestellen 3 und 13

		HHCB/AHTN	
		Stelle 3	Stelle 13
Wasser		12,8	8,9
Sediment		-	4,2
Schilf	Früchte + Samen	9,3	> 3,3 [*]
	Blätter + Stängel	> 2,4 [*]	> 1,4 [*]
	Wurzeln	3,3	2,3

Die wiederum höheren HHCB/AHTN-Verhältnisse in den Fruchtständen deuten für HHCB auf eine größere Mobilität und ein stärkeres Verteilungspotential innerhalb der Pflanze hin, vorausgesetzt, dass Translokation der bestimmende Eintragsweg ist.

Insgesamt lässt sich aus den Ergebnissen der untersuchten Pflanzenproben feststellen, dass synthetische Moschusverbindungen grundsätzlich von Schilfrohr aufgenommen und angereichert werden können. Die Verteilung innerhalb der Pflanze ist dabei jedoch sehr unterschiedlich. Die größte Akkumulation konnte in den Wurzeln festgestellt werden, wohingegen der Großteil der Pflanze eher gering belastet war. Weiterhin zeigte sich, dass die Fruchtstände, im Vergleich zum übrigen Teil der Sprossachse, erhöhte Analytgehalte aufwiesen. Eine stärkere Anreicherung von Umweltchemikalien in Fruchtständen von Pflanzen erhöht auch das Risiko eines Eintrags in die Nahrungskette. Für eine Beurteilung der Gesamtbelastung ist daher auch die Betrachtung der einzelnen Pflanzenkompartimente notwendig.

^{*} Der entsprechende AHTN- und/oder HHCB-Gehalt liegt unterhalb der Bestimmungsgrenze.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, einen Überblick über das Vorkommen und den Verbleib von synthetischen Moschusverbindungen, die in Kosmetik- und Pflegeprodukten verwendet werden, in der Flusslandschaft der Saale im Stadtgebiet von Halle (Saale) zu erhalten. Dazu wurden die jeweiligen Gehalte von sechs polycyclischen und zwei Nitromoschusverbindungen in Wasser- und Sedimentproben, sowie die Gehalte dieser acht Analyte und einem Umwandlungsprodukt in Pflanzenproben von insgesamt 13 Probenahmestellen entlang der Saale (Abb. 14, S. 28) untersucht. Die Messungen von Wasser- und Sedimentproben erfolgten dabei regelmäßig einmal monatlich über einen Zeitraum von einem Jahr, um eine ausreichende Anzahl an Daten für eine möglichst genaue Bewertung der allgemeinen Belastung zur Verfügung zu haben. Bei den untersuchten Pflanzen handelte es sich um Proben von Schilfrohr, das im gesamten Untersuchungsgebiet vorkommt und direkten Zugang zum Flusswasser hat.

Vor Beginn der eigentlichen Untersuchungen war es notwendig, entsprechende Methoden für die Bestimmung der Analyte in den jeweiligen Umweltkompartimenten zu erstellen und zu validieren. Dazu mussten die Analyte aufkonzentriert und die Proben für die anschließende Analytik vorbereitet werden. Die qualitative und quantitative Bestimmung in den Proben erfolgte mittels GC/MS-Messungen im SIM-Modus. Ziel der Methodenentwicklung sollte es sein, die Moschusverbindungen sicher und reproduzierbar im Ultraspurenbereich quantifizieren zu können, da der Erwartungsbereich der Stoffe in den Realproben im ppb-Bereich und darunter lag. Es konnten für alle untersuchten Kompartimente entsprechende Methoden erstellt werden, mit denen es möglich war, die Analyte in akzeptabler Ausbeute zu extrahieren. Die Wiederfindungsraten der Analyte lagen für Wasserproben zwischen 83 % und 115 % (Mittel: 94 %), für Sedimentproben zwischen 62 % und 96 % (Mittel: 78 %) und für Schilfproben zwischen 104 % und 117 % (Mittel: 111 %). Mit diesen Methoden (Abb. 45 - Abb. 47, Anhang S. XVff.) konnten die synthetischen Moschusverbindungen bis zu einer minimalen Konzentration von 1 ng/l in Wasserproben und bis zu 1 µg/kg bzw. 0,4 - 4,8 µg/kg in Sediment- bzw. Pflanzenproben nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde für alle Sedimente deren chemischer Sauerstoffbedarf bestimmt, um die Proben bezüglich ihres Anteils an organischem Material zu charakterisieren.

Im Oberflächenwasser der Saale konnten innerhalb des Untersuchungszeitraumes von 12 Monaten alle acht Analyte mind. einmal nachgewiesen werden. Die höchsten Konzentrationen

nen wurden dabei im Ablauf der Kläranlage Halle-Nord, dem einzigen Klärwerk im Probenahmegebiet, gemessen. Dort lagen HHCB mit durchschnittlich 721 ng/l, AHTN mit 59,1 ng/l, DPMI mit 42,8 ng/l und MK mit 24 ng/l vor. Alle anderen nachgewiesenen Verbindungen waren nur in Spuren unterhalb der Bestimmungsgrenze vorhanden. In den übrigen Wasserproben war die Belastung mit den Moschusverbindungen wesentlich geringer und lag im niedrigen ng/l-Bereich. Die höchsten Konzentrationen wurden für HHCB, das als einzige Verbindung in allen Proben quantifiziert werden konnte, ermittelt und erreichten durchschnittlich 32,1 ng/l. Ebenso häufig, jedoch überwiegend in Konzentrationen unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen, wurden AHTN, DPMI und MK nachgewiesen. ADBI und AHMI tauchten nur in einigen Proben auf, ATII und MX wurden nur je einmal gefunden. Mit Hilfe einer statistischen Auswertung der Messdaten konnte neben dem Ablauf der Kläranlage Halle-Nord eine zweite Probenahmestelle ausgemacht werden, bei der die Analytkonzentrationen stets signifikant größer waren, als in den Wasserproben der anderen Stellen. Es handelte sich dabei um den Zulauf der Weißen Elster, die dort aus Richtung Leipzig kommend in die Saale mündet. Beide Stellen können als lokale Eintragsquellen für die synthetischen Moschusverbindungen im Probenahmegebiet angesehen werden.

Die Analytgehalte der Sedimentproben waren sehr variabel und schwankten, sowohl von Probenahme zu Probenahme, als auch zwischen den Probenahmestellen. Innerhalb der 12-monatigen Untersuchungsphase konnten fünf der acht Analyte in Sedimentproben nachgewiesen werden. Am häufigsten traten dabei HHCB und AHTN auf, die Gehalte bis zu 176 µg/kg bzw. 158 µg/kg erreichten. Die seltener detektierten AHMI, ADBI und MK lagen in den entsprechenden Proben mit Gehalten im Bereich der jeweiligen Bestimmungsgrenzen vor. Es wurde festgestellt, dass die Analytgehalte sehr von äußeren Einflüssen abhängen. Anhand von Korrelationsrechnungen konnte am Beispiel des HHCB ein statistischer Zusammenhang zwischen den Gehalten im Sediment und den entsprechenden Konzentrationen in der darüberliegenden Wasserphase nachgewiesen werden. Ebenso besteht ein solcher Zusammenhang zwischen dem HHCB-Gehalt und dem CSB der Sedimentproben. Aus den Ergebnissen ließ sich schlussfolgern, dass hohe Analytkonzentrationen im Wasser und ein hoher CSB der Probe tendenziell zu höheren Sedimentbelastungen mit synthetischen Moschusverbindungen führen.

In den Schilfproben vom Ablauf der Kläranlage Halle-Nord (Stelle 3) und dem Zulauf der Weißen Elster (Stelle 13), konnten HHCB und AHTN in allen Pflanzenteilen nachgewiesen

werden, wobei die allgemeine Belastung der Pflanzen von Stelle 3 deutlich größer war. Innerhalb des Schilfrohrs waren die höchsten Belastungen in den Wurzeln zu finden. So konnten in Wurzelproben vom Kläranlagenablauf durchschnittlich 503 µg/kg HHCB und 149 µg/kg AHTN bestimmt werden. Die Belastungen in den Blättern und Stängeln waren dagegen um zwei Größenordnungen niedriger, sodass davon ausgegangen werden kann, dass der Großteil der aufgenommenen Moschusverbindungen in der Wurzel zurückgehalten und angereichert wird. Gleichzeitig konnte auch eine signifikante Analytanreicherung in den Fruchtständen der Pflanzen festgestellt werden. Die Ergebnisse machen klar, dass für eine aussagekräftige Betrachtung der Gesamtbelastung einer Pflanze die Betrachtung der einzelnen Kompartimente nötig ist, da sich Schadstoffe in den unterschiedlichen Teilen der Pflanze unterschiedlich stark anreichern können.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die allgemeine Belastung der Flusslandschaft von Halle (Saale) mit synthetischen Moschusverbindungen, auch im internationalen Vergleich, eher gering ist. Es ist daher nicht von einem akuten Gesundheitsrisiko auszugehen. Es muss jedoch in Betracht gezogen werden, dass mögliche, von diesen Verbindungen ausgehende, negative Effekte oder Co-Effekte bisher nur wenig untersucht sind. Auch die schlechte Abbaubarkeit und hohe Neigung zu Bioakkumulation machen sie zu Verbindungen, deren Auftreten in der Umwelt weiterhin beobachtet und möglichst gering gehalten werden sollte. Von besonderem Interesse könnten dabei weiterführende Untersuchungen zum Eintrag und Verbleib in Pflanzen sein. Sollte die bei den Schilfproben nachgewiesene Anreicherung der synthetischen Moschusverbindungen in den Fruchtständen auch für andere Pflanzen bzw. Schadstoffe gelten, würde sich damit auch ein bisher weitgehend unterschätzter Weg in die Nahrungskette eröffnen. Ein ebenfalls bislang nur wenig untersuchter Aspekt der synthetischen Moschusverbindungen ist das Vorkommen und die Bildung von Umwandlungsprodukten in der Natur. Vor allem die noch immer praktizierte Anwendung der umstrittenen Nitromoschusverbindungen birgt das Risiko einer Freisetzung der potentiell gesundheitsschädlicheren Amino-Derivate.

Aufgrund ihrer weiten Verbreitung und großen Beliebtheit in Kosmetikprodukten, wird der Eintrag von synthetischen Moschusverbindungen in die Umwelt nie vollständig vermeidbar sein. Aber vor allem durch einen bewussteren Umgang mit entsprechenden Produkten kann jeder Konsument dazu beitragen, die Umweltbelastung zu minimieren.

6 Summary and outlook

The objective of this dissertation was to obtain an overview of the occurrence and the fate of synthetic musk compounds, originating from personal care products, in the aquatic environment of the river Saale in the municipal area of Halle (Saale). For this reason the respective contents of six polycyclic and two nitro musk compounds were investigated in water and sediment samples as well as the contents of these eight analytes plus one conversion product in plant samples originating from a total of 13 locations along the river (Abb. 14, S. 28). Sampling of water and sediment was carried out on a monthly basis during one year in order to have a sufficient amount of data available for a detailed evaluation of the general pollution with synthetic musks. The investigated plants were common reed which could be found in the whole investigated area and which had direct access to the river water.

Prior to the actual investigations it was necessary to build and validate respective methods for the analyte determination in the several environmental compartments. For this a concentration of the analytes was needed and samples had to be prepared for the subsequent analytical procedures. Substance identification and quantification in the samples was carried out by using a GC/MS instrument running in SIM mode. The objective of this method development was to assure a reliable and reproducible quantification of synthetic musk compounds in ultra trace level, since the estimated amounts in real life samples were supposed to be found in ppb range or lower. Respective methods for the extraction of the analytes with acceptable recoveries from all investigated compartments could be designed. Analyte recoveries ranged from 83 % to 115 % (average: 94 %) for water samples, from 62 % to 96 % (average: 78 %) for sediments and from 104 % to 117 % (average 111 %) for reed samples. With these methods (Abb. 45 - Abb. 47, Anhang S. XVff.) synthetic musk compounds could be detected up to a minimum concentration of 1 ng/l in water samples as well as up to 1 µg/kg and 0.4 - 3 µg/kg in sediment and plant samples, respectively. Additionally chemical oxygen demands were determined for all sediments to characterise the samples referring to their amount of organic matter.

All eight analytes could be detected at least once in surface water from the river Saale within the 12-month investigation period. Highest concentrations were determined in final effluent of the Kläranlage Halle-Nord, the only sewage treatment plant in the sampling area. HHCb, AHTN, DPME and MK were existent in average concentrations of 721 ng/l, 59.1 ng/l, 42.8 ng/l

and 24 ng/l, respectively. All other detected compounds were present only in traces below their limit of quantification. Synthetic musk levels were much lower in water samples from the other locations. Highest concentrations were obtained from HHCB, which occurred to be the only compound that could be quantified in every sample. Although having been detected as frequently as HHCB concentrations of AHTN, DPMI and MK were mostly below the respective quantification limits. ADBI and AHMI merely occurred in a few samples, ATII and MX were identified only once. By means of a statistical survey of the measured data a second location with significantly higher analyte concentrations than in the other water samples, besides the sewage treatment plant's discharge, could be noticed. This was the estuary of the river Weiße Elster coming from Leipzig and flowing into the Saale. Both locations can be considered as local sources for the input of synthetic musk compounds in the investigated area.

Analyte contents in the sediment samples were very variable and fluctuated from sampling to sampling as well as in between the sampling locations. During the 12 months of survey five out of eight analytes could be found in sediment samples. HHCB and AHTN occurred most frequently and reached contents of up to 176 µg/kg and 158 µg/kg, respectively. The contents of the more rarely detected substances AHMI, ADBI and MK were predominantly in the range of their quantification limits. It could be observed that analyte contents highly depend on outer influences. With the help of correlation calculations for HHCB a statistical relationship between the content in sediment and the respective concentration in the overlying water phase could be proven. In the same way there is such a relation between the HHCB content and the chemical oxygen demand of the sediment samples. The outcome of this is that high analyte concentrations in the water and samples with a high chemical oxygen demand tend to result in higher sediment pollutions with synthetic musk compounds. HHCB and AHTN could be found in all plant compartments from reed samples originating from the sewage treatment plant's outlet (location 3) and the estuary of the Weiße Elster (location 13), with generally higher amounts in the samples from location 3. Within the reed highest degrees of pollution could be found in the roots. In samples derived from location 3 mean contents of 503 µg/kg HHCB and 149 µg/kg AHTN were obtained. Compared to this the contamination of leaves and stems was lower by two orders of magnitude, which means that the majority of the absorbed synthetic musks is held back and concentrated in the roots. At the same time a significant analyte accumulation could be observed in the plants'

infructescences. The results point out that the examination of the individual compartments is necessary to make a reasonable statement about the overall pollution of a plant, since the intensity of contaminant accumulation can be different in the diverse parts of the plant.

In conclusion it can be noticed that the general pollution with synthetic musk compounds is rather low in the aquatic environment of Halle (Saale), also compared to other countries. For this reason an acute health risk cannot be assumed. However it must be taken into account that possible negative effects or co-effects, resulting from these substances, are not yet fully investigated. The low degree of biodegradability and their propensity to bioaccumulation make them substances whose environmental occurrence should continuously be observed and kept as low as possible. For this subsequent investigations about input and fate of synthetic musks in plants could be of special interest. If an accumulation in infructescences, as shown for reed samples, also takes place in other plants or for other substances there could be a path for pollutants to enter the food chain which is yet quite underestimated. Another only little investigated aspect of synthetic musk compounds is the occurrence and formation of metabolites in nature. Especially the still practised usage of the controversial nitro musk compounds holds the risk of releasing the potentially more dangerous amino derivatives.

Because of their wide distribution and great popularity in cosmetics an input of synthetic musk compounds in the environment will never be completely avoided. Primarily with a more sensible use of respective products every consumer can help minimising environmental pollution.

I. Literaturverzeichnis

- [1] **Grzimek, B. und Alados, C. L.** "Grzimeks Enzyklopädie der Säugetiere", München: Kindler Verlag, 1988.
- [2] **Chopra, R. N., Chopra, I. C., Handa, K. L. und Kapur, L. D.** "Chopra's indigenous drugs of India" *Calcutta: UN Dhur Sons Private Ltd*, 1958.
- [3] **Gaski, A. L. und Johnson, K. A.** "Prescription for extinction: endangered species and patented oriental medicines in trade" *TRAFFIC USA, Washington DC, USA*, 1994.
- [4] **Homes, V.** "On the scent: conserving musk deer-the uses of musk and Europe's role in its trade" *Traffic Europe*, 1999.
- [5] **WWF/TRAFFIC Deutschland**, Bericht: "Moschustier", 2004.
- [6] **Green, M. J. B. und Kattel, B.** "Musk deer: little understood, even its scent", 1998.
- [7] **Wemmer, C.** "Deer: status survey and conservation action plan" 1998.
- [8] **Balk, F. und Ford, R. A.** "Environmental risk assessment for the polycyclic musks, AHTN and HHCb: II. Effect assessment and risk characterisation" *Toxicology letters*, 1999, **111**, (81-94).
- [9] **Baur, A.** "Studien über den künstlichen Moschus" *Bericht der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1891, **24** (2832-2843).
- [10] **Spencer, P. S., Bischoff-Fenton, M. C., Moreno, O. M., Opdyke, D. L. und Ford, R. A.** "Neurotoxic properties of musk ambrette" *Toxicology and applied pharmacology*, 1984, **75**, Nr. 3 (571-575).
- [11] **Mersch-Sundermann, V., Emig, M. und Reinhardt, A.** "Nitro musks are cogenotoxicants by inducing toxifying enzymes in the rat" *Mutation Research*, 1996, **356** (237-245).
- [12] **ECHA**, Bericht: "Support Document for Identification of Musk Xylene as a Substance of very high Concern", 08.10.2008.
- [13] **European Chemicals Bureau**, Bericht: "EU Risk Assessment Report on Musk Ketone", 2005.
- [14] **ECHA**, Bericht: "Prioritisation of Musk Xylene", 14.01.2009.
- [15] **Giddings, J. M., Salvito, D. und Putt, A. E.** "Acute Toxicity of 4-Amino Musk Xylene to *Daphnia Magna* in laboratory water and natural water" *Water Research*, 2000, **34**, Nr. 14 (3686-3689).
- [16] **Yamagishi, T., Miyazaki, T., Horii, S. und Kaneko, S.** "Identification of musk xylene and musk ketone in freshwater fish collected from the Tama River, Tokyo" *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1981, **26**, Nr. 1 (656-662).
- [17] **Bester, K.** "Analysis of musk fragrances in environmental sample" *Journal of Chromatography A*, 2009, **1216** (470-480).
- [18] **Musolff, A., Leschik, S., Reinstorf, F., Strauch, G., Schirmer, M. und Möder, M.** "Xenobiotics in groundwater and surface water of the city of Leipzig" *Grundwasser*, 2007, **12**, Nr. 3 (217-231).

- [19] **Fromme, H., Lahrz, T., Piloty, M., Gebhart, H., Oddoy, A. und Rüden, H.** "Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany)" *Indoor Air*, 2004, **14** (188-195).
- [20] **Peck, A. M. und Hornbuckle, K. C.** "Synthetic musk fragrances in urban and rural air of Iowa and the Great Lakes" *Atmospheric Environment*, 2006, **40** (6101-6111).
- [21] **Fromme, H., Otto, T. und Pilz, K.** "Polycyclic musk fragrances in different environmental compartments in Berlin (Germany)" *Water research*, 2001, **35**, Nr. 1 (121-128).
- [22] **HERA**, Bericht: "Risk Assessment of HHCB (1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8-hexamethyl-cyclopenta-g-2-benzopyran and related isomers)", 2004.
- [23] **HERA**, Bericht: "Risk Assessment of AHTN (6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetraline)", 2004.
- [24] **Duedahl-Olesen, I., Cederberg, T., Hogsbro Pedersen, K. und Hojgard, A.** "Synthetic musk fragrances in trout from Danish fish farms and human milk" *Chemosphere*, 2005, **61** (422-431).
- [25] **Schiavone, A., Kannan, K., Horii, Y., Focardi, S. und Corsolini, S.** "Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated naphthalenes and polycyclic musks in human fat from Italy: Comparison to polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides" *Environmental Pollution*, 2010, **158**, Nr. 2 (599-606).
- [26] **Schreurs, R. H. M. M., Legler, J., Artola-Garicano, E., Sinnige, T., Lanser, P. H., Seinen, W. und van der Burg, B.** "In Vitro and in Vivo Antiestrogenic Effects of Polycyclic Musks in Zebrafish" *Environmental Science and Technology*, 2004, **38** (997-1002).
- [27] **Wollenberger, L., Breitholtz, M., Kusk, K. O. und Bengtsson, B. E.** "Inhibition of larval development of the marine copepod *Acartia tonsa* by four synthetic musk substances" *The Science of the Total Environment*, 2003, **305**, Nr. 1-3 (53-64).
- [28] **Steinberg, P., Fischer, T., Arand, M., Park, E., Elmadfa, I., Rimkus, G., Brunn, H. und Dienes, H. P.** "Acute hepatotoxicity of the polycyclic musk 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthaline (AHTN)" *Toxicology Letters*, 1999, **111** (151-160).
- [29] **Oyen, L. P. A. und Dung, N. X.** "Plant resources of South-East Asia No. 19. Essential-oil plants" Backhuys Publishers, 1999.
- [30] **Ruzicka, L.** "Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes VII. Über die Konstitution des Muscons" *Helvetica Chimica Acta*, 1926, **9**, Nr. 1 (715-729).
- [31] **Abramsson-Zetterberg, L. und Slanina, P.** "Macrocyclic musk compounds - an absence of genotoxicity in the Ames test and the in vivo Micronucleus assay" *Toxicology Letters*, 2002, **135** (155-163).
- [32] **Huber The Nose**, Bericht: "Interesting Facts in Our Field", 2004.
- [33] **Kraft, P.** "Brain Aided Musk Design" *Chemistry biodiversity*, 2004, **1**, Nr. 12 (1957-1974).
- [34] **Eh, M.** "New Alicyclic Musks: The Fourth Generation of Musk Odorants" *Chemistry & Biodiversity*, 2004, **1** (1975-1984).
- [35] **Opdyke, D. L.** "Monographs on fragrance raw materials" *Food and cosmetics toxicology*, 1979, **17**, Nr. 3 (357-390).

