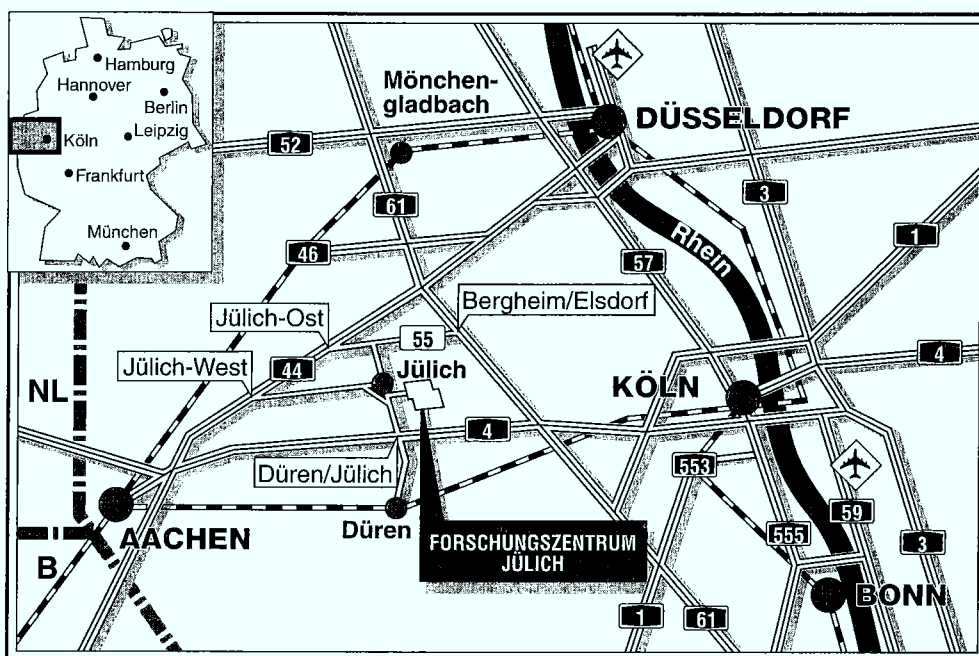


Institut für Angewandte Physikalische Chemie

Zinn-Speziation in ausgewählten Umweltproben

Sahar Shawky



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3254

ISSN 0944-2952

Institut für Angewandte Physikalische Chemie Jül-3254

D61 (Diss. Universität Düsseldorf)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

Zinn-Speziation in ausgewählten Umweltproben

Sahar Shawky

Wir dürfen nicht bei jeder Gelegenheit eine
Schwierigkeit sehen, sondern müssen in jeder
Schwierigkeit eine Gelegenheit erblicken.

Karl Otto Schmidt

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Organozinnverbindungen in der Umwelt	3
2.1 Verwendung	3
2.2 Toxizität und ökologische Bedeutung	7
2.3 Konzentrationen und Wege in der Umwelt	11
2.4 Abbau	15
2.5 Zinnspezies-Analytik	23
3. Experimentelles	
3.1 Verwendete Geräte	28
3.2 Eingesetzte Chemikalien	29
3.3 Probenahme und Lagerung	30
3.4 Gesamtzinnbestimmung	34
4. Ergebnisse und Diskussion	
4.1 Analytische Entwicklungen	37
4.1.1 Aufbau der GC-AAS-Kopplung	41
4.1.2 Optimierung der Derivatisierung	44
4.1.3 Optimierung der GC-AAS-Kopplung	49
4.1.4 Analytische Probenvorbereitung für biologische Proben	63
4.1.5 Entwicklung eines Verfahrens zur Bestimmung von Zinnspezies in biologischen Umweltprobenbank-Matrices	70
4.2 Zinn-Speziation in Proben aus aquatischen Ökosystemen	78
4.2.1 Bestimmung von Zinnspezies in Fischproben	78

4.2.2 Bestimmung von Zinnspezies in Muschelproben	86
4.2.3 Bestimmung von Zinnspezies in Algenproben	90
4.2.4 Bestimmung von Zinnspezies in Sedimentproben	93
4.2.5 Bestimmung von Zinnspezies in Wasserproben	94
4.3 Vergleichende Betrachtungen zu Zinnspezies-Mustern in den Umweltproben	100
5. Ausblick	107
6. Zusammenfassung	109
7. Literaturverzeichnis	114
Abkürzungsverzeichnis	123
Danksagung	125

1. Einleitung und Problemstellung

Trotz eines in den letzten Jahren vielerorts deutlich gestiegenen Umweltbewußtseins treten durch die Herstellung und Nutzung von neuen Produkten immer wieder Umweltprobleme auf. Dabei kamen erst kürzlich die zunehmend anthropogen in die Umwelt eingebrachten Organozinnverbindungen ins Gespräch. Seit den mit Methylquecksilber verseuchten Fischen in der japanischen Bucht von Minamata [1] und der Applikation von mit Triethylzinn verseuchten Medikamenten stieg das wissenschaftliche und öffentliche Interesse an der Untersuchung von sogenannten Elementspezies, d.h. den Bindungsformen und Oxidationsstufen von Metallen und Metalloiden sprunghaft. Andere Beispiele für derartige Elementspezies sind zinnorganische Verbindungen, die wegen ihrer hohen selektiven bioziden Wirkungen in der Schifffahrt, der Fischereiwirtschaft und in der Landwirtschaft eingesetzt werden. Sie sind Bestandteile von Antifouling-Farben, Holzschutzmitteln, Insektiziden und Fungiziden [2]. 1957 wurden weltweit jährlich etwa 1000-2000 t Organozinnverbindungen verbraucht, meist als Dibutylzinn um PVC zu stabilisieren. 1986 wurden jährlich etwa 200.000 t Zinn verbraucht [3]; davon sind allein etwa 63.000 t allein als Organozinnverbindungen [4]. Abb. 1 zeigt die Entwicklung des Weltjahresverbrauchs.

