

UNIVERSITÄT ULM

Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie

Leiter: Prof. Dr. K. Ballschmiter

Spurenanalyse mittelflüchtiger Xenobiotika in der freien Atmosphäre

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

vorgelegt von
Bernhard Mittermaier
aus Dillingen a.d. Donau
Ulm, im September 2001

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Wolfgang Witschel
1. Gutachter: Prof. Dr. Karlheinz Ballschmiter
2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Schmickler
Tag der Promotion: 12. Dezember 2001

Für Christiane

Wer sich leicht ärgert oder sich den Humor verderben lässt,
soll nicht auf Reisen gehen.

Adolph Kolping (1813 – 1865)

*(Dies gilt für Fahrten auf der FS Polarstern gleichermaßen
wie für Umzüge innerhalb der Universität Ulm.)*

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
1.1 Chemie und Analytik der Polychlorierten Benzaldehyde, Polychlorierten Benzonitrile und Polychlorierter Naphthonitrile	2
1.2 Entwicklung eines neuen Adsorptionsmaterials für mittelflüchtige atmosphärische Spurenstoffe	3
1.3 Spurenanalyse mittelflüchtiger Verbindungen in der freien Atmosphäre ...	4
1.4 Diskussion globaler Verteilungsmuster	4
2 ALLGEMEINER TEIL	5
2.1 Globale Umweltchemie	5
2.1.1 Modellierungen	5
2.1.2 Umweltverteilungsrelevante Kenngrößen	6
2.2 Atmosphärenchemie	9
2.2.1 Die Schichten der Atmosphäre	9
2.2.2 Atmosphärische Zirkulation	10
2.2.3 Räumlicher und zeitlicher Maßstab atmosphärischer Prozesse	13
2.2.4 Physikalische Oberflächenbeschaffenheit der Erde	14
2.3 Xenobiotika in Umweltproben	15
2.3.1 Allgemeine Bemerkungen	15
2.3.2 Pentachlorbenzol (PCBz) und Hexachlorbenzol (HCB)	16
2.3.3 Polyhalogenierte Anisole (Methyl-phenyl-ether)	17
2.3.4 Polychlorierte Benzaldehyde (PCBAs)	18
2.3.5 Polychlorierte Benzonitrile (PCBNs)	18
2.3.6 Polychlorierte Naphthonitrile (PCN1Ns und PCN2Ns)	21
2.3.7 Hexachlorcyclohexane (HCHs)	24
2.3.8 Physiko-chemische Eigenschaften der Xenobiotika	25
2.4 Modellierung der Multiphasen-Verteilung	33
2.4.1 Mackay Level I - Ansatz	33
2.4.2 Mackay Level II, III und IV	38
2.4.3 Mackay Level I, II und III - Modellierung für HCB	39

3 EXPERIMENTELLER TEIL.....	45
3.1 Chemikalien und Geräte	45
3.1.1 Chemikalien	45
3.1.2 Gaschromatographie	48
3.1.3 Luftprobenahme.....	52
3.1.4 Sonstige Geräte und Hilfsmittel.....	53
3.2 Referenzverbindungen.....	54
3.2.1 Synthese der Polychlorierten Benzaldehyde (PCBAs)	54
3.2.1.1 Darstellung aus Anilinen nach Sandmeyer	54
3.2.1.2 Darstellung aus Benzonitrilen durch Reduktion	55
3.2.2 Synthese der Polychlorierten Benzonitrile (PCBNs).....	56
3.2.2.1 Darstellung aus Anilinen nach Sandmeyer	56
3.2.2.2 Darstellung aus Aldehyden durch Oxidation.....	57
3.2.2.3 Darstellung durch Chlorierung niederchlorierter PCBNs ..	58
3.2.3 Zusammenfassung zu den Synthesen von PCBAs und PCBNs	59
3.2.4 Gaschromatographische Charakterisierung der Polychlorierten Benzaldehyde und Benzonitrile.....	60
3.2.5 Synthese und Charakterisierung Polychlorierter Naphthonitrile...	68
3.3 Adsorbentien zur Anreicherung aus Luft.....	73
3.3.1 Herstellung und Vorbereitung der Adsorbentien	74
3.3.1.1 Kieselgel.....	74
3.3.1.2 ANGI-Sorb (Kieselgel mit Graphitoberfläche)	74
3.3.1.3 Titanisorb (Titandioxid mit Graphitoberfläche)	75
3.3.2 Charakterisierung der Adsorbentien	76
3.4 Fahrverlauf der FS „Polarstern“	81
4 DER ANALYTISCHE PROZESS	91
4.1 Probenahme	91
4.1.1 Probenmatrix.....	91
4.1.2 Methoden der Luftprobenahme	92
4.1.2.1 Direkte und indirekte Messmethoden	92
4.1.2.2 Passive Sammeltechniken.....	92
4.1.2.3 Aktive Sammeltechniken	93
4.1.2.4 Durchführung der Probenahme	98

4.2 Probenvorbereitung.....	100
4.2.1 Probentransport und -lagerung.....	100
4.2.2 Desorption	101
4.2.3 Matrixabtrennung und Gruppentrennung	103
4.2.4 Schwefelsäure-Cleanup	107
4.3 Qualitative und Quantitative Bestimmung	108
4.3.1 Bestimmungsmethoden.....	108
4.3.2 Detektoren in der Gaschromatographie	109
4.3.2.1 Elektroneneinfangdetektor (ECD)	109
4.3.2.2 Massenselektiver Detektor (MSD)	110
4.3.2.3 Vergleich der Nachweisstärke von ECD und MSD(EI).....	113
4.3.3 Qualitative gaschromatographische Bestimmung	114
4.3.4 Quantitative gaschromatographische Bestimmung.....	120
4.3.5 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen: Theorie und Praxis	121
4.3.6 Wiederfindungsraten.....	125
4.3.7 Fehlerbetrachtung	126
5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	128
5.1 Polychlorierte Benzaldehyde und Benzonitrile.....	128
5.2 In Luftproben quantifizierte Xenobiotika	134
5.2.1 Pentachlorbenzol.....	150
5.2.2 Hexachlorbenzol.....	152
5.2.3 Halogenanisole.....	157
5.2.4 Hexachlorcyclohexane	167
5.3 Globale Verteilungsgleichgewichte	181
5.4 Globale Destillation.....	195
6 HAUPTKOMPONENTENANALYSE (PCA) DER ERGEBNISSE	205
6.1 Grundlagen.....	205
6.2 Analyse der Luftproben	206
6.3 Analyse der Organohalogenverbindungen	211
7 ZUSAMMENFASSUNG	215
8 LITERATUR	219
9 ANHANG	243

1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Die Spurenanalyse organischer Verbindungen hat mehrere Dimensionen. Dazu zählen zum einen Messungen, bei denen der jeweilige Probenahmeort und seine Belastung im Vordergrund stehen. Dies betrifft zum Beispiel Raumluftanalysen hinsichtlich einer Belastung mit Formaldehyd aus Spanplatten. Hieraus resultieren dann in der Regel entsprechende Handlungsempfehlungen.

Zum zweiten können auch Proben aus möglichst allen Teilen der Welt analysiert werden. Hieraus können Aussagen über die globale Verteilung von organischen Verbindungen getroffen werden. Dies ist auch Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Beispiele sind Untersuchungen zur Belastung mit Hexachlorcyclohexanen (HCHs) in der Troposphäre des Atlantik [Schreitmüller 1993] und des Pazifik [Tanabe 1982]. Hintergrund derartiger Untersuchungen ist die Erkenntnis, dass persistente Chemikalien eine potentielle Belastung für Mensch [Kommission der Europäischen Gemeinschaften 2001] und Natur [Carson 1962] darstellen, und zwar weltweit und nicht nur am Ort ihrer Freisetzung in die Umwelt. Solche Chemikalien sind neben den erwähnten Hexachlorcyclohexanen z.B. Organochlorverbindungen wie DDT [Müller 1955; Sladden 1966] oder die Polychlorierten Biphenyle (PCBs) [Schmidt 1881; Risebrough 1966].

Die vorgenannten Messungen der Hexachlorcyclohexane fanden vor knapp einem bzw. zwei Jahrzehnten statt. Damals waren klare Grenzen der Belastung zwischen Nord- und Südhemisphäre zu erkennen. Hat sich dieser Interhemisphärengradient (Konzentrationsverhältnis zwischen Nord- und Südhemisphäre) in der Zwischenzeit verringert? Ergaben sich durch die Änderung des Anwendungsmusters z.B. wegen des wirtschaftlichen Niedergangs der Staaten der ehemaligen Sowjetunion auch Änderungen im globalen Verteilungsmuster? Existieren tatsächlich Verteilungsmechanismen im globalen Maßstab, wie es z.B. das Modell der „Globalen Destillation“ oder das Konzept der temperaturregulierten Verdampfungs- bzw. Desorptionsgleichgewichte zwischen Ozean bzw. Land und der Luft vorhersagen?

Aufgabe dieser Arbeit war neben der Beantwortung solcher Fragestellungen mit Blick auf bereits früher untersuchte Verbindungen auch der Versuch, zwei bislang nicht untersuchte Substanzklassen (Polychlorierte Benzonitrile und Benzaldehyde) in mariner Luft nachzuweisen. Des weiteren war es Ziel, im Bereich der Probenahmetechnik Verbesserungen durch die Entwicklung eines neuen Adsorptionsmittels zu erzielen. Nachfolgend sind die Aufgaben im einzelnen beschrieben.

1.1 Chemie und Analytik der Polychlorierten Benzaldehyde, Polychlorierten Benzonitrile und Polychlorierter Naphthonitrile

Bei der Verbrennung organischer, chlorhaltiger Substanzen entsteht eine Vielzahl verschiedener Verbindungen. Dazu zählen auch die Polychlorbenzonitrile (PCBNs) und die Polychlorbenzaldehyde (PCBAs) [Ballschmiter 1983]. So wurden PCBNs aller Chlorierungsgrade im Abgas von Müllverbrennungsanlagen nachgewiesen [Hauff 1995]. Die Substanzklassen der PCBAs und der PCBNs umfassen jeweils 19 Kongenere (verschiedene Einzelsubstanzen). Davon ist bis jetzt nur das Herbizid 2,6-Dichlorbenzonitril (Dichlobenil) [Philips Gloeilampenfabrieken 1957; Koopman 1960] als Umweltchemikalie in der Literatur beschrieben worden. Analog zu den PCBNs können bei Verbrennungsvorgängen auch chlorierte Naphthonitrile entstehen. Diese sind umweltanalytisch in noch stärkerem Ausmaß *terra incognita*.

Eine typische Fragestellung analytischer Umweltchemie ist es, ausgehend von solchen Entdeckungen nachzuprüfen, ob sich derartige Substanzen auch in der Umwelt wiederfinden lassen. Sie kommen nicht natürlich vor, sind also sog. *Xenobiotika* (griech. ξ ενοτικά: fremd, β ιοτικά: Leben). Das Feststellen einer Grundbelastung würde eine Ausbreitung anthropogenen Ursprungs belegen. Bei einem positiven Befund wäre dies eine Motivation für die Human- und Ökotoxikologie, eine toxikologische Bewertung der Verbindungen vorzunehmen,

um so zu einer Gesamtbewertung des Risikopotentials für den Mensch und die belebte Natur zu gelangen.

Aufgabe war es daher zunächst, die kommerziell nicht erhältlichen Verbindungen zu synthetisieren und zu charakterisieren. Es sollte dazu ein Verfahren zur Analyse dieser Verbindungen entwickelt und auf Luftproben als einer Art von Umweltproben angewandt werden. Aufgrund ihrer physiko-chemischen Eigenschaften („mittelflüssig“; Dampfdruck 10^{-4} Pa – 10^2 Pa auf einer Skala von „leichtflüssig“ (10^2 Pa – 10^5 Pa) und „schwerflüssig“ (10^{-7} Pa – 10^{-4} Pa) [Schwarzenbach 1993]) war nämlich zumindest bei den PCBAs und den PCBNs zu erwarten, dass sie auf jeden Fall in der Luft zu finden sind, falls sie in größerer Menge in die Umwelt gelangt sind.

1.2 Entwicklung eines neuen Adsorptionsmaterials für mittelflüssige atmosphärische Spurenstoffe

Hochvolumige (300 m^3 – 1000 m^3) Luftprobenahme erfolgt durch Ansaugen von Luft mittels einer Turbine mit einem Fluss von 20 – $40\text{ m}^3/\text{h}$. Die atmosphärischen Spurenstoffe werden auf Polyurethanschaum oder einem anorganischen Adsorptionsmittel gesammelt. Die Analyten werden dann im Labor mit einem geeigneten Lösemittel vom Adsorbens entfernt („extrahiert“). Die entstehende Lösung wird anschließend geeigneten Trenn- und Nachweisschritten unterzogen.

Viele Adsorptionsmittel für mittelflüssige Analyten sind entweder sehr teuer oder unter bestimmten Bedingungen weniger geeignet. Es sollte deshalb auf Basis der preiswerten Trägersubstanz Titandioxid ein neues Adsorbens hergestellt werden. Dies erfolgte durch Erzeugen einer Kohlenstoffsschicht auf dem Träger. Nachfolgend waren Reinigungsschritte nötig, um eine möglichst blindwertfreie Probenahme zu ermöglichen. Zum Vergleich wurden auch herkömmliche Adsorptionsmaterialien verwendet.

1.3 Spurenanalyse mittelflüchtiger Verbindungen in der freien Atmosphäre

Diese Adsorptionsmittel sollten bei kontinentalen (Deutschland, USA) und marinen (Nord- und Südatlantik) Luftprobenahmen vergleichend eingesetzt werden. Dies erfolgte im Rahmen von Expeditionen der Abteilung nach Utah bzw. an Bord des Forschungsschiffes „Polarstern“ zwischen Bremerhaven und Kapstadt, wobei letzteres den Hauptteil der Probenahmen bildete. Die Eignung der Adsorbentien vorausgesetzt, sollte es durch Analyse der Luftproben möglich sein, die globale Verteilung der betreffenden Analyten zu ermitteln. Dazu wurden die Luftproben nicht nur auf den Gehalt an den Polychlorierten Benzonitrilen und Benzaldehyden, sondern auch auf weitere chlororganische Verbindungen untersucht, deren Vorkommen in der Luft als sicher anzunehmen war. Dies sind Chlorbenzole (Pentachlorbenzol, Hexachlorbenzol), Halogenanisole (Pentachloranisol, 2,4,6-Tribromanisol und Tetrachlor-1,4-simethoxybenzol) sowie Hexachlorcyclohexane (α -HCH und γ -HCH).

1.4 Diskussion globaler Verteilungsmuster

Anhand der Ergebnisse der Analysen von Luftproben sollten dann mögliche Eintragswege der Xenobiotika sowie deren Verteilungsverhalten diskutiert werden. Verschiedene Konzepte, die Vorhersagen über Transport und Verbleib von Xenobiotika machen, sollten anhand der Messergebnisse für die einzelnen Substanzen überprüft werden. Solche Konzepte sind z.B. die Annahme eines temperaturregulierten Verteilungsgleichgewichtes zwischen Ozean und Luft sowie das Modell der „Globalen Destillation“, demzufolge leicht- bis mittelflüchtige Verbindungen in Richtung der Pole transportiert werden und sich dort in Schnee und Eis anreichern. Zur Interpretation der Gehalte sollte auch das chemometrische Verfahren der Hauptkomponentenanalyse zum Einsatz kommen, mit dem Ähnlichkeiten zwischen einzelnen Proben bzw. einzelnen Substanzen statistisch untersucht werden.

2 ALLGEMEINER TEIL

2.1 Globale Umweltchemie

2.1.1 Modellierungen

Die globalen Verhältnisse im Zusammenhang der Belastung der Umwelt mit Schadstoffen können nur verstanden werden, wenn Informationen über Eintrag, Transport, Verteilung, Umwandlung und Verbleib anthropogener Substanzen im globalen Rahmen vorliegen [Ballschmiter 1996]. Dabei sind mehrere Ansätze zur Beantwortung der damit verbundenen Fragestellungen möglich.

Ein theoretischer Ansatz ist das *Unit-World-Modell* von Donald Mackay. Darin geht man von einer Modellwelt mit Atmosphäre, Hydrosphäre, Biosphäre und Geosphäre aus. Die Größenverhältnisse dieser Kompartimente sind identisch mit denen bei der Erde; die Modellwelt ist somit ein Abbild der Erde im Kleinen [Mackay 1979; Mackay 1985; Mackay 1986]. Im einfachsten Fall verteilt sich eine in diese Einheitswelt eingetragene Substanz entsprechend ihrer physiko-chemischen Eigenschaften. Bei diesem einfachen Modell werden kinetische Aspekte (Zeitbedarf zur Gleichgewichtseinstellung) ebenso wenig berücksichtigt wie die globale Ungleichverteilung der Emissionen, Verlustprozesse wie Photoabbau oder Biotransformation sowie die natürlichen tageszeitlichen und jahreszeitlichen Schwankungen der Umweltbedingungen. Dieses Modell wurde deshalb von Mackay selbst und von anderen Autoren nach und nach um weitere Gesichtspunkte ergänzt [Mackay 1989; Mackay 1991a; Mackay 1991b; Wania 1995]. Näheres hierzu im Kapitel 2.4.

Ein experimentell ausgerichteter Ansatz ist das *Ulmer 4-W-Modell* von Karlheinz Ballschmiter [Ballschmiter 1992; Ballschmiter 1997b]. Dabei wird durch die Untersuchung verschiedener Umweltkompartimente mit den Methoden der modernen Spurenanalytik die reale Konzentration der Schadstoffe gemessen und in die bekannten großräumigen Massenflüsse auf der Erde (Lufthülle, Ozeane, Lebewesen) eingebracht [Ballschmiter 1985]. Ziel ist dabei die Beantwortung der Fragen:

WAS kommt
WO,
WARUM,
in **WELCHER** Konzentration vor?

Die beiden Modelle ergänzen sich gegenseitig. Der eher theoretische Ansatz von Mackay kann bei der Suche nach repräsentativen Umweltproben helfen («In welchem Umweltkompartiment findet man vermutlich eine bestimmte Substanz?»). Mit den realen Messergebnissen entsprechend dem Ulmer 4-W-Modell werden auch regionale / lokale Einflüsse erfasst. Die Qualität des theoretischen Modells lässt sich so durch den Abgleich mit Messwerten überprüfen. Die Kombination der Ergebnisse aus beiden Ansätzen ermöglicht – in bestimmten Grenzen - eine Vorhersage des Umweltverhaltens neuer Xenobiotika, bevor sie durch großtechnische Produktion und Verwendung in die Umwelt gelangen und das „globale Experiment“ beginnt [Ballschmiter 1981a; Ballschmiter 1981b; Ballschmiter 1997a].

2.1.2 Umweltverteilungsrelevante Kenngrößen

Die Verteilung einer Substanz im Zuge der Multiphasenverteilung auf die einzelnen Umweltkompartimente wird durch ihre physiko-chemischen Eigenschaften bestimmt [Ballschmiter 1992]. Wichtige umweltverteilungsrelevanten Kenngrößen sind dabei:

Wasserlöslichkeit der unterkühlten Schmelze / Flüssigkeit ($S_{W,L}$)
Dampfdruck der unterkühlten Schmelze / Flüssigkeit (p^0_L)
Henry-Konstante (H)
Gas/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{GW})
n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{ow})
Gas/n-Octanol-Verteilungskoeffizient (K_{GO})
Adsorptionskonstante für Sedimente (K_{oc})
Adsorptionskonstante für Partikel/Kolloide in Wasser (K_{pw})

Wasserlöslichkeit und Dampfdruck werden jeweils für Flüssigkeiten oder für die unterkühlten Schmelzen bei Feststoffen angegeben. Bei Feststoffen liegen die Werte niedriger, weil hier zusätzlich die Kristallisationsenthalpie eingeht [Schwarzenbach 1993].

Aus diesen stoffspezifischen Größen lassen sich weitere Parameter berechnen: Nach dem *Henryschen Gesetz* ist der Dampfdruck einer gelösten Substanz bei niedrigen Konzentrationen proportional zur Wasserlöslichkeit. Der Proportionalitätsfaktor ist die *Henry-Konstante H*:

$$H = \frac{p^0_L}{S_{W,L}}$$

Aus der Henry-Konstante lässt sich der temperaturabhängige, dimensionslose Gas/Wasser-Verteilungskoeffizient $K_{GW(T)}$ berechnen:

$$K_{GW(T)} = \frac{H}{R \cdot T} \quad (R: \text{allgemeine Gaskonstante})$$

Die Henry-Konstante H bzw. der Gas/Wasser-Verteilungskoeffizient $K_{GW(T)}$ beschreiben die Lage des Gleichgewichtes bei der Verteilung einer Substanz zwischen wässriger und gasförmiger Phase [Ballschmiter 1991].

Der n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient K_{OW} beschreibt die Verteilung von Chemikalien zwischen der Wasserphase und einer lipophilen Phase. Stellvertretend für die Zellmembranlipide oder die Körperlipide der Organismen wird n-Octanol verwendet. K_{OW} berechnet sich für eine Substanz X nach:

$$K_{OW} = \frac{c_{\text{n-Octanol}}(X)}{c_{\text{H}_2\text{O}}(X)}$$

Mit der Lipophilie (ausgedrückt durch K_{OW}) steigt auch die Tendenz einer Substanz, sich an organischem Material in Sedimenten oder Böden anzureichern (Geoakkumulation). Ein Maß dafür ist die Adsorptionskonstante K_{OC} .

$$K_{OC} = \frac{c_{\text{organ. Material}}(X)}{c_{\text{H}_2\text{O}}(X)}$$

2 ALLGEMEINER TEIL

Die Konzentration im Boden/Sediment wird angegeben in Bezug auf den Anteil an organischem Kohlenstoff, der im Boden/Sediment vorhanden ist. Dies ermöglicht die Vergleichbarkeit der Adsorption an Böden mit verschiedenen Gehalten an organischem Kohlenstoff. Meist wird der K_{OC} nicht direkt gemessen, sondern aus dem K_{OW} abgeschätzt, etwa nach der Formel [Gerstl 1990]

$$\log K_{OC} = 0,722 \cdot \log K_{OW} + 0,417$$

Die Kenntnis des K_{GO} ermöglicht es, z. B. Aussagen über die direkte Verteilung eines Schadstoffes zwischen der Atmosphäre und einer lipophilen (Pflanzen-)Oberfläche zu treffen [Buckley 1982; Thomas 1984; Bacci 1991; Morosini 1993; Simonich 1995b].

Für die Kompartimente Luft, Wasser, Boden, Lebewesen lässt sich die Größenordnung der Bevorzugung einer Phase und damit die Anreicherung einer Substanz aus den Werten der Henry-Konstante, der Wasserlöslichkeit und den Verteilungskoeffizienten K_{OC} und K_{OW} abschätzen (Tab. 2-1). Für $H > 20$ wird auf jeden Fall die Luft bevorzugt. Für $H < 2$ wird bei $\log K_{OW} < 4$ Wasser, bei $K_{OW} > 5$ dagegen Boden bevorzugt [Ballschmiter 1992].

Grad der Bevorzugung	Luft H [Pa m ³ mol ⁻¹]	Wasser S_{H_2O} [mol m ⁻³]	Boden K_{OC}	Lebewesen K_{OW}
Niedrig	$< 10^{-3}$	10^{-3}	< 1	$< 10^3$
Mittel	$10^{-3} - 1$	$10^{-3} - 1$	$1 - 10^{-3}$	$10^3 - 10^5$
Hoch	> 1	> 1	$> 10^3$	$> 10^5$

Tab. 2-1 Korrelation zwischen der Größenordnung von physiko-chemischen Daten und der bevorzugten Verteilung einer Verbindung in den vier Umweltkompartimenten Luft (H), Wasser (S_{H_2O}), Boden (K_{OC}) und Lebewesen (K_{OW}) [Ballschmiter 1992].

2.2 Atmosphärenchemie

2.2.1 Die Schichten der Atmosphäre

Die Atmosphäre lässt sich in verschiedene Schichten unterteilen, die sich im dort herrschenden Druck und der Temperatur unterscheiden. Während der Druck exponentiell mit der Höhe abnimmt, unterliegt die Temperatur starken Schwankungen. Das Temperaturprofil dient gleichzeitig zur Unterscheidung der einzelnen Schichten (Abb. 2-1).

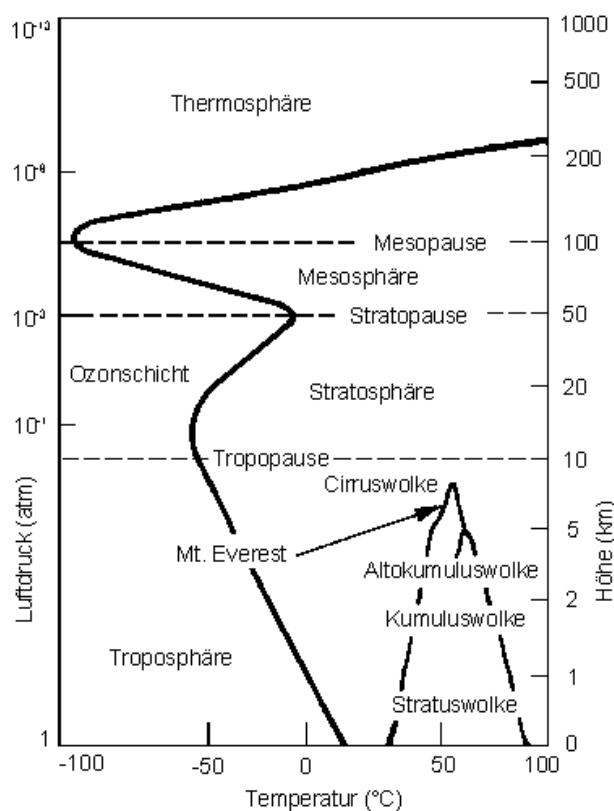


Abb. 2-1 Die Änderung von Druck und Temperatur mit der Höhe über dem Erdboden in der Atmosphäre. Für einige Wolkenformen sind typische Höhen angegeben. Nach [Chameides 1982; Kastler 1999].

Troposphäre: Unterste Schicht, die durch die Tropopause in 10 – 15 km Höhe (abhängig von Breitengrad und Jahreszeit) begrenzt wird. Die Troposphäre wird von unten her erwärmt; dementsprechend nimmt die Temperatur etwa linear mit der Höhe ab. Durch die starke Konvektion werden Stoffe vertikal rasch verteilt. Viele atmosphärisch wichtige chemische Prozesse und alle meteorologisch

relevanten Vorgänge von der Wolkenbildung bis hin zur globalen Zirkulation laufen hier ab.

Stratosphäre: Dehnt sich bis in eine Höhe von 45 – 50 km aus. Hier nimmt die Temperatur aufgrund der stärker werdenden ultravioletten Sonneneinstrahlung mit zunehmender Höhe wieder zu. Die vertikale Verteilung verläuft hier sehr langsam. In der Stratosphäre laufen ebenfalls wichtige chemische Reaktionen ab, durch die hohe Strahlungsbelastung insbesondere nach radikalischen Mechanismen.

Mesosphäre: Reicht bis 80 – 90 km. In dieser Schicht ist die Temperatur am niedrigsten.

Thermosphäre: Erstreckt sich von 90 – 500 km Höhe und ist gekennzeichnet durch hohe Temperaturen als Ergebnis der Absorption kurzwelliger Strahlung durch Stickstoff und Sauerstoff.

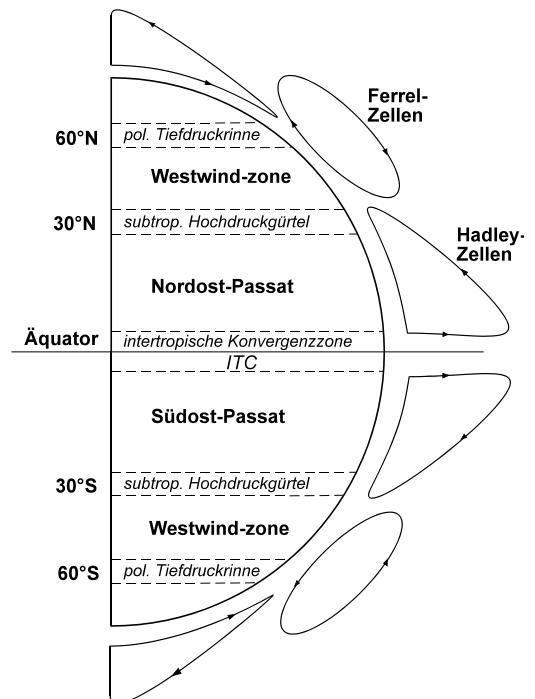
2.2.2 Atmosphärische Zirkulation

Die globale Zirkulation in der Atmosphäre wird vor allem durch zwei Prozesse gesteuert: Zum einen steigt aufgrund der Sonneneinstrahlung in den Tropen und Subtropen erwärmte Luft auf und sinkt bei 30° N bzw. 30° S wieder nach unten ab. Gleichzeitig fließt Luft aus höheren Breiten oberflächennah in Richtung Äquator und schließt somit die Hadley-Zirkulation ab. Die Aufwärtsbewegung der Hadley-Zelle spielt sich in der inner tropischen Konvergenzzone (ITCZ) ab. Die starke Aufwärtsbewegung der Luft ist charakterisiert durch schwere Niederschläge, konvektive Gewitter und durch einen relativ niedrigen Luftdruck an der Oberfläche. Außerdem gibt es keine Nord-Süd-Winde, die zu einer Durchmischung der Luft der Nord- und Südhemisphäre führen würde. Die Austauschgeschwindigkeit zwischen den Hemisphären beträgt 0,7 – 1,8 Jahre bei einem Mittelwert von 1,0 Jahren [Salstein 1995]. Die beiden Rossbreiten (30° N/S) hingegen sind Schönwetterregionen mit wenig Niederschlag und absinkender Luft. Auf Land sind sie der Gürtel mit den großen Wüsten.

Zum anderen verursacht die Erdrotation und die daraus resultierende Corioliskraft eine zirkulare Bewegung der Luft. Sie bewirkt die Rotation der Hochdruckgebiete (antizyklonale Zirkulation) in der Nordhemisphäre im

Uhrzeigersinn und in der Südhemisphäre in entgegengesetzter Richtung. Tiefdruckgebiete verhalten sich entsprechend gegenläufig (zyklonale Zirkulation in der Nordhemisphäre). All diese Prozesse führen in den tropischen Breiten (0° – 30°) zur Ausbildung regelmäßiger äquatorialgerichteter Passatwinde, die in der nördlichen Hemisphäre aus Nordosten und in der südlichen Hemisphäre aus Südosten wehen. Die Hochdruckgebiete der Rossbreiten erzeugen in den nördlichen, gemäßigten Breiten südwestliche Winde und in den südlichen, gemäßigten Breiten nordwestliche Winde (Ausbildung des Westwind-Gürtels) [Schütt 1950]. Die Strömungen in den gemäßigten Breiten sind wegen starker Einflüsse durch wandernde Hoch- und Tiefdrucksysteme weit unregelmäßiger als in den Tropen. Die vorherrschend westlichen Winde in der gemäßigten Zone werden in Bodennähe („planetary boundary layer“) oft durch Wechselwirkungen verschiedener Einflüsse wie Oberflächenerwärmung und -abkühlung und topographische Eigenheiten abgelenkt. In größeren Höhen, in denen diese Einflüsse fehlen, sind die westlichen Winde sehr stabil und erreichen in 10 – 12 km Höhe sehr hohe Geschwindigkeiten von bis zu 100 m/s. Gewöhnlich gibt es in jeder Hemisphäre zwei Jet Streams, den subtropischen Strom bei etwa 30° Breite und den polaren Strom, dessen Schwankungsbereich in Breiten zwischen 30° und 60° liegt.

Abb. 2-2 Grundlegende Merkmale der atmosphärischen Zirkulation. Aus [Keppler 1988].



2 ALLGEMEINER TEIL

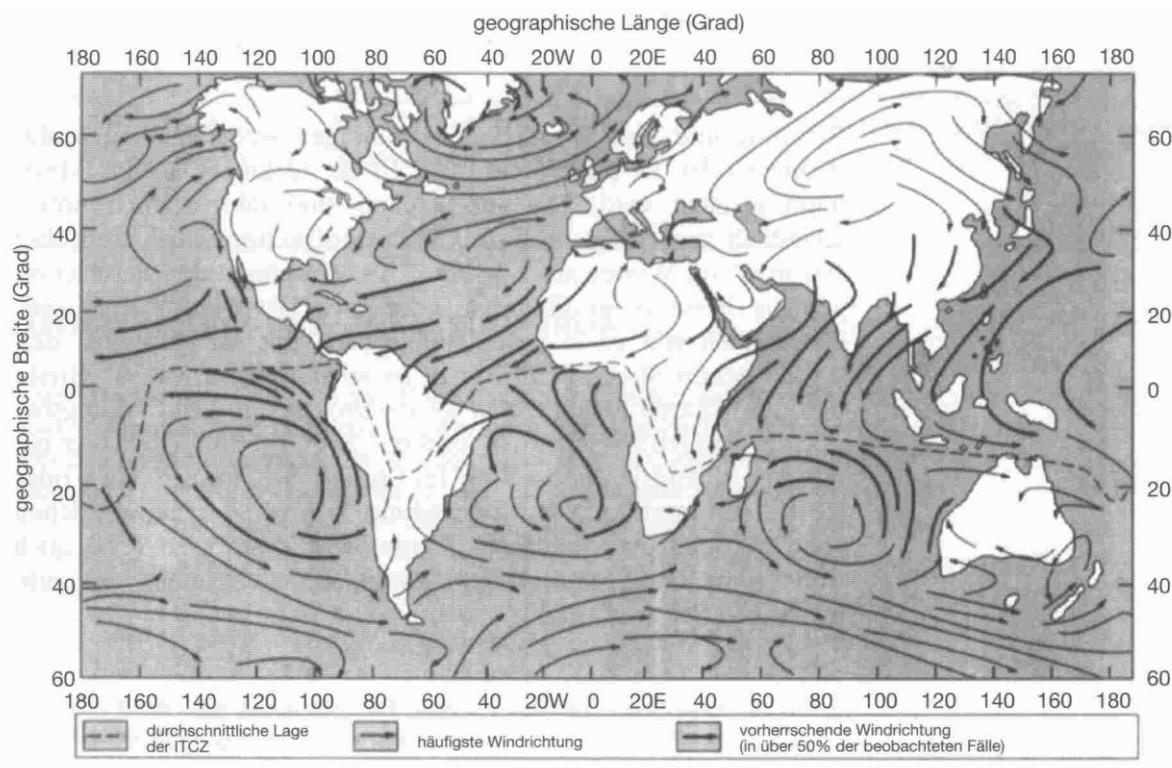


Abb. 2-3 Vorherrschende Oberflächenwinde und durchschnittliche Position der ITCZ im Januar. Aus [Graedel 1994]

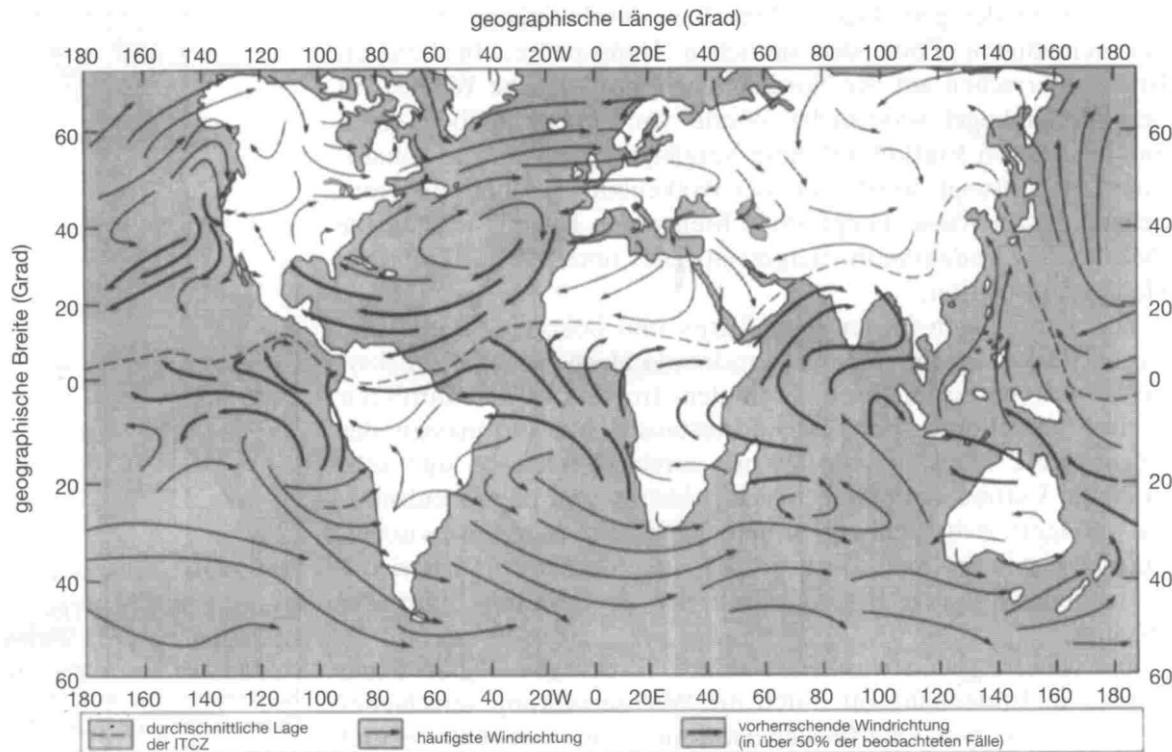


Abb. 2-4 Vorherrschende Oberflächenwinde und durchschnittliche Position der ITCZ im Juli. Aus [Graedel 1994]

2.2.3 Räumlicher und zeitlicher Maßstab atmosphärischer Prozesse

In die Atmosphäre wird ständig eine Vielzahl von Verbindungen eingebracht, transportiert, umgewandelt und ausgetragen. Diese Vorgänge laufen in zeitlichen und räumlichen Dimensionen ab, die sich jeweils über mehrere Größenordnungen erstrecken. In Abb. 2-5 ist der Zusammenhang zwischen zeitlicher und räumlicher Verteilung von Verbindungen dargestellt.

Räumliche Verteilung [Ballschmiter 1981a]

punktuell	0 – 50 m
lokal	50 m – 10 km
regional	10 – 200 km
national	200 – 1000 km
kontinental	1000 – 5000 km
global	5000 – 40000 km

Zeitliche Verteilung [Seinfeld 1998]

Grenzschicht-Verteilung: Verbindungen mit einer Lebensdauer bis zu einem Tag können innerhalb der unteren Grenzschicht (Boundary Layer) verteilt werden (über Land bis 1000 m Höhe, marin bis 500 m Höhe).

Intrahemisphären-Verteilung: Verbindungen mit einer Lebensdauer im Bereich von 10 Tagen bis mehreren Monaten können innerhalb einer Hemisphäre gleichmäßig verteilt werden.

Interhemisphären-Verteilung: Verbindungen mit einer Lebensdauer größer als 100 Tage werden über beide Hemisphären gleichmäßig verteilt.

Die Lebensdauer ist der Kehrwert des Gesamtaustrags. Dieser setzt sich zusammen aus Transformationsprozessen (chemische Umwandlung) und aus physikalischen Transportvorgängen.

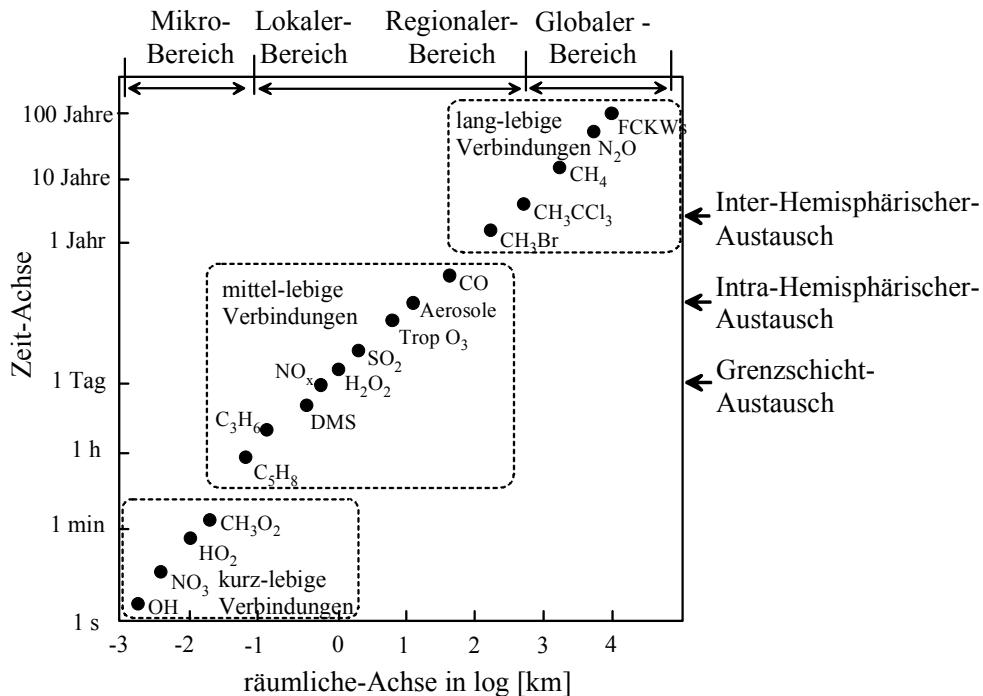


Abb. 2-5 Räumliche und zeitliche Verteilung von Verbindungen unter atmosphärischen Bedingungen nach [Seinfeld 1998].

2.2.4 Physikalische Oberflächenbeschaffenheit der Erde

In verschiedenen Gebieten der Erde werden zum Teil sehr unterschiedliche Verbindungen anthropogenen oder biogenen Ursprungs in die Atmosphäre eingetragen. Dies hat im lokalen und regionalen Bereich große Auswirkungen auf das Vorkommen von Spurenstoffen in der Troposphäre sowie auf die dort ablaufenden Prozesse. Tab. 2-2 gibt einen Überblick über 7 verschiedene, in diesem Zusammenhang zu definierende Gebiete und wichtige dort vorkommende Substanzen.

Beschaffenheit	Fläche [Mio. km ²]	Anteil	wichtige Verbindungen in der Troposphäre
Wüste	24	4,8%	H ₂ , CH ₄ , CO, O ₃
Steppe + Gebirge	26	5,2%	zusätzlich NH ₃
Gras	38	7,6%	zusätzlich NO
Wald	57	11,4%	zusätzlich ungesättigte KWs
Sumpf	4	0,8%	zusätzlich Schwefelverbindungen
Meer	330	66,3%	zusätzlich Halogenverbindungen
Stadt	19	3,8%	zusätzlich Aliphaten, Aromaten

Tab. 2-2 Oberflächenbeschaffenheit der Erde und wichtige Verbindungen in der Troposphäre darüber. Nach [Graedel 1980].

2.3 Xenobiotika in Umweltproben

2.3.1 Allgemeine Bemerkungen

Im weitesten Sinne werden unter dem Begriff *Xenobiotika* alle Stoffe zusammengefasst, die durch absichtliches oder unabsichtliches menschliches Handeln in die Umwelt gelangen, dort als Folge menschlicher Tätigkeit entstehen oder in der Umwelt in deutlich höherer Konzentration auftreten als dies natürlicherweise der Fall ist. Im engeren Sinn versteht man unter Xenobiotika Substanzen, die einem biologischen System fremd und praktisch nicht abbaubar sind und daher geeignet sind, Lebewesen zu gefährden. Seit jüngster Zeit werden Xenobiotika auch als „*Persistent Organic Pollutants*“ (POPs) bezeichnet [Jones 1999].

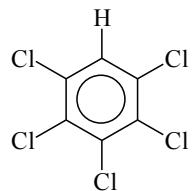
Oftmals sind Xenobiotika halogeniert; allerdings sind keineswegs alle halogenorganischen Verbindungen anthropogenen Ursprungs [Gribble 1998]. Nachstehend einige Beispiele für Substanzen bzw. Substanzklassen, die häufig in Umweltproben nachgewiesen werden können [Looser 1999]:

- Chlorbenzole (CBs)
- Polychlorierte Biphenyle (PCBs)
- Tetrachlorbenzyltoluole (TCBTs)
- Polychlorierte Naphthaline (PCNs)
- Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDDs)
- Polychlorierte Dibenzofurane (PCDFs)
- Polychlorierte Diphenylether (PCDEs)
- Polybromierte Diphenylether (PBDEs)
- Polychlorierte und/oder Polybromierte Anisole (Methylether, Methoxy-Verbindungen)
- Polychlorierte Camphene (Toxaphen)
- Chlorparaffine (CPs)
- Polychlorierte Insektizide (Aldrin, Chlordan-Gruppe, DDX-Gruppe, Dieldrin, Heptachlor, Heptachlorepoxyd, Hexachlorcyclohexane (HCHs), Nonachlor, Mirex)

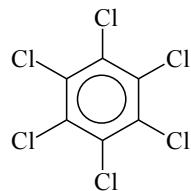
Der Begriff „mittelflüchtig“ im Titel dieser Arbeit darf nicht mit der von der US-Umweltschutzbehörde EPA eingeführten Bezeichnung „*Semivolatile Organic Pollutants*“ (SVOCs) verwechselt werden. SVOCs sind Verbindungen, die keine

ausreichende Flüchtigkeit besitzen, um mit Purge-and-Trap-GC analysiert zu werden [Aragón 2000]. Sie reichen von Hexachlorbenzol (Siedepunkt 325 °C) bis Benzo[*ghi*]perylen (Siedepunkt 550 °C) [Daubert 1989]. Der Übergang dieser Gruppe zu den flüchtigsten Verbindungen, hier als mittelflüssig klassifiziert, stellt eine besondere Herausforderung an die Analytik dar, weil viele Arbeitsschritte, die z.B. für PCBs eingesetzt werden, hier nicht verwendet werden können. Auch die in dieser Arbeit behandelten Verbindungen gehören zu den im englischen Sprachgebrauch als „semivolatiles“ bezeichneten Substanzen. Sie sind nachfolgend beschrieben:

2.3.2 Pentachlorbenzol (PCBz) und Hexachlorbenzol (HCB)



Pentachlorbenzol (PCBz)

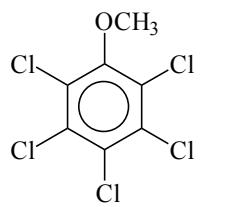


Hexachlorbenzol (HCB)

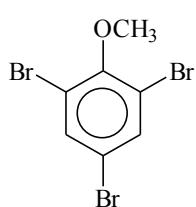
Hexachlorbenzol (HCB) wurde als Holzschutzmittel und in der Landwirtschaft als Fungizid und Saatgutbeizmittel eingesetzt. Bis 1993 wurde HCB in Deutschland als Zwischenprodukt für die Synthese des Kautschukhilfsmittels Pentachlorthiophenol hergestellt [BUA 1994]. Es kann durch direkte Chlorierung von Benzol hergestellt werden, es fällt aber auch als Nebenprodukt bei der Lindan-Herstellung an. HCB entsteht auch bei verschiedenen anderen industriellen Prozessen wie der Chloralkali-Elektrolyse an Graphit-Elektroden, der Chlorierung von Kohlenwasserstoffen, der (mittlerweile eingestellten) Produktion von Tri- und Tetrachlorethen sowie bei der Herstellung anderer Biozide wie Pentachlorphenol, Pentachlornitrobenzol, HCH und Mirex. Die jährliche weltweite HCB-Emission aus allen Quellen wird auf 100 t geschätzt [Bailey 2001]. Ältere Quellen schätzen die weltweite Jahresproduktion auf 10.000 t [Pearson 1982]. HCB gehört zum „Dreckigen Dutzend“ von POPs, die am 23. Mai 2001 im „Stockholmer Übereinkommen“ von zunächst 110 Staaten geächtet wurden [Ahrens 2001].

Pentachlorbenzol (PCBz) und HCB entstehen auch beim Chlorbleichen von Zellstoff [Suntio 1988a] und aufgrund ihrer großen thermodynamischen Stabilität beim Verbrennen chlorhaltiger Kunststoffe und in Müllverbrennungsanlagen [Ballschmiter 1987]. Das Eintragsprofil ist deshalb sehr diffus. Aufgrund ihrer Persistenz können PCBz und HCB global in Luft, [Wittlinger 1990; Ballschmiter 1991], Wasser [Karlsson 2000], Sedimenten [Jiang 2000] und in Bioproben [Jarman 1996] nachgewiesen werden.

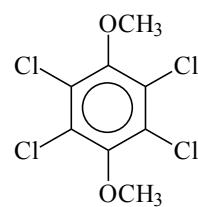
2.3.3 Polyhalogenierte Anisole (Methyl-phenyl-ether)



Pentachloranisol (A19)



Tribromanisol (A33)



Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol (TCDMB)

Halogenierte Anisole (Methoxybenzole, Methyl-phenyl-ether) wie Pentachloranisol (A19), 2,4,6-Tribromanisol (A33) und Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol (TCDMB) entstehen in natürlichen Umwandlungsprozessen aus Halogenbenzolen oder Halogenphenolen. Pentachloranisol (A19) ist ein Hauptmetabolit des als Pestizid und Holzschutzmittel eingesetzten Pentachlorphenols. Bromierte Anisole wie 2,4,6-Tribromanisol (A33) können biogenen Ursprungs sein [Higa 1983] oder aus anthropogenen Substanzen gebildet werden. So wird das Flammeschutzmittel „Flammex 3 BP“, das aus 2,4,6-Tribromphenol besteht [Norström 1976], biologisch zu A33 abgebaut. TCDMB gelangt als Metabolit von HCB und von Pentachlorphenol in die Umwelt [Weiss 1982a]. Es wurde auch in Pilzen gefunden [Singh 1966; Buss 1974].

Polyhalogenierte Anisole finden sich global verteilt in der Umwelt wieder. Sie wurden nachgewiesen in Luft [Atlas 1986; Wittlinger 1990; Führer 1996a; Führer 1996b; Führer 1997; Führer 1998], Wasser [Schreitmüller 1994; Schreitmüller 1995], Fischen [Watanabe 1983; Krämer 1984; Opperhuizen 1987b] und Sedimenten [Watanabe 1985].

2.3.4 Polychlorierte Benzaldehyde (PCBAs)

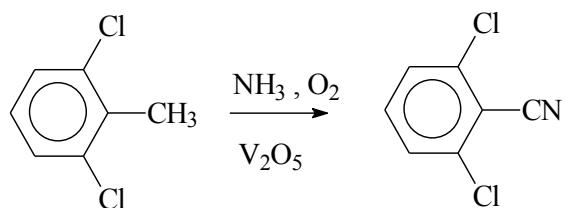
Da die sich die Polychlorierten Benzonitrile und die Polychlorierten Benzaldehyde nur in der funktionellen Gruppe unterscheiden, ist auch ihre systematische Nummerierung identisch [Mittermaier 1997; Schoop 1997]. Deshalb sind in Tab. 2-3 (Seite 20) Struktur, Chlorierungsmuster und systematische Nummerierung für beide Substanzklassen gemeinsam dargestellt.

Ebenso wie das entsprechende Nitril hat auch 2,6-Dichlorbenzaldehyd (PCBA 7) herbizide Wirkung [IG Farbenindustrie 1952], über eine Verwendung liegen allerdings keine Erkenntnisse vor. 2,4,5- und 2,4,6-Trichlorbenzaldehyd (PCBA 13 und 14) haben Wuchsstoffwirkung [Wegler 1977], auch hier ist jedoch nichts über eine tatsächliche Verwendung bekannt. Auch andere PCBAs werden nicht industriell verwendet.

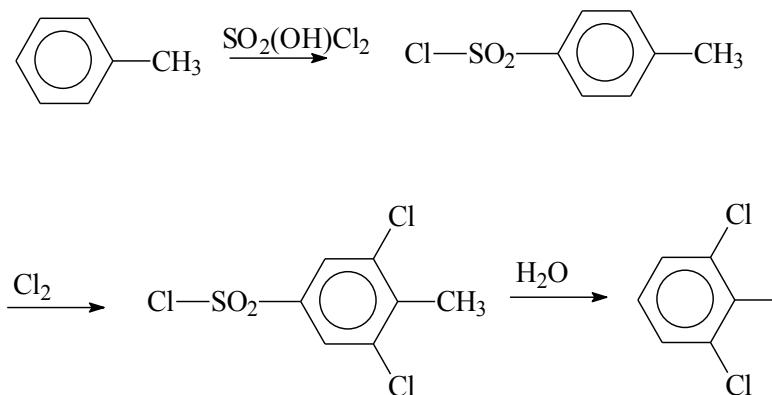
Polychlorierte Benzaldehyde können bei der Verbrennung organischer Stoffe in Gegenwart von Chlor entstehen [Ballschmiter 1983; Bergman 1984; Young 1991]. Eine weitere Quelle stellt der Abbau entsprechend chlorierter Toluol-Derivate in der Atmosphäre dar [Seinfeld 1998]. Beim Ausbruch des Mount St. Helens im Jahr 1980 wurde in der Asche 4-Chlorbenzaldehyd (PCBA 3) entdeckt [Gribble 1996]. In Pilzen wurden verschiedene chlorierte Methoxybenzaldehyde (Anisaldehyde) gefunden [Spinnler 1994].

2.3.5 Polychlorierte Benzonitrile (PCBNs)

Aus der Substanzklasse der Polychlorierten Benzonitrilen wird nur ein Vertreter, das 2,6-Dichlorbenzonitril („Dichlobenil“), industriell verwendet, und zwar als Herbizid im Reis-, Obst- und Weinbau, in der Forstwirtschaft und zur Bekämpfung von Wasserunkräutern [Verloop 1972; Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie 1976; Wegler 1977; Kidd 1986; Worthing 1991]. Die Verbrauchsmenge ist jedoch vergleichsweise niedrig; für die USA im Jahr 1992 wird 30 t geschätzt [Gilliom 1999]. Die Verbrauchsmenge in Deutschland ist nicht bekannt [Akkan 2001]. Die technische Synthese von Dichlobenil erfolgt meist durch katalytische Konvertierung mit einer Ammoniak/Sauerstoff-Mischung aus 2,6-Dichlortoluol [Shell 1964]:

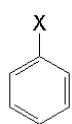
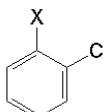
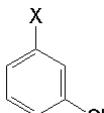
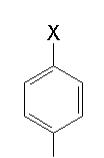
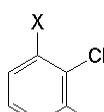
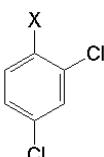
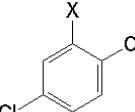
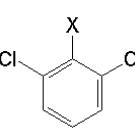
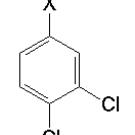
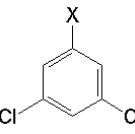


2,6-Dichlortoluol kann nicht direkt durch Chlorierung von Toluol gewonnen werden [Matolcsy 1988]. Ein möglicher Weg ist [Shell 1961]:



Die Wirkungsweise von Dichlobenil ist bislang nicht völlig klar [Frear 1976; Hassall 1990]. Nachgewiesen wurde eine Hemmung der Biosynthese der Cellulose [Delmer 1983]. Es gibt auch Hinweise auf Hemmungen im Atmungsprozess von Pflanzen, die durch Dichlobenil hervorgerufen werden [Dodge 1983]. Dichlobenil hat eine außerordentliche Persistenz im Boden. So waren in einer Untersuchung nach der Ausbringung im Oktober im darauffolgenden März je nach Bodenart noch 20 – 70 % vorhanden [Smith 1975].

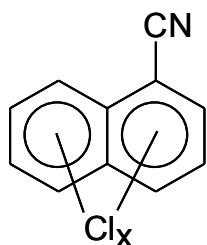
Pentachlorbenzonitril kann bis zu 2 % als Verunreinigung im Fungizid Chlorthalonil (Tetrachlor-isophthalonitril) enthalten sein, das in wesentlich größeren Mengen verwendet wird (USA 1992: 6 000 t) [Barry 1977; Gilliom 1999]. Chlorierte Benzonitrile können unter geeigneten Bedingungen bei der Verbrennung organischer Stoffe in Gegenwart von Chlor entstehen, zum Beispiel in Müllverbrennungsanlagen [Barry 1977; Ballschmiter 1983; Larson 1994]. Dies wird auch in einzelnen Abgasuntersuchungen bestätigt [Samuelsson 1983; Hauff 1995]. 2,6-Dichlorbenzonitril wurde in Wasser [Connick 1984; Gilliom 1999; Weigel 2001], Feldfrüchten [Schmidt 1988] und Boden [Verloop 1972] nachgewiesen. Pentachlorbenzonitril wurde in Karotten gefunden [Barry 1977]. Andere Kongenere wurden in Umweltproben bislang nicht entdeckt.

				
PCBY 1	2-Cl		PCBY 10	2,3,4-Cl ₃
PCBY 2	3-Cl		PCBY 11	2,3,5-Cl ₃
PCBY 3	4-Cl		PCBY 12	2,3,6-Cl ₃
PCBY 4	2,3-Cl ₂		PCBY 13	2,4,5-Cl ₃
PCBY 5	2,4-Cl ₂		PCBY 14	2,4,6-Cl ₃
PCBY 6	2,5-Cl ₂		PCBY 15	3,4,5-Cl ₃
PCBY 7	2,6-Cl ₂		PCBY 16	2,3,4,5-Cl ₄
PCBY 8	3,4-Cl ₂		PCBY 17	2,3,4,6-Cl ₄
PCBY 9	3,5-Cl ₂		PCBY 18	2,3,5,6-Cl ₄
			PCBY 19	2,3,4,5,6-Cl ₅

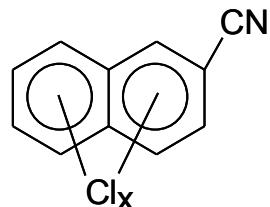
Tab. 2-3 Systematische Nummerierung, Chlorierungsmuster und Struktur der Polychlorierten Benzonitrile (-X = CN, Y=N) und Benzaldehyde (-X = CHO, Y=A)

2.3.6 Polychlorierte Naphthonitrile (PCN1Ns und PCN2Ns)

Polychlorierte Naphthonitrile lassen sich je nach Stellung der Cyano-Gruppe in Polychlorierte Naphtho-1-nitrile (PCN1Ns) und Polychlorierte Naphtho-2-nitrile (PCN2Ns) einteilen. Beide Substanzklassen bestehen aus je 127 Kongeneren. Die systematische Nomenklatur ist in Tab. 2-5 a und b dargestellt.



Polychlorierte Naphtho-1-nitrile (PCN1Ns)



Polychlorierte Naphtho-2-nitrile (PCN2Ns)

Polychlorierte Naphthonitrile haben keinerlei technische Bedeutung und sind bislang auch bislang auch nicht in Umweltproben nachgewiesen. Ihr Vorkommen kann aber nicht ausgeschlossen werden. So sind die unchlorierten Grundkörper in Steinkohleteer enthalten [Kruber 1932; Kruber 1938]. Sie können auch bei Verbrennungsprozessen in etwa einem Tausendstel der Naphthalin-Menge entstehen [Wienecke 1992]. Da bei den Verbrennungsversuchen von Wienecke et al. der Summenwert Chlorierter Naphthaline fast ebenso groß war wie die Naphthalin-Menge, kann vermutet werden, dass auch Polychlorierte Naphthonitrile in ähnlicher Menge wie Naphthonitril entstanden sind (bis zu 2 µg/m³ Abgas bei Standardbedingungen). In „Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie“ sind nur 14 der insgesamt 254 Kongenere erwähnt, und zwar die Kongenere 1-5, 7, 9, 22 und 127 bei den Naphtho-1-nitrilen und die Kongenere 1, 4, 7, 25 und 127 bei den Naphtho-2-nitrilen.

2 ALLGEMEINER TEIL

PCN1N	Chlor	PCN1N	Chlor	PCN1N	Chlor	PCN1N	Chlor
		Mono (7)		Tri (35)		Tetra (35)	
1	2	29	2,3,4	64	2,3,4,5	99	2,3,4,5,6
2	3	30	2,3,5	65	2,3,4,6	100	2,3,4,5,7
3	4	31	2,3,6	66	2,3,4,7	101	2,3,4,5,8
4	5	32	2,3,7	67	2,3,4,8	102	2,3,4,6,7
5	6	33	2,3,8	68	2,3,5,6	103	2,3,4,6,8
6	7	34	2,4,5	69	2,3,5,7	104	2,3,4,7,8
7	8	35	2,4,6	70	2,3,5,8	105	2,3,5,6,7
		36	2,4,7	71	2,3,6,7	106	2,3,5,6,8
		37	2,4,8	72	2,3,6,8	107	2,3,5,7,8
	Di (21)	38	2,5,6	73	2,3,7,8	108	2,3,6,7,8
8	2,3	39	2,5,7	74	2,4,5,6	109	2,4,5,6,7
9	2,4	40	2,5,8	75	2,4,5,7	110	2,4,5,6,8
10	2,5	41	2,6,7	76	2,4,5,8	111	2,4,5,7,8
11	2,6	42	2,6,8	77	2,4,6,7	112	2,4,6,7,8
12	2,7	43	2,7,8	78	2,4,6,8	113	2,5,6,7,8
13	2,8	44	3,4,5	79	2,4,7,8	114	3,4,5,6,7
14	3,4	45	3,4,6	80	2,5,6,7	115	3,4,5,6,8
15	3,5	46	3,4,7	81	2,5,6,8	116	3,4,5,7,8
16	3,6	47	3,4,8	82	2,5,7,8	117	3,4,6,7,8
17	3,7	48	3,5,6	83	2,6,7,8	118	3,5,6,7,8
18	3,8	49	3,5,7	84	3,4,5,6	119	4,5,6,7,8
19	4,5	50	3,5,8	85	3,4,5,7		
20	4,6	51	3,6,7	86	3,4,5,8		
21	4,7	52	3,6,8	87	3,4,6,7		Hexa (7)
22	4,8	53	3,7,8	88	3,4,6,8		
23	5,6	54	4,5,6	89	3,4,7,8	120	2,3,4,5,6,7
24	5,7	55	4,5,7	90	3,5,6,7	121	2,3,4,5,6,8
25	5,8	56	4,5,8	91	3,5,6,8	122	2,3,4,5,7,8
26	6,7	57	4,6,7	92	3,5,7,8	123	2,3,4,6,7,8
27	6,8	58	4,6,8	93	3,6,7,8	124	2,3,5,6,7,8
28	7,8	59	4,7,8	94	4,5,6,7	125	2,4,5,6,7,8
		60	5,6,7	95	4,5,6,8	126	3,4,5,6,7,8
		61	5,6,8	96	4,5,7,8		
		62	5,7,8	97	4,6,7,8		
		63	6,7,8	98	5,6,7,8		Hepta (1)
						127	2,3,4,5,6,7,8

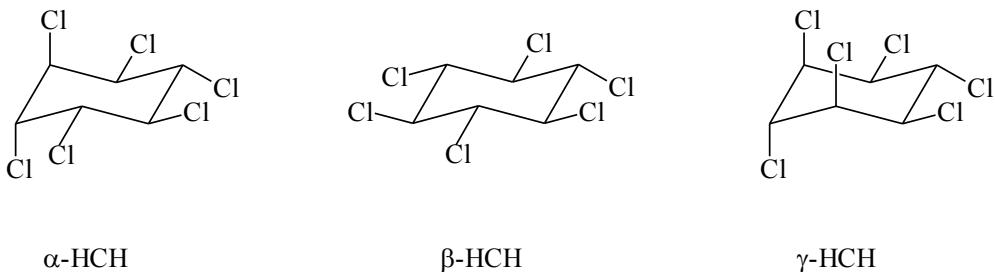
Tab. 2-4: Nummerierung und Chlorierungsmuster der Polychlorierten Naphtho-1-nitrile (PCN1Ns)

PCN2N	Chlor	PCN2N	Chlor	PCN2N	Chlor	PCN2N	Chlor
		Mono (7)		Tri (35)		Tetra (35)	
1	1	29	1,3,4	64	1,3,4,5	99	1,3,4,5,6
2	3	30	1,3,5	65	1,3,4,6	100	1,3,4,5,7
3	4	31	1,3,6	66	1,3,4,7	101	1,3,4,5,8
4	5	32	1,3,7	67	1,3,4,8	102	1,3,4,6,7
5	6	33	1,3,8	68	1,3,5,6	103	1,3,4,6,8
6	7	34	1,4,5	69	1,3,5,7	104	1,3,4,7,8
7	8	35	1,4,6	70	1,3,5,8	105	1,3,5,6,7
		36	1,4,7	71	1,3,6,7	106	1,3,5,6,8
		37	1,4,8	72	1,3,6,8	107	1,3,5,7,8
		Di (21)		38	1,5,6	73	1,3,7,8
		39	1,5,7	74	1,4,5,6	109	1,4,5,6,7
8	1,3	40	1,5,8	75	1,4,5,7	110	1,4,5,6,8
9	1,4	41	1,6,7	76	1,4,5,8	111	1,4,5,7,8
10	1,5	42	1,6,8	77	1,4,6,7	112	1,4,6,7,8
11	1,6	43	1,7,8	78	1,4,6,8	113	1,5,6,7,8
12	1,7	44	3,4,5	79	1,4,7,8	114	3,4,5,6,7
13	1,8	45	3,4,6	80	1,5,6,7	115	3,4,5,6,8
14	3,4	46	3,4,7	81	1,5,6,8	116	3,4,5,7,8
15	3,5	47	3,4,8	82	1,5,7,8	117	3,4,6,7,8
16	3,6	48	3,5,6	83	1,6,7,8	118	3,5,6,7,8
17	3,7	49	3,5,7	84	3,4,5,6	119	4,5,6,7,8
18	3,8	50	3,5,8	85	3,4,5,7		
19	4,5	51	3,6,7	86	3,4,5,8		
20	4,6	52	3,6,8	87	3,4,6,7		Hexa (7)
21	4,7	53	3,7,8	88	3,4,6,8		
22	4,8	54	4,5,6	89	3,4,7,8	120	1,3,4,5,6,7
23	5,6	55	4,5,7	90	3,5,6,7	121	1,3,4,5,6,8
24	5,7	56	4,5,8	91	3,5,6,8	122	1,3,4,5,7,8
25	5,8	57	4,6,7	92	3,5,7,8	123	1,3,4,6,7,8
26	6,7	58	4,6,8	93	3,6,7,8	124	1,3,5,6,7,8
27	6,8	59	4,7,8	94	4,5,6,7	125	1,4,5,6,7,8
28	7,8	60	5,6,7	95	4,5,6,8	126	3,4,5,6,7,8
		61	5,6,8	96	4,5,7,8		
		62	5,7,8	97	4,6,7,8		
		63	6,7,8	98	5,6,7,8		Hepta (1)
						127	1,3,4,5,6,7,8

Tab. 2-5 Nummerierung und Chlorierungsmuster der Polychlorierten Naphtho-2-nitrile (PCN2Ns).

2.3.7 Hexachlorcyclohexane (HCHs)

Hexachlorcyclohexan (HCH) wird durch Photochlorierung von Benzol hergestellt. Das technische Produkt, auch *benzene hexachloride* (BHC) genannt, besteht aus 60 – 70 % α -HCH (aaeeee), 5 – 12 % β -HCH (eeeeeee), 10 – 15 % γ -HCH (aaaeee), 6 – 10 % δ -HCH (aaaaee) und 3 – 4 % ε -HCH (aaeaee).



Die insektizide Wirkung des Chlorierungsproduktes wurde 1940 entdeckt [Ulmann 1973], tatsächlich besitzt jedoch nur γ -HCH die insektizide Wirkung. Es sind jedoch alle Isomere akut und chronisch toxisch [Oliveira Filho 1997]. Als Breitband-Insektizid wurde (und wird zum Teil nach wie vor) weltweit HCH zum Schutz von Getreide, Obst- und Gemüseplantagen, Wald und Holzerzeugnissen vor Insektenbefall eingesetzt [Rippen 1992]. Verwendet wird sowohl technisches HCH als auch Lindan (benannt nach seinem Entdecker van der Linden), das zu 99 % aus γ -HCH besteht. Lindan wird durch Extraktion mit Methanol aus dem technischen HCH gewonnen .

In der Nordhemisphäre wurde in vielen Bereichen, z.B. in Baumwollanbaubieten (u.a. GUS-Staaten, Pakistan), das technische HCH (und somit sehr viel α -HCH) verwendet, in der Südhemisphäre hauptsächlich das gereinigte Lindan (und somit vor allem γ -HCH). Aus diesen unterschiedlichen Emissionen lassen sich über die Bestimmung des α/γ -Verhältnisses Informationen über die globale Verteilung von POPs gewinnen [Wittlinger 1987; Wittlinger 1990; Ballschmiter 1991; Fischer 1991; Schreitmüller 1995; Halsall 1998]. Hohe α -HCH-Anteile deuten auf eine relativ neue Verschmutzung mit technischem HCH (BHC) hin oder in unberührten Gegenden auf atmosphärischen Transport. Hohe β -HCH-Gehalte deuten auf einen lange zurückliegenden Eintrag hin, da β -HCH langsamer abgebaut wird als α - und γ -HCH [Willett 1998]. Nur aufgrund dieser relativ zu den anderen Isomeren großen Persistenz ist β -HCH in Bioproben nachweisbar. Angesichts des geringen Anteils im technischen Gemisch ist es in

Luftproben meist nicht nachweisbar. Die Stabilität des β -Isomers röhrt von der Stellung der Chloratome im Molekül her: Alle Chloratome sind in äquatorialer Stellung und damit ist die als erster Abbauschritt der HCHs stattfindende anti-periplanare Dehydrohalogenierung nicht möglich. β -HCH steht im Verdacht, östrogene Effekte auf Säugetier-Zellen zu haben [Willett 1998].

In den meisten westlichen Ländern wurde die Verwendung von technischem HCH in den 70er Jahren beschränkt oder ganz verboten. In der EU sind seit 1988 HCH-Formulierungen mit weniger als 99 % γ -HCH verboten [FAO 1991a]. Ein völliges Anwendungsverbot in der EU ist in Kürze geplant. In den Ländern der früheren Sowjetunion, in China und Indien wird das technische HCH dagegen weiterhin eingesetzt [Voldner 1995; Li 1996; Li 1999a; Li 1999b; Li 2000]. Die seit 1950 weltweit eingesetzte Menge an HCHs beläuft sich auf bis zu 6.000.000 t [Li 1998], allein in Europa kamen von 1970 – 1996 382.000 t technisches HCH und 81.000 t Lindan zum Einsatz [Breivik 1999].

Aufgrund ihrer weltweiten Anwendung in großen Mengen, ihrer Persistenz und ihres Bioakkumulationspotentials haben sich die HCHs in alle Kompartimente verteilt [Ballschmiter 1980; Muir 1988; Norstrom 1988; Mößner 1994; Norstrom 1998].

2.3.8 Physiko-chemische Eigenschaften der Xenobiotika

Für einige in dieser Arbeit untersuchten Organohalogenverbindungen sind die der Literatur entnommenen Werte für den Schmelzpunkt (T_m), die Wasserlöslichkeit ($S_{w,L}$), den Dampfdruck (p^0_L), die Henry-Konstante (H), die Adsorptionskonstante für Sedimente (K_{oc}) und den n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{ow}) in Tab. 2-6 aufgeführt. Die chlorierten Benzaldehyde, Benzonitrile und Anisole lassen sich durch die gemeinsame Formel $\Phi\text{-X}$ beschreiben (Φ = Phenyl; X = CHO, CN bzw. OCH_3). Entsprechend dieser Grundstruktur lassen sich auch die physiko-chemischen Eigenschaften korrelieren (Abb. 2-6 bis Abb. 2-9; Werte der Chloranisole aus [Pfeifer 2001]).

Substanz	M_r	T_m °C	-log Sw,L [mol/L]	log p^0_L [Pa]	log H [Pa m ³ mol ⁻¹]	log Koc	log Kow
PCBA 1	140,6	12	1,60	1,79	0,39	1,95	2,12
PCBA 2	140,6	17	1,69	1,79	0,48	2,01	2,20
PCBA 3	140,6	48	1,52	1,77	0,29	1,90	2,05
PCBA 4	175,0	66	2,01	0,98	-0,01	2,27	2,57
PCBA 5	175,0	70	2,53	1,05	0,58	2,34	2,66
PCBA 6	175,0	58	2,32	1,03	0,35	2,42	2,77
PCBA 7	175,0	71	2,04	0,87	-0,09	2,24	2,52
PCBA 8	175,0	43	2,18	0,98	0,16	2,33	2,65
PCBA 9	175,0	65	2,34	1,09	0,43	2,43	2,79
PCBA 10	209,5	85	2,58	0,14	-0,28	2,59	3,01
PCBA 11	209,5	75	2,75	0,24	-0,01	2,71	3,17
PCBA 12	209,5	87	2,57	0,08	-0,35	2,58	2,99
PCBA 13	209,5	111	2,83	0,21	0,04	2,76	3,24
PCBA 14	209,5	59	3,20	0,15	0,35	2,99	3,57
PCBA 15	209,5	90	2,61	0,16	-0,23	2,61	3,04
PCBA 16	243,9	107	3,84	-0,68	0,16	3,41	4,14
PCBA 17	243,9	81	(3,65)	-0,74	-3,74	3,31	4,00
PCBA 18	243,9	(99)	3,45	-0,68	-0,23	3,16	3,80
PCBA 19	278,4	202	4,04	-1,64	-0,60	3,54	4,32
PCBN 1	137,6	46	2,33	1,73	1,06	2,54	2,94
PCBN 2	137,6	40	2,25	1,82	1,07	2,44	2,80
PCBN 3	137,6	95	2,29	1,79	1,08	2,50	2,88
PCBN 4	172,0	60	2,85	0,94	0,79	2,76	3,25
PCBN 5	172,0	61	2,67	1,02	0,69	2,72	3,19
PCBN 6	172,0	130	2,54	1,05	0,59	2,58	2,99
PCBN 7	172,0	126	2,75	0,91	0,66	2,72	3,19
PCBN 8	172,0	74	2,69	1,03	0,72	2,66	3,11
PCBN 9	172,0	66	2,54	1,17	0,71	2,55	2,95
PCBN 10	206,5	(97)	3,20	0,14	0,34	2,98	3,55
PCBN 11	206,5	87	(3,08)	0,30	-2,70	0,42	(3,44)
PCBN 12	206,5	120	3,15	0,15	0,30	2,95	3,51
PCBN 13	206,5	104	3,06	0,27	0,33	2,88	3,41

Substanz	M_r	T_m °C	-log Sw,L [mol/L]	log p^0_L [Pa]	log H [Pa m ³ mol ⁻¹]	log K_{oc}	log K_{ow}
PCBN 14	206,5	77	3,01	0,26	0,27	2,86	3,38
PCBN 15	206,5	(97)	2,97	0,27	0,24	2,83	3,34
PCBN 16	240,9	131	3,41	-0,59	-0,18	3,14	3,77
PCBN 17	240,9	122	3,38	-0,59	-0,21	3,12	3,74
PCBN 18	240,9	72	3,39	-0,56	-0,17	3,13	3,76
PCBN 19	275,4	215	3,66	-1,47	-0,81	3,35	4,06
PCBz	250,3	86	5,59	0,66	3,25	4,03	5,00
HCB	284,8	230	7,75	-2,64	2,11	4,39	5,50
A19	264,4	109	6,10	-0,43	2,67	4,07	5,16
A33	328,8	89	4,96	-0,09	1,87	3,62	4,44
TCDMB	244,0	165	(3,75)	-0,28	(2,46)	0,42	(4,62)
α-HCH	290,8	158	3,5	-2,14	-1,64	3,23	3,89
β-HCH	290,8	309	3,5	-4,31	-3,81	3,28	3,96
γ-HCH	290,8	113	3,7	-1,72	-1,02	3,20	3,85

Tab. 2-6. Physiko-chemische Daten einiger Organohalogenverbindungen. Die Werte sind entnommen aus [Opperhuizen 1987b; Suntio 1988b; Isnard 1989; Ballschmiter 1991; Mackay 1992; Schwarzenbach 1993; Schreitmüller 1995; Führer 1996a; Schoop 1997; Ruelle 1997; Beilstein 2001; Pfeifer 2001] bzw. gemäß Kapitel 2.1.2 berechnet. Für die eingeklammerten Werte standen keine Daten zur Verfügung. Im Fall der PCBAs und PCBNs wurde der Mittelwert der entsprechenden Kenngrößen aus den Verbindungen gleichen Chlorierungsgrades der jeweiligen Substanzklasse verwendet. Bei TCDMB (zwei Methoxygruppen) wurden die Differenzen zwischen HCB (keine Methoxygruppe) und A19 (eine Methoxygruppe) linear extrapoliert. Bei den HCHs sind Wasserlöslichkeit und Dampfdruck für 20 °C angegeben, ansonsten gelten die Werte für 25 °C.

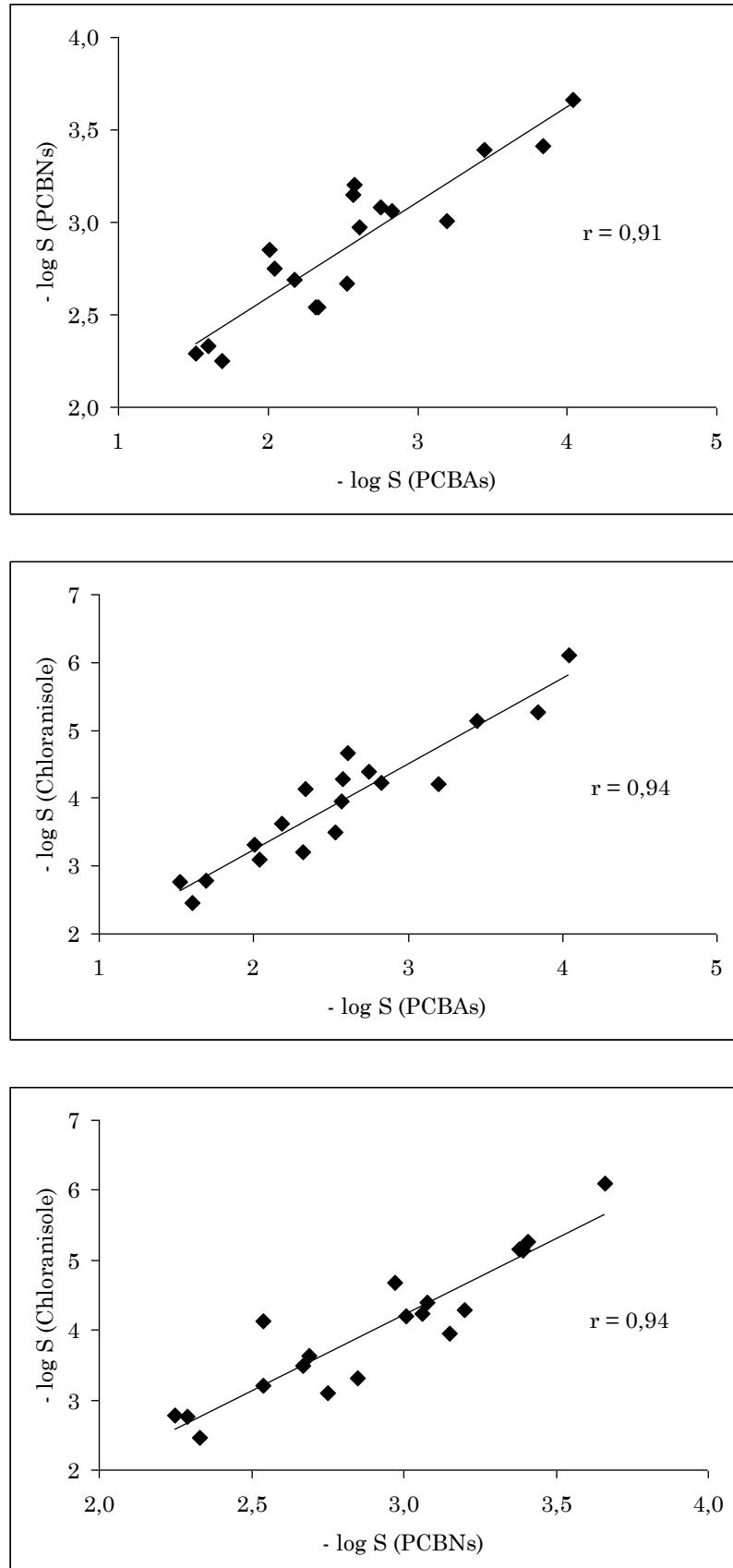


Abb. 2-6 a-c: Korrelation der Wasserlöslichkeiten ($S_{w,L}$) der chlorierten Benzaldehyde, Benzonitrile und Anisole

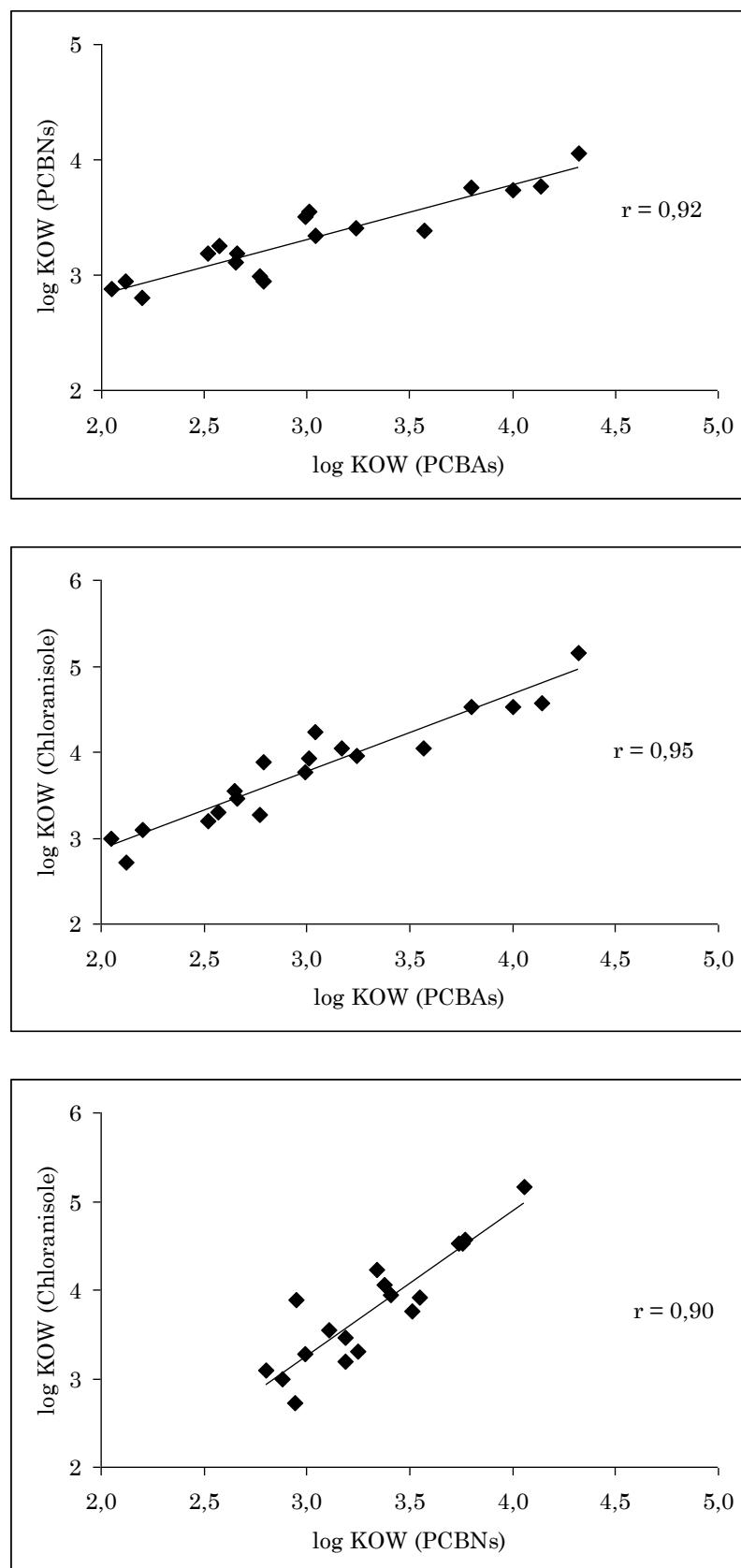


Abb. 2-7 a-c: Korrelation der n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{ow}) der chlorierten Benzaldehyde, Benzonitrile und Anisole

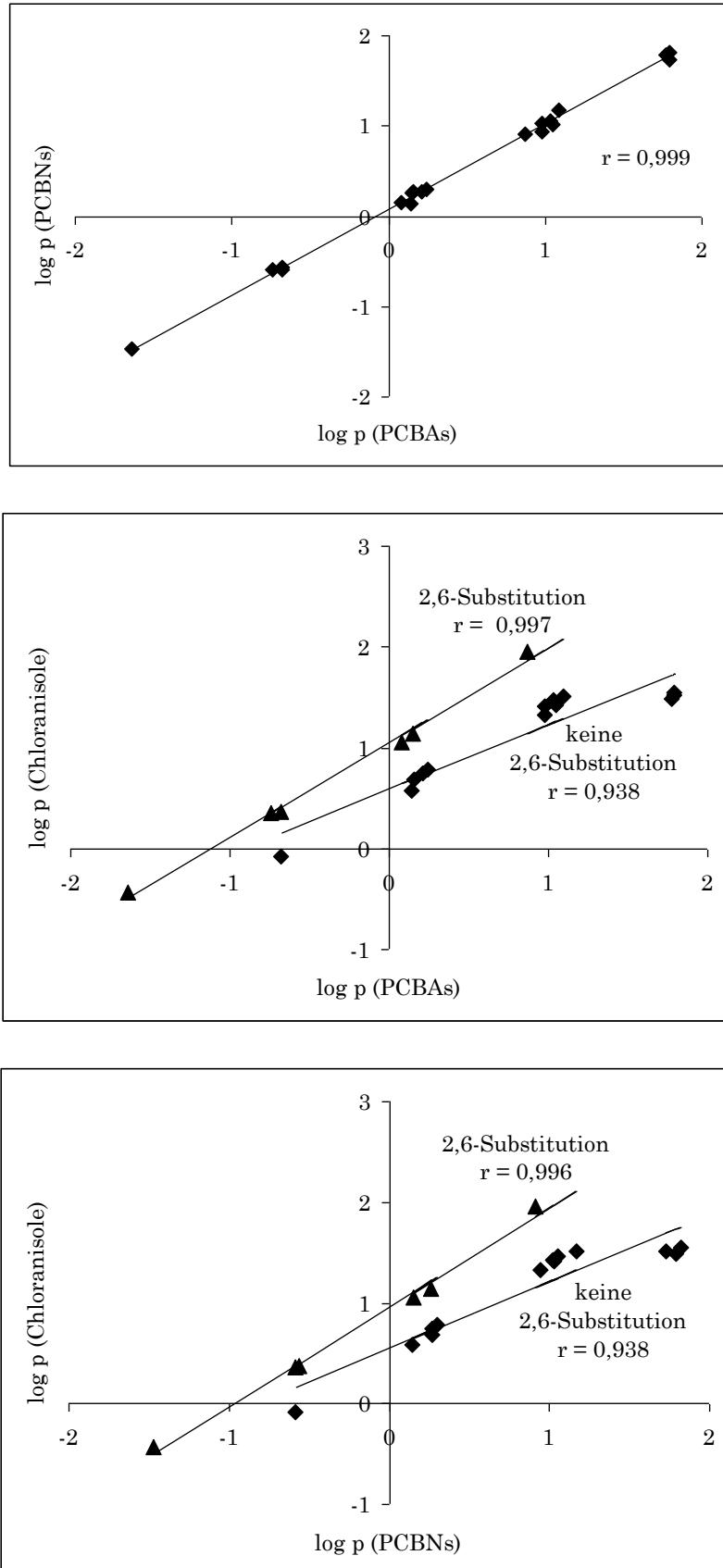


Abb. 2-8 a-c: Korrelation der Dampfdrücke (p^0_L) der chlorierten Benzaldehyde, Benzonitrile und Anisole

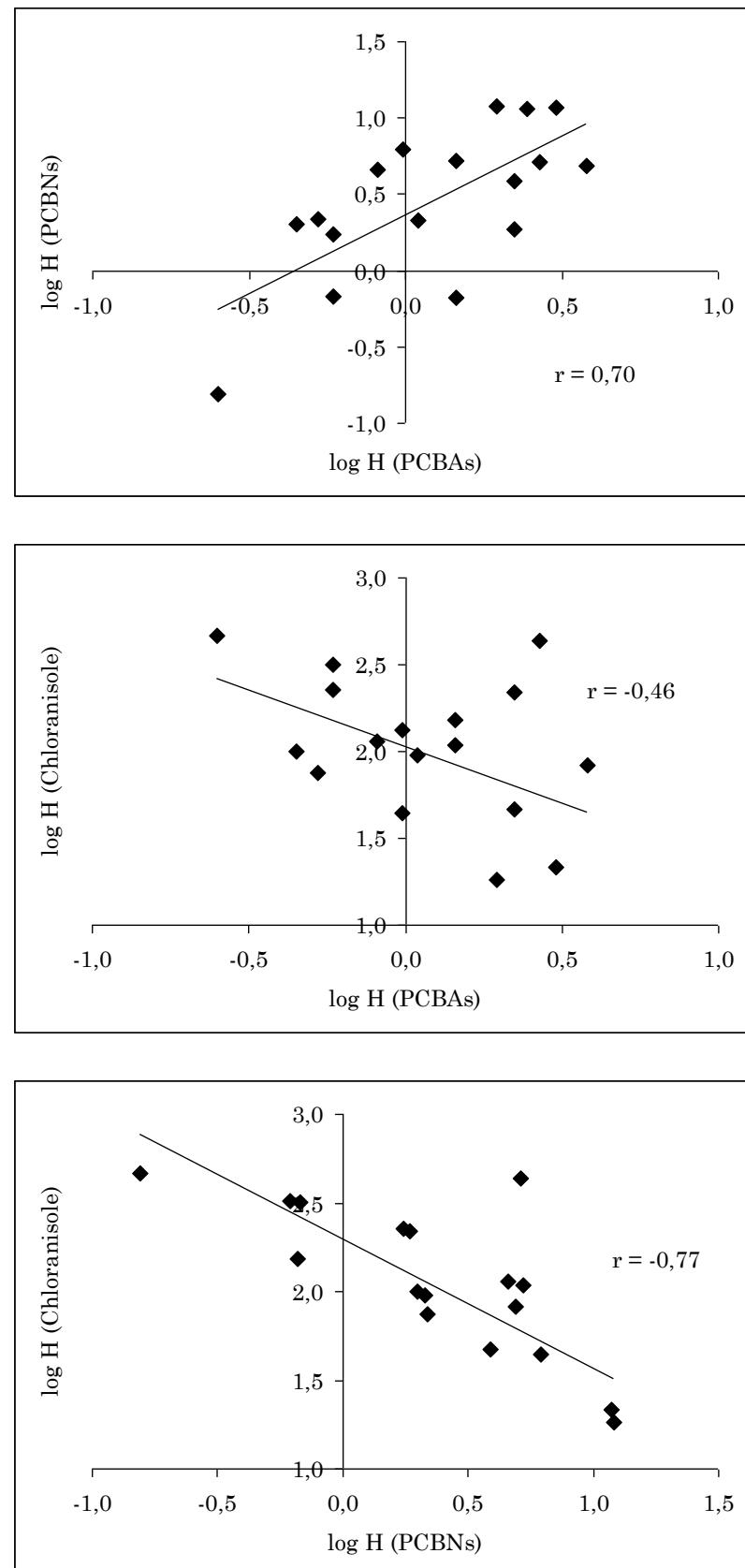


Abb. 2-9 a-c: Korrelation der Henry-Konstanten (H) der chlorierten Benzaldehyde, Benzonitrile und Anisole

Die Wasserlöslichkeiten (Abb. 2-6) und die n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (Abb. 2-7) der drei Substanzgruppen korrelieren gut miteinander. Beim Dampfdruck ist eine gute Korrelation dagegen nur zwischen den PCBAs und PCBNs zu beobachten (Abb. 2-8 a); dabei erfolgt eine deutliche Clusterbildung entsprechend des Chlorierungsgrades. Bei der Korrelation der Chloranisole mit den anderen Substanzklassen sind diese Cluster dagegen in jeweils zwei Untergruppen aufgespalten (Abb. 2-8 b und c).