- [36] **Herren, D. und Berset, J. D.** "Nitro musks, nitro musk amino metabolites and polycyclic musks in sewage sludges Quantitative determination by HRGC-ion-trap-MS/MS and mass spectral characterization of the amino metabolites" *Chemosphere*, 2000, **40** (565-574).
- [37] **Rimkus, G. G., Gatermann, R. und Hühnerfuss, H.** "Musk xylene and musk ketone amino metabolites in the aquatic environment" *Toxicology Letters*, 1999, **111** (5-15).
- [38] **Minegishi, K. I., Nambura, S., Fukuoka, M., Tanaka, A. und Nishimaki-Mogami, T.** "Distribution, metabolism, and excretion of musk xylene in rats" *Archives of Toxicology*, 1991, **65**, Nr. 4 (273-282).
- [39] **Bitsch, N., Dudas, C., Körner, W., Failing, K., Biselli, S., Rimkus, G. und Brunn, H.** "Estrogenic Activity of Musk Fragrances Detected by the E-Screen Assay Using Human MCF-7 Cells" *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2002, **43** (257-264).
- [40] **Polo, M., Garcia-Jares, C., Llompart, M. und Cela, R.** "Optimization of a sensitive method for the determination of nitro musk fragrances in waters by solid-phase micro-extraction and gas chromatography with micro electron capture detection using factorial experimental design" *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, **388**, Nr. 8 (1789-1798).
- [41] **Rimkus, G. G.** "Polycyclic musk fragrances in the aquatic environment" *Toxicology letters*, 1999, **111** (37-56).
- [42] **Balk, F. und Ford, R. A.** "Environmental risk assessment for the polycyclic musks AHTN and HHCb in the EU: I. Fate and exposure assessment" *Toxicology letters*, 1999, **111** (57-79).
- [43] **Heberer, T.** "Occurrence, Fate, and Assessment of Polycyclic Musk Residues in the Aquatic Environment of Urban Areas – A Review" *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 2002, **30** (227-243).
- [44] **Reiner, J. L. und Kannan, K.** "A survey of polycyclic musks in selected household commodities from the United States" *Chemosphere*, 2006, **62** (867-873).
- [45] **Zhang, X., Yao, Y., Zeng X., Qian, G., Guo, Y., Wu, M., Sheng, G und Fu, J.** "Synthetic musks in the aquatic environment and personal care products in Shanghai, China" *Chemosphere*, 2008, **72** (1553-1558).
- [46] **Roosens, L., Covaci, A. und Neels, H.** "Concentrations of synthetic musk compounds in personal care and sanitation products and human exposure profiles through dermal application" *Chemosphere*, 2007, **69** (1540-1547).
- [47] **Hutter, H., Wallner, P., Hartl, W., Uhl, M., Lorbeer, G., Gminski, R., Mersch-Sundermann, V. und Kundi, M.** "Higher blood concentrations of synthetic musks in women above fifty years than in younger women" *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2010, **213** (124-130).
- [48] **Lee, I. S., Lee, S. H. und Oh, J. E.** "Occurrence and fate of synthetic musk compounds in water environment" *Water Research*, 2010, **44** (214-222).

- [49] **Zhou, H., Huang, X., Gao, M., Wang, X. und Wen, X.** "Distribution and elimination of polycyclic musks in three sewage treatment plants of Beijing, China" *Journal of Environmental Sciences*, 2009, **21** (561-567).
- [50] **Zeng, X., Sheng, G., Gui, H., Chen, D., Shao, W. und Fu, J.** "Preliminary study on the occurrence and distribution of polycyclic musks in a wastewater treatment plant in Guangdong, China" *Chemosphere*, 2007, **69**, Nr. 8 (1305-1311).
- [51] **Bester, K.** "Retention characteristics and balance assessment for two polycyclic musk fragrances (HHCb and AHTN) in a typical German sewage treatment plant" *Chemosphere*, 2004, **57** (863-870).
- [52] **Schmid, P., Kohler, M., Gujer, E., Zennegg, M. und Lanfranchi, M.** "Persistent organic pollutants, brominated flame retardants and synthetic musks in fish from remote alpine lakes in Switzerland" *Chemosphere*, 2007, **67** (16-21).
- [53] **Kannan, K., Reiner, J. L., Yun, S. H., Perrotta, E. E., Tao, L., Johnson-Restrepo, B. und Rodan, B. D.** "Polycyclic musk compounds in higher trophic level aquatic organisms and humans from the United States" *Chemosphere*, 2005, **61**, Nr. 5 (693-700).
- [54] **Dean, J. R.** "Extraction Methods for Environmental Analysis", Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: John Wiley & Sons, Ltd. (UK), 1998.
- [55] **Camman, K.** "Instrumentelle Analytische Chemie", Heidelberg, Berlin: Spektrum Akademischer Verlag, 2001.
- [56] **Schwedt, G.** "Analytische Chemie - Grundlagen, Methoden und Praxis", Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag, 1995.
- [57] **Deutsches Institut für Normung e.V.** "DIN 38409-41: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich über 15 mg/l (H 41).", 1980.
- [58] **Rödel, W. und Wölm, G.** "Grundlagen der Gaschromatographie", 1. Auflage, Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1976.
- [59] **Hübschmann, H.** "Handbuch der GC/MS", Weinheim: VCH, 1996.
- [60] **Hesse, M., Meier, H. und Zeeh, B.** "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", 7. Auflage Georg Thieme Verlag, 2005.
- [61] **Budzikiewicz, H.** "Massenspektrometrie: Eine Einführung", 4. Auflage, Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
- [62] **Trippler, A.** "Nachweis und Bestimmung von Metaboliten ausgewählter synthetischer Moschusverbindungen in Oberflächenwasser und Flusssediment" Diplomarbeit, *Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Naturwissenschaftliche Fakultät II*, 2012.
- [63] **Duve, M. und Fülling, R.** "Probenvorbereitung für die Untersuchung von technischen Ölen und Ölemulsionen auf polychlorierte Biphenyle" *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, 1988, **331** (626-629).
- [64] **Jander, G. und Jahr, K. F.** "Maßanalyse: Theorie und Praxis der Titrationsen mit chemischen und physikalischen Indikationen" Walter de Gruyter, 2002.

- [65] **Kromidas, S.** "Validierung in der Analytik", 2. Auflage, Weinheim: Wiley VCH, 2011.
- [66] **Kaiser, R. und Gottschalk, G.** "Elementare Tests zur Beurteilung von Messdaten", Mannheim: Bibliographisches Institut, 1972.
- [67] **Sommer, M.** "Analytik und Vorkommen ausgewählter persistenter organischer Umweltchemikalien in Bodenproben aus dem Raum Bitterfeld" Diplomarbeit, *Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Naturwissenschaftliche Fakultät II*, 2010.
- [68] **Folch, I., Vaquero, M. T., Comellas, L. und Broto-Puig, F.** "Extraction and clean-up methods for improvement of the chromatographic determination of polychlorinated biphenyls in sewage sludge-amended soils: elimination of lipids and sulphur" *Journal of Chromatography A*, 1996, **719** (121-130).
- [69] **Anastassiades, M., Lehotay, S. J., Štajnbaher, D. und Schenck, F. J.** "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*, 2003, **86**, Nr. 2 (412-431).
- [70] **Sumner, N. R., Guitart, C., Fuentes, G. und Readman, J. W.** "Inputs and distributions of synthetic musk fragrances in an estuarine and coastal environment; a case study" *Environmental Pollution*, 2010, **158** (215-222).
- [71] **Wiesmann, U., Choi, I. S. und Dombrowski, E. - M.** "Moderne Abwassertechnik", 1. Auflage, Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [72] **Reiner, J. L., Berset, J. D. und Kannan, K.** "Mass Flow of Polycyclic Musks in Two Wastewater Treatment Plants" *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007, **52** (451-457).
- [73] **Yang, J. J. und Metcalfe, C. D.** "Fate of synthetic musks in a domestic wastewater treatment plant and in an agricultural field amended with biosolids" *Science of the Total Environment*, 2006, **363**, Nr. 1-3 (149-165).
- [74] **Chase, D. A., Karnjanapiboonwong, A., Fang, Y., Cobb, G. P., Morse, A. N. und Anderson, T. A.** "Occurrence of synthetic musk fragrances in effluent and non-effluent impacted environments" *Science of the Total Environment*, 2012, **416** (253-260).
- [75] **Peck, A. M. und Hornbuckle, K. C.** "Synthetic Musk Fragrances in Lake Michigan" *Environmental Science and Technology*, 2004, **38** (367-372).
- [76] **Quednow, K. und Püttmann, W.** "Organophosphates and Synthetic Musk Fragrances in Freshwater Streams in Hessen/Germany" *Clean - Soil, Air, Water*, 2008, **36**, Nr. 1 (70-77).
- [77] **Villa, S., Assi, L., Ippolito, A., Bonfanti, P. und Finizio, A.** "First evidences of the occurrence of polycyclic synthetic musk fragrances in surface water systems in Italy: Spatial and temporal trends in the Molgora River (Lombardia Region, Northern Italy)" *Science of the Total Environment*, 2012, **416** (137-141).
- [78] **Eschke, H. D., Dibowski, H. J. und Traud, J.** "Untersuchungen zum Vorkommen polycyclischer Moschus-Duftstoffe in verschiedenen Umweltkompartimenten" *Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie*, 1995, **7** (131-138).

- [79] **Gelinski, S.** "Entwicklung und Validierung einer Methodik für die quantitative Bestimmung von synthetischen Moschusverbindungen in Haushaltsprodukten" Masterarbeit, *Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Naturwissenschaftliche Fakultät II*, 2011.
- [80] **Osemwengie, L. I. und Steinberg, S.** "On-site solid-phase extraction and laboratory analysis of ultra-trace synthetic musks in municipal sewage effluent using gas chromatography–mass spectrometry in the full-scan mode" *Journal of Chromatography A*, 2001, **932** (107-118).
- [81] **Doerffel, K.** "Statistik in der Analytischen Chemie", 4. Auflage, Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1987.
- [82] **Litz, N. T., Müller, J. und Böhmer, W.** "Occurrence of Polycyclic Musks in Sewage Sludge and their Behaviour in Soils and Plants" *Journal of Soils & Sediments*, 2007, **7** (36-44).
- [83] **Haslam, S. M.** "Understanding Wetlands: Fen, Bog and Marsh", Boca Raton: CRC Press, 2003.
- [84] **Haslam, S. M.** "A Book of Reed", Tresaith Ceredigion: Forrest Text, 2010.
- [85] **Peterson, L. A.** "A Field Guide to Edible Plants of Eastern and Central North America", New York: Houghton Mifflin Company, 1977.
- [86] **Richter, G.** "Stoffwechselfysiologie der Pflanzen", 6. Auflage, Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1997.
- [87] **Macherius, A., Eggen, T., Lorenz, W. G., Reemtsma, T., Winkler, U. und Möder, M.** "Uptake of Galaxolide, Tonalide, and Triclosan by Carrot, Barley, and Meadow Fescue Plants" *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, **60** (7785-7791).
- [88] **Trapp, S., Matthies, M., Scheunert, I. und Topp, E. M.** "Modeling the Bioconcentration of Organic Chemicals in Plants" *Environmental Science and Technology*, 1990, **24**, Nr. 8 (1246-1252).
- [89] **Reiter, B.** "Aufnahme organischer Schadstoffe in Nahrungspflanzen - pflanzenspezifische Simulation im Vergleich mit gemessenen Transferfaktoren" Diplomarbeit, *Universität Osnabrück, FB Mathematik/Informatik*, 1998.
- [90] **Schnöder, F., Mittelstädt, W. und Führ, F.** "Das Verhalten von 14C Fluoranthren und 14C Benzo(a)pyren sowie 14C-PCB 28 und 14C-PCB 52 im Agrarökosystem Lysimeterversuche mit einer Parabraunerde aus Löss" in "Lysimeterversuche zum Verhalten persistenter organischer Schadstoffe im System Boden/Pflanze", Bd.13 von "Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten", Essen: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, 1996.

II. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Sibirisches Moschustier (<i>Moschus moschiferus</i>) im Zoo Leipzig	3
Abb. 2: Strukturformel des 3- <i>tert.</i> -Butyl-2,4,6-trinitrotoluol, erster 1888 von ALBERT BAUR hergestellter und unter dem Namen „Musk Baur“ vertriebener künstlicher Moschus	5
Abb. 3: Strukturformeln der drei wichtigsten Vertreter der Nitromoschusverbindungen: a: Moschus Keton; b: Moschus Xylol; c: Moschus Ambrette	5
Abb. 4: Strukturformeln der wichtigsten Vertreter der Polycyclischen Moschusverbindungen HHCB/Galaxolid® (a) und AHTN/Tonalid® (b).....	7
Abb. 5: Strukturformeln der PCM AHMI/Phantolid® (a), DPMI/Cashmeran® (b), ATII/Traesolid® (c) und ADBI/Celestolid® (d)	7
Abb. 6: Strukturformeln einiger Macrocyclischer Moschusverbindungen, die natürlichen oder synthetischen Ursprunges sein können: Muscon (a), Cyclopentadecanolid® (b) und Ethylenbrassylat® (c)	8
Abb. 7: Strukturformeln der beiden wichtigsten Vertreter der Alicyclischen Moschusverbindungen: Helvetolid® (a) und Romandolid® (b).....	10
Abb. 8: Schematischer Ablauf einer Festphasenextraktion in vier Schritten	13
Abb. 9: Schematischer Aufbau einer GC/MS-Apparatur mit den wichtigsten Bauteilen	17
Abb. 10: 5 % Diphenyl- 95 % Dimethyl-Polysiloxan-Phase zur Trennung unpolarer und aromatischer Analyte	19
Abb. 11: Schematischer Aufbau einer EI-Ionenquelle für GC/MS-Kopplungen.....	21
Abb. 12: Schema der Anordnung und elektrischen Verbindung der Stäbe eines Quadrupol-Massenanalysators nach ^[60]	22
Abb. 13: Schematischer Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers.....	23
Abb. 14: Standorte der Probenahmestellen entlang der Saale im Probenahmegebiet	28

Abb. 15: Für die Probenahme verwendeter Sedimentschöpfer	30
Abb. 16: Schema für die Vorgehensweise bei der statistischen Auswertung der zwölf monatlichen Datensätze der Wasser- und Sedimentproben	39
Abb. 17: Gaschromatogramm eines Standardmixes aller untersuchten Verbindungen (c = 2 ng/µl je Komponente), aufgenommen im Full-Scan-Modus	42
Abb. 18: Vergleich der Wiederfindungen der acht Analyte nach SPE aus 1 l dotiertem dest. Wasser (200 ng/l je Komponente) bei Elution mit Ethylacetat, n-Pentan und n-Hexan als Einzelbestimmungen	48
Abb. 19: Analytwiederfindungen (Mittelwerte und Standardabweichungen) aus dotierten dest.-Wasserproben (200 ng/l je Komponente) nach SPE und Elution mit je 8 ml Ethylacetat und n-Pentan; N=3.....	49
Abb. 20: Übersicht über die WFR (Mittelwerte und Standardabweichungen) der Analyte nach SPE aus dotiertem Flusswasser (50, 200, 500, 1000 ng/l je Komponente); N=3	51
Abb. 21: Wiederfindungsraten aus Einzelbestimmungen bei Verwendung verschiedener Mengen eines Gemisches von n-Pentan/Ethylacetat 7:1 als Elutionsmittel für das GCB/Kieselgel-Cleanup.....	53
Abb. 22: Analytwiederfindungen nach GCB/Kieselgel-Cleanup mit 8 ml n-Pentan/Ethylacetat 7:1 als Elutionsmittel, dargestellt als Mittelwerte mit Standardabweichungen; N = 3	54
Abb. 23: Schematischer Ablauf des GCB/Kieselgel-Säulencleanups in drei Schritten.....	54
Abb. 24: Vergleich der Effektivitäten von Soxhlet- und Ultraschallextraktion bei Verwendung von n-Pentan als Extraktionsmittel	56
Abb. 25: Vergleich der Wiederfindungsraten (Mittelwerte mit Standardabweichungen) bei Ultraschallextraktion aus dotiertem Seesand unter Verwendung von n-Pentan, Aceton und Ethylacetat; (N = 3)	57

Abb. 26: Methodenwiederfindungen für die Sedimentaufarbeitung anhand von Seesandproben, dotiert mit 10 µg/kg und 150 µg/kg je Analyt, dargestellt als Mittelwerte mit Standardabweichungen; (N = 3).....	58
Abb. 27: Entfernung der extrahierten Pflanzenfarbstoffe durch ein GCB/Kieselgel-Cleanup; links: Extrakt vor dem Cleanup (ca. 30 ml), rechts: Extrakt nach dem Cleanup (ca. 10 ml)	59
Abb. 28: Vergleich der Analytwiederfindungen nach dem GCB/Kieselgel-Cleanup für die in den Pflanzenproben untersuchten neun Analyte in Abhängigkeit des verwendeten Elutionsmittels, dargestellt als Mittelwerte mit Standardabweichungen; (N = 3)	60
Abb. 29: Vergleich der Analytwiederfindungen in Abhängigkeit des Extraktionsmittels, dargestellt als Mittelwert mit Standardabweichung; (N = 3).....	61
Abb. 30: Vergleich der extrahierten Mengen an HHCB und AHTN jeweils als zwei Einzelbestimmungen aus Papier- und Glasfaserfiltern, dargestellt als Peakflächenverhältnisse zu 200 ng/ml MX-D ₁₅	63
Abb. 31: Anzahl der als Ausreißer in den Datensätzen gestrichenen Werte, für jede Probenahmestelle	67
Abb. 32: Durchschnittliche Analytkonzentrationen in den Wasserproben über den gesamten Probenahmezeitraum, dargestellt als Mittelwerte ± Standardabweichungen (N = 12); * = einmalig nachgewiesen	69
Abb. 33: Häufigkeit des Vorkommens von SMV in ausgewählten Pflegeprodukten (N = 37) nach ^[79]	72
Abb. 34: Strukturformeln von HHCB und dessen primärem Metaboliten HHCB-Lacton	74
Abb. 35: Strukturformeln von Moschus-Keton und dessen Monoamino-Derivat.....	75
Abb. 36: Ablauf der Kläranlage Halle-Nord (Stelle 3) mit dem befestigten Ablaufkanal zur Saale.....	76

Abb. 37: SMV-Gehalte in den Sedimentproben der 12 untersuchten Probenahmestellen über den gesamten Probenahmezeitraum, dargestellt sind die Mediane und Maximalwerte (als Fehlerbalken).....	77
Abb. 38: Lineare Korrelation zwischen den korrespondierenden HHCB-Gehalten in Sediment- und Wasserproben (144 Wertepaare)	78
Abb. 39: Box Plot der über den gesamten Probenahmezeitraum bestimmten CSB-Werte für die untersuchten Sedimentproben, sortiert nach Probenahmestelle; • = Ausreißer	79
Abb. 40: Lineare Korrelation zwischen HHCB-Gehalt und CSB der Sedimentprobe (144 Wertepaare)	81
Abb. 41: Box Plot der Ergebnisse aus den Sedimentextrakten der 12 untersuchten Probenahmestellen für a) HHCB und b) AHTN; • = Ausreißer	82
Abb. 42: HHCB- und AHTN-Gehalte in den Pflanzenteilen von Schilfproben der Stelle 3, als Mittelwerte aus 6 (Wurzeln), 15 (Blätter/Stängel) bzw. 19 (Früchte/Samen) Proben mit Standardabweichungen.....	89
Abb. 43: HHCB- und AHTN-Gehalte in den Pflanzenteilen von Schilfproben der Stelle 13, als Mittelwerte aus 5 (Wurzeln), 15 (Blätter/Stängel) bzw. 14 (Früchte/Samen) Proben mit Standardabweichungen.....	90
Abb. 44: Vergleich der mittleren HHCB- und AHTN-Gehalte von Schilfwurzeln mit den entsprechenden Maximalgehalten und Medianen der Sedimentproben von Stelle 13	93
Abb. 45: Aufarbeitungsschema für die Bestimmung von synthetischen Moschusverbindungen in Oberflächenwasser der Saale.....	XV
Abb. 46: Aufarbeitungsschema für die Bestimmung von synthetischen Moschusverbindungen aus Sedimentproben der Saale	XVI
Abb. 47: Aufarbeitungsschema für die Bestimmung von synthetischen Moschusverbindungen in Pflanzenproben	XVII