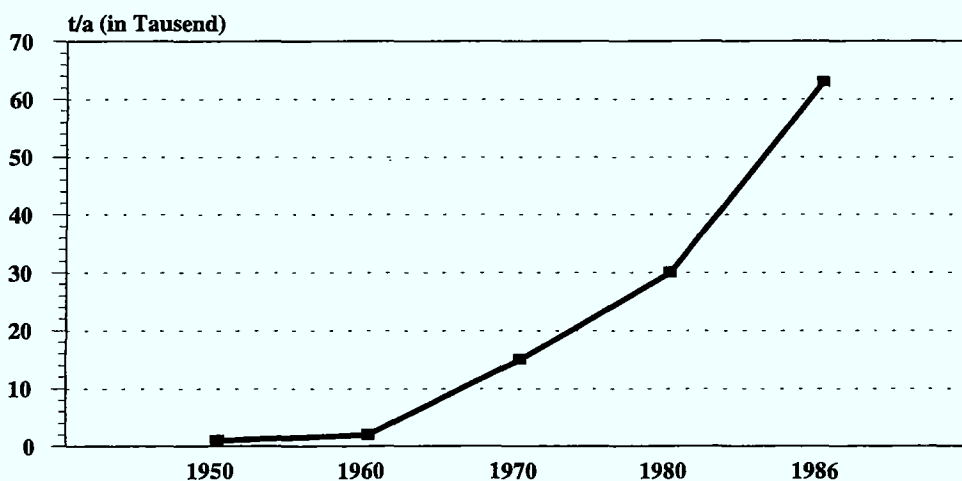


Abb. 1: Weltjahresverbrauch von Organozinnverbindungen nach Donard et al. [4]

Während die anorganischen Zinnverbindungen relativ ungiftig sind, wirken deren metallorganische Derivate wie Tributylzinnverbindungen hochtoxisch auf im Wasser lebende Organismen. Somit wird die Speziation von Metallen in Zukunft immer häufiger zur wichtigen und interessanten Herausforderung für Analytiker. Schon bei einer Konzentration von 1 ng l^{-1} werden Wasserschnecken geschädigt. Die Abbauprodukte, Mono- und Dibutylzinn, sind dagegen weniger giftig. Eine ökotoxikologische Abschätzung ist somit nur sinnvoll, wenn nicht nur der Gesamtzinngesamtgehalt bestimmt, sondern auch die einzelnen Organozinnspezies untersucht werden. Es muß auch mit Umsetzungen von Metallionen zu Metallorganen und Transalkylierungen in Gewässern und Sedimenten gerechnet werden. Organozinnverbindungen und ihre Abbauprodukte lassen sich mittlerweile in Häfen und Küstenregionen nachweisen [5,6].

Aufgrund ihres hydrophilen und lipophilen Charakters können Zinnorganyle bioverfügbar werden und sich in biologischen Kreisläufen anreichern [7]. Aus diesem Grund gibt es in vielen Ländern Nutzungseinschränkungen für Triorganozinnverbindungen.

Ziel der Arbeit ist die Entwicklung, Optimierung und Anwendung von spurenanalytischen Verfahren zur Bestimmung von Zinnspezies in der Umwelt. Besondere Beachtung sollen wegen der verschiedenartigen Stabilität und dem Löslichkeitsverhalten der unterschiedlich polaren Zinnspezies die Probenahme und die Probenvorbereitung finden. Es sollen Extraktionsmethoden und Trennmethoden ausgearbeitet werden, die es erlauben, sowohl Methyl- als auch Butylzinnverbindungen simultan zu bestimmen.

Während in der Literatur zunehmend über die Analyse von Butylzinnverbindungen in Wasser- und Sedimentproben berichtet wird, ist das Verhalten von Zinn- und Organozinnspezies in biologischen Proben bislang wenig untersucht. Die Hauptprobenarten waren bisher Mollusken (Austern, Muscheln) und selten Fische. Die einzigen verfügbaren Ergebnisse über Butylzinnspezies in Fischen aus der Elbe wurden von Kalbfuß [8] und Kuballa [9] publiziert.

Allerdings gab es dabei nur wenige Bemühungen zur Qualitätssicherung der Probenahme und Probenvorbereitung sowie bei den Analysenverfahren. Zur Zeit ist nur ein einziges Referenzmaterial für Fische (NIES, Japan) mit zertifizierten Werten für Tributyl- und Triphenylzinn erhältlich und die langfristige Stabilität des Materials ist nicht ausreichend definiert. Dadurch entstand die Notwendigkeit, Probenmaterial aus der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) zu analysieren. Die Proben werden nach Standard Operating Procedures gesammelt, vorbereitet und gelagert [10,11].