Chloranisole haben bei Vorliegen einer 2,6-Chlor-Substitution einen relativ hohen Dampfdruck (obere Gerade). Der Grund hierfür liegt in den mesomeren Effekten der jeweiligen funktionellen Gruppen: Bei den Anisolen wird der -I-Effekt der direkt benachbarten Chlorsubstituenten durch den +M-Effekt der Methoxygruppe teilweise kompensiert, was die Polarität der Verbindung herabsetzt und somit den Dampfdruck erhöht. Bei den PCBAs und PCBNs wird dagegen der -I-Effekt der Chloratome in 2,6-Stellung durch den -M-Effekt der CHO- bzw. CN-Gruppe sogar noch verstärkt, was die Flüchtigkeit entsprechend herabsetzt.

Auch bei den Henry-Konstanten korrelieren nur die Werte der Polychlorierten Benzaldehyde und Benzonitrile einigermaßen miteinander (Abb. 2-9 a). Bei diesen Verbindungen nimmt die Henry-Konstante tendenziell mit dem Chlorierungsgrad ab; bei den Chloranisolen dagegen zu (Abb. 2-10).

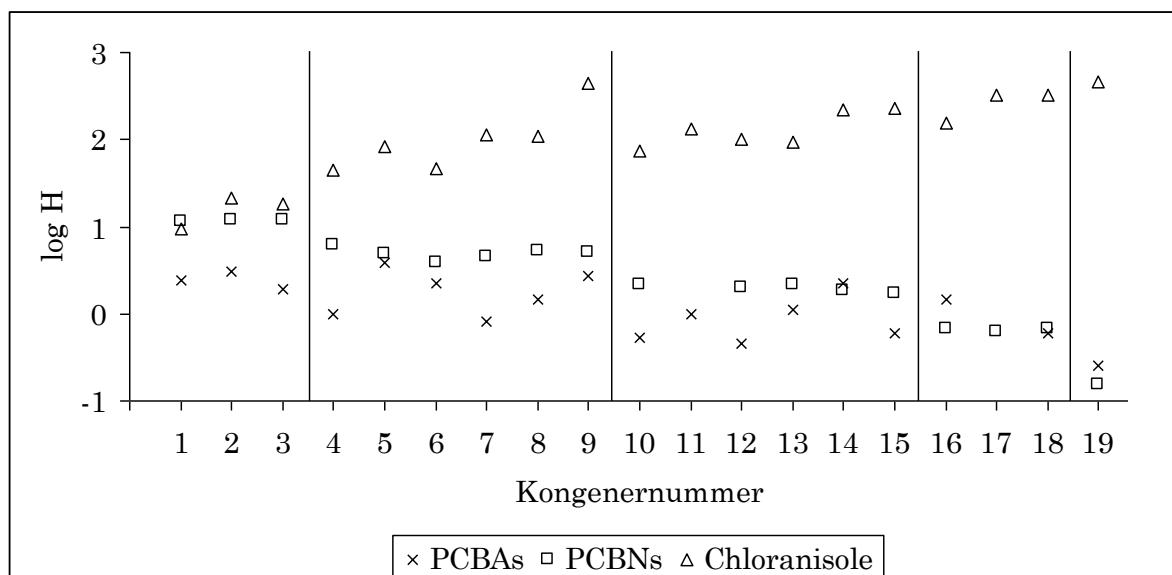


Abb. 2-10 Henry-Konstanten der PCBAs, PCBNs und Chloranisole (logarithmiert). Die Chlorierungsgrade sind durch senkrechte Linien getrennt.

2.4 Modellierung der Multiphasen-Verteilung

2.4.1 Mackay Level I - Ansatz

Mit den Daten aus Tab. 2-6 (Seite 25f) wurde mit dem Programm „Level I“ (Version 2.0) [Mackay 1991a] eine Modellierung nach Mackay, Level I, durchgeführt. Das Programm liefert die prozentuale Verteilung einer Substanz auf die Kompartimente Luft, Wasser, Boden, Sediment, suspendiertes Sediment (Schwebstoffe im Wasser), Fisch und Aerosol (Tab. 2-8 und Tab. 2-9). Die Werte für PCBA 17, PCBA 18, PCBN 10, PCBN 11, PCBN 15 und TCDMB basieren auf gemittelten bzw. interpolierten physiko-chemischen Daten (vgl. Tab. 2-6). Die daraus resultierenden Verhältnisse sind insbesondere im Fall von TCDMB wenig verlässlich. Die Eigenschaften der für die Level I-Modellierung verwendeten Phasen sind nachfolgend tabelliert (Tab. 2-7).

Phase	Volumen [m ³]	Dichte [kg/m ³]	Anteil organischer Kohlenstoff [g/g]	Lipidanteil [g/g]
Luft	6.000.000.000	1,185413	-	-
Wasser	7.000.000	1.000	-	-
Boden	45.000	1.500	0,02	-
Sediment	21.000	1.500	0,04	-
Schwebstoffe	35	1.500	0,04	-
Fisch	7	1.000	-	0,048
Aerosol	0,12	2.000	-	-

Tab. 2-7 Eigenschaften der für die Level I-Modellierung verwendeten Phasen

Substanz	Luft [%]	Wasser [%]	Boden [%]	Sediment [%]	Schweb- stoffe [%]	Fisch [%]	Aerosol [%]
PCBz	97.4	0.2	1.3	1.2	1.9E-03	7.6E-04	6.4E-04
HCB	47.4	1.1	26.6	24.8	4.1E-02	1.6E-02	2.3E-02
A19	79.6	1.1	10.0	9.3	1.6E-02	6.1E-03	3.8E-03
A33	74.2	5.0	10.7	10.0	1.7E-02	6.5E-03	2.6E-03
TCDMB	12.1	11.9	39.3	36.7	6.1E-02	2.4E-02	1.1E-04
α-HCH	0.4	45.5	28.0	26.1	4.4E-02	1.7E-02	2.9E-04
β-HCH	0.002	41.7	30.1	28.1	4.7E-02	1.8E-02	8.5E-06
γ-HCH	1.6	47.2	26.4	24.7	4.1E-02	1.6E-02	1.3E-03

Tab. 2-8 Verteilung einiger Organohalogenverbindungen auf die Kompartimente Luft, Wasser, Boden, Sediment, suspendiertes Sediment (Schwebstoffe im Wasser), Fisch und Aerosol aufgrund einer Mackay-Modellierung (Level I).

2 ALLGEMEINER TEIL

Substanz	Luft [%]	Wasser [%]	Boden [%]	Sediment [%]	Schweb-stoffe [%]	Fisch [%]	Aerosol [%]
PCBA 1	45.4	53.5	0.6	0.5	8.7E-04	3.4E-04	8.8E-05
PCBA 2	50.5	48.3	0.6	0.6	9.4E-04	3.7E-04	9.8E-05
PCBA 3	39.9	59.1	0.5	0.5	8.2E-04	3.2E-04	4.8E-05
PCBA 4	24.2	71.7	2.1	2.0	3.3E-03	1.3E-03	1.2E-04
PCBA 5	55.1	42.0	1.5	1.4	2.4E-03	9.2E-04	2.1E-04
PCBA 6	41.5	53.7	2.5	2.3	3.9E-03	1.5E-03	2.2E-04
PCBA 7	21.1	75.1	2.0	1.8	3.1E-03	1.2E-03	1.2E-04
PCBA 8	31.9	63.8	2.3	2.1	3.5E-03	1.4E-03	2.7E-04
PCBA 9	46.0	49.4	2.4	2.2	3.8E-03	1.5E-03	1.8E-04
PCBA 10	13.6	74.7	6.0	5.6	9.4E-03	3.7E-03	3.0E-04
PCBA 11	21.6	63.9	7.5	7.0	1.2E-02	4.5E-03	4.8E-04
PCBA 12	11.8	76.7	5.9	5.5	9.2E-03	3.6E-03	2.9E-04
PCBA 13	23.0	60.8	8.4	7.8	1.3E-02	5.1E-03	2.4E-04
PCBA 14	33.0	42.7	12.5	11.7	2.0E-02	7.6E-03	1.3E-03
PCBA 15	14.9	72.9	6.3	5.9	9.8E-03	3.8E-03	2.8E-04
PCBA 16	13.8	27.7	30.2	28.2	4.7E-02	1.8E-02	1.2E-03
PCBA 17	9.1	35.9	28.4	26.5	4.4E-02	1.7E-02	1.7E-03
PCBA 18	9.4	46.1	23.0	21.5	3.6E-02	1.4E-02	1.0E-03
PCBA 19	2.0	23.3	38.6	36.0	6.0E-02	2.3E-02	1.9E-04
<hr/>							
PCBN 1	77.8	19.6	1.4	1.3	2.1E-03	8.2E-04	1.1E-04
PCBN 2	78.7	19.4	1.0	0.9	1.5E-03	5.9E-04	1.0E-04
PCBN 3	78.8	19.0	1.1	1.1	1.8E-03	6.9E-04	3.1E-05
PCBN 4	62.6	29.4	4.1	3.9	6.4E-03	2.5E-03	3.9E-04
PCBN 5	57.8	34.1	4.2	3.9	6.5E-03	2.5E-03	2.9E-04
PCBN 6	53.9	40.1	3.1	2.9	4.8E-03	1.9E-03	5.3E-05
PCBN 7	56.1	35.5	4.3	4.1	6.8E-03	2.6E-03	8.3E-05
PCBN 8	60.2	33.2	3.4	3.2	5.3E-03	2.1E-03	2.2E-04
PCBN 9	61.0	34.4	2.4	2.3	3.8E-03	1.5E-03	1.9E-04
PCBN 10	32.9	43.5	12.2	11.4	1.9E-02	7.4E-03	5.6E-04
PCBN 11	36.3	44.8	9.8	9.1	1.5E-02	5.9E-03	5.3E-04
PCBN 12	31.6	45.8	11.7	10.9	1.8E-02	7.1E-03	3.1E-04
PCBN 13	34.6	46.9	9.5	8.9	1.5E-02	5.8E-03	3.7E-04
PCBN 14	32.0	49.7	9.4	8.8	1.5E-02	5.7E-03	6.5E-04
PCBN 15	31.0	51.7	8.9	8.3	1.4E-02	5.4E-03	3.9E-04
PCBN 16	10.7	47.0	21.9	20.4	3.4E-02	1.3E-02	4.5E-04
PCBN 17	10.4	48.7	21.1	19.7	3.3E-02	1.3E-02	5.3E-04
PCBN 18	11.0	47.3	21.5	20.1	3.4E-02	1.3E-02	1.7E-03
PCBN 19	1.9	35.6	32.3	30.1	5.0E-02	2.0E-02	8.9E-05

Tab. 2-9 Verteilung der Polychlorierten Benzaldehyde und Benzonitrile auf die Kompartimente Luft, Wasser, Boden, Sediment, suspendiertes Sediment (Schwebstoffe im Wasser), Fisch und Aerosol aufgrund einer Mackay-Modellierung (Level I).

Man erkennt leicht, dass für alle betrachteten Substanzen die Anteile im suspendierten Sediment (Schwebstoffe), Fisch und Aerosol sehr niedrig sind (in keinem Fall mehr als 0,06%). Die Konzentrationen in Boden (Land) und Sediment (Meeresboden) sind zueinander direkt proportional nach der Formel:

$$\frac{c(\text{Sediment})}{c(\text{Boden})} = \frac{14}{15}$$

Aus diesen Gründen wurden in den nachfolgenden Diagrammen (Abb. 2-11, Abb. 2-12 und Abb. 2-13) nur die Kompartimente Luft, Wasser und Boden (Summenwert aus Boden (Land) und Sediment (Meeresboden)) berücksichtigt.

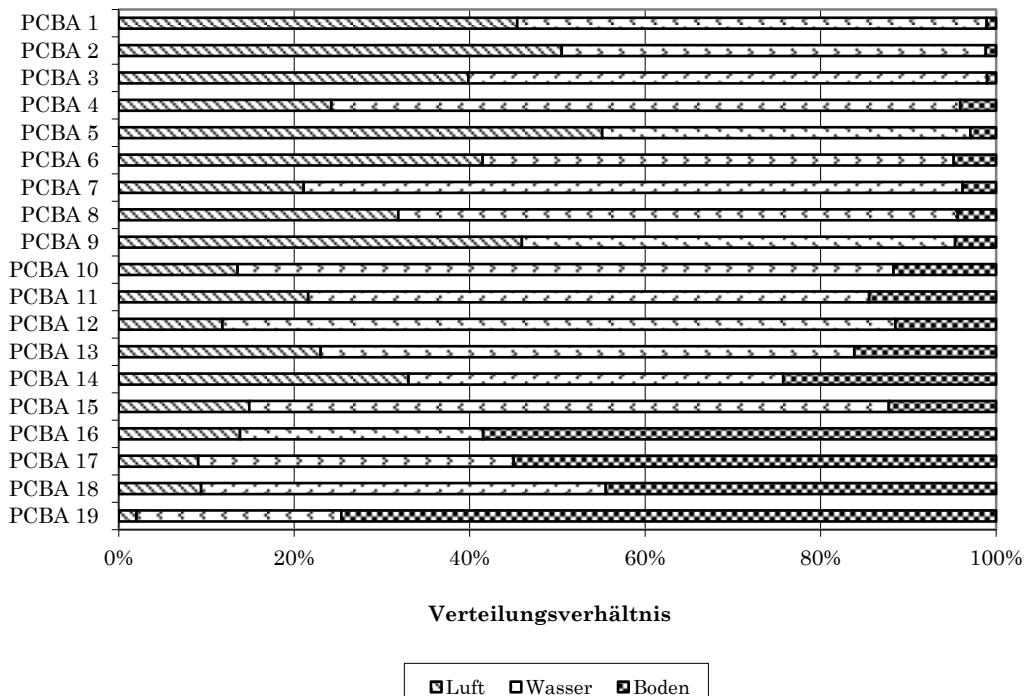


Abb. 2-11 Verteilung Polychlorierter Benzaldehyde auf die Kompartimente Luft, Wasser und Boden (Summenwert aus Boden (Land) und Sediment (Meeresboden)) aufgrund einer Mackay-Modellierung (Level I).

2 ALLGEMEINER TEIL

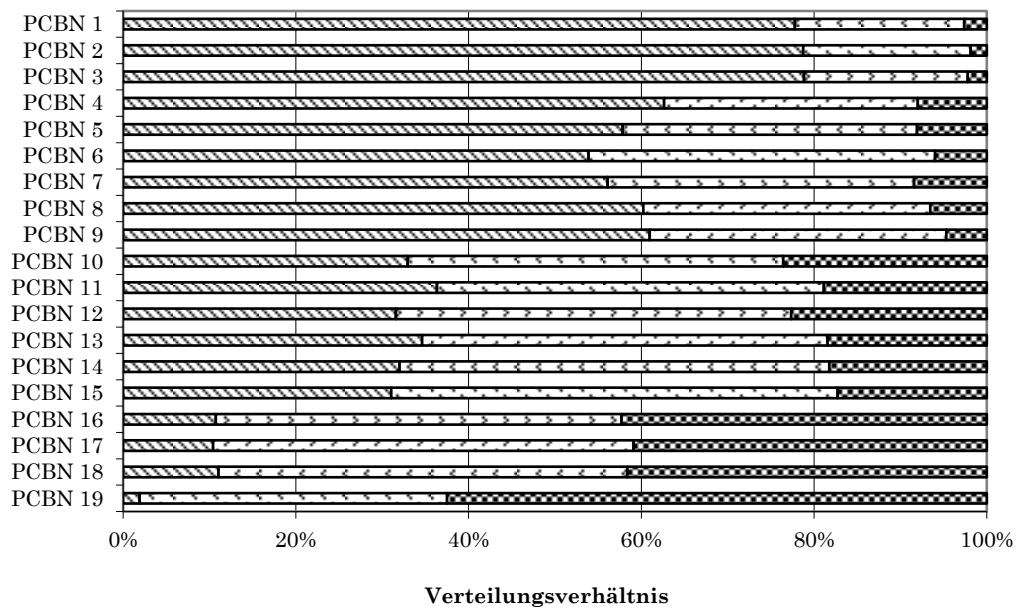


Abb. 2-12 Verteilung Polychlorierter Benzonitrile auf die Kompartimente Luft, Wasser und Boden (Summenwert aus Boden (Land) und Sediment (Meeresboden)) aufgrund einer Mackay-Modellierung (Level I).

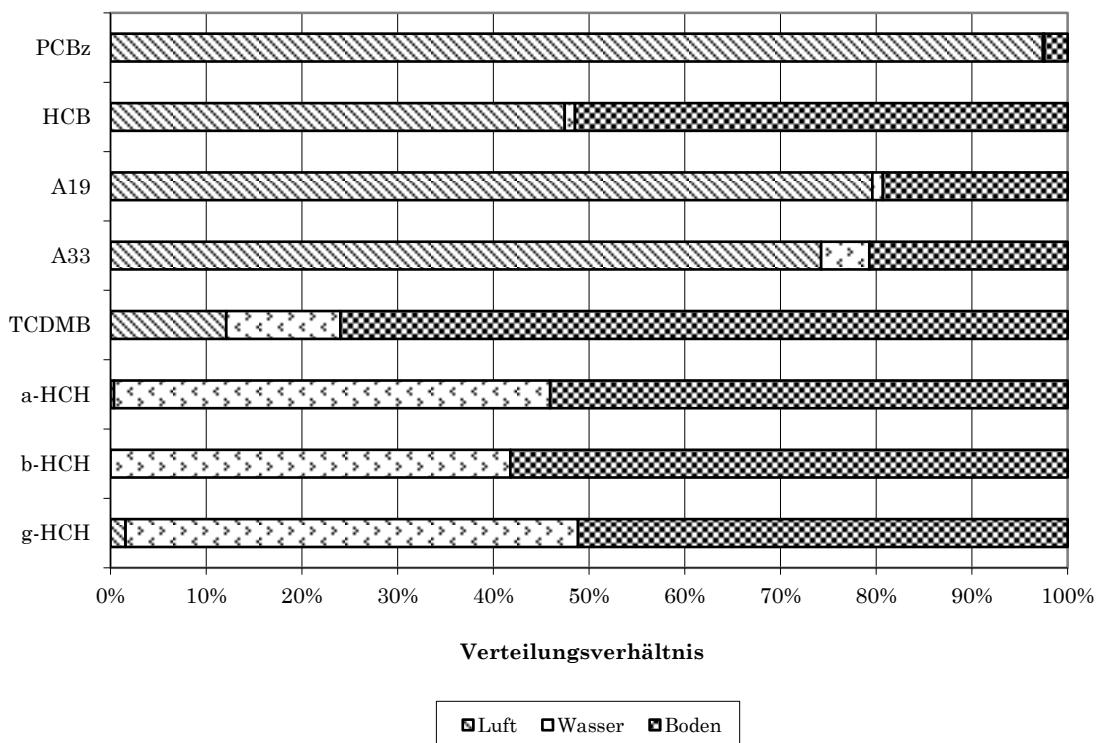


Abb. 2-13 Verteilung weiterer Organohalogenverbindungen auf die Kompartimente Luft, Wasser und Boden (Summenwert aus Boden (Land) und Sediment (Meeresboden)) aufgrund einer Mackay-Modellierung (Level I).

Der Anteil der Polychlorierten Benzaldehyde (Abb. 2-11) im Wasser steigt mit dem Chlorierungsgrad zunächst an (bis Cl_3) und fällt dann wieder ab. Im großen und ganzen bleibt er aber annähernd konstant. Im Mittel befindet sich etwas mehr als die Hälfte einer gegebenen Menge PCBAs im Wasser. Der Anteil in der Luft sinkt mit dem Chlorierungsgrad von $\approx 45\%$ bei Monochlorbenzaldehyden bis 2% bei Pentachlorbenzaldehyd. Entsprechend steigt der Anteil im Boden von 1% auf 75%.

Bei den Polychlorierten Benzonitrilen (Abb. 2-12) ist dieser Trend sogar noch augenfälliger, weil die Unterschiede zwischen den einzelnen Chlorierungsgraden sehr deutlich ausgeprägt sind. Der Anteil in der Luft sinkt mit steigendem Chlorierungsgrad von 78% auf 2%, während der Anteil im Boden von 2% auf 62% steigt. Der durchschnittliche Anteil der PCBNs im Boden ist fast gleich groß wie bei den PCBAs; der Anteil in der Luft ist dagegen deutlich größer (43% bzw. 27%); dementsprechend ist der Anteil der PCBNs im Wasser niedriger als der der PCBAs (38% bzw. 55%). Wenn im Rahmen dieser Arbeit PCBAs und PCBNs in Luft nicht nachgewiesen werden konnten (vgl. Kapitel 5.1), so lag dies jedenfalls nicht an der falschen Wahl der Matrix, sondern an der grundsätzlich zu niedrigen Konzentration in der Umwelt.

Der Anteil der Chlorbenzole in Wasser ist bedeutend niedriger als bei den PCBAs und PCBNs. Die weitaus größten Anteile von Hexachlorbenzol sind in Luft und Boden zu finden (47% bzw. 51%); Pentachlorbenzol befindet sich fast ausschließlich in der Luft (97%).

Pentachloranisol und 2,4,6-Tribromanisol befinden sich vor allem in der Luft (80% bzw. 74%) und im Boden (19% bzw. 24%). Von A33 befindet sich aufgrund der um eine Größenordnung besseren Wasserlöslichkeit auch ein merklicher Anteil im Wasser (5%).

Für TCDMB ergab sich ein Anteil im Boden von 76%; je 12% sind in Luft und Wasser. Diese Werte sind allerdings aus oben genannten Gründen (Tab. 2-6) mit Vorsicht zu genießen.

Die Hexachlorcyclohexane befinden sich zu durchschnittlich 45% im Wasser; der Rest ist praktisch ausschließlich im Boden. Der Luftanteil beträgt für α -HCH 0,4% und für γ -HCH 1,6%. Bei β -HCH beträgt er lediglich 0,002%.

Ausgehend von der geschätzten weltweiten Emission von technischem HCH von insgesamt 10 Millionen Tonnen [Li 1999a] und einem durchschnittlichen β -HCH-Gehalt von 5,5% im technischen Produkt [Breivik 1999] wäre eine β -HCH-Konzentration in der Troposphäre von $0,4 \text{ ng/m}^3$ zu erwarten, falls das gesamte jemals emittierte β -HCH unverändert in der Umwelt erhalten wäre. Diese Annahme ist natürlich nicht sinnvoll angesichts einer geschätzten Lebensdauer der HCHs in der Atmosphäre von 15 Tagen [Bidleman 1990]. Eine gleichartige Abschätzung mit α -HCH ergibt aber doch einen aufschlussreichen Vergleich: Bei analogen Annahmen (α -HCH-Gehalt 67,7% im technischen Produkt [Breivik 1999]) ergibt sich eine α -HCH-Konzentration in der Troposphäre von $0,8 \mu\text{g/m}^3$. Gleiche troposphärische Abbauraten vorausgesetzt, ergibt sich somit immerhin, dass in Luft ein α/β -Verhältnis von 2.000 zu erwarten ist. Bei den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten α -HCH-Konzentrationen von maximal 150 pg/m^3 ist daher nicht zu erwarten, dass β -HCH nachgewiesen werden kann.

2.4.2 Mackay Level II, III und IV

Bei einer Level I-Modellierung wird ein einmaliger Eintrag einer Chemikalie angenommen und die sich daraus ergebende Gleichgewichtsverteilung berechnet. Ein Level I-Modell benötigt relativ wenig Daten und liefert ein Bild davon, wohin sich eine Substanz in der Umwelt tendenziell bewegen wird. Man erhält z.B. Aussagen darüber ob die Atmosphäre, die Ozeane oder der Boden bevorzugte Kompartimente für den betrachteten Stoff sind.

Bei Level II-Modellierungen wird dagegen ein kontinuierlicher Eintrag angenommen, dem ein Abbau durch chemische Senken sowie Abtransport durch Advektion (horizontale Bewegung von Wasser- und Luftmassen) gegenübersteht. Insgesamt resultiert ein Fließgleichgewicht (*steady state*). Bezüglich der Verteilung der Chemikalie auf die Kompartimente wird aber ein Gleichgewicht angenommen, d.h. die Transferreaktionen zwischen den Kompartimenten werden als wesentlich schneller als die Abbaureaktionen betrachtet. Mit einem Level II-Szenario erhält man als wesentliche Information Angaben über den Umfang des Abbaus in den verschiedenen Kompartimenten. So kann festgestellt

werden, wo die Gefahr der Anreicherung einer Chemikalie bei kontinuierlichem Eintrag besteht und wo sie infolge ihres Abbau- und Verteilungsverhaltens eher nicht zu finden sein wird.

Auch bei Level III-Modellen werden Fließgleichgewichte angenommen, aufgegeben wird aber die Vorstellung einer momentanen Einstellung der Verteilungsgleichgewichte zwischen den Kompartimenten. Dies wird dadurch erreicht, dass in das Modell Transferwiderstände (über sog. Transferraten) zwischen den Kompartimenten aufgenommen werden, die einen freien Austausch nach rein thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten unterdrücken, d.h. ab dieser Stufe ist es möglich, dass die Transferreaktionen zwischen den Kompartimenten langsamer erfolgen als die Abbaureaktionen in den Kompartimenten. Dadurch ist es nicht mehr gleichgültig, über welche Kompartimente Ein- oder Austräge erfolgen. Obwohl der benötigte Datenumfang bei den meisten Chemikalien die vorhandenen Informationen übersteigt, sind Level III-Modelle weit verbreitet. Fehlende experimentelle Werte der benötigten Stoffkonstanten müssen abgeschätzt werden [Meylan 1991; Meylan 1995; Meylan 1999].

In Level IV wird simuliert, wie die Modellwelt als Funktion der Zeit auf kurz- bis mittelfristige Einträge reagiert und wie schnell eine Chemikalie bei einem Eintragsstopp aus einem Kompartiment verschwindet. Level IV-Kalkulationen erfordern neben der Kenntnis der Zeitabhängigkeit der Variablen meist die numerische Lösung von Differentialgleichungen und damit auch mehr Rechenleistung als Level III-Modelle. Level IV-Kalkulationen finden derzeit noch wenig Anwendung, da der Datenaufwand sehr hoch ist.

2.4.3 Mackay Level I, II und III - Modellierung für HCB

Da der Erkenntnisgewinn beim Übergang von Level I zu Level II relativ gering ist und bei Level III für die meisten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Chemikalien nicht ausreichend Daten vorliegen, soll hier nur exemplarisch die Modellierung von Hexachlorbenzol nach Level I, II und III miteinander verglichen werden. Nachstehend sind die von den Programmen Level I (Version 2.0), Level II (Version 2.17) und Level III (Version 2.20) [Mackay 1991a] ausgegebenen Schaubilder abgebildet (Abb. 2-14, Abb. 2-15 und Abb. 2-16). Wohl

der Übersichtlichkeit halber sind in den Schaubildern zu Level II und III die Kompartimente Aerosol, suspendiertes Sediment und Fisch nicht berücksichtigt. tatsächlich gehen sie aber in die Berechnung ein. Sie sind auch in nachstehender Übersicht der Ergebnisse der drei Modellierungen enthalten (Tab. 2-10 auf Seite 43). Zur Berechnung wurde bei Level I ein Gesamteintrag von 3.000 kg angenommen, und bei Level II und II ein stündlicher Eintrag von 3.000 kg. Dieser wurde bei Level III gleichmäßig auf Luft, Wasser und Boden verteilt wurde. Für die physiko-chemischen Konstanten wurden die bei den Programmen mitgelieferten Daten verwendet. Bei der Level III-Modellierung wurde das „EQC Standard Environment“ verwendet unter Änderung des Lipidanteils im Fisch auf 0,048 g/g, um den gleichen Wert wie bei Level I und II zu verwenden.

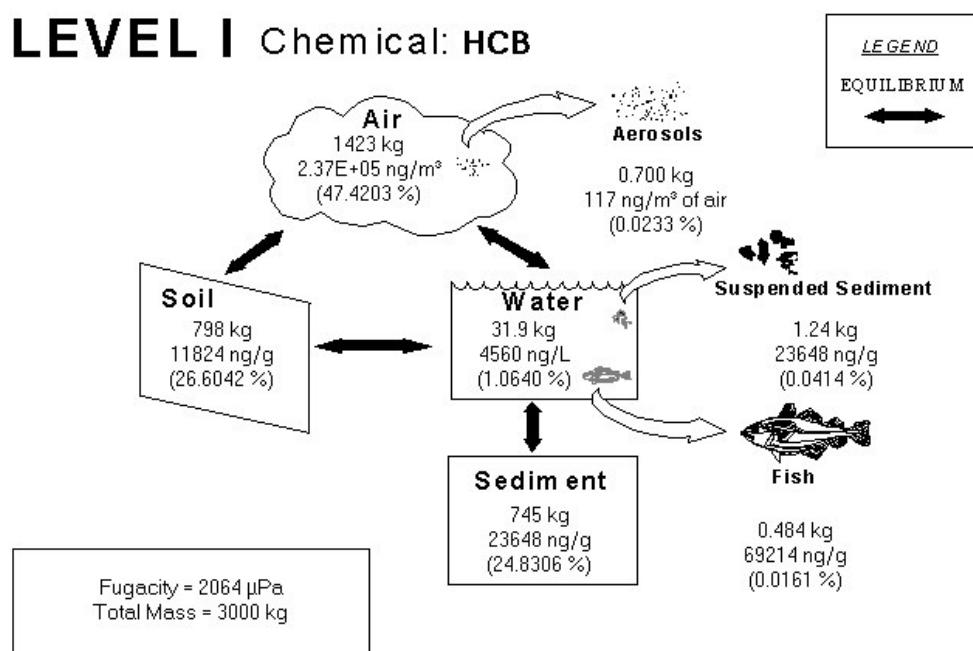


Abb. 2-14 Verteilung von Hexachlorbenzol auf die Kompartimente Luft, Wasser, Boden, Sediment, suspendiertes Sediment (Schwebstoffe im Wasser), Fisch und Aerosol aufgrund einer Mackay-Modellierung (Level I).

Level II V 2.1 Chemical: HCB

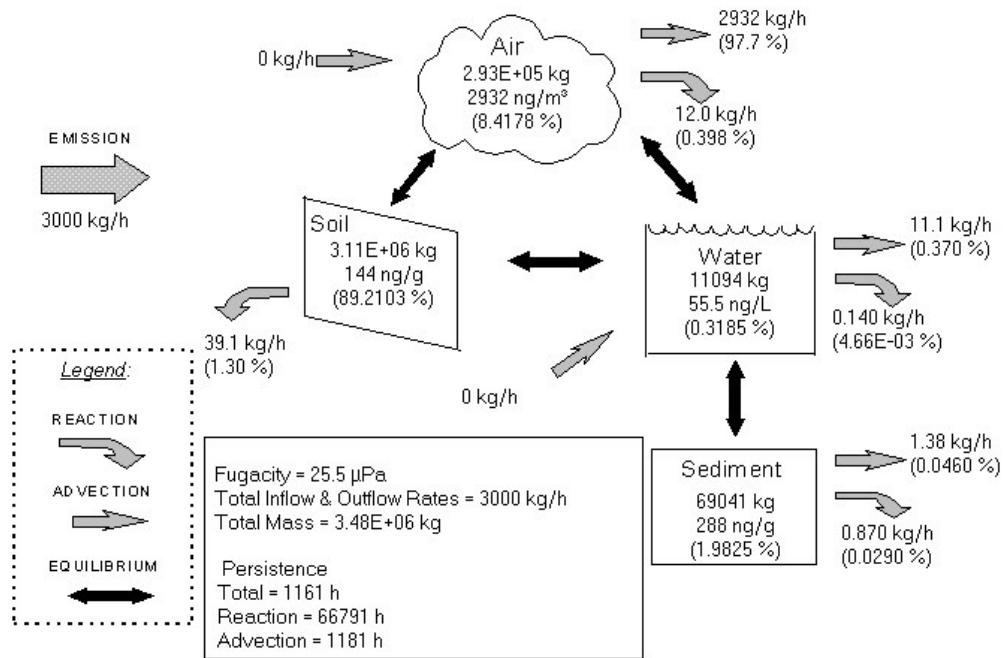


Abb. 2-15 Verteilung von Hexachlorbenzol auf die Kompartimente Luft, Wasser, Boden und Sediment aufgrund einer Mackay-Modellierung (Level II).

Level III V 2.2 Chemical: HCB

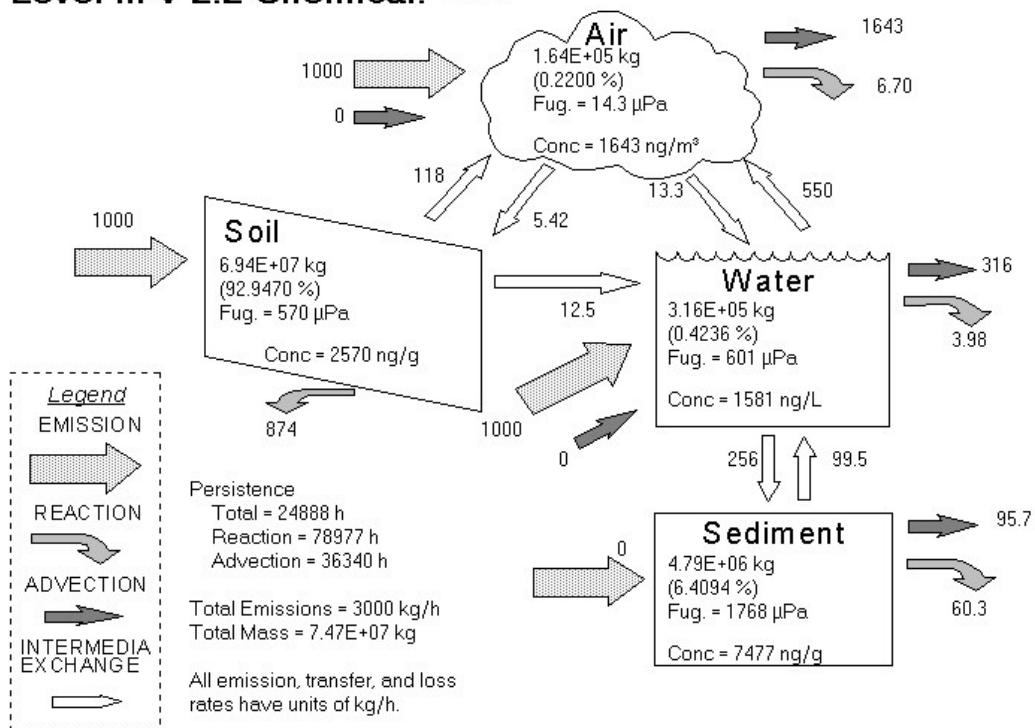


Abb. 2-16 Verteilung von Hexachlorbenzol auf die Kompartimente Luft, Wasser, Boden und Sediment aufgrund einer Mackay-Modellierung (Level III).

Phasenverteilung [%]	Level I	Level II	Level III
Luft gesamt	47,85	8,42	0,22
reine Luft	47,83	8,42	0,22
Aerosol	0,02	<0,01	<0,01
Wasser gesamt	1,11	0,39	0,42
reines Wasser	1,06	0,32	0,35
suspendiertes Sediment	0,04	0,06	0,07
Fisch	0,02	<0,01	0,01
Boden gesamt	26,40	89,21	92,95
Luft			<0,01
Wasser			0,01
Festkörper			92,94
Sediment gesamt	24,64	1,98	6,41
Wasser			<0,01
Boden			6,41
Verlust durch Advektion [kg/h]		Level II	Level III
Luft gesamt		2933	1643
reine Luft		2932	1642
Aerosol		1,44	0,80
Wasser gesamt		13	316
reines Wasser		11	261
suspendiertes Sediment		2	51
Fisch		0,17	3,97
Boden gesamt		0	0
Sediment gesamt		1	96
Advektion gesamt		2948	2055
Verlust durch Reaktion [kg/h]		Level II	Level III
Luft gesamt		11,96	6,70
reine Luft		11,95	6,69
Aerosol		5,85E-03	3,28E-03
Wasser gesamt		0,169	3,985
reines Wasser		0,140	3,294
suspendiertes Sediment		2,72E-02	6,41E-01
Fisch		2,12E-03	5,00E-02
Boden gesamt		39	874
Sediment gesamt		0,87	60
Reaktion gesamt [kg/h]		52	945
Transportraten zwischen Kompartimenten [kg/h]			Level III
Luft → Wasser			13
Luft → Boden			5
Wasser → Boden			550
Wasser → Sediment			256
Boden → Luft			118
Boden → Wasser			13
Sediment → Wasser			100

Tab. 2-10 Modellierung des Umweltverhaltens von Hexachlorbenzol nach Mackay Level I, II und III

2 ALLGEMEINER TEIL

Die drei Modellierungen liefern deutlich verschiedene Ergebnisse. Dies betrifft zum einen selbstverständlich den Umfang der Daten: Allen Modellierungen gemeinsam ist die Vorhersage der Verteilung einer Substanz (hier: Hexachlorbenzol) auf die 4 Kompartimente Luft, Wasser, Boden und Sediment. In allen Modellen wird „Luft“ in die Subkompartimente „reine Luft“ und „Aerosol“ und „Wasser“ in die Subkompartimente „reines Wasser“, „suspendiertes Sediment“ und „Fisch“ weiter spezifiziert. Level III spezifiziert auch „Boden“ in „Luft“, „Wasser“ und „Festkörper“ sowie „Sediment“ in „Wasser“ und „Boden“. In Level II und III werden zusätzlich die Verluste durch Advektion und Reaktion berechnet; Level III liefert darüber hinaus noch die Transportraten zwischen den Kompartimenten.

Bei der Verteilung auf die Kompartimente ist allen Levels ein niedriger Gehalt im Wasser gemeinsam (bis 1%). Gemäß Level I befindet sich fast die Hälfte des HCB in der Luft und je rund ein Viertel in Boden und Sediment. In Level II und III befindet sich dagegen 90% des HCB im Boden. (Mit-)Ursache ist die Wahl des Eintragsweges: Es war ja angenommen worden, dass der Eintrag in Level II gleichmäßig in die Kompartimente Luft, Wasser und Boden erfolgt (kein Eintrag ins Sediment). Wird dagegen die Gesamtmenge in die Luft eingetragen, so befinden sich nach der Level III-Modellierung dort anschließend 98% der Gesamtmenge. Entsprechend ändern sich dann auch die Verlustraten (praktisch ausschließlich aus der Luft) und die Transportraten (wesentlich niedriger und > 1 kg/h nur für die Richtungen Luft → Wasser und Luft → Boden).

Insgesamt zeigt sich, dass Modellierungen bei der Suche nach repräsentativen Umweltproben durchaus helfen können. Sie erfordern aber bei zunehmender Komplexität des Modellansatzes, d.h. Genauigkeit der Aussage, immer mehr Eingangsdaten, die oftmals nur abgeschätzt werden können, was die Verlässlichkeit der Aussage natürlich wiederum vermindert. Viele Faktoren wie z.B. Schnee und Eis in den Polargebieten wurden bislang in Modellierungen überhaupt nicht berücksichtigt. Modellierungsergebnisse können daher reale Messdaten nicht ersetzen [Märker 2000].

3 EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 Chemikalien und Geräte

3.1.1 Chemikalien

Chemikalien für die Synthese

- Aluminiumchlorid (Fa. Fluka)
- Ameisensäure (Fa. Merck)
- Dischweifeldichlorid (Fa. Fluka)
- Glucose (Fa. Fluka)
- Hydroxylammoniumchlorid (Fa. Merck)
- Kaliumcyanid (Fa. Fluka)
- Kupfer-I-cyanid (Fa. Fluka)
- Natriumcarbonat (Fa. Merck)
- Natriumchlorid (Fa. Merck)
- Natriumhydroxid (Fa. Merck)
- Natriumnitrit (Fa. Merck)
- Natriumsulfat (Fa. Merck)
- Salzsäure (Fa. Merck)
- Schwefelsäure 95 – 98 %, reinst (Fa. Merck)
- Sulfurylchlorid (Fa. Fluka)
- 2,3,4-Trichloranilin (Fa. Aldrich)
- 2,4,5-Trichloranilin (Fa. Aldrich)
- 3,4,5-Trichloranilin (Fa. Fluka)
- 2,3,4,5-Tetrachloranilin (Fa. Aldrich)
- 2,3,5,6-Tetrachloranilin (Fa. Aldrich)
- 2,3,4,5,6-Pentachloranilin (Fa. Ventron)

Standardsubstanzen und Referenzmaterialien

- Benzonitril (Fa. Aldrich)
- 2-Chlorbenzonitril (Fa. Merck-Schuchardt)
- 3-Chlorbenzonitril (Fa. Fluka)
- 4-Chlorbenzonitril (Fa. Fluka)
- 2,3-Dichlorbenzonitril (Fa. ABCR)
- 2,4-Dichlorbenzonitril (Fa. ABCR)
- 2,5-Dichlorbenzonitril (Fa. ABCR)
- 2,6-Dichlorbenzonitril (Fa. Fluka)
- 3,4-Dichlorbenzonitril (Fa. ABCR)
- 3,5-Dichlorbenzonitril (Fa. ABCR)
- 2,4,6-Trichlorbenzonitril (Fa. ABCR)
- Benzaldehyd (Fa. Aldrich)
- 2-Chlorbenzaldehyd (Fa. ABCR)
- 3-Chlorbenzaldehyd (Fa. Aldrich)
- 4-Chlorbenzaldehyd (Fa. Aldrich)
- 2,3-Dichlorbenzaldehyd (Fa. Aldrich)
- 2,4-Dichlorbenzaldehyd (Fa. Janssen)
- 2,5-Dichlorbenzaldehyd (Fa. ABCR)
- 2,6-Dichlorbenzaldehyd (Fa. Janssen)
- 3,4-Dichlorbenzaldehyd (Fa. Fluka)
- 3,5-Dichlorbenzaldehyd (Fa. ABCR)
- 2,3,5-Trichlorbenzaldehyd (Fa. Aldrich)
- 2,3,6-Trichlorbenzaldehyd (Fa. Aldrich)
- 1-Naphthoësäurenitril (Fa. EGA)
- 2-Naphthaldehyd (Fa. Aldrich)
- α -HCH, Pestanal (Fa. Riedel – de Haen)
- β -HCH, Pestanal (Fa. Riedel – de Haen)
- γ -HCH, Pestanal (Fa. Riedel – de Haen)

- ϵ -HCH (Fa. Promochem)
- 1,1,1,2,2,3,3,-Heptachlorpropan (Fa. Riedel – de Haen)
- Hexachlorbenzol (Fa. Promochem)
- Pentachloranisol (Fa. Promochem)
- Pentachlorbenzol (Fa. Promochem)
- 1,2,4,5-Tetrachlor-3,6-dimethoxybenzol (synthetisiert von J. Schreitmüller [Schreitmüller 1993])
- 1,2,3,4-Tetrachlornaphthalin (TCN) 10 ng/ μ L in *iso*-Octan (Labor Dr. Ehrenstorfer)
- 2,4,6-Tribromanisol (synthetisiert von U. Führer [Führer 1996a])

Lösemittel

- Diethylether, zur Analyse (Fa. Merck)
- Eisessig, zur Analyse (Fa. Merck)
- n-Hexan, zur Rückstandsanalyse (Fa. Promochem)
- Methyl-*tert*-butylether (MTBE), zur Rückstandsanalyse (Fa. Promochem)
- 2,2,4-Trimethylpentan (*iso*-Octan), zur Rückstandsanalyse (Fa. Promochem)
- Wasser, demineralisiert, aus Umkehrosmose-Anlage (Fa. Merck Eurolab)

Gase

- Stickstoff 5.0 (Fa. MTI)
- Helium 4.6 (Fa. Linde, Fa. MTI)
- Argon/Methan (90:10) (Fa. Linde)

3.1.2 Gaschromatographie

GC-ECD-1

- Gaschromatograph CP-3800 mit on-column-Injektor (Fa. Varian)
- Automatischer Probengeber Combi Pal (Fa. CTC Analytics)
- Detektor: ^{63}Ni -ECD
- Steuerungs- und Auswertesoftware: Star GC Workstation Version 5.31 für Windows 98 (Fa. Varian)

GC-ECD-2

- Gaschromatograph HP 5890 Series II mit on-column-Injektor (Fa. Hewlett-Packard)
- Detektor: ^{63}Ni -ECD
- Integrator HP 3396 A (Fa. Hewlett-Packard)

GC-MSD-1

- Gaschromatograph HP 6890 mit on-column-Injektor (Fa. Hewlett-Packard)
- Quadrupol-Massenspektrometer HP 5973 (Fa. Hewlett-Packard)
- Automatischer Probengeber HP 7683 (Fa. Hewlett-Packard)
- Ionisation: Elektronenstoß (70 eV)
- Steuerungs- und Auswertesoftware HP Chemstation G 1701 CA Version C.00.00 für Windows NT (Fa. Hewlett-Packard)

GC-MSD-2

- Gaschromatograph HP 5890 mit on-column-Injektor (Fa. Hewlett-Packard)
- Quadrupol-Massenspektrometer HP 5970 (Fa. Hewlett-Packard)
- Ionisation: Elektronenstoß (70 eV)
- Steuerungs- und Auswertesoftware HP Chemstation Version C.03.02 für Windows 3.11 (Fa. Hewlett-Packard)

Verwendete stationäre Phasen

- DB-5 (5 % Phenyl-, 95 % Methylpolysiloxan)
 $L = 60 \text{ m}$; $d_c = 0,32 \text{ mm}$; $d_f = 0,1 \mu\text{m}$ (Fa. J&W Scientific)
- DB-5ms (5 % Phenyl-, 95 % Methylpolysiloxan)
 $L = 60 \text{ m}$; $d_c = 0,32 \text{ mm}$; $d_f = 0,25 \mu\text{m}$ (Fa. J&W Scientific)
- DB-200 (Trifluorpropyl-methyl-polysiloxan)
 $L = 30 \text{ m}$; $d_c = 0,32 \text{ mm}$; $d_f = 0,25 \mu\text{m}$ (Fa. J&W Scientific)
- DB-1701 (86 % Methyl-, 14 % Cyanopropyl-phenyl-polysiloxan)
 $L = 30 \text{ m}$; $d_c = 0,32 \text{ mm}$; $d_f = 0,25 \mu\text{m}$ (Fa. J&W Scientific)
- MN-Optima 1701 (86 % Methyl-, 14 % Cyanopropyl-phenyl-polysiloxan)
 $L = 50 \text{ m}$; $d_c = 0,32 \text{ mm}$; $d_f = 0,21 \mu\text{m}$ (Fa. Macherey-Nagel)
- CP SIL 19 CB (86 % Methyl-, 14 % Cyanopropyl-phenyl-polysiloxan)
 $L = 30 \text{ m}$; $d_c = 0,32 \text{ mm}$; $d_f = 0,25 \mu\text{m}$ (Fa. Varian)

Vor jeder Trennkapillare wurde ein Retention-Gap ($L = 2 \text{ m}$; $d_c = 0,32 \text{ mm}$) aus desaktiviertem fused-silica-Material (Fa. CS Chromatographie-Service) mit Universalverbinder angebracht.

Weiteres GC-Zubehör

- Autosampler-Spritze 5 μL (Nr. 5182-0836) mit Kanüle für 320- μm -Kapillare (Nr. 5182-0831) (Fa. Hewlett-Packard)
- Autosampler-Vials
- Ferrules (Vespel, Graphit) (Fa. Hewlett-Packard)
- Mikroliterspritze 85RNE, 5 μL mit Edelstahlkanülen (120 mm) für on-column-Injektion (Fa. Hamilton)
- Universalverbinder für fused-silica-Kapillaren (Fa. CS-Chromatographie Service)
- PFTBA (Perfluortributylamin) als Kalibriersubstanz für die Massenspektrometrie (Fa. Fluka)

3 EXPERIMENTELLER TEIL

Trennbedingungen ECD1

- GC-System: GC-ECD-1
- Kapillare: CP SIL 19 CB; $L = 30 \text{ m}$; $d_c = 0,32 \text{ mm}$; $d_f = 0,25 \mu\text{m}$
- Temperaturprogramm: $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (3 min) \rightarrow (3 $^\circ\text{C}/\text{min}$) \rightarrow $209 \text{ }^\circ\text{C}$ (0 min) \rightarrow (25 $^\circ\text{C}/\text{min}$) \rightarrow $260 \text{ }^\circ\text{C}$ (5 min) (gesamt 53 min)
- Trägergas: Helium; $F = 1,6 \text{ mL/min}$ ($u = 33,5 \text{ cm/s}$, berechnet für $T = 170 \text{ }^\circ\text{C}$)
- Injektion: on-column ($80 \text{ }^\circ\text{C}$) mit Autosampler
- ECD Make-up-Gas: Stickstoff; $F = 28 \text{ mL/min}$
- Detektor-Temperatur: $300 \text{ }^\circ\text{C}$

Trennbedingungen ECD2

- GC-System: GC-ECD-1
- Kapillare: DB-200; $L = 30 \text{ m}$; $d_c = 0,32 \text{ mm}$; $d_f = 0,25 \mu\text{m}$
- Temperaturprogramm: $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (3 min) \rightarrow (2 $^\circ\text{C}/\text{min}$) \rightarrow $170 \text{ }^\circ\text{C}$ (0 min) \rightarrow (30 $^\circ\text{C}/\text{min}$) \rightarrow $260 \text{ }^\circ\text{C}$ (3 min) (gesamt 54 min)
- Trägergas: Helium; $F = 1,6 \text{ mL/min}$ ($u = 33,5 \text{ cm/s}$, berechnet für $T = 170 \text{ }^\circ\text{C}$)
- Injektion: on-column ($80 \text{ }^\circ\text{C}$) mit Autosampler
- ECD make-up-Gas: Stickstoff; $F = 28 \text{ mL/min}$
- Detektor-Temperatur: $300 \text{ }^\circ\text{C}$

Trennbedingungen ECD3

- GC-System: GC-ECD-2
- Kapillare: DB-5; $L = 60 \text{ m}$; $d_c = 0,32 \text{ mm}$; $d_f = 0,1 \mu\text{m}$
- Temperaturprogramm: $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (3 min) \rightarrow (2 $^\circ\text{C}/\text{min}$) \rightarrow $170 \text{ }^\circ\text{C}$ (3 min) (gesamt 50 min)
- Trägergas: Helium; $F = 1,3 \text{ mL/min}$ ($u = 25,0 \text{ cm/s}$, berechnet für $T = 170 \text{ }^\circ\text{C}$)
- Injektion: on-column ($80 \text{ }^\circ\text{C}$), manuell
- ECD Make-up-Gas: Argon/Methan; $F = 40 \text{ mL/min}$

- Detektor-Temperatur: 280 °C

Trennbedingungen MSD1

- GC-System: GC-MSD-1
- Kapillare: MN-Optima 1701; $L = 50$ m; $d_c = 0,32$ mm; $d_f = 0,21$ µm
- Temperaturprogramm: 80 °C (3 min) → (2,5 °C/min) → 205 °C (0 min) → (55 °C/min) → 260 °C (3 min) (gesamt 57 min)
- Trägergas: Helium; $F = 1,0$ mL/min ($u = 29,4$ cm/s, berechnet für $T = 170$ °C)
- Injektion: on-column (80 °C) mit Autosampler
- Transfer-Line: 280 °C

Trennbedingungen MSD2

- GC-System: GC-MSD-1
- Kapillare: DB-200; $L = 30$ m; $d_c = 0,32$ mm; $d_f = 0,25$ µm
- Temperaturprogramm: 80 °C (3 min) → (2 °C/min) → 170 °C (0 min) → (30 °C/min) → 260 °C (3 min) (gesamt 54 min)
- Trägergas: Helium; $F = 1,0$ mL/min ($u = 37,4$ cm/s, berechnet für $T = 170$ °C)
- Injektion: on-column (80 °C) mit Autosampler
- Transfer-Line: 280 °C

Trennbedingungen MSD3

- GC-System: GC-MSD-1
- Kapillare: DB-5ms; $L = 60$ m; $d_c = 0,32$ mm; $d_f = 0,25$ µm
- Temperaturprogramm: 80 °C (3 min) → (2,5 °C/min) → 210 °C (0 min) → (20 °C/min) → 270 °C (3 min) (gesamt 61 min)
- Trägergas: Helium; $F = 1,4$ mL/min ($u = 31,5$ cm/s, berechnet für $T = 170$ °C)
- Injektion: on-column (80 °C) mit Autosampler
- Transfer-Line: 280 °C

Trennbedingungen MSD4

- GC-System: GC-MSD-2
- Kapillare: DB-5ms; $L = 60$ m; $d_c = 0,32$ mm; $d_f = 0,25$ μm
- Temperaturprogramm: 80 °C (3 min) → (20 °C/min) → 160 °C (0 min) → (2 °C/min) → 275 °C (7 min) (gesamt 60 min)
- Trägergas: Helium; $p_0 = 140$ kPa ($u = 36,6$ cm/s, berechnet für $T = 170$ °C)
- Injektion: on-column (80 °C), manuell
- Transfer-Line: 280 °C

3.1.3 Luftprobenahme

- High-Volume-Sammler EM 101 (Fa. Ströhlein)
- Edelstahlsiebe, Maschenweite: 100 μm , $\varnothing 20$ cm, Höhe: 5 cm (Fa. Retsch)
- Glasfaserfilter, $\varnothing 20$ cm, gegläht bei 350 °C (Fa. Schleicher & Schuell)
- 250 mL Erlenmeyerkolben mit aufgeschmolzenem Glasrohr
- Adsorbentien (näheres siehe Kapitel 3.3.1):
 - Kieselgel 60, 0,2-0,5 mm, aktiviert bei 350 °C (Fa. Merck)
 - ANGI-Sorb, mit Kohlenstoff belegtes Kieselgel 60, 0,2-0,5 mm (Fa. Merck)
 - Titanisorb, mit Kohlenstoff belegtes Titandioxid (Fa. Kronos Titan)
- Gasbrenner, Glasschneider, Spatel, Löffel, Trichter

3.1.4 Sonstige Geräte und Hilfsmittel

- Achat-Mörser mit Pistill
- Aluminiumfolie (Fa. Merck Eurolab)
- Analysenwaage AE200 (Fa. Mettler)
- Edelstahlsiebe, Maschenweite: 100 µm und 1000 µm, Ø 20 cm, Höhe: 5 cm (Fa. Retsch)
- Exsikkator mit Blaugel
- Glasgeräte aus Duranglas (Fa. Schott, Fa. Brand, Glasbläserei Universität Ulm)
- Standkolben aus Quarzglas (Fa. Schott)
- Glaswolle (2 h bei 350 °C geeglüht)
- Heizpilze (Fa. Heraeus-Wittmann)
- Laborspülmaschine (Fa. Miele)
- Löffel, Pinzetten, Skalpelle, Spatel aus Edelstahl
- Membran-Vakuumpumpe Laborport SC810 mit Kondensator und Vakuumcontroller (Fa. KNF Neuberger)
- Mikropipetten und Pipettierhilfen (Fa. Brand)
- Muffelöfen (Fa. Heraeus, Fa. Ruhstrat)
- Pasteurpipetten (Fa. Brand)
- Rotationsverdampfer Rotavapor-M mit Wasserbad HB-140 (Fa. Büchi)
- Trockenschrank (Fa. Memmert)
- Ultraschallbad (Fa. Bransonic)

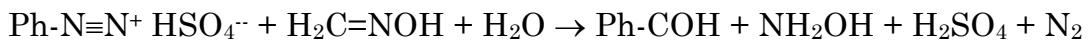
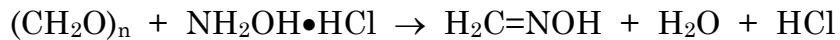
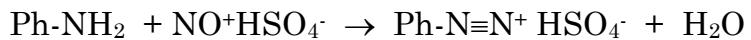
3.2 Referenzverbindungen

3.2.1 Synthese der Polychlorierten Benzaldehyde (PCBAs)

Käuflich erworben wurden die Kongenere PCBA 1 - 9, 11 und 12, also alle Mono- und Dichlorbenzaldehyde sowie 2,3,5-Trichlorbenzaldehyd und 2,3,6-Trichlorbenzaldehyd. Die anderen PCBAs wurden mit einer Ausnahme (vgl. Kapitel 3.2.2.3) kongenerspezifisch durch Umwandlung der funktionellen Gruppe entsprechend chlorierter Benzolderivate in die Aldehyd-Gruppe dargestellt. Ausgangsverbindungen waren chlorierte Aniline, die durch die Sandmeyer-Reaktion in die entsprechenden chlorierten Benzaldehyde umgewandelt wurden, sowie entsprechend substituierte PCBNs, die mit Raney-Nickel reduziert wurden.

3.2.1.1 Darstellung aus Anilinen nach Sandmeyer

modifiziert nach [Hodgson 1947; Autorenkollektiv 1990], Ansatz 0,01 M



(Ph- steht für einen chlorierten Phenylrest)

1,0 g feingepulvertes Natriumnitrit wird unter Eiskühlung in 7 mL konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Beim Erwärmen auf 70 °C entsteht eine klare, grünliche Lösung. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur kann sich Natriumhydrogensulfat abscheiden, was die weitere Reaktion aber nicht beeinträchtigt.

25 mL Eisessig werden auf 80 °C erhitzt und darin portionsweise 0,01 mol des betreffenden Anilins gelöst. Man lässt anschließend abkühlen. Sollte hierbei ein

Niederschlag auftreten, wird die Temperatur auf 30-40 °C gehalten und die Lösung nur portionsweise in einen Tropftrichter überführt.

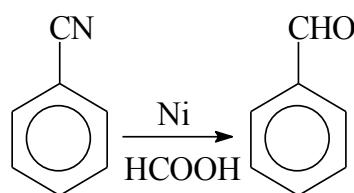
Unter Eiskühlung und gutem Rühren tropft man die Lösung des Anilins in die Nitrosylschwefelsäure und röhrt nach beendigter Zugabe noch ½ Stunde. Unter heftigem Rühren werden 50 mL Diethylether zugetropft, wobei das Diazoniumsulfat ausfällt. Nach Beendigung der Etherzugabe lässt man zur Vervollständigung der Kristallisation noch ½ Stunde im Eisbad ohne Rühren stehen. Man saugt über eine Fritte ab, wäscht mit 25 mL einer Eisessig/Ether-Mischung (50/50 v/v) und danach mit 50 mL Ether. Das abgesaugte Diazoniumsulfat wird mit 10-20 mL Wasser aufgenommen.

0,5 g Paraformaldehyd wird mit 1,1 g Hydroxylamin-Hydrochlorid in 7 mL Wasser solange erhitzt, bis eine klare Lösung entsteht. Nun gibt man 2 g Natriumacetat hinzu und erhitzt weitere 15 min unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen versetzt man unter Rühren bei 10-15 °C mit einer Lösung von 0,25 g Kupfersulfat, 0,04 g Natriumsulfit und 6,6 g Natriumacetat in 8 mL Wasser.

Die Diazoniumsulfatlösung wird nun langsam in die Formaldehyd-Lösung getropft. Nach einstündigem Rühren wird mit 10 mL Salzsäure angesäuert weitere 2 h unter Rückfluss gekocht. Das PCBA wird durch Wasserdampfdestillation (150 mL) abgetrennt und mit insgesamt 50 mL Diethylether extrahiert. Die Etherphase wird mit einer Spatelspitze Natriumcarbonat versetzt, mit insgesamt 50 mL Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

3.2.1.2 Darstellung aus Benzonitrilen durch Reduktion

nach [Staskun 1964], Ansatz 0,01 M



3 EXPERIMENTELLER TEIL

2 g Raney-Nickel 50 % wird in 20 mL Wasser suspendiert. Unter heftigem Rühren werden 40 mL Natronlauge (20 %) so zugegeben, dass die Gasentwicklung nicht zu stark wird. Gegen Ende der Zugabe wird auf 70 °C erhitzt und bei dieser Temperatur noch 30 min gerührt. Nach dem Abdekantieren wird mit 3 x 10 mL Wasser gewaschen.

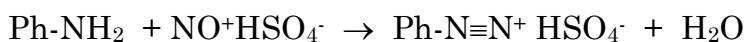
Zum nassen Raney-Nickel werden 25 mL Ameisensäure, 5 mL Wasser und 0,01 mol des Benzonitrils gegeben und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Man nutzt schnell ab und wäscht den Rückstand mit 2 x 10 mL warmem Ethanol nach. Das Filtrat wird mit 50 mL Wasser verdünnt und mit 3 x 30 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Sodalösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

3.2.2 Synthese der Polychlorierten Benzonitrile (PCBNs)

Käuflich erworben wurden die Kongenere PCBN 1 – 9 und 14, also alle Mono- und Dichlorbenzonitrile sowie 2,4,6-Trichlorbenzonitril. Die anderen PCBNs wurden mit einer Ausnahme (Kapitel 3.2.2.3) kongenerspezifisch durch Umwandlung der funktionellen Gruppe entsprechend chlorierter Benzolderivate in die Cyano-Gruppe dargestellt. Ausgangsverbindungen waren chlorierte Aniline, die durch die Sandmeyer-Reaktion in die entsprechenden chlorierten Benzonitrile umgewandelt wurden, und chlorierte Benzaldehyde, die mit Hydroxylamin-Hydrochlorid zum Benzonitril oxidiert wurden.

3.2.2.1 Darstellung aus Anilinen nach Sandmeyer

modifiziert nach [Hodgson 1947; Autorenkollektiv 1990], Ansatz 0,01 M



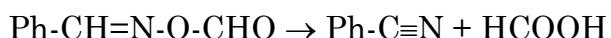
Man bereitet eine Diazoniumsulfatlösung wie in 3.2.1.1 dargestellt und tropft sie unter Röhren in 8 mL einer Cyanidlösung, die 1,1 g Kupfer(I)-cyanid und 2,4 g Kaliumcyanid enthält. (VORSICHT: Es kann Blausäure entstehen.)

Falls hierbei kein Schäumen durch Freiwerden von Stickstoff auftritt, wird auf 70 °C erwärmt. Vom ausgefallenen Benzonitril wird abgesaugt und das Produkt mit 20 mL gesättigter Natriumcarbonatlösung und danach mit 50 mL Wasser gewaschen. Weitere Mengen werden durch Ausethern der Mutterlauge mit insgesamt 50 mL Ether gewonnen. Die Etherphase wird mit einer Spatelspitze Natriumcarbonat versetzt, mit insgesamt 50 mL Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Alternativ kann auch die Cyanidlösung in die Diazoniumsulfatlösung getropft werden. Die günstigere Methode ermittelt man dadurch, dass man vorab beide Lösungen mit einem Tropfen der jeweils anderen Lösung versetzt. Man schlägt dann den Weg ein, bei dem stärkere Niederschlagsbildung auftritt.

3.2.2.2 Darstellung aus Aldehyden durch Oxidation

nach [Olah 1979], Ansatz 2,5 mM



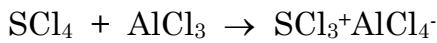
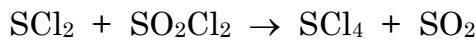
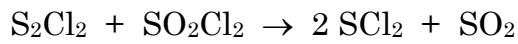
2,5 mmol des jeweiligen Aldehyds und 0,23 g (3,5 mmol) Hydroxylamin-Hydrochlorid werden in 5 g (4 mL) Ameisensäure 95-98 % gelöst und 1 Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen gießt man auf 50 mL Eis und neutralisiert unter Eiskühlung mit Natronlauge 10 %. Man extrahiert mit 3 x 30 mL Ether und trocknet die vereinigten Extrakte über Na_2SO_4 . Das Reinprodukt erhält man durch Einengen am Rotationsverdampfer.

3.2.2.3 Darstellung durch Chlorierung niederchlorierter PCBNS

nach [Ballester 1960], Ansatz 0,5 mM

Im Falle des 2,3,4,6-Tetrachlorbenzonitril (PCBN 17) stand kein für eine der vorgenannten Reaktionen geeignetes Edukt zur Verfügung. Deshalb wurde ausgehend von 2,4,6-Trichlorbenzonitril (PCBN 14) eine Chlorierung mit dem BMC-Reagenz durchgeführt. Dieses Edukt hat den Vorteil, dass außer Pentachlorbenzonitril nur ein Tetrachlorbenzonitril, nämlich das gewünschte PCBN 17, entstehen kann.

Das BMC-Reagenz, benannt nach seinen Entdeckern Ballester, Molinet und Castaner [Ballester 1960], besteht aus Dischwefeldichlorid, Aluminiumchlorid und Sulfurylchlorid, welches gleichzeitig als Lösemittel dient. Das eigentliche Chlorierungsagens ist dabei $\text{SCl}_3^+\text{AlCl}_4^-$ [Doorenbos 1970]. Dieses bildet sich intermediär wie folgt:



108 mg PCBN 14, 100 mg AlCl_3 und 100 μL S_2Cl_2 werden in 8 mL SO_2Cl_2 gelöst und 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach der Reaktionszeit wird das Sulfurylchlorid im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Zum Rückstand gibt man 20 mL gesättigte Natriumcarbonatlösung und erhitzt eine Stunde unter Rückfluss. Das Gemisch wird mit halbkonzentrierter Salzsäure neutralisiert und das Produkt mit 3 x 30 mL Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Das Produkt enthielt PCBN 17 und PCBN 19 etwa im Verhältnis 1 : 4 (GC-ECD). Entsprechend Verfahren 3.2.1.2 wurde daraus auch PCBA 17 hergestellt.

3.2.3 Zusammenfassung zu den Synthesen von PCBA_s und PCB_Ns

Von den jeweils 19 Einzelverbindungen, die es bei den PCBA_s und PCB_Ns gibt, waren 11 bzw. 10 Verbindungen im Handel erhältlich. Die übrigen wurden selbst synthetisiert. Im Fall des 3,4,5-Trichlorbenzonitril (PCBN 15) ist davon auszugehen, dass es im Rahmen dieser Arbeit überhaupt zum ersten Mal synthetisiert wurde (bislang keine Erwähnung in „Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie“). Die erzielten Ausbeuten sind zwar nicht durchweg befriedigend, reichen aber für den zunächst verfolgten Zweck der Zuordnung im Gaschromatogramm vollkommen aus.

Substanz	aus Anilin		aus Benzonitril	
	Ausbeute	Reinheit	Ausbeute	Reinheit
PCBA 10	7 %	93 %		
PCBA 13	42 %	98 %		
PCBA 14			40 %	12 %
PCBA 15	22 %	85 %		
PCBA 16	31 %	77 %		
PCBA 17			33 %	10 %
PCBA 18	24 %	96 %		
PCBA 19	27 %	92 %		

Substanz	aus Anilin		aus Benzaldehyd		BMC-Chlorierung	
	Ausbeute	Reinheit	Ausbeute	Reinheit	Ausbeute	Reinheit
PCBN 10	7 %	69 %				
PCBN 11			99 %	63 %		
PCBN 12			99 %	99 %		
PCBN 13	5 %	60 %				
PCBN 15	9 %	99 %				
PCBN 16	29 %	83 %				
PCBN 17					32 %	25 %
PCBN 18	38 %	93 %				
PCBN 19	28 %	91 %				

Tab. 3-1 a und b: Synthesen Polychlorierter Benzaldehyde bzw. Benzonitrile

3.2.4 Gaschromatographische Charakterisierung der Polychlorierten Benzaldehyde und Benzonitrile

Zur Identifizierung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten PCBAs und PCBNS wurden alle Substanzen einzeln in das gaschromatographische System injiziert. Zur Bildung eines Mittelwertes aus 10 Messungen wurden Mischungen der Kongenere verwendet. Auf den nächsten Seiten sind ECD-Chromatogramme auf CP SIL 19 und DB-200 der PCBAs (Abb. 3-1 und Abb. 3-2) und der PCBNS (Abb. 3-3 und Abb. 3-4) sowie der PCBNS auf DB 5 (Abb. 3-5) abgebildet.

Kongener Nr.	PCBAs DB 200	PCBAs SIL19 CB	PCBNS DB 5	PCBNS DB 200	PCBNS SIL19 CB	Chloranisole DB 1701
1	0,254	0,341	0,306	0,340	0,441	0,316
2	0,270	0,357	0,270	0,303	0,382	0,276
3	0,275	0,361	0,282	0,320	0,400	0,289
4	0,418	0,507	0,479	0,528	0,604	0,559
5	0,375	0,463	0,442	0,492	0,559	0,496
6	0,392	0,481	0,435	0,482	0,554	0,490
7*	0,492	0,565	0,491	0,542	0,624	0,370
8	0,448	0,532	0,436	0,475	0,550	0,504
9#	0,383	0,475	0,372	0,393	0,473	0,428
10	0,564	0,663	0,663	0,704	0,751	0,802
11#	0,539	0,612	0,586	0,572	0,669	0,711
12*	0,662	0,718	0,663	0,716	0,757	0,576
13	0,555	0,623	0,600	0,629	0,683	0,708
14*	0,599	0,655	0,601	0,646	0,686	0,504
15#	0,617	0,683	0,594	0,583	0,673	0,711
16#	0,760	0,801	0,806	0,819	0,847	0,981
17*	0,810	0,838	0,809	0,834	0,853	0,757
18##	0,796	0,831	0,800	0,815	0,844	0,756
19##	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
tr(19) [min]	40,22	38,90	44,36	40,95	38,64	

Tab. 3-2 Relative Retentionszeiten (Kongener 19 = 1,000; die jeweilige Bruttoretentionszeit ist in der letzten Zeile angegeben) von PCBAs und PCBNS auf DB 200 und SIL 19 (Trennbedingung ECD2 und ECD1), der PCBNS auf DB 5 (Trennbedingung ECD3) sowie der Chloranisole (HRGC(DB1701)-MSD; Werte aus [Führer 1996a]). 3,5-substituierte Kongenere sind mit # markiert; 2,6-substituierte Kongenere mit *.

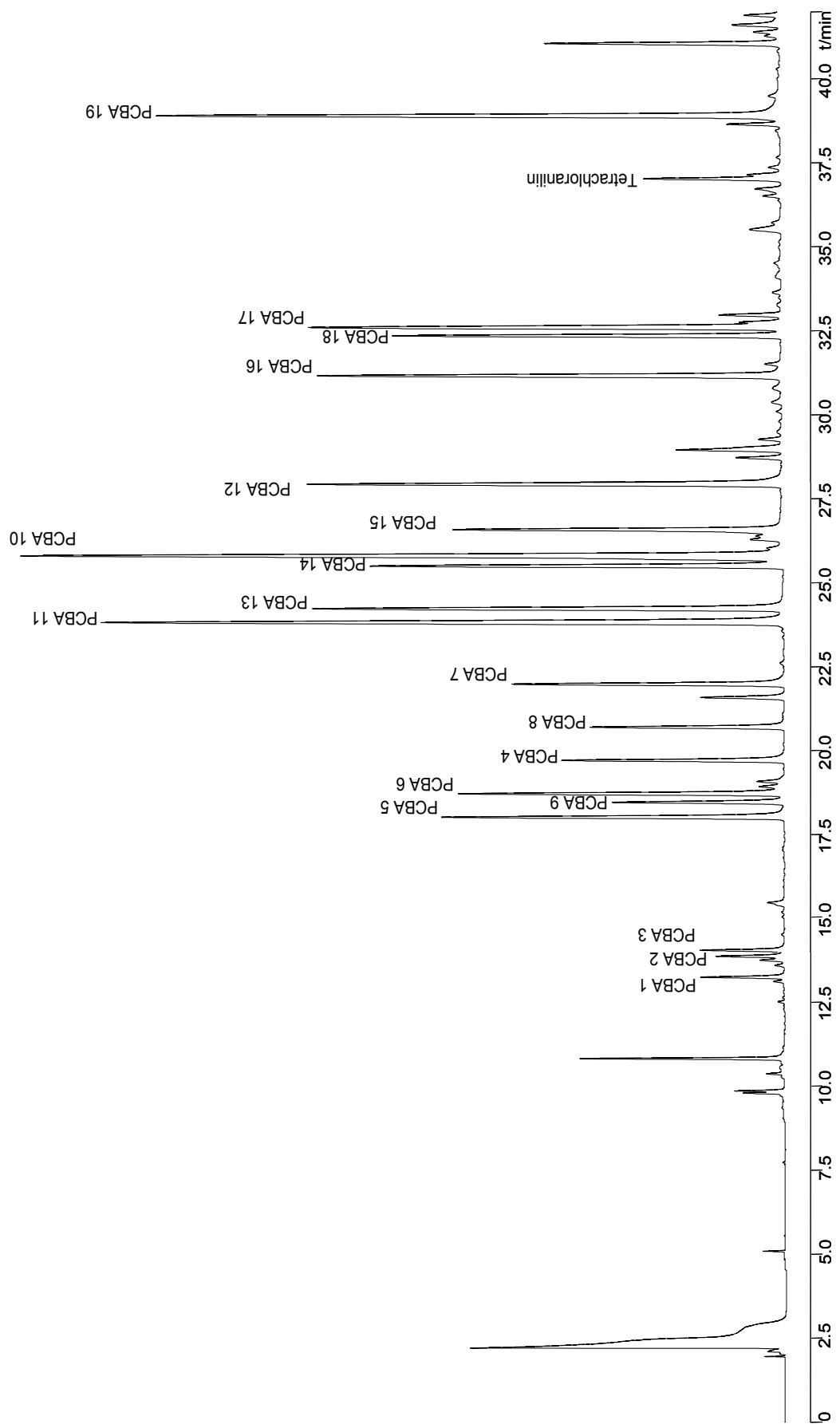


Abb. 3-1 HRGC(Si119)/ECD-Chromatogramm: Lösung aller Polychlorierten Benzaldehyde (PCBAs). Trennbedingung ECD 1.

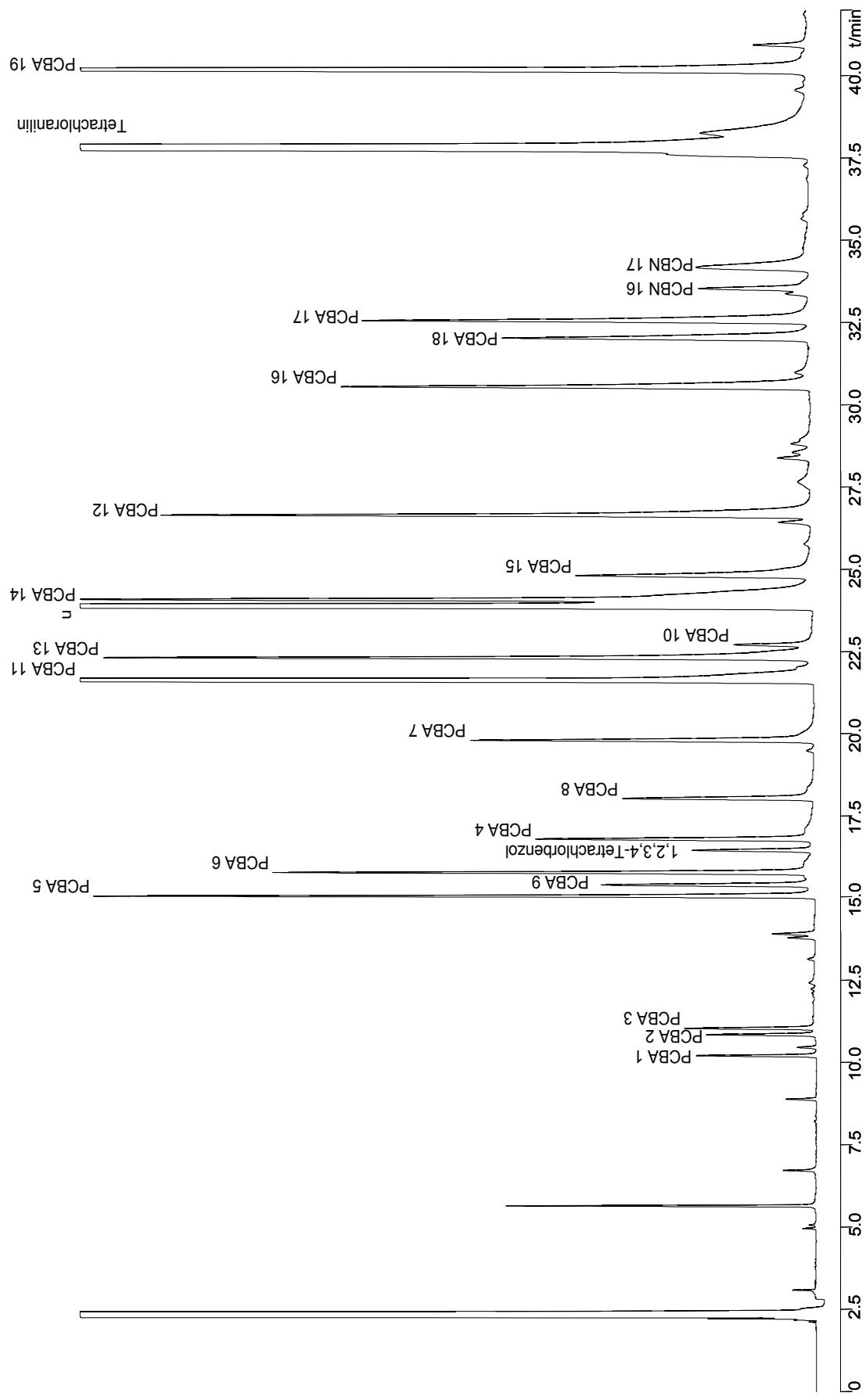


Abb. 3-2 HRGC(DB200)/ECD-Chromatogramm: Lösung aller Polychlorierten Benzaldehyde (PCBAs). Trennbedingung ECD2.

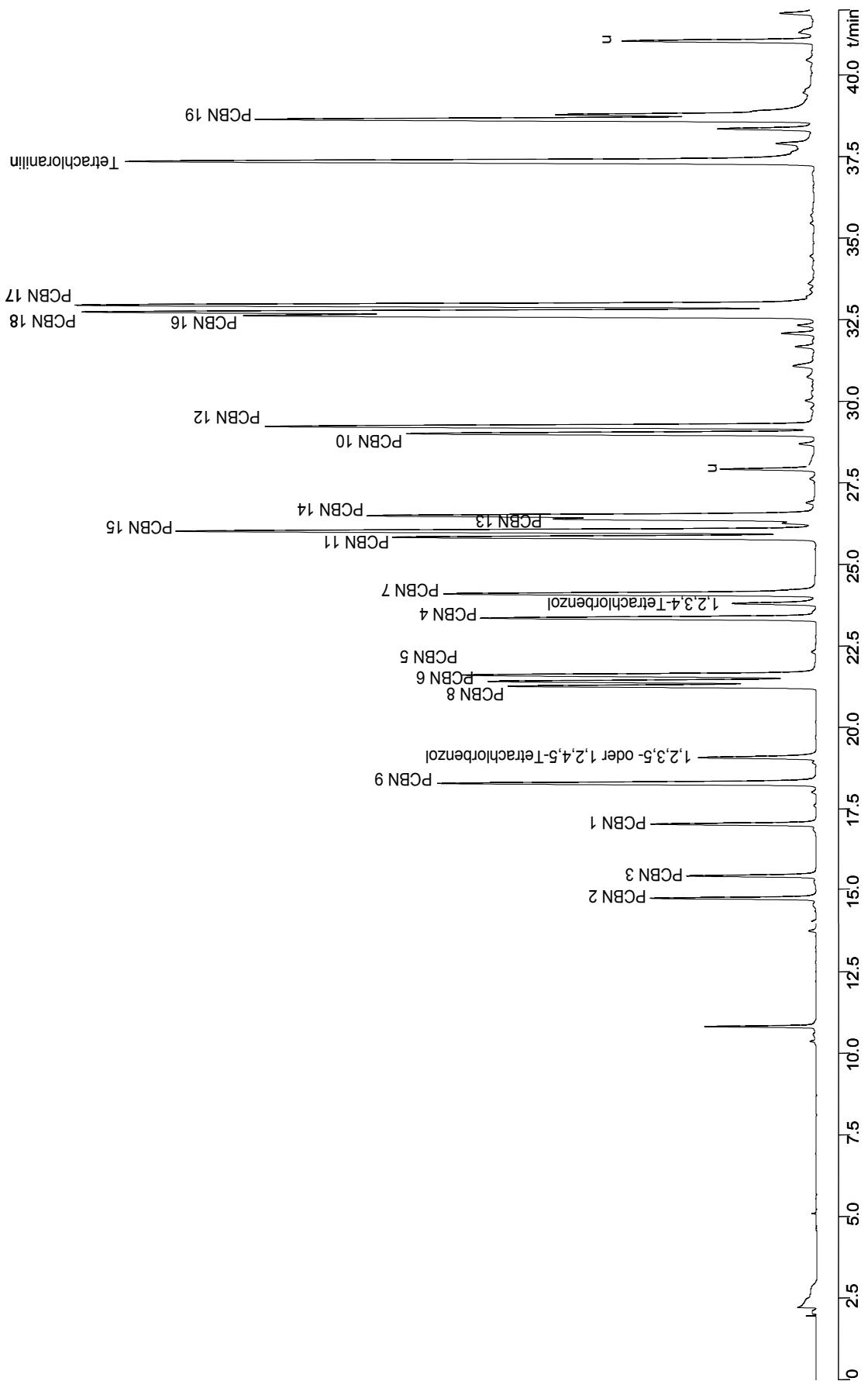


Abb. 3-3 HRGC(Sil19)/ECD-Chromatogramm: Lösung aller Polychlorierten Benzonitrile (PCBNs). Trennbedingung ECD1.

3 EXPERIMENTELLER TEIL

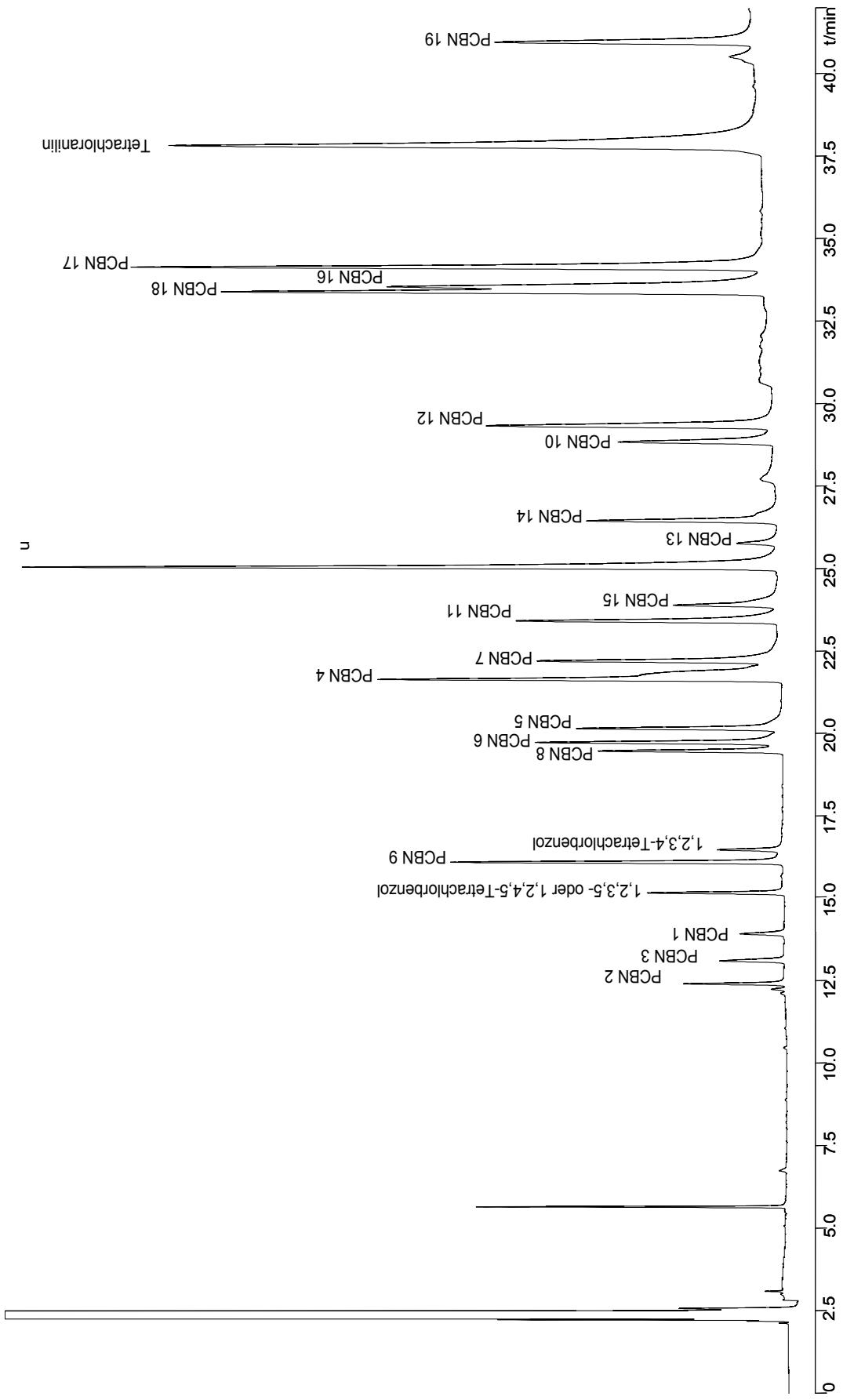


Abb. 3-4 HRGC(DB200)/ECD-Chromatogramm: Lösung aller Polychlorierten Benzonitrile (PCBNs). Trennbedingung ECD2.

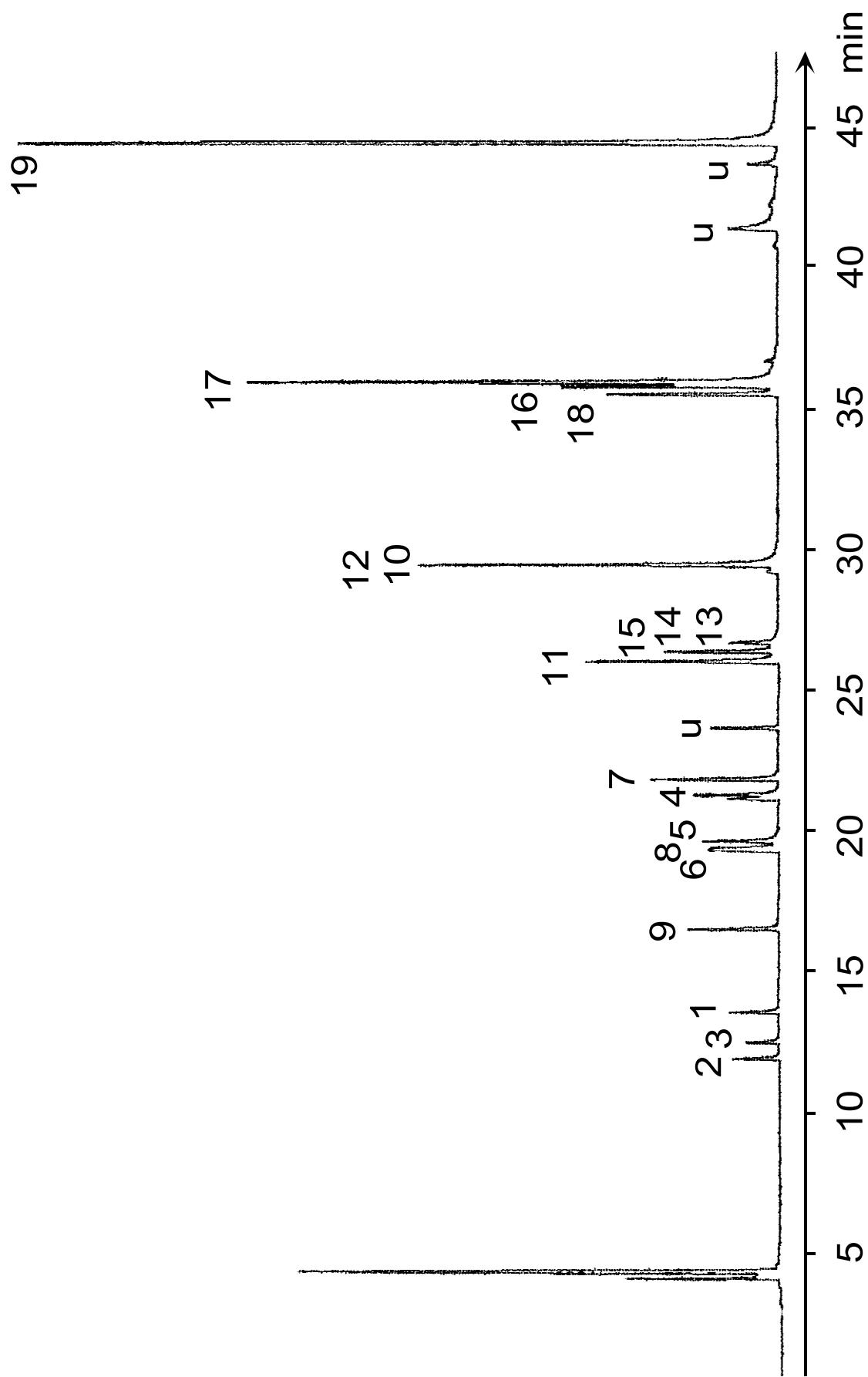


Abb. 3-5 HRGC(DB5)/ECD-Chromatogramm: Lösung aller Polychlorierten Benzonitrile (PCBNs). Trennbedingung ECD3.

3 EXPERIMENTELLER TEIL

PCBAs und PCBNs eluieren bei allen untersuchten stationären Phasen in einer Abfolge entsprechend dem Chlorierungsgrad. Innerhalb eines Chlorierungsgrades eluieren Kongenere mit 3,5-Chlor-Substitution (Nr. 9, 11, 15, 16, 18 und 19) früher als solche, die nicht sowohl in Position 3 als auch in Position 5 substituiert sind (einige Ausnahme: PCBA 15). Der Grund hierfür liegt möglicherweise in einem Polarisationseffekt: Eine symmetrische Substitution in den Positionen 1, 3 und 5 mit elektronenziehenden Gruppen (-CHO bzw. -CN und -Cl) führt zu einer gleichmäßigen Elektronenverteilung im Molekül. Dies verringert das Dipolmoment, erhöht dadurch die Flüchtigkeit und verringert somit die Retentionszeit.

Beim Vergleich der relativen Retentionszeiten der PCBAs und PCBNs auf SIL 19 CB mit den relativen Retentionszeiten der chlorierten Anisolen auf DB 1701 fällt auf, dass letztere bei Vorliegen einer 2,6-Chlor-Substitution (Nr. 7, 12, 14, 17, 18 und 19) eine deutlich verringerte Retention aufweisen (die verwendeten Phasenmaterialien sind identisch; sie unterscheiden sich lediglich in der Herstellerbezeichnung). Auf der folgenden Seite sind diese Zusammenhänge in Abb. 3-6 und Abb. 3-7 verdeutlicht. Der Grund für dieses Verhalten liegt in den Dampfdruckunterschieden der Substanzklassen, welche wiederum auf die mesomeren Effekten der jeweiligen funktionellen Gruppen zurückzuführen sind. Der +M-Effekt der Methoxygruppe kompensiert den -I-Effekt der benachbarten Chloratome, was zur Verminderung der Polarität des Moleküls und somit zu erhöhtem Dampfdruck (vgl. Kapitel 2.3.8) bzw. verringelter Retention führt. Bei den PCBAs und PCBNs wird dagegen der -I-Effekt der Chloratome in 2,6-Stellung durch den -M-Effekt der CHO- bzw. CN-Gruppe sogar noch verstärkt, was zu erhöhter Retention führt.