Abb. 48: Kalibriergeraden für die quantitative Bestimmung von a) DPMI, b) ADBI, c) AHMI, d) ATII, e) HHCB, f) MX, g) AHTN und h) MK in Wasserproben mit Bestimmtheitsmaß R^2XVIII

Abb. 49: Kalibriergeraden für die quantitative Bestimmung von a) DPMI, b) ADBI, c) AHMI, d) ATII, e) HHCB, f) MX, g) AHTN und h) MK aus Sedimentproben mit Bestimmtheitsmaß R^2XXIII

Abb. 50: Kalibriergeraden für die quantitative Bestimmung von a) DPMI, b) ADBI, c) AHMI, d) ATII, e) HHCB, f) MX, g) AHTN, h) MK und i) AMK in Pflanzenproben mit Bestimmtheitsmaß R^2 XXVII

Abb. 51: EI-Massenspektren der Verbindungen a) DPMI, b) ADBI, c) AHMI, d) MX-D₁₅, e) ATII, f) HHCB, g) MX, h) AHTN, i) MK und j) AMK XXXVIII

III. Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{OW}$) und Wasserlöslichkeit einiger synthetischer Moschusverbindungen	11
Tab. 2: Erste Ionisierungsenergien (1.IE) einiger ausgewählter Moleküle nach ^[59]	21
Tab. 3: Verwendete Lösemittel	25
Tab. 4: Verwendete Standards	26
Tab. 5: Verwendete Geräte und Verbrauchsmaterialien.....	27
Tab. 6: Beschreibung der 13 Probenahmestellen	28
Tab. 7: Analyteigenschaften, die relevant für die Peakzuordnung in den Chromatogrammen sind	43
Tab. 8: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die Auswertung der Wasserproben, berechnet nach DIN 32645.....	44
Tab. 9: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die Auswertung der Sedimentproben, berechnet nach DIN 32645.....	45
Tab. 10: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die Auswertung der Pflanzenproben, berechnet nach DIN 32645.....	46
Tab. 11: Mittelwerte und Standardabweichungen (N = 3) für die Wiederfindungen der Analyte nach SPE von dest. Wasser, dotiert mit 200 ng/l je Komponente, und Elution mit je 8 ml Ethylacetat und n-Pentan	49
Tab. 12: Mittelwerte und Standardabweichungen (N = 3) aus den Wiederfindungsversuchen mit in drei Konzentrationen dotiertem Flusswasser (50, 200, 500, 1000 ng/l je Komponente)	51
Tab. 13: Methodenwiederfindungen als Mittelwerte aus Dreifachbestimmungen für die Aufarbeitung von dotierten Sedimentproben mit zwei verschiedenen Gehalten (15 µg/kg und 150 µg/kg je Komponente).....	58

Tab. 14: Methodenwiederfindungen als Mittelwerte aus Dreifachbestimmungen für die Extraktion von dotierten Schilfproben (20 µg/kg je Komponente) bei Verwendung verschiedener Extraktionsmittel	61
Tab. 15: Blindwerte für HHCb und AHTN aus den Filtern für die Wasserproben als Peakflächenverhältnisse und absolut extrahierte Mengen in ng	66
Tab. 16: Vergleich der SMV-Konzentrationen (ng/l) in Kläranlagenabläufen und Oberflächenwasser aus verschiedenen Ländern; * = nicht untersucht, n.d. = nicht detektiert.....	71
Tab. 17: Vergleich der SMV-Funde in Sedimentproben aus Flussgebieten verschiedener Länder; Angaben in µg/kg Trockenmasse, n.d. = nicht detektiert, * = nicht untersucht.....	85
Tab. 18: Vergleich der experimentell ermittelten FREUNDLICH-Adsorptionskoeffizienten K_f^{ads} für die Adsorption von HHCb und AHTN an verschiedenen Böden nach ^[82]	86
Tab. 19: HHCb- und AHTN-Gehalte als Mittelwerte von Schilfproben an den Stellen 3 und 13, bezogen auf die Trockenmasse; N = Anzahl der Proben.....	89
Tab. 20: Vergleich der durchschnittlichen Verhältnisse HHCb/AHTN in den drei untersuchten Kompartimenten Wasser, Sediment und Schilfwurzeln für die Probenahmestellen 3 und 13	94
Tab. 21: Integralgrenzen der t-Verteilung und Grenzwerte für NALIMOV- und DAVID-Test für f Freiheitsgrade bzw. N Messwerte und P = 0,95 nach ^[65, 66, 81]	XVII
Tab. 22: Blindwerte aus je zwei Papier- und vier Glasfaserfiltern (mit und ohne Ausheizen bei über 200°C).....	XVII
Tab. 23: Auswertung der Kalibriermessungen für Extrakte aus Wasserproben; PFV = Peakflächenverhältnis bezogen auf 200 ng/ml MX-D ₁₅ (Mittelwerte aus drei Messungen).....	XVIII
Tab. 24: Auswertung der Kalibriermessungen für Extrakte aus Sedimentproben; PFV = Peakflächenverhältnis bezogen auf 200 ng/ml MX-D ₁₅ (Mittelwerte aus drei Messungen).....	XXII
Tab. 25: Auswertung der Kalibriermessungen für Extrakte aus Pflanzenproben; PFV = Peakflächenverhältnis bezogen auf 200 ng/ml MX-D ₁₅ (Mittelwerte aus drei Messungen).....	XXVII

- Tab. 26:** Mittelwerte und absolute Standardabweichungen (N = 3) der Analytwiederfindungen für das GCB/ Kieselgel-Cleanup bei Verwendung von 8 ml n-Pentan/Ethylacetat 7:1 als ElutionsmittelXXXII
- Tab. 27:** Vergleich der Analytwiederfindungen in % zwischen Soxhlet- und Ultraschallextraktion.....XXXII
- Tab. 28:** Wiederfindungsraten als Mittelwerte aus Dreifachbestimmungen für die Ultraschallextraktion von dotierten Seesandproben (200 µg/kg je Komponente) mit verschiedenen ExtraktionsmittelnXXXII
- Tab. 29:** Vergleich der Analytwiederfindungen (Mittelwerte aus Dreifachbestimmungen) für das GCB/Kieselgel-Cleanup bei Verwendung verschiedener Elutionsmittel unter Einbeziehung von AMK.....XXXIII
- Tab. 30:** Details zu den Bedingungen während der Wasser- und Sedimentprobenahme zwischen Juni 2011 und Mai 2012.....XXXIII
- Tab. 31:** Analytkonzentrationen in den Wasserproben der Saale im Probenahmegebiet und an den Stellen 3 und 13 über den gesamten Probenahmezeitraum; n.d. = nicht detektiert XXXIV
- Tab. 32:** Ergebnisse der Sedimentproben für a) ADBI, b) AHMI, c) HHCB, d) AHTN und e) MK über den gesamten Probenahmezeitraum; Mittelwerte in µg/kg (Trockenmasse); N = 3; n.d. = nicht detektiert..... XXXV
- Tab. 33:** Ergebnisse der CSB-Messungen in mg O₂/g für die untersuchten Sedimentproben, jeweils als Mittelwerte aus drei Bestimmungen; n.b. = nicht bestimmt.....XXXVII

IV. Anhang

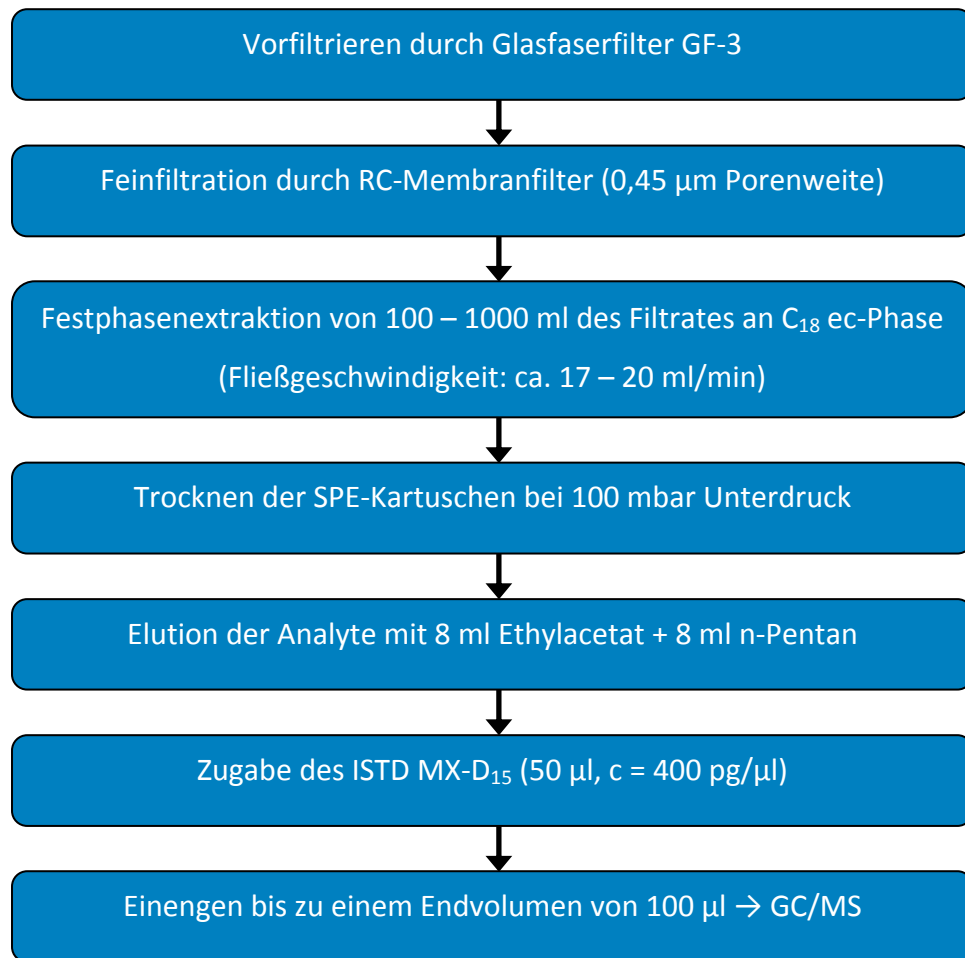


Abb. 45: Aufarbeitungsschema für die Bestimmung von synthetischen Moschusverbindungen in Oberflächenwasser der Saale

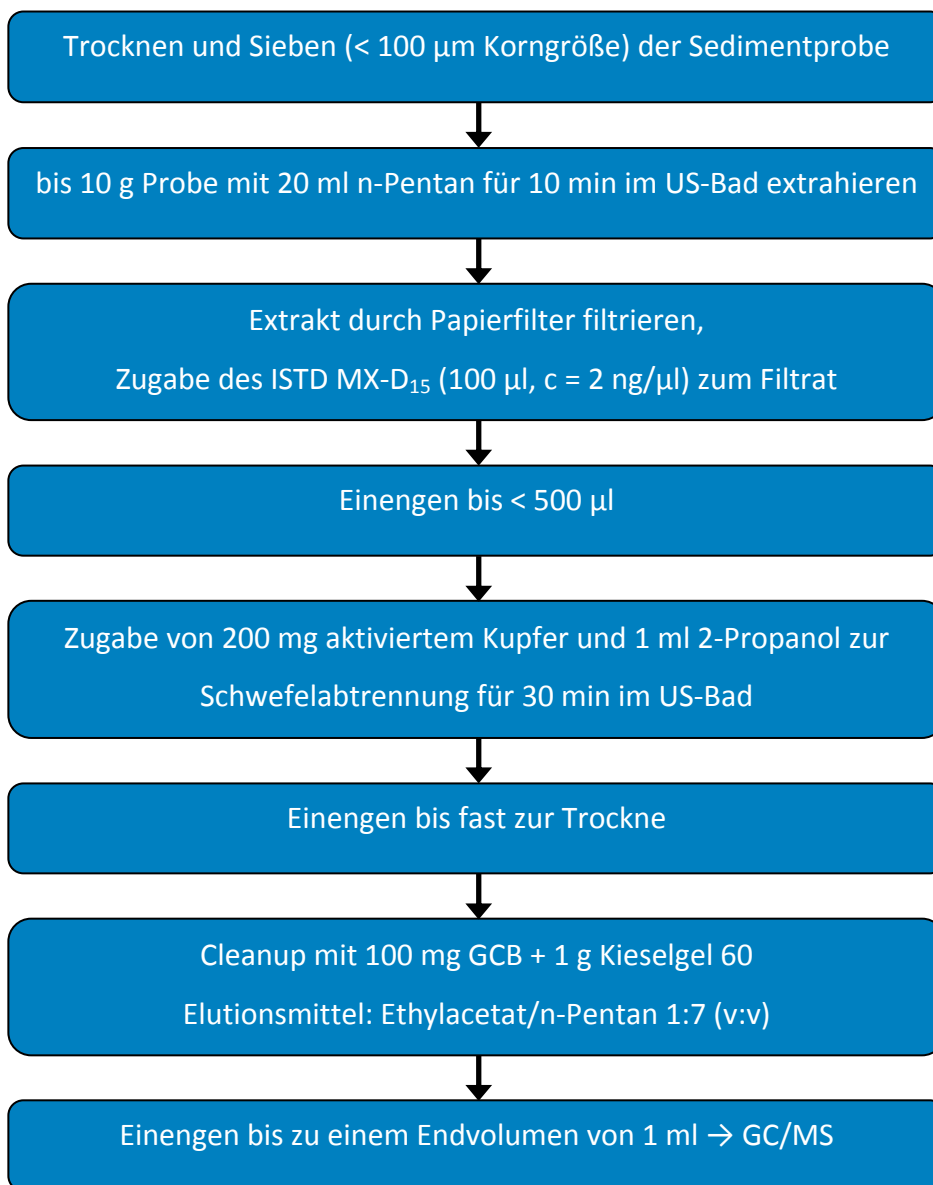


Abb. 46: Aufarbeitungsschema für die Bestimmung von synthetischen Moschusverbindungen aus Sedimentproben der Saale

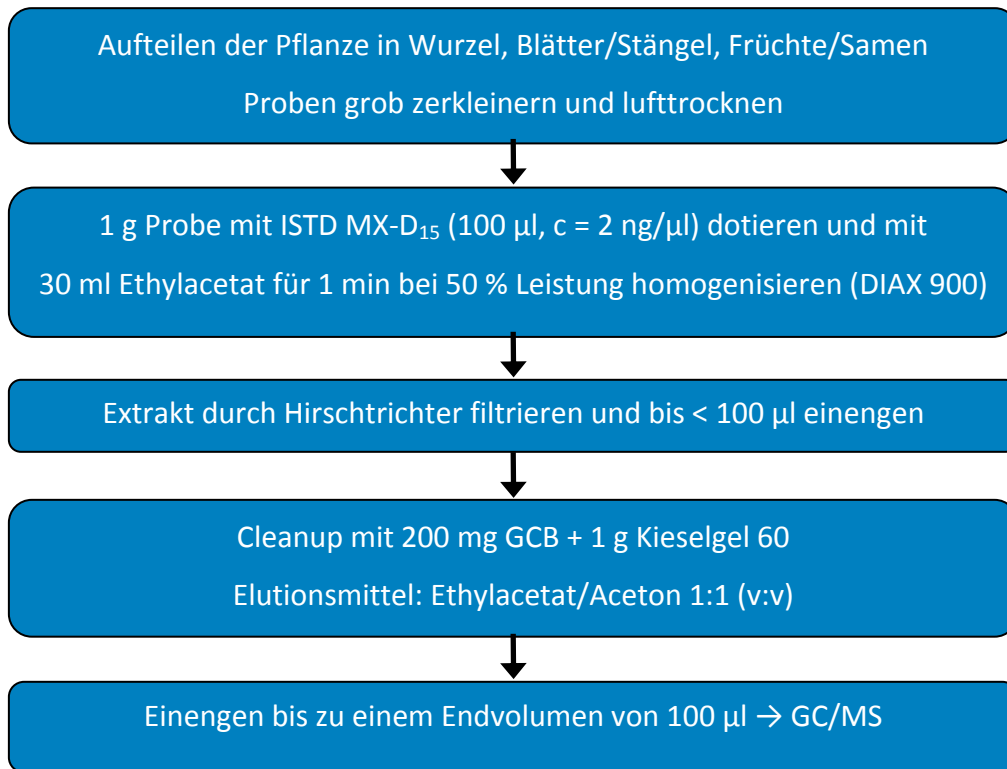


Abb. 47: Aufarbeitungsschema für die Bestimmung von synthetischen Moschusverbindungen in Pflanzenproben

Tab. 21: Integralgrenzen der t-Verteilung und Grenzwerte für NALIMOV- und DAVID-Test für f Freiheitsgrade bzw. N Messwerte und P = 0,95 nach ^[65, 66, 81]

Integralgrenzen der t-Verteilung			NALIMOV-Test		DAVID-Test		
f	einseitig	zweiseitig	N	kritischer Wert	N	S _U	S _O
1	6,31	12,71	3	1,409	5	2,15	2,83
2	2,92	4,30	4	1,644	6	2,28	3,16
3	2,35	3,18	5	1,758	7	2,40	3,46
4	2,13	2,78	6	1,816	8	2,50	3,74
5	2,02	2,57	7	1,849	9	2,59	4,00
6	1,94	2,45	8	1,87	10	2,67	4,24
7	1,90	2,36	9	1,885	11	2,74	4,47
8	1,86	2,31	10	1,895	12	2,80	4,69
9	1,83	2,26	11	1,904	13	2,86	4,90
10	1,81	2,23	12	1,91	14	2,92	5,10
11	1,80	2,20	13	1,915	15	2,97	5,29

Tab. 22: Blindwerte aus je zwei Papier- und vier Glasfaserfiltern (mit und ohne Ausheizen bei über 200°C)

	Peakflächenverhältnis zu 200 ng/ml MX-D ₁₅					
	Papierfilter		Glasfaserfilter			
			ohne Ausheizen		nach Ausheizen	
HHCB	0,168	0,104	0,051	0,068	0,034	0,040
AHTN	0,126	0,088	0,048	0,144	0,073	0,088

Tab. 23: Auswertung der Kalibriermessungen für Extrakte aus Wasserproben; PFV = Peakflächenverhältnis bezogen auf 200 ng/ml MX-D₁₅ (Mittelwerte aus drei Messungen)

	Konzentration in ng/ml					
	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5	Stufe 6
DPMI	10,00	50,00	100,0	150,0	200,0	250,0
ADBI	10,00	50,00	100,0	150,0	200,0	250,0
AHMI	10,00	50,00	100,0	150,0	200,0	250,0
ATII	10,00	50,00	100,0	150,0	200,0	250,0
HHCb	10,00	50,00	100,0	150,0	200,0	250,0
MX	10,62	53,08	106,2	159,2	212,3	265,4
AHTN	10,00	50,00	100,0	150,0	200,0	250,0
MK	9,86	49,28	98,6	147,8	197,1	246,4
	PFV					
DPMI	0,203	0,745	1,524	2,427	3,454	4,301
ADBI	0,319	1,137	2,272	3,735	5,338	6,641
AHMI	0,325	1,252	2,526	4,154	5,980	7,467
ATII	0,135	0,463	0,910	1,461	2,034	2,524
HHCb	0,235	0,887	1,788	2,918	4,196	5,318
MX	0,094	0,268	0,534	0,836	1,136	1,420
AHTN	0,244	0,930	1,912	3,294	4,815	6,032
MK	0,056	0,208	0,409	0,646	0,903	1,121