Diese Arbeit sollte für fünf unterschiedliche Gebiete (Cuxhaven, Eckwarderhörne, List-Sylt und Elbe) Informationen zum besseren Verständnis der Verteilung von Zinnspezies im aquatischen Bereich liefern. Dabei waren folgende Aufgaben zu lösen:

- Probenahme von Sediment-, Algen- und Wasserproben in Cuxhaven, List-Sylt und Eckwarderhörne
- Bearbeitung und Kryo-Lagerung der gesammelten Proben zur späteren Analyse
- Entwicklung eines empfindlichen Bestimmungsverfahrens, basierend auf der GC-AAS-Kopplung
- Optimierung eines Verfahrens zur Extraktion von Organozinnverbindungen aus frischen biologischen Proben
- Optimierung der Derivatisierung und chromatographischen Trennung der Extrakte
- Bestimmung der Gesamtzinn-Gehalte mittels Radiochemischer Neutronen-Aktivierungsanalyse (RNAA)
- Analyse von Jahreshomogenaten von Muscheln, Fischmuskulatur und Fischleber sowie von Wasser und Sedimentproben aus obengenannten Gebieten
- Untersuchung möglicher Korrelationen zwischen den Gesamtzinnggehalten und einzelnen Zinnspezies in verschiedenen Stufen der Nahrungskette

2. Organozinnverbindungen in der Umwelt

Das Metall Zinn ist schon seit dem Altertum bekannt. Aus der Zinn-Kupferlegierung "Bronze" wurden Waffen, Werkzeuge und Schmuck hergestellt. Es wurde auch erkannt, daß sich andere Metalle durch Verzinnen vor Korrosion schützen lassen [12]. Nicht nur das Metall Zinn sondern auch seine anorganischen und organischen Verbindungen finden seit langem mannigfache Anwendung. Die organische Zinn-Chemie wurde 1849 von Frankland durch die Synthese von Diethylzinndijodid eingeleitet [13]. Seit ca. 50 Jahren werden Organozinnverbindungen großtechnisch zur Stabilisierung von PVC eingesetzt. Diorganozinnverbindungen erhöhen die Licht- und Wärmestabilität von PVC. Ein weiteres großes Anwendungsgebiet entwickelte sich in den fünfziger Jahren mit der Nutzung von Triorganozinnverbindungen zur Schädlingsbekämpfung. Van der Kerk und Luitjen fanden, daß die Art der organischen Substituenten die Wirkung auf unterschiedliche Organismengruppen bestimmt [14].

Heute sind mehr als 800 verschiedene zinnorganische Verbindungen bekannt. Diese zum Teil hochtoxischen Stoffe gelangen in zunehmendem Maße in die Umwelt und stellen insbesondere für Wasserlebewesen ein hohes Gefährdungspotential dar.

2.1 Verwendung

Die zunehmende Verwendung der mono- und dialkylierten Verbindungen in der Polymerchemie und der trialkylierten Verbindungen in der Schifffahrt hat in steigendem Maße zu einer Belastung der Umwelt geführt. Heute sind in fast allen Gewässern mit Schiffsverkehr Organozinnverbindungen in Wasser, im Sediment und in Wasserlebewesen nachweisbar. In der folgenden Tabelle sind die Hauptanwendungsgebiete zusammengefaßt.

Tabelle 1: Anwendungen von Organozinnverbindungen (nach Blunden et al. [15])

Verbindung	Anwendungsgebiete
Tributyl-, Triphenylzinnfluorid	Antifoulingfarben für Schiffe
Triphenyl-, Tricyclohexylzinnacetat	Pestizide in der Landwirtschaft
Bis(tributylzinn)oxid, Tributylzinnphosphat, -benzoat,..	Holzschutzmittel
Bis(tributylzinn)oxid, Tripropylzinnbenzoat	Schleimbekämpfung in Wässern der Papierindustrie
Tributylzinnbenzoat, Dialkylzinn (C ₄ bzw C ₈)- maleat, -dilaurat	Desinfektionsmittel
Monobutylzinnsulfid	PVC - Stabilisator

Antifouling-Farben

Selbstschleifende Antifouling- Farben setzen zwischen 2,4 und 12 $\mu\text{g cm}^{-2} \text{Tag}^{-1}$ Tributylzinn- spezie frei [16]. Mehr als 4000 verschiedene biologische Arten, wie z.B. Algen, Muscheln oder Schwämme, können dieses Fouling auslösen [17]. Wegen der hohen Giftigkeit für die Wasserindividuen ist in vielen Ländern der Gebrauch von Organozinnverbindungen in Antifouling-Farben für Sportboote verboten. Zwei verschiedene Antifouling-Farbtypen sind zu unterscheiden:

- 1) Zum einen werden Organozinnverbindungen in Farblacke dispergiert, aus denen sie dann herausgelaugt werden. Dieser Farbtyp zeigt nach dem Farbauftrag eine sehr hohe Auslaugrate, die mit der Zeit exponentiell abnimmt und eine Lebensdauer von 6 Monaten bis zu einem Jahr hat [16].
- 2) Ein anderer Typ sind die selbstschleifenden (self-polishing) Copolymer-Farben. Dabei werden Triorganozinnverbindungen chemisch an die Farbpolymere gebunden. Abb. 2 zeigt die Wirkung von selbstschleifenden Copolymer-Farben. Die Esterbindung zum Polymer wird

durch Wasser hydrolysiert, wobei das Triorganozinnmolekül freigesetzt wird. Die hydrophilen Carboxylgruppen des Polymers werden leicht durch das Wasser eliminiert, so kann sich immer wieder eine neue "aktive" Antifouling-Polymer-Schicht bilden, die wieder diese Organozinnverbindungen freisetzt [18]. Die copolymeren Antifouling-Farben haben eine Lebensdauer von bis zu 4 Jahren mit einer zeitlich konstanten niedrigen Auslaugrate von Triorganozinnverbindungen. Abb. 3 zeigt die verschiedenen Auslaugungen von beiden Farbsystemen.