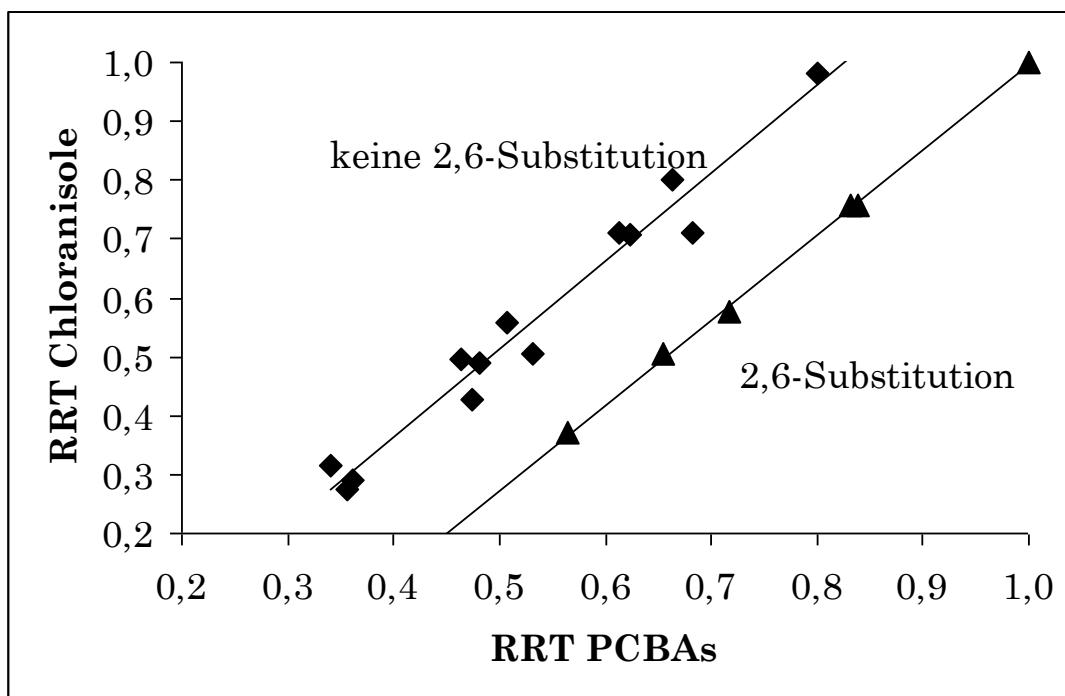


Abb. 3-6 Relative Retentionszeiten der Chloranisole und der PCBAs auf 86 % Methyl-, 14 % Cyanopropyl-phenyl-polysiloxan-Säulen (DB 1701 bzw. CP SIL 19). \blacklozenge = keine 2,6-Substitution, \blacktriangle = 2,6-Substitution

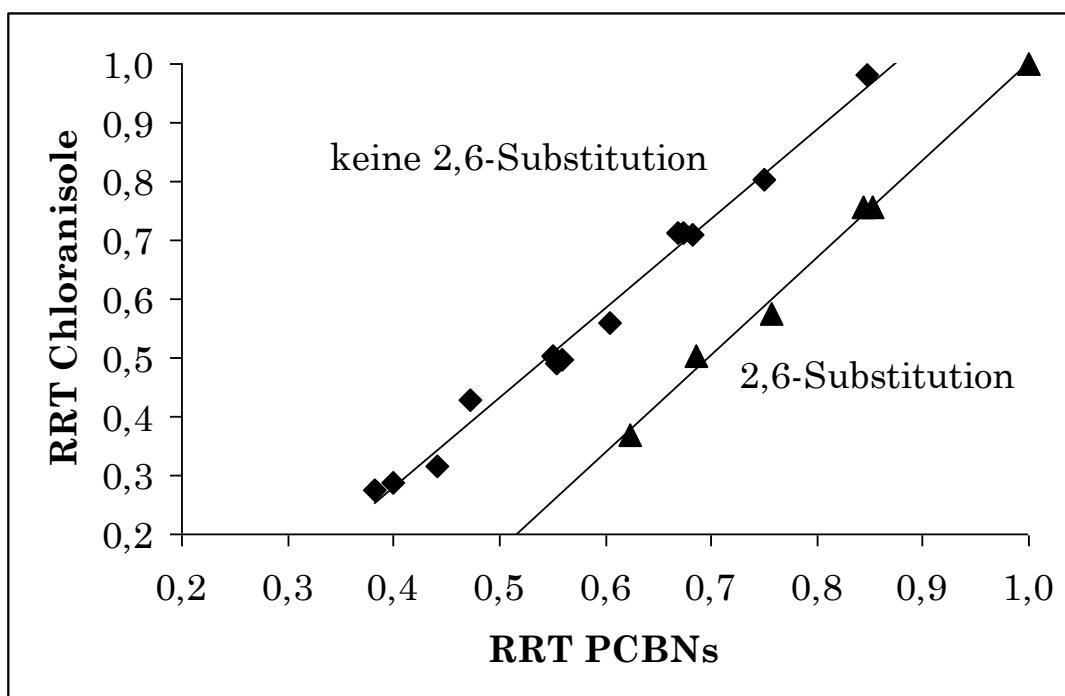


Abb. 3-7 Relative Retentionszeiten der Chloranisole und der PCBNs auf 86 % Methyl-, 14 % Cyanopropyl-phenyl-polysiloxan-Säulen (DB 1701 bzw. CP SIL 19). \blacklozenge = keine 2,6-Substitution, \blacktriangle = 2,6-Substitution

3.2.5 Synthese und Charakterisierung Polychlorierter Naphthonitrile

Anders als bei den PCBAs und PCBNs sind hier weder chlorierte Naphthonitrile selbst noch chlorierte Naphthaline mit anderen funktionellen Gruppen kommerziell erhältlich. Deshalb bleibt nur die Möglichkeit der Chlorierung der Grundkörper. Hierfür stand 1-Naphthoësäurenitril und 2-Naphthaldehyd zur Verfügung. Letzteres wurde in verschiedenen Ansätzen sowohl vor als auch nach der Chlorierung mit dem BMC-Reagenz (siehe Kapitel 3.2.2.3) mittels Hydroxylamin-Hydrochlorid (siehe Kapitel 3.2.2.2) in das Nitril umgewandelt.

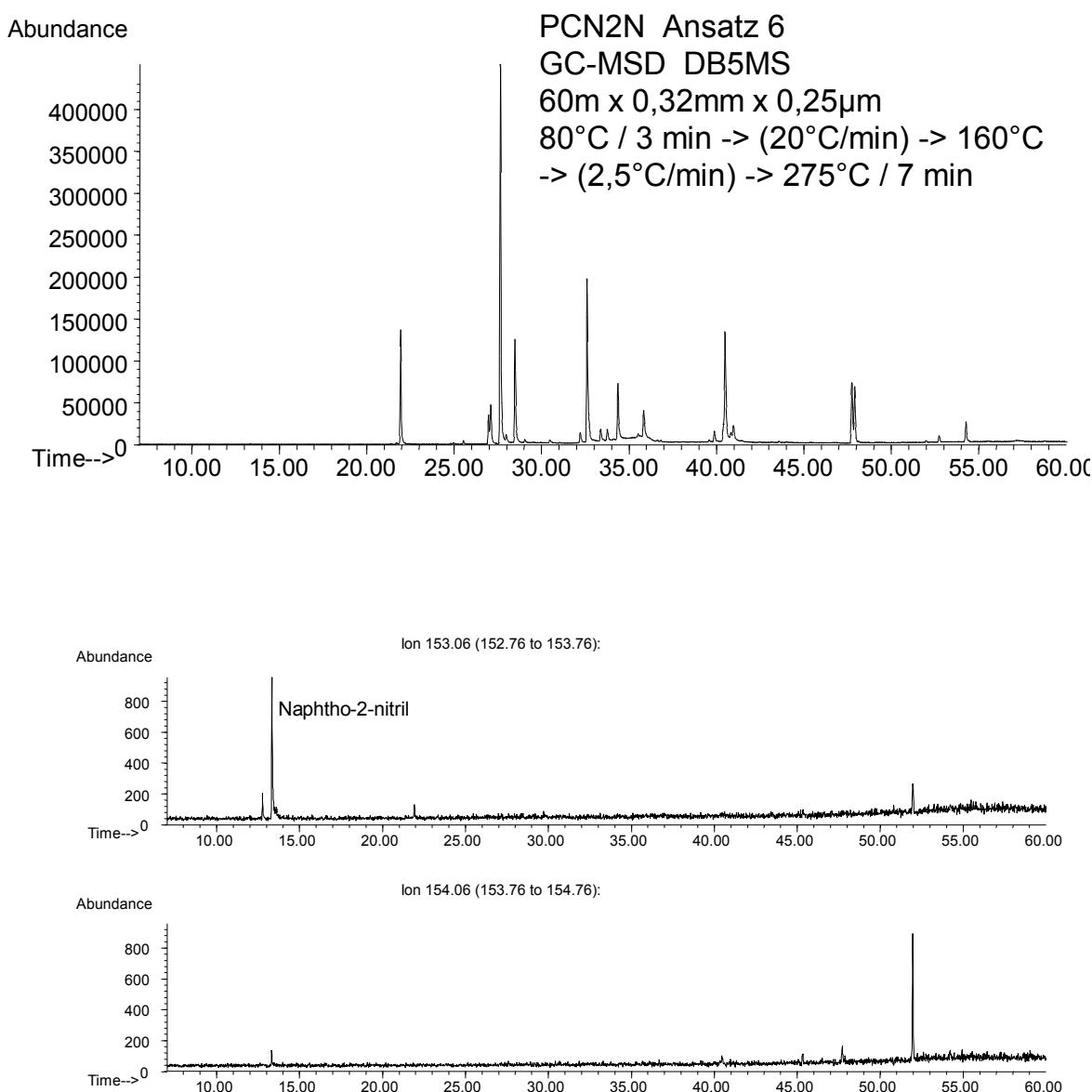
Es ist bekannt, dass der erzielte Chlorierungsgrad von der Reagenzmenge, der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur abhängt [Kurz 1994]. Bei der Herstellung chlorierter Naphthonitrile wurden einige diesbezüglichen Versuche unternommen. Auffällig war dabei, dass die zur Perchlorierung von Diphenylether bzw. Naphthalin benötigten Mengen an Reagenz [Kurz 1994; Wiedmann 1995] bei Naphthonitrilen nur zu niedrigen Chlorierungsgraden führten und zur Erzielung stärkerer Chlorierung wesentlich größere Mengen und längere Reaktionszeiten nötig waren.

Ansatz	Edukt	AlCl ₃	S ₂ Cl ₂	SO ₂ Cl ₂	Dauer
1	150 mg N1N	150 mg	200 µl	16 ml	2 h
2	150 mg N1N	300 mg	300 µl	16 ml	3 h
3	150mg N1N	200 mg	250 µl	16 ml	2 h
4	150 mg N2N	300 mg	300 µl	16 ml	2,5 h
5	300 mg N2N	300 mg	200 µl	32 ml	1 h + 1 h
6	1,56 g 2-Naphthaldehyd	1,5 g	2 ml	160 ml	1 h + 1 h

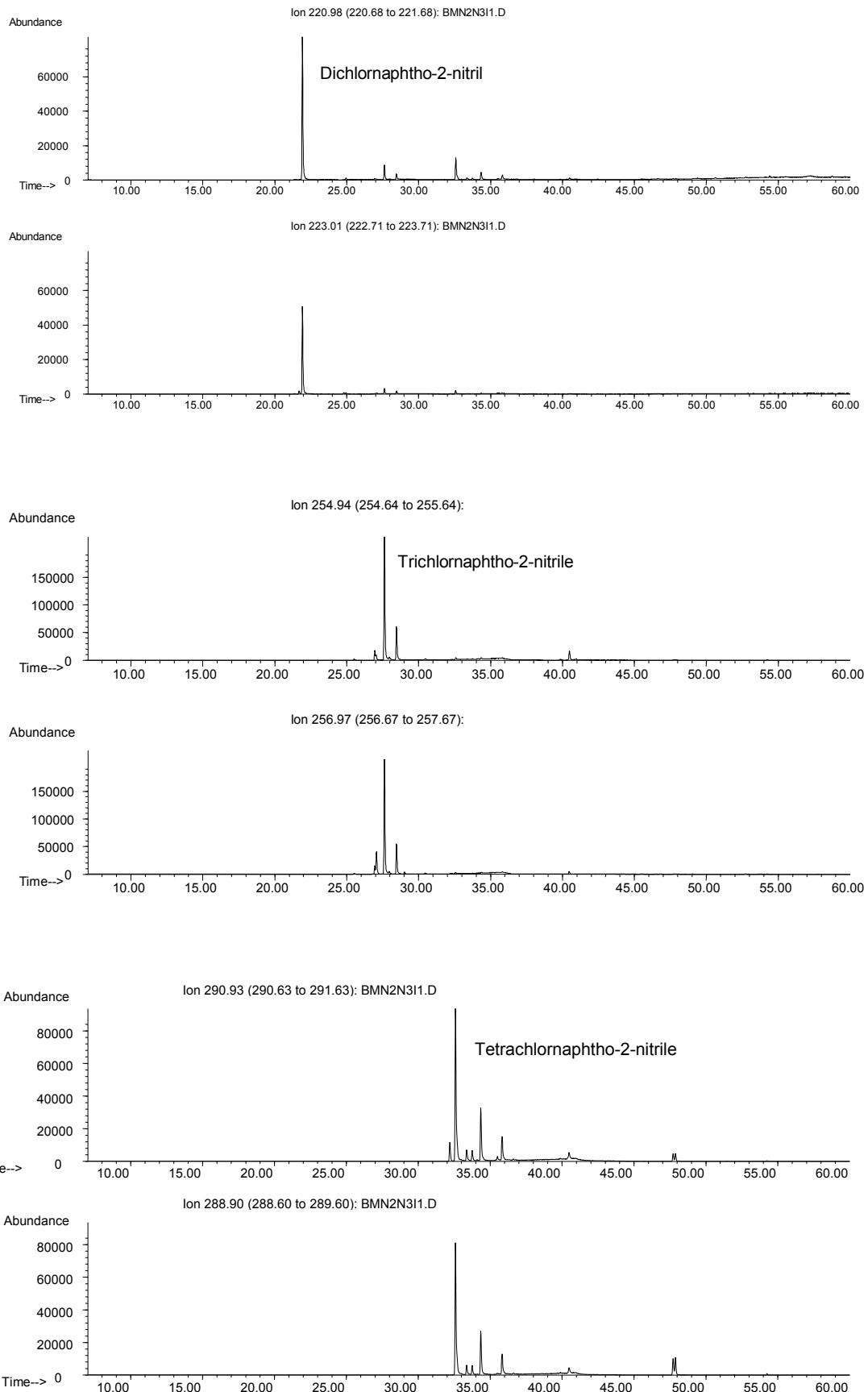
Tab. 3-3 Chlorierungen mittels BMC-Reagenz zur Synthese Polychlorierter Naphthonitrile. Bei den Ansätzen 5 und 6 wurde nach einer Stunde Reaktionszeit die Hälfte des Ansatzes abgetrennt und der Rest eine weitere Stunde unter Rückfluss erhitzt. Vor der weiteren Aufarbeitung wurden beide Teile vereinigt.

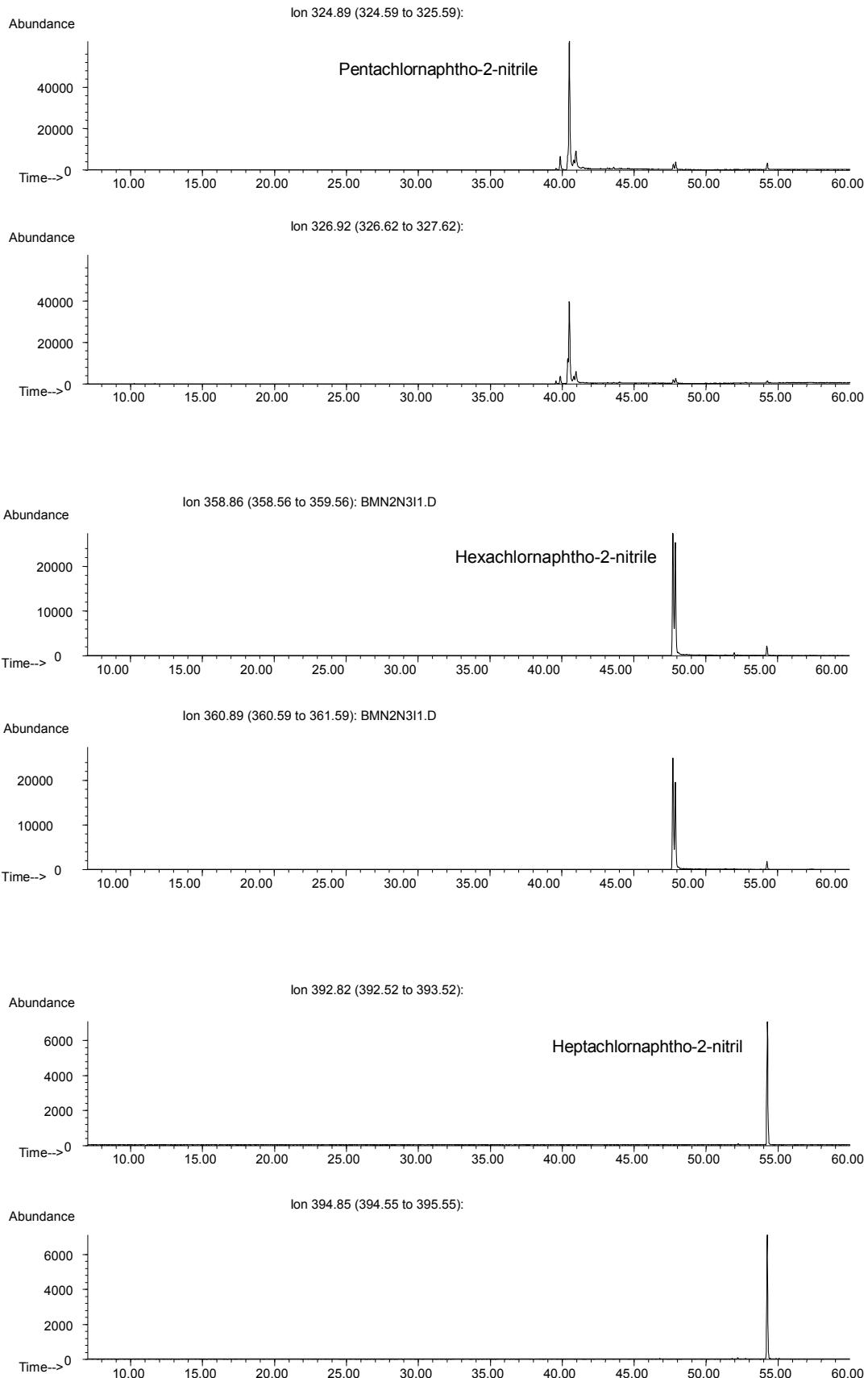
Nachstehend ist exemplarisch die gaschromatographische Analyse (Trennbedingung MSD4; SIM-Modus) von Ansatz 6 in Form des Totalionenstrom-Chromatogramms und der Einzelionenspuren abgebildet.

Abb. 3-8 a-h: Totalionenstrom-Chromatogramm und Einzelionenspuren-Chromatogramme der Chlorierung von 2-Naphthaldehyd mit anschließender Umsetzung zum Nitril mittels Hydroxylamin-Hydrochlorid (Ansatz 6). Trennbedingung MSD4, SIM-Modus



3 EXPERIMENTELLER TEIL





3 EXPERIMENTELLER TEIL

In der folgenden Tab. 3-4 sind die Haupt-, Neben- und Spurenbestandteile in den Syntheseprodukten als Übersicht dargestellt. Die Einteilung erfolgte willkürlich nach der Abundance (Peakhöhe) und soll im Sinne einer halbquantitativen Abschätzung nur die relativen Mengenverhältnisse andeuten. Der Tabelle ist zu entnehmen, dass der erzielte Chlorierungsgrad sehr stark von den Reaktionsbedingungen abhängt. Wenn eine möglichst breite Verteilung der Produkte über alle Chlorierungsgrade erwünscht ist, ist das bei Ansatz 5 und 6 angewandte Verfahren die Methode der Wahl. Dadurch, dass nach der halben Reaktionszeit die Hälfte des Ansatzes abgetrennt wurde, sind insbesondere bei Ansatz 6 Kongenere fast aller Chlorierungsgrade entstanden.

	Ansatz 1	Ansatz 2	Ansatz 3	Ansatz 4	Ansatz 5	Ansatz 6
NN	H	N				S
Cl ₁ NN	H,H,N,N	S,S			N	
Cl ₂ NN	H	N			H,N,N	H
Cl ₃ NN	N,N,N	S,S		S,S	N,N,N,N,S	H,H
Cl ₄ NN		S	N	S		H,H,H,N,N
Cl ₅ NN		N	H	N,S	S	H,H,N,N
Cl ₆ NN		H	H	H,H,N,S	S	H,H
Cl ₇ NN	S	H	H	H	S	N

Tab. 3-4 Übersicht der bei verschiedenen Reaktionsbedingungen erzielten Chlorierungsgrade. Ansatz 1-3: Naphtho-1-nitrile; Ansatz 4-6: Naphtho-2-nitrile

Hauptkomponenten (H): Abundance > 10.000

Nebenkomponenten (N): 1.000 < Abundance < 10.000

Spuren (S): Abundance < 1.000

Die Zahl der Nennungen entspricht der Zahl der Peaks.

3.3 Adsorbentien zur Anreicherung aus Luft

Die Bestimmung mittel- bis schwerflüchtiger organischer Spurenstoffe in der Luft erfordert den Einsatz von Anreicherungstechniken, um eine ausreichende Nachweisstärke zu erzielen. Prinzipiell anwendbar sind die Kryosampling, die Absorption in Flüssigkeiten und die Adsorption an Festkörpern [Camel 1995; Dewulf 1999]. In Kapitel 4.1.2.2 erfolgt eine detaillierte Besprechung der beiden erstgenannten Methoden.

Unter den festen Adsorbentien hat sich Kieselgel 60 als geeignet für die Probenahme schwerflüchtiger Analyten erwiesen [Wittlinger 1990; Drugov 1994]. Ein gewichtiger Nachteil ist die Adsorption großer Wassermengen während des Sammelns, wodurch die Aktivität des Adsorbens stark vermindert wird. Dieser Nachteil macht sich insbesondere bei der Bestimmung mittelflüchtiger Verbindungen bemerkbar, die aufgrund ihres relativ hohen Dampfdrucks dann nicht mehr vollständig zurückgehalten werden [Schreitmüller 1993]. Für diese Analyten sind weniger hydrophile Adsorbentien vorteilhaft. Beispiele hierfür sind graphitisierter Ruß, Kohlenstoff-Molekularsiebe und poröse Polymere [Pellizzari 1991]. Neben einem relativ hohen Preis haben diese aber auch den Nachteil, dass die Desorption der Analyten bei der Probenaufarbeitung mitunter schwierig ist [Wittlinger 1988].

Ein an der Universität Ulm bereits länger entwickeltes und verwendetes Adsorptionsmaterial mit Graphitoberfläche ist „ANGI-Sorb“ (AS) [Deißler 1996]. Es wird durch die pyrolytische Erzeugung eines Kohlenstoffüberzugs auf Kieselgel 60 (KG) erhalten. Eine slowakische Arbeitsgruppe hat alternativ dazu eine Methode entwickelt, bei der das Kieselgel nach der Pyrolyse alkalisch entfernt wird [Škrábáková 1994; Matisová 1995a; Matisová 1995b]. Wenn bei der Herstellung von ANGI-Sorb die Pyrolyse ausschließlich bei niedrigen Temperaturen (650 °C) durchgeführt wird, ist das entstandene Adsorbens stark verunreinigt. Die Verunreinigungen nehmen bei kurzzeitigem Erhitzen auf 1050 °C stark ab; allerdings ändert dabei das Kieselgel offenkundig die Struktur, was an einer Volumenabnahme um ca. 40 % zu bemerken ist (Tab. 3-5). Bei der Suche nach einem temperaturstabileren Adsorbens wurde im Rahmen dieser Arbeit „Titanisorb“ (TS) entwickelt, das auf Titandioxid als Trägermaterial

3 EXPERIMENTELLER TEIL

basiert [Mittermaier 1999]. Zur Luftprobenahme wurden alle drei Adsorbentien verwendet. Parallelprobenahmen ermöglichen dabei einen Vergleich von Kieselgel, ANGI-Sorb und Titanisorb.

3.3.1 Herstellung und Vorbereitung der Adsorbentien

3.3.1.1 Kieselgel

Kieselgel wird zur Reinigung mindestens 12 h bei 350 °C im Muffelofen ausgeheizt. Um die maximale Aktivität des Kieselgels zu erhalten und den Eintrag von Blindwerten aus der Laborluft zu vermeiden, wird es noch heiß in geglühte Erlenmeyerkolben mit aufgeschmolzenem Glasrohr abgewogen und das Glasrohr luftdicht abgeschmolzen.

3.3.1.2 ANGI-Sorb (Kieselgel mit Graphitoberfläche)

(modifiziert nach [Deißler 1996])

Kieselgel 60 wird zunächst mindestens 12 h im Muffelofen bei 350 °C gereinigt, um evtl. anhaftende Verunreinigungen zu entfernen. Vor der Weiterverarbeitung wird es in luftdicht verschlossenen Schraubflaschen mit Teflondichtung aufbewahrt. Gleiches erfolgt auch in allen weiteren Schritten.

300 g Kieselgel wird in einem 1000 mL-Rundkolben mit einer wässrigen Lösung von 16 g Glucose-Monohydrat versetzt und mit weiteren Wassermengen so aufgeschlämmt, dass die entstehende Suspension wasserbedeckt ist (ca. 300 mL). Am Rotationsverdampfer wird bei 70 °C Badtemperatur das Wasser im Vakuum (260 mbar) abgezogen. Das so mit Glucose belegte Kieselgel wird in eine flache Form aus Edelstahl gegeben und im Trockenschrank bei 80 °C über Nacht getrocknet.

Das belegte Kieselgel wird in einen Standkolben aus Quarzglas gegeben und in einem Ofen unter dem Abzug pyrolysiert. Durch ständiges Spülen mit Stickstoff wird eine sauerstofffreie Atmosphäre gewährleistet. Die Abluft aus dem Kolben wird durch Waschwasser geleitet, um die Pyrolyseprodukte weitgehend aufzufangen und so die Geruchsbelästigung zu vermindern. Temperaturprogramm bei der Pyrolyse:

30 °C (20 min) → (7 °C/min) → 450 °C (1 h) → (40 °C/min) → 650 °C (3 h) → (15 °C/min) → 1050 °C (5 min)

Nach der Pyrolyse wird das ANGI-Sorb durch Heißextraktion mit einem polaren und einem unpolarem Lösemittel (Aceton und Hexan je 24 h) in einem Glaszyylinder mit Fritte gereinigt.

Nach der Reinigung wird das feuchte Produkt in dem zur Pyrolyse verwendeten Ofen im Stickstoffstrom innerhalb von 1 h auf 120°C erwärmt und bei dieser Temperatur 3 h getrocknet. Noch warm wird das ANGI-Sorb dann in einen Erlenmeyer-Kolben mit Glasrohr abgewogen und das Glasrohr abgeschmolzen.

3.3.1.3 Titanisorb (Titandioxid mit Graphitoberfläche)

Im Gegensatz zu Kieselgel ist Titandioxid nicht in einer relativ engen Partikelgröße (Kieselgel 60: 200 – 500 µm) erhältlich, da es keine chromatographische Bedeutung besitzt, sondern nur zu anderen Zwecken (z.B. als Pigment) verwendet wird. Bei der Suche nach einem möglichst geeigneten Ausgangsmaterial war die Fa. Kronos-Titan GmbH sehr behilflich und stellte sowohl Proben verschiedener Produkte als auch 25 kg des schließlich gewählten Produktes (Titandioxid 3020) kostenlos zur Verfügung.

Titandioxid 3020 besteht aus Partikeln, die eine breite Verteilung des Durchmessers besitzen. Partikel, die kleiner als 100 µm sind, können jedoch nicht verwendet werden, da das später bei der Probenahme verwendete Sieb diese Maschenweite besitzt und kleinere Partikel sonst in die Turbine geraten könnten. Andererseits sind auch zu große Partikel nicht verwendbar, da mit zunehmender Größe das Verhältnis von Oberfläche und Volumen bzw. Masse immer schlechter wird. Aus diesem Grund wurde das Rohmaterial von Hand mit einem 1000 µm-Sieb und einem 100 µm-Sieb fraktioniert. Zur weiteren Verwendung kam dann nur die Fraktion mit $100 \mu\text{m} < \varnothing < 1000 \mu\text{m}$. Etwa 90% davon besitzt eine Größe zwischen 100 µm und 200 µm,

Das weitere Verfahren ist weitgehend analog zur Herstellung von ANGI-Sorb (Kapitel 3.3.1.2). Wichtiger Unterschied ist, dass beim Einrotieren des Wassers beim Belegungsschritt das Material im Rundkolben stark zusammenklebt. Dies

ist bereits im Rundkolben der Fall, noch stärker aber nach dem sich anschließenden Trocknungsschritt im Trockenschrank. Das Material muss manuell zerkleinert werden (Mörser / Pistill) und danach wiederum durch Sieben fraktioniert werden. Verschiedene Versuche, durch Zusatz organischer Lösemittel (z.B. Ethanol und Acetonitril) dieses Zusammenbacken zu verhindern, waren leider nicht erfolgreich. Bei der Herstellung von Titanisorb wurde ein modifiziertes Temperaturprogramm verwendet, bei dem die Endtemperatur von 1050 °C 2 h statt nur 5 min gehalten wurde:

30 °C (20 min) → (7 °C/min) → 450 °C (1 h) → (40 °C/min) → 650 °C (3 h) → (15 °C/min) → 1050 °C (2 h)

3.3.2 Charakterisierung der Adsorbentien

Die Adsorbentien wurden hinsichtlich ihrer physiko-chemischen Eigenschaften untersucht und bei Luftprobenahmen getestet. Die physiko-chemischen Eigenschaften der Adsorbentien (Tab. 3-5) wurden wie folgt ermittelt:

- Schüttdichte: Berechnung aus Wägung und Volumenbestimmung im Messzylinder
- Partikeldurchmesser: Herstellerangaben bzw. aus der Fraktionierung durch Sieben
- Porenvolumen und -verteilung sowie spezifische Oberfläche: BET-Verfahren (Durchführung: Dr. Christoph Gottfried, Abt. Anorganische Chemie II der Universität Ulm)
- Kohlenstoffgehalt: CHN-Analyse (Durchführung: Margit Lang, Sektion für Spurenanalytik und Höchstreinigung (jetzt: Abteilung für Analytische Chemie und Umweltchemie) der Universität Ulm)
- Wasseraufnahme: Wägung des beprobten Adsorptionsmaterials

	Kieselgel	ANGI-Sorb	Titanisorb
Schüttdichte	0,56 g/cm ³	0,96 g/cm ³	1,27 g/cm ³
Partikeldurchmesser	200 – 500 µm	200 – 500 µm	100 – 1000 µm
Porenvolumen	0,79 cm ³ /g	0,32 cm ³ /g	0,02 cm ³ /g
Porenverteilung			
0 – 10 Å	36 %	26 %	19 %
10 – 65 Å	62 %	72 %	14 %
65 – 300 Å	2 %	2 %	67 %
spez. Oberfläche	488 m ² /g	144 m ² /g	5,4 m ² /g
Kohlenstoffgehalt	—	1,4 %	0,8 %
Wasseraufnahme bei der Probenahme	6 % – 64 % Ø 41 %	0 % - 27 % Ø 16 %	0 % - 2 % Ø 1 %

Tab. 3-5 Eigenschaften von Kieselgel, ANGI-Sorb und Titanisorb

Der Vergleich der drei Adsorbentien unter realen Arbeitsbedingungen, insbesondere in den Tropen, erfolgte durch Probenahme auf der FS „Polarstern“. Die nachstehend abgebildeten Chromatogramme (Abb. 3-9 und Abb. 3-10) betreffen die Durchbruchschichten der Proben 7 (Kieselgel), 10 (ANGI-Sorb) und 6 (Titanisorb), und zwar jeweils die erste (LC1) und zweite Fraktion (LC2) der flüssigchromatographischen Gruppentrennung (zum Probenahmeort siehe Abb. 3-12 auf Seite 83.) Als Sammelschicht war jeweils das gleiche Adsorbens verwendet worden. Durch die Analyse der Durchbruchschichten ist in höherem Maße als bei Sammelschichten gewährleistet, dass die Adsorbentien und nicht die beprobten Luftmassen verglichen werden. Allerdings sind in der LC1 doch offenkundig Kohlenwasserstoffe (vorwiegend n-Alkane C₁₂ – C₂₀, dazu verzweigte Alkane) aus der Sammelschicht durchgebrochen. Sie waren in diesen Proben reichlich vorhanden, da aufgrund des dem Fahrtwind genau entgegengesetzten Süd-Ost-Passats die Abgasfahne des Schiffes beprobt wurde. Für die hier behandelten Zwecke ist dies jedoch ohne Belang, da an dieser Stelle ja nicht die Spurenstoffe in der Luft, sondern die Adsorbentien im Blickpunkt stehen. In den LC2-Faktionen sind vorwiegend Aromaten wie methylierte Naphthaline (Kieselgel) enthalten, dazu Aldehyde und Ketone (ANGI-Sorb und Titanisorb).

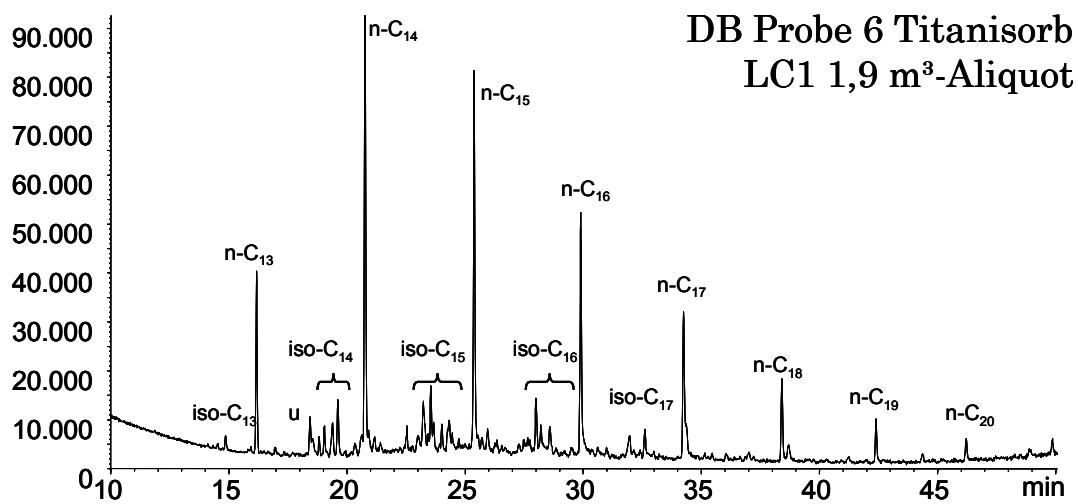
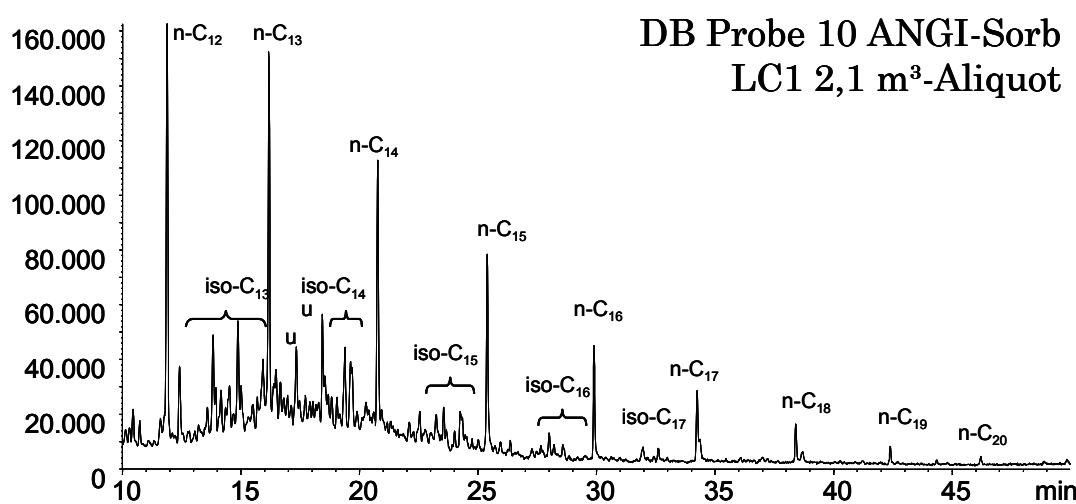
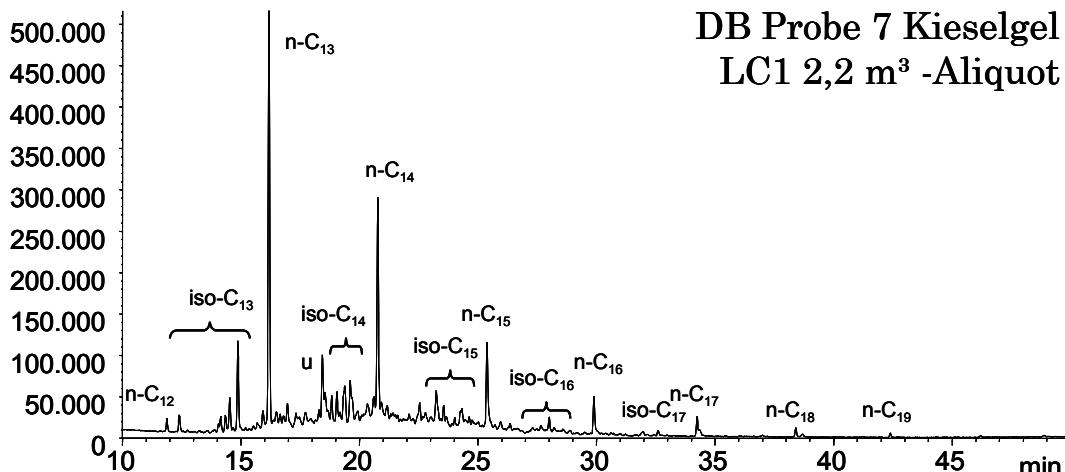


Abb. 3-9 a-c: HRGC(MN1701)/MSD-Chromatogramme der Durchbruchsschichten von Probe 7 (Sammelvolumen 490 m³), 10 (Sammelvolumen 541 m³) und 6 (Sammelvolumen 467 m³); Fraktion LC1; Scan-Modus, Trennbedingung MSD1

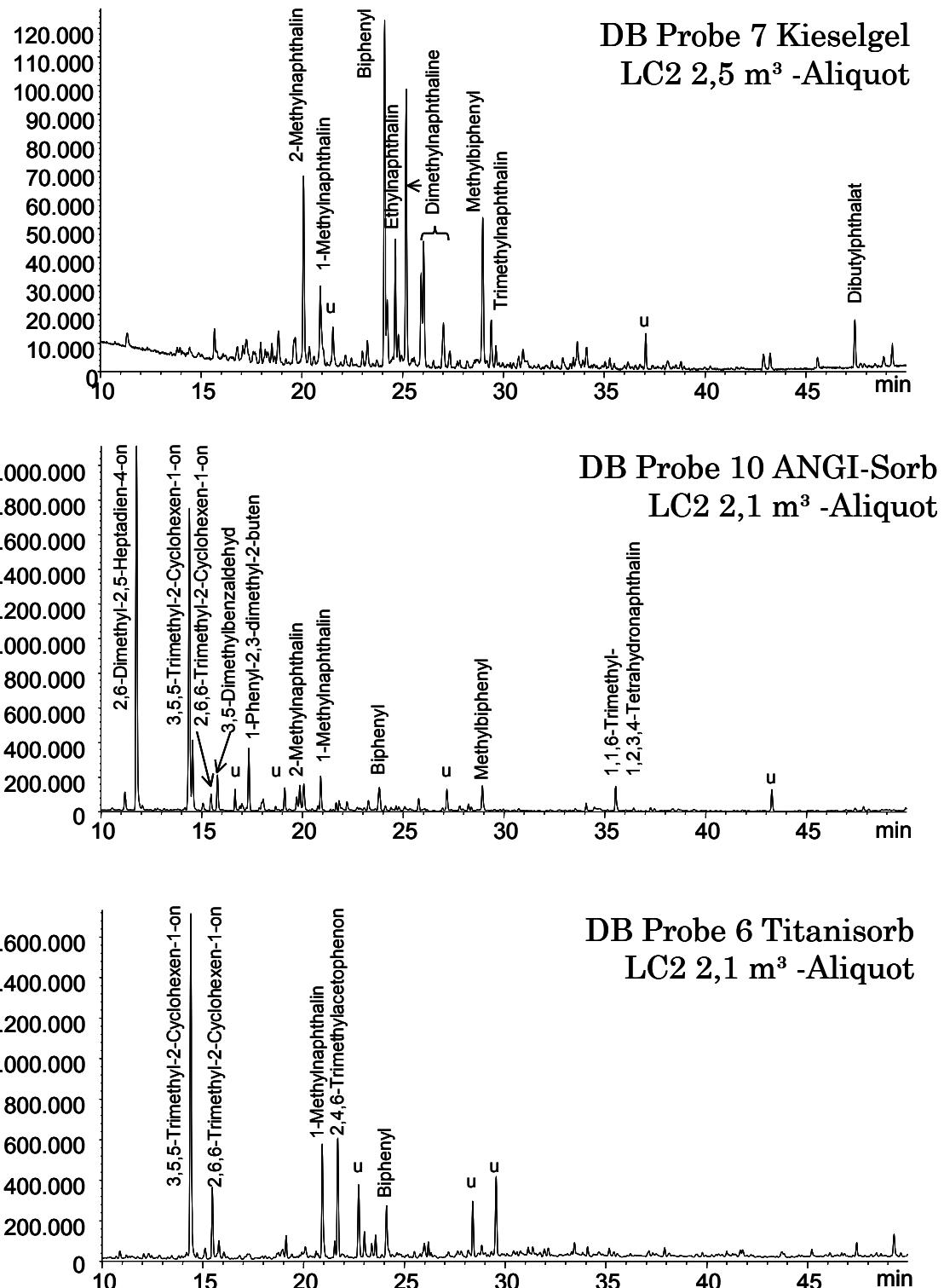


Abb. 3-10 a-c: HRGC(MN1701)/MSD-Chromatogramme der Durchbruchsschichten von Probe 7 (Sammelvolumen 490 m³), 10 (Sammelvolumen 541 m³) und 6 (Sammelvolumen 467 m³); Fraktion LC2; Scan-Modus, Trennbedingung MSD1

Zusammenfassung und Bewertung

Von den verwendeten Adsorbentien ist Kieselgel in der Vorbehandlung mit Abstand am einfachsten zu handhaben und am besten zu reinigen (bloßes Erhitzen im Muffelofen über Nacht); auch unter finanziellen Aspekten ist es führend (falls man nicht berücksichtigt, dass das Titandioxid ein Geschenk war), da keine Lösemittel zur Reinigung verbraucht werden. Die spezifische Oberfläche und die Partikelverteilung machen es zu einem geeigneten Adsorbens für High-Volume-Probenahmen [Feldstein 1967]. Problematisch ist allerdings die Wasseraufnahme, die in tropischen Gebieten bis zu 64% des Eigengewichts betragen hat. Bei einer solchen Belegung des Kieselgels mit Wasser kann nicht mehr davon ausgegangen werden, dass organische Spurenstoffe vollständig zurückgehalten werden. Aus diesem Grund wurden andere Adsorbentien gesucht, weniger als Ersatz als vielmehr als Ergänzung zu Kieselgel.

Das an der Universität Ulm entwickelte Adsorbens ANGI-Sorb [Deißler 1996]. wird durch pyrolytische Erzeugung eines Kohlenstoffüberzugs auf Kieselgel hergestellt. Anschließend sind aufwändige Reinigungsschritte nötig, die aber trotzdem nicht zu einem kontaminationsfreien Adsorbens führen. Man erkennt dies bei der Probenaufarbeitung (alle ANGI-Sorb-Proben waren nach dem Einengen gelb) oder in Abb. 3-10, wo die Intensität der Peaks um den Faktor 10 – 20 größer als bei Kieselgel ist. Durch die Pyrolyse nimmt das Volumen um 40 % und die Oberfläche um 70 % ab. Die Wasseraufnahme von ANGI-Sorb ist geringer als die von Kieselgel, beträgt im Mittel aber immer noch 16% des Eigengewichts.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde als Alternative dazu das Adsorbens „Titanisorb“ entwickelt, das auf Titandioxid statt auf Kieselgel als Trägermaterial basiert. Die Herstellung erfolgt ähnlich wie bei ANGI-Sorb, sie ist aber noch etwas mühsamer und zeitaufwändiger . Titanisorb hat eine wesentlich kleinere spezifische Oberfläche als ANGI-Sorb und Kieselgel, nimmt aber praktisch kein Wasser auf. Da die Reinheit eher besser als die von ANGI-Sorb ist (Fehlen des hohen Untergrunds zwischen 10 und 30 min in Abb. 3-9) und die geringe Oberfläche zur extremen Spurenanalyse ausreicht, wurde bei der zweiten Fahrt nur noch dieses Adsorbens als Ergänzung zu Kieselgel verwendet.

3.4 Fahrtverlauf der FS „Polarstern“

Das deutsche Forschungsschiff FS „Polarstern“ (Betreiber: Alfred – Wegener - Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven) wird hauptsächlich zur Erforschung polarer Regionen und zur Versorgung der deutschen Polarforschungsstationen eingesetzt. Dazu wird im (Nordhemisphären-)Sommer Koldewey (Spitzbergen) und im Winter die Neumayer-Station (Antarktis) angefahren. Dazwischen liegen zwangsläufig Nord-Süd-Traversen über den Atlantischen Ozean, die gewöhnlich zwischen Bremerhaven und Südafrika bzw. Feuerland verlaufen. Sie stellen jeweils den ersten (Nord-Süd) und letzten (Süd-Nord) Fahrtabschnitt der Antarktis-Reisen dar. Bei anderen Fahrtabschnitten werden Untersuchungen verschiedener wissenschaftlicher Disziplinen (u.a. Meeresbiologie, Meeresphysik, Geologie) durchgeführt, die oftmals zu „Stationszeiten“ durchgeführt werden; hierbei liegt das Schiff mehrere Stunden bis Tage an einem Ort oder macht sehr langsame Fahrt, evtl. auch auf einem Zickzackkurs. Solche Fahrtabschnitte sind für Luftprobenahmen wenig geeignet, da hier nur wenige Gebiete beprobt werden können und die Blindwerteinflüsse des Schiffes dabei sehr groß sind. Bei den Nord-Süd-Traversen ist dies nicht der Fall, da hier in der Regel ausschließlich mit normaler Fahrt (12 – 14 Knoten) gefahren wird. Mitarbeitern der Universität Ulm war es schon mehrfach möglich, an solchen Fahrtabschnitten teilzunehmen und Luftmassen aus marinen Reinluftgebieten zu sammeln. In dieser Arbeit sind die Ergebnisse aus zwei Fahrtabschnitten vereint.

Die Windrichtung und Windgeschwindigkeit setzt sich an Bord aus zwei Beiträgen zusammen. Die wahre Windgeschwindigkeit und -richtung ist die beim Stillstand des Schiffs tatsächlich herrschende Geschwindigkeit und Richtung. Je nach Zone können das Passatwinde, Westwinde usw. sein. Ein zweiter Beitrag ist der Einfluss des Fahrtwindes, der immer von vorne kommt. Durch Vektoraddition ergibt sich die relative Windrichtung und Windgeschwindigkeit. Bei absolutem Winde von achtern kann es vorkommen, dass auf dem Schiff praktisch Windstille herrscht .

Da die Motoren pro Tag etwa 30 – 40 t Kraftstoff verbrennen, entstehen auch große Mengen an Abgasen. Der Probenahmeort muss demzufolge so optimiert werden, dass keine kontaminierte Luft gesammelt wird. In aller Regel erfolgte

3 EXPERIMENTELLER TEIL

sie auf dem Peildeck; in einigen Fällen wurde parallel auf dem Peildeck und auf dem Helikopterdeck gesammelt, um Beeinflussungen durch das Schiff abschätzen zu können (siehe Abb. 3-11). Mit den eingesetzten Adsorptionsmitteln wurde auch eine Untersuchung zum Blindwerteintrag vorgenommen. Zu den Zeiten, in denen die Müllverbrennungsanlage des Schiffes in Betrieb war, in denen Malerarbeiten auf dem Vorschiff stattfanden sowie während der wenigen Stationen wurden keine Probenahmen durchgeführt.

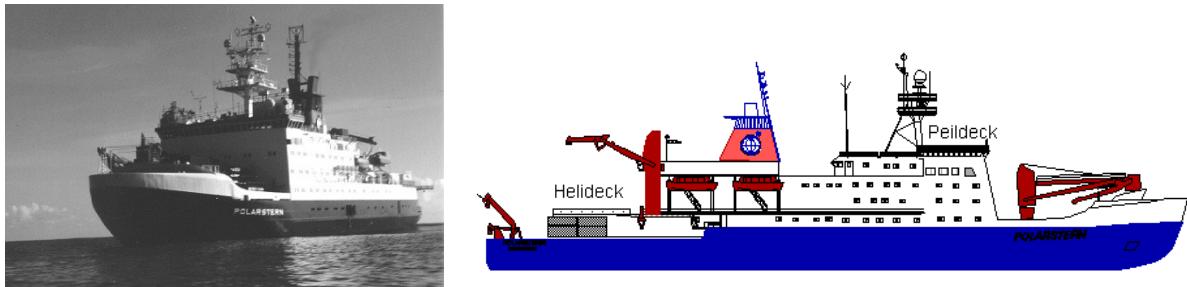


Abb. 3-11 FS Polarstern. Länge: 118 m, Breite 25 m, Höhe bis Peildeck 13,6 m, max. Tiefgang 11,2 m, Wasserverdrängung 17.300 t, Maschinenleistung 14.000 KW, Maximalgeschwindigkeit 16 Knoten, Inbetriebnahme 1982

Die Fahrtabschnitte ANT XV/5 und ANT XVI/1 sind typische Nord-Süd-Traversen der FS Polarstern. ANT XV/5 (Süd → Nord) führte vom 26. Mai 1998 bis 21. Juni 1998 von Kapstadt (Südafrika) nach Bremerhaven, mit einem Zwischenstop in Lissabon (Portugal). Die Teilnahme am Fahrtabschnitt ANT XVI/1 (Nord → Süd) vom 15. Dezember 1998 bis 6. Januar 1999 von Bremerhaven nach Kapstadt (Südafrika) mit einem Zwischenstop vor Gran Canaria erlaubte die Sammlung von Luftmassen unter umgekehrten Windeinflüssen wie bei ANT XV/5. Der Fahrtverlauf beider Abschnitte ist in Abb. 3-12 dargestellt. Beide Fahrtabschnitte unterscheiden sich lediglich in der Richtung, aber praktisch nicht im Kurs. Abb. 3-13 und Abb. 3-14 zeigen die Trajektorien während ANT XV/5 und ANT XVI/1.

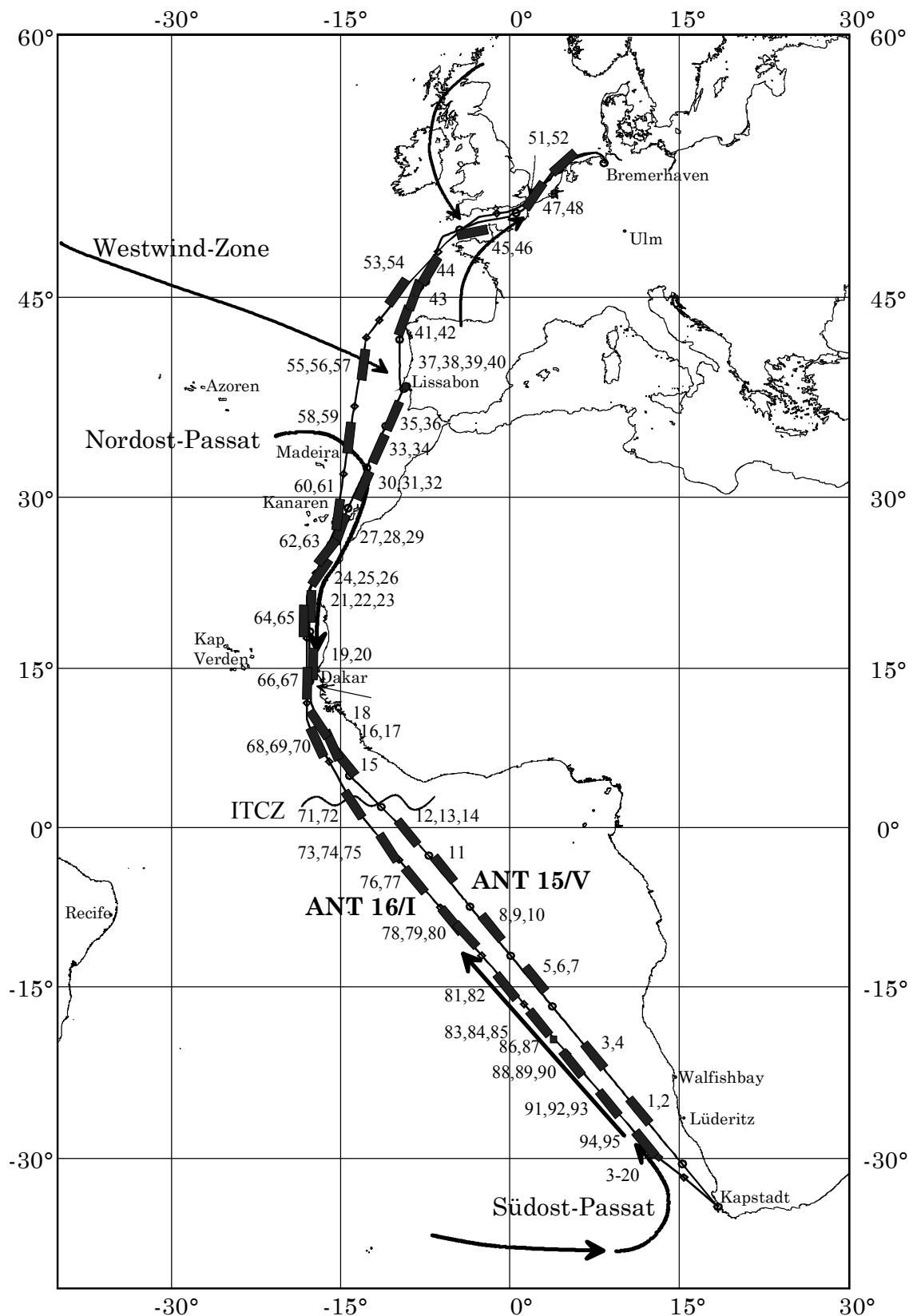


Abb. 3-12 Kursverlauf der Fahrtabschnitte ANT XV/5 (Kapstadt – Lissabon – Bremerhaven; 26.05. – 21.06.1998) und ANT XVI/1 (Bremerhaven – Gran Canaria – Kapstadt; 15.12.1998 – 06.01.1999). Siehe auch Abb. 2-3 und Abb. 2-4 (Seite 12).

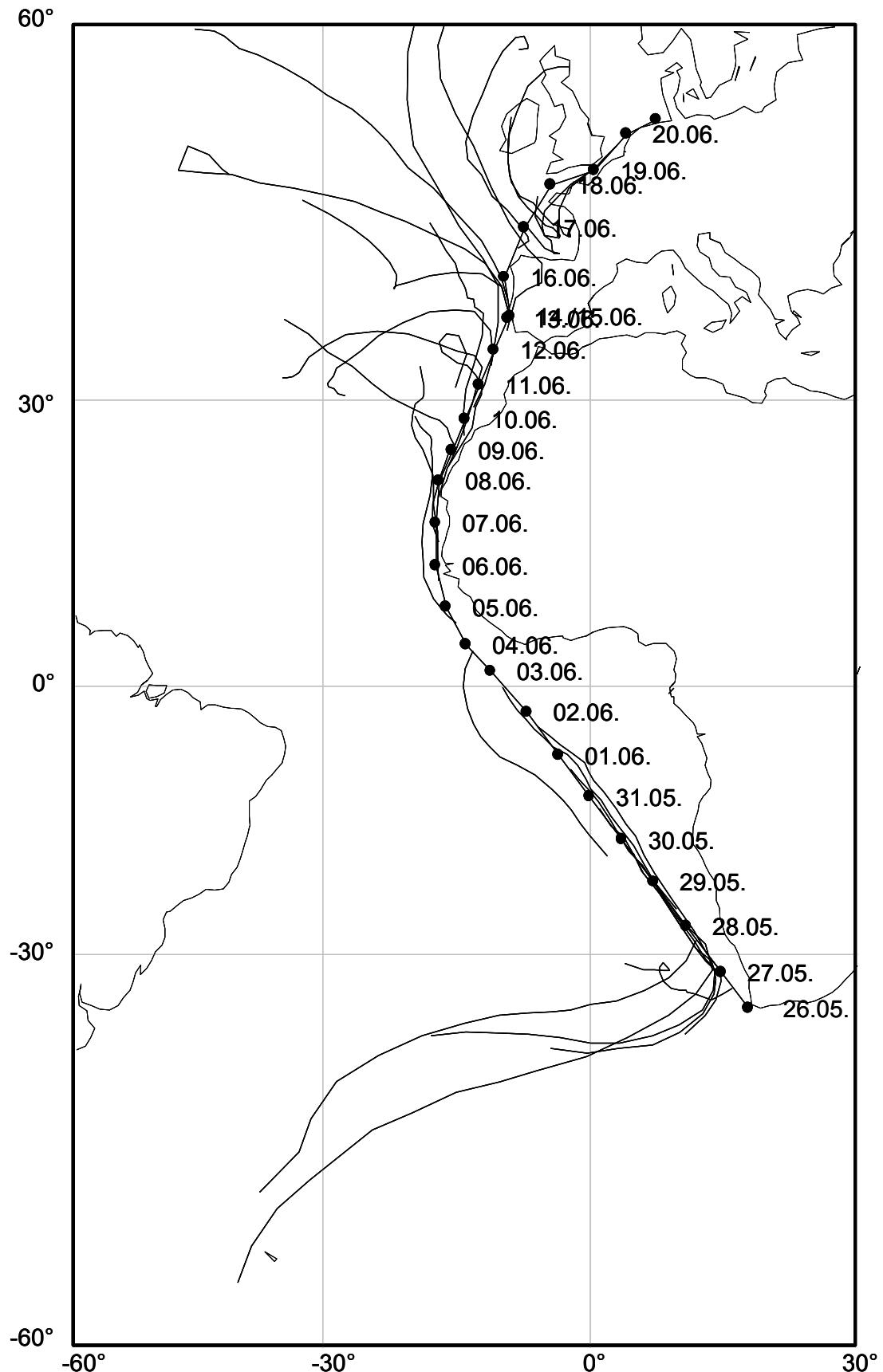


Abb. 3-13 108 Stunden-Trajektorien (50 m Höhe) des Fahrtabschnittes ANT XV/5 (Kapstadt – Lissabon – Bremerhaven; 26.05. – 21.06.1998).

3.4 FAHRTVERLAUF DER FS „POLARSTERN“

Datum	Beschreibung
27.05. - 03.06.	Die Luftmassen kommen von Westen und schwenken dann entlang der Fahrtroute auf Südost um. Die sehr kurze Trajektorie stammt vom 27.05. Die beiden besonders langen Trajektorien stammen vom 28. und 29.05. Bei den Trajektorien des 02. und 03.06. fehlt die Komponente westlichen Windes; hier ist der Verlauf exakt entlang der Schiffsroute.
04.06.	Im wesentlichen Südostwind, aber seitlich zum Kurs versetzt
05.06. – 06.06.	Wind aus Norden
07.06.	Wind aus Nordwest, der am Ende auf nördliche Richtung dreht
08.06.	Drehender Wind, am Ende aus Norden
09.06.	Wind aus Westen, der am Ende auf nördliche Richtung dreht
10.06.	Wind aus Norden
11.06.	Wind aus Westen, der am Ende auf nördliche Richtung dreht
12.06. – 13.06.	Arktischer Wind, der am 12.06. ausschließlich über offenes Meer verläuft, am 13.06. aber den Weg von der Biscaya über die Iberische Halbinsel nimmt.
14.06. – 16.06.	Wind aus West-Nordwest (Neufundland / Grönland)
17.06. – 18.06.	Wind aus Norden (Schottland), der am 17.06. ausschließlich über offenes Meer verläuft, am 18.06. aber den Weg über Schottland und Irland nimmt und in der Biscaya dreht.
19.06.	Nordwestlicher Wind aus Irland, der über der Biscaya dreht und via Bretagne den Ärmelkanal erreicht
20.06.	Drehender Wind aus der Biscaya, der via Bretagne den Ärmelkanal erreicht

Tab. 3-6 Luftmassensysteme während des Fahrtabschnittes ANT XV/5 (Kapstadt – Lissabon – Bremerhaven; 26.05. – 21.06.1998).

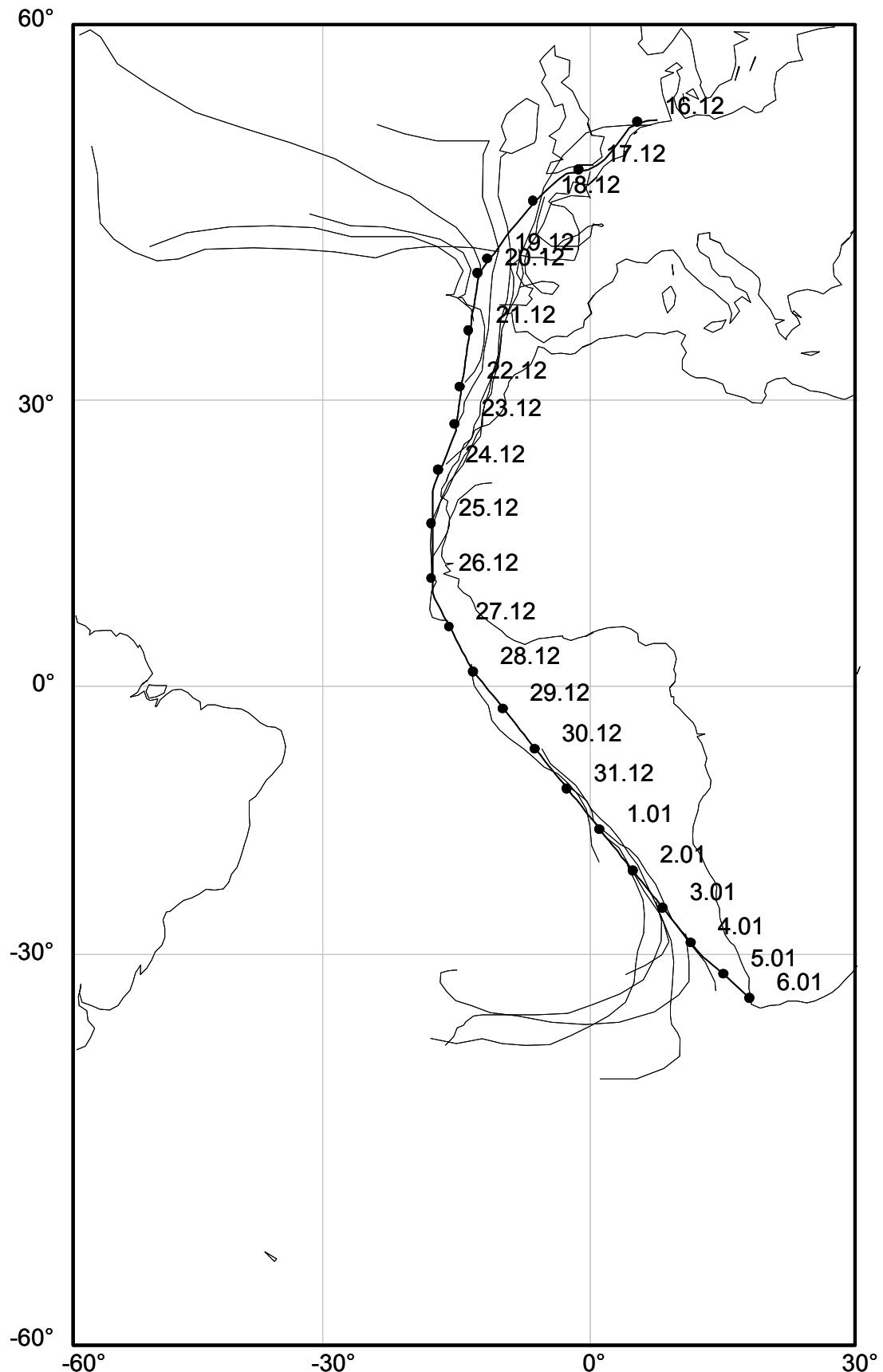


Abb. 3-14 108 Stunden-Trajektorien (50 m Höhe) des Fahrtabschnittes ANT XVI/1 (Bremerhaven – Gran Canaria – Kapstadt; 15.12.1998 – 06.01.1999).

Datum	Beschreibung
16.12. – 17.12.	Wind aus Spanien, der via Biscaya und England (16.12.) bzw. Frankreich (17.12.) den Ärmelkanal erreicht
18.12.	Über der Biscaya und Westfrankreich drehender Wind
19.12. – 22.12.	Wind aus West-Nordwest (Neufundland / Grönland)
23.12.	Wind aus West, der vor Irland auf Nord dreht
24.12. – 26.12.	Wind aus Nord (Irland / Biscaya), der entlang der portugiesischen und nordwest-afrikanischen Küste verläuft.
27.12.	Wind vom afrikanischen Kontinent
28.12.- 05.01.	Die Luftmassen kommen von Westen und schwenken dann entlang der Fahrtroute auf Südost um. Bei den Trajektorien des 28. und 31.12. fehlt die Komponente westlichen Windes; hier ist der Verlauf exakt entlang der Schiffsroute. Für den 29.12. und den 05.01. waren keine Daten verfügbar; ein ähnlicher Verlauf wie am 28.12. bzw. 04.01. kann angenommen werden.

Tab. 3-7 Luftmassensysteme während ANT XVI/1 (Bremerhaven – Gran Canaria – Kapstadt; 15.12.1998 – 06.01.1999).

In Abb. 3-12 liegt der Schwerpunkt in der Darstellung der einzelnen Probenahmeorte. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde hier auf die Abbildung sämtlicher Trajektorien verzichtet und stattdessen nur der prinzipielle Verlauf der Passatwinde eingezeichnet. In Abb. 3-13 und Abb. 3-14 sind sämtliche Trajektorien zusammen mit der Position der FS „Polarstern“ um 12 Uhr UTZ abgebildet. Die Trajektorien wurden vom Deutschen Wetterdienst berechnet. Sie stellen die Bewegung der Luftmassen in 50 m Höhe dar und reichen 108 Stunden zurück. Es wurde jeweils ab 12 Uhr UTZ zurückgerechnet. Dies ist allerdings ein Zeitpunkt, an dem meist keine Luftproben gesammelt wurden. Die Probenahmezeiträume an Bord waren außer bei starkem Gegenwind grundsätzlich der Betriebszeit der Müllverbrennungsanlage (8 – 12 Uhr) angepasst und dauerten

3 EXPERIMENTELLER TEIL

von Nachmittag/Abend bis 8 Uhr am Folgetag. Dies bedeutet, dass nur dort, wo über einen längeren Zeitraum stabile Windverhältnisse geherrscht haben, die Trajektorien sichere Aussagen über die beprobte Luft zulassen.

Besonders auffällig ist die Ausrichtung des sehr stabilen Südost-Passats. Alle Trajektorien der ANT XV/5 und ANT XVI/1 aus diesem Bereich zeigen die exakt gleiche Ausrichtung. Der Nordost-Passat weht ebenfalls sehr konstant aus der gleichen Richtung. Je weiter nördlich man kommt, desto uneinheitlicher werden die Trajektorien. Im Bereich zwischen 35° und 50° N wurde bei beiden Fahrtabschnitten der nördliche Westwind-Gürtel durchfahren. Ab der Biskaya waren die Winde stark vom nahen Kontinent beeinflusst und kamen entweder aus dem Norden von Schottland oder aus dem Süden von Nordspanien über die Bretagne. Die Luftmassen im Kanal sind durch die Nähe zu Europa und Großbritannien stark kontinental geprägt. In den Tab. 3-6 (Seite 85) und Tab. 3-7 (Seite 87) sind die Trajektorien im Detail erläutert.

Die folgende Tab. 3-9 fasst alle Probenahmeorte und die dazugehörigen Windsysteme zusammen. Dabei sind nur die wahren Windgeschwindigkeiten und Windrichtungen enthalten. Sie geben letztlich Auskunft darüber, woher die beprobte Luft stammt. Beim näheren Betrachten der relativen Winde bestätigt sich, dass bei Nord-Süd-Traversen (ANT XVI/1) im Bereich des Nordost-Passats der Wind von achtern kommt, so dass in Subtraktion zum Fahrtwind auf dem Schiff relative Windstille herrscht. Dagegen führt im Südost-Passat die Addition aus Fahrtwind und Passatwind zu hohen Windgeschwindigkeiten von vorne.

Bei Nord-Süd-Traversen (z.B. ANT XVI/1) kann somit sehr gut die Luft des Südatlantiks beprobzt werden, während die Nordost-Passate zu möglichen Blindwerteinträgen führen. Bei Süd-Nord-Traversen (z.B. ANT XV/5) sind die Verhältnisse genau umgekehrt. Hier bereitet die Beprobung der Luft des Südatlantiks Schwierigkeiten. Ab der Biskaya bis in den Ärmelkanal kann keine allgemeingültige Regel mehr aufgestellt werden. Hier entscheidet die lokale, zum Zeitpunkt der Probenahme vorherrschende Wettersituation über die Herkunft der Luftmasse.

3.4 FAHRTVERLAUF DER FS „POLARSTERN“

Probe	Datum	S	DB	DB2	Vol.	Aufarbeitung [m ³] b)	Breite	Länge	Luft	Luft	Luft	Wind	Wind	Wasser
		a)	a)	a)			[°]	[°]	[°C]	[hPa]	[%]	[m/s]	[°]	[°C]
		c)	c)	c)			c)	c)	c)	c)	c)	c)	c)	c)
1	28.05.98	AS	AS		377		-25,5	10,9	18	1023	64	11	142	19
2	28.05.98	TS	KG		390		-25,3	10,8	18	1023	65	11	144	19
3	29.05.98	TS	KG		487		-20,8	7,0	20	1018	77	9	154	21
4	29.05.98	TS	KG		495		-20,9	7,1	20	1017	76	9	153	21
5	30.05.98	AS	AS		882	D	-14,9	2,3	21	1016	74	7	148	23
6	30.05.98	TS	TS		467	XX	-14,2	1,7	21	1016	74	7	145	24
7	30.05.98	KG	KG		490	XX	-14,2	1,7	21	1016	74	7	145	24
8	31.05.98	TS	KG		499		-9,7	-1,9	24	1016	68	7	137	26
9	31.05.98	AS	AS		1161	D	-7,9	-3,2	25	1016	68	7	141	27
10	31.05.98	AS	AS		541	XX	-9,7	-1,9	24	1016	68	7	137	26
11	01.06.98	TS	KG		384		-4,8	-5,6	26	1016	73	7	152	27
12	02.06.98	TS	KG		500		-0,1	-9,5	25	1015	84	6	178	26
13	02.06.98	AS	AS		800	D	0,2	-9,8	25	1015	83	7	181	27
14	02.06.98	AS	AS		479	D	0,4	-9,9	25	1015	82	7	182	27
15	04.06.98	TS	KG		494		7,4	-15,6	27	1015	78	3	184	29
16	04.06.98	AS	AS		850	D	9,0	-16,4	26	1015	80	3	17	28
17	04.06.98	AS	AS		541	D	10,0	-16,7	26	1016	82	4	3	28
18	05.06.98	TS	KG		500		11,7	-17,5	25	1016	84	4	346	26
19	06.06.98	KG	KG		350	K	16,3	-17,7	21	1017	89	7	341	22
20	06.06.98	TS	TS		500	X	16,3	-17,7	21	1017	89	7	341	22
21	07.06.98	KG	KG		350	K	20,2	-17,8	19	1016	89	13	5	19
22	07.06.98	TS	KG		419	X	20,9	-17,7	19	1016	87	14	12	19
23	07.06.98	AS	AS		450	X	20,5	-17,8	19	1016	89	14	7	18
24	08.06.98	TS	TS		350	X	24,2	-16,7	20	1017	85	8	28	21
25	08.06.98	KG	KG		350	X	24,1	-16,7	20	1017	85	8	28	21
26	08.06.98	AS	AS		350	X	24,1	-16,7	20	1017	85	8	28	21
27	09.06.98	TS	TS		441	X	27,5	-15,2	20	1018	87	9	17	21
28	09.06.98	KG	KG		467	X	27,5	-15,2	20	1018	87	9	17	21
29	09.06.98	AS	AS		370	X	27,5	-15,2	20	1018	87	9	17	21
30	10.06.98	TS	KG		429	XX	30,7	-13,5	19	1019	86	13	35	20
31	10.06.98	KG	KG		350	K	30,7	-13,5	19	1019	86	13	35	20
32	10.06.98	AS	AS		400	X	30,8	-13,5	19	1019	86	13	35	20
33	11.06.98	AS	AS		436	X	34,3	-11,7	18	1022	78	14	24	20
34	11.06.98	TS	KG		392	XX	34,3	-11,7	18	1022	78	14	24	20
35	12.06.98	TS	TS		478	X	37,3	-10,1	17	1022	79	14	16	18
36	12.06.98	TS	KG		525	X	37,3	-10,1	17	1022	79	14	16	18
37	13.06.98	TS	KG		200	X	38,7	-9,2	18	1021	78	7	4	18
38	13.06.98	AS	AS		200	X	38,7	-9,2	18	1021	78	7	4	18
39	15.06.98	TS	KG		200	X	38,7	-9,2	20	1021	50	6	359	19
40	15.06.98	KG	KG		200	X	38,7	-9,2	20	1021	49	5	1	19
41	16.06.98	TS	TS		427	X	42,6	-9,8	15	1025	81	9	18	17
42	16.06.98	TS	KG		422	X	42,9	-9,6	15	1026	81	9	33	17
43	16.06.98	KG	KG		350	K	44,4	-8,8	15	1027	84	8	97	16
44	17.06.98	TS	KG		450	X	47,3	-6,9	16	1026	84	6	198	15
45	18.06.98	TS	KG		350	X	49,7	-3,3	15	1025	87	7	236	14
46	18.06.98	AS	AS		350	X	49,7	-3,0	14	1025	88	6	235	14
47	19.06.98	TS	KG		242	X	51,0	1,6	18	1023	68	1	116	15
48	19.06.98	KG	KG		234	X	51,0	1,6	18	1023	68	1	116	15

Tab. 3-8 Übersicht der Luftprobenahmen bei ANT XV/5 (26.05. – 21.06.1998)

a) S / DB / DB2 bezeichnet die Sammelschicht / Durchbruchsschicht / (ggf.) 2. Durchbruchsschicht.
AS = ANGI-Sorb, KG = Kieselgel, TS = Titanisorb.

b) X = Probe wurde aufgearbeitet; XX bzw. XXX auch Aufarbeitung der Durchbruchsschicht.

D bzw. K = Probenahme für die Dissertation Steffen Dörrler bzw. Jürgen Kastler

c) Angegeben sind jeweils die Mittelwerte aus dem Probenahmezeitraum

3 EXPERIMENTELLER TEIL

Probe	Datum	S	DB	DB2	Vol.	Aufar beitung	Breite	Länge	Luft temp.	Luft druck	Luft feuchte	Wind geschw.	Wind richtung	Wasser temp.
		a)	a)	a)	[m ³]	b)	[°]	[°]	[°C]	[hPa]	[%]	[m/s]	[°]	[°C]
							c)	c)	c)	c)	c)	c)	c)	c)
51	16.12.98	TS	KG		300	XX	51,2	1,4	8	1029	88	10	201	10
52	16.12.98	KG	KG		300		51,2	1,4	8	1029	88	10	201	10
53	18.12.98	TS	KG		300		45,5	-9,4	13	1026	66	11	316	14
54	18.12.98	KG	KG		273		45,5	-9,4	13	1026	66	11	316	14
55	20.12.98	TS	KG		500	X	39,7	-13,3	16	1026	82	9	340	17
56	20.12.98	KG	KG		500		39,9	-13,2	16	1026	82	9	339	17
57	20.12.98	TS	KG		500	X	39,9	-13,2	16	1026	82	9	339	17
58	21.12.98	TS	KG		500		34,4	-14,3	18	1023	70	6	17	19
59	21.12.98	TS	KG		500		34,4	-14,3	18	1023	70	6	17	19
60	22.12.98	KG	KG		446		29,3	-15,2	18	1021	80	6	30	20
61	22.12.98	TS	KG		452		29,3	-15,2	18	1021	80	6	30	20
62	23.12.98	KG	KG		400		25,3	-16,4	18	1020	82	9	45	19
63	23.12.98	TS	KG		400		25,3	-16,4	18	1020	82	9	45	19
64	24.12.98	TS	KG		500		19,8	-18,0	20	1015	75	8	10	21
65	24.12.98	KG	KG		500		19,8	-18,0	20	1015	75	8	10	21
66	25.12.98	TS	KG		500		13,6	-18,0	24	1013	83	8	353	25
67	25.12.98	KG	KG		487	X	13,6	-18,0	24	1013	84	8	353	25
68	26.12.98	TS	KG		454	X	8,0	-16,9	27	1011	75	3	350	29
69	26.12.98	KG	KG		500	X	7,9	-16,9	27	1011	75	3	347	29
70	26.12.98	TS	KG		277	X	7,9	-16,9	27	1011	75	3	347	29
71	27.12.98	TS	KG		400	X	3,1	-14,3	27	1011	88	5	197	28
72	27.12.98	KG	KG		400	X	3,0	-14,3	27	1011	88	5	196	28
73	28.12.98	TS	KG		433	X	-1,7	-10,9	25	1012	76	6	168	26
74	28.12.98	KG	KG		479	X	-1,7	-10,9	25	1012	76	6	168	26
75	28.12.98	KG	KG		372	X	-1,7	-10,9	25	1012	76	6	168	26
76	29.12.98	TS	KG		500	X	-6,0	-7,4	24	1014	72	5	144	25
77	29.12.98	KG	KG		500	X	-5,9	-7,5	24	1014	72	5	146	25
78	30.12.98	TS	TS	KG	731	XXX	-9,9	-4,3	23	1015	73	8	137	24
79	30.12.98	KG	KG		411	X	-10,6	-3,7	22	1015	74	9	139	23
80	30.12.98	TS	KG		407	X	-10,6	-3,7	22	1015	74	9	139	23
81	31.12.98	TS	KG		569	XX	-14,9	-0,2	21	1015	75	8	135	22
82	31.12.98	KG	KG		600	X	-14,9	-0,2	21	1015	75	8	135	22
83	01.01.99	TS	KG		562	X	-19,5	3,7	21	1015	74	8	131	22
84	01.01.99	KG	KG	KG	739	XXX	-20,0	4,2	21	1015	74	8	131	22
85	01.01.99	KG	KG		517	X	-19,5	3,7	21	1015	74	8	131	22
86	02.01.99	TS	KG	(BW)	0	XX	-21,3	5,3	21	1019	74	9	132	21
87	02.01.99	KG	—	(BW)	0	X	-21,3	5,3	21	1019	74	9	132	21
88	02.01.99	TS	KG		469	X	-23,6	7,3	20	1017	84	10	152	21
89	02.01.99	KG	KG		598	X	-23,6	7,3	20	1017	84	10	152	21
90	02.01.99	KG	KG		437	X	-23,6	7,3	20	1017	84	10	152	21
91	03.01.99	TS	KG		543	X	-27,1	10,4	20	1015	84	14	162	20
92	02.01.99	KG	KG	KG	794	X	-26,6	10,0	20	1016	84	13	160	20
93	03.01.99	KG	KG		558	X	-27,1	10,4	20	1015	84	14	162	20
94	04.01.99	TS	KG		335	X	-29,6	12,7	20	1014	87	12	171	20
95	04.01.99	KG	KG		393	X	-29,6	12,7	20	1014	87	12	171	20

Tab. 3-9 Übersicht der Luftprobenahmen ANT XVI/1 (15.12.1998 – 06.01.1999)

a) S / DB / DB2 bezeichnet die Sammelschicht / Durchbruchsschicht / (ggf.) 2. Durchbruchsschicht. AS = ANGI-Sorb, KG = Kieselgel, TS = Titanisorb, BW = Blindwertprobe.

b) X = Probe wurde aufgearbeitet; XX bzw. XXX auch Aufarbeitung der Durchbruchsschicht.

c) Angegeben sind jeweils die Mittelwerte aus dem Probenahmezeitraum

4 DER ANALYTISCHE PROZESS

Jedes analytische Verfahren lässt sich in verschiedene Schritte aufteilen, wobei die Grenzziehung zwischen den einzelnen Teilen oftmals nicht völlig scharf erfolgen kann [Naumer 1990]. Die wichtigsten Schritte sind:

- Fragestellung (Kapitel 1)
- Probenahme (Kapitel 4.1)
- Probenvorbereitung (Kapitel 4.2)
- Qualitative und Quantitative Bestimmung (Kapitel 4.3)
- Auswertung (Kapitel 5)

Diese Hauptschritte bestehen selbst wieder aus mehreren Einzelaspekten, welche nachfolgend diskutiert werden. Dabei wird jeweils das tatsächlich gewählte Verfahren anderen Möglichkeiten gegenübergestellt.

4.1 Probenahme

4.1.1 Probenmatrix

Das grundlegende Ziel der Bestimmung der globalen Verteilung verschiedener halogenorganischer Verbindungen kann durch Analyse verschiedener Kompartimente erreicht werden [Ballschmiter 1992; Simonich 1995a]. Dazu zählen:

- Luft [Wittlinger 1988; Fox 1999; Aragón 2000]
- Wasser (Süßwasser [Veningerová 1997] und Meerwasser [Krämer 1988; Fischer 1989])
- Biota (z.B. Pflanzen [Weissflog 1999], Fische [Looser 2000] und Säugetiere [Mößner 1997])
- Sedimente [Rostad 1999; Granmo 2000]

Die verschiedenen Probearten unterscheiden sich in mehrerlei Hinsicht, so in der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der jeweiligen Substanzen im Kompartiment entsprechend der umweltverteilungsrelevanten Kenngrößen (Kapitel 2.1.2 und 2.4). Dazu kommt die Transportgeschwindigkeit innerhalb des Kompartiments,

die in erster Näherung in obiger Auflistung von oben nach unten abnimmt. Ein weiteres Kriterium ist die Zugänglichkeit von Proben, die bei Säugetieren am schwersten sein dürfte. Auch bei der Probenahme, -lagerung und -aufarbeitung stellen sich unterschiedliche Herausforderungen. Insgesamt ist festzuhalten, dass sich die verschiedenen Probenarten in vielerlei Hinsicht grundsätzlich unterscheiden. Dies kann zwar prinzipiell in die Kategorien von Vor- und Nachteilen gefasst werden; aus dem übergeordneten Ziel der Ermittlung globaler Verteilungen in möglichst allen Kompartimenten ist aber auf jeden Fall die Analyse aller Probenarten sinnvoll. In der vorliegenden Arbeit war dies die Atmosphäre bzw. im speziellen die untere Troposphäre. Im weiteren wird ausschließlich die Luftprobenahme weiter erörtert.

4.1.2 Methoden der Luftprobenahme

4.1.2.1 Direkte und indirekte Messmethoden

Zu unterscheiden sind zunächst direkte Messungen (*online*) und indirekte Messungen, welche zeitlich (und ggf. örtlich) von der Probenahme entfernt erfolgen (*offline*) [Namiesnik 2000]. Online-Messungen kommen nur für die Bestimmung relativ konzentrierter Spurenstoffe in der Atmosphäre mit sehr empfindlichen (v.a. optischen) Methoden in Frage [Schäfer 1997]. Für kontinuierliche und automatisierte Messungen gewinnen online-Bestimmungen aber immer mehr an Bedeutung; in letzter Zeit wurden in dieser Hinsicht bereits einige Fortschritte erzielt [Maeda 1995]. In den meisten Fällen – und so auch in dieser Arbeit – wird aber nach wie vor eine offline-Bestimmung durchgeführt, da die untersuchten Spurenstoffe für eine direkte Analyse in zu niedriger Konzentration vorliegen, sie also angereichert werden müssen (Kapitel 4.1.2.2). Außerdem ist vor der Bestimmung eine Abtrennung von Störkomponenten nötig (Kapitel 4.2.3), was bei der direkten Analyse ebenfalls nicht möglich ist.

4.1.2.2 Passive Sammeltechniken

Die Probenahmetechniken können weiter in passive und aktive Methoden eingeteilt werden [Peters 2000]. Bei Passivsammlern erzielt man die

Anreicherung der Analyten rein aufgrund von Diffusion auf ein Sammelmaterial oder in eine Kühlzelle [Begerow 1995; Monn 1996; Müller 2000]. Probleme bestehen hierbei vor allem in der schwer kontrollierbaren Diffusion, die durch Luftbewegung unterstützt werden kann. Ein weiterer Nachteil sind u.U. die sehr langen Sammelzeiten. Sie werden vorwiegend zur kontinuierlichen Überwachung der Luft an Arbeitsplätzen eingesetzt [Cao 1994; Prado 1996], insbesondere auch zur Überwachung der Strahlenexposition an Arbeitsplätzen, an denen mit radioaktiven Stoffen umgegangen wird (Dosimeter) [Lodge 1989]. Eine Anwendung im Umweltbereich zeichnet sich jedoch ab [Booij 2001].

4.1.2.3 Aktive Sammeltechniken

Bei aktiven Sammelmethoden wird ein definiertes Luftvolumen in einem Kanister eingefangen oder bei kontrolliertem Fluss durch die „Sammelstelle“ gepumpt (Kryosampling, Absorption in Flüssigkeiten, Adsorption an Festkörpern).

Kanister

Luft wird in einem evakuierten Edelstahlkanister eingefangen (Volumen wenige Liter) oder in einen Teflonbeutel (Volumen bis 100 L) gepumpt [Evans 1992]. Nach der Probenahme wird entweder ein Aliquot davon direkt gaschromatographisch bestimmt, oder es wird ein Anreicherungsschritt vorgeschaltet. Vorteile sind der systembedingte Ausschluss von Durchbruch der Analyten, die Einsetzbarkeit bei beliebigen Luftfeuchtigkeiten sowie die Möglichkeit, mehrere Bestimmungen mit der gleichen Probe durchführen zu können. Nachteile sind der relativ hohe Preis der Behälter, die Gefahr des Verlustes durch Adsorption an den Wänden, die Gefahr des Blindwerteintrages bei Wiederverwendung der Kanister sowie die Beschränkung auf relativ kleine Volumina.

Kryosampling

Durch ein U-förmiges Glasrohr wird Luft gepumpt (wenige Liter); der untere Teil des U-Rohres wird dabei durch Trockeneis oder flüssiges Argon gekühlt, wodurch die Analyten ausgefroren werden [Simo 1993]. Die Kühlung kann auch thermoelektrisch erfolgen [Holdren 1998]. Zur Erhöhung der Adsorptionsfläche

wird das U-Rohr im unteren Teil mit Glaswolle gefüllt. Alternativ können auch Adsorbentien eingefüllt werden [Kivi-Eteläta 1997]; dies stellt dann den Übergang zu weiter unten beschriebenen Methoden dar. Nach der Probenahme können die Analyten durch Temperaturerhöhung desorbiert werden. Vorteile dieser Methode liegen insbesondere in der effektiven Anreicherung von Spurenstoffen. Nachteile sind der Kühlmittelverbrauch, die Gefahr des Überladens der Säule durch ausfrierendes Kohlendioxid und insbesondere Wasser, welches bei späteren gaschromatographischen Bestimmungen stört [Dewulf 1997].

Absorption in Flüssigkeiten

Die Luft wird durch ein Lösemittel gesogen, in dem sich die Analyten lösen. Eine solche Apparatur nennt man „Impinger“. Notwendig ist hierbei die Wahl eines Lösemittel, in dem ausreichende Löslichkeit gegeben ist und das einen möglichst niedrigen Dampfdruck hat, um Verluste durch Codestillation zu vermeiden und die Pumpe vor den Lösemitteldämpfen zu schützen [Poole 1990]. Wenn das Lösemittel ein Derivatisierungsreagens enthält, findet Chemisorption statt und die Selektivität des Sammeltorgangs erhöht sich. Eine häufige Anwendung ist die Bestimmung kurzkettiger Aldehyde durch Derivatisierung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (2,4-DNPH) [Geng 1992; Goelen 1997] oder von Isocyanaten als Dibutylamin-Derivat [Spanne 1996; Tinnerberg 1996; Tinnerberg 1997; Karlsson 1998a; Karlsson 1998b]. Alternativ kann die Flüssigkeit auch als Film auf Glaskugeln oder auf der Innenwand eines Glasrohres aufgebracht sein [Aguilar 1999]. Vorteile dieses Verfahrens sind die Einfachheit des apparativen Aufbaus und die Möglichkeit, große Volumina zu sammeln. Der Zwang zur Verwendung eines Lösemittels mit hohem Siedepunkt wird bei der späteren Aufarbeitung zum Nachteil, da beim Einengen Verluste der Analyten auftreten können.

Adsorption an Feststoffen

Feste Adsorbentien werden sowohl im Low-Volume-Bereich (1 – 100 L) als auch im High-Volume-Bereich (100 – 1000 m³) verwendet, wobei allerdings unterschiedliche Geräte zum Einsatz kommen (Kapitel 4.1.2.4). Für Luftprobenahmen durch Adsorption an Feststoffen steht eine breite Auswahl an Adsorbentien zur Verfügung. Dies reflektiert einerseits die Bedeutung dieser

Sammeltechnik, ist aber auch Ergebnis der Tatsache, dass es ein „ideales“ Adsorptionsmittel nicht gibt. Ein Grund für die Vielfalt liegt aber auch darin, dass einige Vertreter ursprünglich als stationäre Phasen in der Gaschromatographie verwendet wurden [Lodge 1989].

Kriterien zur Auswahl von Adsorbentien sind u.a.:

- spezifische Oberfläche
- Hydrophobie
- Retentionsvolumen
- Temperaturstabilität
- Inertheit gegen Lösemittel
- Oxidationsbeständigkeit auch bei hohen Temperaturen
- vollständige Desorption der Analyten
- keine Artefaktbildung beim Sammeln oder bei der Desorption
- Preis

Letztlich wird sich unter Abwägung der verschiedenen Eigenschaften für die Belange einer konkreten Anwendung stets nur ein mehr oder minder guter Kompromiss finden lassen. Die verfügbaren Adsorbentien lassen sich in drei Gruppen einteilen:

Graphitisierter Kohlenstoff und kohlenstoffhaltige Molekularsiebe

Graphitisierte Kohlenstoffe sind hydrophobe, nicht poröse Adsorbentien mit großer Oberflächenhomogenität. Kleine polare Moleküle wie Wasser werden kaum adsorbiert. Die Materialien unterscheiden sich in Oberfläche und Grad der Graphitisierung. Die kohlenstoffhaltigen Molekularsiebe wurden für die Analyse von gasförmigen Kohlenwasserstoffen entwickelt. In Tab. 4-1 wird ein Überblick über diese Adsorbentien und ihre Anwendung gegeben.

Poröse Polymere

Die wichtigsten Vertreter sind in Tab. 4-2 zusammengefasst. Von den dort aufgeführten Adsorbentien sind die Amberlit-Harze und Polyurethan-Schaum nur für Desorption mittels Lösemittel geeignet. Tenax ist mit vielen Lösemittelsystemen inkompatibel und wird deshalb meist für Thermodesorption verwendet [Harper 2000]. Bei den anderen Vertretern können die Analyten auch thermisch desorbiert werden.

Oxide mit und ohne Kohlenstoffbelegung

Hierzu zählen Kieselgel, ANGI-Sorb und Titanisorb. Für eine nähere Beschreibung siehe Kapitel 3.3.