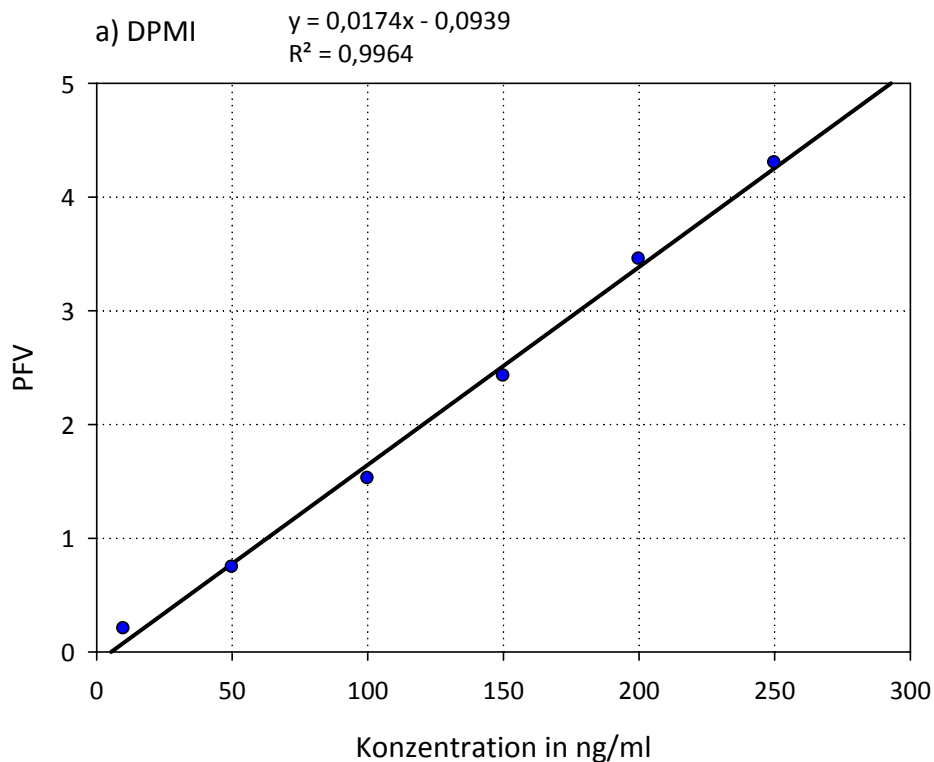
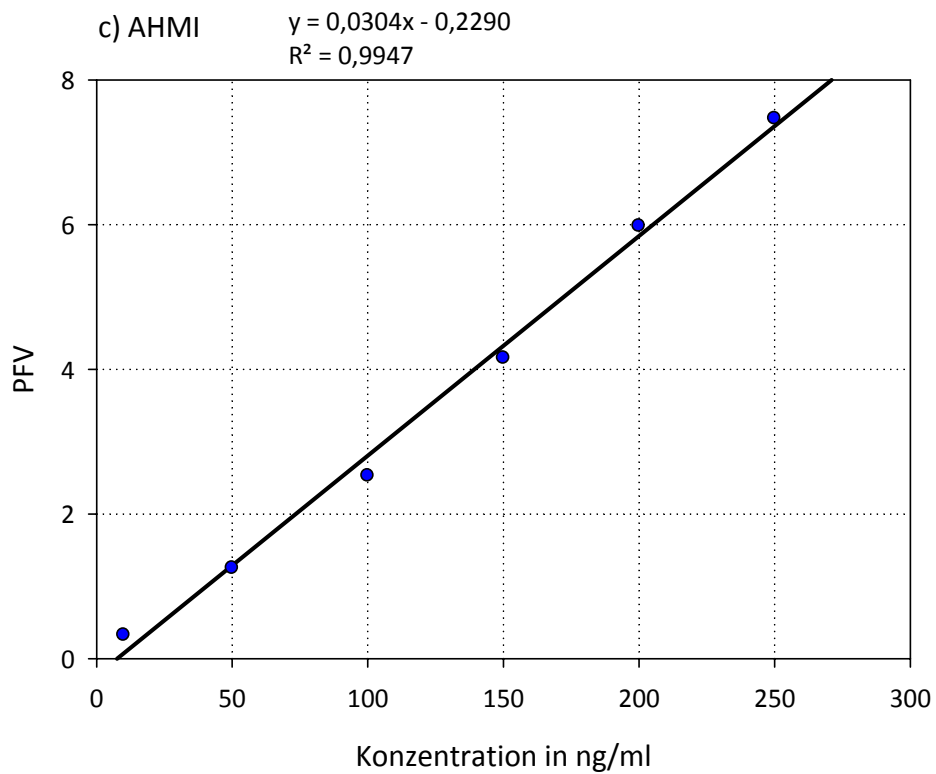
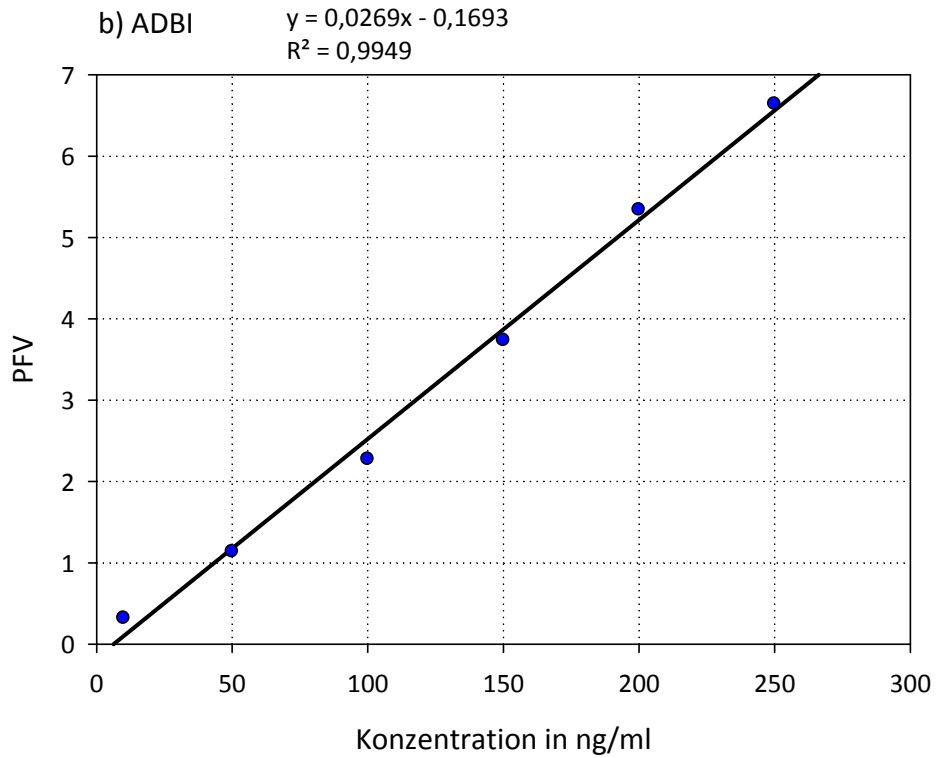
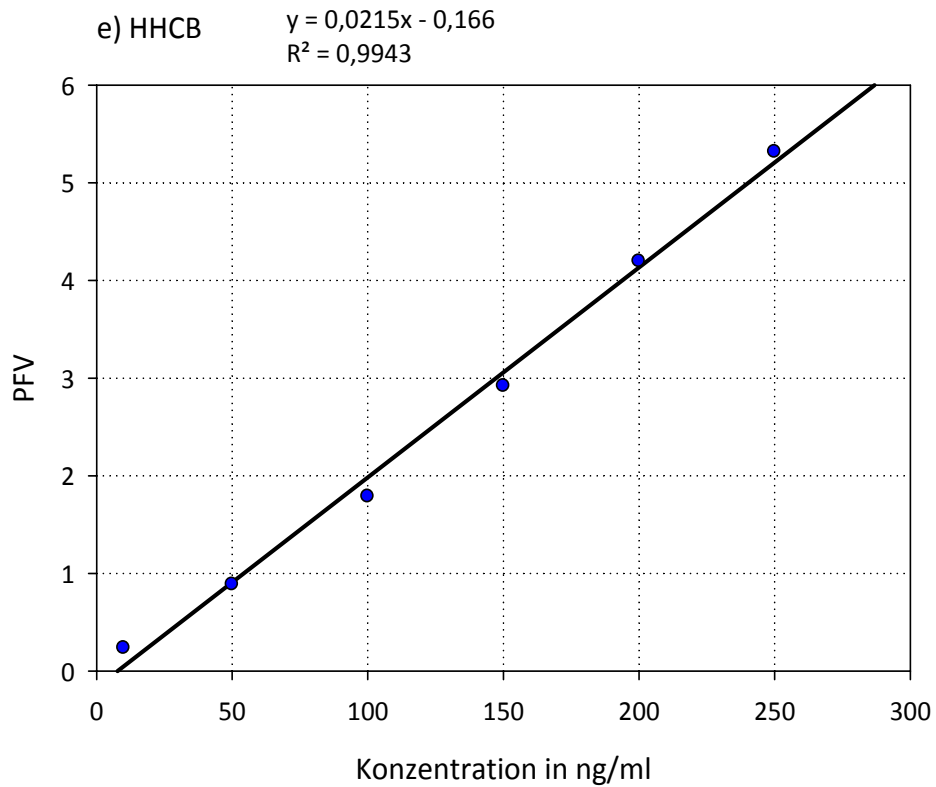
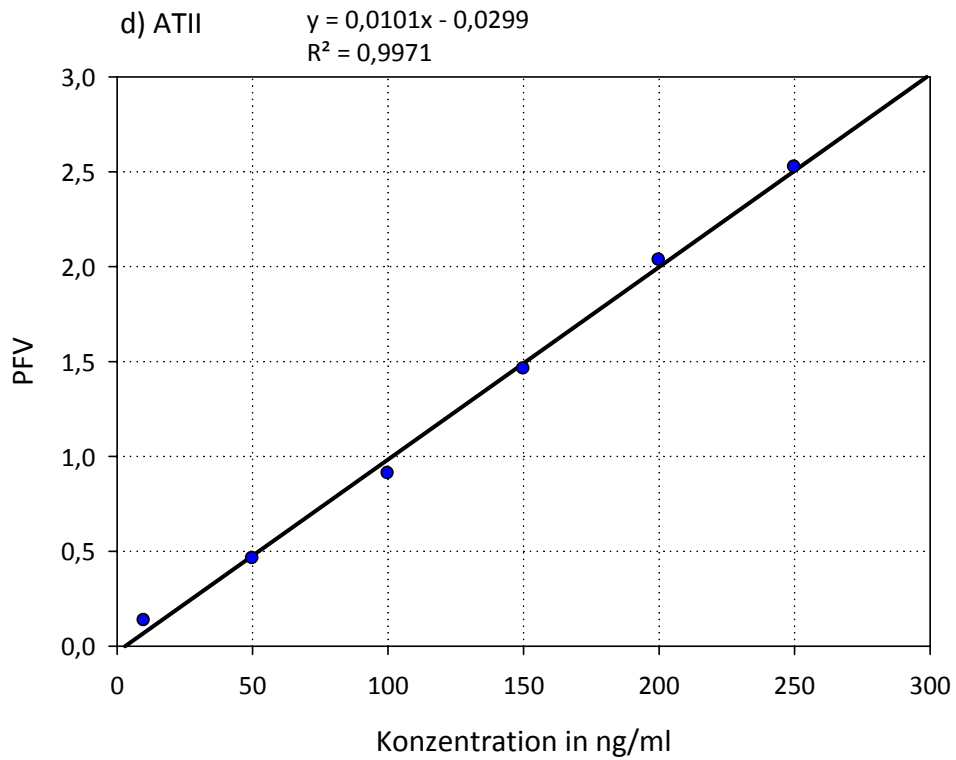


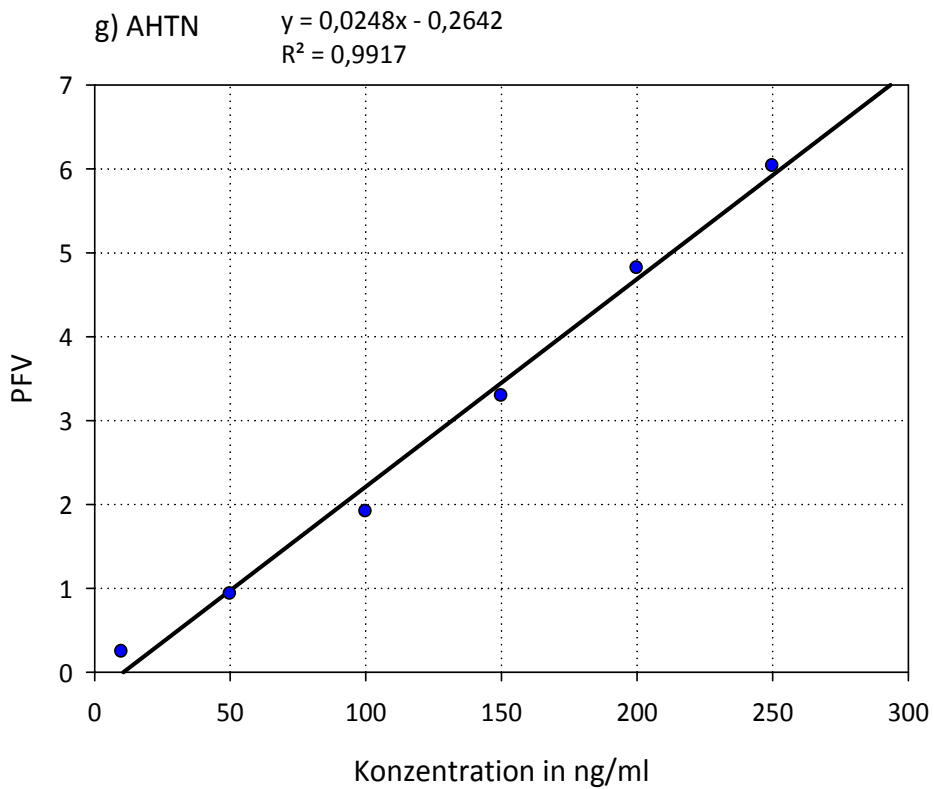
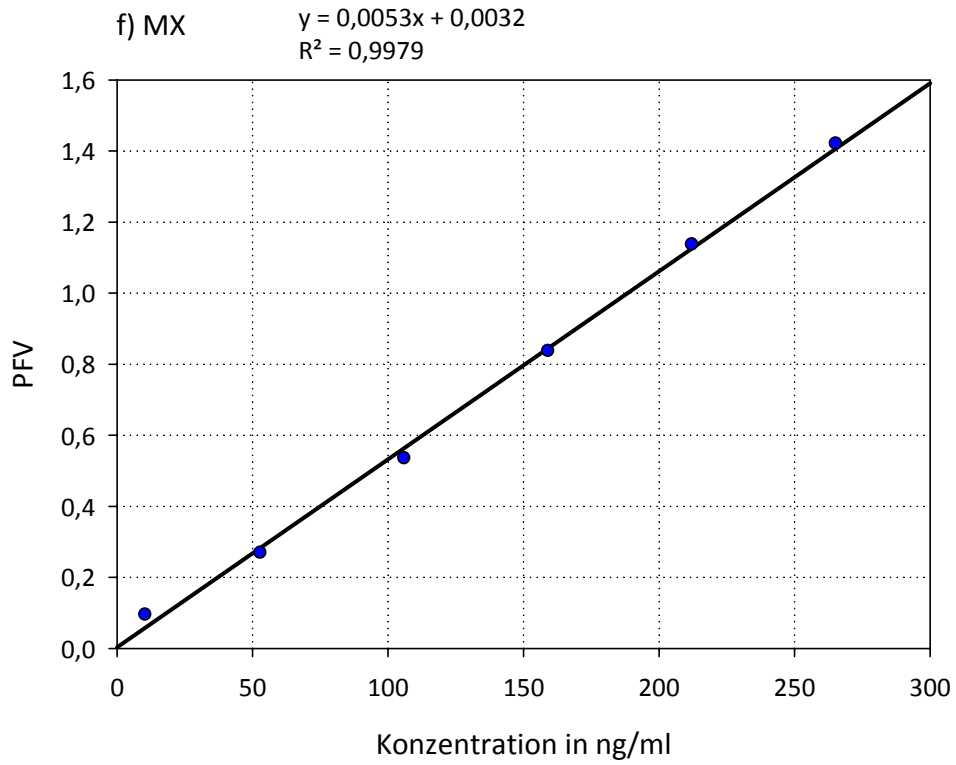
Abb. 48: Kalibriergerade für die quantitative Bestimmung von a) DPMI in Wasserproben mit Bestimmtheitsmaß R^2



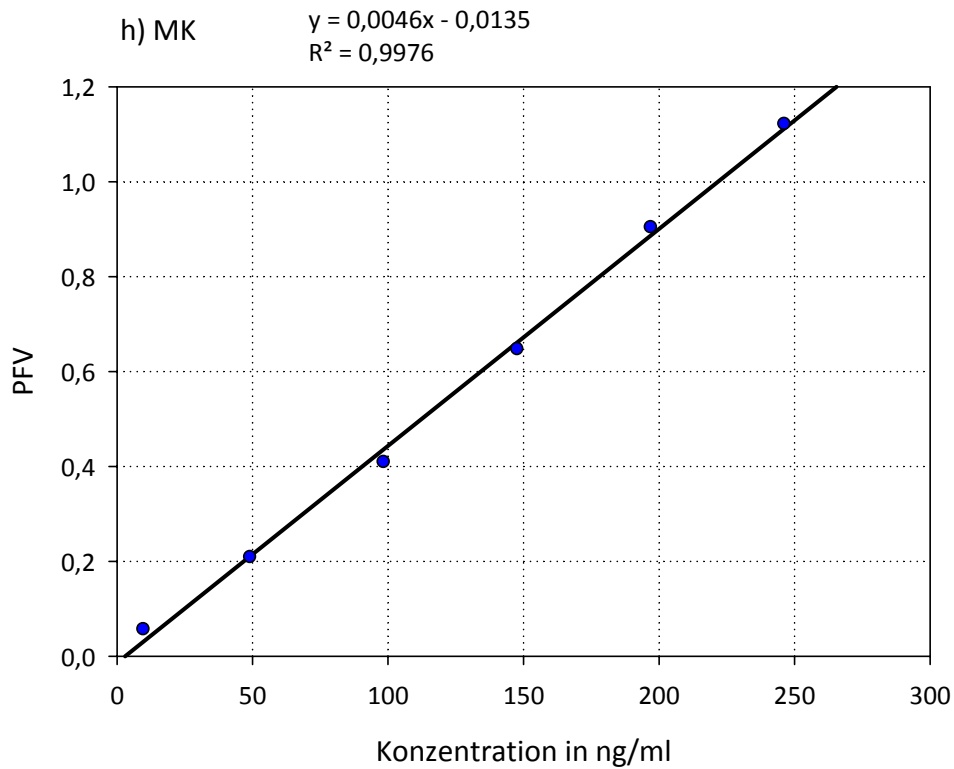
Fortsetzung Abb. 48: Kalibriergeraden für die quantitative Bestimmung von b) ADBI und c) AHMI in Wasserproben mit Bestimmtheitsmaß R^2



Fortsetzung Abb. 48: Kalibriergeraden für die quantitative Bestimmung von d) ATII und e) HHCB in Wasserproben mit Bestimmtheitsmaß R^2



Fortsetzung Abb. 48: Kalibriergeraden für die quantitative Bestimmung von f) MX und g) AHTN in Wasserproben mit Bestimmtheitsmaß R^2



Fortsetzung Abb. 48: Kalibriergerade für die quantitative Bestimmung von h) MK in Wasserproben mit Bestimmtheitsmaß R^2

Tab. 24: Auswertung der Kalibriermessungen für Extrakte aus Sedimentproben; PFV = Peakflächenverhältnis bezogen auf 200 ng/ml MX-D₁₅ (Mittelwerte aus drei Messungen)

	Konzentration in ng/ml				
	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5
DPMI	10,00	50,00	100,0	150,0	200,0
ADBI	10,00	50,00	100,0	150,0	200,0
AHMI	10,00	50,00	100,0	150,0	200,0
ATII	10,00	50,00	100,0	150,0	200,0
HHCB	10,00	50,00	100,0	150,0	200,0
MX	10,62	53,08	106,2	159,2	212,3
AHTN	10,00	50,00	100,0	150,0	200,0
MK	9,86	49,28	98,6	147,8	197,1
	PFV				
DPMI	0,147	0,695	1,413	2,394	3,067
ADBI	0,252	1,045	2,169	3,638	4,718
AHMI	0,265	1,145	2,398	4,084	5,339
ATII	0,104	0,426	0,854	1,410	1,763
HHCB	0,184	0,840	1,734	2,917	3,759
MX	0,077	0,266	0,514	0,821	1,050
AHTN	0,186	0,868	1,878	3,329	4,454
MK	0,049	0,197	0,400	0,641	0,813