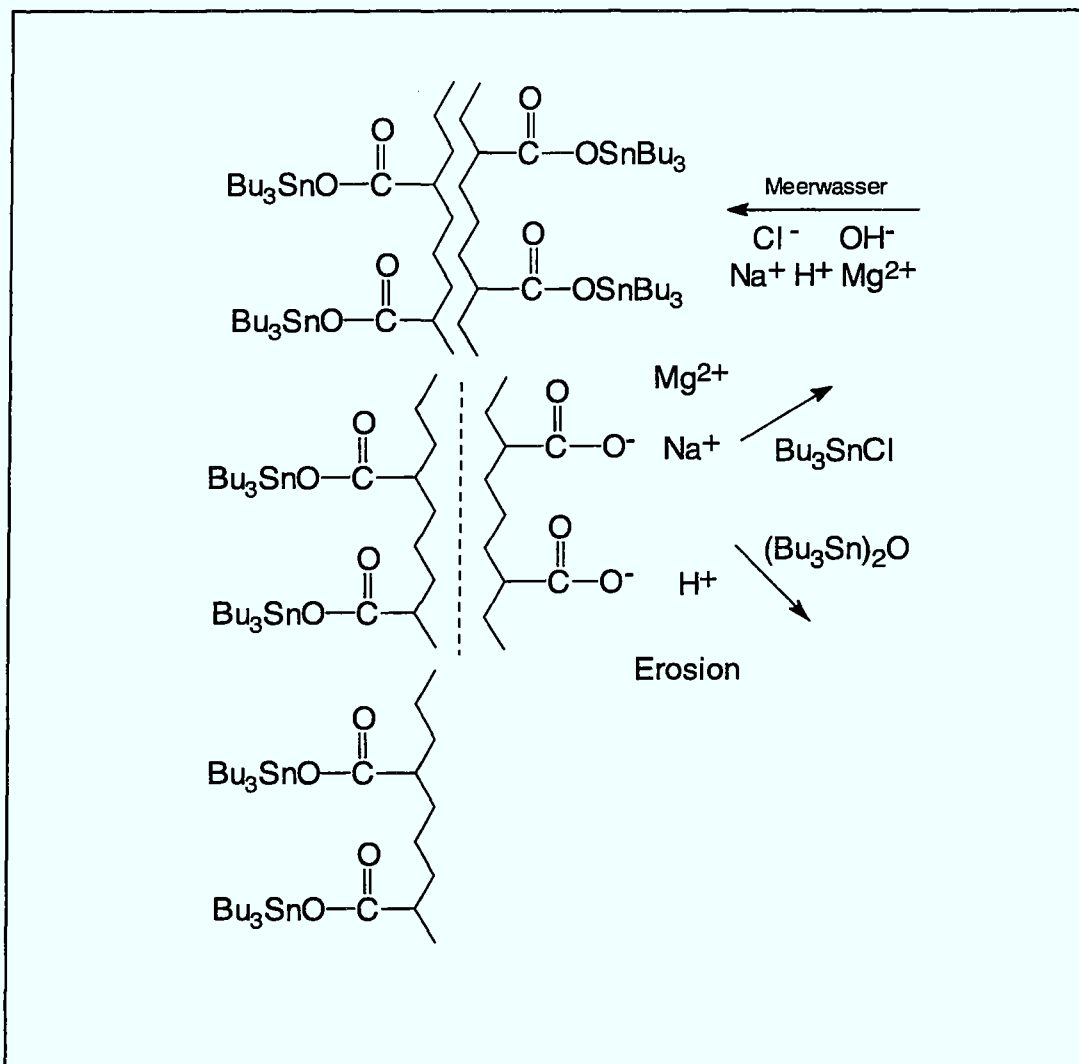


Abb. 2: Wirkung von organozinnhaltigen Antifouling-Farben

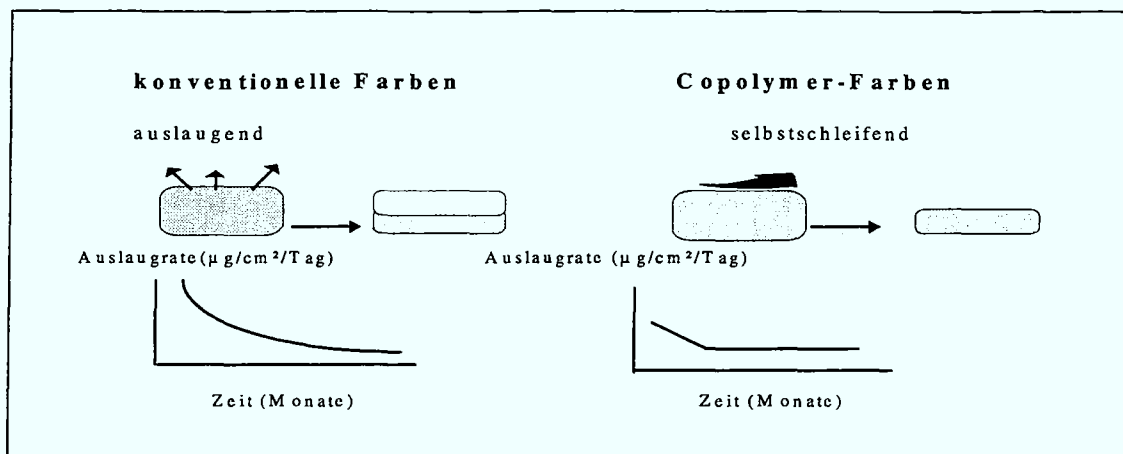


Abb. 3: Wirkungsweise von Antifouling-Farben

2.2 Toxizität und ökologische Bedeutung

Tabelle 2 zeigt, wie Art und Anzahl der organischen Substituenten am Zinnatom die toxische Wirkung der Alkylzinnverbindungen auf die unterschiedlichen Lebewesen bestimmen.

Mit zunehmender Kettenlänge nimmt die Toxizität an Menschen ab, so daß Dioctylzinnverbindungen zur Stabilisierung von PVC in Lebensmittelverpackungen zugelassen sind. Für Säugetiere sind Methyl- und Ethylverbindungen die schädlichsten. Längere Alkylketten sind für Bakterien giftig. Die Anionen leisten keinen Beitrag zur Toxizität, wenn sie selbst nicht physiologisch wirksam sind. Die Giftigkeit nimmt außerdem mit der Anzahl der organischen Reste (R) am Zinnatom zu ($\text{R}_4\text{Sn} \approx \text{R}_3\text{Sn}^+ > \text{R}_2\text{Sn}^{2+} > \text{RSn}^{3+}$).

Tabelle 2: Besonders toxische Zinnspezies in Abhängigkeit vom Organismus

Organismen	R in der toxisch aktivsten R_3SnX -Verbindung
Insekten	CH_3
Säugetiere	C_2H_5
Gram-negative Bakterien	n- C_3H_7
Fisch, Pilze, Gram-positive Bakterien	n- C_4H_9
Fisch, Pilze, Weichtiere	C_6H_5
Fisch, Milben	Cyclo- C_6H_{11}

Für aquatische Organismen sind Tributylzinn (TBT)- und Triphenylzinn (TPhT)- Verbindungen besonders giftig [18,19]. Schon im Konzentrationsbereich von 1 ng l^{-1} Wasser lassen sich Auswirkungen auf Organismen nachweisen. TBT ist ein langsam wirkendes Gift. Seine Toxizität, auf der Basis von Kurzzeittests ermittelt, wurde deshalb lange Zeit unterschätzt. Versuche, die über längere Zeiträume durchgeführt wurden, ergaben, daß Konzentrationen von 20 ng l^{-1} TBT die Fertilität von Muscheln negativ beeinflussen [20]. Bei bestimmten Fischarten (z.B. Guppy) wird ab 10 ng l^{-1} TBT das Wachstum gestört [21,22]. Tabelle 3 zeigt einige Toxizitätsdaten für verschiedene aquatische Organismen.