Adsorbens	Ober- fläche	Temp. Limit	Verwendung (Beispiele)
	[m ² g ⁻¹]	[°C]	
<i>Aktivkohle</i>			
Aktivkohle aus Kokosnüssen	1070	220	wg. irreversibler Adsorption unbrauchbar
<i>Graphitisierter Kohlenstoff</i>			
Carbotrap	100	400	Von C ₄ -Kohlenwasserstoffen
Carbotrap C	10	400	(KWs) bis PCBs und PAHs
Carbopack B	100	> 400	C ₁ – C ₁₀ -Verbindungen wie
Carbopack C	10	> 400	KWs, Alkohole, Amine, Ketone,
Carbopack F	5		Phenole, Säuren
<i>Molekularsiebe</i>			
Carbosieve G	910	225	
Carbosieve S III	820	400	
Carboxen 563	510	400	
Carboxen 564	400	400	Leichtflüchtige KWs von Ethan bis Pentan
Carboxen 569	485	400	
Carboxen 1000	1200	400	
Carboxen 1004	1100	225	

Tab. 4-1 Eigenschaften von Aktivkohle, graphitisierten Kohlenstoffen und kohlenstoffhaltigen Molekularsieben (nach [Núñez 1984; Camel 1995])

Adsorbens	Polymer	Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Temp. Limit [°C]	Verwendung (Beispiele)
Tenax				
GC	2,6-Diphenyl-p-phenyloxid	19 – 30	450	
TA	2,6-Diphenyl-p-phenyloxid	35	300	C ₆ – C ₁₄ KWs,
GR	2,6-Diphenyl-p-phenyloxid + 23 % Graphit		350	Halogen-KWs
Chromosorb				
101	Styrol-divinylbenzol Copolymer	350	275	SO ₂ ,
103	Quervernetztes Polystyrol	350	275	Blei,
104	Acrylonitril-divinylbenzol Copolymer	100 – 200	250	Pestizide, Arbeitsplatz- messungen
106	Polystyrol	700 – 800	225	
107	Polyacrylester	400 - 500	225	
Porapack				
N	Polyvinylpyrrolidon	225 – 350	190	Schwefel-KWs,
Q	Ethylvinylbenzol- divinylbenzol Copolymer	500 - 600	250	Halogen-KWs, Wasser, Ester, Fettsäuren,
R	Polyvinylpyrrolidon	450 - 600	250	Alkohole,
S	Polyvinylpyridin	300 – 450	250	Aldehyde.
HayeSep				
D	Divinylbenzol Copolymer	795	290	
P	Styrol-divinylbenzol Copolymer	165	250	siehe Porapack
Q	Divinylbenzol Copolymer	582	275	
XAD				
2	Styrol-divinylbenzol Copolymer	300	200	Aromaten
7	Polymethacrylat	450	150	
8	Polymethyl-methacrylat	140	150	
LiChrolut EN	Styrol-divinylbenzol Copolymer	1200		Flammschutz- mittel (bromiert)
PUF	Polyurethan-Schaum			Halogen-KWs

Tab. 4-2 Handelsnamen, Polymerstruktur und Eigenschaften einiger poröser Polymere (nach [Núñez 1984; Pellizzari 1991; Camel 1995]).

4.1.2.4 Durchführung der Probenahme

Bei Low-Volume-Probenahmen befindet sich das Adsorbens in einem Glasröhrchen (Duran-Glas), das mit einer kleinen Pumpe verbunden ist. Mit einem Fluss von ca. 1 – 5 L/h wird Luft durch das Adsorbens gezogen (Gesamtvolumen 1 – 100 L). Zur Kontrolle des Durchbruchs wird ein zweites Röhrchen in Serie geschaltet [McConnell 1998; Fischer 1999].

Bei High-Volume-Probenahmen an festen Adsorbentien ist zwischen Polyurethan-Schaum und sonstigen Adsorbentien zu unterscheiden. Polyurethan-Schaum (*polyurethane foam*, PUF) wird in zylindrischer Form (Durchmesser 3 – 10 cm, Länge 5 – 30 cm) in ein Glasrohr von etwas geringerem Innendurchmesser (zur Vermeidung von Randgängigkeit) gepresst. Das Glasrohr wird an eine Pumpe angeschlossen und Luft mit einem Fluss von 5 – 50 m³/h durchgesogen (Gesamtvolumen 100 – 1000 m³). In der Regel befindet sich am Eingang der Sammelröhre ein Partikelabscheider [Cessna 1995; McConnell 1998; Peters 2000].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Luftproben auf 100 g Kieselgel, 100 g ANGI-Sorb und 150 g Titanisorb gesammelt. Dazu werden die im Labor hergestellten bzw. vorbehandelten Adsorbentien in zugeschmolzenen Erlenmeyer-Kolben zum Probenahmeort transportiert. Dort werden die Kolben geöffnet und das Adsorbens (Sammelschicht) zusammen mit dem gleichen oder einem anderen Adsorptionsmaterial (Durchbruchschicht) in ein Edelstahlsieb (Maschengröße 100 µm) geschüttet. Durch Glattstreichen mit einem Spatel wird eine möglichst ebene Befüllung erzielt. Die Schichten sind durch Glasfaserfilter getrennt; ebenso befindet sich über der Sammelschicht ein Glasfaserfilter. In Einzelfällen wurden auch drei Adsorbens-Schichten verwendet (Sammelschicht, Durchbruch 1, Durchbruch 2). Das Sieb wird - am unteren Rand mit einem Gummiring versehen - in einen Topf gestellt, der unten eine kreisförmige Öffnung hat. Durch den Gummiring wird das Sieb bei Anlegen von Unterdruck luftdicht an den Topf gesogen; durch die Öffnung und somit zur Turbine kann Luft deshalb nur durch das Sieb (d.h. durch das Adsorbens) gelangen, was für eine korrekte Volumenmessung unerlässlich ist. Der Topf wird mit einem Deckel so verschlossen, dass nur seitlicher Luftzutritt möglich ist. Dadurch wird das Eindringen von Regenwasser weitgehend vermieden.

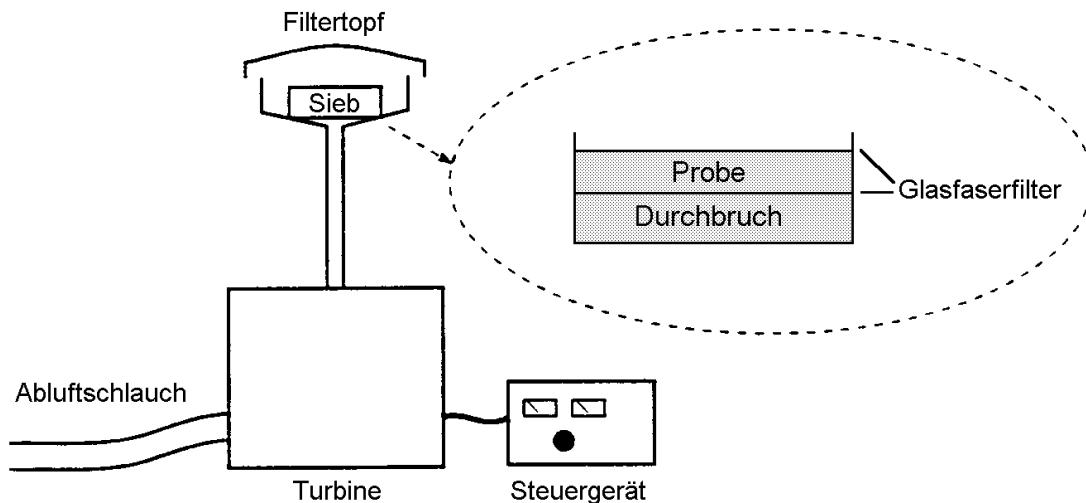


Abb. 4-1 Schematische Darstellung eines High-Volume-Samplers (aus [Führer 1996a]).

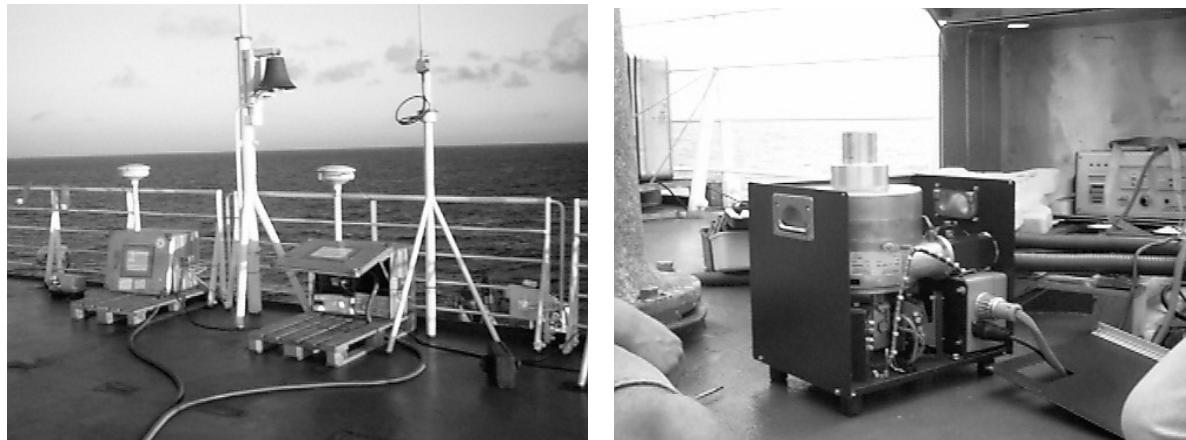


Abb. 4-2 a und b: Einsatz der High-Volume-Sampler an Bord der FS Polarstern (aus [Mittermaier 1999]) und Reparatur eines Defekts.

Die bislang beschriebenen Tätigkeiten erfolgen bei Einsatz der High-Volume-Sampler an Bord der FS „Polarstern“ in einem Labor unterdeck. Der Sammeltopf wird dann zum High-Volume-Sampler gebracht und mit einem Bajonett-Verschluss auf ein Rohr gesteckt, welches wiederum mit der Turbine verbunden wird. Mit einem Steuergerät kann der gewünschte Fluss sowie die Gesamtsammelmenge eingestellt werden. Ein Abluftschauch verhindert, dass die gleiche Luft mehrmals beprobt wird. Zum Schutz der Turbine und des Steuergerätes vor Regen und Gischt sind beide während der Probenahme in einer Aluminiumkiste verpackt.



Abb. 4-3 a und b: Abfüllen des beprobten Adsorbens (hier: Kieselgel) und Zuschmelzen des Erlenmeyerkolbens

Nach Beendigung der Probenahme wird der Sammeltopf zurück ins Labor gebracht. Dort werden die einzelnen Adsorbens-Schichten mittels Trichter und Löffel wieder in die Erlenmeyerkolben zurückgefüllt und die aufgesetzten Glasrohre abgeschmolzen (siehe Abb. 4-3). Dadurch ist eine kontaminationsfreie Aufbewahrung der beprobten Adsorbentien bis zur Aufarbeitung im Labor gewährleistet.

4.2 Probenvorbereitung

4.2.1 Probentransport und -lagerung

Probentransport und -lagerung sind selbstverständlich nur für die offline-Methoden von Belang. Aber auch von den offline-Methoden ist eigentlich nur die Adsorption an Feststoffen wirklich zu einer vom Probenahmeort zeitlich und räumlich entfernten Analyse geeignet: Bei der Probenahme in Kanistern ist das Volumen der Behälter für den Transport meist hinderlich; in einer Flüssigkeit absorbierte oder ausgefrorene Spurenstoffe können ebenfalls kaum oder gar nicht transportiert werden. In der weiteren Besprechung des Analytischen Prozesses werden nur noch Luftprobenahmen an festen Adsorbentien berücksichtigt.

Low-Volume-Adsorbensröhrchen werden in ein größeres Glasrohr luftdicht eingeschmolzen, zum Schutz vor Lichteinwirkung mit Aluminiumfolie umwickelt und stoßfest verpackt. Beim High-Volume-Sampling werden die beprobten Adsorbentien in geglühte Erlenmeyer-Kolben aus Duranglas gefüllt und durch Zuschmelzen des oben aufgesetzten Glasrohres luftdicht verschlossen. Für den Transport der Proben in die Labors der Universität Ulm werden die Kolben in steife Aluminiumfolie (Dicke 0,3 mm; normale Haushalts-Aluminiumfolie ist 0,1 mm dick) gewickelt, wobei die sich aufgrund der Steifheit bildenden Falten stoßabsorbierend wirken. Die Kolben werden in stabile Expeditionskisten gepackt, welche innen mit Styropor ausgekleidet sind. Zwischen die einzelnen Kolben kommen Lagen aus Schaumstoff.

In Glasrohre bzw. –kolben luftdicht eingeschmolzen und mit Aluminiumfolie vor Lichteinwirkung geschützt, können die beprobten Adsorbentien ohne erkennbare Veränderung monatelang aufbewahrt werden. Falls zu den Analyten temperaturempfindliche Substanzen gehören, erfolgt die Aufbewahrung in einem Kühlschrank oder Kühlraum, ansonsten können die Luftproben auch bei Raumtemperatur aufbewahrt werden.

4.2.2 Desorption

Die Desorption der Analyten vom Adsorptionsmittel kann prinzipiell auf zweierlei Weise geschehen: Extraktion mit einem Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch oder thermische Desorption. In der Wahl der Methode ist man nicht grundsätzlich frei, da manche Adsorbentien nur für eine Desorptionsart geeignet sind (vgl. Kapitel 4.1.2.2). Eine weitere Beschränkung stellt unter Umständen die Menge des verwendeten Adsorptionsmittels dar, da Thermodesorption bei großen Adsorbensmengen apparativ immer schwieriger wird, während die Lösemittlextraktion keiner Beschränkung unterliegt. Für die Lösemitteldesorption spricht vor allem, dass der Bestimmung Trenn- und Reinigungsschritte vorgeschaltet werden können und dass hier Bestimmungen nach verschiedenen Analysemethoden möglich sind. Letzteres erhöht die Sicherheit der qualitativen und quantitativen Analyse. Nachteil ist insbesondere die Möglichkeit des Blindwerteintrags durch die verwendeten Lösemittel. In der Praxis werden in der Regel Low-Volume-Proben thermisch und High-Volume-

Proben mit Lösemitteln desorbiert. Vor- und Nachteile beider Methoden sind in nachstehender Tab. 4-3 gegenübergestellt.

Desorption	Vorteile	Nachteile
thermisch	keine Verdünnung der Analyten schnelle Durchführung	Diskriminierung hochmolekularer Verbindungen begrenzte Desorptionstemperatur keine Vortrennung komplexer Mischungen möglich
Lösemittel	weitere Aufarbeitung (Clean-up, Gruppentrennung) möglich Variabilität durch verschiedene Lösemittel(gemische) Mehrfachbestimmung möglich	Verluste beim Einengen möglich Kontaminationsgefahr durch Lösemittel Lösemittelpeak im Chromatogramm

Tab. 4-3 Vergleich von Thermodesorption und Lösemitteldesorption

In der vorliegenden Arbeit wurde in Anlehnung an die Methode zur Desorption Polyhalogenierter Anisole [Führer 1996a] mit 300 mL einer Mischung aus Hexan / Methyl-*tert*-butylether (9:1, V:V) heißextrahiert (Dauer 20 Stunden). Dieses Lösemittelgemisch hat eine ähnliche Elutionskraft wie die dort verwendeten Lösemittel Dichlormethan und Diethylether, ohne deren Nachteile der ECD-Aktivität bzw. der Notwendigkeit der Reinigung zu besitzen. Zusammen mit dem Adsorbens wurden als Wiederfindungsstandard je 60 ng ϵ -HCH und Pentafluorbenzonitril (PFBN) in die Extraktionshülse gegeben. Da die Analyten im Extrakt für eine Bestimmung in viel zu geringer Konzentration vorliegen, muss dieser eingeengt werden. Dazu versetzt man ihn mit 0,5 mL *iso*-Octan als Keeper und engt am Rotationsverdampfer ein.

Bei der Desorption muss ebenso wie bei den nachfolgenden Schritten peinlich genau darauf geachtet werden, dass die Probe nicht durch die Laborluft oder durch Lösemittel kontaminiert wird. Es wurde deshalb ausschließlich unter einem Abzug extrahiert, dessen Blindwert durch das Betreiben einer Soxhletapparatur mit reinem Lösemittel überprüft worden war.

Die verwendeten Lösemittel hatten nanograde-Qualität. Die verwendeten Chemikalien und die Glaswolle wurden durch Erhitzen im Muffelofen gereinigt. Sämtliche Glas- und Metallgeräte, wie z.B. Pinzetten, wurden in einer Laborspülmaschine gespült und bei 350 °C mindestens 12 h im Muffelofen ausgeheizt. Vor der Verwendung wurden die Geräte mit Aceton ausgespült.

Die Rotationsverdampfer wurden jeden Morgen durch zügiges Destillieren einer 1:1 Mischung Aceton/Hexan bei 35 °C und 450 hPa gereinigt. Die Belüftung der Rotationsverdampfer wurde nur über eine mit Aktivkohle gefüllte Kartusche durchgeführt.

4.2.3 Matrixabtrennung und Gruppentrennung

Ein wesentlicher Vorteil der Desorption durch Lösemittel ist die Möglichkeit, Matrix abzutrennen und die Analyten bereits vor der eigentlichen gaschromatographischen Trennung zu fraktionieren. Dies kann mittels Normalphasen-Hochleistungs-Flüssigchromatographie (NP-HPLC) oder in selbst gepackten Schwerkraftsäulen geschehen.

Bei der Fraktionierung mittels NP-HPLC wird das eingeengte Eluat auf z.B. eine Aminopropyl-Kieselgel-Phase gegeben und dann mir definierten Volumina verschiedener Lösemittel(gemische) eluiert [Schantz 1993]. Das HPLC-System wird dabei ohne Detektor betrieben, da die Nachweisstärke eines UV-Detektors für die geringen Konzentrationen der Organochlorverbindungen ohnehin nicht ausreichen würde. Durch Auswahl aus möglichen stationären Phasen mit unterschiedlichen Trenneigenschaften kann die Trennung auf das aktuelle Problem angepasst werden [Ballschmiter 1998]. Die NP-HPLC-Fraktionierung kann auch als Backflush-Methode eingesetzt werden [Arend 1997].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Schwerkraftsäulen verwendet [Jansson 1979]. Im Unterschied zu [Führer 1996a] wurde aus Umweltschutzgründen auch bei diesem Schritt auf die Verwendung von Dichlormethan verzichtet. Da auch der alternativ verwendbare Diethylether nicht unproblematisch ist (Notwendigkeit der Reinigung über Natrium), wurde eine weitere Alternative gesucht und in Methyl-*tert*-butylether (MTBE) gefunden. Die 3:1-Mischung (m:m) von Hexan und MTBE hat eine ähnliche Elutionskraft wie die in [Führer 1996a]

verwendeten Gemische Pentan / Diethylether (3:1) und Pentan / Dichlormethan (4:1). Ausgehend von dieser Entscheidung wurden auch die für die Desorption (Kapitel 4.2.2) verwendeten Lösemittel gewählt. Wenn nämlich im gesamten Aufarbeitungsprozess möglichst wenig verschiedene Lösemittel verwendet werden, sind auch die Quellen des Blindwerteintrages eingrenzbar.

Als stationäre Phase in der flüssigchromatographischen Gruppentrennung wurde Kieselgel verwendet. Zur Konditionierung wird das Kieselgel über Nacht bei 350 °C geäugt, mit 3 % demineralisiertem Wasser desaktiviert und mehrere Tage konditioniert. Die Aufbewahrung erfolgt in einem Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen. Eine Schwerkraftsäule ($L = 25$ cm; $d_c = 1$ cm) wird nach unten mit etwas Glaswolle (2 h bei 350 °C geäugt) verschlossen und mit 4,5 g Kieselgel in Hexan nass gepackt. Die ca. 20 cm hohe Kieselgelschicht wird noch 1 cm hoch mit Natriumsulfat (24 h bei 600 °C gereinigt) bedeckt. Die stationäre Phase wird mit 20 mL Hexan voreluuiert, um evtl. noch vorhandene Verunreinigungen zu beseitigen.

Die Probenlösung (ca. 0,5 mL) wird mit einer Pasteurpipette auf die Säule aufgetragen und eine erste Fraktion mit 19 ml Hexan (LC1) eluiert. Diese Fraktion enthält unpolare Verbindungen wie Alkane, einen Großteil der Polychlorierten Biphenyle (PCBs) sowie Chlorbenzole, darunter auch Pentachlorbenzol und Hexachlorbenzol. In der zweiten Fraktion (LC2), bestehend aus 25 ml Hexan / MTBE (3:1, m:m) eluieren die halogenierten Anisole (darunter A19 und A33), PCBAs, PCBNs, TCDMB, HCHs und der interne Standard Pentafluorbenzonitril (PFBN). In der dritte Fraktion (LC3, 30 mL MTBE) eluieren polarere Verbindungen. Ein Durchbrechen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Analyten in die LC3 wurde auch bei Realproben nicht festgestellt.

Die Fraktionen werden mit den internen Standards für die Quantifizierung versetzt (je 40 ng 1,1,1,2,2,3,3-Heptachlorpropan (HCP) und 1,2,3,4-Tetrachlor-naphthalin (TCN) in Form einer Lösung in *iso*-Octan mit $c = 200$ pg/µL) und auf ein Endvolumen von ca. 400 µL eingeengt. Die eingeengten Fraktionen können in Spitzreagenzgläsern mit Schliff (Zentrifugengläser) aufbewahrt werden. Dabei ist unbedingt darauf zu achten, dass die Schiffe mit Teflonringen [Glindemann 1993] abgedichtet werden, da sonst erhebliche Verluste zu beobachten sind. Baldmöglichst erfolgt jedoch eine Teilung der Lösung und Überführung in

Autosampler-Vials mit Teflondichtung. Dazu werden der Lösung 200 µL entnommen und in ein Vial mit 250 µL-Einsatz überführt. Der Rest wird mit *iso*-Octan auf 2 mL aufgefüllt und in ein 2,5 mL-Autosamplervial ohne Einsatz überführt. Die verdünnte Probe wird mit GC-ECD analysiert, die konzentrierte Probe mit GC-MSD im EI-Modus untersucht.

Nachstehende Abb. 4-4 zeigt den gesamten Aufarbeitungsprozess in schematischer Darstellung. Auf der folgenden Seite sind beispielhaft HRGC/MSD-Scan-Chromatogramme der LC3-Fraktionen von drei Luftproben abgebildet. Die Zuordnungen sind nicht durch Referenzverbindungen abgesichert. In Tab. 4-4 (Seite 107) wird die Verteilung der untersuchten Substanzen auf die Fraktionen der Gruppentrennung dargestellt.

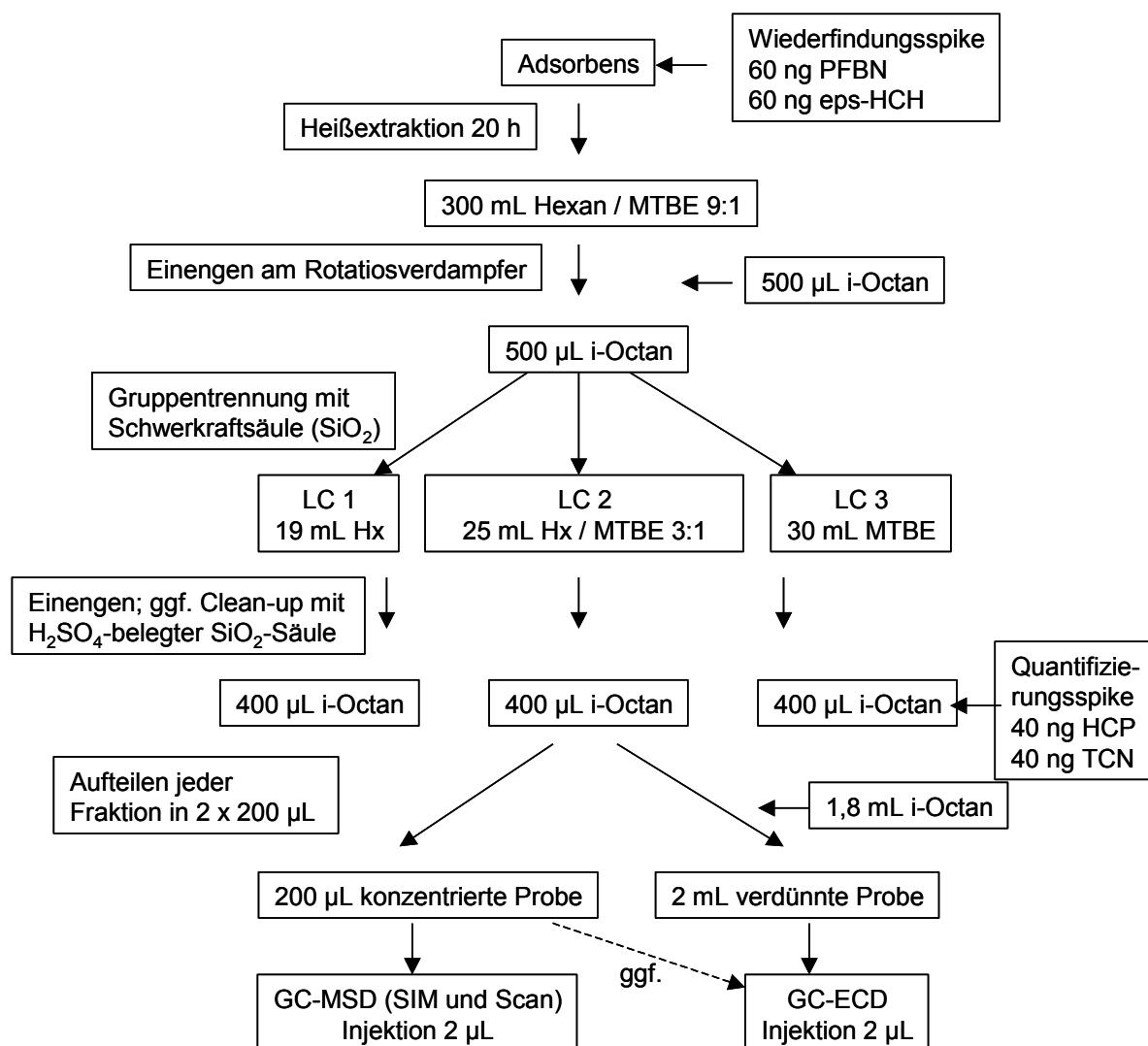


Abb. 4-4 Schema der Probenaufarbeitung von Luftproben

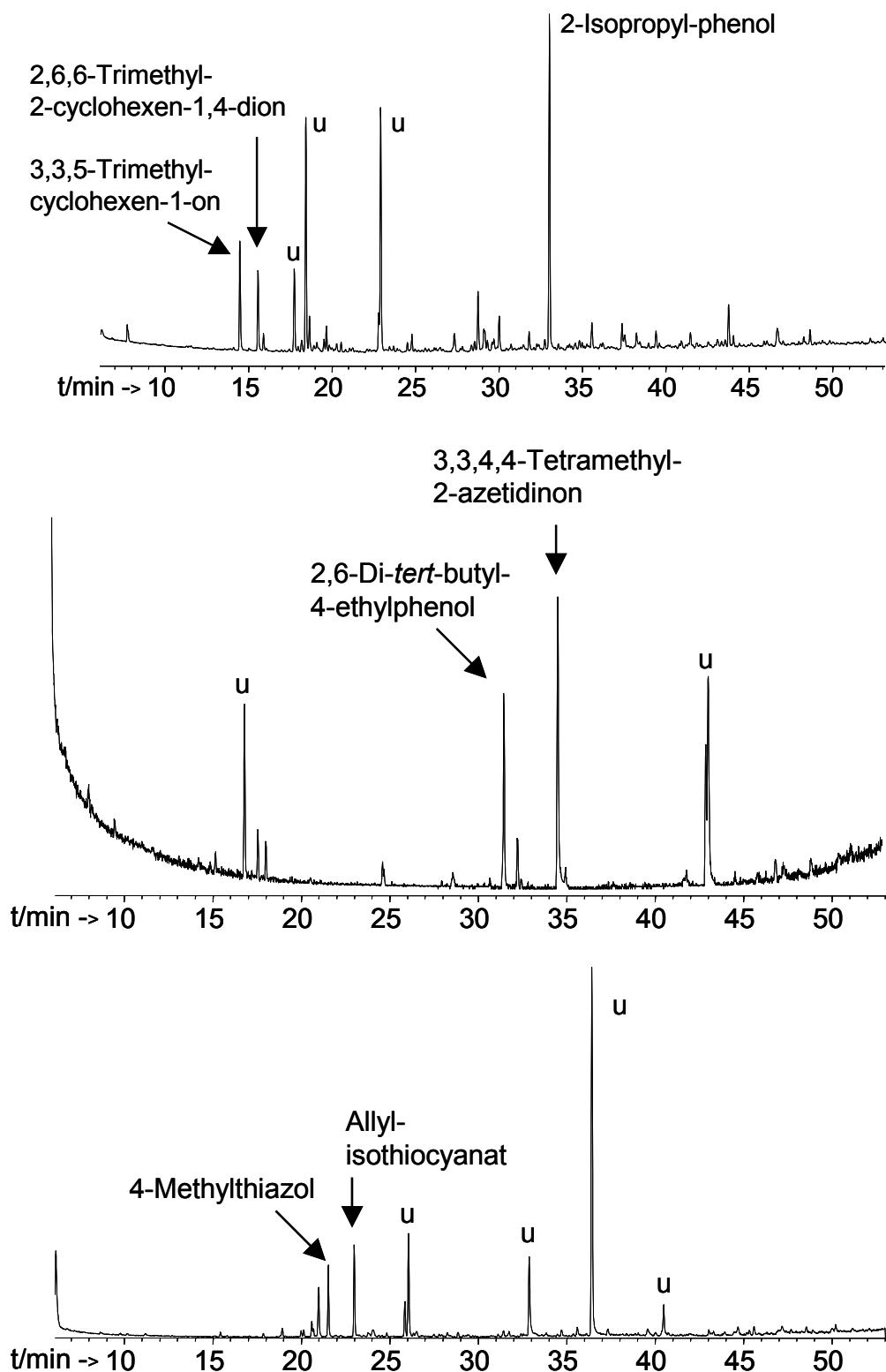


Abb. 4-5 a-c: HRGC(MN1701)/MSD-Chromatogramme der LC3-Fraktionen von Probe 6 (Titanisorb; Sammelvolumen 467 m³), 40 (Kieselgel; Sammelvolumen 200 m³) und 46 (ANGI-Sorb; Sammelvolumen 350 m³); Scan-Modus, Trennbedingung MSD1. Die vorläufigen Zuordnungen sind nicht durch Referenzverbindungen abgesichert.

Fraktion	LC1	LC2	LC3
Eluent	n-Hexan	n-Hexan / MTBE 3:1, m:m	MTBE
Volumen	19 mL	25 mL	30 mL
Verbindungen	PCBz, HCB	PCBAs, PCBNs, A19, A33, TCDMB, HCHs	

Tab. 4-4 Verteilung der untersuchten Organohalogenverbindungen auf die Fraktionen der Gruppentrennung.

4.2.4 Schwefelsäure-Cleanup

In hochbelastete Luftproben können auch nach der Gruppentrennung noch Reste der Matrix vorhanden sein. Dies betrifft vor allem die Proben, die bei ungünstigen Windbedingungen gesammelt wurden und die deshalb die Abgasfahne des Schiffes enthalten (vgl. Kapitel 3.4). Man erkennt dies an einer Gelb- bis Braunfärbung der eingeengten Lösung. Diese Lösungen werden einem weiteren Cleanup-Schritt unterworfen.

Dazu wird Kieselgel, das über Nacht bei 350 °C geäugt wurde, mit konzentrierter Schwefelsäure belegt (20 mL konzentrierte Schwefelsäure für 100 g Kieselgel) und einige Tage konditioniert [Buchert 1982]. In eine Glassäule werden zuerst 3 g Kieselgel (3 % H₂O), dann 5 g Kieselgel (mit Schwefelsäure belegt), und schließlich 2 g Kieselgel (3 % H₂O), in Hexan eingeschlämmt. Nach oben wird das Kieselgel 1 cm hoch mit Natriumsulfat bedeckt. Eluiert wird mit 50 mL Lösemittel. Für die Nachreinigung einer LC1-Fraktion wird n-Hexan, für eine LC2-Fraktion Hexan / MTBE (3:1, m:m) verwendet.

Störende Begleitsubstanzen (u.a. Aromaten, Alkylaromaten, Chinone) werden durch diesen Reinigungsschritt hydrolysiert oder oxidiert, und die polaren Reaktionsprodukte bleiben auf dem Kieselgel adsorbiert. Alle untersuchten Organohalogenverbindungen gehen aus diesem Aufarbeitungsschritt unverändert hervor. Falls das eingeengte Eluat dieser Reinigung nach wie vor gelb gefärbt war, wurde es der gleichen Reinigungsprozedur ein zweites Mal unterzogen. Danach war in der Regel keine Gelbfärbung mehr zu erkennen. Die

wenigen Proben bei denen dies doch der Fall war, wurden zum Schutz der Kapillaren und Detektoren in den Gaschromatographen nicht weiter analysiert. Allerdings ist die Abwesenheit einer Gelbfärbung des Eluats kein sicheres Indiz dafür, dass die Probe weitgehend frei von störendem Untergrund ist.

4.3 Qualitative und Quantitative Bestimmung

4.3.1 Bestimmungsmethoden

Für die Bestimmung organischer Verbindungen steht eine Vielzahl von Methoden zu Verfügung. Dazu zählen:

Methode	Analyten (Beispiel)	Referenz
<i>Chromatographische Methoden</i>		
Dünnschichtchromatographie	Alkylnitrate	[Pfuhl 1998]
Flüssigchromatographie	Aldehyde	[Geng 1992]
Gaschromatographie	aliphatische Kohlenwasserstoffe	[de Zeeuw 1987]
Ionenchromatographie	organische Säuren	[Suzuki 1997]
Kapillarelektrophorese	organische Säuren	[Surowiec 1998]
<i>Spektroskopische Methoden</i>		
UV/VIS-Spektrometrie	Aldehyde	[Altshuller 1963]
Infrarot-Spektrometrie	Benzinadditive	[Mittermaier 1994]
Spektrofluorimetrie	PAHs	[DuBois 1967]
Tunable Diode Laser Absorption Spectrometry (TDLAS)	Formaldehyd	[Wert 2001]
Differential Optical Absorption Spectrometry (DOAS)	Formaldehyd	[Audige 1996]
<i>Sonstige Methoden</i>		
Massenspektrometrie	Freone	[Pagotto 1994]
Chemolumineszenz	Terpene	[Hills 1990]
Gravimetrie	planare PAHs	[Finklea 1998]
Piezo-Sensorik	Phenole	[Korenman 1997]

Tab. 4-5 Methoden zur Bestimmung organischer Verbindungen in der Luft

Die Wahl der Bestimmungsmethode hängt – abgesehen von der Beschränkung durch die apparative Ausstattung des jeweiligen Labors – vor allem von der Art und Zahl der zu bestimmenden Analyten ab. Für Multikomponentenanalytik eignen sich besonders hochauflösende chromatographische Methoden wie z.B. die Gaschromatographie. Bei diesem gekoppelten analytischen Verfahren ist ein (weiterer) Schritt der Probenvorbereitung (die chromatographische Trennung in der Kapillare) mit der eigentlichen Bestimmung (im Detektor) in einem Gerät vereinigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die qualitative und quantitative Analyse mittels Gaschromatographie vorgenommen.

4.3.2 Detektoren in der Gaschromatographie

In der Gaschromatographie stehen unterschiedliche Detektoren zu Verfügung [Sevcik 1976]. Dazu zählen:

- Atomemissionsdetektor (AED) [Schmid 1990]
- Elektroneneinfangdetektor (ECD) [Poole 1982]
- Flammenionisationsdetektor (FID) [Schäfer 1987]
- Fourier-Transformations-Infrarotdetektor (FT-IRD) [Ragunathan 1999]
- Massenselektiver Detektor (MSD) [Schimmel 1993]

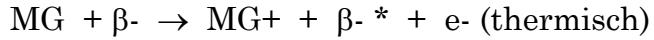
Im Rahmen dieser Arbeit wurden ECD und MSD verwendet.

4.3.2.1 Elektroneneinfangdetektor (ECD)

Der ECD gehört zur Gruppe der Strahlungionisationsdetektoren [Lovelock 1960]. Er wird in der Spurenanalytik von Organohalogenverbindungen am häufigsten verwendet. Die Wirkungsweise des ECD beruht darauf, dass das Make-up-Gas (z.B. Argon-Methan-Gemisch oder – hier verwendet - Stickstoff) von der β -Strahlung eines radioaktiven ^{63}Ni -Präparats oder auf anderem Wege [Wentworth 1999] ionisiert wird. Die dabei produzierten thermischen Elektronen (je β -Teilchen ca. 100) werden pulsweise von einer Kollektoranode angezogen. Der dadurch entstehende Grundstrom wird verringert, wenn Elektronen durch eine mit dem Trägergas eluierte elektronenaffine Substanz AB eingefangen werden. Der Grundstrom wird dann durch Erhöhung der Pulsfrequenz konstant

gehalten, Messgröße ist also die Pulsfrequenz. Die wichtigsten Prozesse im ECD sind:

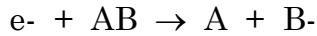
Ionisation des Make-up-Gases (MG)



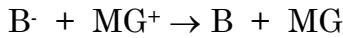
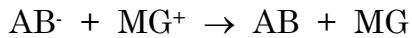
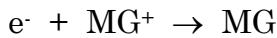
Nicht-dissoziative Anlagerung an elektronenaffine Substanz (hohe Detektortemperatur; Halogenverbindungen außer Fluor):



Dissoziative Anlagerung an elektronenaffine Substanz (niedrige Detektortemperatur; Fluorverbindungen und konjugierte Systeme)



Daneben treten auch unerwünschte Reaktionen auf:



Die relative Empfindlichkeit des ECD hängt stark von der detektierten Substanz ab und umfasst von Benzol bis Trichlorfluormethan acht Größenordnungen [Poole 1982]. Sie kann sich aber auch bei gleichartigen Verbindungen wie den PCBs sogar innerhalb eines Chlorierungsgrades um den Faktor 3 unterschieden [Mittermaier 1996].

4.3.2.2 Massenselektiver Detektor (MSD)

Je nach Ionisierungsart sind MSD mit chemischer Ionisation (CI) [Chaler 1998; Giese 2000] und mit Elektronenstoßionisation (EI) [Holland 1983; Kawata 1995] zu unterscheiden. Nachfolgend wird nur die in dieser Arbeit ausschließlich verwendete Elektronenstoßionisation besprochen. Dabei werden die aus der Kapillare austretenden Moleküle in der Ionenquelle durch Elektronenbeschuss ionisiert. Die hierfür benötigten Elektronen treten aus einem Filament aus und werden senkrecht zum Gasstrom auf eine Energie von 70 eV beschleunigt. Da die durch die Elektronen übertragene Energie wesentlich höher als die

Ionisierungsenergie ist, entstehen stark angeregte Molekülionen. Diese können ihre überschüssige Energie durch Umlagerungs- und / oder Fragmentierungsreaktionen abgeben. Weil die Aufenthaltsdauer der Ionen in der Ionenquelle nur ca. 10^{-6} s beträgt und nur die in diesem Zeitraum entstandenen Fragmentionen detektiert werden, hängt das erhaltene Massenspektrum entscheidend von der Kinetik verschiedener denkbarer Umlagerungs- und Fragmentierungsreaktionen ab [Oehme 1996a].

Durch Abstoßung vom positiv geladenen Repeller werden die entstandenen Ionen in Richtung eines elektronischen Linsensystems beschleunigt. Die ungeladenen Moleküle werden aus der Ionenquelle kontinuierlich abgesaugt. Im Linsensystem wird der aus der Ionenquelle austretende Ionenstrahl fokussiert und gelangt von dort aus in den Quadrupol-Massenfilter. Dieser besteht aus vier Metallstäben von etwa 1 cm Durchmesser und 20 cm Länge. An jeweils zwei gegenüberliegenden Stäben liegt eine Gleichspannung an, der eine Wechselspannung überlagert ist. In Abhängigkeit von den gerade anliegenden Spannungen haben jeweils nur Ionen mit einem ganz bestimmten Masse / Ladungs - Verhältnis (m/z) die Möglichkeit, die Quadrupol-Stäbe zu passieren. Alle anderen Ionen besitzen eine instabile Flugbahn und kollidieren beispielsweise mit den Stäben, werden dort neutralisiert und können als neutrale Moleküle nicht mehr auf den Analysator auftreffen. Durch Variation der Spannungen können nacheinander Ionen mit verschiedenen m/z - Verhältnissen gemessen werden.

Die Ionen gelangen nach Passieren des Quadrupol-Massenfilters auf einen Sekundärionenvervielfacher (SEV), auf dem sie beim Auftreffen auf eine Konversionsdynode durchschnittlich 3 Elektronen herausschlagen, die ihrerseits wieder mehrere Elektronen auslösen usw. Durch diesen Verstärkungseffekt ist es möglich, bereits 30 auf den Detektor auftreffende Ionen nachzuweisen.

Die Detektion kann prinzipiell auf zwei verschiedene Arten erfolgen, je nachdem, welche Fragestellung ansteht: Identifizierung, Verifizierung oder Target-Analyse der betrachteten Analyten.

Im Scan-Modus (Total Ion Current, TIC) werden nacheinander Ionen jedes m/z -Verhältnisses in einem einstellbaren Bereich erfasst.

Im SIM-Modus (Single Ion Monitoring) werden nur einige ausgewählte Ionen erfasst; dadurch erhöht sich die Nachweisstärke deutlich, allerdings tritt natürlich ein Informationsverlust auf, da keine vollständigen Massenspektren mehr erhalten werden.

Im allgemeinen wird eine unbekannte Probe zunächst im Scan-Modus analysiert und die Komponenten anhand der Massenspektren identifiziert. Nach Auswahl geeigneter Einzelionenspuren (Indikator-Massen) wird dann im SIM-Modus detektiert und quantifiziert [McFadden 1967].

Nach der Ionisierung kann das hochangeregte Molekülion M^+ * in Fragmente F_1^+ , F_2^+ ... zerfallen. Auch die Fragmente können ihrerseits zu Tochterfragmenten zerfallen. Dies hat zur Folge, dass stark fragmentierende Verbindungen (z.B. HCHs; Abb. 4-6) viele, relativ kleine Signale erzeugen. Wenig bis gar nicht fragmentierende Verbindungen (z.B. Hexachlorbenzol; Abb. 4-7) erzeugen dagegen nur wenige, aber sehr intensive Signale.

Die Nachweisgrenze des MSD im SIM-Modus hängt deshalb prinzipiell von der Fragmentierung der jeweiligen Verbindung ab. Auch werden grundsätzlich schwere Moleküle gegenüber leichten diskriminiert [Schäfer 1986]. Den weitaus größten Einfluss auf die Nachweisbarkeit einer Substanz am MSD hat jedoch der Ionisierungsquerschnitt der jeweiligen Verbindung [Otvos 1956], der direkt die Ionenausbeute (Verhältnis der Zahl ionisierter Moleküle zur Gesamtzahl der Moleküle einer Substanz) beeinflusst. Diese ist bei Aliphaten deutlich kleiner als bei Aromaten, weshalb z.B. die HCHs am MSD wesentlich schlechter detektiert werden als Hexachlorbenzol.

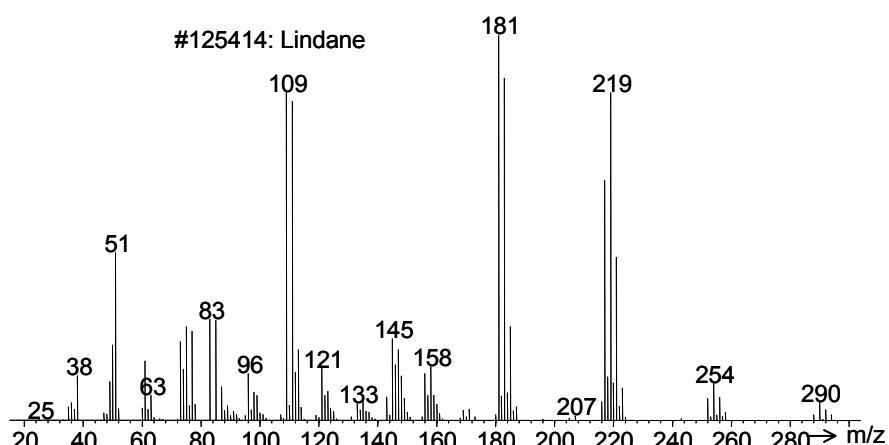


Abb. 4-6 NIST-(EI)-Massenspektrum von γ -Hexachlorcyclohexan

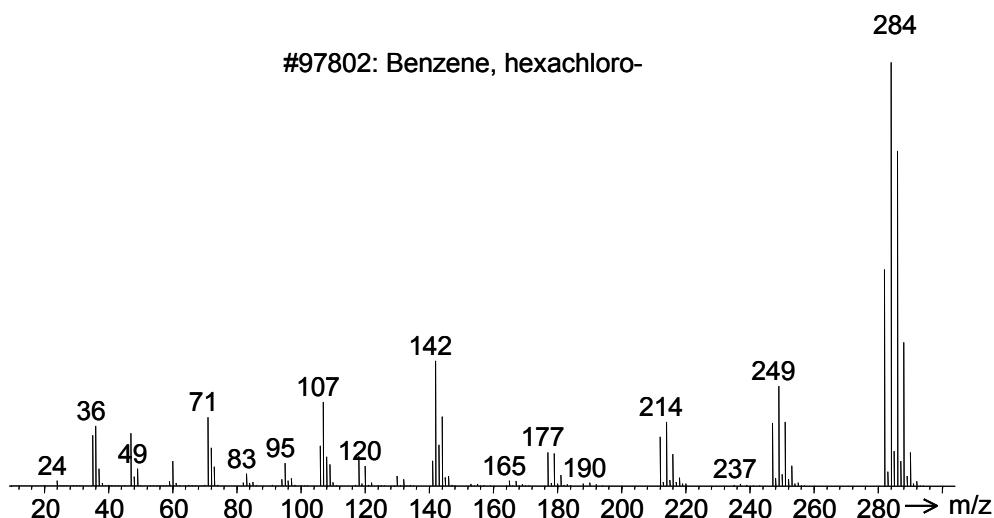


Abb. 4-7 NIST-(EI)-Massenspektrum von Hexachlorbenzol

4.3.2.3 Vergleich der Nachweisstärke von ECD und MSD(EI)

Nachstehende Tab. 4-6 enthält den Molaren Response (MR) und den Relative Molaren Response (RMR) einiger Organohalogenverbindungen am ECD und MSD. Als Bezugsgröße des RMR wurde Hexachlorbenzol gewählt.

	ECD			MSD(EI)		
	MR [counts/fmol]	RMR	rel. SD	MR [counts/fmol]	RMR	rel. SD
PCBz	19,9	0,41	9%	47,7	0,78	5%
HCB	48,9	1,00	-	61,0	1,00	-
A19	51,6	1,06	4%	21,4	0,35	9%
A33	74,5	1,52	8%	21,7	0,36	9%
TCDMB	50,1	1,03	3%	16,5	0,27	9%
α -HCH	62,2	1,27	7%	16,0	0,26	14%
γ -HCH	51,2	1,05	3%	12,9	0,21	13%
TCN	30,0	0,61	8%	64,6	1,07	11%

Tab. 4-6 Molarer Response (MR), Relativer Molarer Response (RMR) und relative Standardabweichung (rel. SD) des RMR einiger Organohalogenverbindungen am ECD und MSD aus 23 bzw. 30 Messungen.

Der Molare Response an ECD und MSD sind nicht direkt vergleichbar, da mit „counts“ physikalisch verschiedene Größen bezeichnet werden. Am ECD wird counts in $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ gemessen, am MSD in (abundance)·s. (Abundance ist die Zahl registrierter Ionen). 1 count stellt bei beiden Geräten jedoch den kleinsten detektierbaren Unterschied dar, was den Vergleich doch möglich macht. Der Molare Response liegt beim ECD um einen Faktor 400 (Pentachlorbenzol) bis 4.000 (γ -HCH) höher als beim MSD; im umgekehrten Verhältnis stehen in erster Näherung die Nachweisgrenzen. Aufgrund der größeren Selektivität des MSD im SIM-Modus liegen die Nachweisgrenzen tatsächlich nur um etwa zwei Größenordnungen höher als beim ECD [Aguilar 1997].

Am ECD zeigen Pentachlorbenzol (PCBz) und Tetrachlornaphthalin (TCN) einen niedrigeren Response als Hexachlorbenzol (HCB). Der Response der anderen Organochlorverbindungen ist mit dem Response von HCB vergleichbar; einen höheren Response zeigt die Organobromverbindung 2,4,6-Tribromanisol (A33). Am MSD zeigen PCBz, HCB und TCN einen Response in vergleichbarer Höhe; deutlich niedriger liegt der Response der übrigen Verbindungen, wobei der Response der HCHs am niedrigsten liegt.

Der Response der HCHs und von HCB am ECD ist ähnlich groß, weil die Moleküle in allen Fällen 6 Chloratome enthalten und somit die Elektronenaffinität der Verbindungen ähnlich groß ist. Am MSD hat HCB dagegen den vier- bis fünffachen Molaren Response der HCHs. Dieser Unterschied liegt darin begründet, dass die Ionenausbeute am MSD für Verbindungen mit π -Elektronensystemen sehr hoch ist [Wiedmann 1995]. HCB enthält im Gegensatz zu den HCHs ein solches π -Elektronensystem, was seine bessere Detektierbarkeit am MSD erklärt.

4.3.3 Qualitative gaschromatographische Bestimmung

Erste Untersuchungen der Luftproben vom Fahrtabschnitt ANT XV/5 des FS Polarstern hatten gezeigt, dass Polychlorierte Naphthonitrile in keinem Fall nachweisbar waren. Aus diesem Grund wurde diese Verbindungen bei der Erstellung der Kalibrierlösungen nicht berücksichtigt.

Aus den Reinsubstanzen bzw. aus Stammlösungen aller PCBA_s und PCB_Ns, aus α -HCH, β -HCH, γ -HCH, ϵ -HCH, aus den Chlorbenzolen PCB_z und HCB, aus den Anisolen A19, A33 und TCDMB sowie aus Pentafluorbenzonitril wurde eine Analytlösung „AL 1“ hergestellt. Die Konzentrationen liegen (von zwei Ausnahmen abgesehen) zwischen 100 pg/ μ L und 3 ng/ μ L in *iso*-Octan. Die Konzentrationen der einzelnen Verbindungen wurde dabei so gewählt, dass der ECD-Response annähernd gleich groß sein sollte. Von PCBA 10 und PCB_N 16 standen nur äußerst geringe Mengen zur Verfügung, was die geringeren Gehalte erklärt.

Aus AL 1 wurde durch Verdünnen AL 2 hergestellt und wiederum hieraus AL 3. Diese Lösungen wurden nun mit den Internen Standards (IS) TCN und HCP versetzt. Aus AL 2 (incl. interne Standards) wurde schließlich noch AL 4 hergestellt. Ergebnis dieser Prozedur ist, dass eine Lösung mit hohen Konzentrationen von Analyten und IS („AL 1 + Spike“), eine Lösung mit mittleren Konzentrationen von Analyten und IS („AL 2“), eine Lösung mit mittlerer Konzentration von IS und niedriger Konzentration von Analyten („AL 3“) sowie eine Lösung mit niedrigen Konzentrationen von Analyten und IS („AL 4“) zur Verfügung steht

Alle Verdünnungen basieren auf Wägungen und nicht auf Volumenmessungen. Die Gewichtskontrolle und damit die Kontrolle über die gleichbleibende Konzentration der Standardlösungen erfolgte durch Führen eines Wägeprotokolls für jeden Messkolben. Die Kolben wurden in dunklen Weithalsflaschen aufbewahrt, in denen zur Verminderung von Verdampfungsverlusten eine gesättigte *iso*-Octan-Atmosphäre erzeugt wurde [Wells 1992].

In nachstehender Tab. 4-7 sind die Gehalte aller Verbindungen in den Analytlösungen aufgeführt.

4 DER ANALYTISCHE PROZESS

Substanz	AL 1	AL 1 + Spike	AL 2	AL 3	AL 4
	Konz [pg/µL]	Konz [pg/µL]	Konz [pg/µL]	Konz [pg/µL]	Konz [pg/µL]
PCBz	424	391	65,3	5,29	5,28
HCB	394	364	60,7	4,91	4,91
A19	359	331	55,3	4,47	4,47
A33	352	325	54,3	4,39	4,39
TCDMB	405	374	62,4	5,05	5,05
α -HCH	392	362	60,4	4,89	4,89
β -HCH	338	312	52,1	4,22	4,21
γ -HCH	369	341	56,8	4,60	4,60
ε -HCH	383	354	59,1	4,78	4,78
PFBN	389	359	59,9	4,85	4,85
PCBA 0	2483	2294	382,9	30,99	30,96
PCBA 1	2415	2232	372,4	30,14	30,12
PCBA 2	2344	2166	361,4	29,25	29,23
PCBA 3	2972	2747	458,3	37,10	37,07
PCBA 4	1273	1176	196,3	15,88	15,87
PCBA 5	1215	1123	187,3	15,16	15,15
PCBA 6	1192	1102	183,9	14,88	14,87
PCBA 7	1237	1144	190,8	15,44	15,43
PCBA 8	1193	1103	184,0	14,89	14,88
PCBA 9	1421	1313	219,1	17,73	17,72
PCBA 10	30	28	4,7	0,38	0,38
PCBA 11	133	123	20,5	1,66	1,66
PCBA 12	205	189	31,6	2,55	2,55
PCBA 13	203	187	31,3	2,53	2,53
PCBA 14	202	186	31,1	2,52	2,52
PCBA 15	207	191	31,9	2,58	2,58
PCBA 16	163	151	25,2	2,04	2,04
PCBA 17	140	129	21,6	1,75	1,75
PCBA 18	156	144	24,0	1,94	1,94
PCBA 19	102	94	15,7	1,27	1,27
PCBN 0	1098	1015	169,4	13,71	13,70

PCBN 1	1085	1003	167,3	13,54	13,53
PCBN 2	1020	943	157,4	12,74	12,73
PCBN 3	1031	953	159,0	12,87	12,86
PCBN 4	538	497	83,0	6,71	6,71
PCBN 5	556	514	85,7	6,94	6,93
PCBN 6	565	522	87,1	7,05	7,04
PCBN 7	549	507	84,6	6,85	6,84
PCBN 8	536	495	82,6	6,69	6,68
PCBN 9	522	483	80,6	6,52	6,52
PCBN 10	326	301	50,3	4,07	4,07
PCBN 11	303	280	46,8	3,78	3,78
PCBN 12	305	282	47,1	3,81	3,81
PCBN 13	303	280	46,8	3,78	3,78
PCBN 14	302	279	46,5	3,77	3,76
PCBN 15	292	270	45,0	3,65	3,64
PCBN 16	88	81	13,6	1,10	1,10
PCBN 17	225	208	34,7	2,81	2,80
PCBN 18	230	213	35,5	2,87	2,87
PCBN 19	186	172	28,7	2,33	2,32
TCN (IS)		355	103,4	80,82	8,37
HCP (IS)		372	106,2	84,57	8,59

Tab. 4-7 Gehalte der Kalibrierlösungen AL 1 – AL 4

Die Peak-Zuordnung erfolgte über den Retentionszeitvergleich mit Einzelstandards bzw. Mischungen von deutlich voneinander entfernt eluierenden Verbindungen (siehe auch Kapitel 3.2.4). Abgesichert wurde die Zuordnung durch Aufnahme von Chromatogrammen mit dem MSD im Full-Scan-Modus (60 – 360 amu) und im SIM-Modus. Die für die MSD-SIM-Messungen aufgezeichneten Ionen sind im Anhang tabelliert (Tab. 9-1 und Tab. 9-2). Abb. 4-8 und Abb. 4-9 zeigen ein HRGC(SIL19)/ECD-Chromatogramm und ein HRGC(DB200)/ECD-Chromatogramm der Analytlösung.

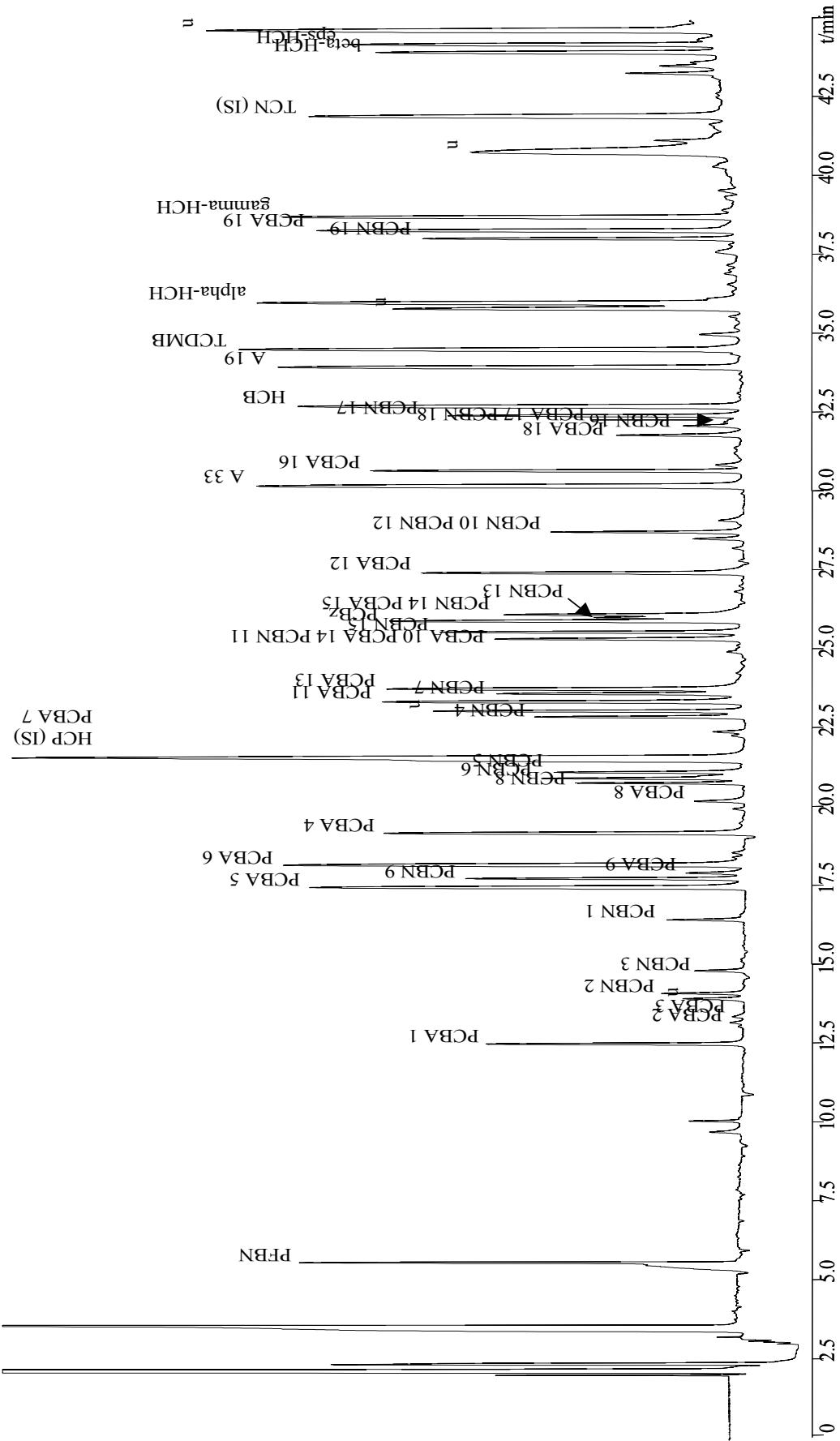


Abb. 4-8 HRGC(SIL19CB)/ECD-Chromatogramm: Analytlösung 4. Masse on column 1 pg – 80 pg. Trennbedingung ECD1

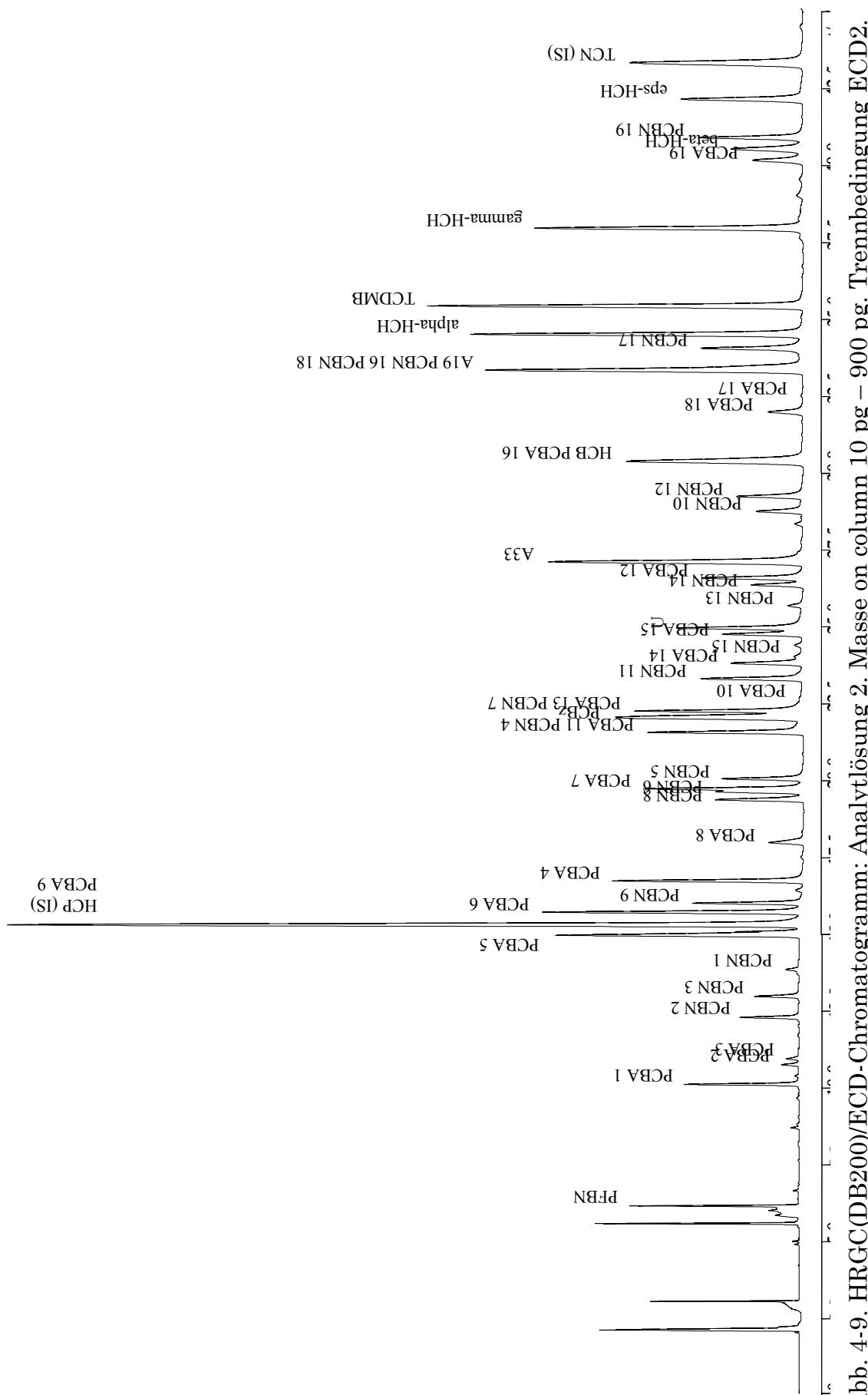


Abb. 4-9. HRGC(DB200)/ECD-Chromatogramm: Analytlösung 2. Masse on column 10 pg – 900 pg. Trennbedingung ECD2.

4.3.4 Quantitative gaschromatographische Bestimmung

Die Quantifizierung der Substanzen erfolgt mit internem Standard (IS). Dies hat den großen Vorteil, dass das in den Gaschromatographen injizierte Volumen nicht jedes Mal genau bekannt sein. Damit eine Substanz als interner Standard verwendet werden kann, muss sie mehrere Bedingungen erfüllen:

- Der IS darf in der Probe vorher nicht enthalten sein.
- Der IS darf im Chromatogramm nicht mit anderen Komponenten koeluiieren.
- Der IS muss als Reinsubstanz oder als Lösung mit bekannter Konzentration zur Verfügung stehen.
- Der IS soll eine Verbindung sein, die in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten den Analyten ähnlich ist.

Den dimensionslosen relativen Responsefaktor (RRF) einer Substanz Y bezüglich IS erhält man gemäß

$$RRF_{IS}(Y) = \frac{RF(Y)}{RF(IS)},$$

wobei für den absoluten Responsefaktor (RF) einer Substanz Y gilt:

$$RF(Y) = \frac{\text{Peakfläche}(Y)}{\text{Gehalt}(Y) \text{ in Stdlsg.}}.$$

Um die systematischen Fehler bei der Quantifizierung klein zu halten, müssen die Konzentrationen der zu bestimmenden Substanzen und des IS in der gleichen Größenordnung liegen wie deren Konzentrationen in den Standardlösungen.

Der Gehalt einer Substanz Y (korrekter: Massenanteil $\omega(Y)$) in der Probe errechnet sich aus den Peakflächen eines Chromatogramms der Probelösung, die den IS in bekannter Menge enthalten muss, nach:

$$\text{Gehalt}(Y) = \frac{\text{Peakfläche}(Y)}{\text{Peakfläche}(IS)} \cdot \frac{\text{Absolutmenge IS}}{RRF_{IS}(Y)} \cdot \frac{1}{\text{Volumen Luftprobe}}.$$

Unter der Absolutmenge des IS ist die gesamte Menge zu verstehen, die der Probelösung zugesetzt wurde, nicht nur die im Injektionsvolumen enthaltene.

Am GC-ECD wurden die Standardlösungen AL 2, AL 3 und AL 4 immer nach 9 Probelösungen (LC1, LC2 und LC3 von 3 verschiedenen Proben) eingespritzt. Am MSD wurde die Standardlösung AL2 im SIM- und im Scan-Modus nach jeweils 12 Probelösungen vermessen (LC1 und LC2 von 3 verschiedenen Proben, jeweils SIM und Scan). Die Quantifizierung erfolgte am ECD über eine Regressionsgerade, die die verwendete Software aus den Gehalten in den Analytlösungen 2 und 4 berechnet hat. Mit Analytlösung 3 wurde die Kalibrierung kontrolliert (*Verification*). Am MSD waren AL 3 und 4 für eine quantitative Bestimmung nicht ausreichend konzentriert; hier wurde eine Einpunkt-Kalibrierung mit AL 2 durchgeführt.

Ursprünglich war geplant, den flüchtigeren Teil der Analyten (bis Trichlorbenzaldehyde und –benzonitrile) mit 1,1,1,2,2,3,3,-Heptachlorpropan (HCP) zu quantifizieren [Schneider 1998], die später eluierenden Analyten (ab A33) mit 1,2,3,4,-Tetrachlornaphthalin (TCN). Leider erwies sich HCP als ungeeignet, da es auf CP SIL 19 mit PCBA 7 und auf DB 200 mit PCBA 9 koeluiert. Darüber hinaus ist der Response am MSD sehr niedrig. Deshalb wurden alle Quantifizierungen über den internen Standard TCN durchgeführt.

4.3.5 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen: Theorie und Praxis

Die Nachweisgrenze (NWG, *limit of detection*, LOD) eines Verfahrens ist definiert als die Menge einer Substanz, die bei der Bestimmung ein Signal/Rauschen-Verhältnis von mindestens 3 ergibt. Für die Bestimmungsgrenze (BG, *limit of quantitation*, LOQ) wird ein Signal/Rauschen-Verhältnis von mindestens 10 vorausgesetzt [Engelhardt 1997].

Geht man davon aus, dass die unterste Grenze des linearen Bereiches des ECD bei 1 pg absolut injizierte Menge einer Organohalogenverbindung liegt, so liegt die Bestimmungsgrenze bei Injektion einer 2 μ L-Lösung in den Gaschromatographen bei 0,5 pg/ μ L. Diese Mindestkonzentration muss in dem eingeengten Probenextrakt vorliegen. Bei einem Endvolumen von 2 mL und einem Luftvolumen von 200 m³ ergibt sich eine Bestimmungsgrenze von 5 pg/m³. Bei höhervolumigen Luftprobenahmen liegt die Bestimmungsgrenze entsprechend niedriger.

Dies sind allerdings nur grobe Abschätzungen, da der Response der einzelnen Verbindungen stark unterschiedlich ist. So wurden z.B. im Chromatogramm von Abb. 4-8 (Seite 118) absolut 74 pg PCBA 3 injiziert; das Signal/Rauschen-Verhältnis liegt bei 15. Von TCN wurden absolut 16,7 pg injiziert; das Signal/Rauschen-Verhältnis liegt bei 500. Insgesamt unterscheiden sich die Bestimmungsgrenzen der beiden Substanzen somit um zwei Größenordnungen.

Allerdings berücksichtigen diese Betrachtungen nur das elektronische Rauschen des Systems, das sich aus allen Schwankungen der Basislinie zusammensetzt, deren Frequenzen in der Größenordnung von wenigen Hertz liegen [Engelhardt 1997]. Bei genauer Betrachtung eines Realproben-Chromatogramms ist festzustellen, dass das elektronische Rauschen durch ein wesentlich stärker ausgeprägtes „chemisches Rauschen“ überlagert ist. Es röhrt von einem Untergrund von in der Gruppentrennung nicht abgetrennten und nicht identifizierbaren Verbindungen her, die die Basislinie des Chromatogramms um ein Vielfaches „unruhiger“ machen als die elektronischen Schwankungen. Hier stellt sich das Problem der Peaküberlappung ein.

Die nachstehend abgebildeten Ausschnitte aus dem Chromatogramm einer Realprobe zeigen, dass sich ein (elektronisches) Signal/Rauschen-Verhältnis von mehr als 100 (126 mV / 1 mV) bei Berücksichtigung des chemischen Rauschens auf ein Signal/Rauschen-Verhältnis von 5 reduziert (126 mV / 24 mV).

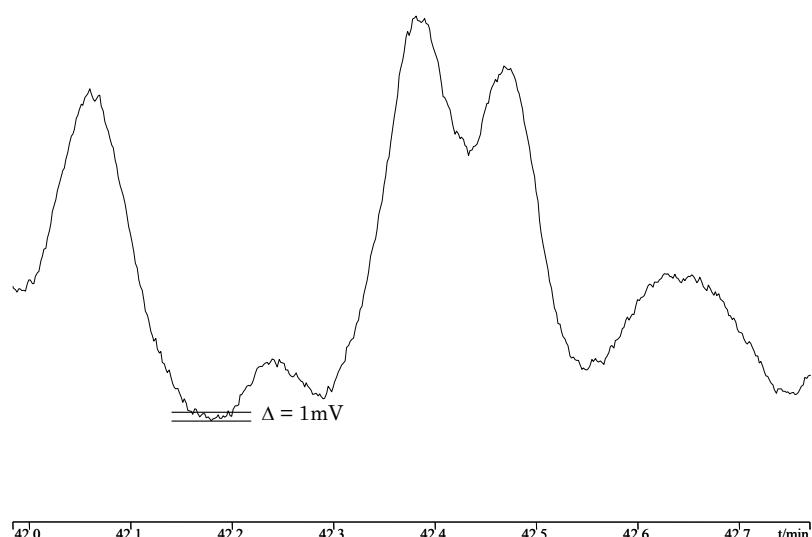


Abb. 4-10 HRGC(SIL19)/ECD-Chromatogramm (Ausschnitt) der Probe #39 S, LC2. Trennbedingung ECD1

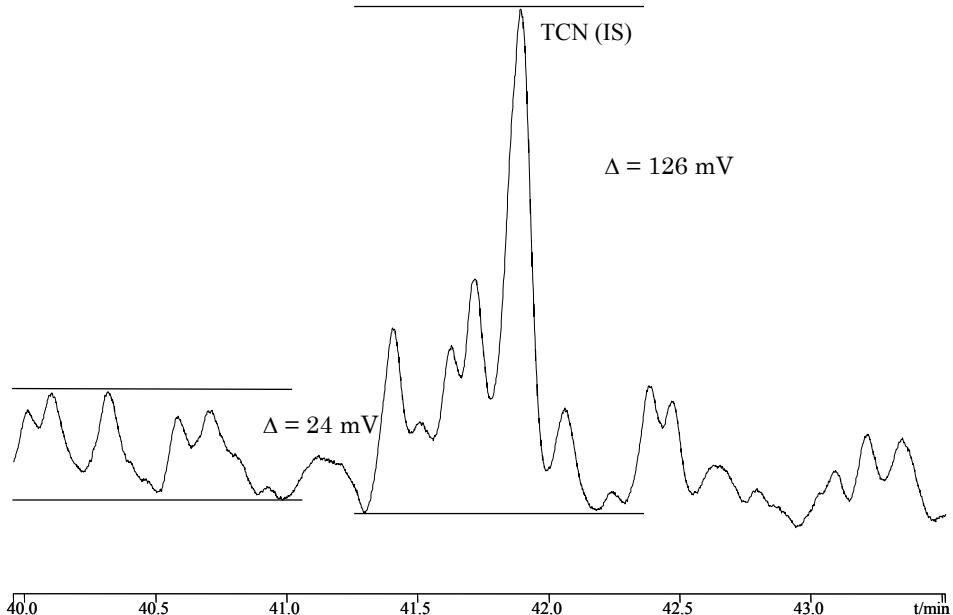


Abb. 4-11 HRGC(SIL19)/ECD-Chromatogramm (Ausschnitt) der Probe #39 S, LC2. Trennbedingung ECD1

Nachfolgend wird anhand von Ausschnitten aus dem Chromatogramm einer weiteren Realprobe gezeigt, wie qualitative und quantitative Analyse im Detail durchgeführt wurden (das gesamte Chromatogramm ist auf Seite 144 abgebildet). Abb. 4-12 zeigt die Überlagerung der Chromatogramme von Probe und Standardlösung. Eine vorläufige Peakzuordnung / Identifizierung erfolgt automatisch durch die Software „Star GC Workstation“; sie wurde in jedem Fall manuell überprüft. In Fällen, bei denen die Zuordnung fälschlicherweise erfolgte (Substanz in der jeweils analysierten Fraktion nicht enthalten; Gehalt unreal groß) wurden die erhaltenen Werte verworfen. Ein Beispiel hierfür ist im vorliegenden Fall Pentachlorbenzol, das von der Software zwar identifiziert wurde, in der LC2 aber nicht enthalten ist.

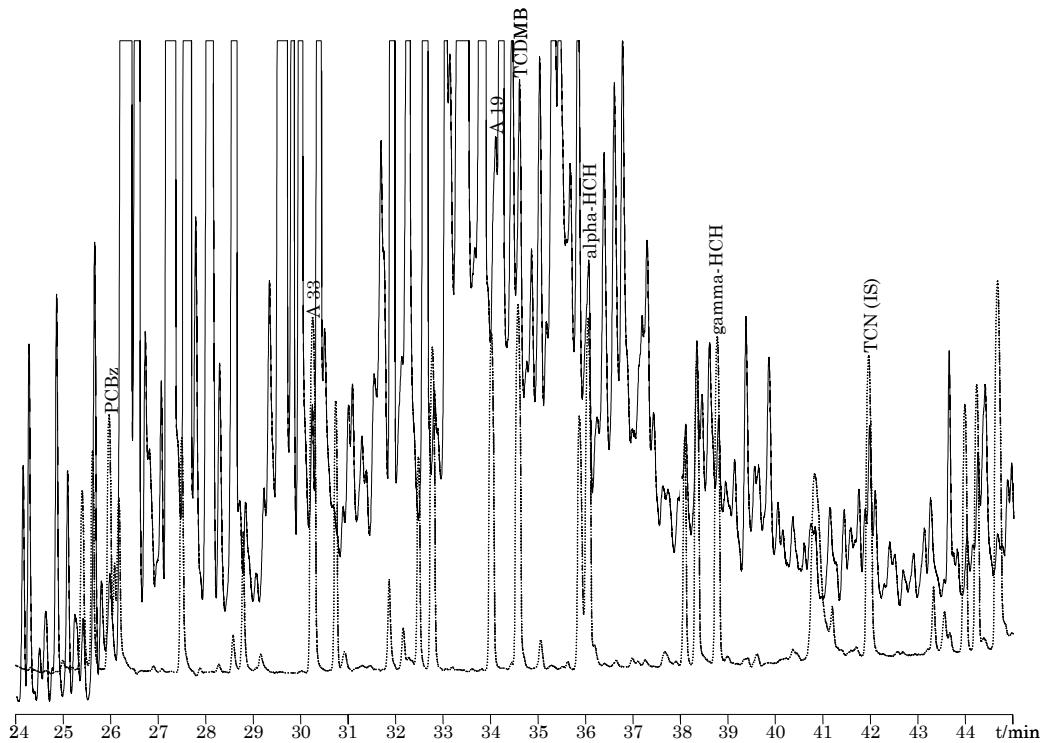


Abb. 4-12 HRGC(SIL19)/ECD-Chromatogramm (Ausschnitt) der Probe #US2 S, LC2, überlagert mit dem HRGC(SIL19)/ECD-Chromatogramm (Ausschnitt) von Analytlösung 4 (unten, gestrichelt). Trennbedingung ECD1.

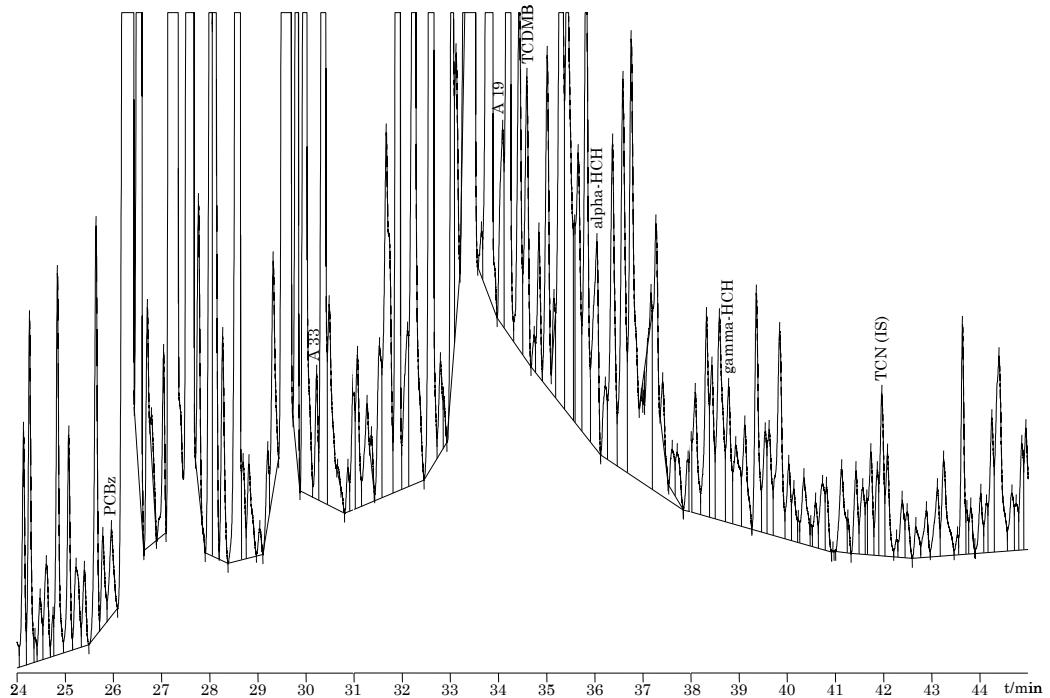


Abb. 4-13 HRGC(SIL19)/ECD-Chromatogramm (Ausschnitt) der Probe #US2 S, LC2 mit Grundlinie / Integrationsgrenzen bei automatischer Integration.

In Abb. 4-13 sind die von der Software gewählten Integrationsgrenzen (Peakbasislinie, Peakbeginn und Peakende) eingezeichnet. Wie man sieht, wird die Grundlinie von der Software durchaus sinnvoll gesetzt; aufgrund des großen Untergrunds (*unresolved complex mixture*, UCM) wäre im Einzelfall jedoch auch eine andere Wahl der Grundlinie möglich. Beispielsweise könnte γ -HCH auch auf dem (hypothetisch) sehr starken Tailing des unmittelbar vorausgehenden Peaks aufsitzen; die tatsächliche Peakfläche wäre dann nur etwa halb so groß wie die mit der vorliegenden Grundlinienwahl berechnete. Zur Auswertung wurden daher alle Peaks überprüft und gegebenenfalls durch manuelle Festlegung von Peakbeginn und –ende nachintegriert. In Fällen wie dem angesprochenen werden Ober- und Untergrenzen der Peakflächen resp. Gehalte angegeben; zur weiteren Auswertung werden dann die Mittelwerte verwendet.

4.3.6 Wiederfindungsraten

Die Wiederfindungsrate (WF) des am Beginn der Aufarbeitung zugesetzten Standards (PFBN bzw. ε -HCH) berechnet sich nach:

$$WF = \frac{\text{Peakfläche}(Std)}{\text{Peakfläche}(IS)} \cdot \frac{\text{Absolutmenge}IS}{RRF_{IS}(Std)} \cdot \frac{100\%}{\text{Absolutmenge}Std}.$$

Zur Ermittlung der Wiederfindungsraten wurden die Adsorbentien Titanisorb und Kieselgel mit 200 μ L der Standardlösung AL 1 versetzt und dann die normale Aufarbeitung durchgeführt. Die Probelösungen wurden mit HRGC-ECD (Trennbedingung ECD1 und ECD2) und HRGC-MSD (Trennbedingungen MSD1 und MSD2) auf CP SIL 19 bzw. DB 200 analysiert. Die Wiederfindungsraten lagen in der Regel in einem Bereich zwischen 85 % und 115 %, der üblicherweise als zufriedenstellend angesehen wird. Die Gehalte der Analyten wurden *nicht* mit den jeweiligen Wiederfindungsraten von PFBN oder ε -HCH korrigiert.

4.3.7 Fehlerbetrachtung

Der Gesamtfehler des Analytischen Prozesses setzt sich aus verschiedenen Einzelfehlern zusammen. Dazu zählen:

Fehler bei der Volumenbestimmung

Kalibrierungen der verwendeten High-Volume-Sampler (HVS) ergaben folgende Korrekturfaktoren gegenüber den angezeigten Volumina:

HVS-Nr.	Messung 1	Messung 2	Durchschnitt
1	0,754	0,728	0,741
2	0,690	0,876	0,783
3	0,862	0,796	0,829
6	0,695	0,781	0,738

Tab. 4-8 HVS-Korrekturfaktoren (nach [Dörrler 1998])

Die Werte deuten darauf hin, dass die High-Volume-Sampler systematisch zu hohe Volumina anzeigen. Allerdings beinhaltet die Bestimmung selbst eine erhebliche Unsicherheit, da sie nur mit einem sehr niedrigen Fluss erfolgen konnte, der nicht den realen Messbedingungen entspricht. Diese Korrekturfaktoren wurden bei der Gehaltsberechnung *nicht* berücksichtigt.

Prinzipiell müssten die vom High-Volume-Sampler gemessenen Luftvolumina außerdem auf Normalbedingungen (25 °C) korrigiert werden, da sie sich beim Durchgang durch das Adsorbens erwärmt. Allerdings ist die Temperaturanzeige an den Geräten noch wesentlich unzuverlässiger als die Volumenmessung, wie eigene Messungen am Ausgang des Abluftschlauches gezeigt haben. Deshalb wurde auf diese Korrektur verzichtet.

Fehler bei der Luftprobennahme

Prinzipiell müsste der in der Durchbruchsschicht quantifizierte Gehalt zu dem aus der Sammelschicht addiert werden. Es wurden aber nur sporadisch Durchbruchsschichten aufgearbeitet, da der Gehalt dort stets weniger als 20%

des Gehaltes in der Sammelschicht betrug; in der Regel lag er bei weniger als 10%.

Fehler bei der Aufarbeitung

Bei der Aufarbeitung sind Fehler durch Blindwerteintrag (insbesondere bei der Heissextraktion und dem Einengen am Rotationsverdampfer) sowie Verluste von Analyten durch unvollständige Desorption und beim Einengen am Rotationsverdampfer möglich. Eine Kontrolle ist durch Bestimmung von Wiederfindungsraten möglich. Eine Korrektur der Gehalte mittel Division durch die Wiederfindungsrate der zugegebenen Wiederfindungsraten wurde nicht vorgenommen.

Fehler bei der gaschromatographischen Bestimmung

Hier sind besteht die Gefahr, durch falsche Zuordnung der Analyten und/oder Fehler bei der quantitativen Bestimmung durch fehlerhafte Ermittlung der Peakflächen zu machen. Diesbezügliche Fehler sind aber durch gewissenhaftes Arbeiten (unter Verzicht auf vermeintlich bequemes automatisches Quantifizieren) weitgehend zu vermeiden.

Gesamtfehler

Die Abschätzung des Gesamtfehlers, der sich aus systematischen Fehlern wie der Volumenbestimmung und zufälligen Fehlern wie Verlusten bei der Aufarbeitung zusammensetzt, ist sehr schwierig. Die systematischen Fehler können mit den vorhandenen Möglichkeiten nicht hinreichend genau berücksichtigt werden; eine Abschätzung der zufälligen Fehler durch Mehrfachbestimmungen ist nicht möglich, weil die Proben ja nur jeweils einmal aufgearbeitet werden können. Auch ist eine Kontrolle durch Aufarbeitung zertifizierter Materialien mangels der Verfügbarkeit solcher nicht möglich.

Bei allen Unwägbarkeiten ist die Annahme eines Fehlers von bis zu 50% wohl nicht unrealistisch; bei besonders niedrigen Gehalten kann er auch deutlich darüber liegen.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.1 Polychlorierte Benzaldehyde und Benzonitrile

Im allgemeinen [Leibnitz 1984] wird in der Gaschromatographie eine Substanz als nachgewiesen angesehen, wenn sie entweder auf zwei verschiedenen stationären Phasen oder auf einer Phase mit einem selektiven Detektor (MSD) nachgewiesen wurde.

Nach diesem Kriterium wurden PCBAAs und PCBNs im Rahmen dieser Arbeit in Luftproben nachgewiesen und quantitativ bestimmt. Tab. 5-1 zeigt die (vermeintlichen) Gehalte in 5 ausgewählten Luftproben. Allerdings sind die erzielten Ergebnisse doch in dreierlei Hinsicht auffällig:

Höhe der Gehalte

Der Gehalt der nachgewiesenen PCBA- und PCBN-Kongeneren liegt um eine Größenordnung höher als beispielsweise der Gehalt von Hexachlorbenzol, das seit Jahrzehnten im Tonnenmaßstab in die Umwelt eingetragen wird [Ritter 1995] und die ubiquitär nachweisbar ist [FAO 1991b].

Dieses Ergebnis ist sehr unwahrscheinlich, da PCBAAs und PCBNs, wie in Kapitel 2.3 dargestellt, mit Ausnahme des PCBN 7 (das aber gar nicht nachgewiesen wurde) weder industriell verwendet werden noch biogene Produktion größeren Ausmaßes bekannt oder auch nur wahrscheinlich ist.

Häufigkeit des Auftretens der Kongenere

Von den 8 nachgewiesenen PCBA- und PCBN-Kongeneren wurde 1 Kongener in drei Luftproben, 4 Kongenere in zwei Luftproben und 3 Kongenere in nur einer Luftprobe nachgewiesen. Die anderen untersuchten Substanzen wurden dagegen meist in vier oder fünf Luftproben nachgewiesen.

Nachweis auf verschiedenen stationären Phasen

In keinem Fall ist es gelungen, den Nachweis eines PCBA- oder PCBN-Kongeneren auf einer anderen stationären Phase zu bestätigen.

Probe	39 S	40 S	41 S	88 S	US2 S
Ort	Lissabon Hafen	Lissabon Hafen	Biscaya	Südatlantik	Salt Lake City
Volumen	200 m ³	200 m ³	422 m ³	469 m ³	350 m ³
Adsorbens	Titanisorb	Kieselgel	Titanisorb	Titanisorb	Titanisorb
Phase	MN DB DB5				
	1701 200 MS				
	Konz. [pg/m ³]				
PCBA 3	657	469	38	80	506
PCBA 5				353	
PCBA 12				14	
PCBN 1	298		139		173
PCBN 3	326				
PCBN 11					
PCBN 12	152				
PCBN 19					
PCBz					
HCB					
A19	19	34	1	2	41
A33	52	46	1	3	22
TCDMB	10	48	11	3	30
	38	9	5	10	30
		41	43	6	5
			10	14	7
			30	3	70
				3	90

Tab. 5-1 Gehalte in 5 ausgewählten Luftproben nach massenspektrometrischer Trennbedingungen MSD1, MSD2 und MSD3 Detektion (SIM-Modus);

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Auf diesem Hintergrund ist nicht anzunehmen, dass die „nachgewiesenen Gehalte“ tatsächliche Konzentrationen reflektieren. Dies wurde überprüft, indem die Proben mit HRGC-MSD auf drei Ionen hin quantifiziert wurden: Üblicherweise wird im SIM-Modus ein sog. Target-Ion und dazu noch ein sog. Qualifier-Ion detektiert. Das Qualifier-Ion stammt aus dem gleichen Ionencluster wie das Target-Ion, besitzt jedoch eine andere Isotopenzusammensetzung. Aus der natürlichen Isotopenverteilung kann berechnet werden, welches Intensitätsverhältnis die beiden detektierten Ionen haben müssen. Stimmt dieses Verhältnis innerhalb gewisser Grenzen ($\pm 20\%$) und ist außerdem die Retentionszeit identisch mit der der gesuchten Substanz in einer authentischen Standardlösung, so gilt die betreffende Substanz als detektiert. In diesem Fall wurde noch eine dritte Ionenspur aus einem Fragment-Ion detektiert. Dies ist zwar für die Quantifizierung unbrauchbar, da das Fragmentierungsverhalten ja anders als die Isotopenzusammensetzung keine Naturkonstante ist, für Fragen der Identifizierung ist dieses Vorgehen jedoch sehr hilfreich.

Diese Messungen brachten den letzten Beweis dafür, dass keine PCBAs oder PCB_Ns in den betroffenen Proben nachweisbar waren. Die Ausnahme, die die Regel bestätigt, war PCBA 3 in Probe #40 S, wo tatsächlich drei Ionen in annähernd den richtigen Intensitätsverhältnissen detektiert wurden (Abb. 5-1).

Detektiert wurden die Ionen mit 140 amu ($^{35}\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CHO}$)⁺, 142 amu ($^{37}\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CHO}$)⁺ und 111 amu ($^{35}\text{ClC}_6\text{H}_4$)⁺. Wie dem Massenspektrum zu entnehmen ist, stammt das intensivste Signal nicht vom Molekülion, sondern von einem Fragmention der Masse 139 amu. Es resultiert aus einer Protonenabstraktion vom Molekülion. Bei den PCBAs wurden diese Ionen jedoch nicht zur Detektion verwendet, weil sie massengleich mit den entsprechend chlorierten PCB_Ns sind, wenn dort ein ^{37}Cl -Isotop (statt ^{35}Cl) mehr vorhanden ist.