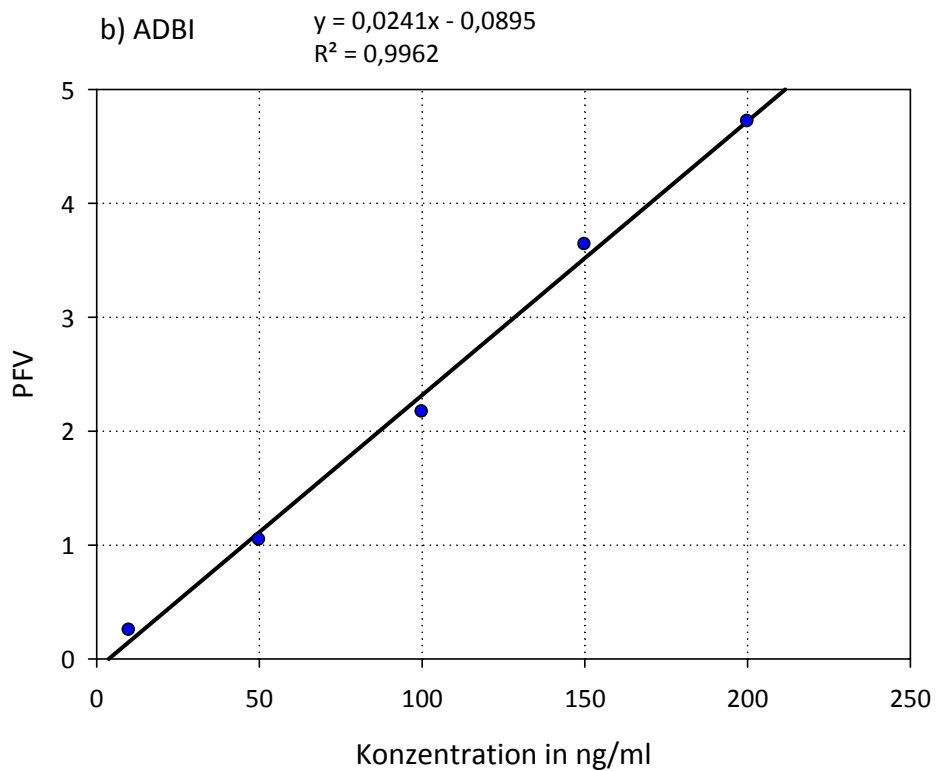
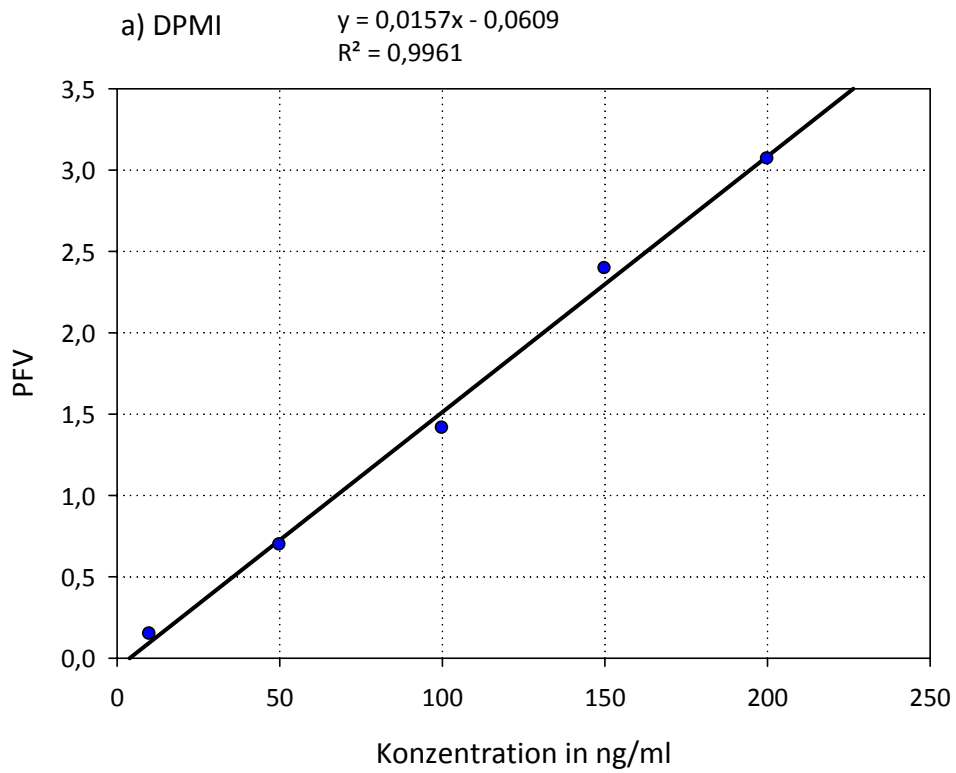
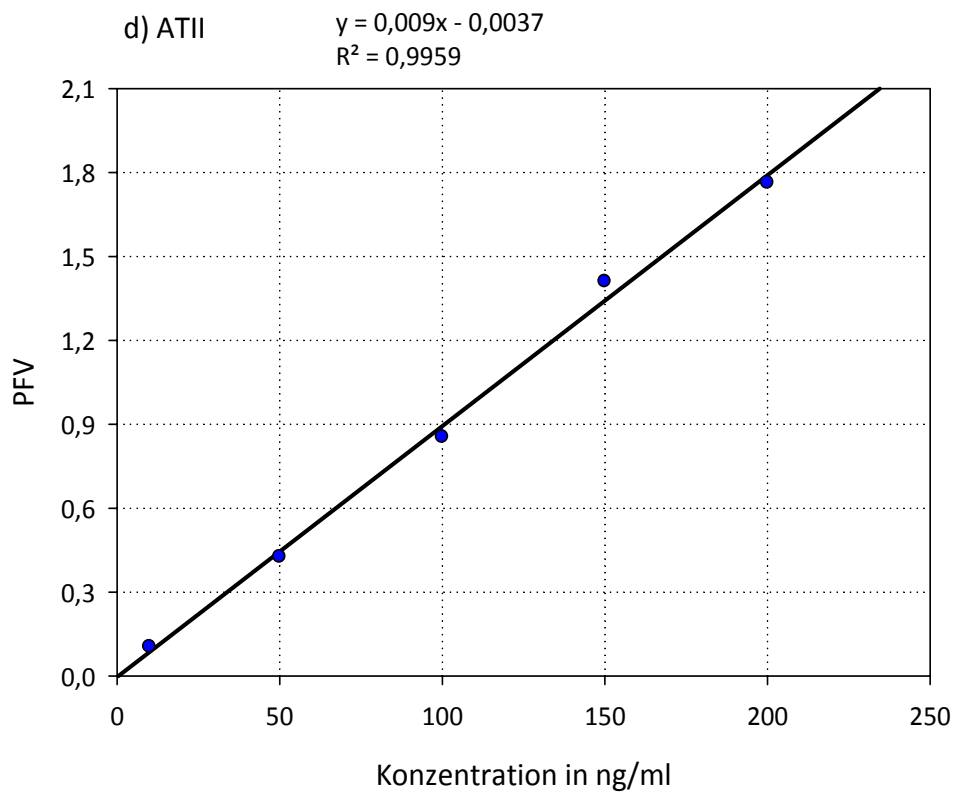
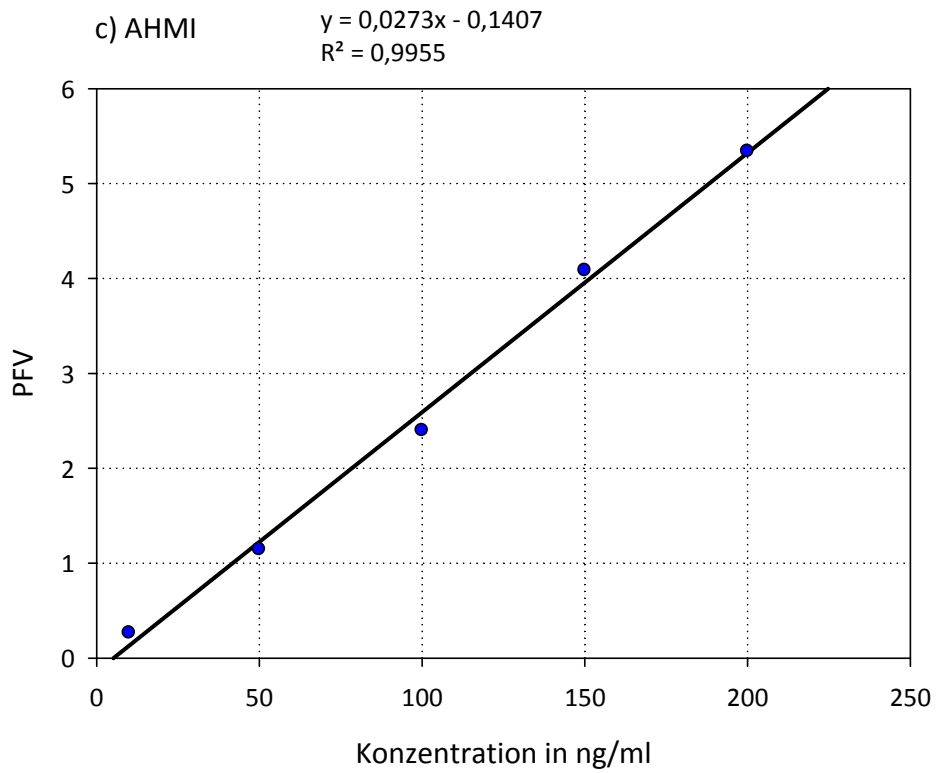
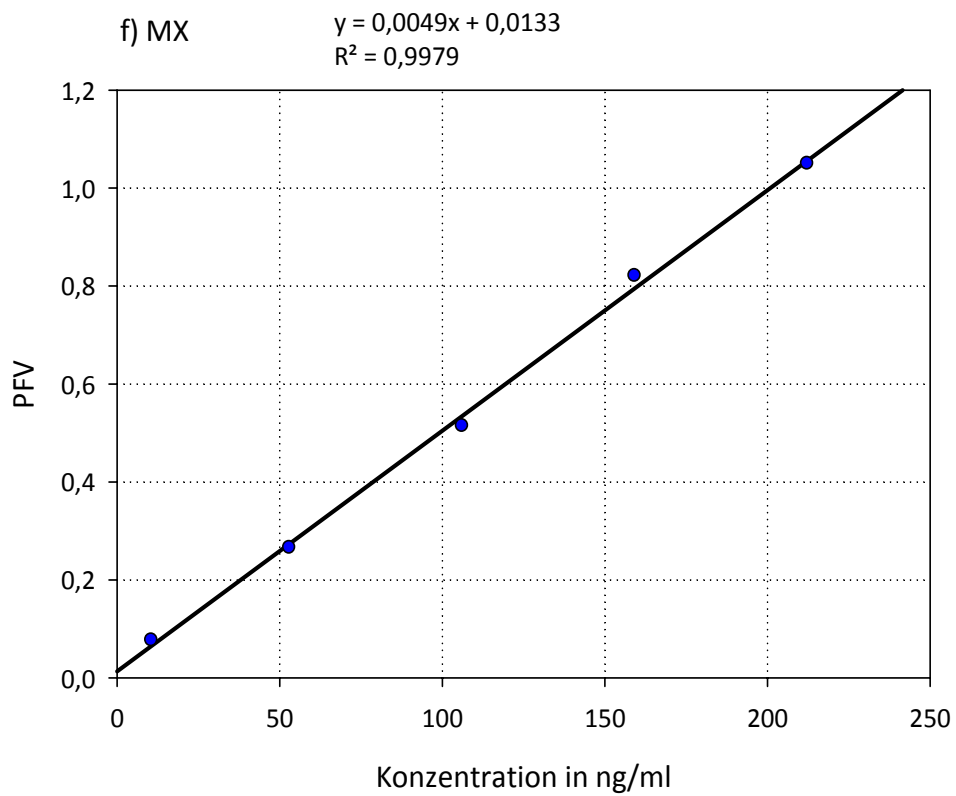
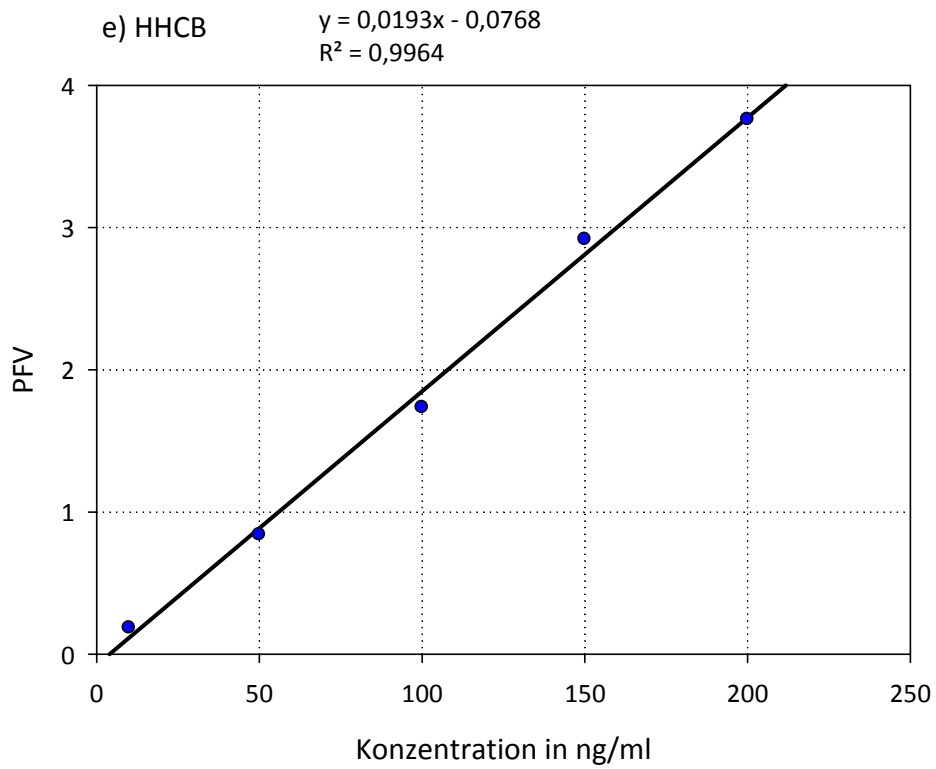


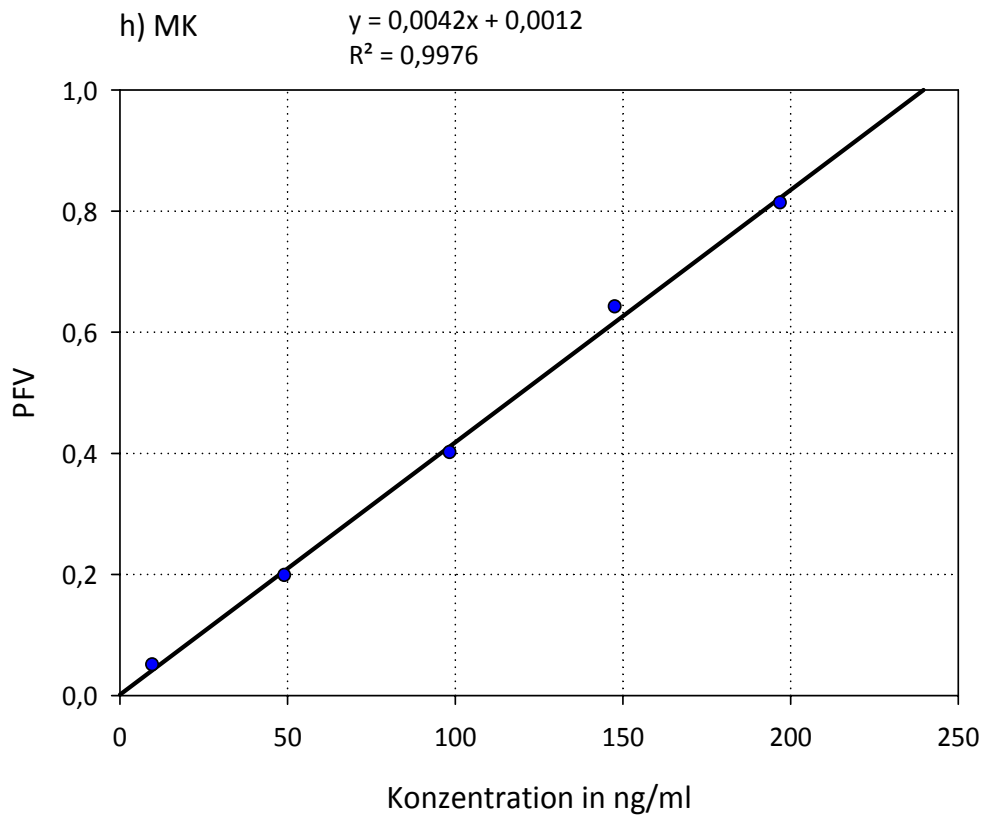
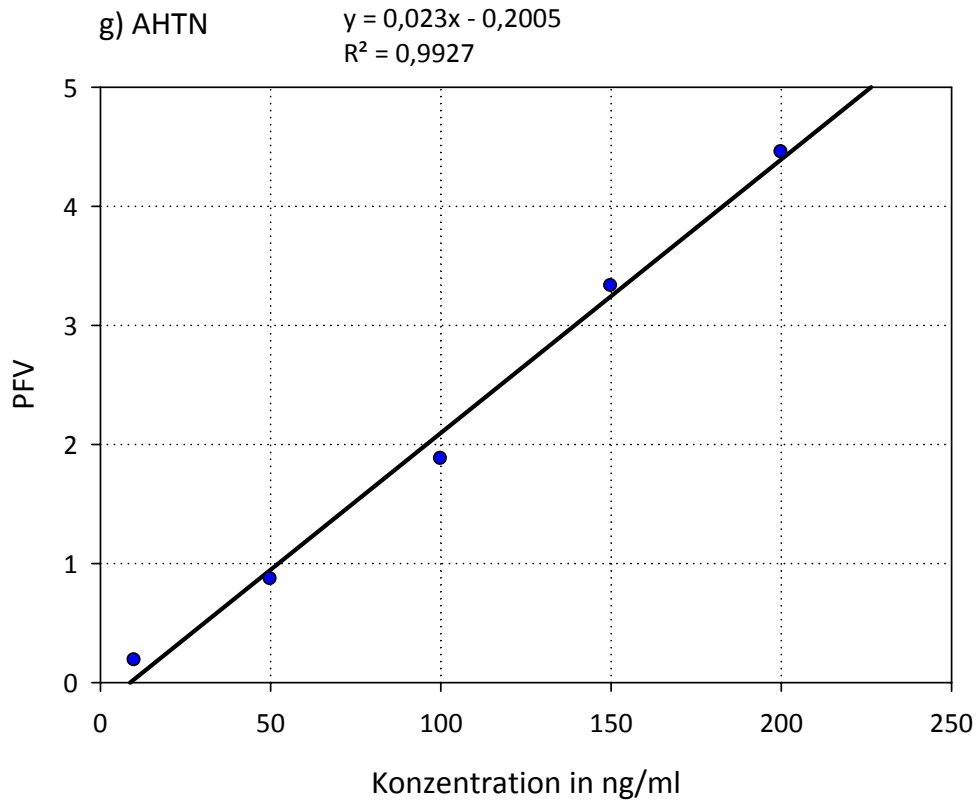
Abb. 49: Kalibriergeraden für die quantitative Bestimmung von a) DPMI und b) ADBI aus Sedimentproben mit Bestimmtheitsmaß R^2



Fortsetzung Abb. 49: Kalibriergeraden für die quantitative Bestimmung von c) AHMI und d) ATII aus Sedimentproben mit Bestimmtheitsmaß R^2



Fortsetzung Abb. 49: Kalibriergeraden für die quantitative Bestimmung von c) AHMI und d) ATII aus Sedi-
mentproben mit Bestimmtheitsmaß R^2



Fortsetzung Abb. 49: Kalibriergeraden für die quantitative Bestimmung von c) AHMI und d) ATII aus Sedimentproben mit Bestimmtheitsmaß R^2

Tab. 25: Auswertung der Kalibriermessungen für Extrakte aus Pflanzenproben; PFV =Peakflächenverhältnis bezogen auf 200 ng/ml MX-D₁₅ (Mittelwerte aus drei Messungen)

	Konzentration in ng/ml					
	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5	Stufe 6
DPMI	10,00	50,00	100,0	150,0	200,0	250,0
ADBI	10,00	50,00	100,0	150,0	200,0	250,0
AHMI	10,00	50,00	100,0	150,0	200,0	250,0
ATII	10,00	50,00	100,0	150,0	200,0	250,0
HHCb	10,00	50,00	100,0	150,0	200,0	250,0
MX	10,00	50,00	100,0	150,0	200,0	250,0
AHTN	10,00	50,00	100,0	150,0	200,0	250,0
MK	10,00	50,00	100,0	150,0	200,0	250,0
AMK	47,48	95,00	142,4	189,9	237,4	
	PFV					
DPMI	0,149	0,531	1,033	1,635	2,073	2,723
ADBI	0,227	0,826	1,688	2,592	3,393	4,334
AHMI	0,257	0,952	1,943	2,983	3,914	4,984
ATII	0,248	0,880	1,811	2,718	3,538	4,473
HHCb	0,739	1,104	1,771	2,431	2,997	3,763
MX	0,078	0,313	0,626	1,024	1,368	1,726
AHTN	0,447	0,950	1,748	2,556	3,281	4,166
MK	0,108	0,365	0,628	1,021	1,356	1,719
AMK	0,166	0,308	0,495	0,663	0,851	