Tabelle 3: Toxizitätsdaten von Bis(tributylzinn)oxid gegenüber aquatischen Organismen

Organismus	Parameter	Konz. ($\mu\text{g/l}$)	Literatur
Guppy	$\text{LD}_{50}^*-7\text{d}$	16,0	[23]
Regenbogenforelle	$\text{LD}_{50}-12\text{h}$	11,8	[24]
Marine Algen	Wachstumsstop	0,4	[24]
Marine Algen	$\text{LD}_{100}-2\text{d}$	1,0	[25]
	Wachstumsstop	0,02	
Wurm (A. Critada)	$\text{LD}_{100}-4\text{d}$	0,8	[25]
Muschel (M. Edulis)	verringertes Wachstum	0,08	[26]
Auster (C. Gigas)	Wachstumsstop	0,3	[27]
Krebs (R. Harrisii)	$\text{LD}_{50}-12\text{d}$	6,4	[28]
Shrimps (A. Sculpa, alt)	$\text{LD}_{50}-4\text{d}$	0,7	[29]
Shrimps (A. Scilpa, jung)	$\text{LD}_{50}-4\text{d}$	0,3	[29]
Lachs (O. Tshawytscha)	$\text{LD}_{50}-4\text{d}$	0,3	[30]
Hummerlarve (H. Americanis)	$\text{LD}_{50}-1\text{d}$	8,0	[31]

*) Konzentration, bei der 50 % der Testorganismen sterben

Wirkungsmechanismus

Es werden eine Reihe von Störungen durch Trialkylzinnkationen auf die biologischen Lebensformen beschrieben:

- Bindung an aktive Zentren der Enzyme, z. B. über Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoffdonatoren, dadurch verhindern der Enzymaktivität [32,2],
- Störung des Ionentransports, [33]
- Zerstörung der Mitochondrienfunktion [34], damit Veränderung des normalen pH-Gradienten der Mitochondrienmembran und Verhinderung der oxidativen Phosphorylierung [35]
- Verhinderung der ATP-Synthese [36].
- in hohen Konzentrationen (mg l^{-1}) wirken sie als oberflächenaktive Stoffe und können dadurch biologische Membranen beschädigen.