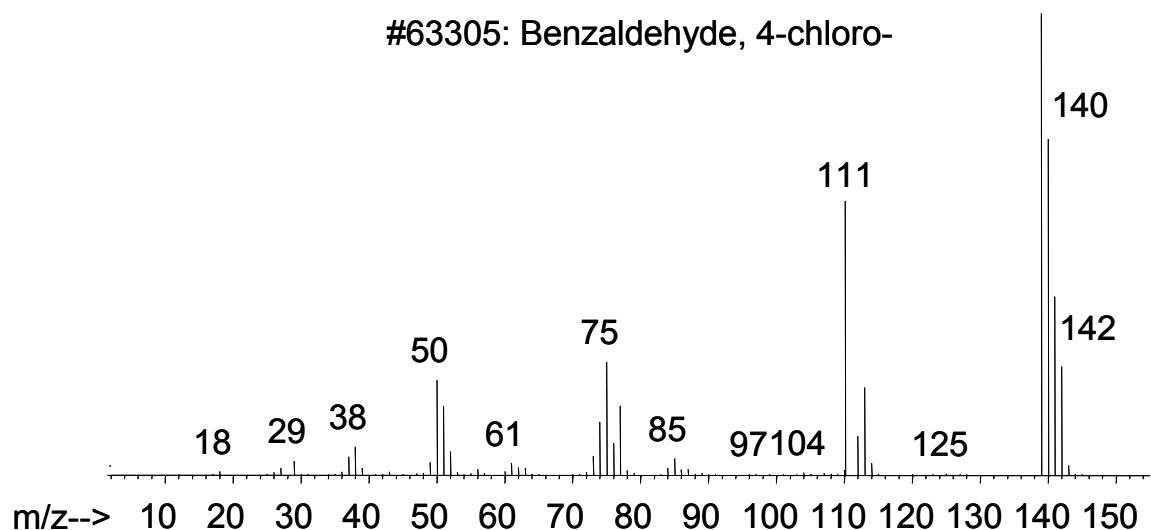
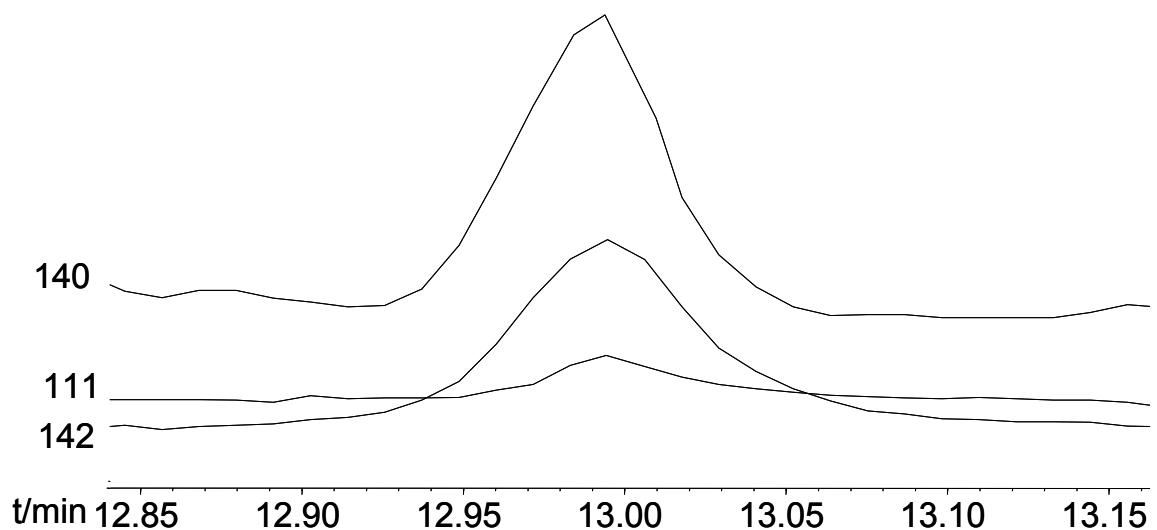


Abb. 5-1 a und b: Ausschnitt aus dem HRGC(DB5MS)/MSD-Chromatogramm von Probe 40 S (Trennbedingung MSD3 SIM-Modus; Detektion von $m/z = 140$, 142 , und 111) und NIST-Massenspektrum von PCBA 3.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wenn eine Substanz nicht nachweisbar bzw. quantifizierbar ist, dann kann das neben der zu geringen Konzentration in der Probelösung auch am bereits angesprochenen (Kapitel 4.3.5) chemischen Rauschen liegen, das die Identifizierung und Bestimmung der Substanzen erschwert. Möglichkeiten zur Verminderung des chemischen Rauschens sind vor allem:

Abtrennung der Störkomponenten

Ein erster Schritt zur Abtrennung von Störkomponenten ist die Gruppentrennung (Kapitel 4.2.3), welche mit Schwerkraftsäulen durchgeführt wurde. Möglicherweise wären bei Verwendung von HPLC (evtl. mit Backflush-Technik) sauberere Fraktion erzielt worden. anschließend Durch den Schwefelsäure-Cleanup (Kapitel 4.2.4) wurde bestmöglich versucht, den Untergrund zu verringern. Nicht in allen Fällen ist die jedoch ausreichend gelungen. Alternativ und/oder zusätzlich hätte an dieser Stelle auch eine weitere Trennung mit HPLC erfolgen können.

Selektive Detektion

Der für die Bestimmung verwendete Elektroneneinfangdetektor (ECD) ist zwar bereits wesentlich selektiver als etwa der Flammenionisationsdetektor (FID), der (praktisch) alle organischen Verbindungen anzeigt oder gar der völlig unspezifische Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) [Sevcik 1976]. Aber auch er zeigt nicht nur Organohalogenverbindungen, sondern beispielsweise auch die meisten sauerstoff- und stickstoffhaltigen Verbindungen an. Sind diese in der Probe vorhanden, wird ein entsprechender Untergrund erzeugt, der schlimmstenfalls auch die eigentlich interessierenden Analyten vollständig überlagern kann. Der zur Identifizierung herangezogene massenselektive Detektor (MSD) ist im SIM Modus prinzipiell selektiver als der ECD. Allerdings sind nicht alle Ionenspuren gleichermaßen gut geeignet. Sehr selektive Detektion ist beispielsweise für die Alkylnitrate möglich, weil das Fragment $m/z = 46$ praktisch ausschließlich von der Nitrooxy-Gruppe gebildet wird. Auch relativ hochmolekulare Verbindungen wie Östrogene können ohne wesentliche Störungen detektiert werden. Im Bereich „dazwischen“, also zwischen etwa 100 und 300 amu sind Störungen wesentlich häufiger. Außer 2,4,6-Tribromanisol (A33) liegen auch die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen in diesem Bereich. Ein prinzipieller Nachteil des MSD gegenüber dem ECD ist des

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

weiteren seine geringere Nachweisstärke. Abhilfe könnte möglicherweise ein noch spezifischerer Detektor wie der Atomemissionsdetektor schaffen [Schmid 1990]. Mit ihm wäre es möglich, ausschließlich Organochlor- bzw. Organobromverbindungen zu detektieren. Eine andere Möglichkeit der Erhöhung der Selektivität ist die Verwendung von sind GC-MS-MS oder GC-MS/Iontrap-Systemen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass Polychlorierte Benzaldehyde und Benzonitrile in den untersuchten Luftproben vor allem deshalb nicht nachweisbar waren, weil ihre Konzentration nicht ausreichend hoch war. Möglicherweise hätten Optimierungen des Aufarbeitungsprozesses die Nachweisstärke durch Abtrennung von Störkomponenten verbessern können. Dies beträfe vorwiegend Kohlenwasserstoffe sowie Oxoverbindungen wie Aldehyde und Ketone (sowohl aliphatisch als auch aromatisch). Für die Stoffklasse der Alkylnitrate wären diesbezüglich keine weiteren Schritte nötig. Eine andere Art der Verminderung des chemischen Rauschens wäre die Wahl eines selektiven Detektors wie des AED. Hiermit würde sich die Nachweisstärke sicherlich erhöhen. Allerdings lässt sich eine begrenzte Selektivität bei der Trennung nicht immer durch hohe Selektivität bei der Detektion ausgleichen.

5.2 In Luftproben quantifizierte Xenobiotika

Von den in Kapitel 2.3 beschriebenen Xenobiotika wurden in der vorliegenden Arbeit nachstehende Gruppen bzw. Verbindungen im Detail betrachtet:

- Chlorbenzole (Pentachlorbenzol, Hexachlorbenzol)
- Halogenanisole (A19, A33, TCDMB)
- Hexachlorcyclohexane (α -HCH, γ -HCH)

Wie in Kapitel 5.1 bzw. 4.3.3 bereits erwähnt, haben erste Untersuchungen der Luftproben vom Fahrtabschnitt ANT XV/5 des FS Polarstern gezeigt, dass Polychlorierte Benzaldehyde, Benzonitrile und Naphthonitrile unter den gewählten Bedingungen in keinem Fall nachweisbar waren. Aus diesem Grund wurde diese Verbindungen bei weiteren Auswertung nicht berücksichtigt.

β -HCH kommt im technischen HCH nur in geringer Konzentration vor. In Bioproben ist es in der Regel nachweisbar, weil es sich aufgrund seiner schlechten Abbaubarkeit relativ zu den anderen Isomeren anreichert. In Luftproben ist es dagegen in der Regel nicht nachweisbar, was auch noch zusätzlich an der äußerst ungünstigen Gleichgewichtsverteilung liegt. Bei Verteilung auf alle Umweltkompartimente beträgt der Anteil von α -HCH und γ -HCH in der Luft 0,4% bzw. 1,6%; der von β -HCH nur 0,002% (berechnet in Kapitel 2.4 nach Mackay Level I). Tatsächlich war β -HCH auch nur in sehr wenigen Proben zu finden. Ähnliche Befunde gab es bei einer Messkampagne auf dem Pazifik, wo β -HCH zwar in Wasser, nicht aber in der Luft gefunden wurde [Kurtz 1990b]. Aus diesem Grund wurde es bei den nachfolgenden Überlegungen ebenfalls nicht berücksichtigt.

Nachfolgend sind HRGC(SIL19)/ECD-Chromatogramme der in Kapitel 5.1 bereits angesprochenen Luftproben abgebildet (jeweils LC1 und LC2). #39 und #40 stammen vom Besuch des FS Polarstern auf der EXPO in Lissabon während des Fahrtabschnittes ANT XV/5 und wurden an Bord des im Tejo-Hafen liegenden Schiffes bei ablandigem Wind aufgenommen. #41 stammt aus der Biscaya (nördlich Kap Finisterre) ; #88 aus dem Südatlantik (Höhe Walfishbay) und #US2 aus Salt Lake City, USA. Probe #40 wurde auf Kieselgel gesammelt; die übrigen Proben auf Titanisorb. Auf Seite 145-148 folgen tabellarische Übersichten der Gehalte von 46 Luftproben, ermittelt mit MSD und ECD.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

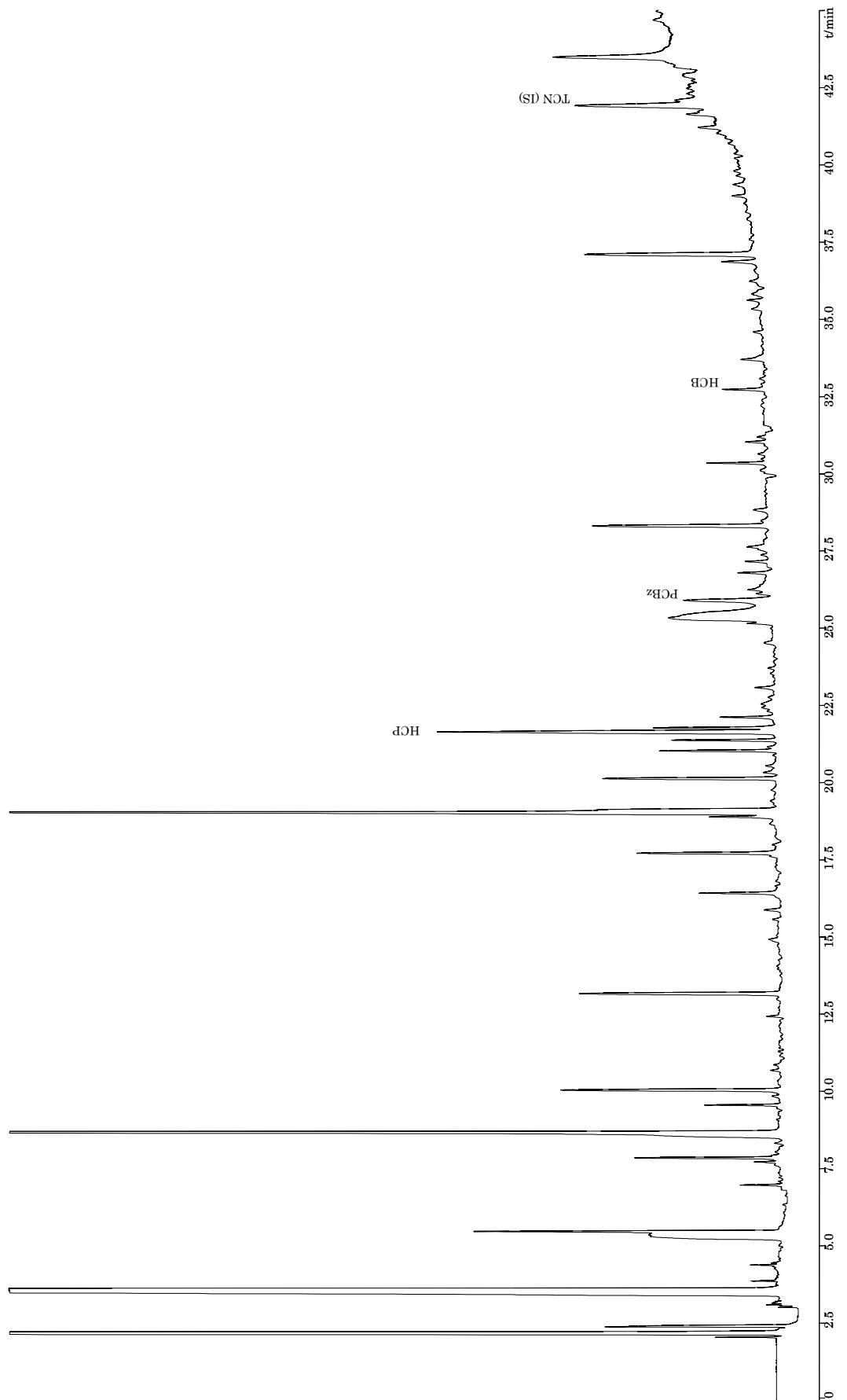


Abb. 5-2 HRGC(SIL19CB)/ECD-Chromatogramm: Probe 39S (38,7 °N, 9,2 °W), LC1, Aliquot 87 L. Trennbedingung ECD1

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

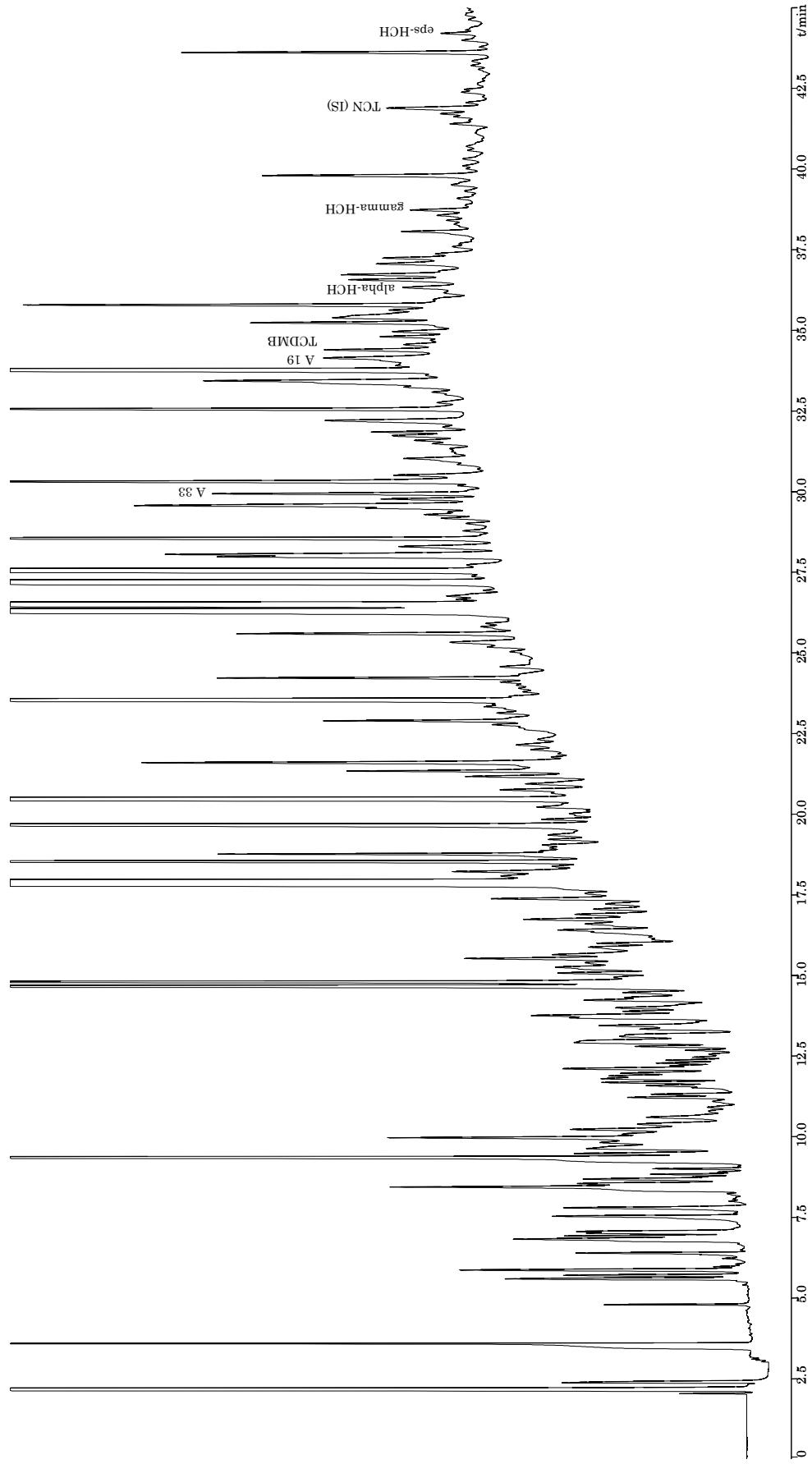


Abb. 5-3 HRGC(SIL19CB)/ECD-Chromatogramm: Probe 39S (38,7 °N, 9,2 °W), LC2, Aliquot 120 L. Trennbedingung ECD1

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

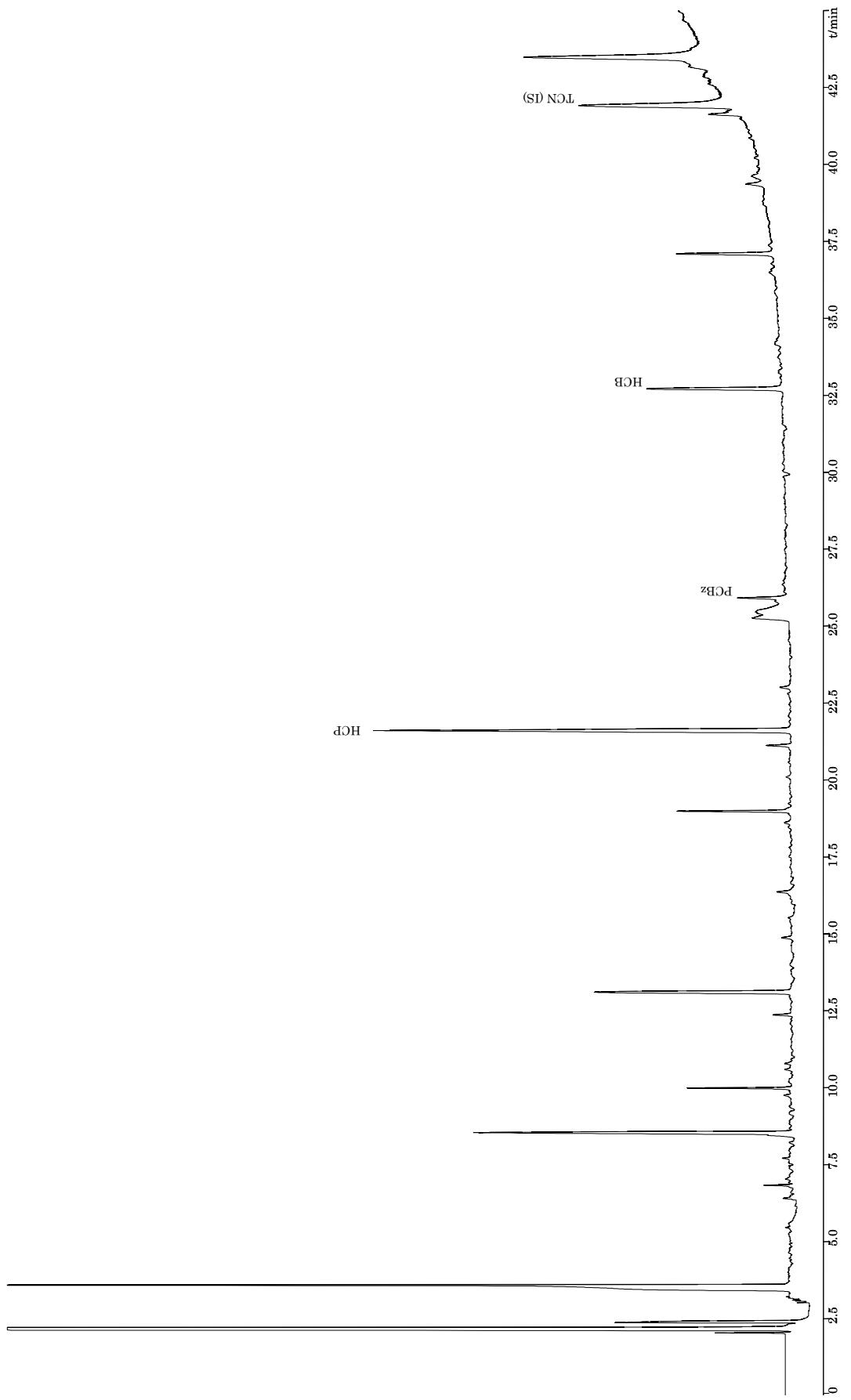


Abb. 5-4 HRGC(SIL19CB)/ECD-Chromatogramm: Probe 40S (38,7 °N, 9,2 °W), LC1, Aliquot 110 L. Trennbedingung: ECD1

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

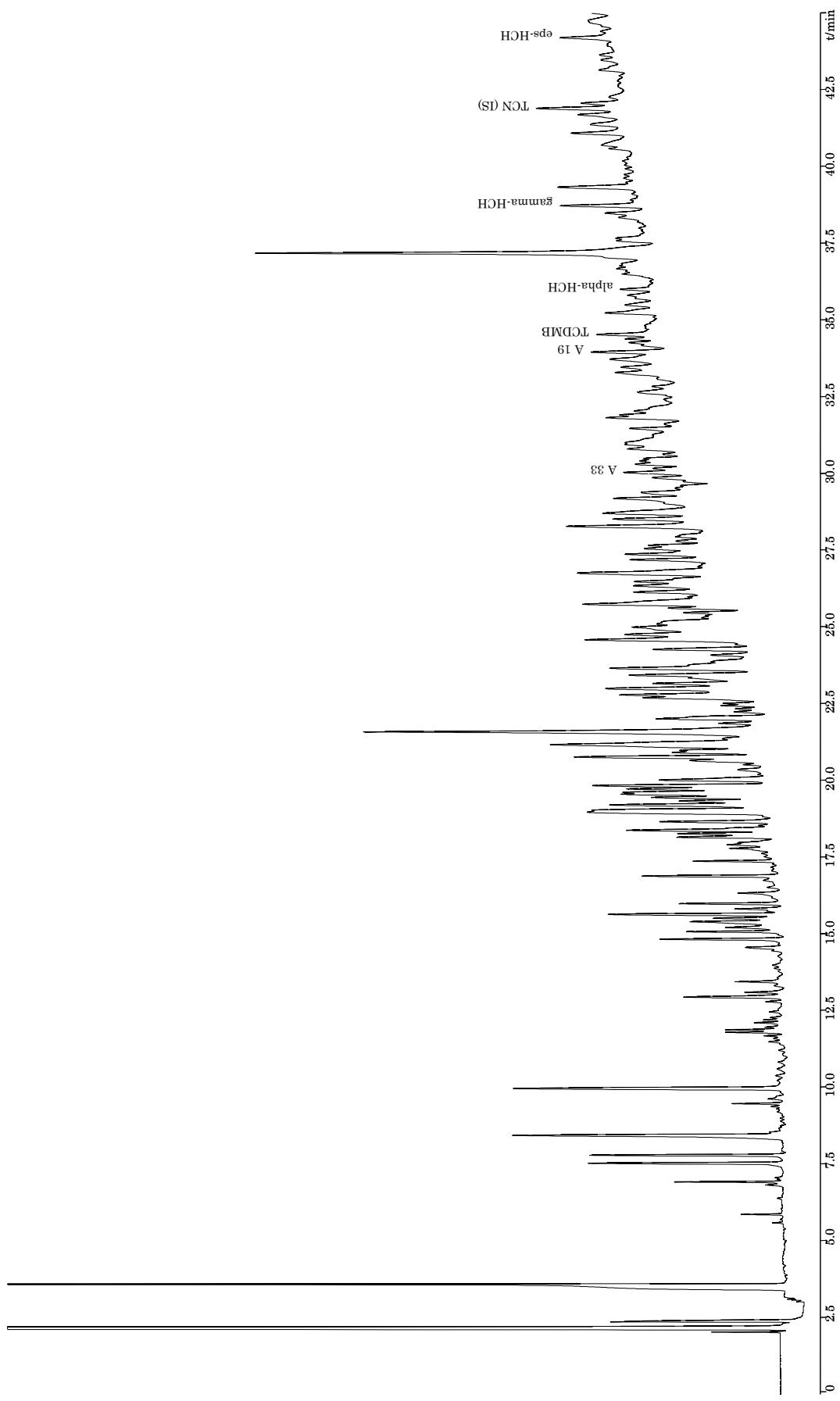


Abb. 5-5 HRGC(SIL19CB)/ECD-Chromatogramm: Probe 40S (38,7 °N, 9,2 °W), LC2, Aliquot 112 L. Trennbedingung ECD1

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

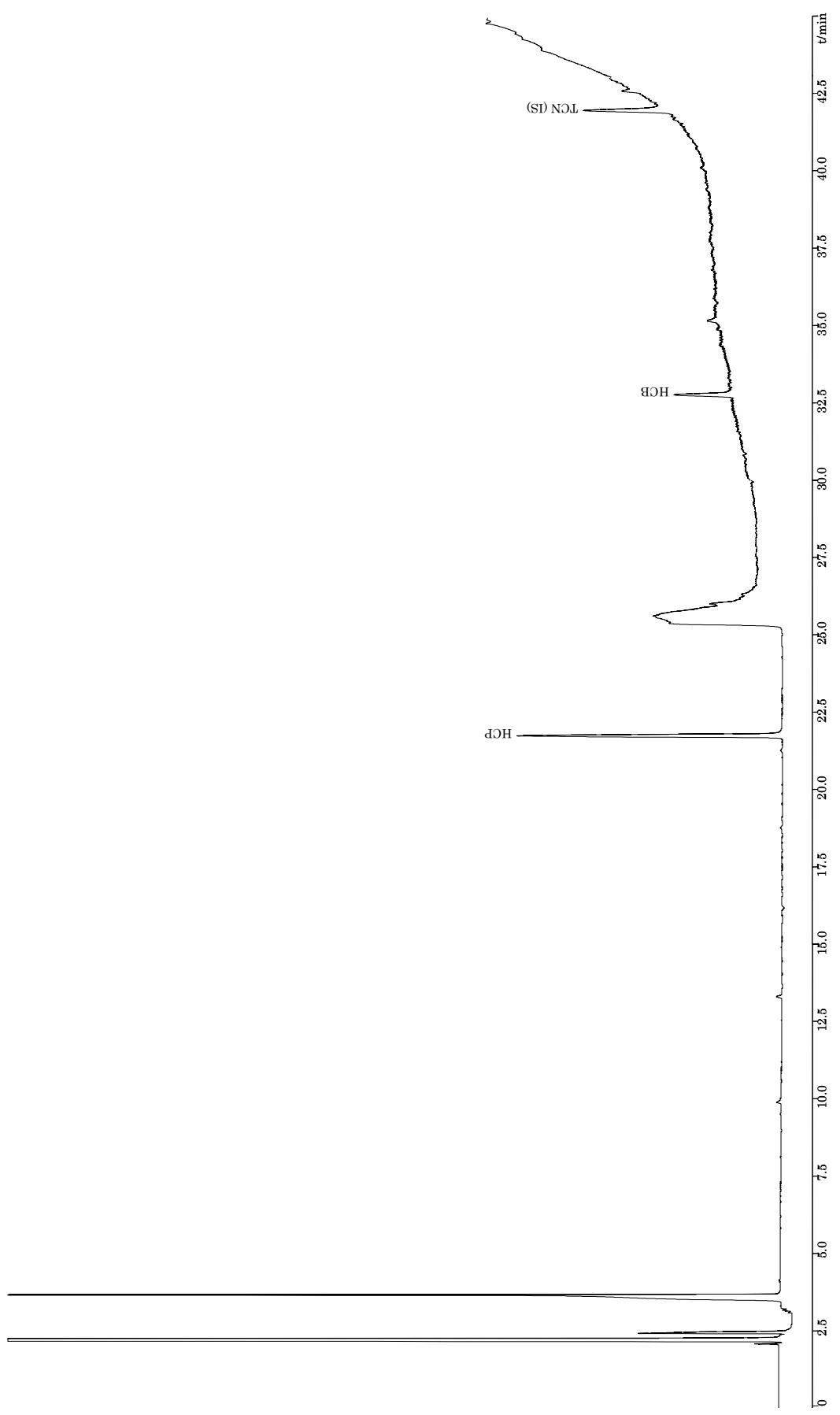


Abb. 5-6 HRGC(SIL19CB)/ECD-Chromatogramm: Probe 41S (42,6 °N, 9,8 °W), LC1, Aliquot 224 L. Trennbedingung ECD1

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

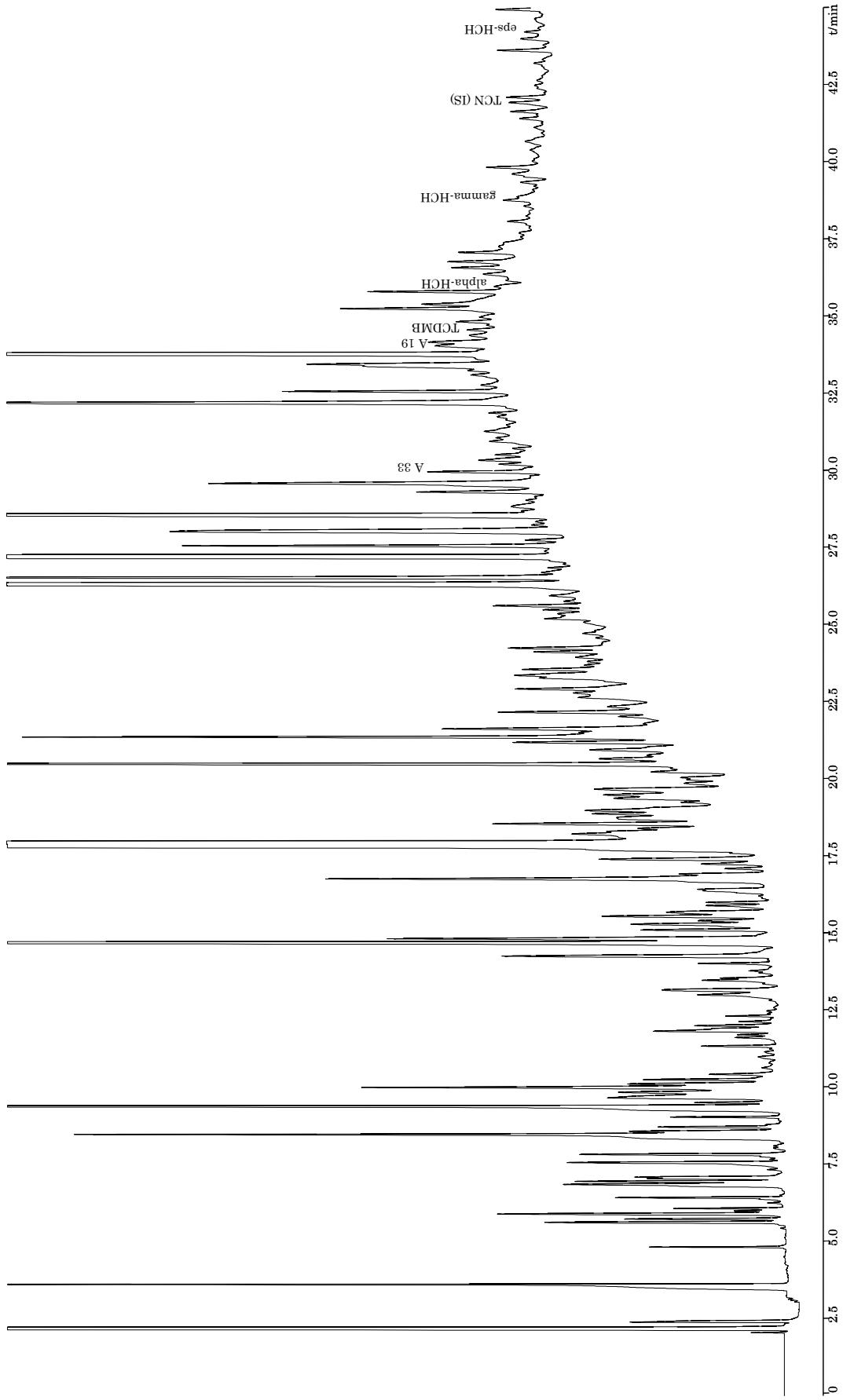


Abb. 5-7 HRGC(SIL19CB)/ECD-Chromatogramm: Probe 41S (42,6 °N, 9,8 °W), LC2, Aliquot 179 L. Trennbedingung ECD1

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

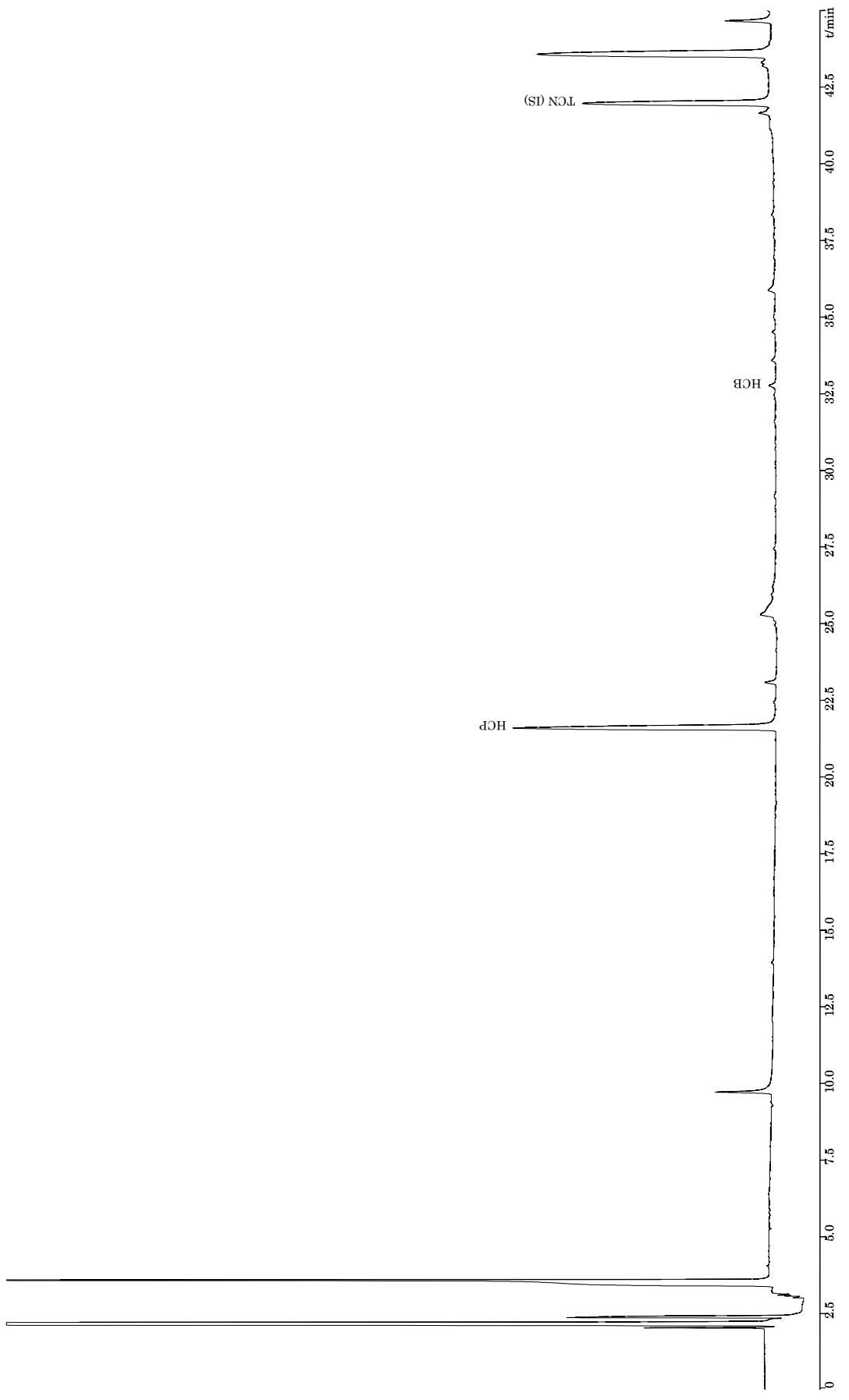


Abb. 5-8 HRGC(SIL19CB)/ECD-Chromatogramm: Probe 88S (23,6 °S, 7,3 °O), LC1, Aliquot 215 L. Trennbedingung ECD1

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

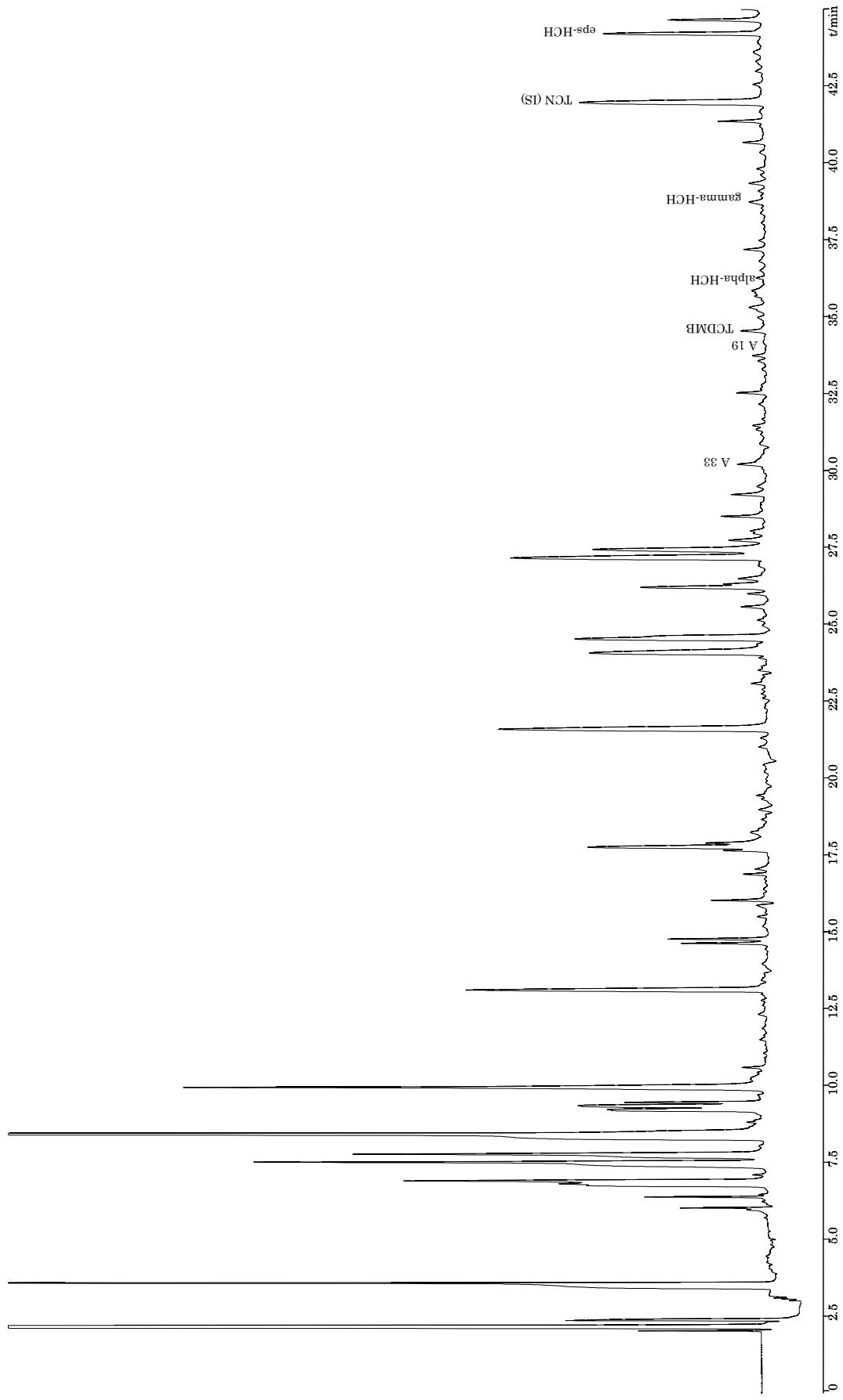


Abb. 5-9 HRGC(SIL19CB)/ECD-Chromatogramm: Probe 88S (23,6 °S, 7,3 °O), LC2, Aliquot 200 L. Trennbedingung ECD1

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

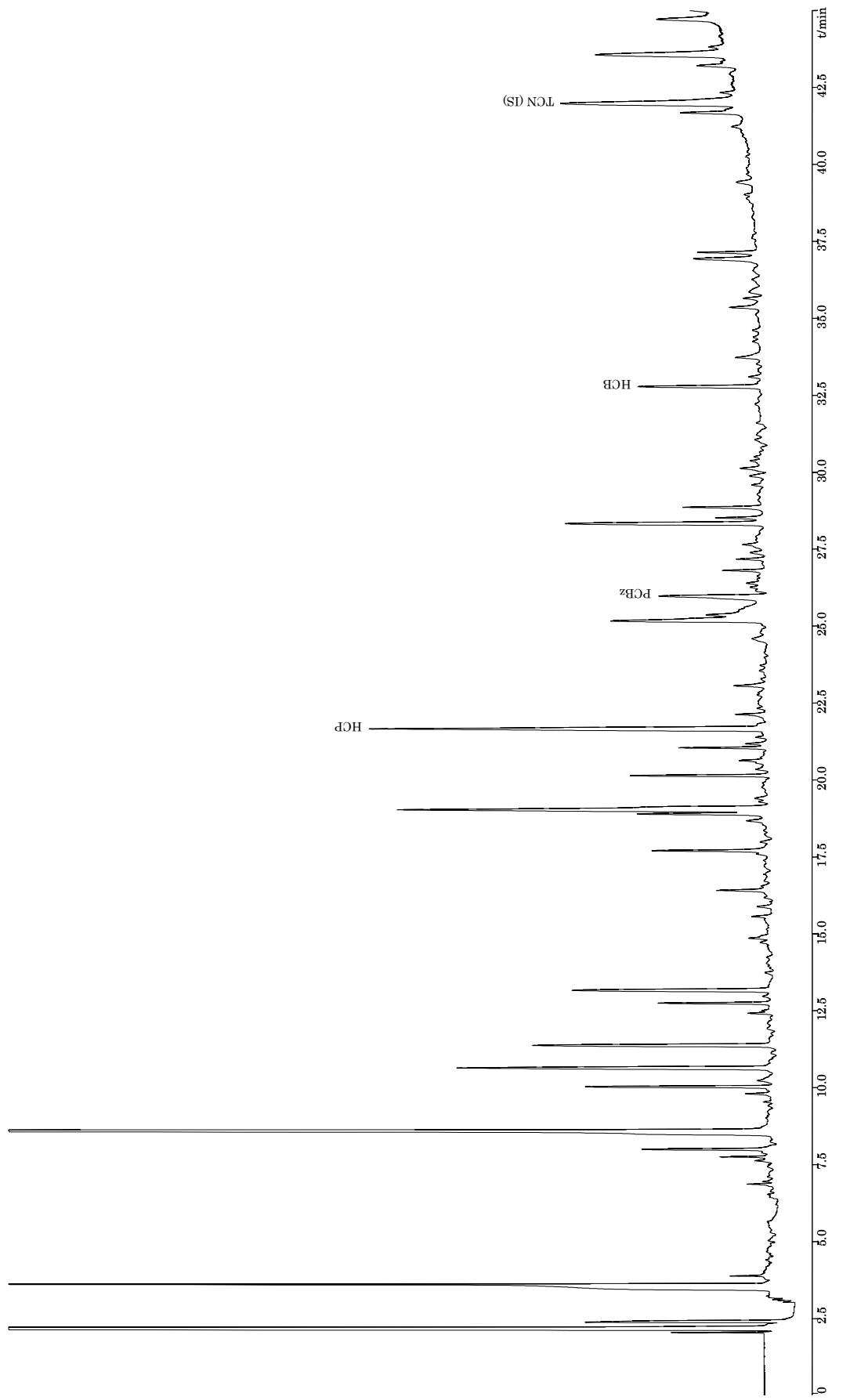


Abb. 5-10 HRGC(SIL19CB)/ECD-Chromatogramm: Probe US2S (41 °N, 112 °W), LC1, Aliquot 160 L. Trennbedingung ECD1

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

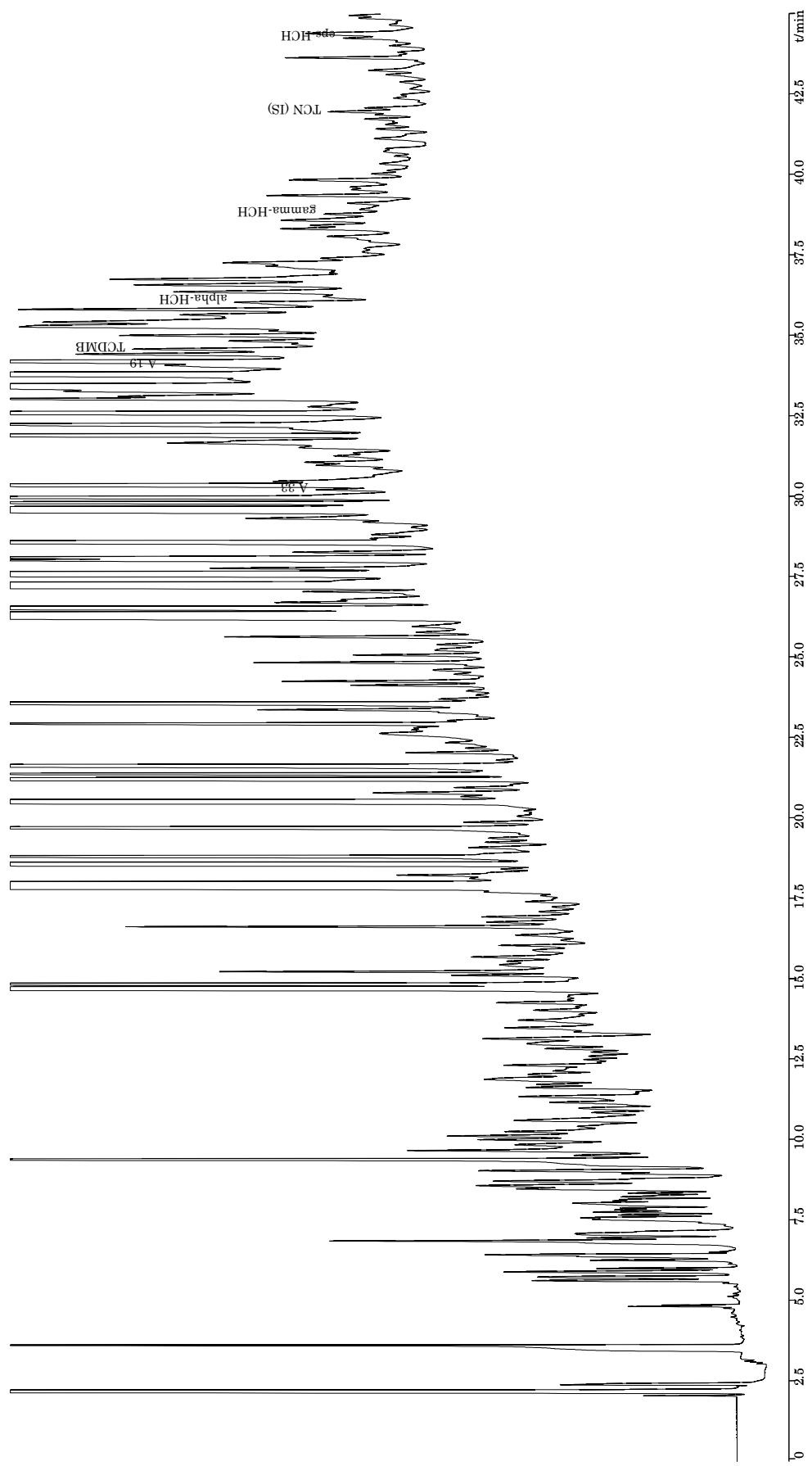


Abb. 5-11 HRGC(SIL19CB)/ECD-Chromatogramm: Probe US2S (41 °N, 112 °W), LC2, Aliquot 183 L. Trennbedingung ECD1

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Probe	Adsorbens	Volumen [m ³]	Länge [°]	Breite [°]	Wasser temp. [°C]	PCBz [pg/m ³]	HCB [pg/m ³]	A19 [pg/m ³]	A33 [pg/m ³]	TCDMB [pg/m ³]
95 S	KG	393	12,9	-29,7	20,4				5	4
91 S	TS	543	10,4	-27,1	20,3		1		2	4
88 S	TS	469	7,3	-23,6	20,7	1	2		6	3
90 S	KG	437	7,3	-23,6	20,7		3			1
84 S	KG	739	4,2	-20,0	21,6	2	12		3	4
83 S	TS	562	3,7	-19,5	21,6		3		5	4
85 S	KG	517	3,7	-19,5	21,6	1	12		3	3
81 S	TS	569	-0,2	-14,9	21,7		7		5	3
06 S	TS	467	1,7	-14,1	23,5	5			6	4
07 S	KG	490	1,7	-14,1	23,5	51	12			
79 S	KG	411	-3,8	-10,5	23,2		4		5	5
76 S	TS	500	-7,4	-6,0	25,3	18	14		15	
77 S	KG	500	-7,5	-5,9	25,3		9		6	6
73 S	TS	433	-10,9	-1,8	26,1	2			9	4
74 S	KG	479	-10,9	-1,8	26,1	2			10	4
75 S	KG	372	-10,9	-1,8	26,1		6		15	8
71 S	TS	400	-14,3	3,0	28,2			7	11	8
72 S	KG	400	-14,3	3,1	28,2				20	11
68 S	TS	454	-16,9	7,9	29,0			4	59	18
70 S	TS	277	-16,9	7,9	29,0	22	10	7	27	14
69 S	KG	500	-16,9	8,0	28,9			4	67	33
67 S	KG	487	-18,0	13,6	25,0	2	4		81	14
20 S	TS	500	-17,8	16,9	22,4	74	30		62	16
22 S	TS	419	-17,7	20,9	18,8	37	16		27	16
25 S	KG	350	-16,8	24,1	20,6		7			
26 S	AS	350	-16,8	24,1	20,6	6	16		3	13
24 S	TS	350	-16,8	24,2	20,6	13	13		12	17
27 S	TS	441	-15,2	27,4	21,0	28	20	5	15	28
30 S	TS	429	-13,5	30,8	20,2	3	6	14	7	24
35 S	TS	478	-10,2	37,2	18,3	39	23	7	17	23
36 S	TS	525	-10,2	37,2	18,3	25	19	7	13	17
39 S	TS	200	-9,2	38,7	18,7		18	52	10	38
40 S	KG	200	-9,2	38,7	18,7	34	41	48	12	41
55 S	TS	500	-13,3	39,7	17,5	2	7		13	15
57 S	TS	500	-13,2	39,9	17,4	1	2		10	14
41 S	TS	427	-9,6	42,5	17,1	6	11	5	14	30
42 S	TS	422	-9,4	42,9	17,0	15	28			
44 S	TS	450	-6,9	47,3	15,3	37	14		7	21
45 S	TS	350	-3,3	49,6	13,7	21	17		21	18
46 S	AS	350	-3,0	49,7	13,6	2	4		8	14
47 S	TS	242	1,6	51,0	14,8	28	37		13	29
48 S	KG	234	1,6	51,0	14,8	21	29	8	9	25
51 S	TS	300	1,3	51,4	10,2			4	5	17
Ulm1 S	KG	300	10,0	48,0			7		4	35
US1 S	TS	300	-122,0	37,4		48	34	34	11	36
US2 S	TS	300	-111,9	40,8		39	25	10	7	70

Tab. 5-2 Gehalte in den aufgearbeiteten Luftproben; Ergebnisse von HRGC(MN1701)/MSD. Probenahmeorte westlicher Länge bzw. südlicher Breite haben negative Vorzeichen.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Probe	Adsorbens	Volumen [m ³]	Länge [°]	Breite [°]	Wasser temp. [°C]	PCBz [pg/m ³]	HCB [pg/m ³]	A19 [pg/m ³]	A33 [pg/m ³]	TCDMB [pg/m ³]
95 S	KG	393	12,9	-29,7	20,4	4	4		4	4
91 S	TS	543	10,4	-27,1	20,3		1		3	2
88 S	TS	469	7,3	-23,6	20,7	1	3		5	3
90 S	KG	437	7,3	-23,6	20,7		4		1	2
84 S	KG	739	4,2	-20,0	21,6	1	11	1	3	3
83 S	TS	562	3,7	-19,5	21,6		3		5	3
85 S	KG	517	3,7	-19,5	21,6	1	12		3	3
81 S	TS	569	-0,2	-14,9	21,7	4	11	1	6	3
06 S	TS	467	1,7	-14,1	23,5	5	1		5	4
07 S	KG	490	1,7	-14,1	23,5	68	25		0	
79 S	KG	411	-3,8	-10,5	23,2		10		6	5
76 S	TS	500	-7,4	-6,0	25,3	14	11		7	
77 S	KG	500	-7,5	-5,9	25,3	2	10		5	5
73 S	TS	433	-10,9	-1,8	26,1	2	8		9	5
74 S	KG	479	-10,9	-1,8	26,1		4		10	9
75 S	KG	372	-10,9	-1,8	26,1		8		13	8
71 S	TS	400	-14,3	3,0	28,2		1	3	12	9
72 S	KG	400	-14,3	3,1	28,2		2		11	11
68 S	TS	454	-16,9	7,9	29,0		5	5	50	14
70 S	TS	277	-16,9	7,9	29,0		26	7	23	14
69 S	KG	500	-16,9	8,0	28,9			5	61	29
67 S	KG	487	-18,0	13,6	25,0		21		74	14
20 S	TS	500	-17,8	16,9	22,4	72	29		47	10
22 S	TS	419	-17,7	20,9	18,8	26	17		21	10
25 S	KG	350	-16,8	24,1	20,6	0	8			
26 S	AS	350	-16,8	24,1	20,6		13		6	8
24 S	TS	350	-16,8	24,2	20,6				9	
27 S	TS	441	-15,2	27,4	21,0	29	20		10	22
30 S	TS	429	-13,5	30,8	20,2	3	6	15	5	20
35 S	TS	478	-10,2	37,2	18,3	48	27	7	9	17
36 S	TS	525	-10,2	37,2	18,3	37	21	7	8	17
39 S	TS	200	-9,2	38,7	18,7					
40 S	KG	200	-9,2	38,7	18,7	46	81			
55 S	TS	500	-13,3	39,7	17,5	2	7	2	11	12
57 S	TS	500	-13,2	39,9	17,4	1	3	3	10	10
41 S	TS	427	-9,6	42,5	17,1					
42 S	TS	422	-9,4	42,9	17,0	10	32			
44 S	TS	450	-6,9	47,3	15,3	42	19		4	22
45 S	TS	350	-3,3	49,6	13,7	18	25		10	17
46 S	AS	350	-3,0	49,7	13,6	2	6	12	6	25
47 S	TS	242	1,6	51,0	14,8	20	41		7	33
48 S	KG	234	1,6	51,0	14,8	3	33	12	8	28
51 S	TS	300	1,3	51,4	10,2			6	7	18
Ulm1 S	KG	300	10,0	48,0		1	16	5	4	33
US1 S	TS	300	-122,0	37,4		49	43	17	9	34
US2 S	TS	300	-111,9	40,8		34	30	30	5	90

Tab. 5-3 Gehalte in den aufgearbeiteten Luftproben; Ergebnisse von HRGC(DB200)/MSD. Probenahmeorte westlicher Länge bzw. südlicher Breite haben negative Vorzeichen.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Probe	Länge [°]	Breite [°]	PCBz [pg/m ³]	HCB [pg/m ³]	A19 [pg/m ³]	A33 [pg/m ³]	TCDMB [pg/m ³]	α -HCH [pg/m ³]	γ -HCH [pg/m ³]
95 S	12,9	-29,7				7	12		12±6
91 S	10,4	-27,1			7				14±3
88 S	7,3	-23,6	10	31	2			6	64
90 S	7,3	-23,6		39		10	29	6	29
84 S	4,2	-20,0	11	7	7			2	1
83 S	3,7	-19,5		19	6				34
85 S	3,7	-19,5		4±1				5	23
81 S	-0,2	-14,9	36		7	8	4	17±11	42±12
06 S	1,7	-14,1			12	6	8±1	35	
07 S	1,7	-14,1			13±2		6		17±5
79 S	-3,8	-10,5	25		48			5	10
76 S	-7,4	-6,0	7±1	8±1	78				89±11
77 S	-7,5	-5,9				12	9±1		21±5
73 S	-10,9	-1,8	3	1		0			1
74 S	-10,9	-1,8				0	1		3±1
75 S	-10,9	-1,8				3	14±3		24±1
71 S	-14,3	3,0				2	4±1		6±1
72 S	-14,3	3,1				3±1	6±1		7±1
68 S	-16,9	7,9			8	15±12	16±8	3±2	25±1
70 S	-16,9	7,9	9±1		1	8±3	7±1		16±1
69 S	-16,9	8,0			2±1	23	22±3	2	35±5
67 S	-18,0	13,6			74±6	3	23±9	16±3	93±18
20 S	-17,8	16,9	56±11	40±5	8		7	72±32	19±2
22 S	-17,7	20,9	9		34	75	28	3	
25 S	-16,8	24,1		30±7				2±1	21±3
26 S	-16,8	24,1			28			39±4	41±13
24 S	-16,8	24,2			48±34		43±28	6	5±1
27 S	-15,2	27,4	34±22	19±4	71	23±2	31	11±10	49±15
30 S	-13,5	30,8	95	41±4	65±38	47	42±28		
35 S	-10,2	37,2	35	37±1	4	25	40	101	72±11
36 S	-10,2	37,2	108	32±3			3		15±6
39 S	-9,2	38,7	113	22±1	51		65±42	50±13	74±16
40 S	-9,2	38,7	35±2	69±2	102±2	19±11	84±14	44±6	131±16
55 S	-13,3	39,7				1±1	8±2		
57 S	-13,2	39,9					1		
41 S	-9,6	42,5	20	41±4	39	20	49±21	41±3	35±15
42 S	-9,4	42,9	12±2	32±1					
44 S	-6,9	47,3	77±8	17		7	41±29	66±18	49±15
45 S	-3,3	49,6	18	11	15	18	11	90±32	130±84
46 S	-3,0	49,7	1	2			28	50	19
47 S	1,6	51,0	10±6	45±2				92±26	183±23
48 S	1,6	51,0		1	14±1	6	37±3	10±1	165±6
51 S	1,3	51,4			28±5	25	31±2	59±45	123±29
Ulm1 S	10,0	48,0		6±1			38±12	7±5	60±12
US1 S	-122,0	37,4	45±3	29±1	13±1	35	15	36±6	7±4
US2 S	-111,9	40,8	72±22	26±1	86±5	98±43	194±68	174±88	73±5

Tab. 5-4 Gehalte in den aufgearbeiteten Luftproben; Ergebnisse von HRGC(CP Sil19)/ECD. Weiter Angaben zu den Probenahmeorten in Tab. 5-3.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Probe	Länge [°]	Breite [°]	PCBz [pg/m ³]	HCB [pg/m ³]	A19 [pg/m ³]	A33 [pg/m ³]	TCDMB [pg/m ³]	α-HCH [pg/m ³]	γ-HCH [pg/m ³]
95 S	12,9	-29,7			2	3±1	9±3	7±3	65
91 S	10,4	-27,1			11±3	4	7±1	9±1	9
88 S	7,3	-23,6				6±1	5	5±1	18±1
90 S	7,3	-23,6		3±1		2±1	2		1
84 S	4,2	-20,0		11	4±2	4±1	5	1	5±1
83 S	3,7	-19,5		4±1		7	5		6
85 S	3,7	-19,5		11	6±4	3±1	4±1	2±1	1
81 S	-0,2	-14,9	6	8	1	8±1	11±3	44±15	21±5
06 S	1,7	-14,1	8		51±7	19±3	19±3	23±4	38±3
07 S	1,7	-14,1		10	4±1		6±1	6±1	31
79 S	-3,8	-10,5	6±1	18±5	1	6	7±1	7±1	6±1
76 S	-7,4	-6,0	27±7	19±7	14±7	8			68
77 S	-7,5	-5,9		11	3±2	19±7	10±2	9±3	12±3
73 S	-10,9	-1,8	3	8	4±1	8	5	4	10±2
74 S	-10,9	-1,8		2±1	2	8±1	9±1	4	10±2
75 S	-10,9	-1,8		9±1	1	19±2	12±2	14±2	15±6
71 S	-14,3	3,0			6±1	14±2	13±1	7±1	13±2
72 S	-14,3	3,1			3±1	16	14±2	7±1	11±1
68 S	-16,9	7,9		4	6±3	43	22±2	36±2	37±1
70 S	-16,9	7,9	19	14	19±2	21	17±1	9±1	12±1
69 S	-16,9	8,0			6±2	29	37±4	12±2	27±7
67 S	-18,0	13,6	3	9	9±6	47	32±5	15±2	22
20 S	-17,8	16,9		28±1	21	21±6	13±4	129±49	37±7
22 S	-17,7	20,9	41±12	9	15±9	33±2	45±10	148	113±43
25 S	-16,8	24,1		10					16
26 S	-16,8	24,1	6	12	36±19		24±6	84±30	10±4
24 S	-16,8	24,2	20	18	19±5	63±20	61±18	207±85	128±37
27 S	-15,2	27,4	33±5	19±1	23±4	23±1	27±5	204	72±16
30 S	-13,5	30,8	2	6	59	64	25		
35 S	-10,2	37,2	28±2	17	16±2	10±2	20±1	97±1	62±13
36 S	-10,2	37,2	25	17±1	10±4	25±2	39±3	141±27	97±25
39 S	-9,2	38,7	35	19	51	47±9	102±20	234±35	197±42
40 S	-9,2	38,7	27	67±5	83±8		79±8	129±1	38
55 S	-13,3	39,7		8±1	3	13±1	16±1	7±1	10±1
57 S	-13,2	39,9		3	3	11±1	13±1	7±1	8
41 S	-9,6	42,5	6	11	40±7	32±8	66±7		90±9
42 S	-9,4	42,9	12±2	29±3					
44 S	-6,9	47,3	54±1	18±1	34±1	35±4	45±7	64±14	78±9
45 S	-3,3	49,6	23±2	21±1	32±12	27±8	34±7	168±50	98±23
46 S	-3,0	49,7	33±27	23±15	41±2	29±21	25±1	66±4	13±6
47 S	1,6	51,0	21±2	35±1	104±14	21±10	79±4		233±79
48 S	1,6	51,0	9	40±7	11±1	7±1	22±1	16±2	140±42
51 S	1,3	51,4			24±5	10±2	39±1	17±4	62±6
Ulm1 S	10,0	48,0	2	16±1	10	5±2	29±2	11±1	70±2
US1 S	-122,0	37,4	70±44	45±8	152±72	18±6	36±4	233±109	65±18
US2 S	-111,9	40,8	60±16	27±5	128±60	25±12	9±7	173±89	128±63

Tab. 5-5 Gehalte in den aufgearbeiteten Luftproben; Ergebnisse von HRGC(DB200)/ECD. Weiter Angaben zu den Probenahmestellen in Tab. 5-3.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie bereits angedeutet (Kapitel 4.2.4), waren viele Chromatogramme nicht frei von störendem Untergrund (Abb. 5-3, Abb. 5-7 und Abb. 5-11). Der Untergrund war häufiger bei ANGI-Sorb und Titanisorb-Proben zu finden als bei Kieselgel-Proben. Dies deutet darauf hin, dass der Untergrund weitgehend von den Adsorbentien mit Graphitoberfläche stammt. Dieser Befund macht die Anwendung solcher Adsorbentien für die extreme Spurenanalyse schwierig. Der Untergrund könnte möglicherweise auch vom Großbrand an der Universität Ulm im November 1999 stammen. Es ist nicht auszuschließen, dass Rauchgase in die Zentrifugengläser eingedrungen sind.

Untersuchungen zur Aufklärung der chemischen Natur des Untergrundes bzw. der großen Peaks waren wenig erfolgreich. Durch Suche in Spektrenbibliotheken konnten nur wenige Verbindungen vorläufig zugeordnet werden. Dabei handelt es sich in der LC1 vorwiegend um Alkane und in der LC2 um Ketone, Phenole und Chinone. Es gelang jedoch nicht, einzelne Verbindung regelmäßig in Proben nachzuweisen. Insbesondere ergaben Untersuchungen im MSD-Scan-Modus, dass der Untergrund nicht maßgeblich aus Alkylnitraten besteht. Nachträgliche Versuche einer Gruppentrennung mit HPLC statt mit einer Schwerkraftsäule haben gezeigt, dass mittels HPLC der Untergrund verringert, aber nicht vollständig entfernt werden kann [Hackenberg 2001]. Sowohl die Existenz dieses Untergrunds als auch die weitgehende Erfolglosigkeit bei der Aufklärung seiner Natur sind unbefriedigend.

Am MSD wurde grundsätzlich per Hand integriert. Am ECD erfolgte sowohl automatische Integration als auch manuelle Integration. In Zweifelsfällen bezüglich der Wahl der Basislinie wurde bei der manuellen Integration das der automatischen Integration entgegengesetzte Extrem gewählt. Dies bedeutete (im Fall gravierender Unterschiede) in der Regel, dass die automatisch ermittelten Peakflächen größer waren als die per Hand ermittelten. In Tab. 5-4 und Tab. 5-5 ist der Mittelwert aus automatischer und manueller Integration angegeben, zusammen mit der Streuung um diesen Mittelwert. Die Streuungen sind oftmals sehr klein ($1 - 2 \text{ pg/m}^3$), erreichen teilweise aber auch über 100 pg/m^3 resp. 80% des Mittelwertes. Im Rahmen der Aufarbeitung ging bei Probe 42 die Fraktion LC2 und bei Probe 51 die Fraktion LC1 verloren.

Für die nachstehende Diskussion der Ergebnisse werden die Mittelwerte aus den Messungen mit HRGC(CP Sil19)/ECD und HRGC(DB200)/ECD verwendet. Wenn möglich, werden frühere Ergebnisse aus [Schreitmüller 1993] (29 Luftproben) und [Führer 1996a] (9 Luftproben) in die Diskussion miteinbezogen.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.2.1 Pentachlorbenzol

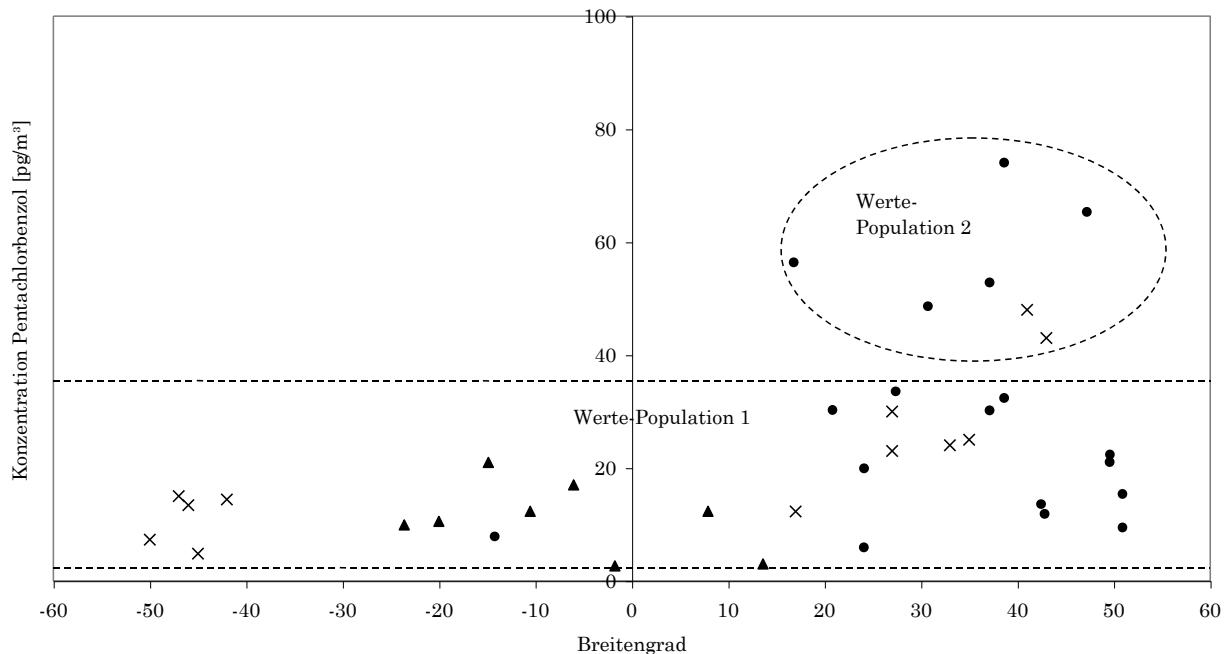


Abb. 5-12 Pentachlorbenzol-Gehalt in den Luftproben von ANT IX/1 und ANT IX/4 aus den Jahren 1990 und 1991 (\times , aus [Schreitmüller 1993]), ANT XV/5 aus dem Jahr 1998 (\bullet , diese Arbeit) und ANT XVI/1 aus den Jahren 1998/1999 (\blacktriangle , diese Arbeit).

In der Abb. 5-12 sind zwei Populationen der Pentachlorbenzol-Gehalte erkennbar: In der Südhemisphäre und bis 15° Nord betragen die gemessenen Konzentrationen weniger als $25 \text{ pg}/\text{m}^3$. Konzentrationen in dieser Größenordnung werden auch bei einigen Proben vom nördlichen Ende des Probenahmebereichs festgestellt. Zwischen 15° Nord und 50° Nord liegen die gemessenen Konzentrationen zumeist höher; sie betragen bis zu $80 \text{ pg}/\text{m}^3$.

Dieses Ergebnis kann so interpretiert werden, dass eine globale Pentachlorbenzol-Grundbelastung von etwa $15 \pm 10 \text{ pg}/\text{m}^3$ existiert (Werte-Population 1). Zu dieser globalen Grundbelastung addieren sich aktuelle Einträge aus industriellen Prozessen in den gemäßigten Breiten der Nordhalbkugel, die zu einer Erhöhung der Pentachlorbenzol-Konzentration auf etwa $50 \pm 30 \text{ pg}/\text{m}^3$ führt (Werte-Population 2).

Der Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Pentachlorbenzol-Konzentrationen (Mai/Juni 1998 und Dezember 1998 / Januar 1999) mit den

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Werten aus den Jahren 1990/91 [Schreitmüller 1993] ergibt eine große Übereinstimmung; als Unterschied ist allenfalls festzuhalten, dass sowohl die höchsten wie auch die niedrigsten Werte aus dem Bereich der Nordhalbkugel aus dieser Arbeit stammen. In den Jahren 1990/91 wurden auf der Südhalbkugel durchschnittlich 11 pg/m^3 und auf der Nordhalbkugel durchschnittlich 29 pg/m^3 Pentachlorbenzol gemessen. Dies resultiert in einem Interhemisphärengradient von 2,7. Diese Werte sind 8 Jahre später praktisch unverändert (Südhalbkugel: 12 pg/m^3 ; Nordhalbkugel 29 pg/m^3 ; Interhemisphärengradient 2,5). Unter „Interhemisphärengradient“ wird hier das Verhältnis der mittleren Konzentrationen der gesamten Nordhalbkugel und der gesamten Südhalbkugel mit der ITCZ als Grenze verstanden. Dies entspricht der Berechnungsweise in [Führer 1996a]. In [Schreitmüller 1993] war das Verhältnis der Konzentrationen in den jeweiligen Westwindgürteln verwendet worden. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Interhemisphärengradienten aus [Schreitmüller 1993] auf Grundlage der gesamten Hemisphären neu berechnet.

In der Literatur sind nur wenige Beispiele von Messungen des Pentachlorbenzol in Luft zu finden. In Leipzig wurden 1998 Gehalte von $10 \pm 3 \text{ pg/m}^3$ gemessen; in Bitterfeld $34 \pm 20 \text{ pg/m}^3$ [Popp 2000]. Am Lake Malawi (Njassa-See), der in Südost-Afrika an die Staaten Malawi, Tansania und Mosambik grenzt, wurden Luftkonzentrationen von $8,8 \pm 4,2 \text{ pg/m}^3$ gemessen [Karlsson 2000]. In einem ländlichen Gebieten von South Carolina (USA) wurden 1989-1991 Gehalte von $42 \pm 7 \text{ pg/m}^3$ bestimmt; in der Nähe einer Bleiche im US-Bundesstaat Wisconsin lagen sie bei $61 \pm 34 \text{ pg/m}^3$ [McConnell 1998]. In Windsor (Kanada), in der Industrieregion des Erie-Sees gelegen, wurden 1988/1989 durchschnittlich 130 pg/m^3 gemessen, auf der kanadischen Walpole-Insel im gleichen Zeitraum 70 pg/m^3 [Environment Canada 1990]. In ländlichen Gebieten Kanadas wurden $8,3 \text{ pg/m}^3$ [Hoff 1992] und 76 pg/m^3 [Patton 1991] gemessen.

Die von anderen Autoren gemessenen Konzentrationen zwischen 8 pg/m^3 und 130 pg/m^3 umfassen somit den gleichen Bereich wie die Ergebnisse dieser Arbeit. Dabei lassen sich zwei Populationen vom Messwerten erkennen: Niedrige Konzentrationen im Bereich $8-10 \text{ pg/m}^3$ und Werte im Bereich von $40-130 \text{ pg/m}^3$.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.2.2 Hexachlorbenzol

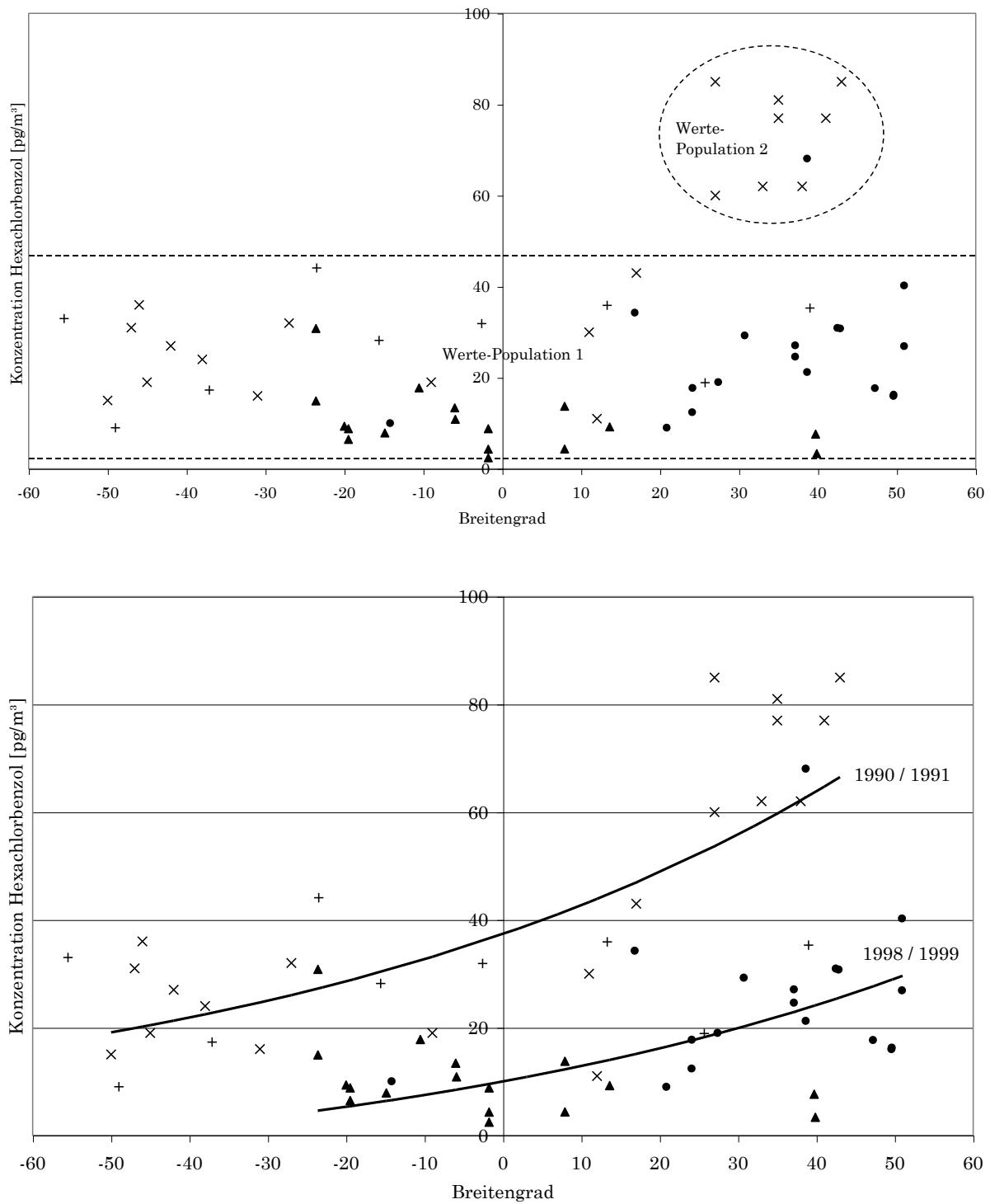


Abb. 5-13 a und b. Hexachlorbenzol-Gehalt in den Luftproben von ANT IX/1 und ANT IX/4 aus den Jahren 1990 und 1991 (x, aus [Schreitmüller 1993]), ANT XI/1 und ANT XI/5 aus den Jahren 1993 und 1994 (+, aus [Führer 1996a]), ANT XV/5 aus dem Jahr 1998 (●, diese Arbeit) und ANT XVI/1 aus den Jahren 1998/1999 (▲, diese Arbeit).

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Hexachlorbenzol-Konzentrationen (Abb. 5-13a) zeigen eine ähnliche Verteilung wie die Pentachlorbenzol-Konzentrationen. Wieder gibt es eine globale Grundbelastung, die mit etwa $25 \pm 15 \text{ pg/m}^3$ hier aber höher liegt und einen größeren Bereich umfasst (Werte-Population 1). Dazu kommen erhöhte Werte bis zu 85 pg/m^3 im Bereich 20°Nord bis 45°Nord (Werte-Population 2). Wiederum kann dies so interpretiert werden, dass der größte Eintrag aus industriellen Prozessen in den Industrieregionen Europas nördlich des 35. Breitengrades stattfindet. Von dort aus erfolgt durch den Nordost-Passat die Ausbreitung nach Süden, wobei sich die Konzentration durch Abbau- und Verdünnungseffekte laufend vermindert. Nördlich von 45°Nord werden niedrigere Gehalte gemessen, weil die dort beprobten Luftmassen zumindest teilweise durch die Winde des Westwindgürtels vom offenen Meer her transportiert wurden und somit geringer belastet sind.

Beim Übergang von dieser Gesamtbetrachtung der Ergebnisse von Messungen im Verlauf eines Jahrzehnts zum Vergleich der verschiedenen Arbeiten wird jedoch ein deutlicher Trend erkennbar (Abb. 5-13b): Im Vergleich der Messungen 1990/1991 und 1998/1999 sank der Mittelwert der HCB-Konzentrationen in der Nordhalbkugel von 61 pg/m^3 auf 22 pg/m^3 und in der Südhalbkugel von 24 pg/m^3 auf 11 pg/m^3 . Der Rückgang ist auch durch die beiden Kurven in Abb. 5-13b angedeutet. Diese Abnahme auf etwa ein Drittel im Norden und die Hälfte im Süden resultiert in einer Abnahme des Interhemisphäogradienten von 2,5 auf 1,9. Die Messungen der Jahre 1993 und 1994 passen nur teilweise in dieses Bild: Während die mittlere HCB-Konzentration in der Nordhalbkugel mit 30 pg/m^3 zwischen den Werten aus früheren (61 pg/m^3) und späteren (22 pg/m^3) Jahren liegt, liegt die mittlere Konzentration im Süden mit 27 pg/m^3 sogar über dem Wert der Jahre 1990/1991 (24 pg/m^3). Dementsprechend berechnet sich mit den Werten aus [Führer 1996a] mit 1,1 auch ein äußerst niedriger Interhemisphärengradient. Niedrige Interhemisphäogradienten von etwa 2, wie sie auch von anderen Autoren ermittelt wurden ([GESAMP 1989; Atlas 1989]) deuten auf einen tatsächlich globalen Eintrag und auf hohe Persistenz hin [Beyer 2000].

Ein breiter angelegter Vergleich von HCB-Messungen in Luft auch unter Einschluss kontinentaler Luftproben (Tab. 5-6) zeigt, dass die ermittelten Werte sowohl der Polarstern-Proben als auch der Proben aus Ulm und den USA am unteren Ende der weltweit ermittelten Konzentrationen liegen. Im

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

ungünstigsten Fall deutet dies darauf hin, dass im Rahmen der Aufarbeitung der Proben dieser Arbeit Verluste aufgetreten sind; im günstigeren Fall deutet dieser Vergleich darauf hin, dass weltweit die HCB-Konzentration in der Luft abzunehmen beginnt. Aufgrund der in immer mehr Ländern geltenden Beschränkung der Verwendung von Hexachlorbenzol oder des vollständigen Verbots dieser Verbindung [UNEP 1999] ist dies auch zu erwarten. Diese Interpretation steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Langzeit-Untersuchungen an den Großen Seen in Nordamerika [Cortes 1998a; Cortes 1998b; Cortes 2000; Simcik 2000], wo ebenfalls ein leichter Rückgang der HCB-Konzentration festgestellt wurde (5-10% Rückgang jährlich). In einer schwedischen Langzeit-Untersuchung des Xenobiotika-Gehalts in Muttermilch wurde ein Rückgang der HCB-Konzentration um 90% seit den 70er Jahren festgestellt [Norén 2000].

Ort	Jahr	Anzahl Proben	Konzentrations- bereich; arith. Mittel [pg/m ³]	Referenz
<i>Nordhemisphäre</i>				
Arktis	1987		44 – 155; Ø 125	[Patton 1989]
Arktis	1988		95 – 202; Ø 153	[Patton 1991]
Arktis	1993-1994	100	0,1 – 288; Ø 53	[Halsall 1998]
Arktis	1993-1994		23 – 312; Ø 93	[Oehme 1996b]
Danzig, Polen	1991-1992	11	63 – 370; Ø 140	[Falandysz 1998]
Lancaster, U.K.	1998 (?)	28	29 – 76; Ø 39	[Lee 2000]
Bitterfeld, Deutschland	1998	5	184 - 431; Ø 281	[Popp 2000]
Leipzig, Deutschland	1998	5	52 – 123; Ø 83	[Popp 2000]
Bollingen, Deutschland	1994	9	61 – 132, Ø 98	[Cürten 1994]
Ulm, Deutschland	1986	6	70 – 520; Ø 250	[Wittlinger 1987]
Ulm, Deutschland	1987	1	110	[Ballschmiter 1991]
Ulm, Deutschland	1998	1	11	diese Arbeit

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zagreb, Kroatien	1997	24	1 – 61; Ø 30	[Romanic 2000]
Große Seen, USA	1990-1996	400	Ø 80	[Cortes 1998b; Cortes 2000]
Green Bay, WI, USA	1989	6	Ø 160	[McConnell 1998]
Salt Lake City, USA	1998	1	27	diese Arbeit
Sunnyvale, USA	1998	1	37	diese Arbeit
South Carolina, USA	1989-1991	17	Ø 119	[McConnell 1998]
Monterey Bay, USA	1995	1	100	[Führer 1997]
Bermuda-Inseln	1978-1980		22 - 205	[Knap 1986]
Pazifik	1979		95 - 130	[Atlas 1981]
Westatlantik ANT IX/1	1990	4	60 – 77; Ø 69	[Schreitmüller 1993]
Ostatlantik ANT IX/4	1991	6	62 – 85; Ø 78	[Schreitmüller 1993]
Ostatlantik ANT XI/1	1993	2	19 – 35; Ø 27	[Führer 1996a]
Ostatlantik ANT XV/5	1998	17	9 - 68; Ø 26	diese Arbeit
<i>Südhemisphäre</i>				
Westatlantik ANT IX/1	1990	9	11 – 36; Ø 23	[Schreitmüller 1993]
Ostatlantik ANT IX/4	1991	9	15 - 27; Ø 20	[Schreitmüller 1993]
Ostatlantik ANT XI/1	1993	6	9 – 44; Ø 27	[Führer 1996a]
Ostatlantik ANT XVI/1	1998-1999	14	2 – 31; Ø 11	diese Arbeit
Lake Malawi, Afrika	1997-1998	30	4 – 34; Ø 11	[Karlsson 2000]
Réunion, Indischer Ozean	1986	7	4 – 58; Ø 20	[Wittlinger 1990]
Antarktis	1990	3	40 - 78	[Bidleman 1993]

Tab. 5-6 Literaturdaten zu HCB-Konzentrationen in der Atmosphäre, nach abnehmendem Breitengrad (und Datum der Probenahme) sortiert.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Gehalte der beiden untersuchten Chlorbenzole korrelieren in gewissem Umfang (Abb. 5-14), wobei die Probe 40 ($38,7^{\circ}\text{N} / 9,2^{\circ}\text{W}$, PCBz 32 pg/m^3 ; HCB 68 pg/m^3) deutlich abweicht. Ohne diese Probe ergibt sich ein Korrelationskoeffizient von $r = 0,75$. Aus den Daten anderer Autoren lassen sich deutlich höhere Korrelationskoeffizienten von $r = 0,87$ (Atlantik [Schreitmüller 1993]) und $r = 0,88$ (Leipzig, Bitterfeld [Popp 2000]) berechnen. Insgesamt lässt sich ein zumindest teilweiser gemeinsamer Eintrag der beiden Chlorbenzole annehmen. Dieser liegt aber wohl weniger in einer gemeinsamen Anwendung als vielmehr in einer gemeinsamen (unerwünschten) Entstehung begründet, z.B. beim Chlorbleichen von Zellstoff [Suntio 1988a] oder in Müllverbrennungsanlagen [Ballschmiter 1987]. Für den letztgenannten Eintragsweg wurde eine sehr hohe Korrelation ($r = 0,97$) festgestellt [Ballschmiter 1988]. Das Verhältnis der Gehalte der beiden Chlorbenzole (Abb. 5-15, nächste Seite) nimmt mit dem Breitengrad leicht ab; 1990/91 lag es im Mittel höher als 1998/99.

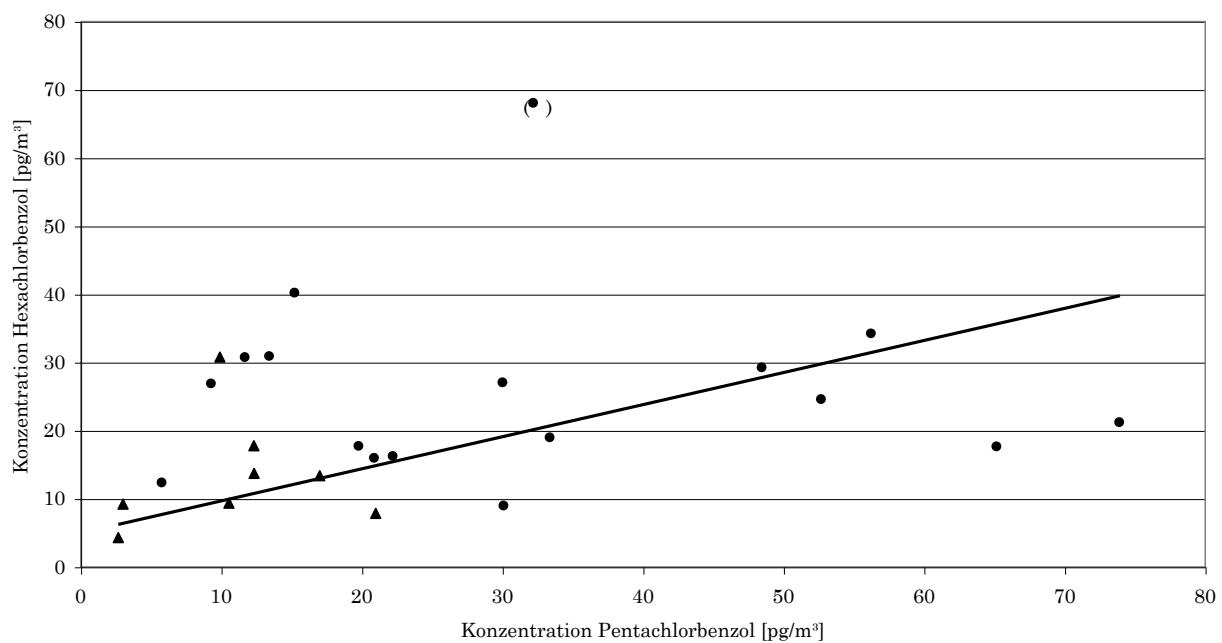


Abb. 5-14 Korrelation der Gehalte von Pentachlorbenzol und Hexachlorbenzol der Fahrten ANT XV/5 aus dem Jahr 1998 (●, diese Arbeit) und ANT XVI/1 aus den Jahren 1998/1999 (▲, diese Arbeit). Korrelationskoeffizient $r = 0,75$ (ohne Berücksichtigung des eingeklammerten Wertes).

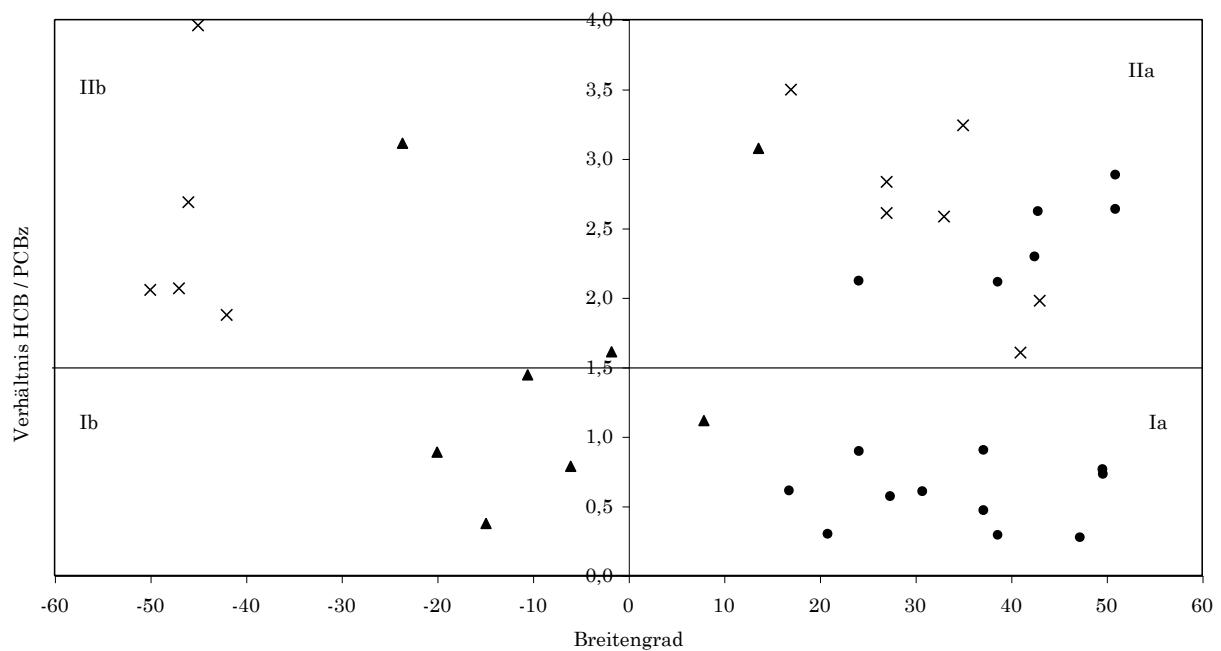


Abb. 5-15 Verhältnis der Gehalte von Hexachlorbenzol zu Pentachlorbenzol in den Luftproben von ANT IX/1 und ANT IX/4 aus den Jahren 1990 und 1991 (x, aus [Schreitmüller 1993]), ANT XV/5 aus dem Jahr 1998 (●, diese Arbeit) und ANT XVI/1 aus den Jahren 1998/1999 (▲, diese Arbeit). Für jede Hemisphäre lassen sich zwei Werte-Populationen unterscheiden, die für jede Hemisphäre jeweils gleich sind.