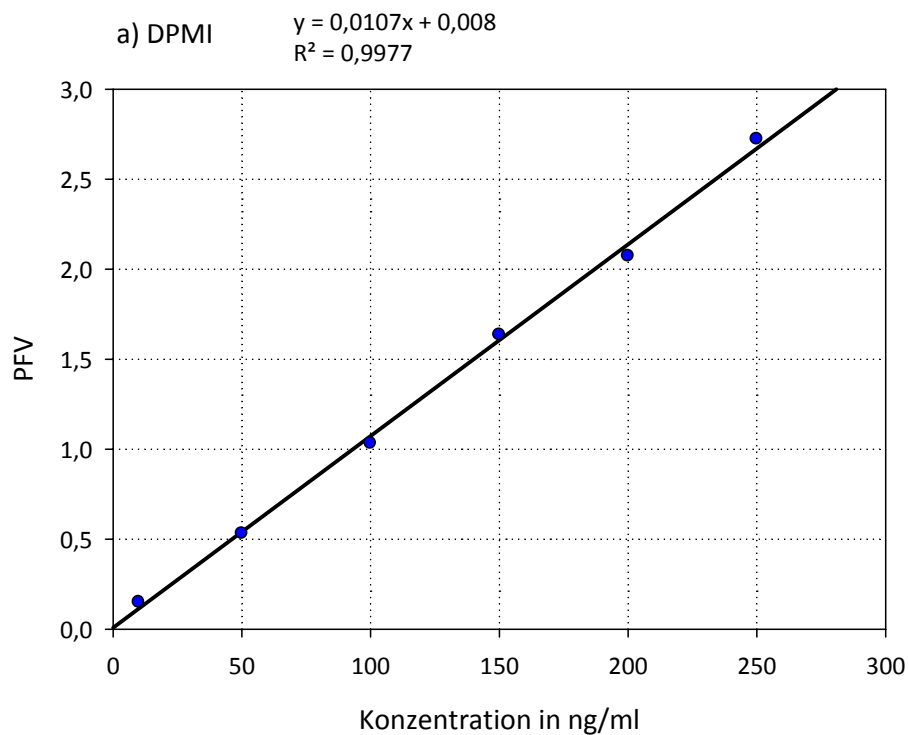
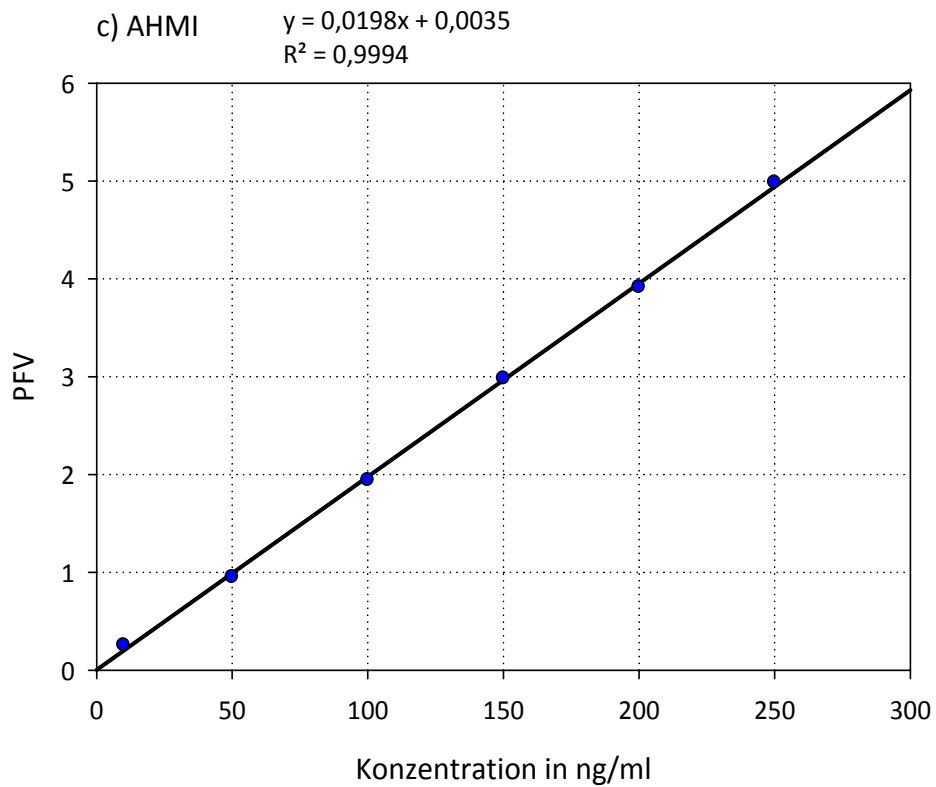
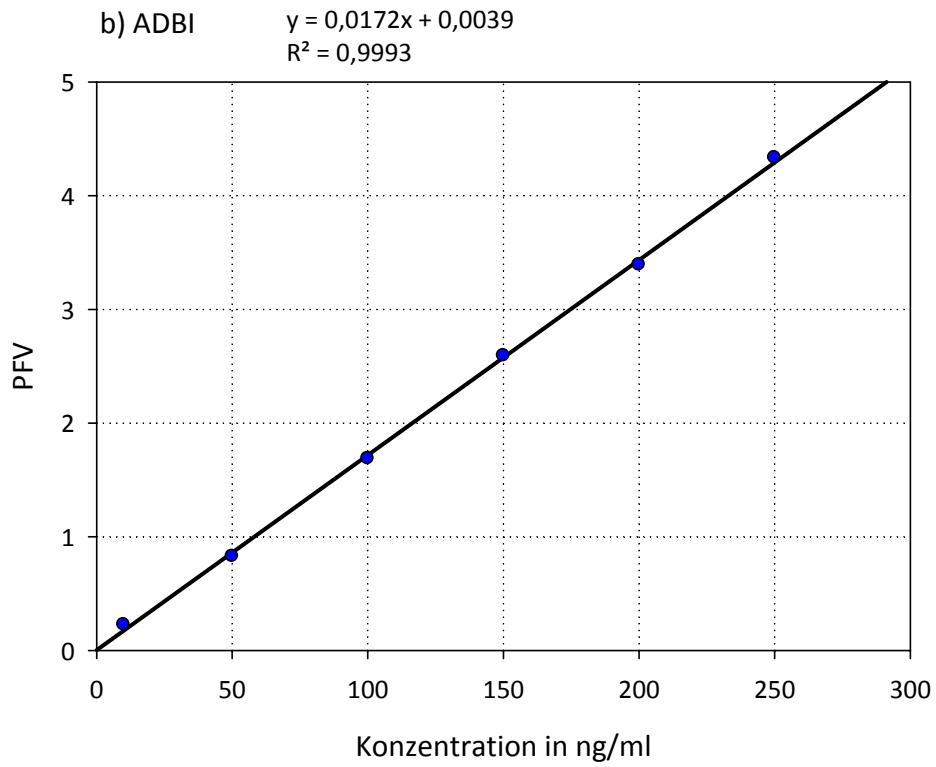
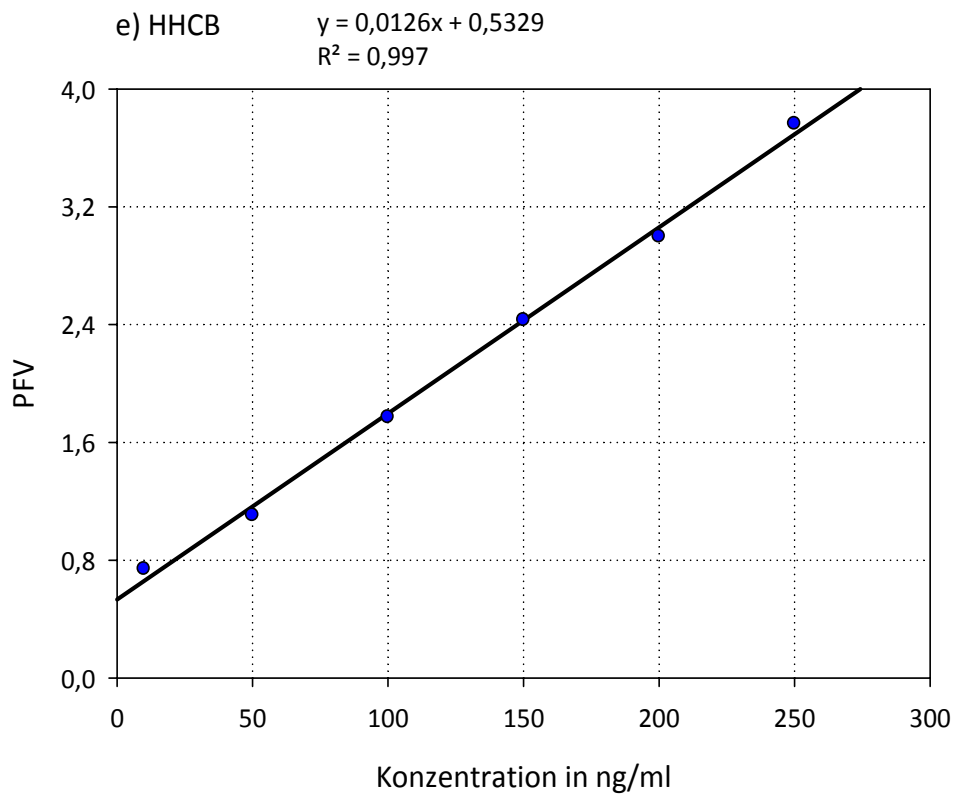
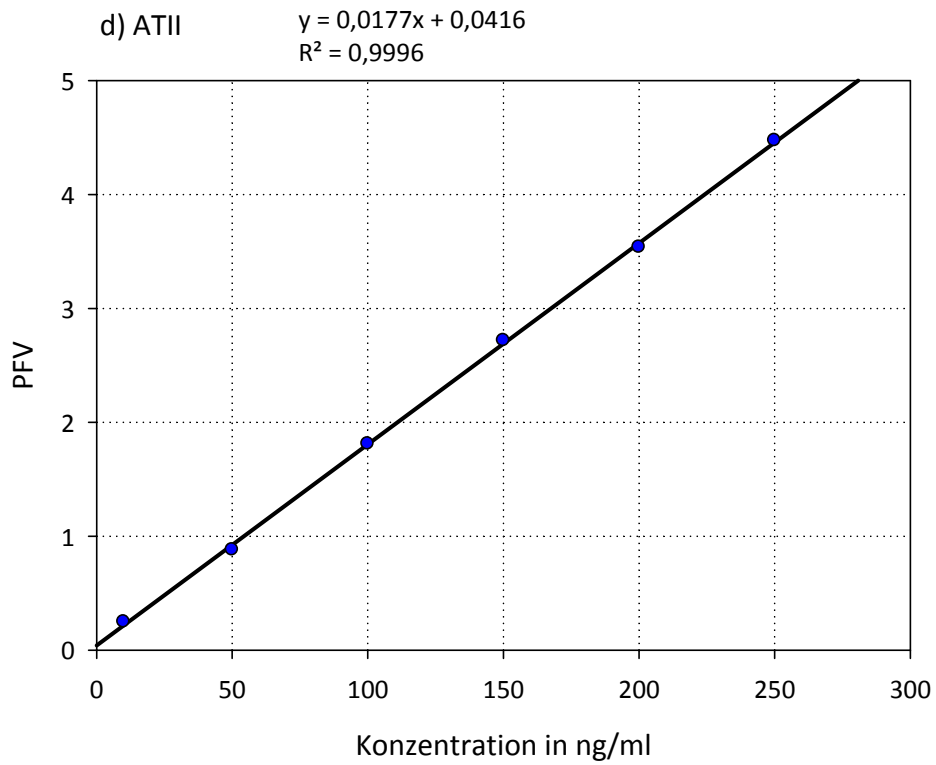


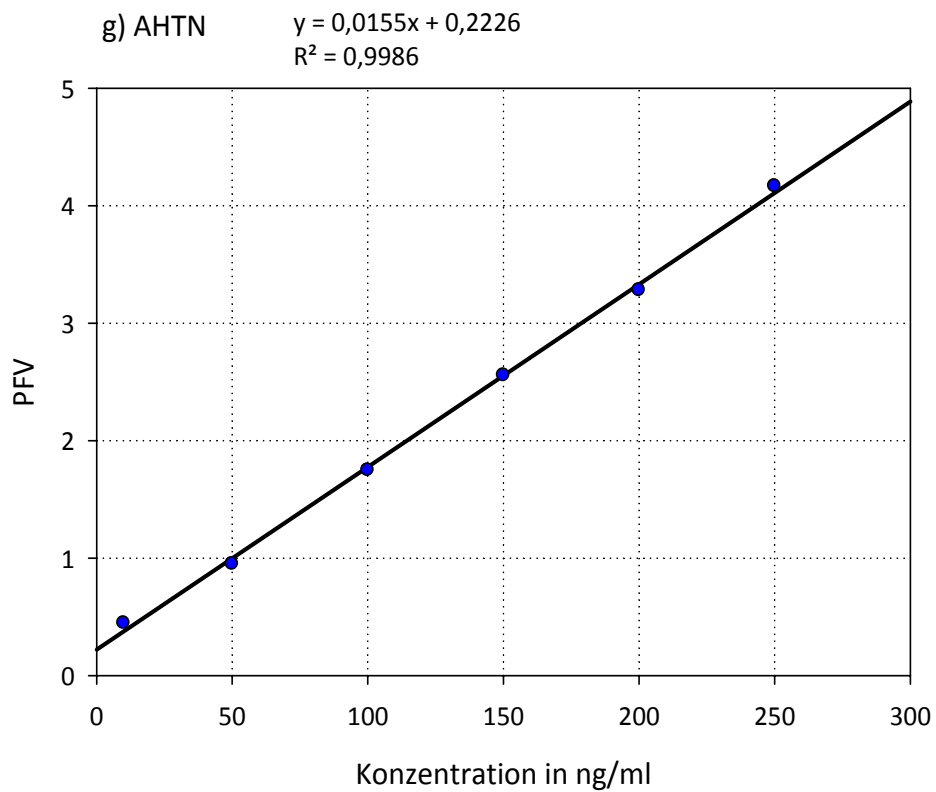
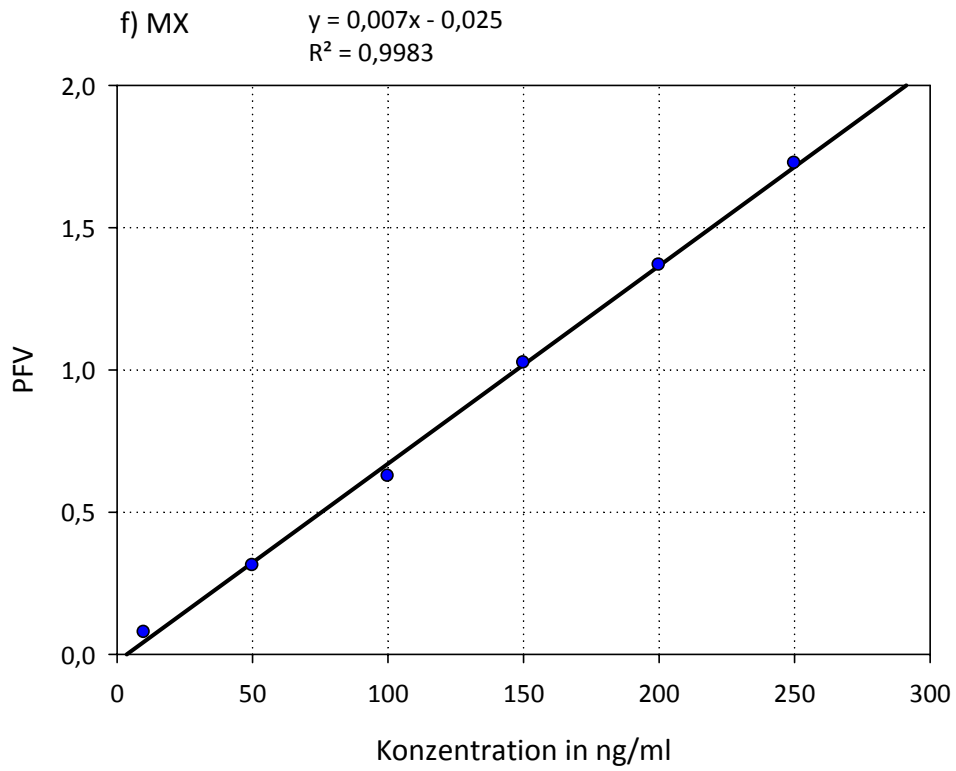
Abb. 50: Kalibriergerade für die quantitative Bestimmung von a) DPMI in Pflanzenproben mit Bestimmtheitsmaß R^2



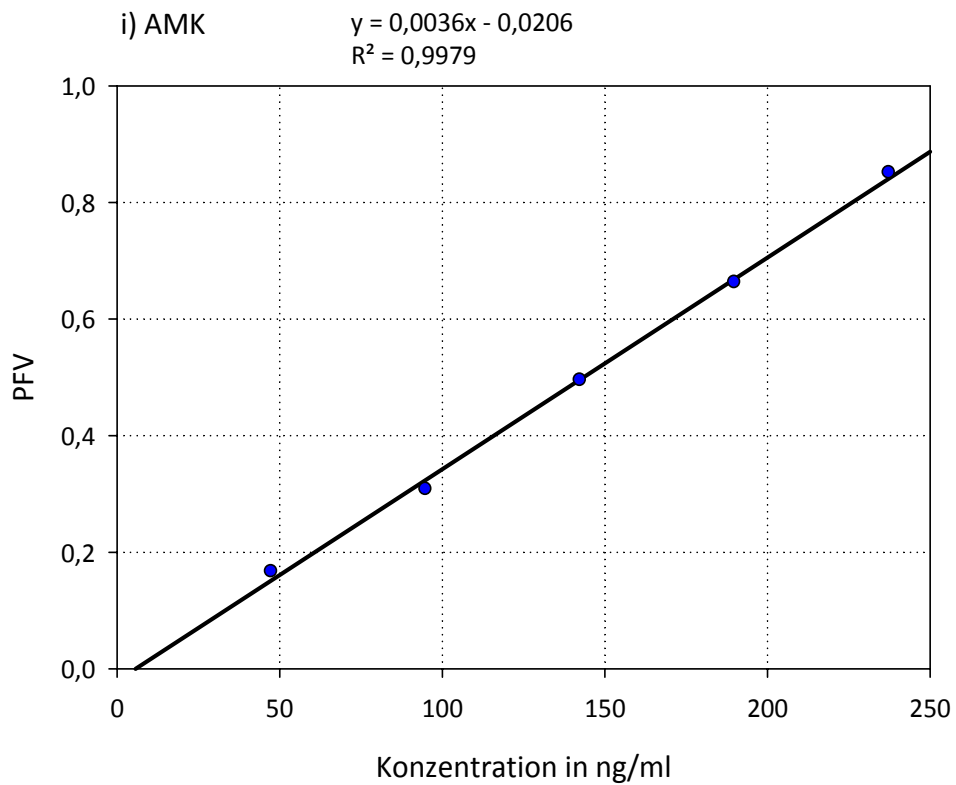
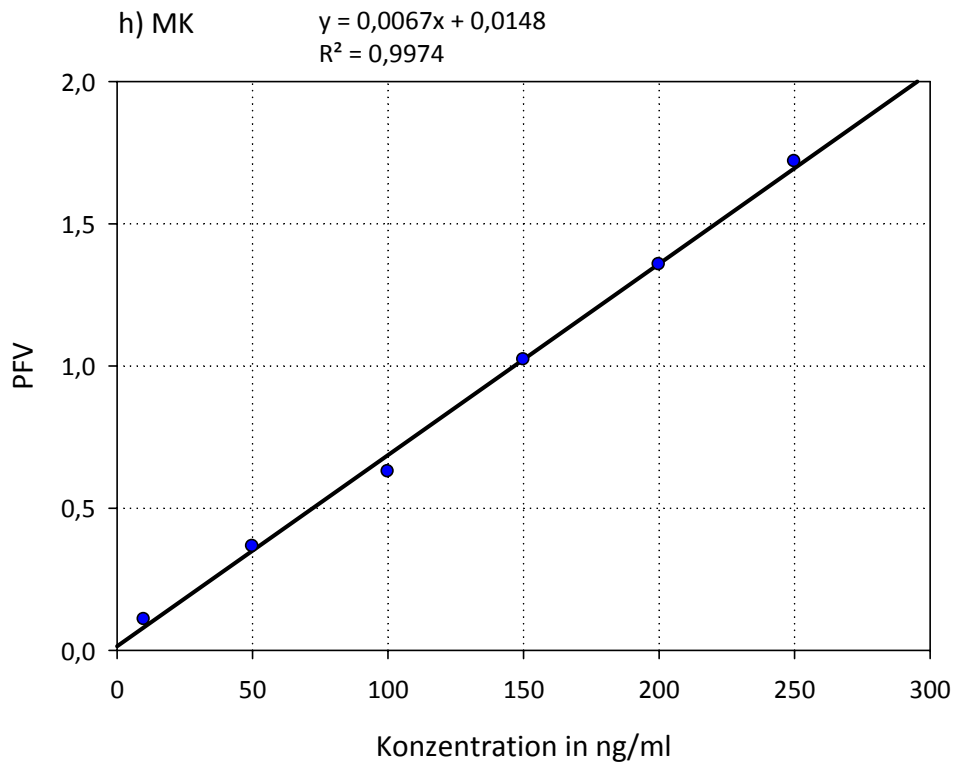
Fortsetzung Abb. 50: Kalibriergeraden für die quantitative Bestimmung von b) ADBI und c) AHMI aus Pflanzenproben mit Bestimmtheitsmaß R^2