Im makromolekularen Bereich werden Trialkylzinnverbindungen an spezifische Proteine gebunden. Aldridge [37] berichtete, daß Triethylzinnchlorid an ein Mol Katzen- oder Rattenhäoglobin gebunden wird und daß mindestens eine dieser Bindungen mit Histidin erfolgt. Über andere mögliche Bindungen wird wenig berichtet. Tan et al. [38] vermuten, daß die Sulfhydrylgruppe eine mögliche Bindungsstelle sein könnte. Die Bindung von Triethylzinnbromid mit Histidin und Cystein an Katzenhäoglobin konnte experimentell bestätigt werden [39] wie Abb. 4 zeigt:

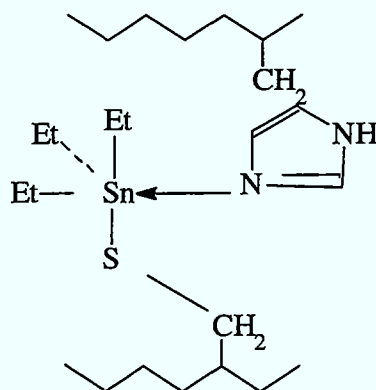


Abb. 4: Trialkylzinnbindungen mit Proteinen

Die Verbindung hat einen hohen Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{ow} (5500-7000), sie ist sehr partikelreaktiv und reichert sich in Wasserorganismen stark an [40]. Dieser hohe K_{ow} -Wert verdeutlicht, daß Organozinnspezies bevorzugt von organischer Materie gebunden werden. Lachse aus Zuchtfarmen, deren netzartige Behälter mit TBT imprägniert wurden, enthielten 0,28-0,9 mg kg⁻¹ TBT [30]. In Aal aus der Unterelbe wurden 0,76 mg kg⁻¹ TBT gefunden [8].

Über die Anreicherung in der Nahrungskette kann TBT auch in den menschlichen Körper gelangen. Es wurde zum Beispiel in Zellmembranen von Erythrocyten nachgewiesen. Dort beschleunigt es den Austausch von Chlorid- und Hydroxidionen durch die Membran. Ferner konnte eine Verbindungsbildung mit Thiolgruppen in Proteinen experimentell bestätigt werden [41]. Tetraalkylverbindungen werden im Organismus zu den entsprechenden Trialkylverbindungen abgebaut und entfalten ihre Wirkung daher über die gleichen Mechanismen wie diese. Die biologische Wirksamkeit von Diorganozinnverbindungen (R_2SnX_2) beruht ähnlich wie bei den trisubstituierten Verbindungen auf einer Behinderung der Sauerstoffaufnahme in den Mitochondrien. Der Mechanismus ist jedoch unterschiedlich. Er beruht bei Diorganozinnverbindungen auf einer Reaktion mit Enzymen oder Coenzymen, die Dithiolgruppen enthalten [42]. Im Gegensatz zu den Trialkylverbindungen beeinflussen daher bei den disubstituierten Zinnspezies die X-Gruppen die Toxizität der Verbindungen: So reagiert beispielsweise $(CH_3)_2SnCl_2$ leicht mit Dithiolgruppen und wirkt bei Ratten toxisch, während $(CH_3)_2Sn(SCH_2CO_2-i-C_8H_{17})_2$ zwei Zinn-Schwefel-Bindungen im Molekül besitzt und nicht mehr toxisch ist [15]. Eine Korrelation der Toxizität von Diorganozinnverbindungen mit ihrer Hydrophobizität ist nicht eindeutig nachgewiesen.

Die Toxizität der disubstituierten Verbindungen gegen Säugetiere nimmt, wie bei den Trialkylverbindungen, mit steigender Kettenlänge des organischen Restes ab. Eine Besonderheit bestimmter Dialkylverbindungen ist ihre Giftigkeit gegenüber Lymphozyten, die bei Ratten festgestellt wurde [15]. Dibutylzinndichlorid ist hochtoxisch für Warmblüter; die Verbindung

wirkt besonders auf das Zentralnervensystem [43]. Die Toxizität von Monoorganozinnverbindungen ist wenig untersucht, sie scheint zumindest gegenüber Säugetieren nicht hoch zu sein [15]. Anorganisches Zinn wird als nicht toxisch angesehen, da es bei physiologischen pH-Werten wenig reaktiv ist und seine Oxide kaum löslich sind.

2.3 Konzentrationen und Wege in der Umwelt

Die Verwendung von Antifouling-Farben bildet die Hauptquelle für den Eintrag der Butyl- und Phenylzinnverbindungen direkt in die Gewässer. Aus Agrochemikalien können Triorganozinnverbindungen durch Verflüchtigung von feuchten Oberflächen in die Atmosphäre gelangen oder durch Regenwasser in Böden und das Grundwasser eingetragen werden [44]. Über die Auslaugung von Organozinnspiezies aus PVC-Abfällen berichteten Boettner et al. [45].