5.2.3 Halogenanisole

Bei den Halogenanisolen 2,4,6-Tribromanisol (A33), Pentachloranisol (A19) und Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol (TCDMB) liegt wie bei den Chlorbenzolen der Gehalt in der Südhemisphäre deutlich niedriger als in der Nordhemisphäre: Im Süden betragen die Konzentration mit wenigen Ausnahmen bis 20 pg/m^3 im Norden bis zu 100 pg/m^3 (A33: 60 pg/m^3). Im Mittel sind die Gehalte im Süden mit 7 pg/m^3 (A19 und TCDMB) und 8 pg/m^3 (A33) praktisch gleich. Der durchschnittliche Gehalt von TCDMB im Norden liegt mit 33 pg/m^3 höher als der von A19 und A33 (je 23 pg/m^3). Dies widerspiegelt sich auch beim Vergleich der Interhemisphärengradienten. TCDMB hat mit 5 den größten Wert; A19 und A33 haben mit 3 etwas niedrigere Interhemisphärengradienten.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

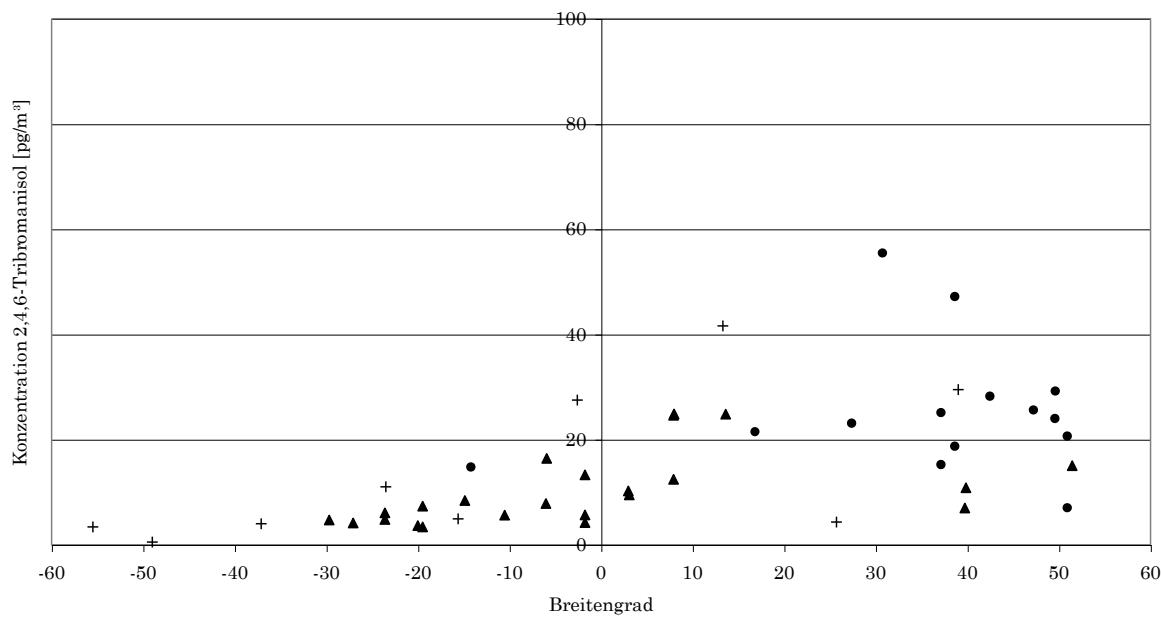


Abb. 5-16 2,4,6-Tribromanisol (A33) - Gehalt in den Luftproben von ANT XI/1 und ANT XI/5 aus den Jahren 1993 und 1994 (+, aus [Führer 1996a]), ANT XV/5 aus dem Jahr 1998 (●, diese Arbeit) und ANT XVI/1 aus den Jahren 1998/1999 (▲, diese Arbeit).

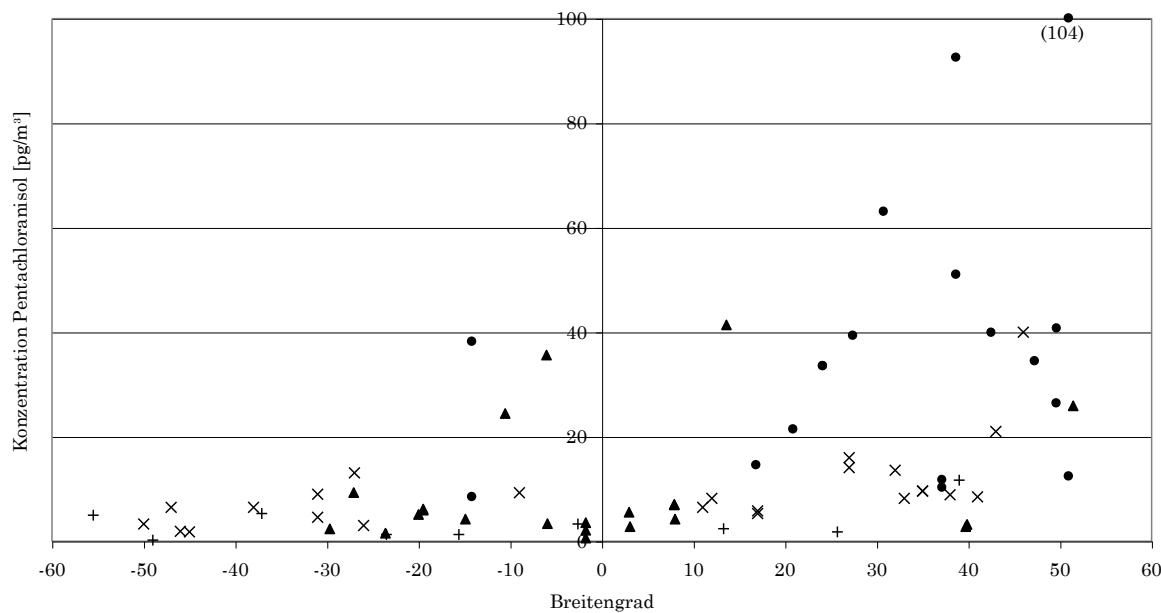


Abb. 5-17 Pentachloranisol (A19) - Gehalt in den Luftproben von ANT IX/1 und ANT IX/4 aus den Jahren 1990 und 1991 (x, aus [Schreitmüller 1993]), ANT XI/1 und ANT XI/5 aus den Jahren 1993 und 1994 (+, aus [Führer 1996a]), ANT XV/5 aus dem Jahr 1998 (●, diese Arbeit) und ANT XVI/1 aus den Jahren 1998/1999 (▲, diese Arbeit).

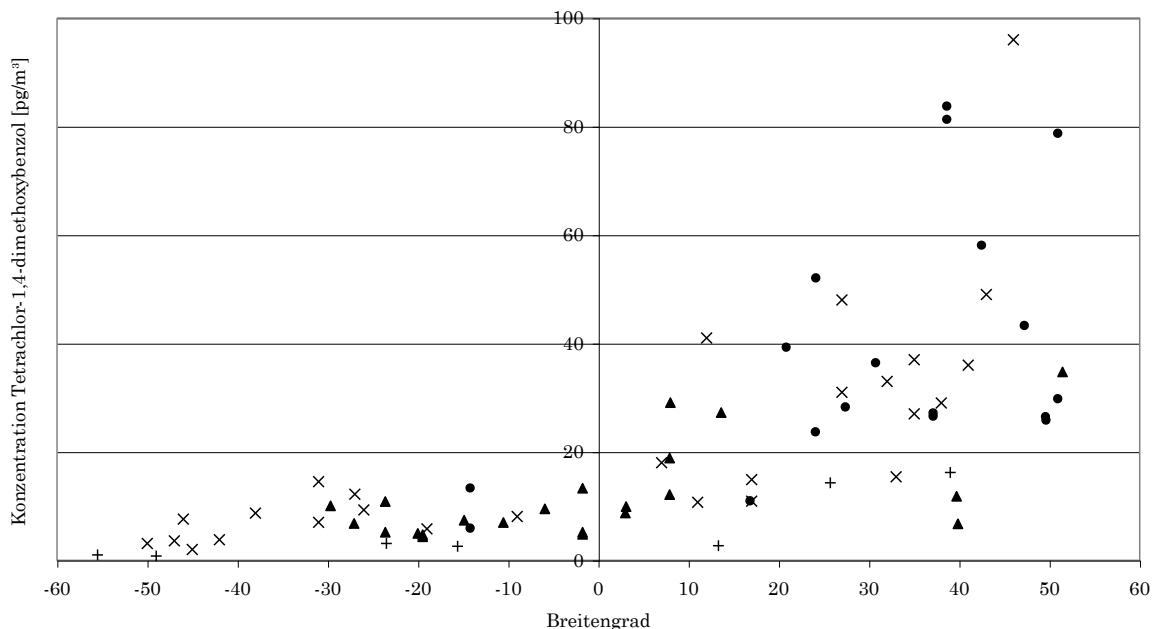


Abb. 5-18 Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol (TCMD) -Gehalt in den Luftproben von ANT IX/1 und ANT IX/4 aus den Jahren 1990 und 1991 (x, aus [Schreitmüller 1993]), ANT XI/1 und ANT XI/5 aus den Jahren 1993 und 1994 (+, aus [Führer 1996a]), ANT XV/5 aus dem Jahr 1998 (●, diese Arbeit) und ANT XVI/1 aus den Jahren 1998/1999 (▲, diese Arbeit).

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Gehalte an 2,4,6-Tribromanisol und Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol in beiden Hemisphären sowie die Gehalte von Pentachloranisol in der Südhemisphäre sind von ähnlicher Höhe wie die bei den früheren Fahrtabschnitten ermittelten Konzentrationen. Dagegen liegen die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Pentachloranisol-Gehalte der Troposphäre des Nordatlantik um eine Größenordnung über den Gehalten aus früheren Fahrtabschnitten der FS „Polarstern“. Ein Grund dafür könnte in jahreszeitlichen Unterschieden der betreffenden Fahrtabschnitte liegen: Die Fahrt ANT XV/5, von der die überwiegende Zahl der Proben dieser Arbeit aus dem Nordatlantik stammt, fand im Mai/Juni statt. Es könnte sich hier um neuen Eintrag handeln, der aus der Verwendung von Pentachlorphenol als Pestizid in der Landwirtschaft im Frühjahr stammt. Pentachloranisol ist ein Metabolit von Pentachlorphenol [Ranga Rao 1978]. Die anderen Fahrten fanden dagegen im Winterhalbjahr statt (Februar und Oktober/November).

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Das Konzentrationsmaximum von 2,4,6-Tribromanisol (A33) liegt eindeutig weiter im Süden als das der anderen bislang behandelten Verbindungen (ca. 20 °N statt 35 °N – 45°N). Grund hierfür ist der zumindest teilweise biogene Ursprung von 2,4,6-Tribromanisol: Während des Fahrtabschnittes ANT XV/5 hat Xiaobin Xu (Universität Frankfurt) regelmäßig die Konzentration an Dimethylsulfid (DMS) im Oberflächenwasser gemessen. DMS eignet sich als Marker für marine biologische Aktivität [Urhahn 1998]. Diese Ergebnisse sind in nachfolgender Abb. 5-19 dargestellt. Das Konzentrationsprofil ist gekennzeichnet von einer niedrigen Grundbelastung und hohen Werten im Bereich der Biscaya und des Ärmelkanals (nördlich 45 °N) sowie von einem sehr starken Anstieg um eine Größenordnung bei etwa 20 °Nord. Die starke biologische Aktivität an dieser Stelle korreliert mit den hohen A33-Werten.

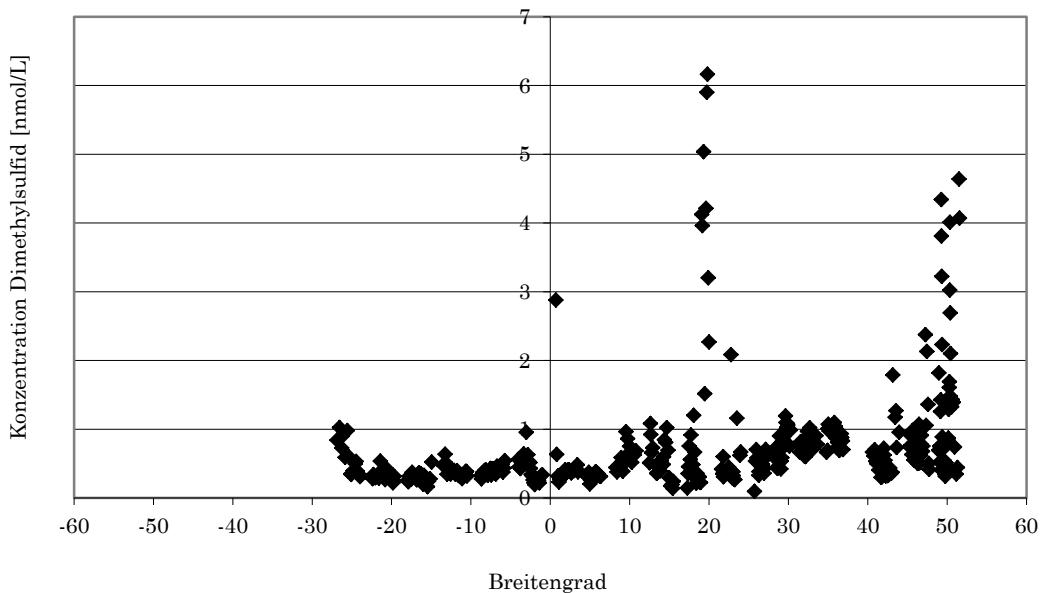


Abb. 5-19 Dimethylsulfid-Konzentration im Oberflächenwasser des Atlantik während ANT XV/5. Daten von [Xu 1998].

Insgesamt liegen die gemessenen Konzentrationen der halogenierten Anisole an der oberen Grenze der bislang in der Literatur publizierten Werte (Tab. 5-7, folgende Seiten). Dies relativiert nochmals die in Kapitel 5.2.2 geäußerte Befürchtung, dass im Zuge der Aufarbeitung größere Verluste aufgetreten sein könnten.

Ort (Jahr)	Konzentrationsbereich; arith. Mittel [pg/m ³]			Referenz
	A19	A33	TCDMB	
<i>Nordhemisphäre</i>				
Arktis (93-94)	0,04 – 73; Ø 3,1			[Halsall 1998]
Bollingen, Deutschland (94)			36 – 150; Ø 85	[Cürten 1994]
Ulm, Deutschland (98)	10	5	34	diese Arbeit
Salt Lake City, USA (98)	107	61	102	diese Arbeit
Sunnyvale, CA, USA (98)	82	23	29	diese Arbeit
Monterey Bay, CA, USA (95)	26	54		[Führer 1997]
Westatlantik ANT IX/1 (90)	8,5 - 40; Ø 19		31 – 96; Ø 49	[Schreitmüller 1993]
Ostatlantik ANT IX/4 (91)	8,2 – 21; Ø 12		15 – 49; Ø 34	[Schreitmüller 1993]
Ostatlantik ANT XI/1 (93)	1,8 – 12; Ø 6,8	4,3 – 30; Ø 17	14 – 16; Ø 15	[Führer 1996a]
Ostatlantik ANT XV/5 (98)	10 – 104; Ø 39	6,9 – 63; Ø 30	11 – 84; Ø 42	diese Arbeit
<i>Südhemisphäre</i>				
Westatlantik ANT IX/1 (90)	1,9 – 13; Ø 8,0		7,6 – 41; Ø 15	[Schreitmüller 1993]
Ostatlantik ANT IX/4 (91)	1,8 – 6,5; Ø 4,3		2,0 – 18; Ø 7,0	[Schreitmüller 1993]
Ostatlantik ANT XI/1 (93)	0,2 – 5,3; Ø 2,7	0,5 – 28; Ø 8,6	0,8 – 3,1; Ø 1,9	[Führer 1996a]
Ostatlantik ANT XVI/1 (98-99)	0,6 – 36; Ø 8,0	3,4 – 16; Ø 6,8	4,3 – 13; Ø 7,2	diese Arbeit

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Lake Malawi, Südost-Afrika (97-98)	2 – 13; Ø 8,8			[Karlsson 2000]
Samoa-Inseln, Pazifik (84)	Ø 9,0	Ø 19	Ø 6,2	[Atlas 1986]
Réunion, Indischer Ozean (86)		8 – 30; Ø 15	20 – 280; Ø 195	[Wittlinger 1990]
Neuseeland (84)	Ø 2,1	Ø 18	Ø 13,4	[Atlas 1986]

Tab. 5-7 Literaturdaten zur Konzentration von Pentachloranisol (A19), 2,4,6-Tribromanisol (A33) und Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol (TCDMB) in der Atmosphäre, nach abnehmendem Breitengrad (und Datum der Probenahme) sortiert.

In den nachfolgenden Abbildungen (Abb. 5-20 bis Abb. 5-24) sind jeweils paarweise die Gehalte der drei untersuchten Halogenanisole aufgetragen, zum einen in einer direkten Korrelation der in den Proben gemessenen Konzentrationen, und zum anderen als Auftragung des Konzentrationsverhältnisses über dem Breitengrad. Die größte Zusammenhang zwischen den Konzentrationen besteht zwischen Pentachloranisol (A19) und Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol (TCDMB) (Abb. 5-22; Bestimmtheitsmaß $r = 0,83$). Dies steht in Übereinstimmung mit den Befunden von [Schreitmüller 1993], widerspricht aber [Führer 1996a], wo eine solche Korrelation nicht nachgewiesen werden konnte. Dieser Zusammenhang ist aber durchaus plausibel, da sowohl A19 als auch TCDMB Metaboliten von Pentachlorphenol sind [Weiss 1982a; Weiss 1982b]. Eine gewisse Korrelation der chlorierten Anisole mit A33 kann andererseits darauf zurückgeführt werden, dass die Verbindungen auch direkt biogenen Ursprungs sein können [Hodin 1991]. Eine Abhängigkeit der Konzentrationsverhältnisse vom Breitengrad ist nicht festzustellen (Abb. 5-21, Abb. 5-23, Abb. 5-25).

In den Abbildungen auf Seite 166 ist keine Korrelation der Gehalte von Pentachlorbenzol und Pentachloranisol erkennbar (Abb. 5-26; Bestimmtheitsmaß $r = 0,17$); dagegen stehen die Konzentrationen von Hexachlorbenzol und Pentachloranisol in einem gewissen Zusammenhang (Abb. 5-27; $r = 0,70$). Ursache der Korrelation könnte sein, dass Hexachlorbenzol über Pentachlorphenol zu Pentachloranisol abgebaut werden kann [BUA 1994].

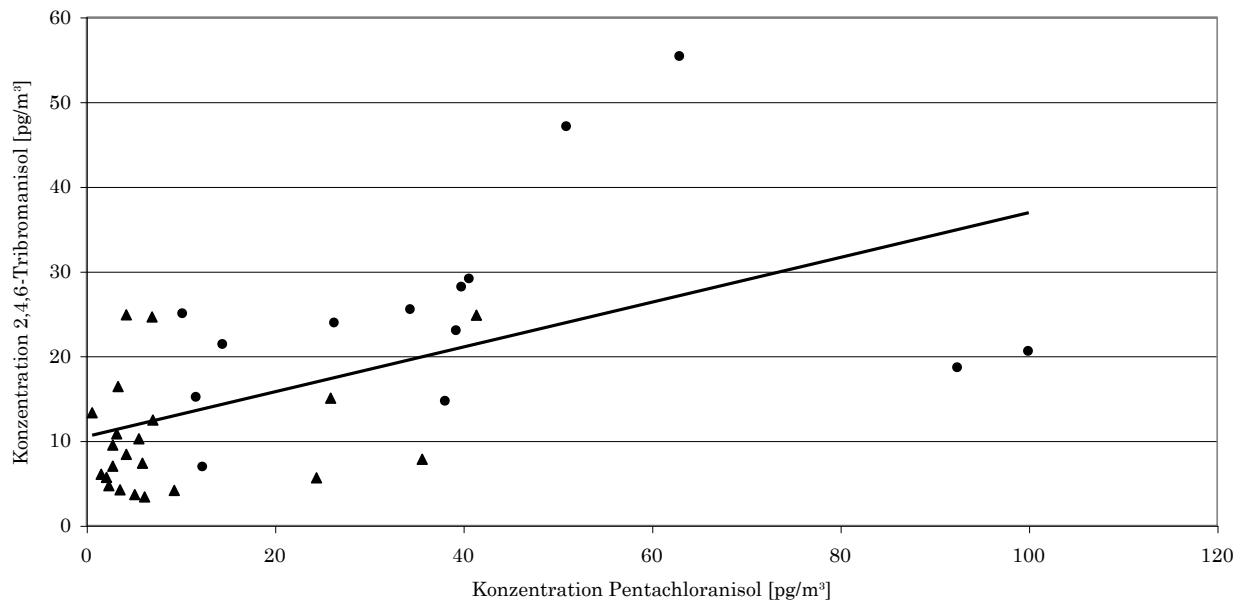


Abb. 5-20 Korrelation der Gehalte von Pentachloranisol (A19) und 2,4,6-Tribromanisol (A33) der Fahrten ANT XV/5 aus dem Jahr 1998 (●, diese Arbeit) und ANT XVI/1 aus den Jahren 1998/1999 (▲, diese Arbeit). Bestimmtheitsmaß $r = 0,56$.

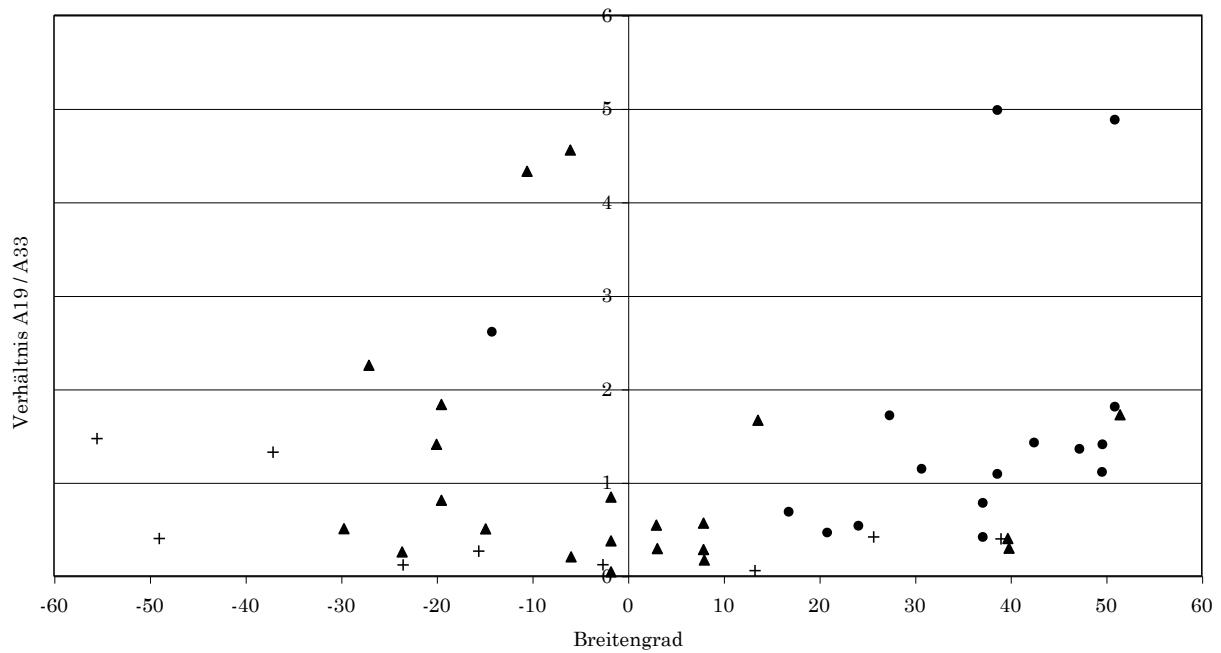


Abb. 5-21 Verhältnis der Gehalte von Pentachloranisol (A19) zu 2,4,6-Tribromanisol (A33) in den Luftproben von ANT XI/1 und ANT XI/5 aus den Jahren 1993/1994 (+, aus [Führer 1996a]), ANT XV/5 aus dem Jahr 1998 (●, diese Arbeit) und ANT XVI/1 aus den Jahren 1998/1999 (▲, diese Arbeit).

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

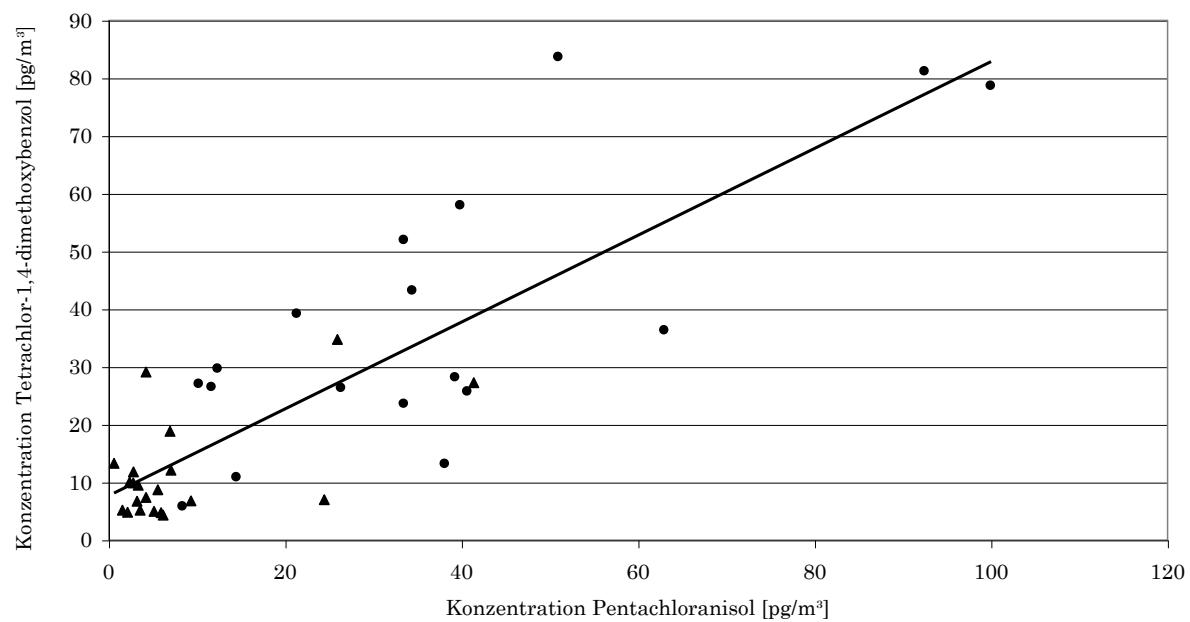


Abb. 5-22 Korrelation der Gehalte von Pentachloranisol (A19) und Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol (TCDMB) der Fahrten ANT XV/5 aus dem Jahr 1998 (●, diese Arbeit) und ANT XVI/1 aus den Jahren 1998/1999 (▲, diese Arbeit). Bestimmtheitsmaß $r = 0,83$.

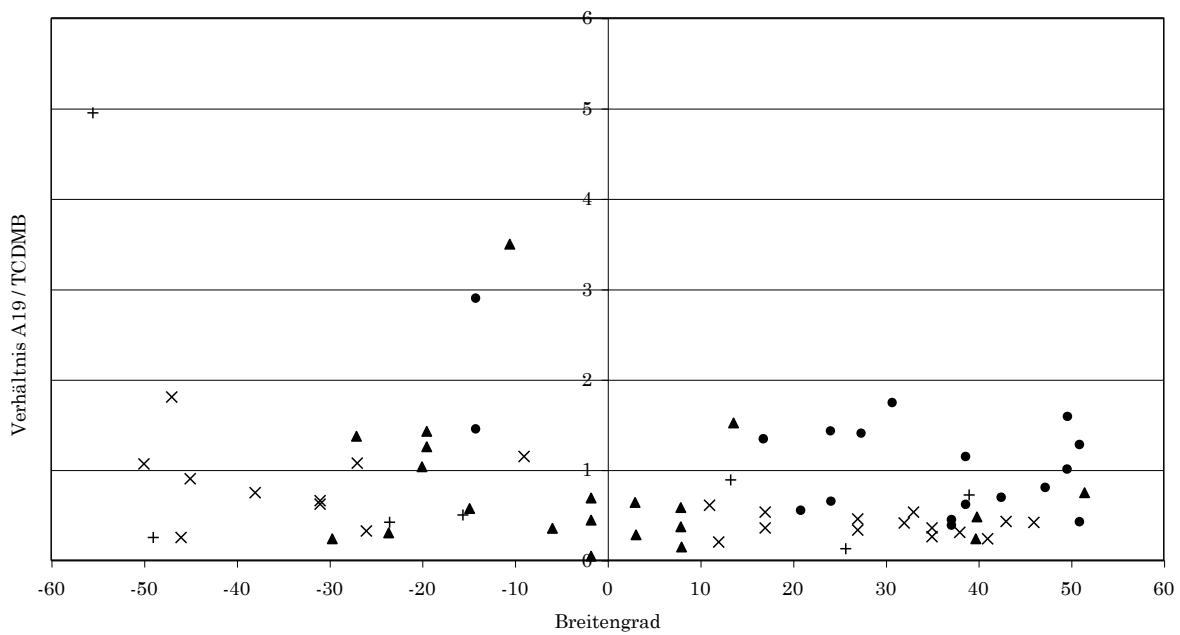


Abb. 5-23 Verhältnis der Gehalte von Pentachloranisol (A19) zu Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol (TCDMB) in den Luftproben von ANT IX/1 und ANT IX/4 aus den Jahren 1990/1991 (x, aus [Schreitmüller 1993]), ANT XI/1 und ANT XI/5 aus den Jahren 1993/1994 (+, aus [Führer 1996a]), ANT XV/5 aus dem Jahr 1998 (●, diese Arbeit) und ANT XVI/1 aus den Jahren 1998/1999 (▲, diese Arbeit).

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

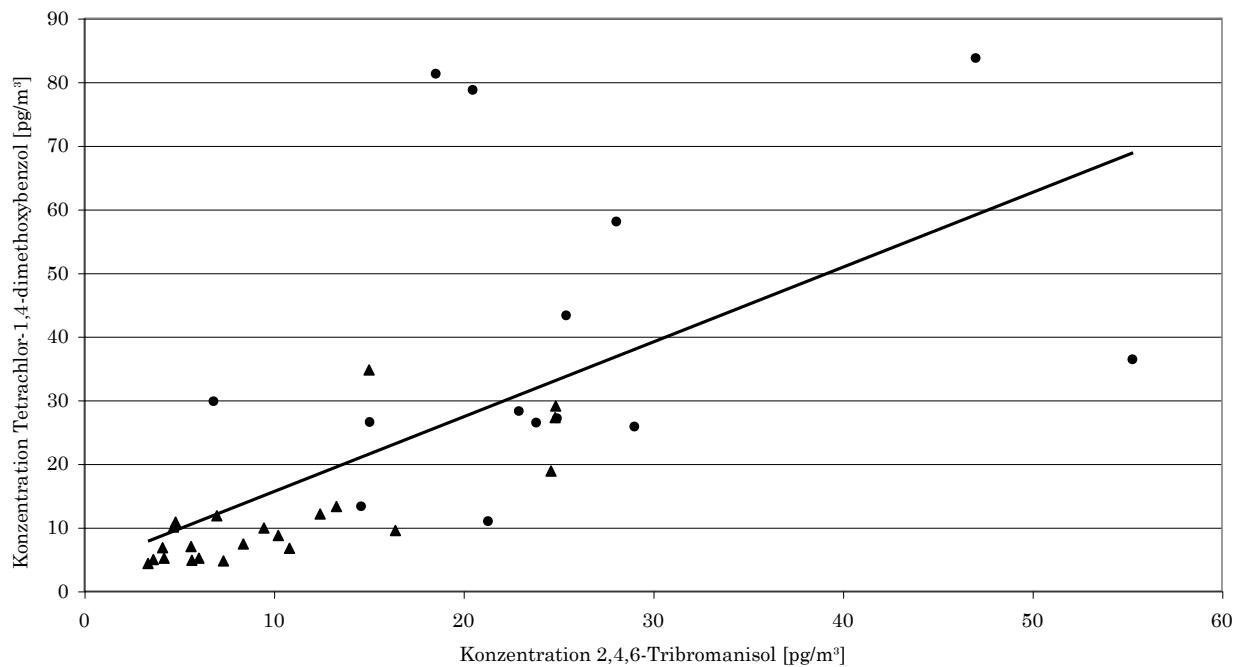


Abb. 5-24 Korrelation der Gehalte von 2,4,6-Tribromanisol (A33) und Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol (TCDMB) der Fahrten ANT XV/5 aus dem Jahr 1998 (●, diese Arbeit) und ANT XVI/1 aus den Jahren 1998/1999 (▲, diese Arbeit). Bestimmtheitsmaß $r = 0,64$.

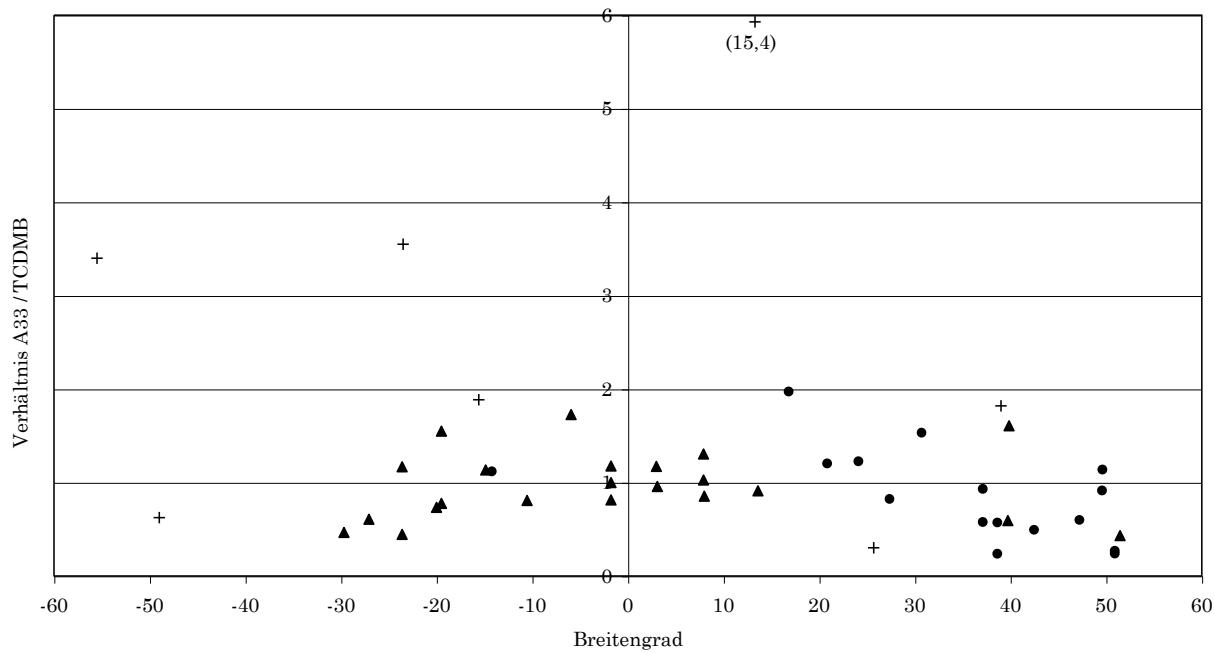


Abb. 5-25 Verhältnis der Gehalte von 2,4,6-Tribromanisol (A33) zu Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol (TCDMB) in den Luftproben von ANT XI/1 und ANT XI/5 aus den Jahren 1993/1994 (+, aus [Führer 1996a]), ANT XV/5 aus dem Jahr 1998 (●, diese Arbeit) und ANT XVI/1 aus den Jahren 1998/99 (▲, diese Arbeit).

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

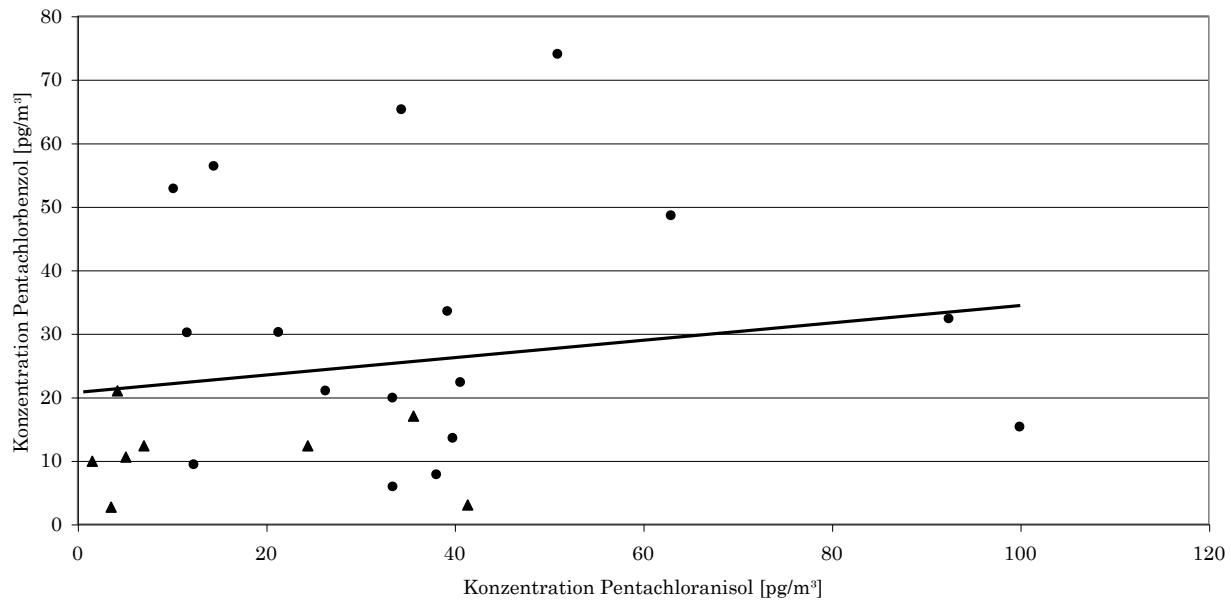


Abb. 5-26 Korrelation der Gehalte von Pentachlorbenzol und Pentachloranisol der Fahrten ANT XV/5 aus dem Jahr 1998 (●, diese Arbeit) und ANT XVI/1 aus den Jahren 1998/1999 (▲, diese Arbeit). Bestimmtheitsmaß $r = 0,17$.

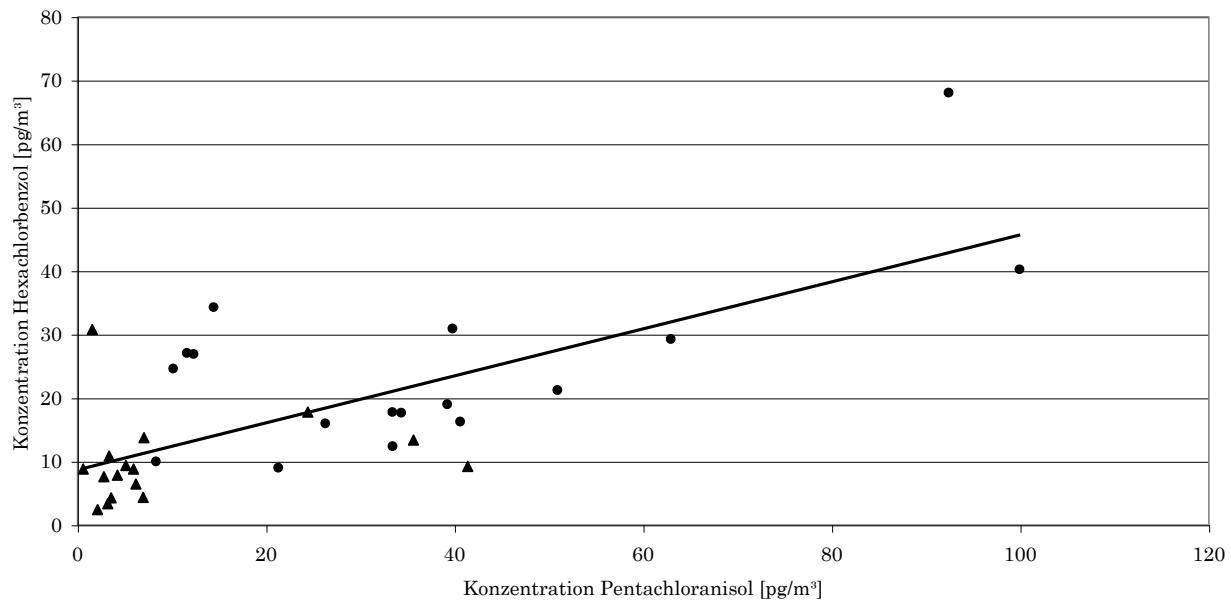


Abb. 5-27 Korrelation der Gehalte von Hexachlorbenzol und Pentachloranisol der Fahrten ANT XV/5 aus dem Jahr 1998 (●, diese Arbeit) und ANT XVI/1 aus den Jahren 1998/1999 (▲, diese Arbeit). Bestimmtheitsmaß $r = 0,70$.

5.2.4 Hexachlorcyclohexane

Auch bei den Hexachlorcyclohexanen sind die gemessenen Konzentrationen in der Südhemisphäre niedriger als in der Nordhemisphäre. Sie betragen im Süden durchschnittlich 9 pg/m^3 bzw. 16 pg/m^3 für α -HCH (Abb. 5-29) bzw. γ -HCH (Abb. 5-31) mit Spitzenwerten von 29 pg/m^3 bzw. 76 pg/m^3 . Im Norden liegen die Konzentrationen durchschnittlich bei 70 pg/m^3 bzw. 68 pg/m^3 für α -HCH (Abb. 5-28) bzw. γ -HCH (Abb. 5-30) mit Spitzenwerten von 142 pg/m^3 bzw. 331 pg/m^3 . Der Interhemisphärengradient beträgt bei α -HCH 8 und bei γ -HCH 4.

Wie die Abbildungen auf Seite 169 und 170 zeigen, sind die ermittelten Konzentrationen ähnlich mit denen von früheren Fahrten der FS Polarstern. Praktisch identisch sind die durchschnittlichen Konzentrationen von α -HCH im Süden (9 pg/m^3 bzw. 8 pg/m^3) und die Konzentrationen von γ -HCH im Norden (69 pg/m^3 bzw. 66 pg/m^3). Unterschiede liegen in einer Erhöhung der γ -HCH-Konzentration im Süden von durchschnittlich 11 pg/m^3 auf 20 pg/m^3 sowie einer Abnahme der durchschnittlichen Konzentrationen von α -HCH im Norden von 76 pg/m^3 auf 66 pg/m^3 . Dies resultiert in einer 43%igen Abnahme des Interhemisphärengradienten von γ -HCH von 5,9 auf 3,4. Der Interhemisphärengradient von α -HCH nimmt weniger stark von 9,3 auf 7,1 ab (Rückgang um 24%).

In der Darstellung der α -HCH-Konzentrationen im Süden (Abb. 5-29) fallen die beiden relativ hohen Gehalte bei $14,2^\circ\text{S}$ bzw. $14,9^\circ\text{S}$ auf. Sie stammen von annähernd dem gleichen Probenahmeort, aber von unterschiedlichen Fahrtabschnitten. Aus den Trajektorien kann der gegenüber benachbarten Probenahmeorten deutlich erhöhte Gehalt nicht erklärt werden, da bei beiden Fahrtabschnitten konstante Windverhältnisse herrschten (Südost-Passat).

Beim Vergleich der beiden Isomere (Abb. 5-28 und Abb. 5-30) fällt auf, dass von Süden kommend, die erste α -HCH-Konzentration über 100 pg/m^3 bei $16,3^\circ\text{N}$ gemessen wurde (Probe #20; Messdauer 06.06.98, 20 Uhr – 07.06.98, 12 Uhr), während die γ -HCH-Konzentration an dieser Stelle noch nahezu „Süd-Niveau“ hat (26 pg/m^3). Dies zeigt sich selbstredend auch in der Abbildung des α/γ -Verhältnisses (Abb. 5-32). Die Trajektorien vom 06.06. und 07.06. ergeben zwar Wind aus Nord-Nordwest, jedoch gab es während der Probenahme auch Wind aus östlichen Richtungen, mithin vom afrikanischen Kontinent. Es kann

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

daher vermutet werden, dass bei dieser Probenahme die Anwendung von technischem HCH in der Gegend von Dakar erfasst wurde.

Bei γ -HCH weisen zwei Proben des Fahrtabschnittes ANT XVI/1 aus dem Süden relativ hohe Werte auf; dies sind Probe #67 bei 13,6 °N und Probe #76 bei 6 °S (Abb. 5-30). Der relativ hohe Gehalt der Probe #67 lässt sich dadurch erklären, dass hier Luft vom afrikanischen Kontinent beprobt wurde (vgl. Trajektorie vom 29.12. in Abb. 3-14 auf Seite 86). Der hohe Gehalt in Probe #76 kann nicht erklärt werden, da vom 29.12. keine Trajektorie verfügbar war.

Die Proben #44 und #45 stammen vom 17.06. bzw. 18.06.1998 (47,3 °N bzw. 49,6 °N). An beiden Tagen kam der Wind von der Nordküste Schottlands; allerdings am 17.06. über das offene Meer und am 18.06. über Schottland und Irland (Abb. 3-13 auf Seite 84). Der γ -HCH-Gehalt von Probe #45 ist mit 114 pg/m³ fast doppelt so hoch wie der von Probe #44 (63 pg/m³), was durch den unterschiedlichen Weg der beprobteten Luftmassen – trotz ihrer gleichen Herkunft – erklärt werden kann.

Wie Abb. 5-32 (Nord- und Südhemisphäre) und Abb. 5-33 (nur Südhemisphäre) zeigen, sind auch die Verhältnisse der jeweils gemessenen α -HCH und γ -HCH-Konzentrationen insgesamt vergleichbar. Im Vergleich zu den Messungen aus den Jahren 1990/1991 fand eine Abnahme des α/γ -Verhältnisses im Süden von 0,73 auf 0,45 (37% kleiner) statt; im Norden von 1,15 auf 0,96 (17% kleiner).

In Abb. 5-33 stammen die beiden Proben von 45 °S bzw. 50 °S, bei denen das α/γ -Verhältnis > 1 ist, aus der südlichen Westwindgürtel; hier wurde vermutlich Luft aus Patagonien beprobt. Die Probe bei 2 °N mit einem α/γ -Verhältnis von 1,4 stammt zwar noch aus dem Südost-Passat, doch gab es hier auch Winde aus östlicher Richtung, so dass Einflüsse vom afrikanischen Kontinent nicht auszuschließen sind. Die Probe bei 7 °N mit einem α/γ -Verhältnis von 1,7 stammt bereits aus dem Nordost-Passat.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

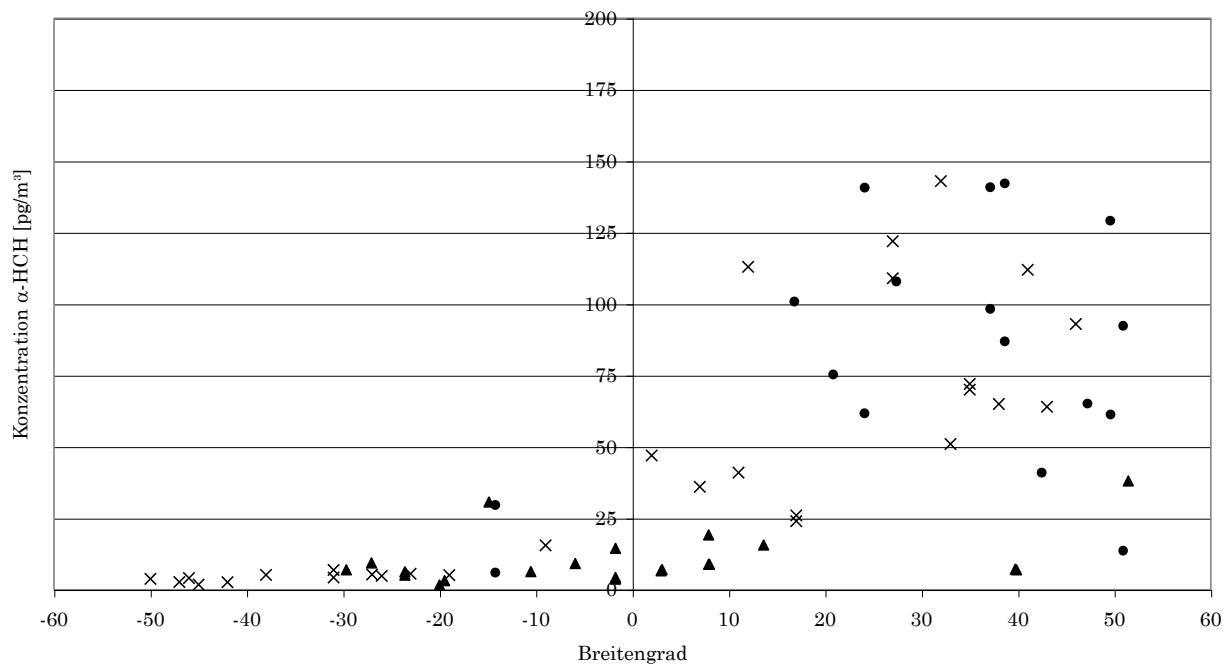


Abb. 5-28 α -HCH-Gehalt in den Luftproben von ANT IX/1 und ANT IX/4 aus den Jahren 1990 und 1991 (x, aus [Schreitmüller 1993]), ANT XV/5 aus dem Jahr 1998 (●, diese Arbeit) und ANT XVI/1 aus den Jahren 1998/99 (▲, diese Arbeit).

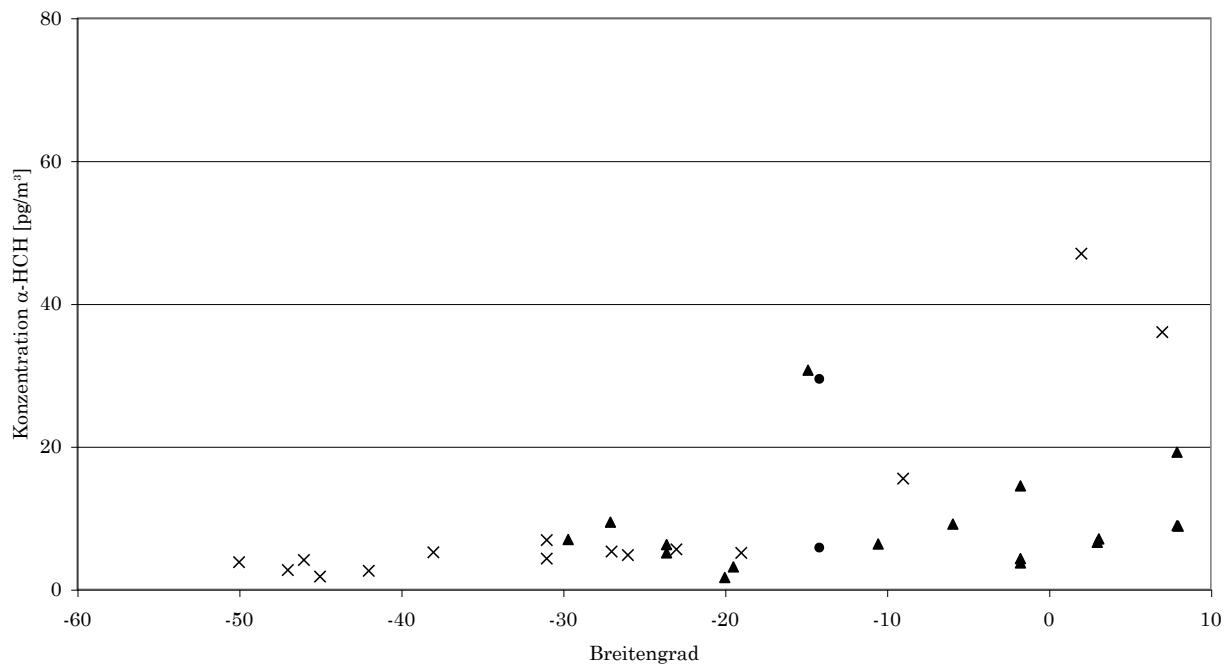


Abb. 5-29 α -HCH-Gehalt in den Luftproben der Südhemisphäre von ANT IX/1 und ANT IX/4 aus den Jahren 1990 und 1991 (x, aus [Schreitmüller 1993]), ANT XV/5 aus dem Jahr 1998 (●, diese Arbeit) und ANT XVI/1 aus den Jahren 1998/99 (▲, diese Arbeit).

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

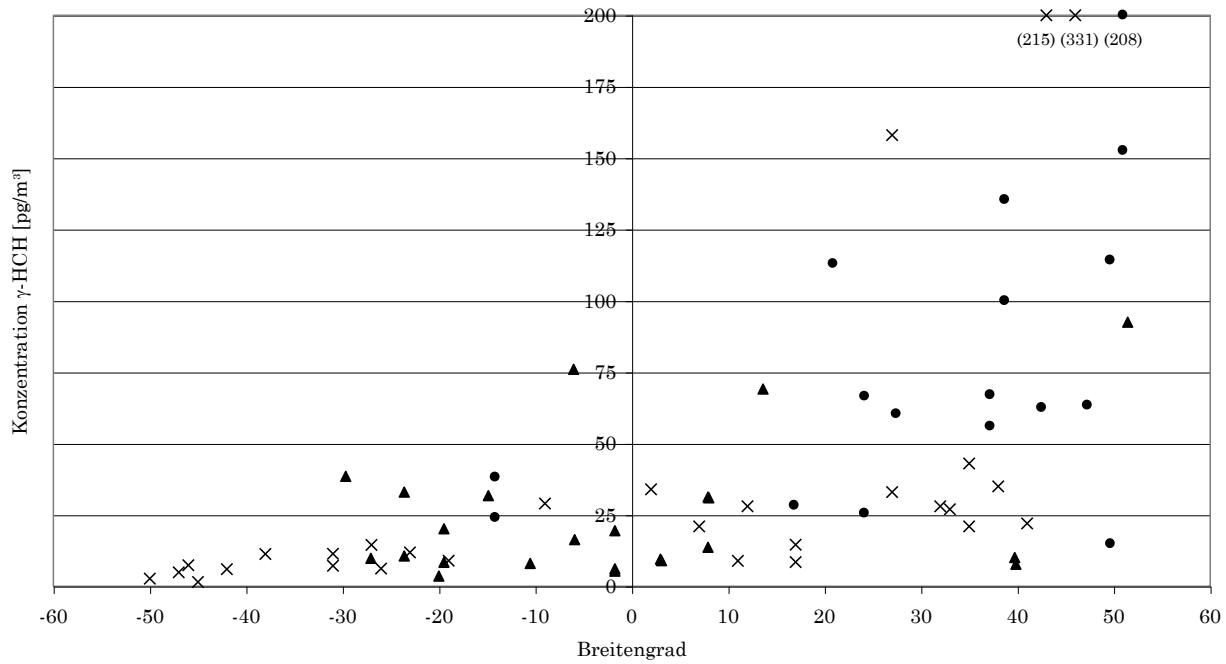


Abb. 5-30 γ -HCH-Gehalt in den Luftproben von ANT IX/1 und ANT IX/4 aus den Jahren 1990 und 1991 (x, aus [Schreitmüller 1993]), ANT XV/5 aus dem Jahr 1998 (●, diese Arbeit) und ANT XVI/1 aus den Jahren 1998/99 (▲, diese Arbeit).

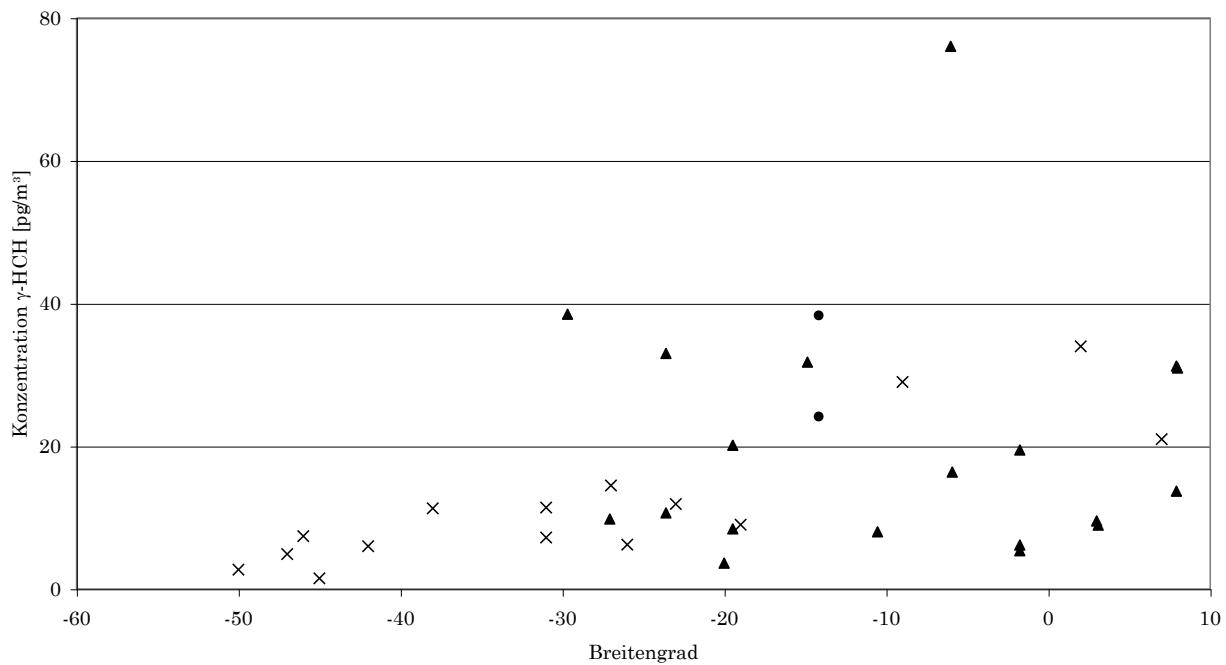


Abb. 5-31 γ -HCH-Gehalt in den Luftproben der Südhemisphäre von ANT IX/1 und ANT IX/4 aus den Jahren 1990 und 1991 (x, aus [Schreitmüller 1993]), ANT XV/5 aus dem Jahr 1998 (●, diese Arbeit) und ANT XVI/1 aus den Jahren 1998/99 (▲, diese Arbeit).

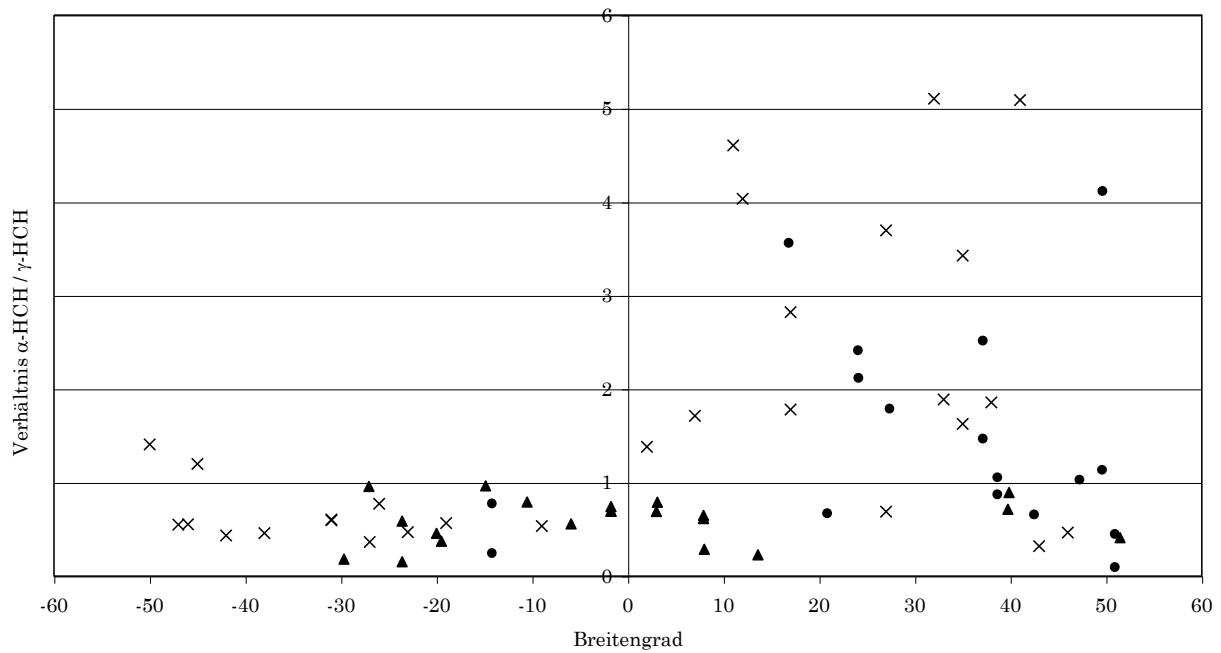


Abb. 5-32 Konzentrationsverhältnis von α -HCH zu γ -HCH in den Luftproben der marinen Grundschicht (MBL) des Nord- und Südatlantiks von ANT IX/1 und ANT IX/4 (x, aus [Schreitmüller 1993]), ANT XV/5 aus dem Jahr 1998 (●, diese Arbeit) und ANT XVI/1 aus den Jahren 1998/99 (▲, diese Arbeit).

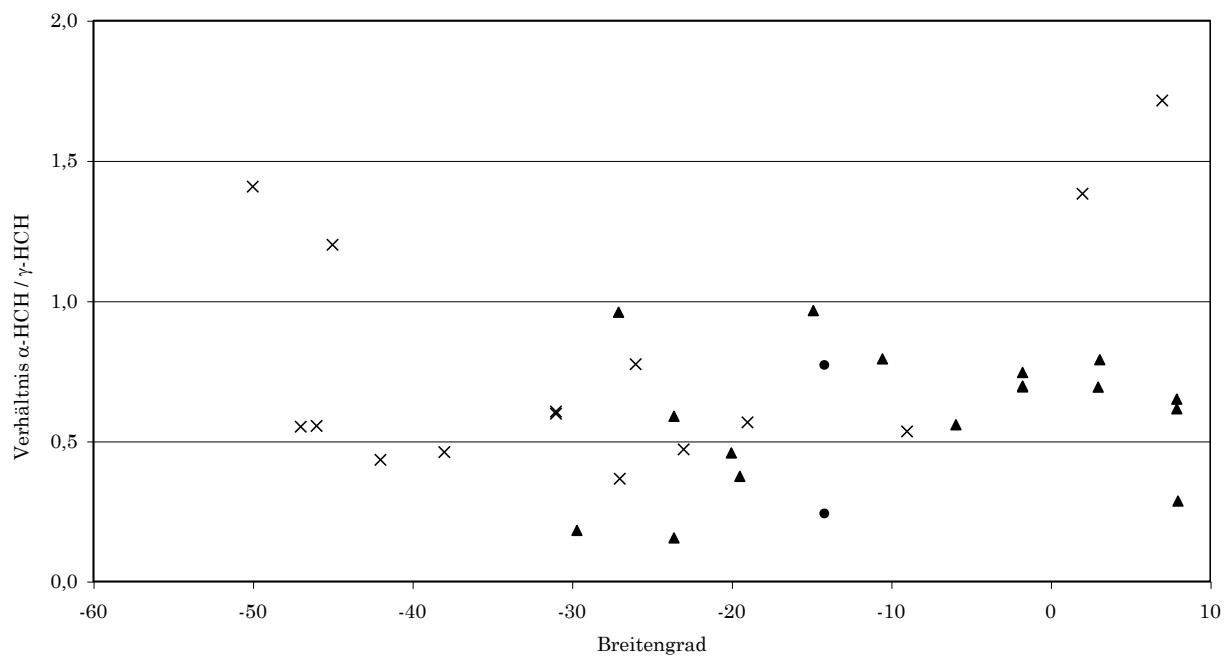


Abb. 5-33 Konzentrationsverhältnis von α -HCH zu γ -HCH in den Luftproben der marinen Grundschicht (MBL) des Südatlantiks von ANT IX/1 und ANT IX/4 (x, aus [Schreitmüller 1993]), ANT XV/5 aus dem Jahr 1998 (●, diese Arbeit) und ANT XVI/1 aus den Jahren 1998/99 (▲, diese Arbeit).

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Ort (Jahr)	Konzentrationsbereich; arith. Mittel [pg/m ³]		Verhältnis α-HCH / γ-HCH	Referenz
	α-HCH	γ-HCH		
<i>Nordhemisphäre</i>				
Arktis (87)	283 - 377; Ø 340	36 - 53; Ø 45	Ø 7,6	[Patton 1989]
Arktis (88)	81 - 278; Ø 165	9,6 - 34; Ø 23	Ø 2,0	[Patton 1991]
Arktis (93-94)	0,3 - 757; Ø 64	0,2 - 138; Ø 11	Ø 5,7	[Halsall 1998]
Arktis (93-94)	6,8 - 203; Ø 69	3,3 - 62; Ø 15	Ø 4,5	[Oehme 1996b]
Arktis (92-95)	Ø 88	Ø 10	Ø 8	[Bailey 2000]
Arktis (96)	11 - 68; Ø 37	6 - 68; Ø 17	Ø 2,2	[Harner 1998]
Danzig, Polen (91-92)	29 - 250; Ø 100	42 - 2.200; Ø 270	Ø 0,37	[Falandysz 1998]
Lancaster, U.K. (98 ?)	25 - 154; Ø 90	139 - 1070; Ø 500	Ø 0,18	[Lee 2000]
Hazelrigg, U.K. (97 - 99)	Ø 30	Ø 220	Ø 0,15	[Peters 1999]
Stoke Ferry, U.K. (97 - 99)	- 150; Ø 64	- 5.900; Ø 940	Ø 0,07	[Peters 1999]
Bitterfeld, Deutschland (98)	190 - 376; Ø 287	51 - 803; Ø 252	Ø 1,1	[Popp 2000]
Leipzig, Deutschland (98)	4,8 - 25; Ø 15	91 - 484; Ø 189	Ø 0,08	[Popp 2000]
Bollingen, Deutschland (94)	42 - 178; Ø 92	47 - 555 Ø 213	0,30 - 1,6; Ø 0,58	[Cürten 1994]
Ulm, Deutschland (86)	110 - 1.300; Ø 570	180 - 11.000; Ø 2.400	0,12 - 1,0 Ø 0,24	[Wittlinger 1987]

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Ulm, Deutschland (87)	110	160	0,69	[Ballschmiter 1991]
Ulm, Deutschland (98)	8,7	65	0,13	diese Arbeit
Zagreb, Kroatien (97)	2 – 61; \varnothing 26	3 – 91; \varnothing 77	\varnothing 0,43	[Romanic 2000]
Große Seen, USA (90-96)	\varnothing 123	\varnothing 41	\varnothing 3,0	[Cortes 1998b; Cortes 2000]
Salt Lake City, USA (98)	174	101	1,7	diese Arbeit
Sunnyvale, Silicon Valley, USA (98)	134	36	3,7	diese Arbeit
Alabama, USA (96-97)	22 – 341; \varnothing 92	6 – 110; \varnothing 50	\varnothing 1,8	[Jantunen 2000]
Belize, Mittelamerika (95-96)		20 – 88; \varnothing 45		[Alegria 2000]
Parangipettai, Indien (93-94)	530 – 27.400; \varnothing 7.860	380 – 8.170; \varnothing 2.830	\varnothing 2,8	[Rajendran 1999]
Pazifik (79)	250	15	17	[Atlas 1981]
Golf von Bengalen, Arabisches Meer (90)	570 – 29.000; \varnothing 8.600	120 – 3.500; \varnothing 1100	\varnothing 7,8	[Iwata 1993]
Atlantik, Pazifik, Mittelmeer (89-90)	11 – 1.300; \varnothing 293	6,3 – 160; \varnothing 61	\varnothing 4,8	[Iwata 1993]
Westpazifik (80-81)	170 – 1.400; \varnothing 770	140 - 680; \varnothing 400	0,89 – 2,5; \varnothing 1,9	[Tanabe 1982]
Westatlantik ANT IX/1 (90)	93 - 143; \varnothing 118	22 - 331; \varnothing 104	0,28 – 5,1; \varnothing 3,5	[Schreitmüller 1993]
Ostatlantik ANT IX/4 (91)	51 – 109; \varnothing 72	21 - 215; \varnothing 83	0,30 – 3,4; \varnothing 1,6	[Schreitmüller 1993]
Ostatlantik ANT XV/5 (98)	13 - 142; \varnothing 66	15 – 208; \varnothing 84	0,09 – 4,1; \varnothing 1,7	diese Arbeit

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Südhemisphäre				
Indischer Ozean (80)	42 – 510; Ø 130	52 - 480; Ø 200	0,24 – 1,1; Ø 0,61	[Tanabe 1982]
Indischer Ozean (89-90)	6,6 - 40; Ø 26	7,6 - 16; Ø 12	Ø 2,2	[Iwata 1993]
Westpazifik (81)	45 – 160; Ø 115	74 - 280; Ø 190	0,45 – 0,72; Ø 0,61	[Tanabe 1982]
Westatlantik ANT IX/1 (90)	4,1 - 113; Ø 25	7,4 – 34; Ø 18	0,37 – 4,0; Ø 1,1	[Schreitmüller 1993]
Ostatlantik ANT IX/4 (91)	1,8 - 41; Ø 11	1,5 - 21; Ø 7,5	0,43 – 4,6; Ø 1,3	[Schreitmüller 1993]
Ostatlantik ANT XVI/1 (98-99)	1,7 - 109; Ø 17	3,6 - 76; Ø 23	0,15 – 1,5; Ø 0,69	diese Arbeit
Lake Malawi, Südost-Afrika (97-98)	1,8 – 10; Ø 9,4	< 7,4 - 176; Ø 25	Ø 0,38	[Karlsson 2000]
Réunion, Indischer Ozean (86)	6 – 21; Ø 13	320 – 1.600; Ø 960	0,01 – 0,04; Ø 0,02	[Wittlinger 1990]
Arktischer Ozean (97 – 98)	0,5 – 1,5; Ø 1,0	5 – 105; Ø 35	Ø 0,03	[Jantunen 1998]
Antarktis (90)	2,7 – 6,7; Ø 4,0	1,1 - 17; Ø 3,8	Ø 1,1	[Bidleman 1993]

Tab. 5-8 Literaturdaten zur Konzentration von α -HCH und γ -HCH in der Atmosphäre, nach abnehmendem Breitengrad (und Datum der Probenahme) sortiert.

Der breiter angelegte Vergleich mit weiteren Literaturdaten in Tab. 5-8 zeigt, dass die Messwerte dieser Arbeit aus den USA im Bereich anderer Messungen [Cortes 1998b; Cortes 2000; Jantunen 2000] aus dieser Region liegen; die Messwerte dieser Arbeit aus Ulm liegen um eine Größenordnung niedriger als bei Messungen 11 bzw. 12 Jahre früher [Wittlinger 1987; Ballschmiter 1991], wobei auch das α/γ -Verhältnis um über die Hälfte abgenommen hat. Weltweit überspannen die Konzentrationen der beiden Hexachlorcylohexan-Isomere 5-6

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Größenordnungen und reichen von $< 1 \text{ pg/m}^3$ bis 30 ng/m^3 . α/γ -Verhältnisse reichen von 0,01 (entspricht Lindan) bis 8 (entspricht technischem HCH). Dabei dominieren im Süden niedrige und im Norden meist hohe α/γ -Verhältnisse, vor allem in älteren Messungen.

Für die Interpretation geographischer Unterschiede und für die Erklärung zeitlicher Entwicklungen in der atmosphärischen Konzentrationen von α -HCH und γ -HCH sowie des α/γ -Verhältnisses sind mehrere Faktoren wichtig:

1. Konzentration der Isomere in Lindan und technischem HCH

Technisches HCH enthält 55-80% α -HCH und 8-15% γ -HCH. Als mittlere Zusammensetzung wird 66,7% α -HCH und 14% γ -HCH angenommen [Breivik 1999]. Daraus resultieren α/γ -Verhältnisse von 3,7-10, im Mittel 4,8. Lindan enthält 99% γ -HCH; das α/γ -Verhältnis ist somit $< 0,01$.

2. Geographische Unterschiede in der Verwendung der HCH-Formulierungen

Lindan wurde / wird vor allem in den USA, Westeuropa und Ländern der Südhemisphäre verwendet. Technisches HCH wurde und wird vor allem in Ländern der Nordhemisphäre verwendet (Russland, Indien, Pakistan, China, Mexiko, Brasilien [Entwässerung durch den Amazonas über den Guayana-Strom in den Golf von Mexiko]) [Fischer 1991].

3. Generelle Abnahme der Verwendung von HCH-Formulierungen

Sowohl technisches HCH als auch (in geringerem Umfang) Lindan werden in immer mehr Ländern völlig verboten oder zumindest in den Einsatzmöglichkeiten stark beschränkt [Li 1996; Li 1998]. [Li 1999b]. [UNEP 1999; Wania 1999b; Wania 1999c; Li 2000] Dies wird zwangsläufig zu einem generellen Rückgang der HCH-Konzentration in allen Kompartimenten führen. Die Bestätigung dessen ist bereits teilweise gelungen [Muir 2000]; teilweise wurde ein solcher Trend auch noch nicht gefunden [Wania 1999a].

4. Generelle Verschiebung des α/γ -Verhältnisses

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Zahl der Länder, in denen technisches HCH verboten oder im Einsatz beschränkt ist, ist größer als die Zahl der Länder, die auch den Einsatz von Lindan beschränken [FAO 1991a; FAO 1991c]. Dadurch erniedrigt sich mit der Zeit das α/γ -Verhältnis [Atlas 1988].

5. Globale Verteilung der (irgendwo) verwendeten Isomere

Bei einer Abgabe von jährlich 50.000 t einer gegen die natürliche Umwelt relativ stabilen Chemikalie sind die Voraussetzungen der Allgegenwartskonzentration erfüllt [Ballschmiter 1979]. Dies ist für α -HCH und γ -HCH gegeben [Li 1996; Li 1999a]. Eine regional unterschiedliche Verwendung von HCH-Formulierungen wird sich deshalb auf lange Frist nivellieren, auch wenn dies aufgrund des geringen Interhemisphärenaustauschs sehr langsam erfolgt [Ballschmiter 1991]. Durch fortgesetzten Eintrag wird dieser Effekt zusätzlich verlangsamt.

6. Akkumulation in den Polargebieten („Ausfrieren“)

Beim Vorliegen einer Gleichgewichtsverteilung zwischen Hydrosphäre (oder Geosphäre) und Atmosphäre treten temperaturabhängige Zyklen von Verdampfung und Deposition auf, die sich auf tageszeitlichen wie auf jahreszeitlichen Zeitachsen abspielen [Wania 2000]. Eine Konsequenz daraus ist, dass sich die Verbindungen in kalten Regionen (Polargebiete) fern jeden Eintrages anreichern können („Cold Condensation“) [Wania 1993]. Eine solche Zunahme der Konzentration mit dem Breitengrad wurde auch für HCHs nachgewiesen [Simonich 1995a; Wania 1996], allerdings in den Matrices „Baumrinde“ bzw. „Seewasser“. Eine nähere Diskussion dieser Theorie erfolgt in Kapitel 5.4.

7. Photolytische Umwandlung der Isomere ineinander

Bei langer Verweildauer in der Atmosphäre können die HCHs photolytisch ineinander umgewandelt werden. Da α -HCH photostabiler als γ -HCH ist, wird auf diesem Weg das α/γ -Verhältnis zugunsten von α -HCH verschoben. Auch auf mikrobiellem Weg sind solche Isomerisierungen möglich [Walker 1999]. Dies kann einzelne, selten gemessene α/γ -Verhältnisse von bis zu 30 erklären [Kurtz 1990a].

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Diese Einflüsse auf den Absolutgehalt und die relativen Anteile der HCH-Isomeren wirken nebeneinander mit unterschiedlichen zeitlichen Dimensionen. Insgesamt kann man folgende Verhältnisse und Entwicklungen annehmen:

- a) In der Südhemisphäre ist relativ viel γ -HCH anzufinden, in der Nordhemisphäre relativ viel α -HCH (aus # 1 und 2).
- b) Diese Unterschiede werden sich wegen einer relativen Abnahme der Konzentration von α -HCH nivellieren (# 4, 5 und 7).
- c) Mittelfristig wird die globale HCH-Konzentration weiter abnehmen (# 3).
- d) Unbeachtlich lokaler/regionaler Einflüsse steigt die HCH-Konzentration mit dem Breitengrad, was aber in Abb. 5-29 und Abb. 5-31 für die Südhemisphäre nicht beobachtet wird. In Polargebieten ist für eine gewisse Zeit sogar mit einem Anstieg der Konzentrationen zu rechnen (# 6).

Im Rahmen dieser Arbeit können nur die Thesen a) und d) überprüft werden, da der kurze Abstand zwischen den beiden Polarstern-Expeditionen (6 Monate) für einen Nachweis zeitlicher Trends deutlich zu gering ist. Diese a) ist bestätigt für die marinen Luftproben (durchschnittliches α/γ -Verhältnis im Norden 1,0; im Süden 0,5) sowie für die kontinentalen Proben aus den USA (α/γ -Verhältnis 1,7 bzw. 3,7). Die These kann jedoch nicht durch die Ulmer Luftprobe bestätigt werden (α/γ -Verhältnis 0,13). Letzteres deutet auf eine relativ neue Verwendung von Lindan hin; in der EU ist die Verwendung von HCH-Mischungen mit einem γ -HCH-Gehalt < 99% seit 1988 verboten [FAO 1991a]; seitdem kann nur noch Lindan verwendet werden, was ein derartig niedriges α/γ -Verhältnis erklärt. Gleichzeitig ist dies ein Beispiel dafür, dass obige Thesen nur globale Trends beschreiben; sie stehen grundsätzlich unter dem Vorbehalt lokaler bzw. regionaler Besonderheiten. Diese d) wird in Kapitel 5.4 ausführlich behandelt.

Es kann auch die These a) in Verbindung mit These b) als bestätigt angenommen werden, wobei hierfür jedoch der Nachweis nötig wäre, dass das α/γ -Verhältnis in der Region Ulm früher wesentlich höher war. Die Einbeziehung früherer Messwerte aus Ulm [Wittlinger 1987; Ballschmiter 1991] und Bollingen [Cürten 1994] bestätigt dies in Ansätzen.

Die Einbeziehung der Ergebnisse von Polarstern-Expeditionen aus den Jahren 1990 und 1991 [Schreitmüller 1993] erlaubt es, auch die Thesen b) und c) zu

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

überprüfen. Die durchschnittlichen Konzentration von α -HCH in der Nordhemisphäre hat von 76 pg/m^3 auf 66 pg/m^3 abgenommen. Da jedoch gleichzeitig die Konzentration von γ -HCH im Süden von durchschnittlich 11 pg/m^3 auf 20 pg/m^3 zugenommen hat, haben die α/γ -Verhältnisse in beiden Hemisphären abgenommen, ohne dass eine Angleichung stattgefunden hätte (Nord: $0,73 \rightarrow 0,46$; Süd $1,15 \rightarrow 0,96$). Somit ist These b) im Betrachtungszeitraum nur teilweise bestätigt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden im Norden durchschnittlich 135 pg/m^3 HCH (Summe α -HCH und γ -HCH) und im Süden 30 pg/m^3 gemessen. 8 Jahre zuvor waren die HCH-Summenwerte 142 pg/m^3 bzw. 19 pg/m^3 . Für den Norden zeichnet sich somit im Ansatz eine Bestätigung der These c) ab, nicht jedoch für den Süden.

Abschließend werden noch die Chlormethoxybenzole (Pentachloranisol und Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol) und die Hexachlorcyclohexane (α -HCH und γ -HCH) miteinander verglichen. Grund dafür ist, dass die Chlormethoxybenzole aus Pentachlorphenol entstehen können [Ranga Rao 1978]. HCHs wiederum können zu Pentachlorphenol metabolisiert werden [Macholz 1985].

Der Vergleich der Konzentrationsverhältnisse (Abb. 5-34) ist dadurch geprägt, dass das α/γ -Verhältnis meist kleiner 1,5 ist, während das TCDMB/A19-Verhältnis relativ gleichverteilt zwischen 0,3 und 4,2 liegt. Wie nicht anders zu erwarten, liegen die Werte des Südatlantiks ausschließlich in einem Bereich mit α/γ kleiner 1. Eine Korrelation ist nicht zu erkennen.

Der Vergleich der Summenwerte (Abb. 5-35) liefert dagegen interessante Korrelationen: Auf einer Korrelationsgeraden (oben) liegen ausschließlich Werte aus dem Nordatlantik. Dies sind die Proben 30-39 (Strecke Dakar \rightarrow Lissabon) sowie 45, 47 und 48 (Strecke Ärmelkanal \rightarrow Deutsche Bucht), welche alle vom Fahrtabschnitt ANT XV/5 (Mai/Juni 1998) stammen. Auf der anderen Korrelationsgeraden liegen alle Werte aus dem Südatlantik und die übrigen Werte des Nordatlantik, im wesentlichen aus der Westwindzone sowie vom Fahrtabschnitt ANT XVI/1 zwischen der ITCZ und Dakar.

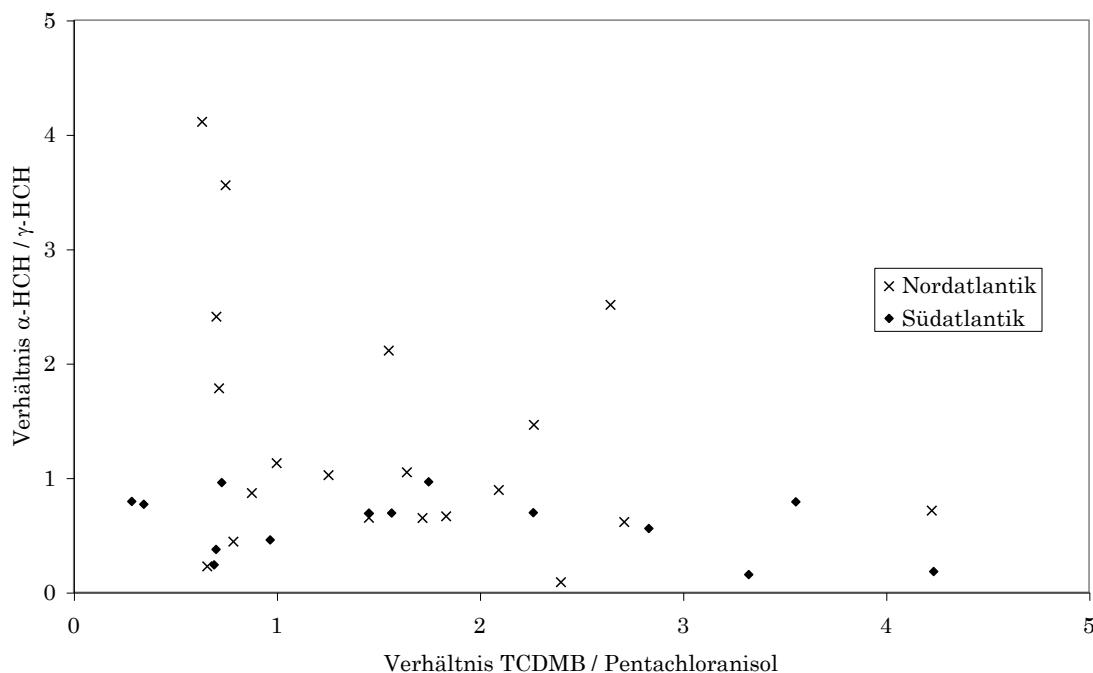


Abb. 5-34 Zusammenhang zwischen den Konzentrationsverhältnissen von TCDMB zu Pentachloranisol und α -HCH zu γ -HCH in der Troposphäre des Nord- und Südatlantik.

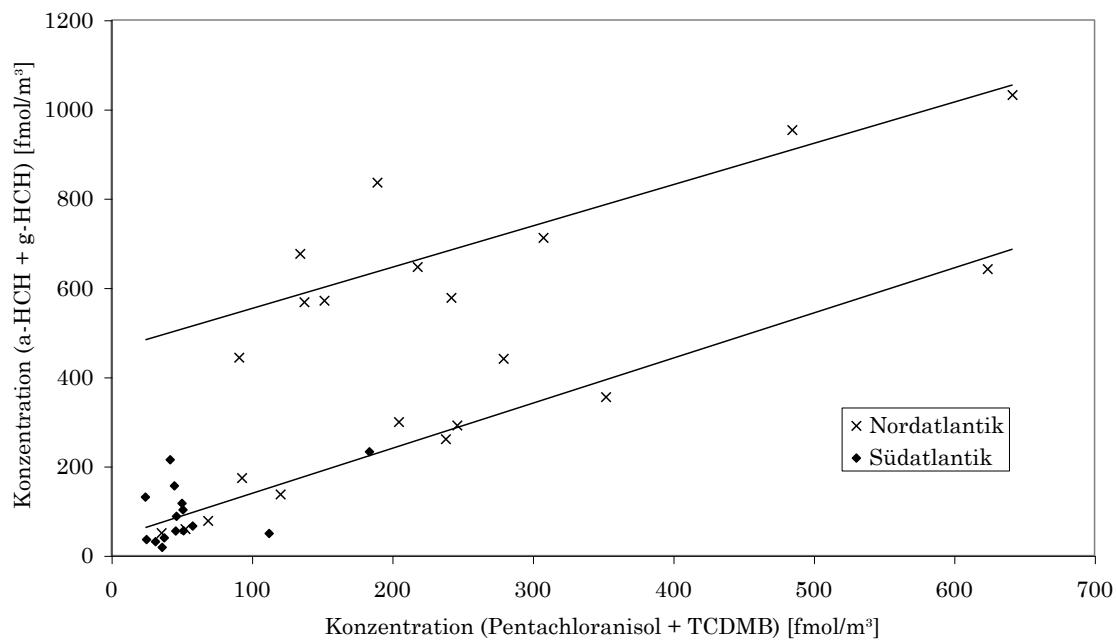


Abb. 5-35 Zusammenhang zwischen den Summengehalten der HCHs und der Chlormethoxybenzole. Gleichungen der Regressionsgeraden:
nur Nordatlantik (oben): $y = 0,9248x + 461$; $r = 0,87$.
Südatlantik + Nordatlantik (unten): $y = 1,011x + 38$; $r = 0,93$.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Grundsätzlich sind zwei Begründungen für eine Korrelation zwischen den Summengehalten denkbar: Zum einen ist dies die oben angesprochene metabolische Bildung der Chlormethoxybenzole aus den HCHs. Die zweite Möglichkeit ist die Existenz ähnlicher kontinentaler Quellen, entweder für die Chlormethoxybenzole und die HCHs oder für Pentachlorphenol und die HCHs. Die Existenz von zwei angenähert parallelverschobenen Regressionsgeraden würde durch die beiden Möglichkeiten unterschiedlich erklärt: Das Gebiet zwischen Dakar und Lissabon sowie in Ärmelkanal / Nordsee ist die biologische Aktivität geringer als in der Biscaya und vor allem im Gebiet südlich Dakar. Deshalb werde dort HCHs in geringerem Umfang metabolisiert, was die relativ hohen HCH-Gehalte erklärt. Die zweite Deutungsmöglichkeit setzt bei den Einträgen, den Windverhältnissen sowie dem Probenahmezeitraum an: Im Bereich des Nordost-Passats sowie im Gebiet nördlicher Winde im Ärmelkanal wird aufgrund von neuer Lindan-Anwendung stark belastete Luft beprobt, was die hohen HCH-Gehalte erklärt. Die Probenahmeorte der unteren Korrelationsgeraden lagen dagegen im Westwindgürtel oder im Bereich des Südost-Passats, mithin im Einfluss schwach belasteter Winde, oder die Proben wurden um Winter genommen, wo keine Lindan-Anwendung erfolgt.

Da die tatsächliche biologische Aktivität im Atlantik nicht exakt mit den oben aufgestellten Aussagen übereinstimmt [Führer 1996a] und es zudem wenig wahrscheinlich erscheint, dass die metabolische Zwischenstufe Pentachlorphenol, die ja selbst in großer Menge verwendet wird, keine Rolle spielt, ist insgesamt die zweite Möglichkeit als wahrscheinlicher anzunehmen. Die Korrelation zwischen den HCHs und den Chlormethoxybenzolen hat danach ihren Ursprung im gemeinsamen kontinentalen Eintrag und dem ähnlichen Umweltverhalten dieser Verbindungen.

5.3 Globale Verteilungsgleichgewichte

Die Gehalte mittel- bis schwerflüchtiger Verbindungen in verschiedenen, aneinander grenzenden Umweltkompartimenten wie Ozean / marine troposphärische Grundsicht oder Boden / kontinentale troposphärische Grundsicht sind voneinander nicht unabhängig, da zwischen den Kompartimenten Austauschvorgänge stattfinden. Im Fall eines (dynamischen) Gleichgewichts wird dies durch die entsprechenden Verteilungskoeffizienten beschrieben. Breits mehrfach wurden solche Gleichgewichte festgestellt, so z.B. für die Gas/Wasser-Verteilung verschiedener PCB-Kongenere [Schreitmüller 1993], Hexachlorcyclohexane und Chlormethoxybenzole [Schreitmüller 1994; Schreitmüller 1995] oder die Boden/Wasser-Verteilung verschiedener PCB-Kongenere [Cürten 1994]. Allerdings ist nicht prinzipiell von einer Gleichgewichtsverteilung auszugehen. Bezogen auf das System Ozean / Luft, lässt sich die Verteilung durch drei Modelle beschreiben:

- 1) Gleichgewichtsmodell
- 2) Flussmodell
- 3) Schlierenmodell

Das Gleichgewichtsmodell ist für Verbindungen zutreffend, die weitgehend gleichmäßig im Oberflächenwasser des Ozeans verteilt sind, weshalb die Konzentration im Wasser als konstant angenommen werden kann. In diesem Fall besteht wegen der Temperaturabhängigkeit des Gas/Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{GW} ein funktioneller Zusammenhang zwischen der Konzentration dieser Verbindung in der Troposphäre und der Wassertemperatur. Wie in [Schreitmüller 1993] gezeigt wird, gilt dieser vereinfachende Messansatz, der ohne Messungen in der Wasserphase auskommt, nur für Verbindungen mit einem K_{GW} -Wert kleiner als 0,01, weil nur dann die Wasserphase ein konstantes Reservoir darstellt. Bei Verbindungen mit K_{GW} -Werten größer 10 hat dagegen die Troposphäre die Funktion eines konstanten Reservoirs.

Dieses Gleichgewicht kann durch verschiedene Einflussgrößen gestört werden. Durch einen Eintrag belasteter Luft- oder Wassermassen oder durch Verdünnungseffekte durch saubere Luft bzw. sauberes Wasser kann nicht mehr von einer konstanten Konzentration im Oberflächenwasser ausgegangen werden.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

So können z.B. Meeresströmungen Konzentrationsflüsse bewirken. Die Verhältnisse werden dann vom Flussmodell besser beschrieben. Eine permanente Verdünnung durch gering belastete Wassermassen findet beispielsweise in den Auftriebwassergebiete vor der Küste Afrikas statt. Eine Verdünnung durch weitgehend unbelastete Luft findet im Bereich des Nordost-Passats statt, wenn Luft aus der Sahara aufs offene Meer transportiert wird.