Fortsetzung Abb. 50: Kalibriergeraden für die quantitative Bestimmung von d) ATII und e) HHCb aus Pflanzenproben mit Bestimmtheitsmaß R^2



Fortsetzung Abb. 50: Kalibriergeraden für die quantitative Bestimmung von f) MX und g) AHTN aus Pflanzenproben mit Bestimmtheitsmaß R^2



Fortsetzung Abb. 50: Kalibriergeraden für die quantitative Bestimmung von h) MK und i) AMK aus Pflanzenproben mit Bestimmtheitsmaß R^2

**Tab. 26: Mittelwerte und absolute Standardabweichungen (N = 3) der Analytwiederfindungen für das GCB/
Kieselgel-Cleanup bei Verwendung von 8 ml n-Pentan/Ethylacetat 7:1 als Elutionsmittel**

	WFR in %	abs. Stabw. in %
DPMI	101	12,0
ADBI	104	17,2
AHMI	106	19,9
ATII	105	22,1
HHCB	109	22,9
MX	102	1,82
AHTN	107	20,2
MK	94,5	26,0

Tab. 27: Vergleich der Analytwiederfindungen in % zwischen Soxhlet- und Ultraschallextraktion

	Soxhlet-Extraktion		Ultraschallextraktion	
	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 1	Versuch 2
DPMI	79,7	80,1	69,4	87,7
ADBI	97,5	101	93,5	99,4
AHMI	95,8	98,7	92,7	97,6
ATII	104	106	103	105
HHCB	117	120	109	105
MX	92,3	93,2	90,2	89,8
AHTN	125	139	106	107
MK	71,0	68,5	92,3	88,4

**Tab. 28: Wiederfindungsraten als Mittelwerte aus Dreifachbestimmungen für die Ultraschallextraktion von
dotierten Seesandproben (200 µg/kg je Komponente) mit verschiedenen Extraktionsmitteln**

	n-Pentan		Aceton		Ethylacetat	
	WFR in %	abs. Stabw. in %	WFR in %	abs. Stabw. in %	WFR in %	abs. Stabw. in %
DPMI	79,2	12,0	83,9	2,64	76,1	7,70
ADBI	95,8	3,07	92,3	3,87	84,1	8,48
AHMI	94,2	2,49	91,4	3,06	82,2	7,99
ATII	95,4	1,88	93,7	3,79	83,7	7,97
HHCB	104	1,72	97,5	2,89	87,2	8,72
MX	94,3	0,94	87,9	5,38	84,9	6,96
AHTN	99,4	1,75	99,0	3,32	88,1	8,01
MK	76,6	4,06	87,1	6,68	82,7	4,73

Tab. 29: Vergleich der Analytwiederfindungen (Mittelwerte aus Dreifachbestimmungen) für das GCB/Kieselgel-Cleanup bei Verwendung verschiedener Elutionsmittel unter Einbeziehung von AMK

	Aceton		Aceton/Ethylacetat 7:1		Aceton/Ethylacetat 1:1	
	WFR in %	abs. Stabw. in %	WFR in %	abs. Stabw. in %	WFR in %	abs. Stabw. in %
DPMI	68,3	10,5	76,7	1,78	87,1	9,72
ADBI	84,0	10,3	95,1	0,60	101	9,02
AHMI	80,9	8,65	91,4	2,77	96,1	7,73
ATII	80,2	6,91	85,8	2,87	89,8	6,07
HHCB	85,6	8,37	90,8	1,30	95,3	7,03
MX	97,2	1,83	103	1,87	102	2,26
AHTN	81,6	7,91	93,0	4,08	98,3	7,44
MK	109	4,28	111	1,92	112	1,22
AMK	103	3,26	101	6,06	102	3,41

Tab. 30: Details zu den Bedingungen während der Wasser- und Sedimentprobenahme zwischen Juni 2011 und Mai 2012

Monat	Datum	Bedingungen zu Beginn der Probenahme				
		Temperatur in °C	Luftdruck in hPa	rel. Luftfeuchte in %	Pegel* in cm	Durchfluss* in m³/s
Juni 2011	06.06.11	21	1004	78	164	48
Juli 2011	04.07.11	13	1013	95	211	85
August 2011	02.08.11	15	1020	99	176	56
September 2011	02.09.11	9	1016	99	162	47
Oktober 2011	04.10.11	15	1019	85	161	46
November 2011	01.11.11	7	1019	100	160	46
Dezember 2011	02.12.11	11	1007	64	158	44
Januar 2012	10.01.12	4	1028	85	309	180
Februar 2012	21.02.12	1	1029	70	256	127
März 2012	06.03.12	0	1028	80	231	103
April 2012	10.04.12	9	1000	78	163	47
Mai 2012	02.05.12	15	1015	79	152	41

* Daten von Pegel Halle-Trotha, am jeweiligen Tag abgerufen auf <http://undine.bafg.de/servlet/is/13860/>

Tab. 31: Analytkonzentrationen in den Wasserproben der Saale im Probenahmegebiet und an den Stellen 3 und 13 über den gesamten Probenahmezeitraum; n.d. = nicht detektiert

		Konzentration in ng/l							
		DPMI	ADBI	AHMI	ATII	HHCB	MX	AHTN	MK
Stelle 3	Juni 2011	74,0	< 4,93	< 5,02	n.d.	996	n.d.	90,3	27,1
	Juli 2011	33,8	13,5	15,7	24,7	992	9,03	74,2	31,0
	August 2011	42,2	< 4,93	n.d.	n.d.	839	n.d.	68,6	20,5
	September 2011	44,1	< 4,93	< 5,02	n.d.	689	n.d.	73,7	21,6
	Oktober 2011	35,2	n.d.	n.d.	n.d.	487	n.d.	46,8	17,5
	November 2011	22,5	n.d.	n.d.	n.d.	620	n.d.	29,4	32,6
	Dezember 2011	39,3	n.d.	n.d.	n.d.	776	n.d.	72,0	44,2
	Januar 2012	29,0	n.d.	n.d.	n.d.	504	n.d.	35,2	16,6
	Februar 2012	39,0	n.d.	n.d.	n.d.	539	n.d.	41,0	12,7
	März 2012	51,9	< 4,93	n.d.	n.d.	684	n.d.	56,4	23,4
	April 2012	47,5	n.d.	n.d.	n.d.	787	n.d.	56,5	18,8
	Mai 2012	55,4	n.d.	n.d.	n.d.	739	n.d.	64,6	22,4
	Mittelwert	42,8	< 4,93	< 5,02	< 3,85	721	< 3,54	59,1	24,0
Stelle 13	Juni 2011	6,50	n.d.	n.d.	n.d.	44,4	n.d.	< 6,09	< 3,46
	Juli 2011	9,76	< 4,93	< 5,02	n.d.	157	n.d.	17,1	3,66
	August 2011	6,36	n.d.	n.d.	n.d.	70,3	n.d.	7,34	< 3,46
	September 2011	6,57	n.d.	n.d.	n.d.	48,0	n.d.	< 6,09	< 3,46
	Oktober 2011	5,06	n.d.	n.d.	n.d.	49,0	n.d.	6,11	5,74
	November 2011	4,68	n.d.	n.d.	n.d.	50,4	n.d.	< 6,09	n.d.
	Dezember 2011	6,24	n.d.	n.d.	n.d.	80,3	n.d.	< 6,09	14,1
	Januar 2012	< 4,26	n.d.	n.d.	n.d.	36,5	n.d.	< 6,09	5,18
	Februar 2012	< 4,26	n.d.	n.d.	n.d.	24,0	n.d.	< 6,09	n.d.
	März 2012	< 4,26	n.d.	n.d.	n.d.	39,6	n.d.	< 6,09	n.d.
	April 2012	5,38	n.d.	n.d.	n.d.	49,8	n.d.	< 6,09	< 3,46
	Mai 2012	5,60	n.d.	n.d.	n.d.	21,8	n.d.	< 6,09	n.d.
	Mittelwert	5,26	< 4,93	< 5,02	n.d.	55,9	n.d.	< 6,09	< 3,46
sonstiges Probenahmegebiet	Juni 2011	< 4,26	< 4,93	< 5,02	n.d.	29,4	n.d.	< 6,09	< 3,46
	Juli 2011	5,46	< 4,93	< 5,02	13,1	90,6	4,83	10,5	< 3,46
	August 2011	4,60	< 4,93	n.d.	n.d.	47,8	n.d.	< 6,09	< 3,46
	September 2011	< 4,26	< 4,93	< 5,02	n.d.	23,1	n.d.	< 6,09	< 3,46
	Oktober 2011	< 4,26	n.d.	n.d.	n.d.	23,0	n.d.	< 6,09	4,21
	November 2011	< 4,26	n.d.	n.d.	n.d.	29,7	n.d.	< 6,09	7,97
	Dezember 2011	< 4,26	n.d.	n.d.	n.d.	38,6	n.d.	< 6,09	8,22
	Januar 2012	< 4,26	n.d.	n.d.	n.d.	21,6	n.d.	< 6,09	3,97
	Februar 2012	< 4,26	n.d.	n.d.	n.d.	24,5	n.d.	< 6,09	< 3,46
	März 2012	< 4,26	< 4,93	n.d.	n.d.	24,5	n.d.	< 6,09	12,4
	April 2012	< 4,26	n.d.	n.d.	n.d.	26,8	n.d.	< 6,09	< 3,46
	Mai 2012	< 4,26	n.d.	n.d.	n.d.	5,47	n.d.	< 6,09	n.d.
	Mittelwert	< 4,26	< 4,93	< 5,02	< 3,85	32,1	< 3,54	< 6,09	< 3,46

Tab. 32: Ergebnisse der Sedimentproben für a) ADBI, b) AHMI, c) HHCb, d) AHTN und e) MK über den gesamten Probenahmezeitraum; Mittelwerte in µg/kg (Trockenmasse); N = 3; n.d. = nicht detektiert

a) ADBI	Probenahmestelle											
	1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Juni 11	< 4,4	< 4,4	13,0	< 4,4	< 4,4	< 4,4	< 4,4	< 4,4	< 4,4	n.d.	n.d.	n.d.
Juli 11	n.d.	< 4,4	n.d.	n.d.	< 4,4	< 4,4	< 4,4	< 4,4	< 4,4	n.d.	n.d.	n.d.
August 11	< 4,4	n.d.	< 4,4	n.d.	n.d.	4,74	5,64	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
September 11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< 4,4	n.d.	n.d.	n.d.
Oktober 11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
November 11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dezember 11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Januar 12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Februar 12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
März 12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
April 12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mai 12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Median	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
b) AHMI	1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Juni 11	< 4,7	< 4,7	12	< 4,7	< 4,7	< 4,7	< 4,7	< 4,7	< 4,7	n.d.	< 4,7	< 4,7
Juli 11	< 4,7	< 4,7	n.d.	< 4,7	< 4,7	< 4,7	7,18	< 4,7	4,79	n.d.	< 4,7	n.d.
August 11	< 4,7	< 4,7	< 4,7	< 4,7	< 4,7	5,39	8,14	< 4,7	< 4,7	n.d.	< 4,7	n.d.
September 11	< 4,7	< 4,7	< 4,7	< 4,7	< 4,7	7,55	< 4,7	< 4,7	< 4,7	n.d.	< 4,7	n.d.
Oktober 11	n.d.	< 4,7	< 4,7	n.d.	< 4,7	< 4,7	< 4,7	n.d.	< 4,7	n.d.	n.d.	< 4,7
November 11	n.d.	< 4,7	< 4,7	n.d.	< 4,7	n.d.	< 4,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dezember 11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< 4,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< 4,7
Januar 12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< 4,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Februar 12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< 4,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
März 12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
April 12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mai 12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< 4,7	< 4,7	< 4,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Median	n.d.	< 4,7	n.d.	n.d.	< 4,7	< 4,7	< 4,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
c) HHCb	1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Juni 11	21,9	5,36	18,5	5,90	45,7	39,1	20,0	39,1	125	9,53	15,7	152
Juli 11	21,5	52,7	10,1	24,9	19,9	40,5	176	26,6	83,5	22,7	15,8	64,8
August 11	6,56	13,9	18,2	15,2	14,5	164	46,3	8,05	27,5	10,3	7,06	61,0
September 11	6,57	20,1	15,0	8,38	73,8	59,2	12,5	8,63	62,9	29,7	8,21	n.d.
Oktober 11	< 4,3	< 4,3	6,71	< 4,3	15,2	8,43	11,2	< 4,3	31,9	n.d.	< 4,3	85,6
November 11	4,52	14,2	7,40	6,42	18,5	< 4,3	18,6	n.d.	20,2	n.d.	< 4,3	24,5
Dezember 11	4,32	< 4,3	14,5	< 4,3	16,4	15,0	< 4,3	n.d.	25,8	n.d.	< 4,3	42,6
Januar 12	9,25	< 4,3	< 4,3	< 4,3	< 4,3	< 4,3	9,95	< 4,3	53,9	n.d.	< 4,3	n.d.
Februar 12	13,1	9,51	12,4	19,0	< 4,3	< 4,3	7,55	5,43	44,1	n.d.	< 4,3	17,4
März 12	< 4,3	12,6	6,73	10,6	10,7	18,3	8,22	< 4,3	39,1	n.d.	6,83	87,1
April 12	11,6	6,12	12,4	10,7	22,7	11,2	19,5	16,5	49,6	n.d.	9,29	57,1
Mai 12	8,91	4,57	5,33	4,63	27,3	71,5	9,23	n.d.	34,5	n.d.	11,6	35,7
Median	7,74	7,82	11,3	7,40	17,5	16,7	11,9	4,87	41,6	n.d.	6,95	49,9

Tab. 33: Ergebnisse der CSB-Messungen in mg O₂/g für die untersuchten Sedimentproben, jeweils als Mittelwerte aus drei Bestimmungen; n.b. = nicht bestimmt

Monat	Probenahmestelle												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Juni	66	22	n.b.	55	38	73	111	88	148	103	164	71	172
Juli	62	44	n.b.	24	39	38	102	117	62	114	136	56	196
August	45	42	n.b.	81	46	44	129	57	40	132	152	34	215
September	31	55	n.b.	53	58	81	133	65	44	112	152	29	263
Oktober	38	20	n.b.	50	28	74	100	97	47	102	115	57	170
November	37	33	n.b.	26	54	51	113	73	88	146	163	43	208
Dezember	47	19	n.b.	24	33	62	165	78	109	132	131	42	198
Januar	117	63	n.b.	52	71	35	155	71	54	132	161	48	58
Februar	89	92	n.b.	84	135	9	107	66	59	109	146	78	141
März	125	98	n.b.	46	104	55	152	68	106	122	144	83	183
April	87	65	n.b.	63	61	60	99	88	92	136	142	51	112
Mai	80	35	n.b.	42	54	120	149	52	82	132	n.b.	97	116
Median	63	43	n.b.	53	54	55	121	72	78	127	152	54	189