In der Umwelt können Organozinn-derivate durch Umwandlungsprozesse und Metabolisierung aus den emittierten Organozinnverbindungen unmittelbar gebildet oder durch Methylierung aus anorganischen oder organischen Zinnspiezies erzeugt werden. In Abb. 5 ist ein Zinnkreislauf für mögliche Wege von Zinnverbindungen in der Umwelt dargestellt.

Einen großen Teil der nachweisbaren Organozinnverbindungen macht die Anwendung der Triorganozinnverbindungen als Biozide aus, obwohl der größte Teil der Organozinnproduktion für die PVC-Stabilisierung verwendet wird. 1977 wurden 450 t Trialkylzinnverbindungen über Antifouling-Farben ins Wasser abgegeben. Als Biozide wurden 1976 unter anderem in der Landwirtschaft 100 t verbraucht [7].

In Gewässern, entsprechenden Sedimenten, und in aquatischen Organismen können Organozinnverbindungen nachgewiesen werden, wenn diese z.B. als Schiffsfahrtswege genutzt oder mit Organozinnabfällen belastet werden. Tabelle 4 zeigt einige Werte für Butylzinnkonzentrationen in der Umwelt.

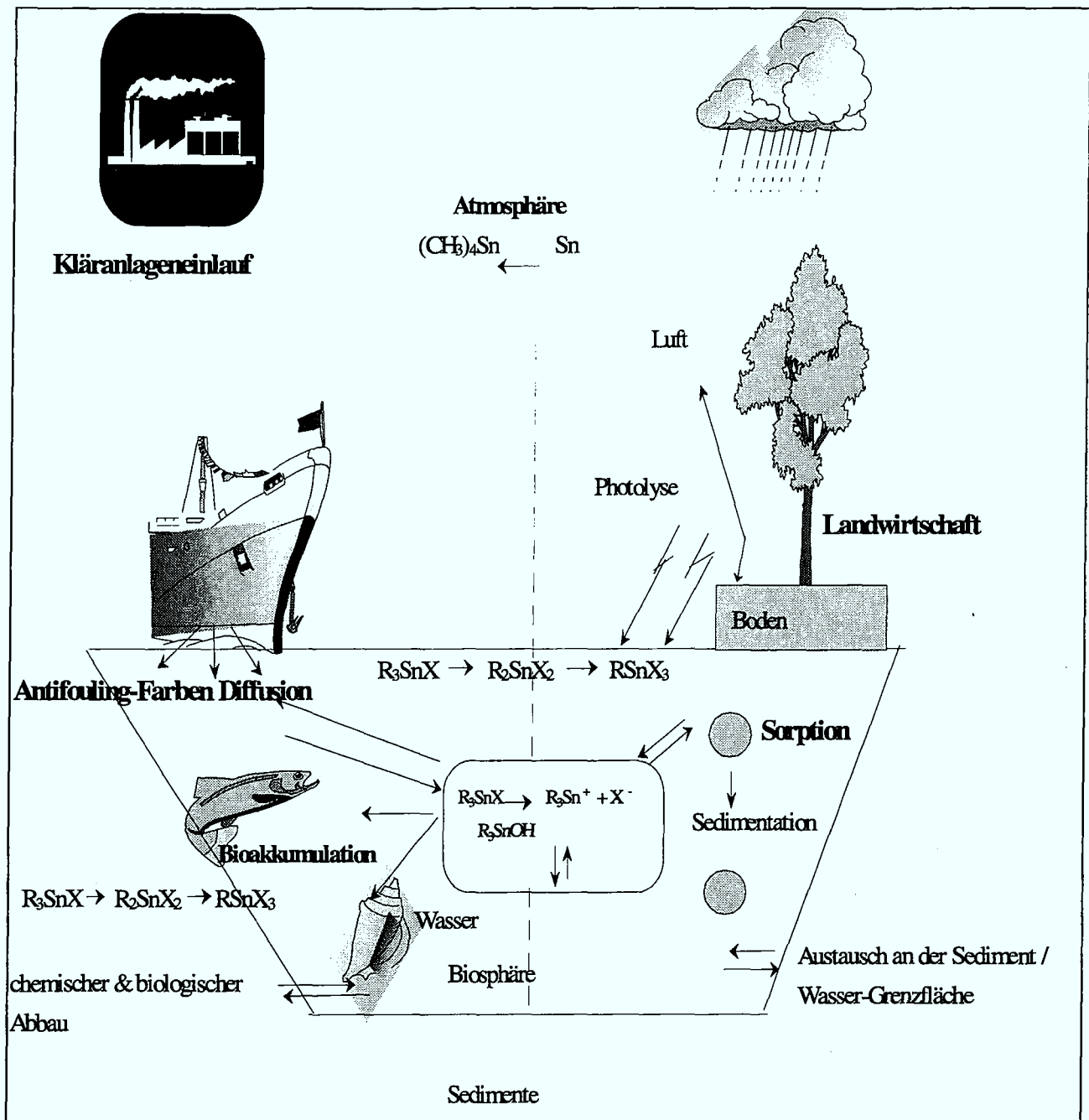


Abb. 5: Ein Kreislauf für Zinnverbindungen in der Umwelt

Tabelle 4: Konzentrationen von Butylzinnverbindungen in der Umwelt

Matrix \ Ort	MBT	DBT	TBT
<u>Wasser (ng / l)</u>			
Elbe, Dt. [9]	17,6	21,6	2,2
Sado Ästuar, Portugal [5]	6 - 60	19 - 160	39 - 870
Olerón, Frankreich [5]	5 - 92	0 - 34	62 - 91
Rhein Ästuar, Niederlande [5]	7	51	150
Toulon, Frankreich [46]	8 - 909	9 - 304	4 - 833
Schweiz [47]	5 - 21	2,4 - 16	1,8 - 5,5
Chesapeake Bay, USA [48]	18 - 102	25 - 233	34 - 367
<u>Fisch (ng / g), Frischgewicht</u>			
Frankreich [49]	27,5	27	112
Elbe, Dt. [9]	n.n.	-	ca. 30
(Fischleber)	10	20	200
Untere Elbe, Dt. [8]	n.n.	n.n.	760
Großbritannien [50]	n.n.	n.n.	n.n. - 4500
<u>Muschel</u>			
Sado Ästuar, Portugal [51]	n.n.	n.n.	16 - 114
Frankreich [49]	73	24,5	193
<u>Sediment (ng/g) Trockengewicht</u>			
Elbe, Dt. [9]	< 10 - 6770	< 10 - 39500	< 10 - 7333
Sado Ästuar, Portugal [5]	1 - 2100	1 - 9600	19 - 520
Olerón, Frankreich [5]	18 - 4931	14 - 3548	55 - 9274
Rhein Ästuar, Niederlande [5]	13 - 360	23 - 388	17 - 1247

Löslichkeiten

Allgemein lösen sich Organozinnverbindungen mit steigender Kettenlänge der organischen Reste und steigendem Substitutionsgrad weniger gut in Wasser. Tabelle 5 zeigt die Löslichkeit einiger Organozinnverbindungen in Wasser. Diese Löslichkeiten deuten an, daß selbst die unpolaren Tetraalkylzinnspezies in Wasser hochgradig toxische Konzentrationen erreichen können.