Sind diese Veränderungen der Konzentration in der Wasserphase zeitlich und lokal begrenzt, so kommt es zu sich stetig verändernden Konzentrationsflüssen. In diesem Fall wird die Situation besser durch das Schlierenmodell beschrieben. Diesem zufolge existieren Gebiete mit einer bestimmten Konzentration innerhalb eines Gebietes einer anderen Konzentration. Solche Situationen sind nicht mehr elementar einfach zu beschreiben.

Durch Korrelation der Konzentration in der troposphärischen Grundsicht mit der Wassertemperatur kann überprüft werden, welches dieser Modelle die Verteilung der untersuchten Verbindungen im Atlantik am besten beschreibt.

Die Temperaturabhängigkeit einer Gleichgewichtskonstante wird beschrieben durch:

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT}$$

Unter Verwendung der Gibbs'schen Funktion ergibt sich für den Gas/Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{GW} :

$$\ln K_{GW} = \ln \frac{c_G}{c_W} = -\frac{\Delta H_{GW}}{RT} + \frac{\Delta S_{GW}}{R}$$

c_G / c_W : Konzentration in Gasphase / Wasser

R: allgemeine Gaskonstante $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T: absolute Temperatur [K]

ΔH_{GW} : Gas/Wasser-Verteilungsenthalpie

ΔS_{GW} : Gas/Wasser-Verteilungsentropie

$\Delta H_{verd.}$: Verdampfungsenthalpie

ΔH_{s^e} : Zusatz-Lösungsenthalpie

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Gas/Wasser-Verteilungsenthalpie ΔH_{GW} ist die Differenz der Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{verd.}$ und der Zusatz-Lösungsenthalpie ΔH_{s^e} [Ruckdeschel 1986]. Streng genommen stellt der Verteilungskoeffizient den Quotienten der *Aktivitäten* in der jeweiligen Phase dar; für niedrige Konzentrationen kann die Aktivität jedoch mit der *Konzentration* gleichgesetzt werden. Auflösung nach der Konzentration in der Gasphase ergibt:

$$\ln c_G = -\frac{\Delta H_{GW}}{RT} + \frac{\Delta S_{GW}}{R} + \ln c_w = A \frac{1}{T} + B$$

mit $A = -\frac{\Delta H_{GW}}{R}$ und $B = \frac{\Delta S_{GW}}{R} + \ln c_w$

Dies bedeutet, dass die Auftragung des natürlichen Logarithmus der Konzentration in der Luft gegen den Kehrwert der absoluten Wassertemperatur eine Gerade ergeben sollte, aus deren Steigung die Gas/Wasser-Verteilungsenthalpie ΔH_{GW} berechnet werden kann. Dies kann allerdings nur dann zutreffen, wenn die übrigen Größen temperaturunabhängig sind. Für ΔH_{GW} und ΔS_{GW} ist diese Annahme in erster Näherung sicherlich statthaft. Die Temperaturunabhängigkeit der Konzentration im Wasser kann jedoch – wie oben beschrieben – nur für Substanzen mit niedrigem Gas/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($K_{GW} < 0,01$) angenommen werden, weil nur dann die Änderung der Konzentration in der Wasserphase durch eine vermehrte Verdampfung bei höheren Temperaturen bzw. umgekehrt einer größeren Absorption bei einer Temperaturerniedrigung vernachlässigbar klein ist.

In der Praxis ist das Ziel nicht die Berechnung der Verteilungsenthalpien, sondern die Untersuchung, ob ein Verteilungsgleichgewicht vorliegt: *Wenn* durch die den Proben entsprechenden Punkte eine Gerade mit der Steigung der Gas/Wasser-Verteilungsenthalpie gelegt werden, *dann* kann angenommen werden, dass die betreffende Verbindung im Oberflächenwasser gleichmäßig verteilt ist. Falls im Ozean mehrere großräumige Gebiete (z.B. Nord- und Südatlantik) existieren, die sich durch unterschiedliche Gehalte auszeichnen, können durch die Proben der einzelnen Regionen jeweils parallel verschobene Geraden gelegt werden. Die Differenz der Achsenverschiebungen dieser Geraden entspricht dem Konzentrationsunterschied im Oberflächenwasser. In diesem Fall

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

kommt es zu einem Konzentrationsfluss. Bei einer ungleichmäßigen und ungerichteten Verteilung einer Verbindung im Oberflächenwasser (Schlierenmodell) besteht kein linearer Zusammenhang zwischen $\ln c_G$ und T^{-1} .

Substanz	$K_{GW(m)}$
Pentachlorbenzol (PCBz)	$9 \cdot 10^{-1}$
Hexachlorbenzol (HCB)	$7 \cdot 10^{-2}$
Pentachloranisol (A19)	$1 \cdot 10^{-1}$
2,4,6-Tribromanisol (A33)	$2 \cdot 10^{-2}$
Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol (TCDMB)	$2 \cdot 10^{-1}$
α -HCH	$1 \cdot 10^{-5}$
γ -HCH	$5 \cdot 10^{-5}$

Tab. 5-9 Gas/Meerwasser-Verteilungskoeffizienten $K_{GW(m)}$ einiger Organohalogenverbindungen, berechnet aus den Henry-Konstanten für $T = 25^\circ\text{C}$.

Die Gas/Seewasser-Verteilungskoeffizienten $K_{GW(m)}$ in Tab. 5-9 wurde gemäss der Beziehung $K_{GW} = H/(RT)$ aus den Henry-Konstanten für $T = 25^\circ\text{C}$ berechnet. Dabei wurde die Henry-Konstante von Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol (zwei Methoxygruppen) durch lineare Extrapolation der Differenzen zwischen Hexachlorbenzol (keine Methoxygruppe) und Pentachloranisol (eine Methoxygruppe) ermittelt. Weil für die meisten Verbindungen nur die Henry-Konstanten für destilliertes Wasser bekannt sind, wurde der Faktor 1,3, um den die Henrykonstante von Hexachlorbenzol bei Seewasser größer als bei destilliertem Wasser ist [Schwarzenbach 1993], auch für die übrigen Verbindungen verwendet.

Das Verteilungsverhalten dieser Verbindungen wird vermutlich vorwiegend von der Wasserphase bestimmt, da die $K_{GW(m)}$ -Werte nur wenig größer als 10^{-2} sind. Bei Pentachlorbenzol ist die Abweichung allerdings bereits beträchtlich. Die $K_{GW(m)}$ -Werte der HCHs sind deutlich kleiner als 10^{-2} ; diese Verbindungen werden sich sicherlich vorwiegend im Wasser aufhalten.

Die Gas/Wasser-Verteilungsenthalpie ΔH_{GW} ist bei einigen der hier untersuchten Verbindungen bekannt. Dies sind HCB (50,4 kJ/mol), α -HCH

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

(55 kJ/mol) und γ -HCH (52,5 kJ/mol) [Schreitmüller 1993]. Für die übrigen Verbindungen ist es jedoch möglich, ΔH_{GW} aus der Verdampfungsenthalpie ΔH_{verd} und der Zusatz-Lösungsenthalpie ΔH_s^e zu berechnen bzw. abzuschätzen.

Die Zusatz-Lösungsenthalpie organischer Moleküle ist vorwiegend eine Funktion der Molekülgröße [Schwarzenbach 1993]. Leider ist nur die Zusatz-Lösungsenthalpie von HCB bekannt. Sie beträgt 18,2 kJ mol⁻¹ [Opperhuizen 1987a]. In erster Näherung kann dieser Wert auch auf die übrigen Verbindungen übertragen werden.

Aus den in [Weast 1985] angegebenen Dampfdrücken der halogenierten Benzole können mit der Clausius-Clapeyron-Beziehung die Verdampfungsenthalpien berechnet werden. Man erhält für Pentachlorbenzol 63 kJ/mol und für Hexachlorbenzol 64,2 kJ/mol. Aus [Hinckley 1990] ergeben sich Verdampfungsenthalpien von HCB (68,6 kJ/mol), α -HCH (68,5 kJ/mol) und γ -HCH (70,5 kJ/mol). Wie man sieht, liegen alle Verdampfungsenthalpien in einem Bereich von 63 – 71 kJ/mol. Da die übrigen Verbindungen in der Gas-chromatographie auf einer unpolaren Säule (Trennung nach Dampfdruck) zwischen den Extrema Pentachlorbenzol und γ -HCH eluieren, kann als Näherung angenommen werden, dass auch die Verdampfungsenthalpien der übrigen Verbindungen in diesem Bereich liegen. Für die weiteren Überlegungen wird der Mittelwert von 67 kJ/mol verwendet.

Wie der nachfolgenden Tab. 5-10 zu entnehmen ist, betragen die abgeschätzten Gas/Wasser-Verteilungsenthalpien ΔH_{GW} 45 – 55 kJ/mol, wobei angesichts der Unsicherheiten der Abschätzungen eine Fehlerbreite von 10 kJ/mol wohl realistisch ist. Wenn sich aus der Auftragung des natürlichen Logarithmus der troposphärischen Konzentration gegen den Kehrwert der Wassertemperatur Gas/Wasser-Verteilungsenthalpien in diesem Bereich ergeben, so deutet dies auf das Vorliegen einer Gleichgewichtsverteilung hin.

In Abb. 5-36 bis Abb. 5-42 ist der natürliche Logarithmus der Konzentrationen der untersuchten Organohalogenverbindungen in der Troposphäre gegen den Kehrwert der Oberflächenwassertemperatur des Nord- und Südatlantiks aufgetragen. Dazu wurden für den Nordatlantik nur Werte aus ANT XV/5 und für den Südatlantik nur Werte aus ANT XVI/1 verwendet, was eine jahreszeitliche Zuordnung erlaubt (spätes Frühjahr resp. Winter).

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Substanz	ΔH_{verd} [kJ/mol]	ΔH_{S^e} [kJ/mol]	ΔH_{GW} [kJ/mol]
Pentachlorbenzol (PCBz)	63 ^a	18 ^e	45 ^f
Hexachlorbenzol (HCB)	66 ^b	18 ^e	48 ^f 50 ^g
Pentachloranisol (A19)	67 ^c	18 ^e	49 ^f
2,4,6-Tribromanisol (A33)	67 ^c	18 ^e	49 ^f
Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol (TCDMB)	67 ^c	18 ^e	49 ^f
α -Hexachlorcyclohexan (α -HCH)	69 ^d	18 ^e	51 ^f 55 ^g
γ -Hexachlorcyclohexan (γ -HCH)	71 ^d	18 ^e	53 ^f 53 ^g

Tab. 5-10 Abschätzung der Verdampfungsenthalpie ΔH_{verd} , Zusatz-Lösungsenthalpie ΔH_{S^e} und Gas/Wasser-Verteilungsenthalpie ΔH_{GW} einiger Organohalogenverbindungen.

- a) Berechnet aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks [Weast 1985].
- b) Berechnet aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks. Mittelwert aus [Weast 1985] und [Hinckley 1990].
- c) Mittelwert der übrigen Verdampfungsenthalpien.
- d) Berechnet aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks [Hinckley 1990].
- e) Wert für Hexachlorbenzol aus [Opperhuizen 1987a].
- f) Differenz von Verdampfungsenthalpie und Zusatz-Lösungsenthalpie.
- g) Berechnet aus Henry-Konstanten für Meerwasser [Schreitmüller 1993].

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

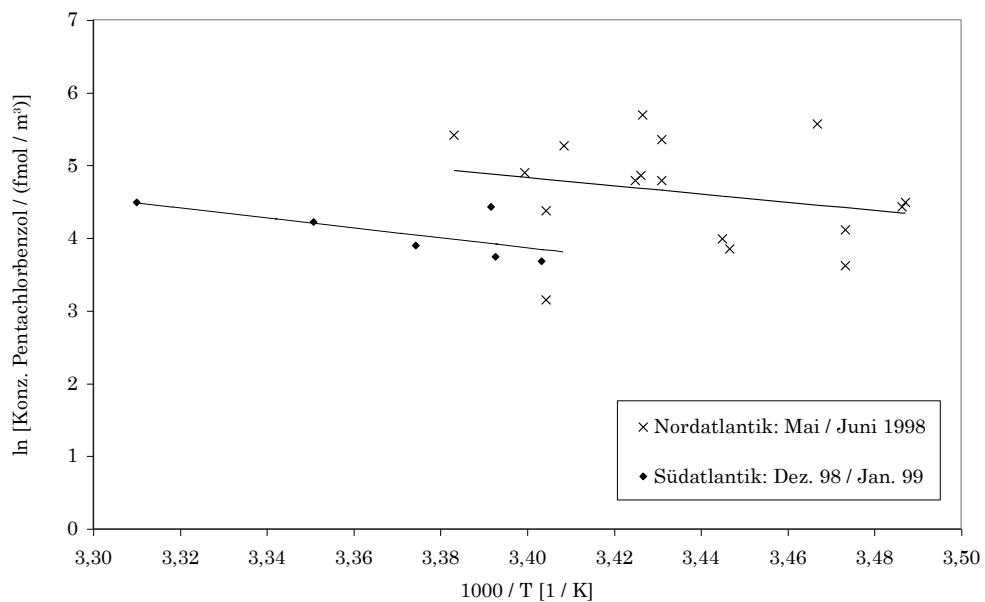


Abb. 5-36 Zusammenhang zwischen den Gehalten von Pentachlorbenzol in der

Troposphäre des Nord- und Südatlantiks mit der Wassertemperatur.

Gleichungen der Regressionsgeraden:

Nordatlantik: $\ln c = -5643/T + 24,02$; $r = -0,25$.

Südatlantik: $\ln c = -6844/T + 27,14$; $r = -0,68$

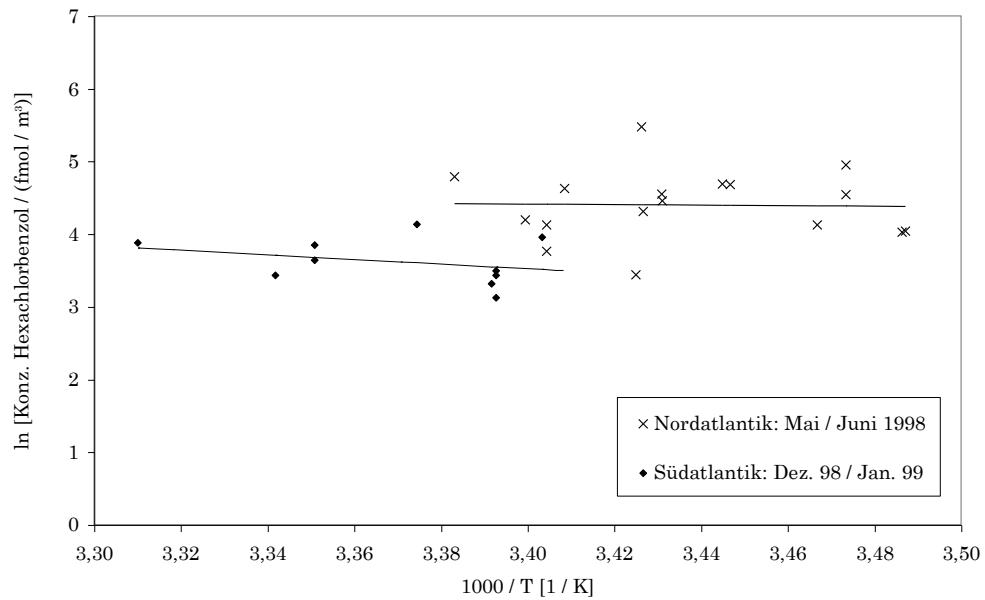


Abb. 5-37 Zusammenhang zwischen den Gehalten von Hexachlorbenzol in der Troposphäre des Nord- und Südatlantiks mit der Wassertemperatur.

Gleichungen der Regressionsgeraden:

Nordatlantik: $\ln c = -324,4/T + 5,513$; $r = -0,02$.

Südatlantik: $\ln c = -3202/T + 14,42$; $r = -0,30$

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

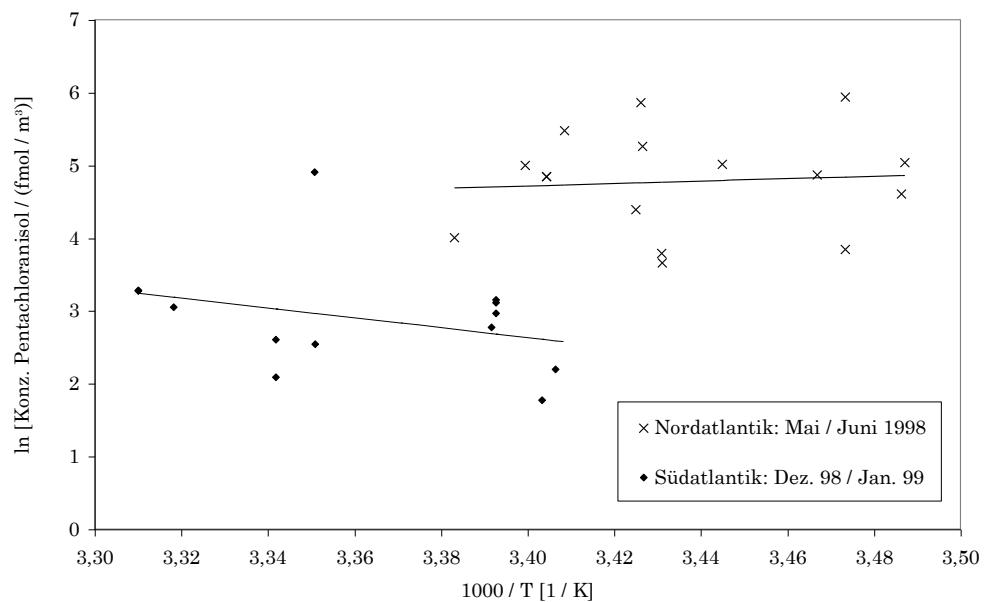


Abb. 5-38 Zusammenhang zwischen den Gehalten von Pentachloranisol in der Troposphäre des Nord- und Südatlantiks mit der Wassertemperatur.

Gleichungen der Regressionsgeraden:

Nordatlantik: $\ln c = 1664/T - 0,9402$; $r = 0,08$.

Südatlantik: $\ln c = -6779/T + 25,69$; $r = -0,32$

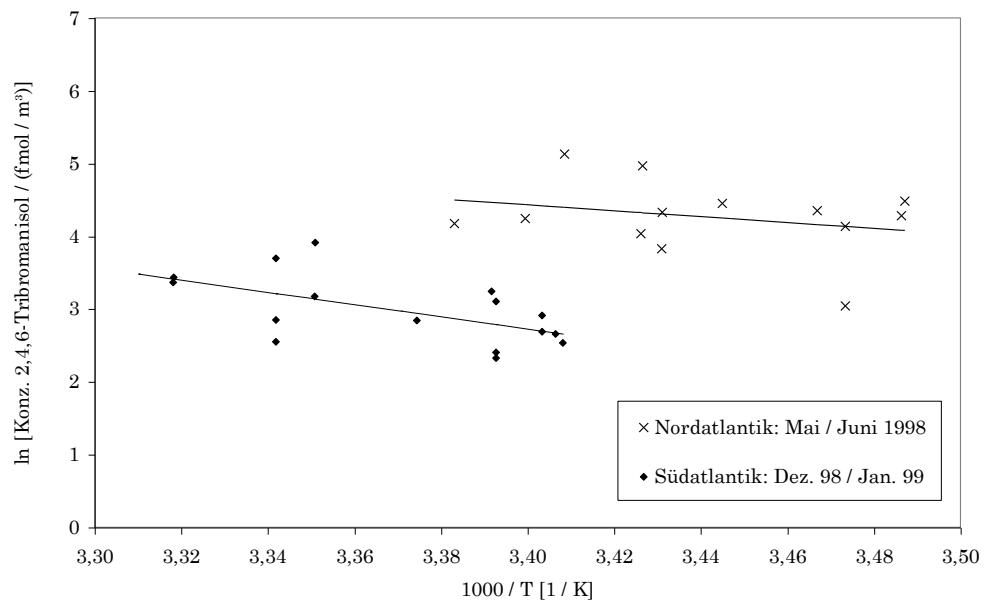


Abb. 5-39 Zusammenhang zwischen den Gehalten von 2,4,6-Tribromanisol in der Troposphäre des Nord- und Südatlantiks mit der Wassertemperatur.

Gleichungen der Regressionsgeraden:

Nordatlantik: $\ln c = -3999/T + 18,03$; $r = -0,25$.

Südatlantik: $\ln c = -8395/T + 31,28$; $r = -0,58$

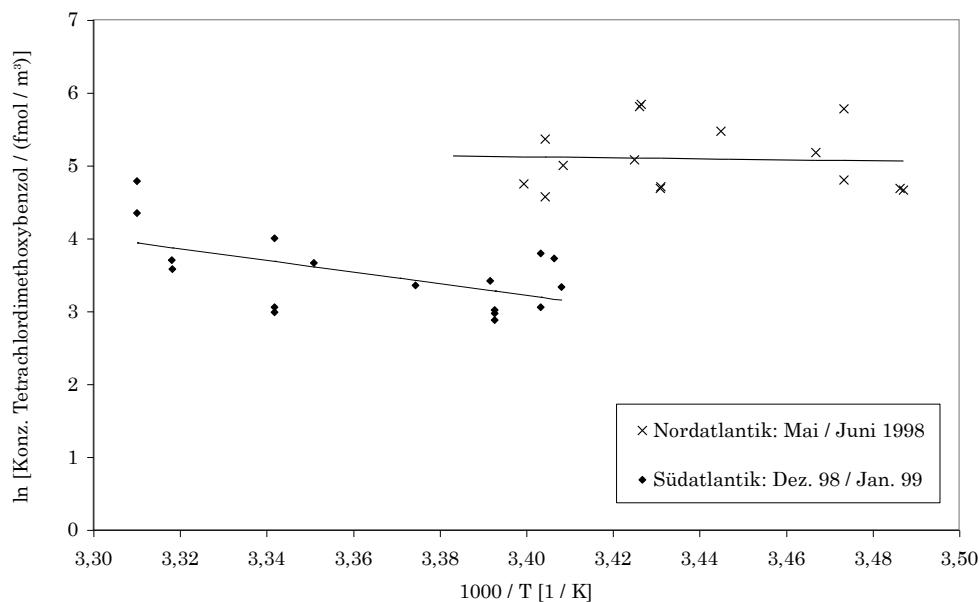


Abb. 5-40 Zusammenhang zwischen den Gehalten von Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol in der Troposphäre des Nord- und Südatlantiks mit d. Wassertemperatur
Gleichungen der Regressionsgeraden:

$$\text{Nordatlantik: } \ln c = -677,2/T + 7,420; r = -0,05.$$

$$\text{Südatlantik: } \ln c = -8010/T + 30,46; r = -0,56$$

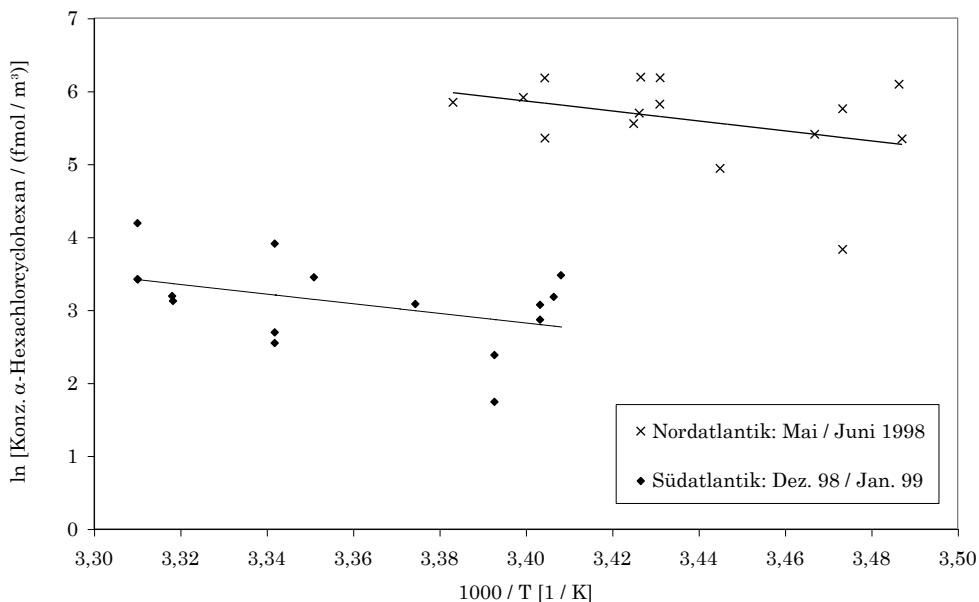


Abb. 5-41 Zusammenhang zwischen den Gehalten von α -HCH in der Troposphäre des Nord- und Südatlantiks mit der Wassertemperatur.
Gleichungen der Regressionsgeraden:

$$\text{Nordatlantik: } \ln c = -6829/T + 29,08; r = -0,37.$$

$$\text{Südatlantik: } \ln c = -6616/T + 25,32; r = -0,43$$

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

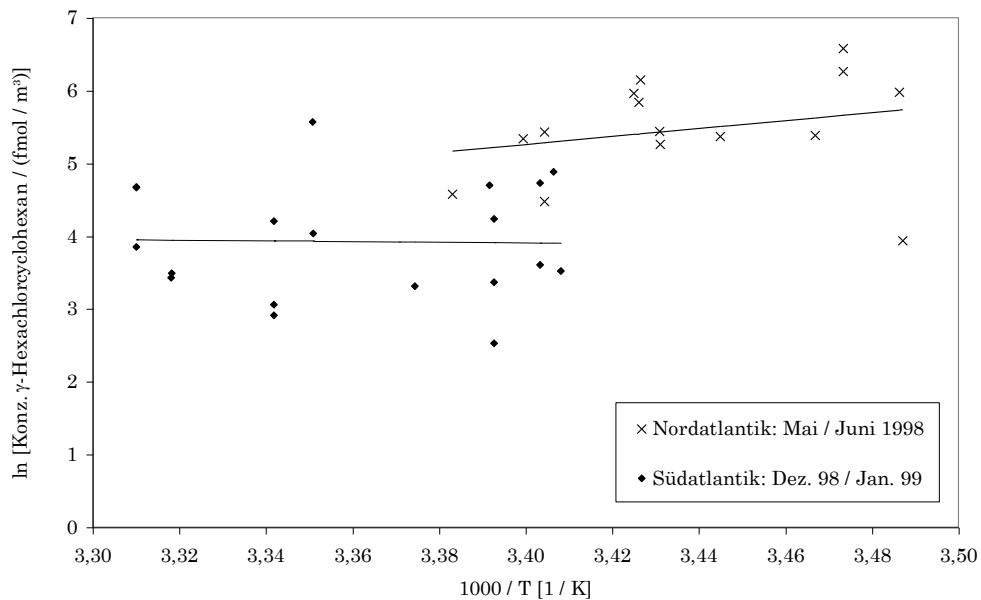


Abb. 5-42 Zusammenhang zwischen den Gehalten von γ -HCH in der Troposphäre des Nord- und Südatlantiks mit der Wassertemperatur.

Gleichungen der Regressionsgeraden:

Nordatlantik: $\ln c = 5496/T - 13,43$; $r = -0,26$.

Südatlantik: $\ln c = -463,8/T + 5,493$; $r = -0,02$

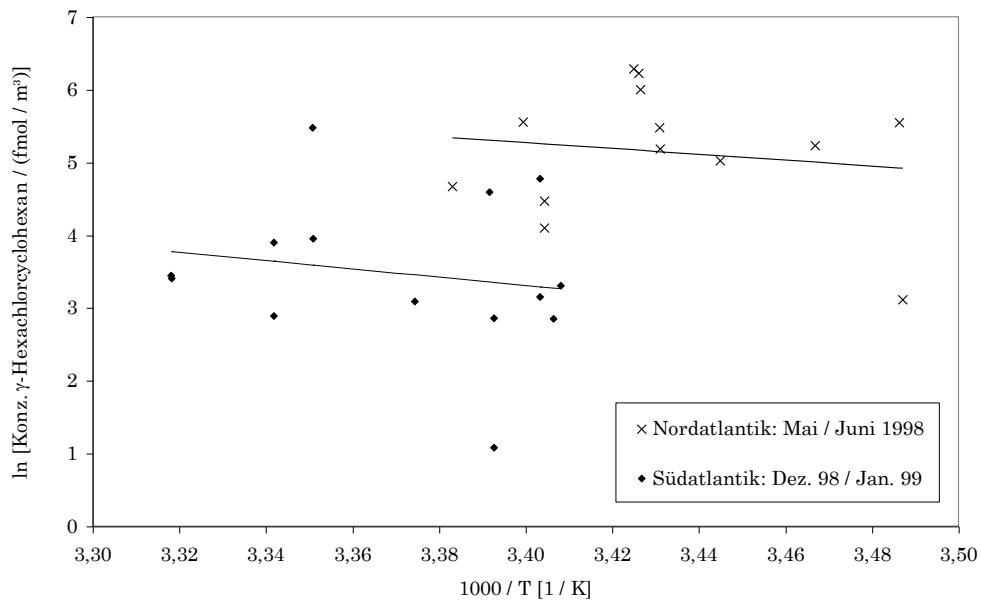


Abb. 5-43 Zusammenhang zwischen den durch manuelle Integration ermittelten Gehalten von γ -HCH in der Troposphäre des Nord- und Südatlantiks mit der Wassertemperatur. Gleichungen der Regressionsgeraden:

Nordatlantik: $\ln c = -4034/T + 18,99$; $r = -0,15$.

Südatlantik: $\ln c = -5698/T + 22,69$; $r = -0,18$

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Substanz	ΔH_{GW} [kJ/mol] Nord- Atlantik	ΔH_{GW} [kJ/mol] Süd- Atlantik	ΔH_{GW} [kJ/mol] Labor / Abschätzung
Pentachlorbenzol (PCBz)	47	57	45
Hexachlorbenzol (HCB)	3	27	48 - 50
Pentachloranisol (A19)	-14	56	49
2,4,6-Tribromanisol (A33)	33	70	49
Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol (TCDMB)	6	67	49
α -Hexachlorcyclohexan (α -HCH)	57	55	51 – 55
γ -Hexachlorcyclohexan (γ -HCH)	-46	4	53
γ -HCH (manuelle Integration)	34	47	53

Tab. 5-11 Vergleich der Gas/Wasser-Verteilungsenthalpien ΔH_{GW} einiger Organohalogenverbindungen aus Umweltmessungen im Nord- und Südatlantik mit Laborwerten/Abschätzungen

Die Übereinstimmung der experimentell ermittelten Werte der Gas/Wasser-Verteilungsenthalpie von *Pentachlorbenzol* (Abb. 5-36) sowohl im Nordatlantik (47 kJ/mol) als auch im Südatlantik (57 kJ/mol) mit der Abschätzung aus Labordaten (45 kJ/mol) ist überraschend gut, wobei allerdings die Korrelation insbesondere für die Werte aus dem Nordatlantik nicht sehr hoch ist ($r = -0,25$). Die Parallelverschiebung der Regressionsgeraden reflektiert den höheren Gehalt in der Nordhemisphäre. Aufgrund des relativ hohen Gas/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($K_{GW(m)} = 0,9$) war eigentlich nicht zu erwarten, dass die Bedingungen für die Herleitung der zu Grunde liegenden Beziehung zwischen Konzentration und Wassertemperatur gegeben sind.

Bei *Hexachlorbenzol* (Abb. 5-37) weichen die experimentell ermittelten Werte im Südatlantik (27 kJ/mol) und noch ausgeprägter im Nordatlantik (3 kJ/mol) so deutlich von Labordaten (48-50 kJ/mol) ab, dass nicht von einem Gleichgewichtszustand auszugehen ist. Dies stimmt mit den Ergebnissen von [Schreitmüller 1993] überein, wo ebenfalls kein Gleichgewicht festgestellt wurde. Im Gegensatz dazu wurde in [Führer 1996a] eine annähernde Gleichverteilung über die Hemisphärengrenze hinweg festgestellt. Die im Rahmen dieser Arbeit

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

erhaltenen zu niedrigen Werte der Enthalpien bedeuten, dass die Luft gegenüber dem Oberflächenwasser übersättigt ist. Ursache hierfür kann einerseits eine Verringerung der Aktivität von HCB im Wasser durch Adsorption an suspendierte Feststoffe sein und andererseits ein relativ frischer HCB-Eintrag in die Luft, der noch nicht zu einer Gleichgewichtseinstellung geführt hat. Die relativ geringe Streuung der Werte im Süden deutet darauf hin, dass hier das Flussmodell mit einem Fluss in Nord-Süd-Richtung zutreffend ist. Die breite Streuung im Norden deutet dagegen auf eine sehr ungleichmäßige Verteilung und somit das Schlierenmodell hin.

Der experimentell ermittelte Wert der Gas/Wasser-Verteilungsenthalpie von *Pentachloranisol* (Abb. 5-38) im Südatlantik (56 kJ/mol) stimmt gut mit dem Laborwert (48 kJ/mol) überein, auch wenn der Korrelationskoeffizient ziemlich niedrig ist ($r = -0,32$). Im Nordatlantik steigen dagegen die troposphärischen Konzentrationen mit sinkender Wassertemperatur (entspricht genähert der Zunahme des Breitengrades), was zu einem negativen Wert der Verteilungsenthalpie führt. Dies deutet auf massive Einträge hin, möglicherweise aus der Verwendung von Pentachlorphenol als Pestizid in der Landwirtschaft im Frühjahr. *Pentachloranisol* ist ein Metabolit von Pentachlorphenol [Ranga Rao 1978]. Darauf deutet auch hin, dass die im Rahmen dieser Arbeit festgestellten *Pentachloranisol*-Gehalte in der Nordhemisphäre deutlich größer waren als bei früheren Fahrtabschnitten, die im Herbst/Winter stattgefunden haben (vgl. Kapitel 5.2.3). Insgesamt kann in der Nordhemisphäre ein Fluss in Nord-Süd-Richtung angenommen werden. Für den Südatlantik wurde in [Schreitmüller 1993] ebenfalls ein Gleichgewicht festgestellt, nicht dagegen in [Führer 1996a].

Bei *2,4,6-Tribromanisol* (Abb. 5-39) liegt die experimentell ermittelte Verteilungsenthalpie im Südatlantik (70 kJ/mol) etwas höher und die Verteilungsenthalpie im Nordatlantik (33 kJ/mol) etwas niedriger als der aus Labordaten abgeschätzte Wert (49 kJ/mol). Dies bedeutet, dass im Norden die Luft und im Süden das Wasser leicht übersättigt sind. Grund für die Übersättigung der Wasserphase im Süden kann die biogene Produktion von *2,4,6-Tribromanisol* im Wasser an Stellen großer Primärproduktion sein. In [Führer 1996a] wurde im Südatlantik eine etwas größere Übereinstimmung der

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

experimentell bestimmten Verteilungsenthalpie mit dem theoretischen Wert erhalten, allerdings unter Ausklammerung einiger Messwerte.

In Übereinstimmung mit [Schreitmüller 1993] und [Führer 1996a] kann angesichts der experimentell bestimmten Verteilungsenthalpie von *Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol* im Südatlantik von 67 kJ/mol davon ausgegangen werden, dass ein Gleichgewicht vorliegt (theoretischer Wert 40 kJ/mol). Ebenfalls in Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen kann für den Nordatlantik kein Gleichgewichtszustand festgestellt werden ($\Delta H_{GW} = 6$ kJ/mol). Ursache ist vermutlich - ähnlich wie bei Pentachloranisol - die Verwendung von Pentachlorphenol in der Landwirtschaft zur Probenahmezeit. Ein Fluss in Nord-Süd-Richtung kann angenommen werden.

Sehr große Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert der Verteilungsenthalpie (51-55 kJ/mol) besteht bei α -HCH sowohl im Nordatlantik (57 kJ/mol) als auch im Südatlantik (55 kJ/mol) (Abb. 5-41). In [Schreitmüller 1993] war dies lediglich im Südatlantik der Fall. Ursache ist möglicherweise, dass die Anwendung von α -HCH in den letzten Jahren in vielen Ländern verboten wurde, so z.B. 1988 in den EU-Ländern [UNEP 1999] und 1990 in den GUS-Staaten [Li 1999a], oder zumindest in der Anwendung stark eingeschränkt wurde, so z.B. 1988 in Mexiko [UNEP 1999]. Während bei den Messungen in den Jahren 1990/1991 in der Nordhemisphäre noch deutliche Eintragsmengen (auch aus Desorption vom Boden aus zurückliegender Anwendung) festzustellen waren, hat sich bis zu den Messungen im Rahmen dieser Arbeit (1998) offensichtlich eine Gleichgewichtsverteilung eingestellt. In Einklang mit dieser Interpretation steht auch die Abnahme der durchschnittlichen Troposphärenkonzentration von α -HCH in der Nordhemisphäre von 76 pg/m³ auf 66 pg/m³.

Bei gleicher Vorgehensweise wie bei den übrigen Verbindungen stellt sich die Situation bei γ -HCH vollkommen anders als bei α -HCH dar (Abb. 5-42). Weder im Norden ($\Delta H_{GW} = -46$ kJ/mol) noch im Süden ($\Delta H_{GW} = 4$ kJ/mol) existiert für den Datensatz der Expeditionen ANT XV/5 und ANT XVI/1 ein Gleichgewichtszustand. Aufgrund der starken Streuung der Werte im Süden ist anzunehmen, dass dort das Schlierenmodell die Verhältnisse am besten beschreibt. Im Norden nimmt die Konzentration annähernd mit dem Breitengrad zu; hier ist daher wohl das Flussmodell mit einem Fluss in Nord-Süd-Richtung zutreffend. Werden

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

allerdings statt des Mittelwertes aus manueller und automatischer Integration ausschließlich die manuell ermittelten Werte verwendet, erhält man für beide Hemisphären annähernd ein Verteilungsgleichgewicht (Abb. 5-43). Bezüglich des Südatlantiks entspricht dies den Ergebnissen in [Schreitmüller 1993]. Dieser deutliche Unterschied zu den Ergebnissen aufgrund der Verwendung des Mittelwertes aus manueller und automatischer Integration ist dadurch zu erklären, dass die Korrelationen insgesamt nur sehr begrenzt sind, und kleine Änderungen von Werten bzw. die Nichtberücksichtigung einzelner Werte (bei starken Diskrepanzen zwischen manueller und automatischer Integration) großen Auswirkungen haben. Dies bedeutet aber ebenso, dass Aussagen bezüglich der Verteilung von γ -HCH im System Ozean/Luft nur mit großer Vorsicht getroffen werden können.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass im Südatlantik für die Verbindungen Pentachlorbenzol, Pentachloranisol, Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol und α -HCH angenähert ein temperaturreguliertes Gleichgewicht zwischen Oberflächenwasser und unterer Troposphäre existiert. Für Pentachlorbenzol und α -HCH trifft dies auch für den Nordatlantik zu. Bei 2,4,6-Tribromanisol kann in beiden Hemisphären ein Zustand nahe dem Gleichgewicht angenommen werden, wobei im Norden die Gasphase und im Süden die Wasserphase leicht übersättigt ist. Für Hexachlorbenzol existieren keine Gleichgewichtszustände, sondern wasser- bzw. luftgerichtete Flüsse. Bei γ -HCH sind die Verhältnisse nicht eindeutig. Möglicherweise existiert auch bei dieser Verbindung ein temperaturreguliertes Gleichgewicht.

5.4 Globale Destillation

Bezüglich der globalen Verteilung von POPs kann in erster Näherung angenommen werden, dass die in den verschiedenen Umweltkompartimenten messbare Konzentration in Quellennähe am größten ist. Ein Beleg hierfür sind troposphärische HCH-Konzentrationen im ng/m^3 -Bereich in Indien, wo diese Pestizid in großem Umfang eingesetzt wird [Rajendran 1999]. Mit der Entfernung von der Quelle nimmt die Konzentration ab, wie es beispielsweise für die marine Grenzschicht des Indischen Ozeans festgestellt wurde, wo im Winter (Eintrag aus Indien durch den Nordostmonsun) Konzentrationen lediglich im pg/m^3 -Bereich gemessen wurden [Tanabe 1980; Iwata 1993].

Dieses einfache Modell ist jedoch oftmals nicht ausreichend, um die experimentellen Befunde erklären zu können. So wurde im vorhergehenden Kapitel gezeigt, dass bei der Betrachtung troposphärischer Konzentrationen das der Luft benachbarte Kompartiment (Wasser [diese Arbeit], Boden [Cürten 1994], Vegetation [Morosini 1993]) keinesfalls außer Acht gelassen werden darf. So können die Ozeane gegenüber der Luft ein Reservoir darstellen, aus dem temperaturreguliert POPs abgegeben werden.

Ein weiteres Modell stellt das Konzept der „Globalen Destillation“ (*Global Distillation, Cold Condensation*) dar. Vor 30 Jahren war erstmals die scheinbar zwingende Möglichkeit erörtert worden, dass POPs als Gas oder Aerosol durch die Atmosphäre transportiert werden und in Regionen mit niedrigen Temperaturen kondensieren [Rappe 1971; Goldberg 1991]. Diese Idee wurde zu einem Modell der fraktionierten Destillation in globalem Maßstab erweitert [Wania 1993]. Es besagt, dass POPs grundsätzlich zum Nord- und Südpol transportiert werden. Auf diesem Weg werden verschiedene POPs entsprechend ihrer unterschiedlichen Migrationsgeschwindigkeit fraktioniert und in unterschiedlichen geographischen Regionen „ausgefroren“. Dabei spielen mehrere Faktoren eine Rolle: Niedrige Temperaturen begünstigen die atmosphärische Adsorption an Partikel, die sich an der Erdoberfläche ablagern können. Abbaureaktionen können bei niedrigen Temperaturen langsamer verlaufen, was die Persistenz der POPs in kalten Regionen erhöht. Die Verdampfung resp. Desorption aus Wasser und Boden nimmt bei niedrigen Temperaturen ebenfalls ab, was ebenfalls die Konzentration in der

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

kondensierten Phase erhöht. Insgesamt sind nach diesem Modell drei Phänomene zu erwarten [Wania 1996]:

1. Die Konzentration relativ mobiler POPs in kondensierter Phase nimmt in beiden Hemisphären mit dem Breitengrad zu. Dies führt zu einem „umgekehrten“ Konzentrationsgradienten mit niedrigen Konzentrationen in den Tropen und hohen Konzentrationen in den Polarregionen.
2. Die Zusammensetzung von Mischungen (z.B. technische PCB-Gemische, HCHs) kann sich entlang eines Gradienten ändern, wobei sich die flüchtigeren Komponenten in den kälteren Regionen befinden.
3. Die Wanderung von POPs, die in warmen Regionen freigesetzt wurden, benötigt Zeit, weshalb sich das Konzentrationsmaximum in den kälteren Regionen erst zeitverzögert einstellt.

In mehreren Arbeiten wurden bereits Belege für das Modell der Globalen Destillation gefunden, insbesondere bezüglich des ersten der drei oben genannten Phänomene. Dazu gehört die globale Verteilung von Hexachlorbenzol in Laub [Calamari 1991], die Verteilung von Hexachlorbenzol, Pentachloranisol, α -HCH und γ -HCH in Baumrinde [Simonich 1995a] und α -HCH im Wasser des Nordpazifik [Wania 1996]. Auch für das zweite vorhergesagte Phänomen gibt es erste Belege, so in einer Untersuchung des PCB-Musters in kanadischen und arktischen Sedimenten [Muir 1996] und einer Untersuchung von Fischen und Sedimenten aus verschiedenen europäischen Bergseen [Grimalt 2001]. In anderen Fällen wurde das Modell nicht bestätigt, so überraschend nicht in einer Untersuchung von Bodenproben von über 100 Probenahmeorten weltweit auf PCBs, DDX, HCB, HCHs und Dieldrin [Ockenden 1999] und bezüglich der meisten Substanzen (β -HCH, δ -HCH, Pentachloranisol, Aldrin, Dieldrin, 3 Endosulfane, 2 Endrine, 6 Chlordane, 3 DDX-Vertreter) in oben genannter Untersuchung von Baumrinden [Simonich 1995a].

Eine Überprüfung des Modells der Globalen Destillation mit den Daten aus dieser Arbeit wird nachfolgend vorgenommen, auch wenn dies aus zwei Gründen nur eingeschränkt möglich ist:

1. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur Luftproben untersucht; das Modell bezieht sich aber ausdrücklich auf kondensierte Matrices. Diese Unvereinbarkeit wird dadurch z.T. aufgehoben, dass Luft und kondensierte

Phase in Kontakt stehen und sich Konzentrationsunterschiede entsprechend der jeweiligen Verteilungskoeffizienten in jedem Fall ausgleichen, unbedeutlich der Frage, ob ein Gleichgewichtszustand vorliegt oder nicht. Falls daher ein entsprechender Konzentrationsgradient in Richtung der Pole in den kondensierten Phasen besteht, sollte dies auch in der Gasphase festzustellen sein.

2. Die Probenahmeorte dieser Arbeit decken nur einen Bereich von 30 °Süd bis 50 °Nord mit Wassertemperaturen zwischen 10 °C und 29 °C ab. In diesem Bereich liegt das Konzentrationsmaximum relativer schwerflüchtiger Verbindungen wie Hexa- und Heptachlorbiphenyle [Wania 1996]. Für die in dieser Arbeit untersuchten leichterflüchtigen Verbindungen wird dagegen ein Konzentrationsmaximum bei Temperaturen kleiner –30 °C vorhergesagt. Trotzdem sollte sich ein Gradient feststellen lassen, wie er für α -HCH im Nordpazifik auch schon für den Bereich vom Äquator bis zu 50 °Nord festgestellt wurde [Wania 1996].

In den nachstehenden Abb. 5-44 bis Abb. 5-50 wird der Zusammenhang zwischen dem dekadischen Logarithmus der troposphärischen Konzentration der untersuchten Organohalogenverbindungen und dem Absolutwert des Breitengrades gezeigt. Dabei wurden Werte aus dem Nord- und Südatlantik (Grenze: ITCZ) mit unterschiedlichen Markierungen dargestellt. Wenn nämlich die Konzentration mit dem Absolutwert des Breitengrades zunimmt, dann muss dies auch für die Hemisphären getrennt voneinander gelten. Sowohl getrennt für beide Hemisphären als auch für den Gesamtdatensatz wurden Regressionsgerade berechnet und eingezeichnet. Die logarithmische Auftragung der Konzentrationen folgt [Simonich 1995a] und [Grimalt 2001]. Als Begründung hierfür wird in [Simonich 1995a] angegeben, dass die logarithmierten Konzentrationen der untersuchten Organochlorverbindungen normalverteilt waren.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

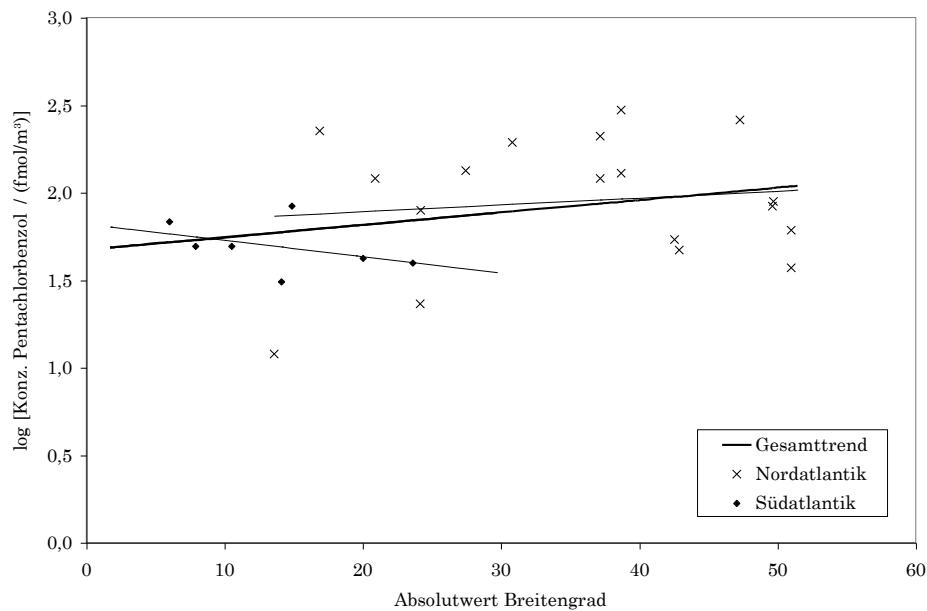


Abb. 5-44 Zusammenhang der Pentachlorbenzol-Konzentration in der Troposphäre des Nord- und Südatlantiks mit dem Absolutwert des Breitengrades
 Gesamtrend: $\log c = 0,0071 \cdot |\text{Breitengrad}| + 1,6728$; $r = 0,30$
 Nordatlantik: $\log c = 0,0039 \cdot |\text{Breitengrad}| + 1,8160$; $r = 0,13$
 Südatlantik: $\log c = -0,0093 \cdot |\text{Breitengrad}| + 1,8226$; $r = -0,41$

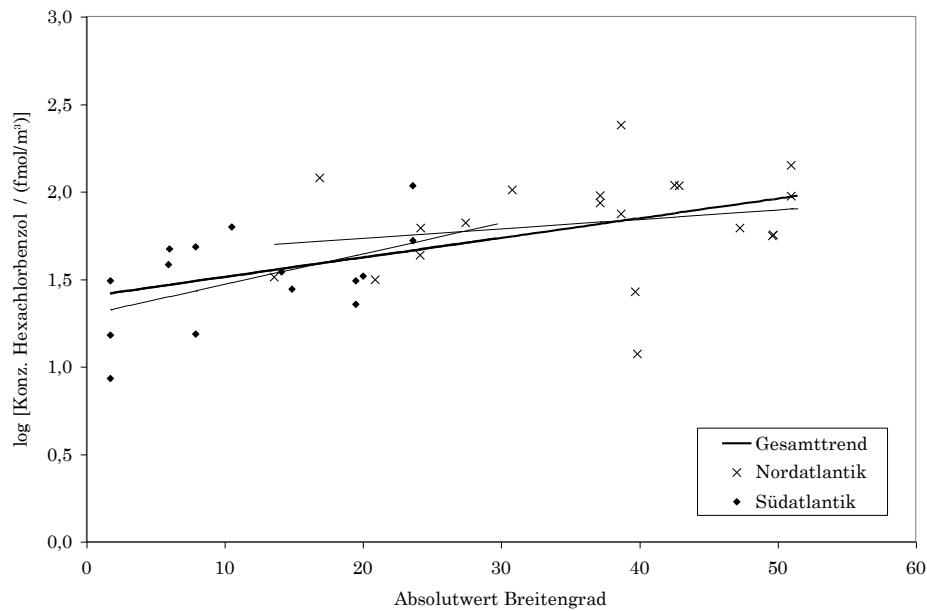


Abb. 5-45 Zusammenhang der Hexachlorbenzol-Konzentration in der Troposphäre des Nord- und Südatlantiks mit dem Absolutwert des Breitengrades
 Gesamtrend: $\log c = 0,0112 \cdot |\text{Breitengrad}| + 1,3995$; $r = 0,55$
 Nordatlantik: $\log c = 0,0054 \cdot |\text{Breitengrad}| + 1,6280$; $r = 0,21$
 Südatlantik: $\log c = 0,0175 \cdot |\text{Breitengrad}| + 1,2987$; $r = 0,51$

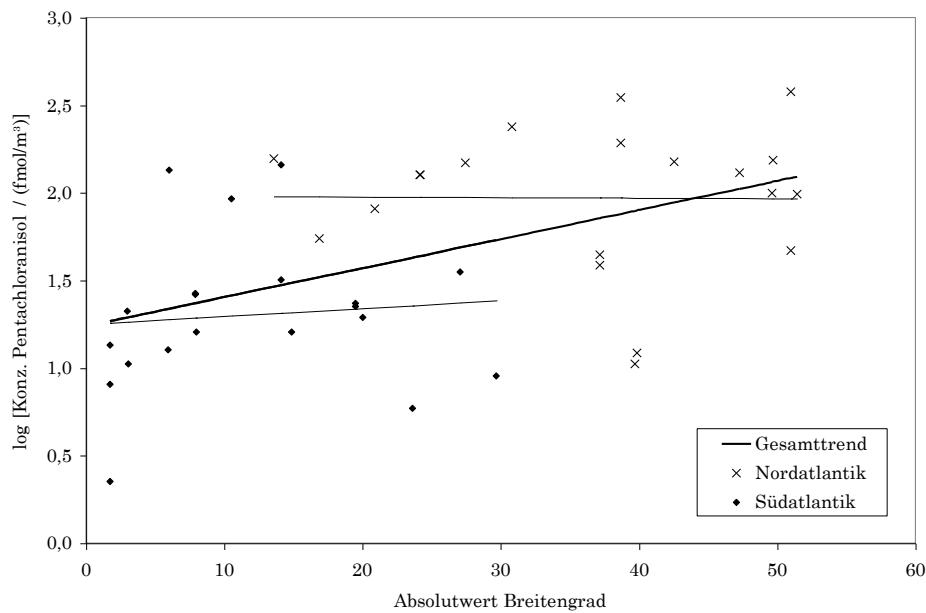


Abb. 5-46 Zusammenhang der Pentachloranisol-Konzentration in der Troposphäre des Nord- und Südatlantiks mit dem Absolutwert des Breitengrades
 Gesamtrend: $\log c = 0,0166 \cdot |\text{Breitengrad}| + 1,2374$; $r = 0,50$
 Nordatlantik: $\log c = -0,0003 \cdot |\text{Breitengrad}| + 1,9843$; $r = -0,01$
 Südatlantik: $\log c = 0,0045 \cdot |\text{Breitengrad}| + 1,2520$; $r = 0,09$

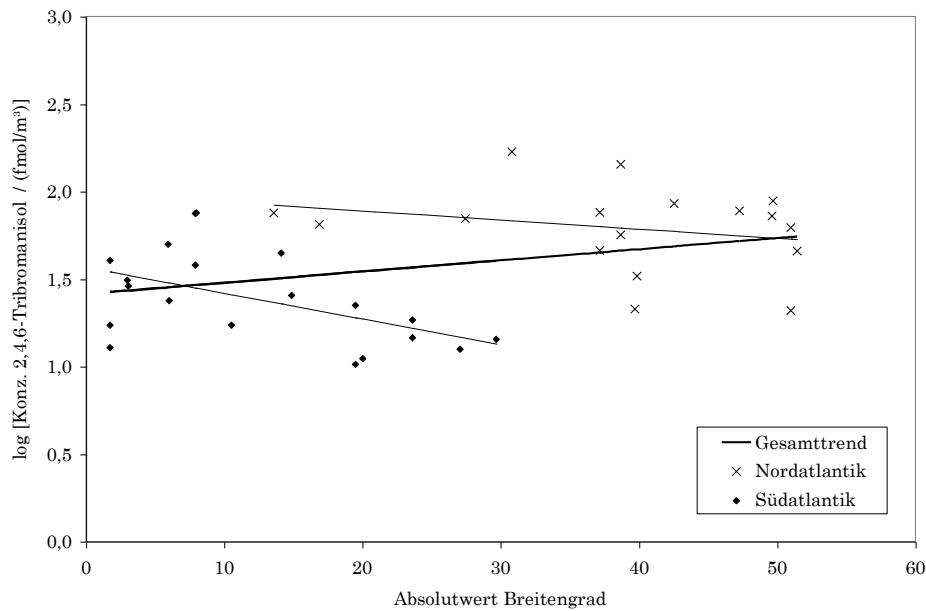


Abb. 5-47 Zusammenhang der 2,4,6-Tribromanisol-Konzentration in der Troposphäre des Nord- und Südatlantiks mit dem Absolutwert des Breitengrades
 Gesamtrend: $\log c = 0,0064 \cdot |\text{Breitengrad}| + 1,4142$; $r = 0,33$
 Nordatlantik: $\log c = -0,0052 \cdot |\text{Breitengrad}| + 1,9959$; $r = -0,25$
 Südatlantik: $\log c = -0,0147 \cdot |\text{Breitengrad}| + 1,5681$; $r = -0,51$

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

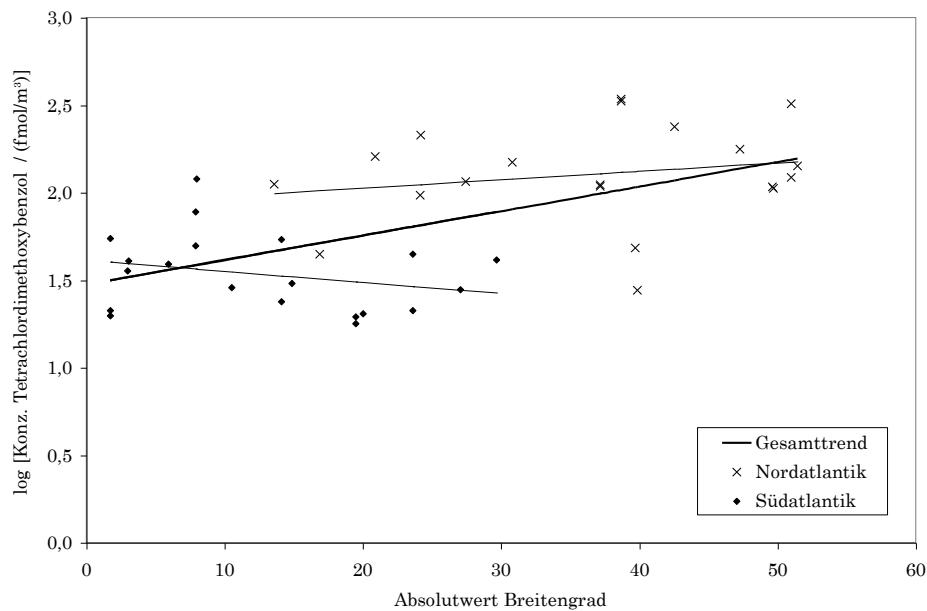


Abb. 5-48 Zusammenhang der Tetrachlordimethoxybenzol-Konzentration in der Troposphäre des Nord- und Südatlantiks mit dem Absolutwert des Breitengrades

Gesamttrend: $\log c = 0,0140 \cdot |\text{Breitengrad}| + 1,4744$; $r = 0,58$

Nordatlantik: $\log c = 0,0048 \cdot |\text{Breitengrad}| + 1,9328$; $r = 0,20$

Südatlantik: $\log c = -0,0063 \cdot |\text{Breitengrad}| + 1,6156$; $r = -0,26$

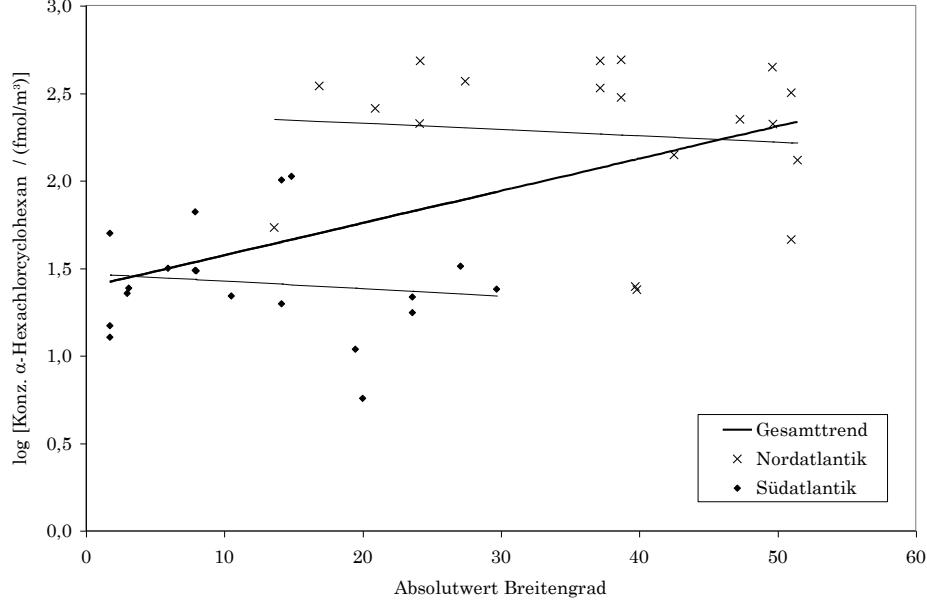


Abb. 5-49 Zusammenhang der α -Hexachlorcyclohexan-Konzentration in der Troposphäre des Nord- und Südatlantiks mit dem Absolutwert des Breitengrades

Gesamttrend: $\log c = 0,0184 \cdot |\text{Breitengrad}| + 1,3888$; $r = 0,53$

Nordatlantik: $\log c = -0,0036 \cdot |\text{Breitengrad}| + 2,4024$; $r = -0,10$

Südatlantik: $\log c = -0,0043 \cdot |\text{Breitengrad}| + 1,4714$; $r = -0,13$

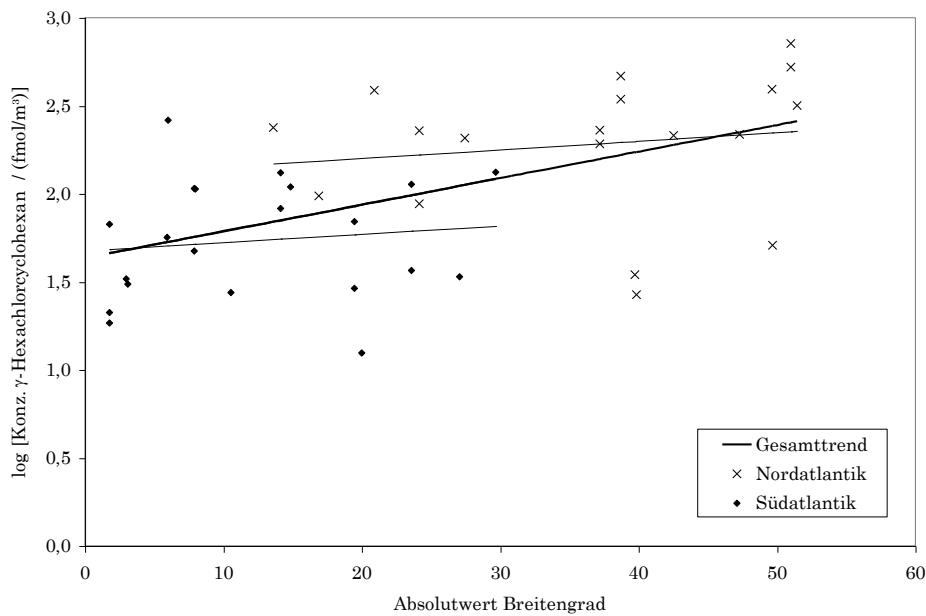


Abb. 5-50 Zusammenhang der γ -Hexachlorcyclohexan-Konzentration in der Troposphäre des Nord- und Südatlantiks mit dem Absolutwert des Breitengrades
 Gesamttrend: $\log c = 0,0151 \cdot |\text{Breitengrad}| + 1,6352$; $r = 0,53$
 Nordatlantik: $\log c = 0,0049 \cdot |\text{Breitengrad}| + 2,1052$; $r = 0,15$
 Südatlantik: $\log c = 0,0047 \cdot |\text{Breitengrad}| + 1,6792$; $r = 0,12$

Bei allen untersuchten Organohalogenverbindungen nehmen die troposphärischen Konzentrationen bei Zusammenfassung aller Messwerte mit dem Absolutwert der Breitengrades tendenziell zu (Steigung der Regressionsgerade „Gesamttrend“ in nachfolgender Tab. 5-12 stets positiv). Dies deutet zunächst auf eine Bestätigung des Konzepts der Globalen Destillation hin. Bei Hexachlorbenzol (HCB) und γ -HCH steigen die Konzentrationen auch bei einer Einzelbetrachtung der beiden Hemisphären mit dem Breitengrad an.

Bei Pentachlorbenzol (PCBz), Pentachloranisol (A19) und Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol (TCDMB) nimmt die Konzentration dagegen in einer Hemisphäre mit dem Breitengrad ab, bei 2,4,6-Tribrombenzol (A33) und α -HCH ist dies sogar in beiden Hemisphären der Fall. Dieser scheinbar paradoxe Befund erklärt sich dadurch, dass die Konzentrationen in der Südhemisphäre im Mittel niedriger als die in der Nordhemisphäre liegen und dass die Probenahmeorte im Süden nur bis 30° , im Norden dagegen bis 50° reichen.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Substanz		Gesamt- trend	Trend Nord	Trend Süd
Pentachlorbenzol	Steigung	0,0071	0,0039	-0,0093
	Achsenabschnitt	1,6728	1,816	1,8226
	Korrelation	0,30	0,13	-0,41
Hexachlorbenzol	Steigung	0,0112	0,0054	0,0175
	Achsenabschnitt	1,3995	1,628	1,2987
	Korrelation	0,55	0,21	0,51
Pentachloranisol	Steigung	0,0166	-0,0003	0,0045
	Achsenabschnitt	1,2374	1,9843	1,252
	Korrelation	0,50	-0,01	0,09
2,4,6-Tribrombenzol	Steigung	0,0064	-0,0052	-0,0147
	Achsenabschnitt	1,4142	1,9959	1,5681
	Korrelation	0,33	-0,25	-0,51
Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol	Steigung	0,014	0,0048	-0,0063
	Achsenabschnitt	1,4744	1,9328	1,6156
	Korrelation	0,58	0,20	-0,26
α -Hexachlorcyclohexan	Steigung	0,0184	-0,0036	-0,0043
	Achsenabschnitt	1,3888	2,4024	1,4714
	Korrelation	0,53	-0,10	-0,13
γ -Hexachlorcyclohexan	Steigung	0,0151	0,0049	0,0047
	Achsenabschnitt	1,6352	2,1052	1,6792
	Korrelation	0,53	0,15	0,12

Tab. 5-12 Ergebnisse der Korrelation des Logarithmus der troposphärischen Konzentration verschiedener Organohalogenverbindungen mit dem Absolutwert der Breitengrades (Gesamtdaten, Nordatlantik, Südatlantik)

Bei *Hexachlorbenzol* (Abb. 5-45) ist die Übereinstimmung der Messwerte mit der Vorhersage durch das Modell recht gut; auch stimmt die hier erhaltene Steigung (0,0112) überraschend gut mit der Steigung in [Simonich 1995a] überein (0,0138). Dort wurde die Konzentration in Baumrinden gemessen, ausgedrückt in ng HCB / g Lipid, hier war es die troposphärische Konzentration, ausgedrückt in pg HCB / m³ Luft. Falls die Konzentrationen in einem Zusammenhang stehen, so ist anzunehmen, dass sie sich durch einen (nicht bekannten) konstanten Faktor voneinander unterscheiden. Da dieser Faktor beim Logarithmieren zu einem additiven Glied wird, können die Steigungen verglichen werden.

Auch bei γ -HCH (Abb. 5-50) ist ein Trend zu höheren Konzentrationen bei zunehmendem Breitengrad in beiden Hemisphären klar zu erkennen. Somit

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

liegen auch für diese Substanz Hinweise auf die Anwendbarkeit des Modells der Globalen Destillation vor. Die Abhängigkeit vom Breitengrad ist aufgrund der größeren Steigung (0,0151) etwas größer als bei Hexachlorbenzol.

Hexachlorbenzol und γ -HCH sind gleichzeitig die beiden Substanzen, die bei einer Betrachtung nach dem Modell eines temperaturregulierten Gleichgewichts zwischen wässriger und gasförmiger Phase (Kapitel 5.3) in *beiden* Hemisphären für die auf den Expeditionen ANT XV/5 und ANT XVI/1 gewonnenen Datensätze große Abweichungen der experimentell bestimmten Verteilungsenthalpien vom theoretischen Wert hatten. Dies entspricht der Erwartung, da sich die beiden Modelle ja in gewisser Hinsicht widersprechen: Beim Gleichgewichtsmodell wird eine erhöhte troposphärische Konzentration bei erhöhter Temperatur vorhergesagt, beim Destillationsmodell dagegen eine erhöhte Konzentration bei zunehmendem Breitengrad, also (angenähert) sinkender Temperatur.

Umgekehrt war bei *2,4,6-Tribrombenzol* (Abb. 5-47) und α -HCH (Abb. 5-49) in beiden Hemisphären ein Zustand nahe dem Gleichgewicht festgestellt worden. Dies sind gleichzeitig die Verbindungen, bei denen in beiden Hemisphären die Konzentrationen mit dem Breitengrad abnehmen, das Modell der Globalen Destillation also sicher nicht zutrifft.

Ein uneinheitliches Bild ergibt sich bei *Pentachlorbenzol*: Hier legen die experimentellen Werte der Verteilungsenthalpien in beiden Hemisphären nahe am theoretischen Wert; im Nordatlantik ergibt sich aber auch eine Zunahme der Konzentration mit dem Breitengrad (Abb. 5-44), wenn auch nur in sehr begrenzter Korrelation ($r = 0,13$).

Bei *Pentachloranisol* (A19) und *Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol* (TCDMB) war im Süden ein Verteilungsgleichgewicht und im Norden ein Nord-Süd-Gradient festgestellt worden. Wenn letzteres hier nicht zum Ausdruck kommt (A19 (Abb. 5-46): geringe Zunahme der Konzentration mit dem Breitengrad bei sehr niedriger Korrelation; TCDMB (Abb. 5-48): Abnahme der Konzentration mit dem Breitengrad), so liegt die Ursache darin, dass für die Berechnung im Kapitel 5.3 für die Nordhemisphäre nur Proben aus dem Fahrtabschnitt ANT XV/5 verwendet worden waren. Wenn die wenigen Proben des Fahrtabschnittes ANT XVI/1 bei den Berechnungen zum Globalen Destillationsmodell nicht berücksichtigt werden, so ergibt sich für beide Substanzen ein deutlicher Trend

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

zu höheren Konzentrationen bei zunehmendem Breitengrad (A19: Steigung = 0,0049; TCDMB: Steigung = 0,0073). Hieraus sollte aber nicht der Schluss gezogen werden, dass die bei hohen Breitengraden größeren Konzentrationen aus einem Fluss von den Tropen in Richtung Nordpol resultiert. Vielmehr ist wohl eher die in Kapitel 5.3 geäußerte Vermutung zutreffend, wonach die hohen Konzentrationen aus kürzlich zurückliegender Anwendung von Pentachlorphenol als Pestizid mit nachfolgender Metabolisierung resultieren.

In Zusammenfassung der Kapitel 5.3 und 5.4 kann festgehalten werden, dass das Modell der Globalen Destillation für Hexachlorbenzol und γ -HCH die experimentellen Ergebnisse gut beschreibt. Für die übrigen untersuchten Verbindungen ist dieses Modell nicht geeignet; hier werden die Verhältnisse durch die Annahme eines temperaturregulierten Verteilungsgleichgewichtes zumeist besser beschrieben. Ein solche Gleichgewicht zwischen Oberflächenwasser und unterer Troposphäre existiert im Südatlantik für die Verbindungen Pentachlorbenzol, Pentachloranisol, Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol und α -HCH. Bei Pentachlorbenzol und α -HCH liegt auch im Nordatlantik ein Verteilungsgleichgewicht vor. Bei 2,4,6-Tribromanisol kann in beiden Hemisphären ein Zustand nahe dem Gleichgewicht angenommen werden, wobei im Norden die Gasphase und im Süden die Wasserphase leicht übersättigt ist.

6 HAUPTKOMPONENTENANALYSE (PCA) DER ERGEBNISSE

6.1 Grundlagen

Das Muster von Schadstoffen in Umweltproben ist abhängig vom Eintrag durch verschiedene Quellen und dem Verbleib (Transport/Verteilung/Abbau) der einzelnen Verbindungen in der Umwelt. Aus den Faktoren Eintrag, Transport/Verteilung in den Umweltkompartimenten und Abbau kann sich ein für eine bestimmte Probe charakteristischer „Fingerabdruck“ ergeben. Aus dem Vergleich dieser Fingerabdrücke können im Gegenzug Rückschlüsse auf die oben genannten musterprägenden Faktoren gezogen werden.

Der optische Eindruck von Ähnlichkeit oder Unähnlichkeit von Schadstoffmustern kann durch statistische Methoden quantitativ - und damit objektiver als durch das menschliche Auge - erfasst werden. Ein Mittel hierfür ist die Hauptkomponentenanalyse (*principal component analysis*, PCA). Sie ist eine chemometrische Methode, die mit der Zielsetzung der Gruppierung oder Clusterung von Daten zur Erkennung der Ähnlichkeiten von Objekten mit typischen Merkmalen eingesetzt wird [Otto 1997]. Für eine sinnvolle PCA müssen mindestens sechs zu vergleichende Objekte betrachtet werden. Die Objekte (auch: Fälle) sind hier die Gehalte der verschiedenen Organohalogenverbindungen, die Merkmale (auch: Variablen) sind die Luftproben. Es kann auch genau umgekehrt vorgegangen werden, indem die Luftproben als Objekte verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden beide Wege beschritten. Zur Durchführung der Hauptkomponentenanalyse wurden die Computerprogramme „STATISTICA für Windows“, Version 5.1 (StatSoft, Inc., 2300 East 14th Street, Tulsa, OK 74104) [Röhr 1997] und „Scout“, Version 1.2 (Lockheed Engineering & Sciences Company, Las Vegas, Nevada) [Cash 1992] verwendet.

Die Methode der Hauptkomponentenanalyse (PCA) wird in der Literatur [Kafader 1984; Smith 1991] ausführlich beschrieben, auf die wichtigsten Aspekte soll im Folgenden nur kurz eingegangen werden. Da bei der PCA keine Absolutgehalte, sondern Muster miteinander verglichen werden sollen, werden

6 HAUPTKOMPONENTENANALYSE (PCA) DER ERGEBNISSE

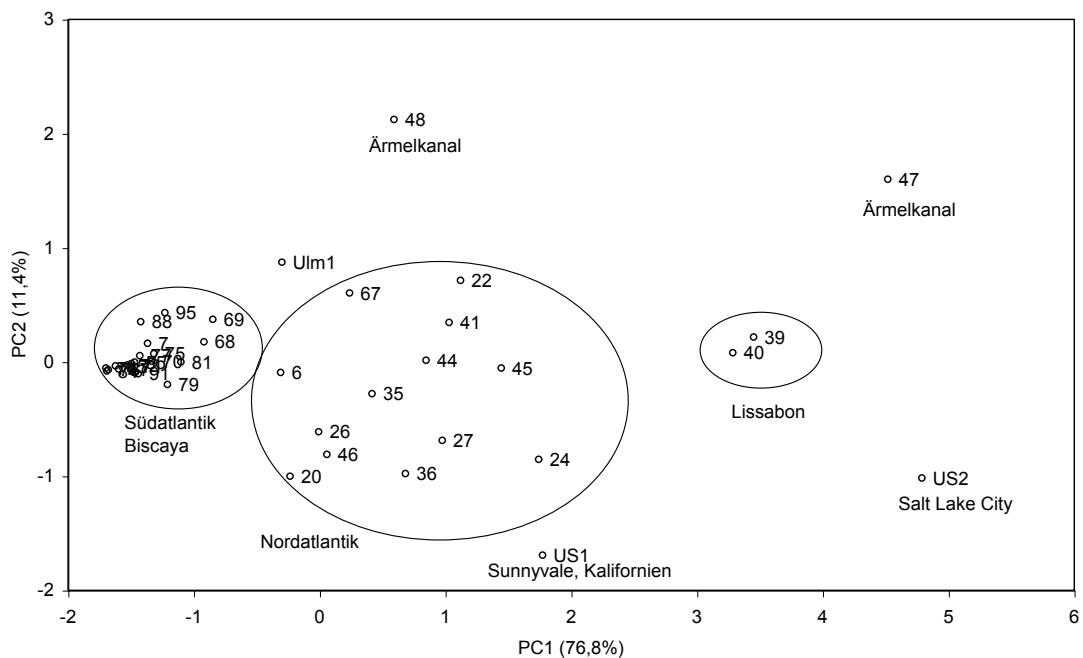
die Werte der zu vergleichenden Verbindungen zunächst normiert. Am einfachsten geschieht dies als Darstellung der relativen Gehalte durch Division durch die Gesamtsumme in der Probe.

Aus der aus **n** Proben und **m** Verbindungen gebildeten Probenmatrix ($n \times m$) wird durch mathematische Transformation eine quadratische Matrix ($m \times m$) berechnet. Sie bildet einen m -dimensionalen Raum, in dem die Proben als Eigenvektoren anhand ihres individuellen Musters unterschiedlich angeordnet sind. Aus den Eigenwerten und Eigenvektoren der Matrix sind m aufeinander senkrecht stehende Hauptkomponenten (Geraden) bestimmbar, die die Varianz der Probendaten maximal erfassen. Anschaulich liegt die erste Hauptkomponente so im m -dimensionalen Raum, dass sie möglichst nah an allen Endpunkten der Eigenvektoren vorbeiführt. Diese Achse erfasst somit den größtmöglichen Anteil der Variabilität der Probendaten. Die Projektion der Vektorendpunkte in eine Ebene, die durch die beiden ersten Hauptkomponenten aufgespannt wird, ergibt eine anschauliche zweidimensionale Darstellung. Die Muster zweier Proben sind sich dabei um so ähnlicher, je näher ihre Datenpunkte in dieser Ebene liegen (Kapitel 6.2). Wenn das umgekehrte Vorgehen gewählt wird, werden in der Ebene die Organohalogenverbindungen abgebildet. Zwei Verbindungen sind sich dann in ihrem Umweltverhalten um so ähnlicher, je näher beieinander sie in der Ebene liegen (Kapitel 6.3).

6.2 Analyse der Luftproben

Bei der Hauptkomponentenanalyse aller Luftproben auf Basis der Gehalte von sieben Organohalogenverbindungen (PCBz, HCB, Pentachloranisol (A19), 2,4,6-Tribromanisol (A33), TCDMB, α -HCH, γ -HCH) werden vom Programm „Scout“ nicht alle Proben berücksichtigt, da offenkundig je Probe in maximal einem Fall kein Gehalt angegeben sein darf („Statistica“ würde noch mehr Proben eliminieren). Die Hauptkomponentenanalyse wurde deshalb in Stufen durchgeführt, zunächst für die Verbindungen α -HCH, γ -HCH, A19 und TCDMB (Abb. 6-1 und Abb. 6-2 (Ausschnittsvergrößerung)), dann zusätzlich HCB (Abb. 6-3), dann zusätzlich A33 (Abb. 6-4) und schließlich auch PCBz (Abb. 6-5).

6 HAUPTKOMPONENTENANALYSE (PCA) DER ERGEBNISSE



6 HAUPTKOMPONENTENANALYSE (PCA) DER ERGEBNISSE

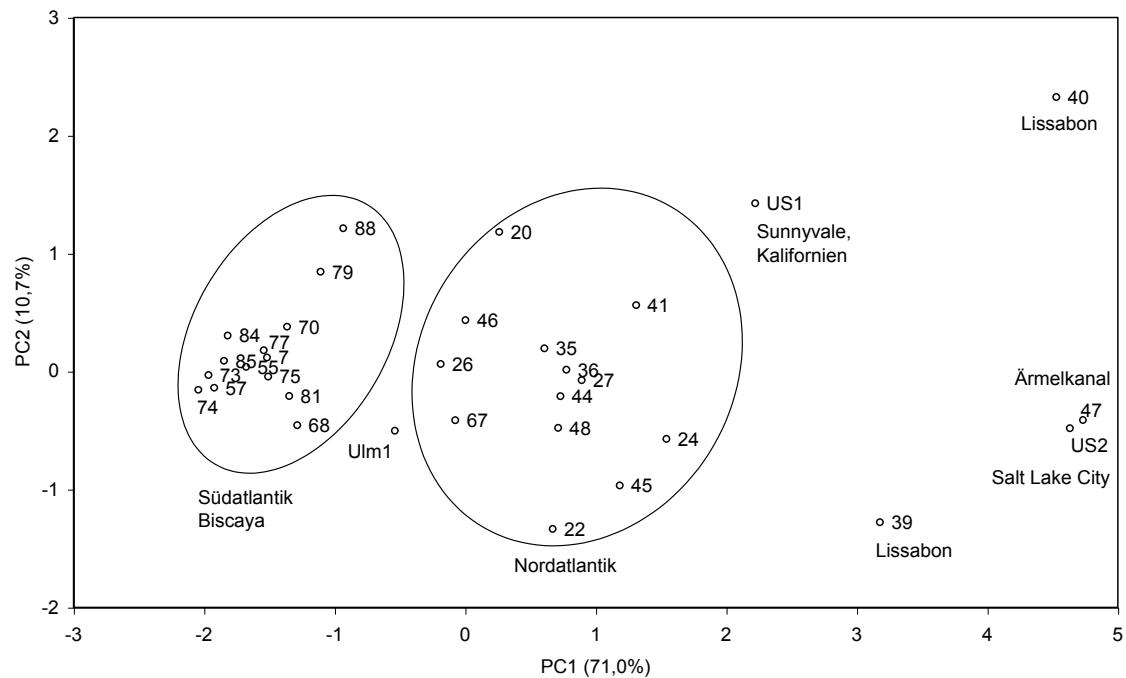


Abb. 6-3 Hauptkomponentenanalyse der Komponenten α -HCH, γ -HCH, A19, TCDMB und HCB aller untersuchten Luftproben auf Basis der räumlichen Verteilung der Organohalogen-Gehalte.

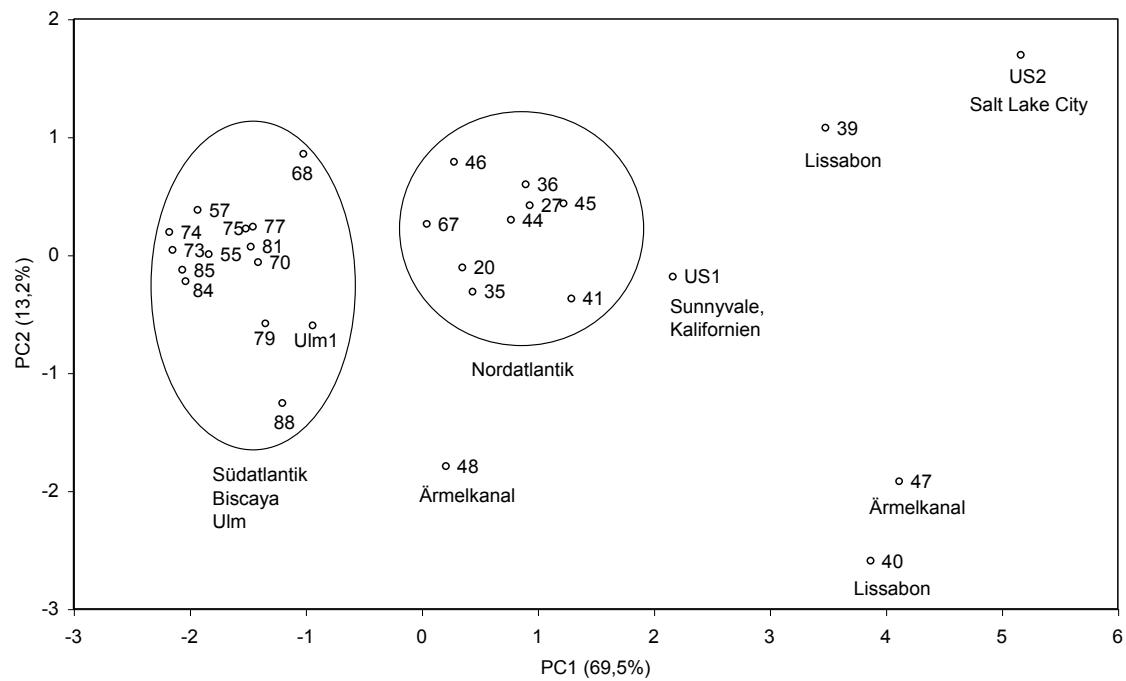


Abb. 6-4 Hauptkomponentenanalyse der Komponenten α -HCH, γ -HCH, A19, TCDMB, HCB und A33 aller untersuchten Luftproben auf Basis der räumlichen Verteilung der Organohalogen-Gehalte.

6 HAUPTKOMPONENTENANALYSE (PCA) DER ERGEBNISSE

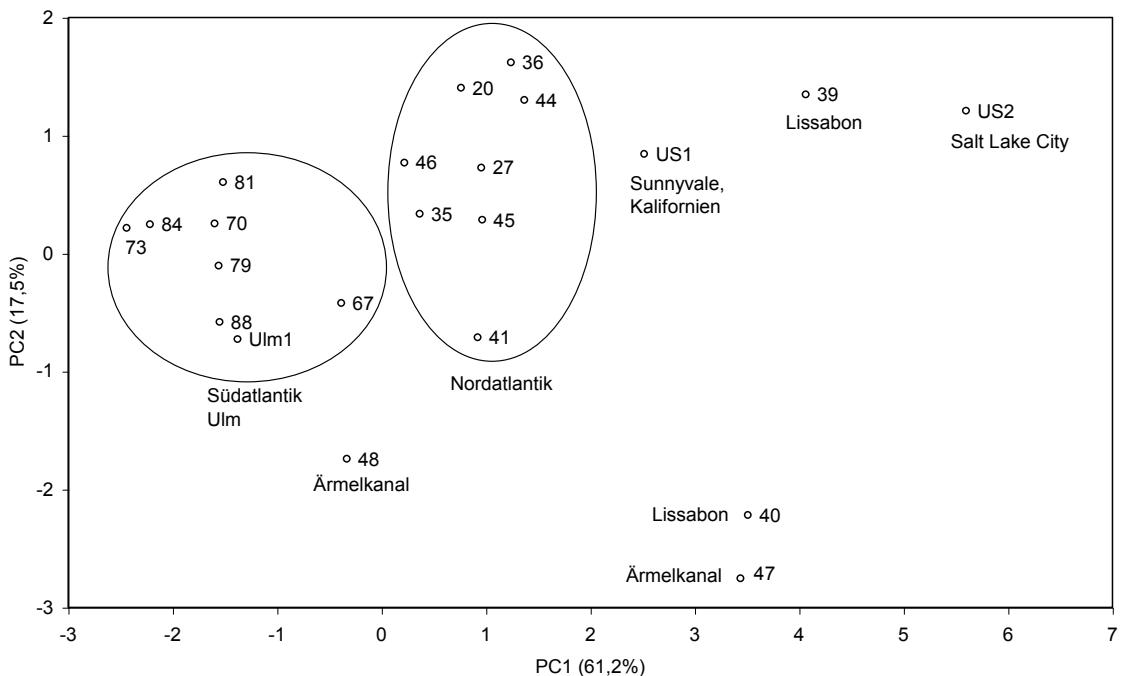


Abb. 6-5 Hauptkomponentenanalyse der Komponenten α -HCH, γ -HCH, A19, TCDMB, HCB, A33 und PCBz aller untersuchten Luftproben auf Basis der räumlichen Verteilung der Organohalogen-Gehalte.

Nr.	Bild	Substanzen	Anzahl Proben
1	Abb. 6-1	α -HCH, γ -HCH, A19, TCDMB	39
2	Abb. 6-3	α -HCH, γ -HCH, A19, TCDMB, HCB	33
3	Abb. 6-4	α -HCH, γ -HCH, A19, TCDMB, HCB, A33	29
4	Abb. 6-5	α -HCH, γ -HCH, A19, TCDMB, HCB, A33, PCBz	22

Tab. 6-1 Übersicht der Hauptkomponentenanalyse der Luftproben auf Basis der Organohalogen-Gehalte

In jeder Hauptkomponentenanalyse gibt es zwei große Cluster. Diese bestehen zum einen aus Proben des Südatlantiks und der Biscaya (in #4 fehlen die Biscaya-Proben) und zum anderen aus Proben des Nordatlantiks. Dabei liegen regelmäßig die Südatlantik-/Biscaya-Proben enger zusammen als die Nordatlantik-Proben; die Ähnlichkeit der Proben ist für den Südatlantik größer.

6 HAUPTKOMPONENTENANALYSE (PCA) DER ERGEBNISSE

Stets außerhalb dieser Cluster liegen die Proben 39 und 44 aus dem Hafen von Lissabon, die Proben 47 und 48 aus dem Ärmelkanal sowie die beiden Proben aus USA (Sunnyvale, Kalifornien und Salt Lake City, Utah). Die Entfernung dieser Proben untereinander ist in den verschiedenen Hauptkomponentenanalysen unterschiedlich.

Die Luftprobe aus Ulm liegt in den Hauptkomponentenanalysen #1 und #2 zwischen den Südatlantik- und Nordatlantik-Clustern; in den Hauptkomponentenanalysen #3 und #4 dagegen im Südatlantik-Cluster.

Ausnahme ist lediglich die Probe 6 aus dem Südatlantik (14 °Süd, 2 °Ost), die in Hauptkomponentenanalyse #1 im Nordatlantik-Cluster liegt. Sie ist allerdings innerhalb dieses Clusters diejenige Probe mit der größten Nähe zum Südatlantik-Cluster.

Insgesamt können somit drei Arten von Proben unterschieden werden:

- Marine Proben aus relativ unbelasteten Luftmassen (aus dem Zentralhoch des Südatlantiks gespeister Südost-Passat, nördlicher und südlicher Westwindgürtel)
- Marine Proben aus belasteten Luftmassen (Nordost-Passat)
- Kontinental beeinflusste Luftproben

Die Hauptkomponentenanalyse erweist somit die Ähnlichkeit von Luftproben jeweils einer Art. Dabei zeichnen sich die kontinental beeinflussten Proben jedoch weniger durch eine große Nähe zueinander als vielmehr durch relativ großen Abstand zu den marinen Luftproben aus, was sich über ein jeweils quellentypisches Individualmuster verstehen lässt.

6.3 Analyse der Organohalogenvverbindungen

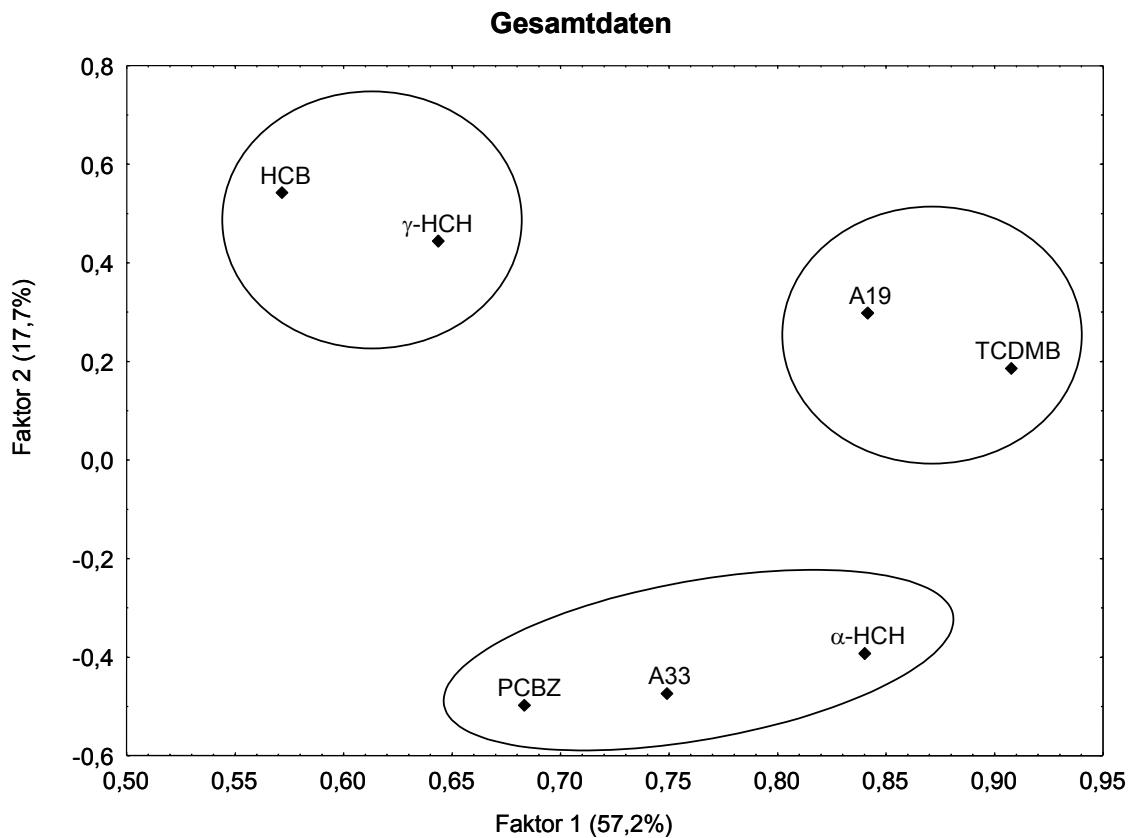


Abb. 6-6 Hauptkomponentenanalyse aller Luftproben auf Basis der örtlichen Herkunft.