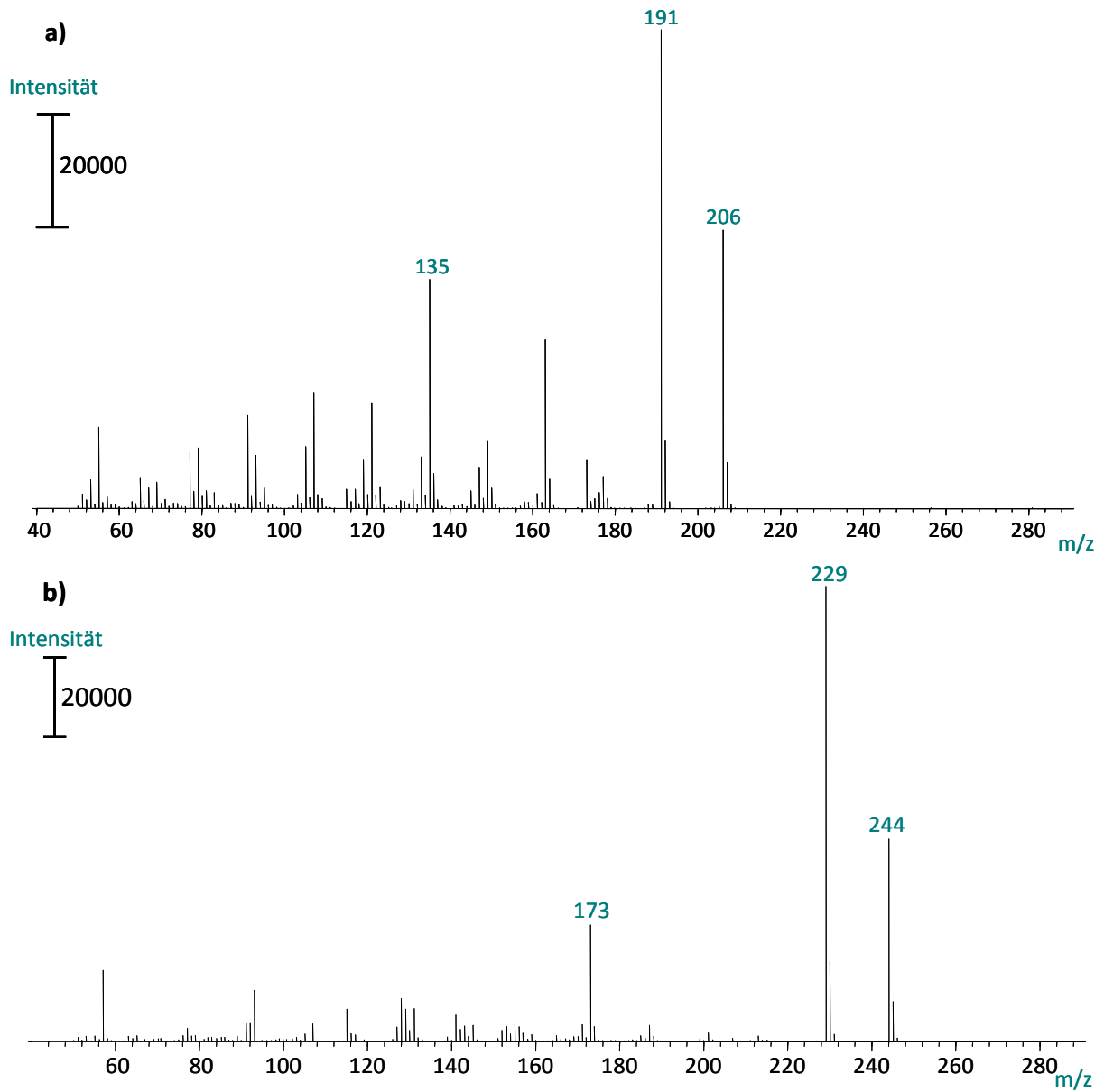
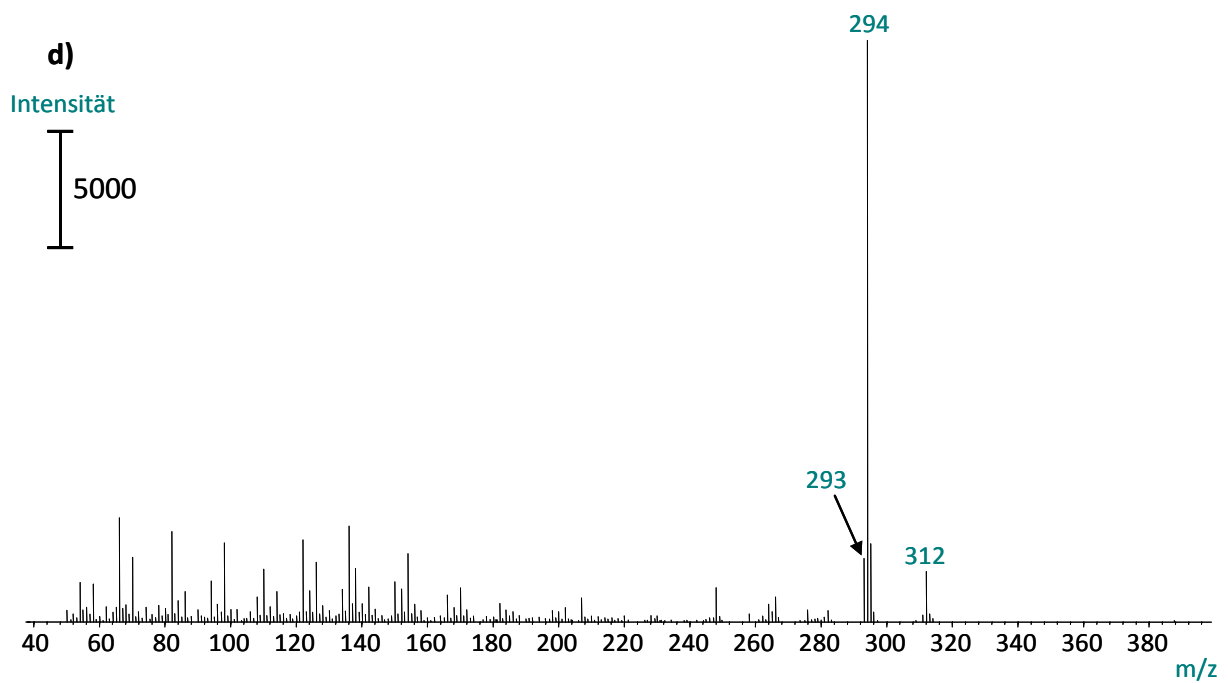
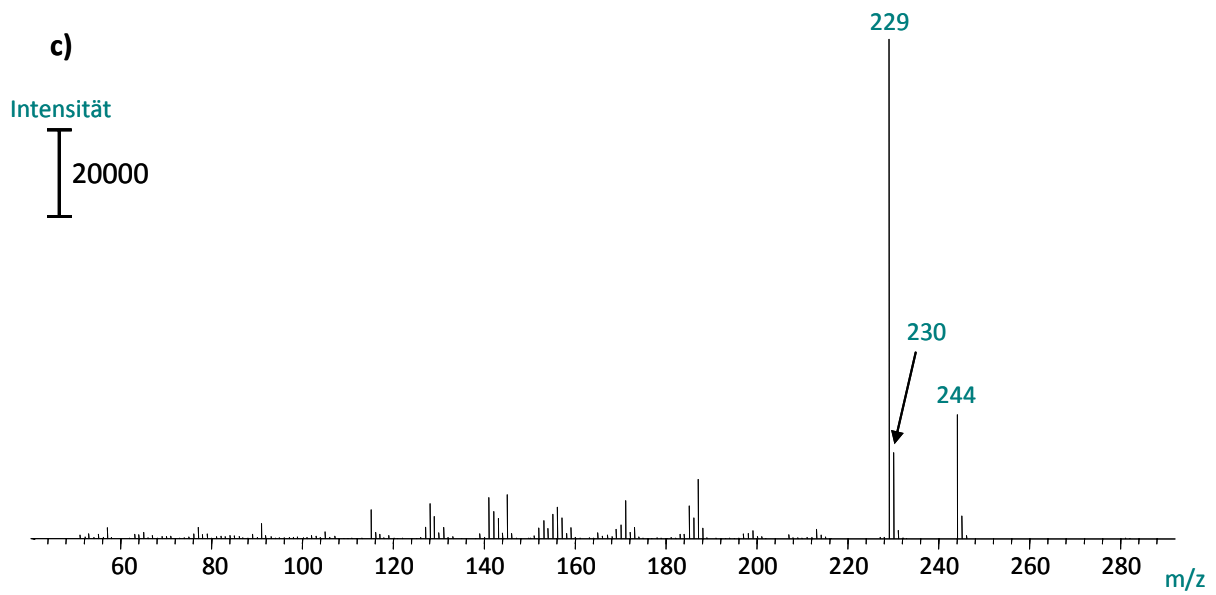
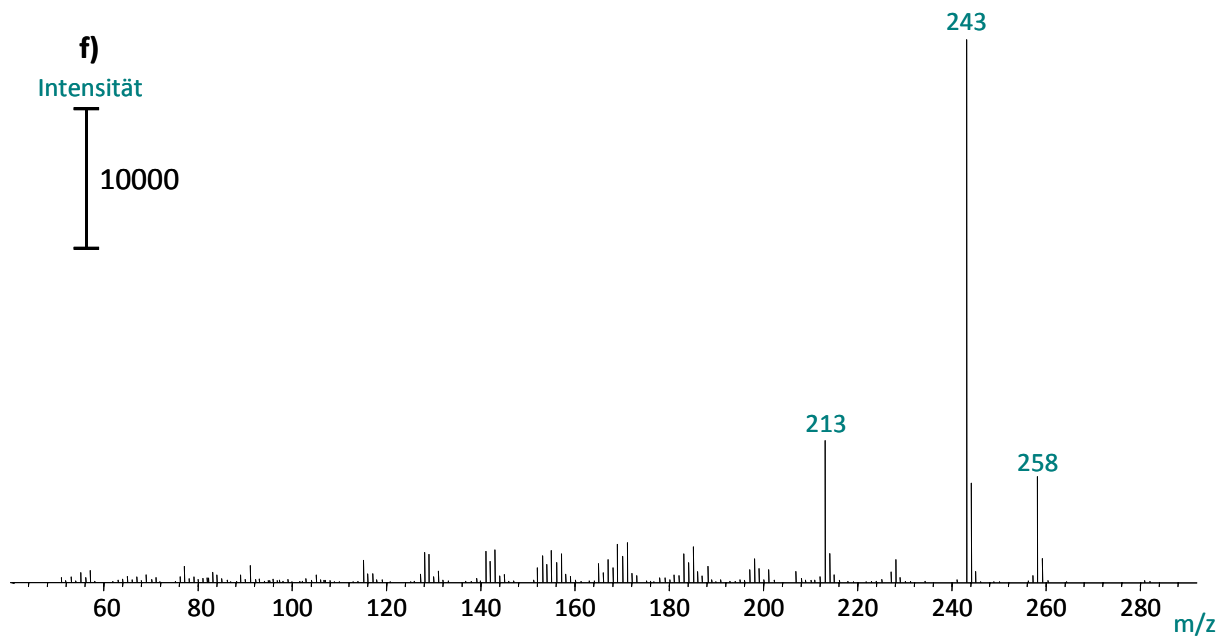
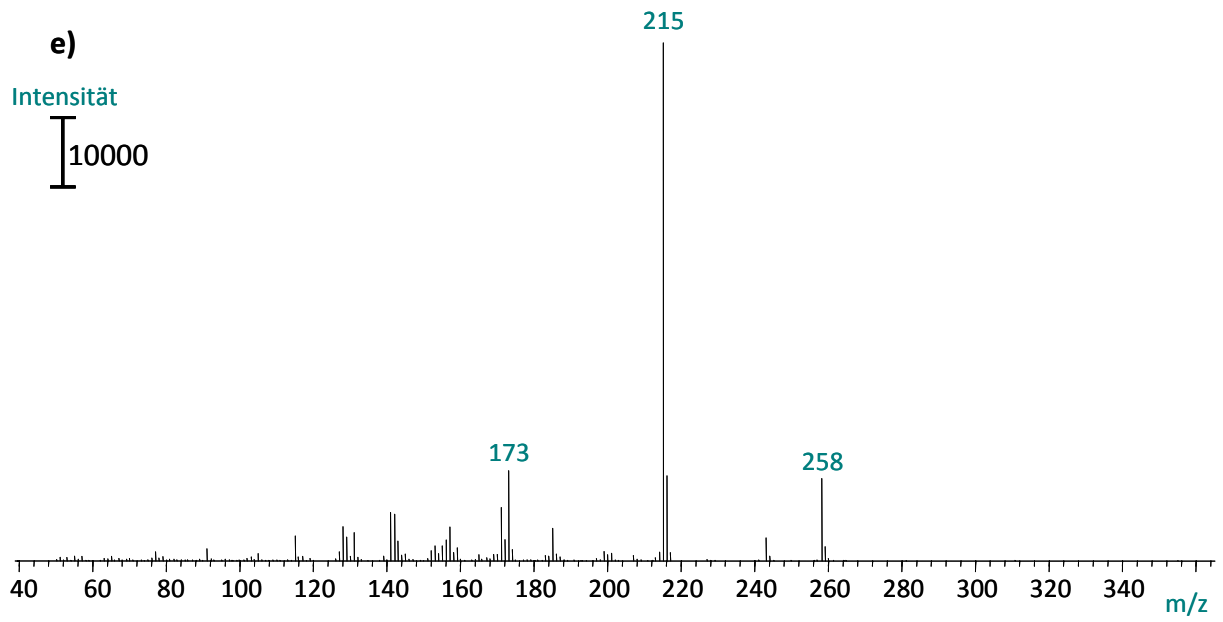


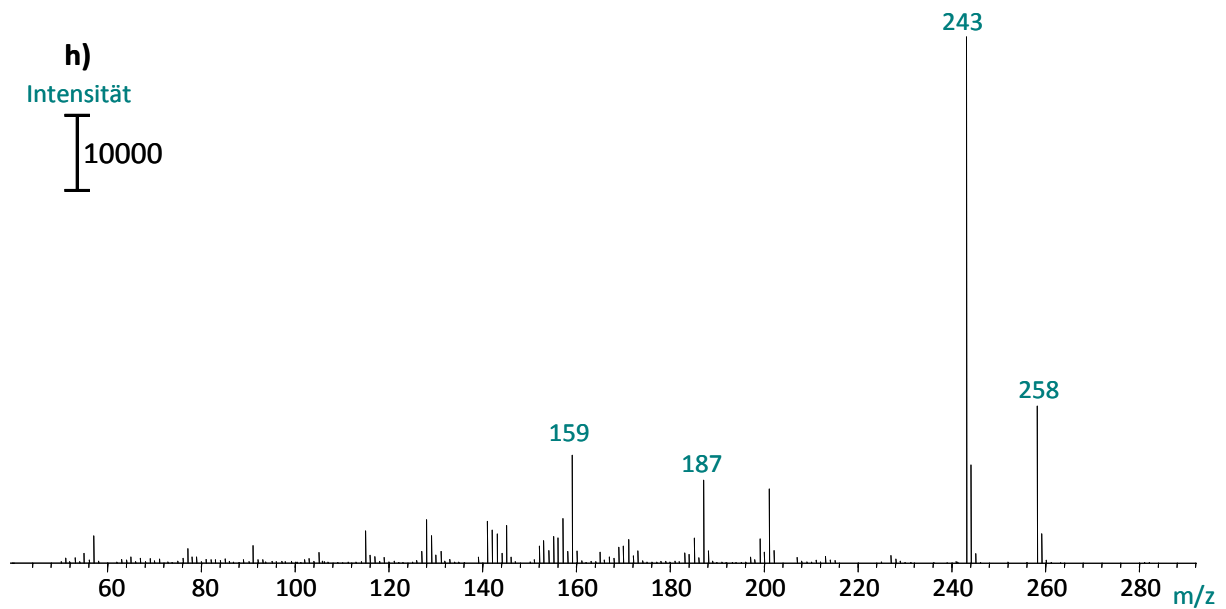
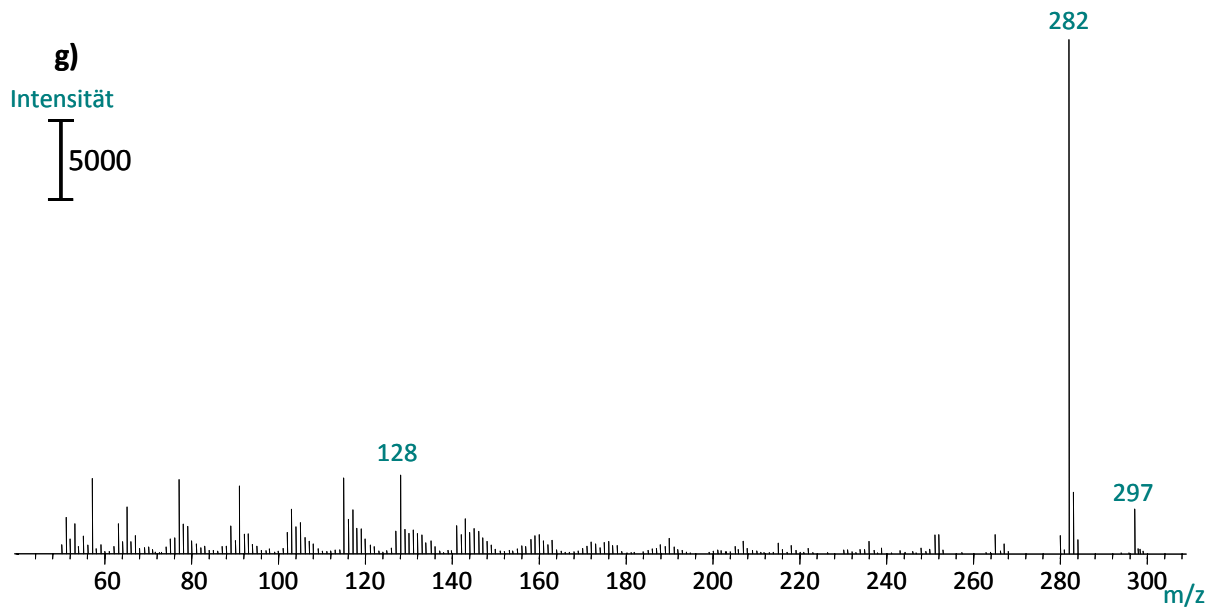
Abb. 51: EI-Massenspektren der Verbindungen a) DPMI, b) ADBI



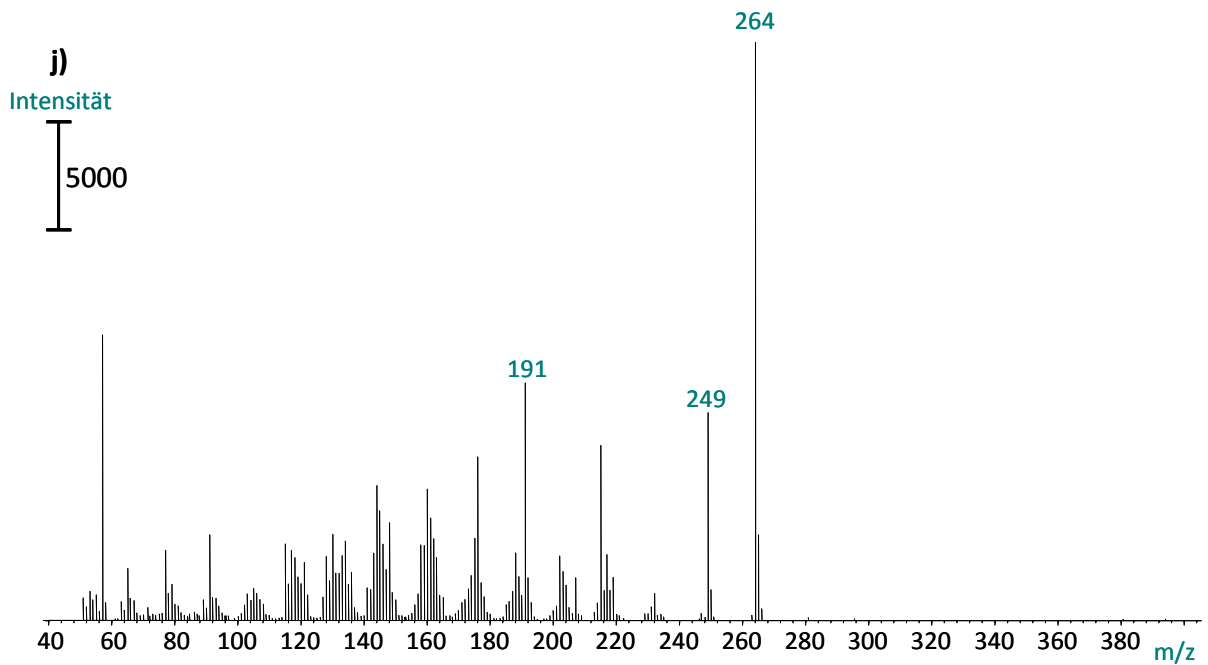
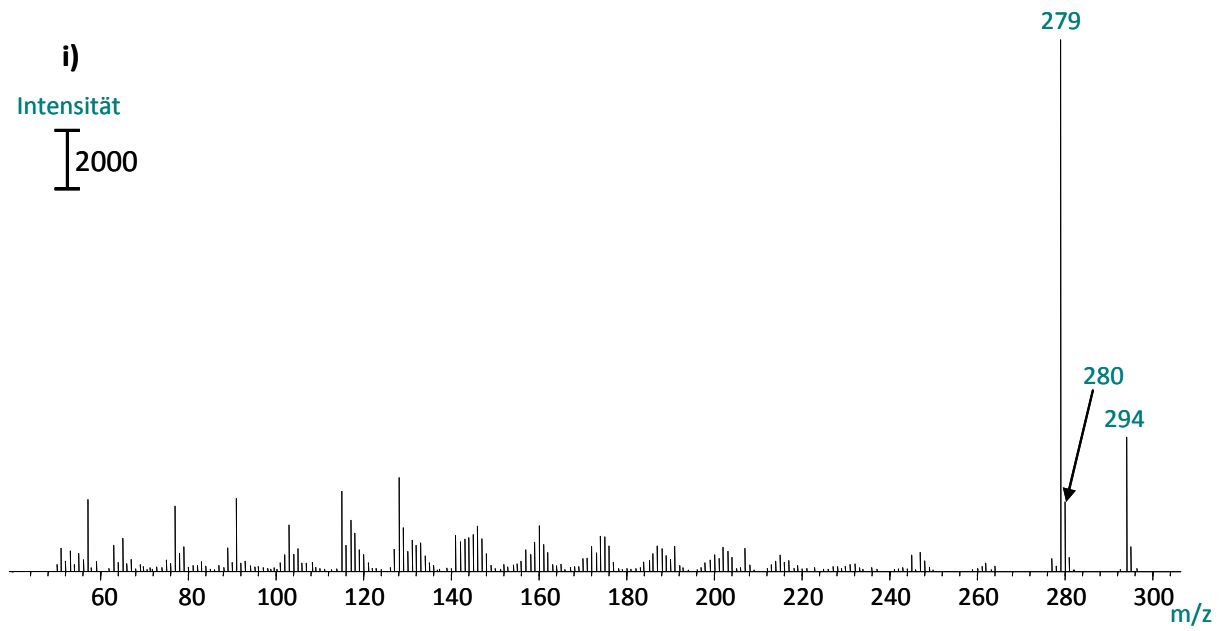
Fortsetzung Abb. 51: EI-Massenspektren der Verbindungen c) AHMI, d) MX-D₁₅



Fortsetzung Abb. 51: EI-Massenspektren der Verbindungen e) ATII, f) HHCB



Fortsetzung Abb. 51: EI-Massenspektren der Verbindungen, g) MX, h) AHTN



Fortsetzung Abb. 51: EI-Massenspektren der Verbindungen i) MK, j) AMK

V. Tagungsbeiträge/Poster

C. Albrecht, W. Lorenz: „Eintrag und Verteilung synthetischer Moschusverbindungen in die Flusslandschaft der Stadt Halle (Saale).“ **Gemeinsame Jahrestagung von SETAC GLB und Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der GDCh**, 10.-13. September 2012 am UFZ Leipzig, Vortrag A20-1562, Poster A20-1563

A. Trippler, C. Albrecht, W. Lorenz: „Nachweis und Bestimmung von Metaboliten ausgewählter synthetischer Moschusverbindungen in Oberflächenwasser und Flusssediment.“ **Gemeinsame Jahrestagung von SETAC GLB und Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der GDCh**, 10.-13. September 2012 am UFZ Leipzig, Poster A20-1619

VI. Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Die den Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Halle (Saale), den 28.05.2013

Christian Albrecht

VII. Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Christian Albrecht
Anschrift:	Burgstraße 1 06114 Halle (Saale)
Geburtsdatum und –ort:	04.07.1983 in Frankfurt (Oder)
Familienstand	ledig

Schulbildung:

1996 – 2003	Carl-Friedrich-Gauß-Gymnasium Frankfurt (Oder) <i>Abschluss:</i> allgemeine Hochschulreife (1,7)
-------------	---

Wehrdienstzeit:

Juli 2003 – September 2004	Wehrdienstleistender in Storkow (Mark) <i>Dienstgrad bei Dienstzeitende:</i> Hauptgefreiter
----------------------------	--

Studium:

Oktober 2004 – September 2007	Grundstudium der Chemie an der Universität Leipzig, <i>Abschluss:</i> Bachelor of Science (B. Sc.) mit der Note „gut“ (2,3) <i>Titel der Bachelorarbeit:</i> „Untersuchungen zur voltammetrischen Bestimmung von sprengstofftypischen Verbindungen“
Oktober 2007 – Oktober 2009	Hauptstudium der Chemie an der Universität Leipzig <i>Abschluss:</i> Master of Science (M. Sc.) mit der Note „gut“ (1,9)

April 2009 – Oktober 2009

Erstellen der Masterarbeit am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung Leipzig

Titel der Arbeit: „Entwicklung und Validierung einer Methodik zur effektiven Abtrennung und Anreicherung von organischen Spurenverbindungen in Boden und Klärschlamm“

Beruflicher Werdegang:

seit November 2009

wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Chemie, Arbeitsbereich Lebensmittelchemie und Umweltchemie

Halle (Saale), d. 28.05.2013

Christian Albrecht