Eine Hauptkomponentenanalyse auf Basis aller Luftproben liefert folgende Erkenntnisse:

- Der Gehalt von Pentachloranisol (A19) und TCDMB in den Luftproben korreliert, da die beiden Punkte nahe zusammenliegen. Ein solcher Zusammenhang wurde schon in Kapitel 5.2.3 vermutet. Die Hauptkomponentenanalyse bestätigt dies.
- HCB und γ -HCH liegen nahe beieinander und weit entfernt von den übrigen Substanzen. Dies steht in Übereinstimmung mit den Befunden aus Kapitel 5.3 und 5.4, wonach für diese beiden Verbindungen keine Gleichgewichtsverteilung zwischen Luft und Wasser besteht, jedoch das Modell der Globalen Destillation hier die Verhältnisse zutreffend beschreibt, was für andere Verbindungen nicht der Fall war. Somit legt auch die Hauptkomponentenanalyse ein ähnliches Verteilungsverhalten nahe.

6 HAUPTKOMPONENTENANALYSE (PCA) DER ERGEBNISSE

- Eine dritte, untereinander nicht stark korrelierte Gruppe bilden Pentachlorbenzol (PCBz), 2,4,6-Tribromanisol (A33) und α -HCH. Dies überrascht etwas, da keine Erkenntnisse über gemeinsame Eintragswege bestehen und keine ausgeprägte Korrelation zwischen den Gehalten besteht (PCBz/A33: $r = 0,66$; PCBz/ α -HCH: $r = 0,67$; A33/ α -HCH: $r = 0,70$).
- Die Hexachlorcyclohexane liegen sehr weit auseinander. Dies bedeutet, dass kein Zusammenhang zwischen ihren Gehalten besteht; sie stammen aus unabhängigen Eintragsquellen.

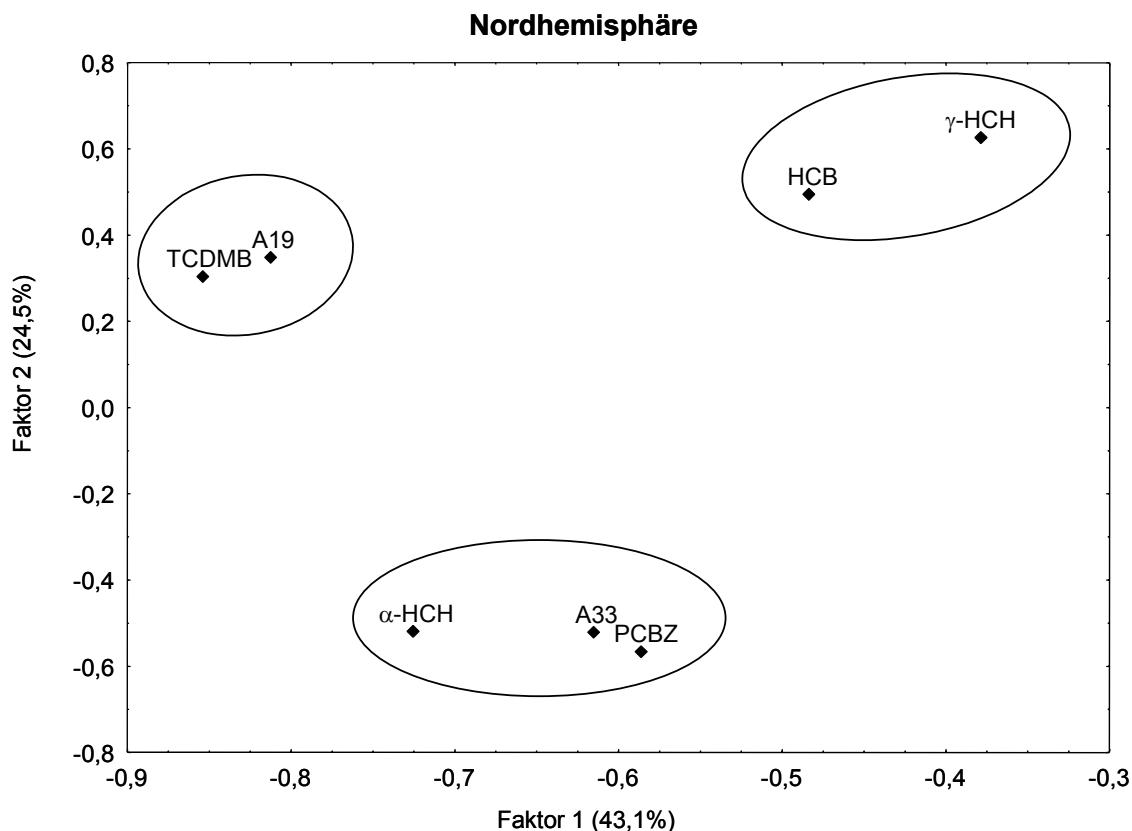


Abb. 6-7 Hauptkomponentenanalyse der Luftproben aus der Nordhemisphäre auf Basis der örtlichen Herkunft.

Die Aufteilung der Proben nach ihrer Herkunft aus Nord- und Südhemisphäre (Abb. 6-7 und Abb. 6-8) bringt weitere Erkenntnisse:

- Das Bild der Nordhemisphäre ist abgesehen von einer Spiegelung an der y-Achse praktisch identisch mit dem Gesamtdatensatz. Dies bedeutet, dass die Gesamtdaten im wesentlichen von der Nordhemisphäre geprägt sind, vermutlich aufgrund des Überhangs der Zahl der Proben aus der Nordhemisphäre.

6 HAUPTKOMPONENTENANALYSE (PCA) DER ERGEBNISSE

- Ein deutlich unterschiedliches Bild liefert die Einzelbetrachtung der Südhemisphäre: TCDMB liegt jetzt in der weiterhin bestehenden Gruppe von 2,4,6-Tribromanisol, PCBz und α -HCH. Für alle 4 Substanzen wurde in Kapitel 5.3 ein Gleichgewichtszustand in der Südhemisphäre diagnostiziert. Statt TCDMB liegt nun Pentachloranisol in der Nähe von HCB. γ -HCH liegt isoliert.
- Die Hexachlorcyclohexane liegen in beiden Hemisphären weit auseinander. Es gibt also nirgends einen gemeinsamen Eintrag in Form von z.B. ausschließlicher Verwendung von technischem HCH.

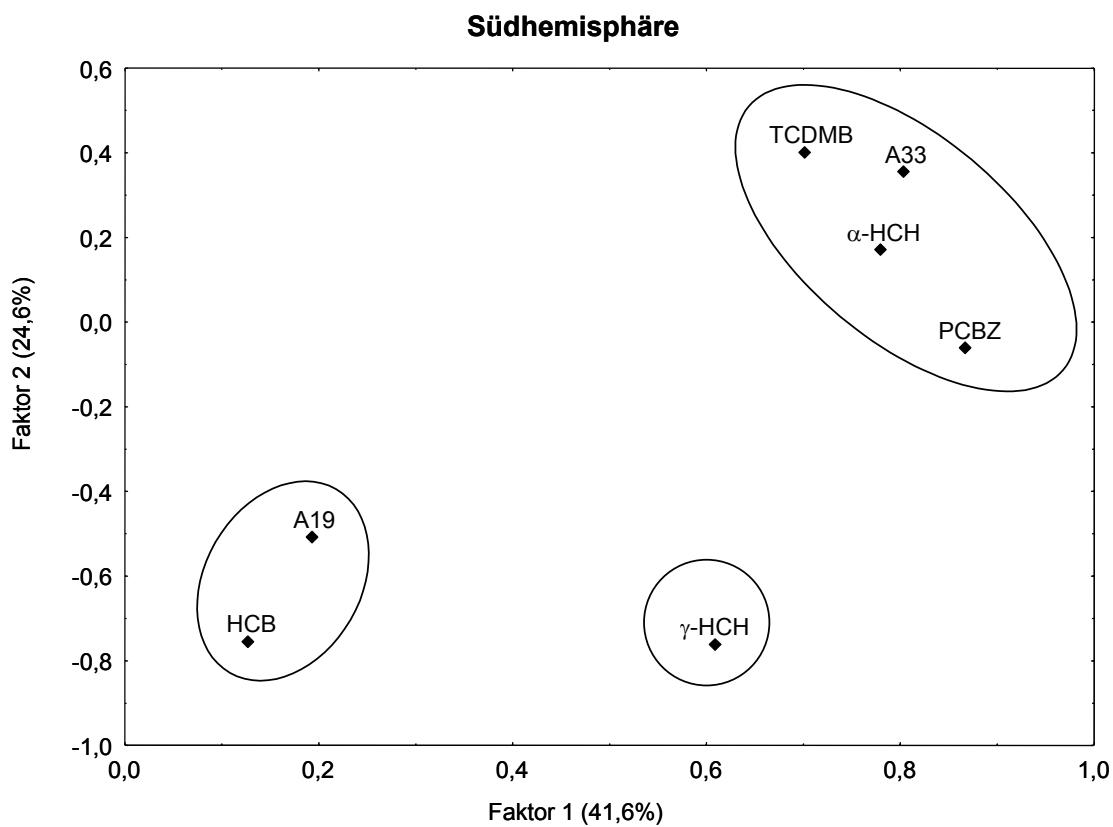


Abb. 6-8 Hauptkomponentenanalyse der Luftproben aus der Südhemisphäre auf Basis der örtlichen Herkunft.

Die Ergebnisse der PCA, die ohne jede Annahme außer der Zuordnung der Messwerte zu den beiden Hemisphären entstehen, stützen somit die in Kapitel 5 geführte Diskussion.

7 ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Dissertation hat drei Schwerpunkte, die einander zugeordnet sind: Die Analyse Polychlorierter Benzaldehyde (PCBAs), Polychlorierter Benzonitrile (PCBNs) und weiterer Organohalogenverbindungen (Chlorbenzole, Halogenanisole, Hexachlorcyclohexane) in der Atmosphäre und die Interpretation der Gehalte war letztendliches Ziel. Sein Erreichen wurde zum einen dadurch ermöglicht, dass Referenzverbindungen aus den Stoffklassen der PCBAs und PCBNs synthetisiert und mit Hilfe der Gaschromatographie charakterisiert wurden. Zum anderen mussten etablierte Luftsammelmethoden durch Entwicklung eines neuen Adsorptionsmittels verbessert werden, um bestehende Defizite zu beseitigen.

In der Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie der Universität Ulm bestanden erste Erkenntnisse über das Vorkommen Polychlorierter Benzonitrile im Abgas von Müllverbrennungsanlagen [Hauff 1995]. Diese Substanzklasse hat mit einer Ausnahme (Verwendung von 2,6-Dichlorbenzonitril als Herbizid) keinerlei technische Bedeutung und spielte bislang auch keine Rolle in der analytischen Umweltchemie. Um ihr Vorkommen in der Umwelt aufzuklären zu können, mussten zunächst 9 der 19 Verbindungen synthetisiert werden. Dazu wurden etablierte Methoden der organischen Synthese verwendet. Sie mussten zur Erzielung befriedigender Ergebnisse jedoch oftmals modifiziert werden. In einem Fall (3,4,5-Trichlorbenzonitril) ist davon auszugehen, dass die Verbindung im Rahmen dieser Arbeit erstmals hergestellt wurde.

Der Umfang der betrachteten Verbindungen wurde in zwei Richtungen ausgeweitet: Besteht der Grundkörper nicht aus einem Benzolring, sondern aus zwei annellierte Benzolringen, so gelangt man zur Gruppe der Polychlorierten Naphthonitrile. Sie konnten mangels geeigneter Ausgangsverbindungen lediglich durch unspezifische Chlorierung hergestellt werden. Die Syntheseprodukte wurden gaschromatographisch mit massenselektiver Detektion charakterisiert; im weiteren Fortgang der Arbeit wurden sie jedoch nicht mehr berücksichtigt. Durch Änderung der funktionellen Gruppe kann man zu den Polychlorierten Benzaldehyden gelangen. Hier konnten die 8 kommerziell nicht erhältlichen Verbindungen einzeln synthetisiert werden.

7 ZUSAMMENFASSUNG

Für die Polychlorierten Benzonitrile und Benzaldehyde wurde ein geeignetes gaschromatographisches Trennverfahren entwickelt. Das Retentionsverhalten wurde beschrieben und aus dem Molekülbau begründet. Ein Vergleich des Retentionsverhaltens sowie einiger physiko-chemischer Kenngrößen mit dem der verwandten Stoffgruppe der Polychlorierten Anisole ergab signifikante Unterschiede bei einzelnen Chlorierungsmustern. Diese Unterschiede konnten ebenfalls aus dem Molekülbau erklärt werden.

Bei der hochvolumigen Luftprobenahme insbesondere für mittelflüchtige Verbindungen, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden, ist die Wahl eines geeigneten Adsorptionsmittels ein entscheidender Faktor. Die bislang in der Arbeitsgruppe verwendeten Adsorbentien haben den Nachteil, entweder stark wasseraufnehmend (Kieselgel) oder schwierig zu reinigen („ANGI-Sorb“) zu sein. Deshalb wurde ein neues Adsorptionsmittel („Titanisorb“) entwickelt. Es besteht aus Titandioxid mit einem Überzug aus Kohlenstoff, der durch Pyrolyse erzeugt wird. Titanisorb wurde ebenso wie die schon länger verwendeten Adsorbentien hinsichtlich seiner Eigenschaften charakterisiert. Bei Luftprobenahmen kamen alle Adsorbentien zum Einsatz. Hier zeigte sich, dass der Blindwerteintrag bei Titanisorb tatsächlich geringer als bei ANGI-Sorb ist und dass praktisch kein Wasser adsorbiert wird, was bei der Luftprobenahme in tropischen Gebieten Vorteile gegenüber Kieselgel bringt.

Im Rahmen der Expeditionen ANT XV/5 (Kapstadt – Lissabon – Bremerhaven; 26.05. – 21.06.1998) und ANT XVI/1 (Bremerhaven – Gran Canaria – Kapstadt; 15.12.1998 – 06.01.1999) des Forschungsschiffes „Polarstern“ wurden auf dem Atlantik zwischen Bremerhaven und Kapstadt insgesamt 91 hochvolumige Luftproben genommen, die zum größten Teil im Rahmen dieser Arbeit, zum Teil auch im Rahmen anderer Dissertationen aufgearbeitet wurden. Ergänzt werden sie durch kontinentale Luftproben aus den USA und aus Ulm.

Ein eigenes Kapitel dieser Arbeit ist der systematischen Darstellung des analytischen Prozesses gewidmet. Dabei werden die in den einzelnen Schritten der Analyse denkbaren Wege dargestellt und diskutiert. Im diesem Rahmen wird auch erläutert, welche Aufarbeitungsmethode der Luftproben entwickelt und verwendet wurde. Die Bestimmungsgrenzen, die Wiederfindungsraten und die Fehler der Bestimmung werden hier ebenfalls diskutiert.

Bei der Darstellung und Diskussion der Ergebnisse muss zunächst konstatiert werden, dass sich Polychlorierte Benzaldehyde und Benzonitrile in den Luftproben mit dem gewählten analytischen Ansatz nicht nachweisen ließen. Diese Erkenntnis war nicht einfach zu gewinnen, da es zunächst durchaus den Anschein hatte, dass in verschiedenen Luftproben einzelne Vertreter dieser Substanzklassen nachgewiesen wurden. Durch einen Vergleich mit dem Gehalt anderer Organochlorverbindungen und durch im Umfang über das übliche Maß hinausgehende Identifizierungsmethoden konnte jedoch letztendlich gezeigt werden, dass diese Verbindungen in der freien Atmosphäre nicht in Konzentrationen vorkommen, in denen sie mit den eingesetzten Methoden bestimmt werden konnten. Von der Aufgabenstellung dieser Arbeit her betrachtet mag dieses Ergebnis wenig befriedigend sein; in der Gesamtbetrachtung ist aber auch die eindeutige Falsifizierung einer Annahme von Interesse.

Pentachlorbenzol (PCBz) ist in der Nordhemisphäre deutlich konzentrierter als in der Südhemisphäre (Interhemisphäregradient 2,5). In beiden Hemisphären liegt eine temperaturregulierte Gleichgewichtsverteilung zwischen Oberflächenwasser und unterer Troposphäre vor. Die Konzentration von Hexachlorbenzol (HCB) in der Luft steigt grundsätzlich mit dem Breitengrad. Dies deutet darauf hin, dass die globale Verteilung dem Konzept der „Globalen Destillation“ folgt, d.h. einer Anreicherung in kälteren Gebieten.

Der Gehalt von Pentachloranisol (A19), 2,4,6-Tribromanisol (A33) und Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol (TCDMB) ist in der Luft der Nordhemisphäre deutlich größer als in der Südhemisphäre. Absolut liegt er in der gleichen Höhe wie beispielsweise der HCB-Gehalt, obwohl die Anisole im Gegensatz zu HCB keine technische Verwendung haben. Ein sehr hoher A33-Gehalt in einer Einzelprobe konnte mit großer biologischer Aktivität am Probenahmestandort korreliert werden. Dies deutet auf biogenen Ursprung der Substanz hin. Andererseits korrelieren auch die Gehalte von A19 und TCDMB, was daran liegen kann, dass beide Substanzen mit Pentachlorphenol (PCP) einen gemeinsamen Vorläufer haben. Da PCP technisch in großem Maßstab verwendet wird, ist zusätzlich indirekter Eintrag durch menschliche Aktivität anzunehmen. Im Südatlantik existiert für A19 und TCDMB annähernd ein Gleichgewicht zwischen Wasser und Luft. Für A33 ist ein solches Gleichgewicht in beiden Hemisphären

7 ZUSAMMENFASSUNG

festzustellen, wobei im Norden die Luft und im Süden das Wasser leicht übersättigt sind. Letzteres kann an der Produktion von A33 durch Algen liegen.

Von den Hexachlorcyclohexanen (HCHs) wurden die Isomere α -HCH und γ -HCH in Luftproben regelmäßig nachgewiesen. Das Isomer β -HCH konnte nur vereinzelt nachgewiesen werden, was an seinem geringen Anteil im technischen Produkt und an seinem niedrigen Dampfdruck liegt. Ausführlich diskutiert wird die Abhängigkeit der HCH-Konzentrationen und des α/γ -Verhältnisses von der geographischen Breite. Die Einbeziehung früherer Ergebnisse ermöglicht außerdem eine Diskussion zeitlicher Entwicklungen. Der Eintrag der beiden Isomere erfolgt unabhängig. Während bei α -HCH in beiden Hemisphären ein Gleichgewicht zwischen Wasser und Luft vorliegt, steigt die troposphärische Konzentration von γ -HCH mit dem Breitengrad („Globale Destillation“). Trotz dieser Unterschiede korreliert der Summengehalt der HCHs mit dem Summengehalt der Chlormethoxybenzole A19 und TCDMB.

Eine Analyse der Messergebnisse mit dem Verfahren der Hauptkomponentenanalyse (PCA) ergab hinsichtlich der Probenherkunft eine Einteilung in Proben einerseits aus dem Bereich des Nordost-Passats und andererseits aus dem Westwindgürtel und dem Südost-Passat. Kontinental beeinflusste Proben sind hiervon klar getrennt. Eine Analyse hinsichtlich der Ähnlichkeit der untersuchten Organohalogenverbindungen ergab Gemeinsamkeiten von Pentachloranisol und TCDMB (vermutlich gleiche Quellen, d.h. Bildungswege) sowie von HCB und γ -HCH (vermutlich gleiches Umweltverhalten). Nord- und Südhemisphäre unterscheiden sich hinsichtlich der übrigen Verbindungen.

Die Ergebnisse wurden grundsätzlich verglichen mit früheren Arbeiten, vor allem mit zwei Dissertationen aus der Arbeitsgruppe [Schreitmüller 1993; Führer 1996a]. In deren Rahmen waren die hier untersuchten Substanzklassen z.T. ebenfalls analysiert worden.

Den experimentellen Ergebnissen wurden die Ergebnisse einer Modellierung des Umweltverhaltens nach Mackay Level I gegenübergestellt. Die Vergleichbarkeit ist nur eingeschränkt gegeben, da im Rahmen dieser Arbeit nur Proben aus dem Kompartiment „Luft“ analysiert wurden. Sie wurden ergänzt durch eine beispielhafte Modellierung von Hexachlorbenzol nach Mackay Level II und III, wo auch Fließgleichgewichte und Abbau berücksichtigt werden.

8 LITERATUR

AGUILAR C, Borrull F und Marcé RM (1997): Determination of pesticides in environmental waters by solid-phase extraction and gas chromatography with electron-capture and mass spectrometry detection, *J. Chromatogr. A* 771 (1-2), 221-231

AGUILAR C, Janssen H und Cramers CA (1999): Equilibrium-Sorptive Enrichment: A Novel Technique for Trace Analysis in Air, *J. High Resol. Chromatogr.* 22 (4), 231-234

AHRENS R (2001): Verbotenes Dutzend, *Rheinischer Merkur* 20, 13

AKKAN Z, Flaig H und Ballschmiter K (2001): Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel in der Umwelt - Emissionen, Immissionen und ihre human- und ökotoxikologische Bewertung. Stuttgart: Akademie für Technikfolgenabschätzung

ALEGRIA HA, Bidleman TF und Shaw TJ (2000): Organochlorine Pesticides in Ambient Air of Belize, Central America, *Environ. Sci. Technol.* 34 (10), 1953-1958

ALTSHULLER AP und McPherson SP (1963): Spectrophotometric Analysis of Aldehydes in the Los Angeles Atmosphere, *J. Air Poll. Control. Assoc.* 13, 109

ARAGÓN P, Atienza J und Climent MD (2000) : Analysis of Organic Compounds in Air: A Review, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 30 (2-3), 121-151

ARENDE M (1997): Entwicklung einer Aufarbeitungsmethode von Bioproben zur Rückstandsanalytik von Xenobiotika, Diplomarbeit, Universität Ulm

ATLAS EL und Giam CS (1981): Global Transport of Organic Pollutants: Ambient Concentrations in the Remote Marine Atmosphere, *Science* 211, 163-165

ATLAS EL und Giam CS (1988): Ambient Concentrations and Precipitation Scavenging of Atmospheric Pollutants: *Water, Air, and Soil Pollut.* 38, 19-36

ATLAS EL und Giam CS (1989): 62. Sea-Air Exchange of High Molecular Weight Synthetic Organic Compounds: Results from the SEAREX Program. In: Riley JP und Duce RA (Hrsg.): *Chemical Oceanography*. London: Academic Press

8 LITERATUR

ATLAS EL, Sullivan K und Giam CS (1986): Widespread Occurrence of Polyhalogenated Aromatic Ethers in the Marine Atmosphere, *Atmos. Environ.* 20, 1217-1220

AUDIGE E, Thomas D, Pommereau J und Goutail F (1996): The SANOA Instrument - An Integrated DOAS System Using a Diode Array Detector, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 2883, 67-80

AUTOREN KOLLEKTIV (1990): Organikum, 18. Auflage. Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften

BACCI E, Cerejeira MJ, Gaggi C, Chemello G, Calamari D und Vighi M (1991): Bioconcentration of Organic Chemical Vapours in Plant Leaves: The Azalea Model, *Chemosphere* 21, 525-537

BAILEY R (2001): Global Hexachlorobenzene Emissions, *Chemosphere* 43 (2), 167-182

BAILEY R, Barrie LA, Halsall CJ, Fellin P und Muir DCG (2000): Atmospheric Organochlorine Pesticides in the Western Canadian Arctic: Evidence of Transpacific Transport, *J. Geophys. Res. /Atmos.* 105 (D9), 11805-11811

BALLESTER M, Molinet M und Castaner J (1960): Preparation of Highly Strained Aromatic Chlorocarbons. I. A Powerful Nuclear Chlorinating Agent. Relevant Reactivity Phenomena Traceable to Molecular Strain, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 4254-4258

BALLSCHMITER K (1979): Allgegenwartskonzentration von Industriechemikalien?, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 27 (9), 542-546

BALLSCHMITER K (1981a): Ausbreitungswege der Xenobiotika in der Umwelt, *Ökologie der Vögel* 3, 149-160

BALLSCHMITER K (1981b): Xenobiotika - Haben wir das globale chemische Experiment begonnen?, *Der Chemieunterricht* 12 (1), 53-65

BALLSCHMITER K (1985): "Ulmer Modell" – Globale Verteilung von Chemikalien, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 33, 206-208

BALLSCHMITER K (1992): Transport und Verbleib organischer Verbindungen im globalen Rahmen, *Angew. Chem.* 104 (5), 501-528

BALLSCHMITER K (1996): Persistent, Ecotoxic, and Bioaccumulative Compounds and their Possible Environmental Effects, *Pure Appl. Chem.* 68, 1771-1780

BALLSCHMITER K (1997a): Analytische Chemie: Fundament für Entscheidungen, *GIT Fachz Lab* 41, 727

BALLSCHMITER K (1997b): The Globe as a Reaction Vessel, *Science Spectra* 11

BALLSCHMITER K, Braunmiller I, Niemczyk R und Swerev M (1988): Reaction Pathways for the Formation of Polychloro-dibenzodioxins (PCDD) and -dibenzofurans (PCDF) in Combustion Processes. II. Chlorobenzenes and Chlorophenols as Precursors in the Formation of Polychloro-dibenzodioxins and -dibenzofurans in Flame, *Chemosphere* 17 (5), 995-1005

BALLSCHMITER K, Niemczyk R, Schäfer W und Zoller W (1987): Isomer-Specific Identification of Polychlorinated Benzenes (PCBz) and -Biphenyls (PCB) in Effluents of Municipal Waste Incineration, *Fresenius J. Anal. Chem.* 328, 583-587

BALLSCHMITER K und Wittlinger R (1991): Interhemisphere Exchange of Hexachlorocyclohexanes, Hexachlorobenzene, Polychlorobiphenyls, and 1,1,1-Trichloro-2,2-bis(*p*-chlorophenyl)ethane in the Lower Troposphere, *Environ. Sci. Technol.* 25 (6), 1103-1111

BALLSCHMITER K und Wößner M (1998): Recent Developments in Adsorption Liquid Chromatography (NP-HPLC), *Fresenius J. Anal. Chem.* 361, 743-755

BALLSCHMITER K und Zell M (1980): Baseline Studies of the Global Pollution. I. Occurrence of Organohalogens in Pristine European and Antarctic Aquatic Environments, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 8, 15-35

BALLSCHMITER K, Zoller W, Scholz W und Nottrodt A (1983): Occurrence and Absence of Polychlorodibenzofurans and Polychlorodibenzodioxins in Fly Ash from Municipal Incinerators, *Chemosphere* 12 (4-5), 585-594

BARRY TL, Gretch FM und Rosen JD (1977): Identification of Pentachlorobenzonitrile Residues in Field Crops, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 18 (6), 691-696

BEGEROW J, Jermann E, Keles T, Ranft U und Dunemann L (1995): Passive Sampling for Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air at Environmentally Relevant Concentration Levels, *Fresenius J. Anal. Chem.* 351 (6), 549-554

BEILSTEIN (2001): Beilstein's Handbuch der organischen Chemie. Frankfurt/Main: Beilstein-Institut für Literatur der Organischen Chemie

BERGMAN A, Hagman A, Jacobsson S, Jansson B und Ahlman M (1984): Thermal Degradation of Polychlorinated Alkanes, *Chemosphere* 13, 237-250

BEYER A, Mackay D, Matthies M, Wania F und Webster E (2000): Assessing Long-Range Transport Potential of Persistent Organic Pollutants, *Environ. Sci. Technol.* 34 (4), 699-703

8 LITERATUR

BIDLEMAN TF, Atlas EL, Atkinson R, Bonsang B, Burns K, Keene WC, Knap AH, Miller J, Rudolph J und Tanabe S (1990): The Long-Range Transport of Organic Compounds. In: Knap AH (Hrsg.): The Long-Range Transport of Natural and Contaminant Substances. Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers

BIDLEMAN TF, Walla MD, Roura R, Carr E und Schmidt S (1993): Organochlorine Pesticides in the Atmosphere of the Southern Ocean and Antarctica, January-March, 1990, *Mar. Pollut. Bull.* 26, 258

BOOIJ K und van Drooge BL (2001): Polychlorinated Biphenyls and Hexachlorobenzene in Atmosphere, Sea-Surface Microlayer, and Water Measured with Semi-Permeable Membrane Devices (SPMDs), *Chemosphere* 41 (2), 91-98

BREIVIK K, Pacyna JM und Münch J (1999): Use of α -, β - and γ -hexachlorocyclohexane in Europe, 1970-1996, *Sci. Total Environ.* 239 (1-3), 151-163

BUA (1994): Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe: Hexachlorbenzol, BUA-Stoffbericht 119. Stuttgart, Hirzel.

BUCHERT H, Bihler S und Ballschmiter K (1982): Untersuchungen zur globalen Grundbelastung mit Umweltchemikalien VII: Hochauflösende Gaschromatographie persistenter Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) und Polyaromaten (AKW) in limnischen Sedimenten unterschiedlicher Belastung, *Fresenius J. Anal. Chem.* 313, 1-20

BUCKLEY EH (1982): Accumulation of Airborne PCBs in Foliage, *Science* 216, 520-522

BUSS H und Zimmer L (1974): Natürliche polychlorierte Aromaten in Champignons, *Chemosphere* 3, 123-126

CALAMARI D, Bacci E, Focardi S, Gaggi C, Morosini M und Vighi M (1991): Role of Plant Biomass in the Global Environmental Partitioning of Chlorinated Hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.* 25, 1489-1495

CAMEL V und Caude M (1995): Trace Enrichment Methods for the Determination of Organic Pollutants in Ambient Air, *J. Chromatogr. A* 710 (1-2), 3-19

CAO XL und Hewitt CN (1994): Build-up of Artifacts on Adsorbents During Storage and its Effect on Passive Sampling and Gas Chromatography-Flame Ionization Detection of Low Concentrations of Volatile Organic Compounds in Air, *J. Chromatogr. A* 688 (1-2), 368-374

CARSON RL (1962): Silent Spring. Boston: Houghton Mifflin

CASH GG und Breen JJ (1992): Principal Component Analysis and Spatial Correlation: Environmental Analytical Software, *Chemosphere* 24, 1607-1623

CESSNA AJ, Kerr LA, Pattey E, Zhu T und Desjardins RL (1995): Field Comparison of Polyurethane Foam Plugs and Mini-Tubes Containing Tenax-TA Resin as Trapping Media for the Aerodynamic Gradient Measurement of Trifluralin Vapour Fluxes, *J. Chromatogr. A* 710 (1-2), 251-257

CHALER R, Vilanova R, Santiago-Silva M, Fernandez P und Grimalt JO (1998): Enhanced SENsitivity in the Analysis of Trace Organochlorine Compounds by Negative-Ion Mass Spectrometry with Ammonia as Reagent Gas, *J. Chromatogr. A* 823 (1+2), 73-79

CHAMEIDES WL und Davis DD (1982): Chemistry in the Troposphere, *Chem. Eng. News* 60 (40), 38-52

CONNICK WJJr und Bradow JM (1984): Simultaneous Determination of 2,6-Dichlorobenzonitrile and 2,6-Dichlorobenzamide in Aqueous Samples by a Direct High-Performance Liquid Chromatographic Method, *J. Agric. Food Chem.* 32, 200-202

CORTES DR (1998a): Short-Term Fluctuations within Long-Term Atmospheric Declines of Chlorinated Pesticide Concentrations in the Great Lakes Region, *Organohalogen Compd.* 39, 193-197

CORTES DR, Basu I, Sweet CW, Brice KA, Hoff RM und Hites RA (1998b): Temporal Trends in Gas-Phase Concentrations of Chlorinated Pesticides Measured at the Shores of the Great Lakes, *Environ. Sci. Technol.* 32 (13), 1920-1927

CORTES DR und Hites RA (2000): Detection of Statistically Significant Trends in Atmospheric Concentrations of Semivolatile Compounds, *Environ. Sci. Technol.* 34 (13), 2826-2829

CÜRTEN B (1994): Bestimmung mittelflüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe in kontinentaler Luft, Diplomarbeit, Universität Ulm

DAUBERT TE und Danner RP (1989): Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals; Data Compilation.. Bristol, Pennsylvania: Hemisphere Publishing Corporation

DE ZEEUW J, de Nijs RCM und Henrich L (1987) : Adsorption Chromatography on PLOT Columns: A New Look at the Future of Capillary GC, *J. Chromatogr. Sci.* 25, 71-83

DEIßLER A (1996): Entwicklung von Kohle-Adsorbentien und ihre analytische Anwendung, Dissertation, Universität Ulm

DELMER DP (1983): Biosynthesis of Cellulose, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 41, 105-153

8 LITERATUR

DEWULF JP und van Langenhove H (1997): Analytical Techniques for the Determination and Measurement Data of 7 Chlorinated C₁- and C₂-Hydrocarbons and 6 Monocyclic Aromatic Hydrocarbons in Remote Air Masses: An Overview, *Atmos. Environ.* 31, 3291-3307

DEWULF JP und van Langenhove H (1999): Anthropogenic Volatile Organic Compounds in Ambient Air and Natural Waters: A Review on Recent Developments of Analytical Methodology, Performance and Interpretation of Field Measurements, *J. Chromatogr. A* 843 (1-2), 163-177

DODGE AD (1983): The Mode of Action of Herbicides. In: Hutson DH and Roberts TR (Hrsg.): Progress in Pesticide Biochemistry and Toxicology. Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons

DOORENBOS HE, Evans JC und Kagel RO (1970): Preparation, Raman and Nuclear Quadrupol Resonance Data for the Complex SCl₃⁺ AlCl₄⁻, *J. Phys. Chem.* 74 (18), 3385-3387

DÖRRLER S (1998): Persönliche Mitteilung.

DRUGOV YS (1994): Advances in the Gas-Chromatographic Analysis of Air Pollution, *J. Anal. Chem.* 49 (12), 1128-1153

DUBOIS L, Zdrojewski A, Baker C und Monkman JL (1967): Some Improvements in the Determination of Benzo[a]pyrene in Air Samples, *J. Air Poll. Control. Assoc.* 17, 818-821

ENGELHARDT H und Rohrschneider L (1997): Deutsche chromatographische Grundbegriffe zur IUPAC-Nomenklatur. Frankfurt (Main): Arbeitskreis Chromatographie der Fachgruppe Analytische Chemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker

ENVIRONMENT CANADA (1990): Detroit Incinerator Monitoring Program, Data Report #4, Windsor Air Sampling Site (Sept. 1988 - Oct. 1989), Walpole Island Air Sampling Site (Aug. 1988 - Oct. 1989). Report PMD-90-8.

EVANS GF, Lumpkin TA, Smith DL und Somerville MC (1992): Measurements of VOCs from the TAMS Network, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 42, 1319-1323

FALANDYSZ J, Brudnowska B, Iwata H und Tanabe S (1998): Seasonal Concentrations of PCBs and Organochlorine Pesticides (OCs) in the Ambient Air in the City of Gdansk, Poland, *Organohalogen Compd.* 39, 219-222

FAO und UNEP (1991a): First Set of Pesticides. HCH (Mixed Isomers). 41-46. Rome, Geneva, Joint FAO/UNEP Programme for the Operation of Prior Informed Consent. Decision Guidance Documents.

FAO und UNEP (1991b): Hexachlorobenzene. Third Set of Pesticides, 27-36. Rome, Geneva, Joint FAO/UNEP Programme for the Operation of Prior Informed Consent. Decision Guidance Documents.

FAO und UNEP (1991c): Lindane. Third Set of Pesticides, 37-48. Rome, Geneva, Joint FAO/UNEP Programme for the Operation of Prior Informed Consent. Decision Guidance Documents.

FELDSTEIN M, Balestrieri S und Levaggi DA (1967): The Use of Silica Gel in Source Testing, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 28, 381-385

FINKLEA HO, Phillipi MA, Lompert E und Grate JW (1998): Highly Sorbent Films Derived from $\text{Ni}(\text{SCN})_2(4\text{-picoline})_4$ for the Detection of Chlorinated and Aromatic Hydrocarbons with Quartz Crystal Microbalance Sensors, *Anal. Chem.* 70 (7), 1268-1276

FISCHER R (1989): Globales Verteilungsverhalten und biologischer Abbau schwerflüchtiger Organochlorverbindungen, Dissertation, Universität Ulm

FISCHER R, Krämer W und Ballschmiter K (1991): Hexachlorocyclohexane Isomers as Markers in the Water Flow of the Atlantic Ocean, *Chemosphere* 23 (7), 889-900

FISCHER RG (1999): Vorkommen und Umweltverhalten der $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ organischen Nitrate in kontinentaler und mariner Luft, Dissertation, Universität Ulm

FOX DL (1999): Air pollution, *Anal. Chem.* 71 (12), 109R-119R

FREAR DS (1976): The Benzoic Acid Herbicides. In: Kearney PC and Kaufmann DD (Hrsg.): *Herbicides: Chemistry, Degradation, and Mode of Action*. New York, Basel: Marcel Dekker, Inc.

FÜHRER U (1996a): Analytik und Vorkommen der Bromchlor-Anisole (Bromchlormethoxybenzole) in der Umwelt, Dissertation, Universität Ulm

FÜHRER U und Ballschmiter K (1998): Bromochloromethoxybenzenes in the Marine Troposphere of the Atlantic Ocean: A Group of Organohalogens with Mixed Biogenic and Anthropogenic Origin, *Environ. Sci. Technol.* 32 (15), 2208-2215

FÜHRER U, Deißler A und Ballschmiter K (1996b): Determination of Biogenic Halogenated Methyl-Phenyl Ethers (Halogenated Anisoles) in the Picogram/m³ Range in Air, *Fresenius J. Anal. Chem.* 354 (3), 333-343

FÜHRER U, Deißler A, Schreitmüller J und Ballschmiter K (1997): Analysis of Halogenated Methoxybenzenes and Hexachlorobenzene (HCB) in the Picogram m⁻³ Range in Marine Air, *Chromatographia* 45, 414-427

8 LITERATUR

GENG AC, Chen ZL und Siu GG (1992): Determination of Low-Molecular-Weight Aldehydes in Stack Gas and Automobile Exhaust Gas by Liquid Chromatography, *Anal. Chim. Acta* 257 (1), 99-104

GERSTL Z (1990): Estimation of Organic Chemical Sorption by Soils, *J. Contam. Hydrol.* 6, 357-375

GESAMP (1989): The Atmospheric Input of Trace Species to the World Ocean. Reports and Studies No. 38, 1-111.

GIESE RW (2000): Electron-Capture Mass Spectrometry: Recent Advances, *J. Chromatogr. A* 892 (1-2), 329-346

GILLIOM RJ und Shelton T (1999): Pesticides Analyzed in NAWQA Samples: Use, Chemical Analyses and Water-Quality Criteria. US Geological Survey.

GLINDEMANN D und Reichelt P (1993): Hochvakuum-Dichtungen für Kegelschliffe an Laborglas, *GIT Fachz Lab* 37 (3), 222-223

GOELEN E, Lambrechts M und Geyskens F (1997) : Sampling Intercomparisons for Aldehydes in Simulated Workplace Air, *Analyst* 122 (5), 411-419

GOLDBERG ED (1991): Halogenated Hydrocarbons - Past, Present and Near-Future Problems, *Sci. Total Environ.* 100, 17-28

GRAEDEL TE (1980): Atmospheric Photochemistry. In: Hutzinger O (Hrsg.): Reactions and Processes. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag

GRAEDEL TE und Crutzen PJ (1994): Chemie der Atmosphäre: Bedeutung für Klima und Umwelt. Heidelberg, Berlin, Oxford: Spektrum Akademischer Verlag GmbH

GRANMO A, Ekelund R, Berggren M, Brorstroem-Lunden E und Bergqvist PA (2000): Temporal Trend of Organochlorine Marine Pollution Indicated by Concentrations in Mussels, Semipermeable Membrane Devices, and Sediment, *Environ. Sci. Technol.* 34 (16), 3323-3329

GRIBBLE GW (1996): Naturally Occuring Organohalogen Compounds - A Comprehensive Survey, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* 68, 1-498

GRIBBLE GW (1998): Naturally Occuring Organohalogens Compounds, *Acc. Chem. Res.* 31 (3), 141-152

GRIMALT JO, Fernandez P, Berdié L, Vilanova R, Catalan J, Psenner R, Hofer R, Appleby PG, Rosseland BO, Lien L, Massabuau JC und Battarbee RW (2001): Selective Trapping of Organochlorine Compounds in Mountain Lakes of Temperate Areas, *Environ. Sci. Technol.* 35 (13), 2690-2697

HACKENBERG R (2001): Persönliche Mitteilung.

HALSALL CJ, Bailey R, Stern GA, Barrie LA, Fellin P, Muir DCG, Rosenberg B, Rovinsky FY, Kononov EY und Pastukhov B (1998): Multi-Year Observations of Organohalogen Pesticides in the Arctic Atmosphere, *Environ. Pollut.* 102 (1), 51-62

HARNER T, Kylin H und Bidleman TF (1998): Air-Water Gas Exchange of Hexachlorocyclohexanes (HCHs) and the Enantiomers of α -HCH in the Eastern Arctic Ocean, *Organohalogen Compd.* 35, 355-358

HARPER M (2000): Sorbent Trapping of Volatile Organic Compounds from Air, *J. Chromatogr. A* 885 (1-2), 129-151

HASSALL KA (1990): The Biochemistry and Uses of Pesticides. Structure, Metabolism, Mode of Action and Uses in Crop Protection, 2. Auflage. Weinheim, New York, Basel, Cambridge: VCH

HAUFF K und Ballschmiter K (1995): Unveröffentlichte Ergebnisse.

HIGA T und Sakemi S (1983): Environmental Studies on Natural Halogen Compounds. I. Estimation of Biomass of the Acorn Worm *Ptycholodera flava Eschscholtz* (Hemichordata: *Enteropneusta*) and Extraction Rates of Metabolites at Kattore Bay, Kohama Island, Okinawa, *J. Chem. Ecol.* 9, 495-502

HILLS AJ und Zimmermann PR (1990): Isoprene Measurement by Ozone-Induced Chemiluminescence, *Anal. Chem.* 62, 1055-1060

HINCKLEY DA, Bidleman TF, Foreman WT und Tuschall JR (1990): Determination of Vapor Pressures for Nonpolar and Semipolar Organic Compounds from Gas Chromatographic Retention Data, *J. Chem. Eng. Data* 35, 232-237

HODGSON HH und Mahedevan AP (1947): A General Method for the Preparation of Solid Aryldiazonium Sulphates, *J. Chem. Soc.*, 325-327

HODIN F, Borén H, Grimvall A und Karlsson S (1991): Formation of Chlorophenols and Related Compounds in Natural and Technical Chlorination, *Water Sci. Technol.* 24, 403-410

HOFF RM, Muir DCG und Grift NP (1992): Annual Cycle of Polychlorinated Biphenyls and Organohalogen Pesticides in Air in Southern Ontario. 1. Air Concentration Data, *Environ. Sci. Technol.* 26 (2), 266-275

HOLDREN M, Danhof S, Grassi M, Stets J, Keigly B, Woodruff V und Scrugli A (1998): Development and Evaluation of a Thermoelectric Cold Trap for the Gas Chromatographic Analysis of Atmospheric Compounds, *Anal. Chem.* 70 (22), 4836-4840

8 LITERATUR

HOLLAND JF, Enke CG, Allison J, Stulzs JT, Pinkston JD, Newcome B und Watson JT (1983): Mass Spectrometry on the Chromatographic Time Scale: Realistic Expectations, *Anal. Chem.* 55 (9), 997A-1012A

IG FARBENINDUSTRIE (1952): Deutsches Patent. [Patentnummer 860639].

ISNARD P und Lambert S (1989): Aqueous Solubility and n-Octanol/Water Partition Coefficient Correlations, *Chemosphere* 18, 1837-1853

IWATA H, Tanabe S, Sakai N und Tatsukawa R (1993): Distribution of Persistent Organochlorines in the Oceanic Air and Surface Seawater and the Role of the Ocean on Their Global Transport and Fate, *Environ. Sci. Technol.* 27 (6), 1080-1098

JANSSON B, Vaz R, Blomkvist G, Jensen S und Olsson M (1979): Chlorinated Terpenes and Chlordane Components found in Fish, Guillemot and Seal from Swedish Waters, *Chemosphere* 4, 181-190

JANTUNEN LMK (1998): Air-Water Gas Exchange of Hexachlorocyclohexanes and the Enantiomeric Ratios of α -HCH in the South Atlantic Ocean and Antarctica, *Organohalogen Compd.* 35, 347-350

JANTUNEN LMK, Bidleman TF, Harner T und Parkhurst WJ (2000): Toxaphene, Chlordane, and Other Organochlorine Pesticides in Alabama Air, *Environ. Sci. Technol.* 34 (24), 5097-5105

JARMAN WM, Burns SA, Bacon CE, Rechtin J, de Benedetti S, Linthicum JL und Walton BJ (1996): High Levels of HCB and DDE Associated with Reproductive Failure in Prairie Falcons (*Falco mexicanus*) from California, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 57, 8-15

JIANG X, Martens D, Schramm KW, Kettrup A, Xu SF und Wang LS (2000): Polychlorinated Organic Compounds (PCOCs) in Waters, Suspended Solids, and Sediments of the Yangtse River, *Chemosphere* 41 (6), 901-905

JONES KC und de Voogt P (1999): Persistent organic pollutants (POPs): state of the science, *Environ. Pollut.* 100 (1-3), 209-221

KAFADER K und Eberhardt KR (1984): Some Basic Statistical Methods for Chromatographic Data, *Adv. Chromatogr.* 24, 1-34

KARLSSON D, Dalene M und Skarping G (1998a): Determination of Complex Mixtures of Airborne Isocyanates and Amines. Part 5. Determination of Low Molecular Weight Aliphatic Isocyanates as Dibutylamine Derivatives, *Analyst* 123 (7), 1507-1512

KARLSSON D, Spanne M, Dalene M und Skarping G (1998b): Determination of Complex Mixtures of Airborne Isocyanates and Amines. Part 4. Determination

of Aliphatic Isocyanates as Dibutylamine Derivatives Using Liquid Chromatography and Mass Spectrometry, *Analyst* 123 (1), 117-123

KARLSSON H, Muir DCG, Teixiera CF, Burniston DA, Strachan WMJ, Hecky RE, Mwita J, Bootsma HA, Grift NP, Kidd KA und Rosenberg B (2000): Persistent Chlorinated Pesticides in Air, Water, and Precipitation from the Lake Malawi Area, Southern Africa, *Environ. Sci. Technol.* 34 (21), 4490-4495

KASTLER J (1999): Analytik, Massenspektrometrie und Vorkommen multifunktioneller Alkylnitrate in belasteter und unbelasteter Atmosphäre, Dissertation, Universität Ulm

KAWATA K, Mukai H und Yasuhara A (1995): Monitoring of Pesticides in Air by Gas Chromatography-Mass Spectrometry and the Use of Quartz-Fibre Wool and Activated Carbon for Sampling, *J. Chromatogr. A* 710 (1-2), 243-250

KEPPLER E (1988): Die Luft in der wir leben. München: Piper-Verlag

KIDD H, Hartley D und Kennedy JM (1986): Herbicides. London: Royal Society of Chemistry

KIVI-ETELÄTALO E, Kostiainen O und Kokko M (1997): Analysis of Volatile Organic Compounds in Air Using Retention Indices Together With a Simple Thermal Desorption and Cold Trap Method, *J. Chromatogr. A* 787 (1-2), 205-214

KNAP AH, Binkley AH und Deuser WG (1986): Synthetic Organic Chemicals in the Deep Saragossa Sea, *Nature* 319, 572-574

KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN (2001): Strategie für eine zukünftige Chemikalienpolitik (Weissbuch). KOM(2001) 88.

KOOPMAN H und Daans J (1960): 2,6-Dichlorobenzonitrile: A New Herbicide, *Nature* 186 (2), 89-90

KORENMAN YI, Tunikova SA, Bel'skikh NV, Bastic M und Rajakovic L (1997): Determination of Microamounts of Phenol and Its Alkyl Derivatives in Air Using Piezoelectric Quartz Sensors, *J. Anal. Chem.* 52 (3), 278-282

KRÄMER W und Ballschmiter K (1988): Global Baseline Pollution Studies XII. Content and Pattern of Polychloro-Cyclohexanes (HCH) and -Bi-Phenyls (PCB), and Content of Hexachlorobenzene in the Water Column of the Atlantic Ocean, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 330 (6), 524-526

KRÄMER W, Buchert H, Reuter U, Biscoito M, Maul DG, Le Grand G und Ballschmiter K (1984): Global Baseline Studies IX: C₆-C₁₄ Organochlorine Compounds in Surface Waters and Deep-Sea Fish from the Eastern North Atlantic, *Chemosphere* 13 (11), 1255-1267

8 LITERATUR

KRUBER O (1932): Beiträge zur Kenntnis der höhersiedenden Fraktionen des Steinkohlenteer-Schweröls, *Chem. Ber.* 65, 1382-1396

KRUBER O und Marx A (1938): Beiträge zur Kenntnis des Anthracenöls des Steinkohlenteers, *Chem. Ber.* 71 (12), 2478-2484

KURTZ DA (1990a): Long-Range Transport of Pesticides. Chelsea: Lewis Publishers, Inc.

KURTZ DA und Atlas EL (1990b): Distribution of Hexachlorocyclohexanes in the Pacific Ocean Basin, Air and Water, 1987. In: Kurtz DA (Hrsg.): Long Range Transport of Pesticides.

KURZ J (1994): Chemie und Analytik der polychlorierten Diphenylether (PCDE), Dissertation, Universität Ulm

LARSON RA, Ellis DD und Galka C (1994): Effects of Additives on the Formation of Organochlorine Compounds During the Combustion of Paper-Ferric Chloride Mixtures, *The Science of the Total Environment* 143, 261-268

LEE RGM, Burnett V, Harner T und Jones KC (2000): Short-Term Temperature-Dependent Air-Surface Exchange and Atmospheric Concentrations of Polychlorinated Naphthalenes and Organochlorine Pesticides, *Environ. Sci. Technol.* 34 (3), 393-398

LEIBNITZ E und Struppe HG (1984): Handbuch der Gaschromatographie. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG

LI YF (1999a): Global Technical Hexachlorocyclohexane Usage and its Contamination Consequences in the Environment: from 1948 to 1997, *Sci. Total Environ.* 232 (3), 121-158

LI YF (1999b): Global α -Hexachlorocyclohexane Emission with 1 Degree Times 1 Degree Longitude/Latitude Resolution, *Adv. Air Pollut.* 7, 343-355

LI YF, Cai DJ und Singh A (1998): Technical Hexachlorocyclohexane Use Trends in China and Their Impact on the Environment, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 35, 688-697

LI YF, McMillan A und Scholtz MT (1996): Global HCH Usage with $1^\circ \times 1^\circ$ Longitude/Latitude Resolution, *Environ. Sci. Technol.* 30, 3525-3533

LI YF, Scholtz MT und Van Heyst BJ (2000): Global Gridded Emission Inventories of α -Hexachlorocyclohexane, *J. Geophys. Res. [Atmos.]* 105 (D5), 6621-6632

LODGE JP (1989): Methods of Air Sampling and Analysis, 3. Auflage. Chelsea: Lewis Publishers, Inc.

LOOSER R (1999): Akkumulation und Metabolismus halogenierter Xenobiotika in Fischen als Indikatoren einer globalen Belastung, Dissertation, Universität Ulm

LOOSER R, Froescheis O, Cailliet GM, Jarman WM und Ballschmiter K (2000): The Deep-Sea as a Final Global Sink of Semivolatile Persistent Organic Pollutants? Part II: Organochlorine Pesticides in Surface and Deep-Sea Dwelling Fish of the North and South Atlantic and the Monterey Bay Canyon (California), *Chemosphere* 40 (6), 661-670

LOVELOCK JE und Lipsky SR (1960): Electron Affinity Spectroscopy - A New Method for the Identification of Functional Groups in Chemical Compounds Separated by Gas Chromatography, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 431-433

MACHOLZ RM und Kujawa M (1985): Recent State of Lindane Metabolism, *Residue Reviews* 94 (119), 149

MACKAY D (1979): Finding Fugacity Feasible, *Environ. Sci. Technol.* 13, 1218-1223

MACKAY D (1991a): Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach. Chelsea: Lewis Publishers

MACKAY D und Diamond M (1989): Application of QWASI (Quantitative Water Air Sediment Interaction) Fugacity Model to the Dynamics of Organic and Inorganic Chemicals in Lakes, *Chemosphere* 18, 1343-1365

MACKAY D und Paterson G (1991b): Evaluating the Multimedia Fate of Organic Chemicals: A Level III Fugacity Model, *Environ. Sci. Technol.* 25, 427-436

MACKAY D, Paterson G und Schroeder WH (1986) : Model Describing the Rates of Transfer Processes of Organic Chemicals Between Atmosphere and Water, *Environ. Sci. Technol.* 20, 810-816

MACKAY D, Paterson S, Cheung B und Neely EB (1985): Evaluating the Environmental Behavior of Chemicals with a Level III Fugacity Model, *Chemosphere* 14, 335-374

MACKAY D, Shiu WY und Ma KC (1992): Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate of Organic Chemicals. Chelsea: Lewis Publishers

MAEDA T, Onodera S und Ogino H (1995): On-Site Monitoring of Volatile Organic Compounds as Hazardous Air Pollutants by Gas Chromatography, *J. Chromatogr. A* 710 (1-2), 51-59

8 LITERATUR

MATISOVÁ E und Škrábáková S (1995a): Applicability of a Novel Carbon Sorbent for the Preconcentration of Volatile Chlorinated Hydrocarbons, *Anal. Chim. Acta* 309 (1-3), 181-188

MATISOVÁ E und Škrábáková S (1995b): Carbon Sorbents and their Utilization for the Preconcentration of Organic Pollutants in Environmental Samples, *J. Chromatogr. A* 707 (2), 145-179

MATOLCSY G, Nadasy M, und Andrisk V (1988): Pesticide Chemistry. [32]. Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, Elsevier. Studies in Environmental Science.

MÄRKER B, Urhahn T und Ballschmiter K (2000): Regionale Verteilungsmodelle im Vergleich. Pilotstudie Nr. 172. Stuttgart: Akademie für Technikfolgenabschätzung

McCONNELL LL und Bidleman TF (1998): Collection of Two-Ring Aromatic Hydrocarbons, Chlorinated Phenols, Guaiacols, and Benzenes from Ambient Air Using Polyurethane Foam / Tenax-GC Cartridges, *Chemosphere* 37 (5), 885-898

McFADDEN WH (1967): Mass-Spectrometric Analysis of Gas-Chromatographic Eluents, *Adv. Chromatogr.* 4, 265-332

MEYLAN WMH (1999): Improved Method for Estimating Bioconcentration/ Bioaccumulation Factor from Octanol/Water Partition Coefficient, *Environ. Toxicol. Chem.* 18 (4), 664-672

MEYLAN WMH und Howard PH (1991): Bond Contribution Method for Estimating Henry's Law Constants, *Environ. Toxicol. Chem.* 10, 1283-1293

MEYLAN WMH und Howard PH (1995): Atom/Fragment Contribution Method for Estimating Octanol-Water Partition Coefficients, *J. Pharm. Sci.* 84 (1), 83-92

MITTERMAIER B (1996): Strukturabhängigkeit der Kalibrierfaktoren am Elektroneneinfangdetektor und am Massenselektiven Detektor, Diplomarbeit, Universität Ulm

MITTERMAIER B und Ballschmiter K (1997): Capillary Gas Chromatography of Polychlorinated Benzonitriles (PCBN), *Fresenius J. Anal. Chem.* 359, 561-564

MITTERMAIER B und Ballschmiter K (1999): Neue Adsorbentien für mittelflüchtige atmosphärische Spurenstoffe: High-Volume-Sampling im Bereich von 10^{-2} - 10^2 Pa. ANAKON '99, Konstanz. 7-4-1999.

MITTERMAIER B und Sams RL (1994): Absorption Coefficients of Gasoline Additives with Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology.

MONN C und Hangartner M (1996): Passive Sampling of Aromatic Volatile Organic Compounds (VOC) in Ambient Air in Switzerland, *Environ. Technol.* 17 (3), 301-307

MOROSINI M, Schreitmüller J, Reuter U und Ballschmiter K (1993): Correlation Between C₆/C₁₄ Chlorinated Hydrocarbons Levels in the Vegetation and in the Boundary Layer of the Troposphere, *Environ. Sci. Technol.* 27 (8), 1517-1523

MÖSSNER S und Ballschmiter K (1997): Marine Mammals as Global Pollution Indicators for Organochlorines, *Chemosphere* 34, 1285-1296

MÖSSNER S, Barudio I, Spraker TS, Antonelis G, Early G, Geraci JR, Becker PR und Ballschmiter K (1994): Determination of HCHs, PCBs, and DDTs in Brain Tissues of Marine Mammals of Different Age, *Fresenius J. Anal. Chem.* 349, 708-716

MUIR DCG und Norstrom RJ (2000): Geographical Differences and Time Trends of Persistent Organic Pollutants in the Arctic, *Toxicol. Lett.* 112-113, 93-101

MUIR DCG, Norstrom RJ und Simon M (1988): Organochlorine Contaminants in Arctic Marine Food Chains: Accumulation of Specific Polychlorinated Biphenyls and Chlordane-Related Compounds, *Environ. Sci. Technol.* 22, 1071-1079

MUIR DCG, Omelchenko A, Grift NP, Savoie DA, Lockart WL, Wilkinson P und Brunskill GJ (1996): Spatial Trends and Historical Deposition of Polychlorinated Biphenyls in Canadian Midlatitude and Arctic Lake Sediments, *Environ. Sci. Technol.* 30, 3609-3617

MÜLLER JF, Hawker DW, Connell DW, Kömp P und McLachlan MS (2000): Passive Sampling of Atmospheric SOCs Using Tristearin-Coated Fibreglass Sheets, *Atmos. Environ.* 34 (21), 3525-3534

MÜLLER P (1955): DDT. Das Insektizid Dichlordiphenyltrichloräthan und seine Bedeutung. Basel, Stuttgart: Birkhäuser

NAMIESNIK J (2000): Trends in Environmental Analytics and Monitoring, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 30 (2-3), 221-269

NAUMER H und Heller W (1990): Untersuchungsmethoden in der Chemie, 2. Auflage. Stuttgart, New York: Thieme

8 LITERATUR

NORÉN K und Meironyté D (2000): Certain Organochlorine and Organobromine Contaminants in Swedish Human Milk in Perspective of Past 20-30 Years, *Chemosphere* 40 (9-11), 1111-1123

NORSTROM RJ, Belikov SE, Born EW, Garner GW, Malone B, Olpinski S, Ramsay MA, Schliebe S, Stirling I, Stishov MS, Taylor MK und Wiig O (1998): Chlorinated Hydrocarbon Contaminants in Polar Bears from Eastern Russia, North America, Greenland, and Svalbard: Biomonitoring of Arctic Pollution, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 35, 354-367

NORSTROM RJ, Simon M, Muir DCG und Schweinsburg RE (1988): Organochlorine Contaminants in Arctic Marine Food Chains: Identification, Geographical Distribution and Temporal Trends in Polar Bears, *Environ. Sci. Technol.* 22, 1063-1071

NORSTRÖM A, Andersson K und Rappe C (1976): Major Components of Some Brominated Aromatics Used as Flame Retardants, *Chemosphere* 4, 255-261

NÚNEZ A, González LA und Janak J (1984): Pre-Concentration of Headspace Volatiles for Trace Organic Analysis by GC, *J. Chromatogr. A* 300, 127-162

OCKENDEN WA, Meijer SN und Jones KC (1999): Organochlorine contaminants in soils collected from remote sites around the world, *Organohalogen Compd.* 41, 321-324

OEHME M (1996a): Praktische Einführung in die GC/MS-Analytik mit Quadrupolen. Heidelberg: Hüthig

OEHME M, Haugen JE und Schlabach M (1996b): Seasonal Changes and Relations between Levels of Organochlorines in Arctic Ambient Air: First Results of an All-Year-Round Monitoring Program at Ny-Alesund, Svalbard, Norway, *Environ. Sci. Technol.* 30, 2294-2304

OLAH GA und Keumi T (1979): Synthetic Methods and Reactions. 60: Improved One-Step Conversion of Aldehydes into Nitriles with Hydroxylamine in Formic Acid Solution, *Synthesis* 2, 112-113

OLIVEIRA FILHO EC und Paumgartten FJR (1997) : Comparative Study of the Acute Toxicities of α, β, γ , and δ Isomers of Hexachlorocyclohexane to Freshwater Fishes, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 59, 984-988

OPPERHUIZEN A, Benecke JI und Parsons JR (1987a): Comment on „Aqueous Solubilities of Six Polychlorinated biphenyl Congeners at Four Temperatures“, *Environ. Sci. Technol.* 21, 925-928

OPPERHUIZEN A und Voors PI (1987b): Uptake and Elimination of Polychlorinated Aromatic Ethers by Fish: Chloroanisoles, *Chemosphere* 16 (5), 953-962

OTTO M (1997): Chemometrie: Statistik und Computereinsatz in der Analytik. Weinheim, VCH.

OTVOS JW und Stevenson DP (1956): Cross-sections of Molecules for Ionization by Electrons, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 546-551

PAGOTTO J und Sewell L (1994): Application of Sub-Atmospheric Pressure Negative Ion Mass Spectrometry for Monitoring Trace Levels of SF₆ and C₁-C₂ Freons. Report DREO-1206.

PATTON GW, Hinckley DA, Walla MD und Bidleman TF (1989): Airborne Organochlorines in the Canadian High Arctic, *Tellus* 41B, 243-255

PATTON GW, Walla MD, Bidleman TF und Barrie LA (1991): Polycyclic Aromatic and Organochlorine Compounds in the Atmosphere of Northern Ellesmere Island, *J. Geophys. Res. [Atmos.]* 96, 10867-10877

PEARSON CR (1982): Halogenated Aromatics. In: Hutzinger O (Hrsg.): Anthropogenic Compounds. 2. Environmental Chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag

PELLIZZARI ED (1991): Sampling of Gas-Phase Compounds with Sorbent Beds. In: Hansen LD und Eatough DJ (Hrsg.): Organic Chemistry of the Atmosphere. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc.

PETERS AJ, Coleman P und Jones KC (1999): Organochlorine Pesticides in UK Air, *Organohalogen Compd.* 41, 447-450

PETERS AJ, Lane DA, Gundel LA, Northcott GL und Jones KC (2000): A Comparison of High Volume and Diffusion Denuder Samplers for Measuring Semivolatile Organic Compounds in the Atmosphere, *Environ. Sci. Technol.* 34 (23), 5001-5006

PFEIFER O, Lohmann U und Ballschmiter K (2001): Bromo-Chloro-Methyl-Phenyl-Ethers (Anisoles) in the Environment: Determination of Vapor Pressures, Aqueous Solubilities, Henry's Law Constants, and Gas/Water-(K_{gw}), n-Octanol/Water-(K_{ow}) and Gas/n-Octanol (K_{go}) Partition Coefficients, *Fresenius J. Anal. Chem.* zur Veröffentlichung eingereicht

PFUHL P (1998): Selektivität und Trennung von organischen Nitraten mittels Dünnschichtchromatographie, Diplomarbeit, Universität Ulm

PHILIPS GLOEILAMPENFABRIEKEN (1957): Belgisches Patent. [Patentnummer 572662].

POOLE CF (1982): The Electron-Capture Detector in Capillary Column Gas Chromatography, *HRC & CC* 5 (9), 454-471

8 LITERATUR

POOLE SK, Dean TA, Oudsema JW und Poole CF (1990): Sample Preparation for Chromatographic Separations: An Overview, *Anal. Chim. Acta* 236 (1), 3-42

POPP P, Bruggemann L, Keil P, Thuss U und Weiss H (2000): Chlorobenzenes and Hexachlorocyclohexanes (HCHs) in the Atmosphere of Bitterfeld and Leipzig (Germany), *Chemosphere* 41 (6), 849-855

PRADO C, Periago JF und Sepulveda-Escrivano A (1996): Sorbent Evaluation for Diffusive Monitoring of Environmental Contaminants, *J. Chromatogr. A* 719, 87-93

RAGUNATHAN N, Krock KA, Klawun C, Sasaki TA und Wilkins CL (1999): Gas Chromatography with Spectroscopic Detectors, *J. Chromatogr. A* 856 (1-2), 349-397

RAJENDRAN RB, Venugopalan VK und Ramesh R (1999): Pesticide Residues in Air from Coastal Environment, South India, *Chemosphere* 39 (10), 1699-1706

RANGA RAO K (1978): Pentachlorophenol: Chemistry, Pharmacology and Environmental Toxicology. New York: Plenum Press

RAPPE C (1971): Ecological Problems of the Circumpolar Area. Luleå, Schweden, International Symposium.

RIPPEN G (1992): Handbuch Umweltchemikalien, 16. Ergänzungslieferung 7/92. Auflage. Landsberg: Ecomed

RISEBROUGH RW, Rieche P, Herman SG, Peakall DB und Kirven MN (1966): Polychlorinated Biphenyls in the Global Ecosystem, *Nature* 220, 1098-1102

RITTER L, Solomon KR, Forget J, Stemmeroff M und O'Leary C (1995): Persistent Organic Pollutants. PCS/95.38. International Program on Chemical Safety (IPCS).

ROMANIC SH und Krauthacker B (2000): Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Ambient Air Collected IN Zagreb, Croatia, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 64 (6), 811-816

ROSTAD CEP (1999): Distribution and Transport of Selected Anthropogenic Lipophilic Organic Compounds Associated with Mississippi River Suspended Sediment, 1989-1990, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 36 (3), 248-255

ÖHR M (1997): Statistica für Windows: Eine Anwendungsorientierte Einführung. Bonn: Addison Wesley Longman Verlag

RUCKDESCHEL G und Renner G (1986): Effects of Pentachlorophenol and some of its Known and Possible Metabolites on Fungi, *Appl. Environ. Microbiol.* 51, 1370-1372

RUELLE P und Kesserling UW (1997): Aqueous Solubility Prediction of Environmentally Important Chemicals from the Mobile Order Thermodynamics, *Chemosphere* 34, 275-298

SALSTEIN DA (1995): Mean Properties of the Atmosphere. In: Singh HB (Hrsg.): Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere. New York: Van Nostrand Reinhold

SAMUELSSON U und Lindskog A (1983): Chlorinated Compounds in Emissions from Municipal Incineration, *Chemosphere* 12 (4/5), 665-668

SCHANTZ MM, Parris RM, Kurz J, Ballschmiter K und Wise SA (1993): Comparison of Methods for the Gas-Chromatographic Determination of PCB Congeners and Chlorinated Pesticides in Marine Reference Materials, *Fresenius J. Anal. Chem.* 346, 766-778

SCHÄFER K (1997): Spectroscopic Atmospheric Monitoring Techniques. Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. 19-6-1997.

SCHÄFER K, Swerev M und Ballschmiter K (1987): Quantitation of Polychlorodibenzofuran Standards by Gas Chromatography-Flame Ionization, *Fresenius J. Anal. Chem.* 327, 725

SCHÄFER W (1986): Analytik der Brom-Chlor-Aromaten mittels Kapillargaschromatographie und massenselektivem Detektor (HRGC/MSD), Dissertation, Universität Ulm

SCHIMMEL H, Schmid B, Bacher R und Ballschmiter K (1993): Molar Response of Polychlorinated Dibeno-p-dioxins and Dibenzofurans by the Mass Spectrometric Detector, *Anal. Chem.* 65 (5), 640-644

SCHMID B, Andersson JT und Ballschmiter K (1990): Quantifizierung eines PCDD/PCDF Standards mit einem Atomemissionsdetektor, *GIT Fachz Lab* 34, 1452-1454

SCHMIDT H und Schultz G (1881): Über Benzidin (α -Diaminodiphenyl), *Ann. Chem.* 207, 320-347

SCHMIDT M, Hamann R und Kettrup A (1988): Analysis of Dichlobenil in Crops and Soils, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 33, 1-11

SCHNEIDER M, Luxenhofer O, Deißler A und Ballschmiter K (1998): C₁ - C₁₅ Alkyl Nitrates, Benzyl Nitrate, and Bifunctional Nitrates: Measurements in California and South Atlantic Air and Global Comparison Using C₂Cl₄ and CHBr₃ as Marker Molecules, *Environ. Sci. Technol.* 32 (20), 3055-3062

SCHOOP T (1997): Bestimmung umweltrelevanter Verteilungsdaten der polychlorierten Benzaldehyde und Benzonitrile, Universität Ulm

8 LITERATUR

SCHREITMÜLLER J (1993): Verteilung schwerflüchtiger Organohalogenverbindungen in der Troposphäre und Hydrosphäre des Atlantischen Ozeans, Dissertation, Universität Ulm

SCHREITMÜLLER J und Ballschmiter K (1994): The Equilibrium Distribution of Semivolatile Organochloro Compounds between Atmosphere and Surface Water in the Atlantic Ocean, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33, 646-649

SCHREITMÜLLER J und Ballschmiter K (1995): Air-Water Equilibrium of Hexachlorocyclohexanes and Chloromethoxybenzenes in the North and South Atlantic, *Environ. Sci. Technol.* 28, 207-215

SCHÜTT K (1950): Einführung in die Meteorologie auf physikalischer Grundlage. Berlin: Palmen-Verlag

SCHWARZENBACH RP, Gschwend PM, und Imboden DM (1993): Environmental Organic Chemistry. New York: Wiley.

SEINFELD JH und Pandis SN (1998): Atmospheric Chemistry and Physics: From Air pollution to Climate Change. New York: John Wiley & Sons

SEVCIK J (1976): Detectors in Gas Chromatography. Amsterdam: Elsevier

SHELL (1961): Deutsches Patent. [Patentnummer 169914].

SHELL (1964): Deutsches Patent. [Patentnummer 206422].

SIMCIK MF, Hoff RM, Strachan WMJ, Sweet CW, Basu I und Hites RA (2000): Temporal Trends of Semivolatile Organic Contaminants in Great Lakes Precipitation, *Environ. Sci. Technol.* 34 (3), 361-367

SIMO R, Grimalt JO und Albaiges J (1993): Field Sampling and Analysis of Volatile Reduced Sulphur Compounds in Air, Water and Wet Sediments by Cryogenic Trapping and Gas Chromatography, *J. Chromatogr. A* 655 (1), 301-307

SIMONICH SL und Hites RA (1995a): Global Distribution of Persistent Organochlorine Compounds, *Science* 269, 1851-1854

SIMONICH SL und Hites RA (1995b): Organic Pollutant Accumulation in Vegetation, *Environ. Sci. Technol.* 29, 2905-2914

SINGH P und Rangaswami S (1966): Occurrence of O-Methyl-drosophilin in *Fomes Fastuosus Lev*, *Tetrahedron Letters* 11, 1229-1231

SLADDEN WJL, Menzie CM und Reichel WL (1966) : DDT Residues in Adelie Penguins and a Crabeater Seal from Antarctica, *Nature* 210, 670-673

SMITH AE (1975): Field Persistence Studies with Herbicides in Prairie Soils. In: Koivistoinen P und Klein W (Hrsg.): Pesticides: Lectures held at the IUPAC 3.

Internat. Congress of Pesticide Chemistry, Helsinki; 3. - 9. July 1974.
Stuttgart: Georg Thieme

SMITH GL (1991): Principal Component Analysis: An Introduction, *Anal. Proc.* 28, 150-151

SPANNE M, Tinnerberg H, Dalene M und Skarping G (1996): Determination of Complex Mixtures of Airborne Isocyanates and Amines. Part 1. Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection of Monomeric and Polymeric Isocyanates as Their Dibutylamine Derivatives, *Analyst* 121 (8), 1095-1099

SPINNLER HE, de Jong E, Mauvais G, Semon E und le Quere JL (1994): Production of halogenated compounds by *Bjerkandera adusta*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 42 (2-3), 212-221

STASKUN B und Backeberg OG (1964): Reduction of Hindered Nitriles to Aldehydes, *J. Chem. Soc.*, 5880-5881

SUNTIO LR, Shiu WY und Mackay D (1988a): A Review of the Nature and Properties of Chemicals Present in Pulp Mill Effluents, *Chemosphere* 17, 1249-1290

SUNTIO LR, Shiu WY, Mackay D, Seiber JN und Glotfelty DE (1988b): Critical Review of Henry's Law Constants for Pesticides, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 103, 1-59

SUROWIEC K und Dasgupta PK (1998): Collection of Atmospheric Gases in a Liquid Film Suspended on a Loop: Determination of Formic and Acetic Acids by Exhaustive Electromigration Injection Capillary Electrophoresis, *J. Microcolumn Sep.* 10 (3), 265-271

SUZUKI Y (1997): Automated Analysis of Low-Molecular Weight Organic Acids in Ambient Air by a Microporous Tube Diffusion Scrubber System Coupled to Ion Chromatography, *Anal. Chim. Acta* 353 (2-3), 227-237

ŠKRÁBÁKOVÁ S, Matisová E, Benická E, Novák I und Berek D (1994): Use of a Novel Carbon Sorbent for the Adsorption of Organic Compounds from Water, *J. Chromatogr. A* 665 (1), 27-32

TANABE S und Tatsukawa R (1980): Chlorinated Hydrocarbons in the North Pacific and Indian Oceans, *J. Oceanogr. Soc. Japan* 36, 217-226

TANABE S, Tatsukawa R, Kawano M und Hidaka H (1982): Global Distribution and Atmospheric Transport of Chlorinated Hydrocarbons: HCH (BHC) Isomers and DDT Compounds in the Western Pacific, Eastern Indian and Antarctic Oceans, *J. Oceanogr. Soc. Japan* 38, 137-148

8 LITERATUR

THOMAS W, Röhling Å und Simon H (1984) : Accumulation of Airborne Pollutants (PAHs, Chlorinated Hydrocarbons, Heavy Metals) in Various Plant Species and Humus, *Environ. Pollut.* 36 (295), 310

TINNERBERG H, Spanne M, Dalene M und Skarping G (1996): Determination of Complex Mixtures of Airborne Isocyanates and Amines. Part 2. Toluene Diisocyanate and Aminoisocyanate and Toluenediamine After Thermal Degradation of a Toluene Diisocyanate-Polyurethane, *Analyst* 121 (8), 1101-1106

TINNERBERG H, Spanne M, Dalene M und Skarping G (1997): Determination of Complex Mixtures of Airborne Isocyanates and Amines. Part 3. Methylenediphenyl Diisocyanate, Methylenediphenylamino Isocyanate and Methylenediphenyldiamine and Structural Analogues after Thermal Degradation of Polyurethane, *Analyst* 122 (33), 275-278

ULLMANN'S ENCYKLOPÄDIE DER TECHNISCHEN CHEMIE (1976). Weinheim, New York: VCH

ULMANN E (1973): Lindan. Monographie eines insektiziden Wirkstoffs. Freiburg i. Br.: Verlag Karl Schillinger

UNEP (1999): Inventory of Information Sources on Chemicals. Persistent Organic Pollutants. 1-148.

URHAHN T und Ballschmiter K (1998): Chemistry of the Biosynthesis of Halogenated Methanes: C₁-Organohalogens as Pre-Industrial Chemical Stressors in the Environment?, *Chemosphere* 37 (6), 1017-1032

VENINGEROVÁ M, Prachar V, Kovacicova J und Uhnák J (1997): Analytical Methods for the Determination of Organochlorine Compounds. Application to Environmental Samples in the Slovak Republic, *J. Chromatogr. A* 774 (1-2), 333-347

VERLOOP A (1972): Fate of the Herbicide Dichlobenil in Plants and Soil in relation to its Biological Activity, *Residue Reviews* 43, 55-103

VOLDNER EC und Li YF (1995): Global Usage of Selected Persistent Organochlorines, *Sci. Total Environ.* 160/161, 201-210

WALKER K, Vallero DA und Lewis RG (1999): Factors Influencing the Distribution of Lindane and Other Hexachlorocyclohexanes in the Environment, *Environ. Sci. Technol.* 33 (24), 4373-4378

WANIA F (1999a): Long Term Measurements of Wet Deposition and Precipitation Scavenging of Hexachlorocyclohexanes in Southern Norway, *Environ. Pollut.* 105 (3), 381-386

WANIA F (2000): Environmental Fate of POPs, *European Journal Of Lipid Science And Technology* 102 (1), 54-56

WANIA F und Mackay D (1993): Global Fractionation and Cold Condensation of Low Volatility Organochlorine Compounds in Polar Regions, *Ambio* 22, 10-18

WANIA F und Mackay D (1995): A Global Distribution Model for Persistent Organic Chemicals, *Sci. Total Environ.* 160/161, 211-232

WANIA F und Mackay D (1996): Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants, *Environ. Sci. Technol.* 30 (9), 390A-396A

WANIA F und Mackay D (1999b): Global Chemical Fate of α -Hexachlorocyclohexane. 2. Use of a Global Distribution Model for Mass Balancing, Source Apportionment, and Trend Prediction, *Environ. Toxicol. Chem.* 18 (7), 1400-1407

WANIA F, Mackay D, Li YF und Bidleman TF (1999c): Global Chemical Fate of α -Hexachlorocyclohexane. 1. Evaluation of a Global Distribution Model, *Environ. Toxicol. Chem.* 18 (7), 1390-1399

WATANABE I und Kashimoto T (1983): Polybrominated Anisoles in Marine Fish, Shellfish, Sediments in Japan, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 12 (6), 615-619

WATANABE I, Kashimoto T und Tatsukawa R (1985): Brominated Phenols and Anisoles in River and Marine Sediments in Japan, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 35, 272-278

WEAST RC, Astle MJ und Beyer WH (1985): CRC Handbook of Chemistry and Physics, 66. Auflage. Boca Raton: CRC Press

WEGLER R (1977): Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Berlin, Heidelberg, New York: Springer

WEIGEL S, Bester K und Hühnerfuss H (2001): New Method for rapid Solid-Phase Extraction of Large-Volume Water Samples and its Application to Non-Target Screening of North Sea Water for Organic Contaminants by Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *J. Chromatogr. A* 912, 151-161

WEISS UM, Moza P, Scheunert I, Hague A und Korte F (1982a): Fate of Pentachlorophenol- ^{14}C in Rice Plants under Controlled Conditions, *J. Agric. Food Chem.* 30, 1186-1190

WEISS UM, Scheunert I, Klein W und Korte F (1982b): Fate of Pentachlorophenol- ^{14}C in Soil under Controlled Conditions, *J. Agric. Food Chem.* 30, 1191-1194

8 LITERATUR

WEISSFLOG L (1999): Economic Upheaval in 1990-93 and the Ecological Situation in Central Germany, *Environ. Pollut.* 105 (3), 341-347

WELLS DE, Maier EA und Griepink B (1992): Calibrants and Calibration for Chlorobiphenyl Analysis, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 46, 255-264

WENTWORTH WE, Huang J, Sun K, Zhang Y, Rao L, Cai H und Stearns SD (1999): Non-Radioactive Electron-Capture Detector, *J. Chromatogr. A* 842 (1-2), 229-266

WERT BP, Fried A, Henry B und Drummond JR (2001): Airborne Measurements of Tropospheric Formaldehyde by Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 2834, 175-186

WIEDMANN T (1995): Analytische Untersuchungen zur Bildung von polychlorierten Arenen und Heteroarenen in Verbrennungsprozessen, Dissertation, Universität Ulm

WIENECKE J, Kruse H und Wassermann O (1992): Organic Compounds in the Waste Gasification and Combustion Process, *Chemosphere* 25 (4), 437-447

WILLETT KL, Ulrich EM und Hites RA (1998): Differential Toxicity and Environmental Fates of Hexachlorocyclohexane Isomers, *Environ. Sci. Technol.* 32 (15), 2197-2207

WITTLINGER R (1988): Herkunft, Vorkommen und Verbleib von weniger flüchtigen Organohalogenen in der unteren Troposphäre, Dissertation, Universität Ulm

WITTLINGER R und Ballschmiter K (1987): Global Baseline Pollution Studies XI: Congener Specific Determination of Polychlorinated Biphenyls (PCB) and Occurrence of Alpha- and Gamma-Hexachlorocyclohexane (HCH), 4,4'-DDE and 4,4'-DDT in Continental Air, *Chemosphere* 16 (10-12), 2497-2513

WITTLINGER R und Ballschmiter K (1990): Studies of the Global Baseline Pollution XIII. C₆-C₁₄ Organohalogens (α - and γ -HCH, HCB, PCB, 4,4'-DDE, 4,4'-DDE, Cis- and Trans-Chlordane, Trans-Nonachlor, Anisols) in the Lower Troposphere of the Southern Indian Ocean, *Fresenius J. Anal. Chem.* 330 (6), 524-526

WORTHING CR (1991): The Pesticide Manual, 9. Auflage. Farnham: British Crop Protection Council

XU X (1998): Persönliche Mitteilung.

YOUNG CM und Voorhees KJ (1991): PIC Formation Mechanisms in the Thermal Decomposition of 1,2-Dichlorobenzene, *Chemosphere* 23, 1265-1277

9 ANHANG

Substanz(gruppe)	Summen-formel	Molekül-masse	registrierte Massen	Intensität
Monochlorbenzaldehyde	C_7H_5ClO	140,57	140,0	100%
			142,0	32%
			111,0	
Dichlorbenzaldehyde	$C_7H_4Cl_2O$	175,01	174,0	100%
			176,0	64%
			145,0	
Trichlorbenzaldehyde	$C_7H_3Cl_3O$	209,46	207,9	100%
			210,0	96%
			178,9	
Tetrachlorbenzaldehyde	$C_7H_2Cl_4O$	243,90	243,9	100%
			241,9	78%
			214,9	
Pentachlorbenzaldehyd	C_7HCl_5O	278,35	277,9	100%
			279,9	64%
			248,9	
Monochlorbenzonitrile	C_7H_4ClN	137,57	137,0	100%
			139,0	32%
			102,0	
Dichlorbenzonitrile	$C_7H_3Cl_2N$	172,01	171,0	100%
			173,0	64%
			136,0	
Trichlorbenzonitrile	$C_7H_2Cl_3N$	206,46	204,9	100%
			209,0	31%
			169,9	
Tetrachlorbenzonitrile	C_7HCl_4N	240,90	240,9	100%
			238,9	78%
			205,9	
Pentachlorbenzonitril	C_7Cl_5N	275,35	274,9	100%
			276,9	64%
			239,9	

Tab. 9-1 Molekülspezifische Daten der PCBAs und PCBNs zur Detektion mit HRGC-MSD im SIM-Modus. Der dritte angegebene Ionenspur ist ein Fragmention aus der Abspaltung der Aldehyd-Gruppe (PCBAs). bzw. eines Chloratoms (PCBNs). Sie wurden entsprechend Kapitel 5.1 zur Falsifizierung der Anwesenheit dieser Substanzen verwendet.

9 ANHANG

Substanz(gruppe)	Summen-formel	Molekül-masse	registrierte Massen	Intensität
Naphthonitrile	C ₁₁ H ₇ N	153,18	153,1 154,1	100% 12,3%
Monochlornaphthonitrile	C ₁₁ H ₆ ClN	187,63	187,0 189,1	100% 32%
Dichlornaphthonitrile	C ₁₁ H ₅ Cl ₂ N	222,07	221,0 223,0	100% 64%
Trichlornaphthonitrile	C ₁₁ H ₄ Cl ₃ N	256,52	254,9 257,0	100% 96%
Tetrachlornaphthonitrile	C ₁₁ H ₃ Cl ₄ N	290,96	290,9 288,9	100% 78%
Pentachlornaphthonitrile	C ₁₁ H ₂ Cl ₅ N	325,42	324,9 326,9	100% 64%
Hexachlornaphthonitrile	C ₁₁ HCl ₆ N	359,86	358,9 360,9	100% 80%
Heptachlornaphthonitrile	C ₁₁ Cl ₇ N	394,30	392,8 394,9	100% 78%
Pentachlorbenzol	C ₆ HCl ₅	250,34	249,9 251,9	100% 64%
Hexachlorbenzol	C ₆ Cl ₆	284,78	283,8 285,9	100% 80%
Pentachloranisol	C ₇ H ₃ Cl ₅ O	280,37	279,9 281,9	100% 64%
2,4,6-Tribromanisol	C ₇ H ₅ Br ₃ O	344,83	343,8 345,8	100% 97%
Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol	C ₈ H ₆ Cl ₄ O ₂	275,95	275,9 273,9	100% 78%
Hexachlorcyclohexane	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,83	180,9 183,0	100% 96%
Heptachlorpropan	C ₃ HCl ₇	285,21	178,9 176,9	100% 78%
Tetrachlornaphthalin	C ₁₀ H ₄ Cl ₄	265,95	265,9 263,9	100% 78%

Tab. 9-2 Molekülspezifische Daten der Naphthonitrile und der weiteren Organohalogenverbindungen zur Detektion mit HRGC-MSD im SIM-Modus.

Abkürzungsverzeichnis

α -HCH	α -Hexachlorcyclohexan
β -HCH	β -Hexachlorcyclohexan
γ -HCH	γ -Hexachlorcyclohexan
ε -HCH	ε -Hexachlorcyclohexan
A19	Pentachloranisol
A33	2,4,6-Tribromanisol
Abb.	Abbildung
AED	Atomemissionsdetektor
AL	Analytlösung
AL1, AL2	erste, zweite, dritte, vierte Verdünnungsstufe der Analytlösung
AL3, AL4	
amu	<i>Atomic Mass Units</i> , Atomare Masseneinheiten
ANT	Antarktis(expedition)
AS	ANGI-Sorb
BET	(nach) Brunauer, Emmett und Teller
BG	Bestimmungsgrenze
BMC	(nach) Ballester, Molinet und Castaner
BW	Blindwert
CI	Chemische Ionisation
DB	Durchbruchschicht
DB1, DB2	erste, zweite Durchbruchschicht
d_c	Innendurchmesser der Kapillare/Säule
DDT	1,1,1-Trichlor-2,2-bis(p-chlorphenyl)ethan
d_f	Filmdicke der stationären Phase
ECD	Elektroneneinfangdetektor
EI	Elektronenstoßionisation
F	Fluss (Trägergas, Eluent)
Fa.	Firma
FS	Forschungsschiff
GC	Gaschromatograph, Gaschromatographie
H	Henry-Konstante
HCB	Hexachlorbenzol
HCH	Hexachlorcyclohexan
HCP	1,1,1,2,2,3,3-Heptachlorpropan
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> , Hochleistungsflüssigchromatographie
HRGC	<i>High Resolution Gas Chromatography</i> , Kapillargaschromatographie
HVS	High-Volume-Sammler
Hx	<i>n</i> -Hexan

9 ANHANG

IS	Interner Standard
ITCZ	<i>Innertropical Convergence Zone</i> , Innertropische Konvergenzzone
Kap.	Kapitel
KG	Kieselgel
K _{GO}	Gas/n-Octanol-Verteilungskoeffizient
K _{GW}	Gas/Wasser-Verteilungskoeffizient
K _{GW(m)}	Gas/Meerwasser-Verteilungskoeffizient
K _{OC}	Wasser/organischer Kohlenstoff-Verteilungskoeffizient
K _{OW}	n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
KW	Kohlenwasserstoff
L	Länge der Kapillare, Säule
LC	Flüssigchromatographie
LC1, LC2,	erste, zweite dritte Fraktion der Kieselgel-Gruppentrennung
LC3	
Lit.	Literaturwert
m	Masse
M	Molekül
m/z	Verhältnis Masse/Ladung
M ⁺	Molekülion
MBL	<i>Marine Boundary Layer</i> , Marine Grundschicht
M _r	relative Molekülmasse
MR	Molarer Response
MS	Massenspektrometer, Massenspektrometrie
MSD	Massenselektiver Detektor
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
N	Norden
NCI	Negative chemische Ionisation
NF	Normierungsfaktor
NIST	National Institute of Standards and Technology
nn	nicht nachgewiesen
NP	Normal Phase
NP-HPLC	Normalphasen-Flüssigchromatographie
nq	nicht quantifiziert
NWG	Nachweisgrenze
O	Osten
p ⁰ _L	Dampfdruck der unterkühlten Schmelze / Flüssigkeit
PAH	<i>Polyaromatic Hydrocarbon</i> , Polycyclisches Aren
PCA	Hauptkomponentenanalyse
PCB	Polychloriertes Biphenyl
PCBA	Polychloriertes Benzaldehyd
PCBN	Polychloriertes Benzonitril
PCBz	Pentachlorbenzol
PCN1N	Polychloriertes Naphtho-1-nitril
PCN2N	Polychloriertes Naphtho-2-nitril

PFBN	Pentafluorbenzonitril
PFTBA	Perfluortributylamin
pL ⁰	Dampfdruck über der unterkühlten Schmelze
POP	<i>Persistent Organic Pollutant</i> , Persistenter organischer Schadstoff
PUF	Polyurethane Foam, Polyurethan-Schaum
Q	Ionisierungsquerschnitt
R	allgemeine Gaskonstante: 8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹
r	Korrelationskoeffizient
R(M)R	Relativer (Molarer) Response
R(M)RF	Relativer (Molarer) Responsefaktor
RP	<i>Reversed Phase</i> , Umkehrphase
RP-HPLC	Umkehrphasen-Flüssigchromatographie
RRT	Relative Retentionszeit
S	Sammelschicht
S	Süden
S/N	Signal-/Rauschverhältnis
SIM	<i>Single (Selected) Ion Monitoring</i> , Einzelionenregistrierung
Std.	Standard
S _{w,L}	Wasserlöslichkeit der unterkühlten Schmelze / Flüssigkeit
T	Temperatur
t	Zeit
Tab.	Tabelle
TCDMB	1,2,4,6-Tetrachlor-3,5-dimethoxybenzol
TCN	1,2,3,4-Tetrachlornaphthalin
TIC	<i>Total Ion Current</i> , Gesamtionenstrom
Tm	Schmelztemperatur
TS	Titanisorb
u	Trägergasgeschwindigkeit
U	unbekannte Verbindung (in Chromatogrammen)
UCM	<i>unresolved complex mixture</i> , unaufgelöste komplexe Mischung
UTZ	<i>universal time zone</i> , Greenwich-Zeit
V	Volumen
V _M	Molvolumen
W	Westen
WF	Wiederfindung, Wiederfindungsrate

DANKSAGUNG

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Karlheinz Ballschmiter danke ich für die interessante und vielschichtige Aufgabenstellung, die Bereitstellung von Geräten und Chemikalien, für die finanzielle Unterstützung. Bei Bedarf hatte er stets Zeit für ein persönliches Gespräch und immer viel Verständnis für mein ehrenamtliches Engagement. Er gab mir außerdem die Möglichkeit zur Teilnahme an Tagungen und Probenahmefahrten im In- und Ausland, wobei der Forschungsaufenthalte am National Institute of Standards and Technology in Gaithersburg, USA und die Teilnahme an den Fahrtabschnitt ANT XV/5 und ANT XVI/1 der FS Polarstern besonders hervorzuheben sind.

Prof. Dr. Wolfgang Schmickler (Abteilung Elektrochemie, Universität Ulm) danke ich für die Erstellung des zweiten Gutachtens.

Kapitän und Mannschaft der FS Polarstern danke ich für die Unterstützung bei den Arbeiten an Bord und die Freude, äquatorgetauft zu sein. Dr. Christoph Gottfried (Abteilung Anorganische Chemie I, Universität Ulm) und Margit Lang (Sektion Analytik und Höchstreinigung, Universität Ulm) danke ich für die Untersuchung der Adsorbentien. Der Firma Kronos-Titan GmbH sei für die Überlassung von Titandioxid gedankt.

Bei Dr. Ulrich Reuter und Dr. Heinz Buchert bedanke ich mich für viele Anregungen und Diskussionen. Tobias Schoop danke ich für die gute Kooperation im Rahmen seiner Diplomarbeit. Bei allen Mitgliedern der Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima bedanken. Insbesondere danke ich Ralf Looser, Ralf Deisenhofer und Rudolf Hackenberg für viele tief- bis abgründige Gespräche.

Ein großer Dank gilt schließlich meinen Eltern, die mich während der langen Jahre des Chemiestudiums stets und in jeglicher Hinsicht unterstützt haben.

Teile dieser Arbeit wurden von der Hanns-Seidel-Stiftung e.V. aus Mitteln des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) finanziell gefördert.