Die Werte für die einzelnen Verbindungen streuen in der Literatur stark. So werden für Tributylzinnacetat Werte zwischen 5 mg l⁻¹ und 256 mg l⁻¹ angegeben. Für Dibutylzinndichlorid schwanken sie zwischen 4 mg l⁻¹ und 92 mg l⁻¹ [15].

Tabelle 5: Löslichkeit von Organozinnverbindungen in Wasser [19])

Verbindung	Löslichkeit in Wasser (mg l⁻¹)
Dibutylzinndichlorid	47,5
Dibutylzinndilaurat	4,0
Diöctylzinndichlorid	0,02
Bis(tributylzinn)oxid	61,4
Tributylzinmlinoleat	26,6
Triphenylzinnychlorid	76,0
Tricyclohexylzinnychlorid	0,95
Tetraethylzinn	0,13
Tetraphenylzinn	0,0041
Tetraoctylzinn	0,0012

Untersuchungen über die Form von Organozinnverbindungen in wäßriger Lösung wurden vor allem mit leicht löslichen Methylverbindungen durchgeführt.

Me_3Sn^+ liegt bei pH-Werten unter 5 hauptsächlich als Trimethylzinnkation vor, bei höheren pH-Werten dagegen als Me_3SnOH . Das Trimethylkation besitzt in hydratisierter Form eine trigonal-bipyramidale Struktur mit den Wassermolekülen in axialer Stellung [52].

$\text{Me}_2\text{Sn}^{2+}$ liegt bei pH-Werten unter 4 als hydratisiertes Dimethylzinnkation vor, das eine oktaedrische Struktur mit trans-Methylgruppen aufweist. Bei physiologischen pH-Werten (6-8) liegt diese Verbindungen als $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$ vor. Über die Hydrolyse-Produkte von Monomethylzinn ist weniger bekannt, vermutlich liegt es in wäßriger Lösung vor allem als hydratisiertes Kation vor. Bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Tributylzinn (TBT) wurden bei pH 8 - was dem pH -Wert von Meerwasser entspricht - TBTCl , TBTOH und Carbonatkomplexe gefunden [40]. Man nimmt an, daß Organozinnverbindungen bei den in der Umwelt vorliegenden pH-Werten im Wasser vor allem als einfache neutrale Hydroxide vorliegen [15]. Das Anion kann jedoch in Abhängigkeit von den Bedingungen, wie der Salzkonzentration, so schnell wechseln, daß das Verhalten von gelösten Organozinnkationen in der Umwelt von einigen Autoren als unabhängig vom jeweiligen Gegenion bezeichnet wird [53].

2.4 Synthese und Abbau

Die technisch wichtigste Klasse der zinnorganischen Verbindungen sind die Organozinnchloride. Diese stellen die Ausgangsstufe für die Synthese der meisten anderen Verbindungen dar. Die unterschiedlichen Synthesewege für Organozinnverbindungen sind in Abb. 6 dargestellt. Der gebräuchlichste Weg zu Tri-, Di- und Monoorganozinnchloriden führt über die entsprechende Tetraorganozinnverbindung. R_4Sn -Verbindungen werden im allgemeinen aus SnCl_4 durch Grignard-Reaktion oder über aluminiumorganische Verbindungen hergestellt.

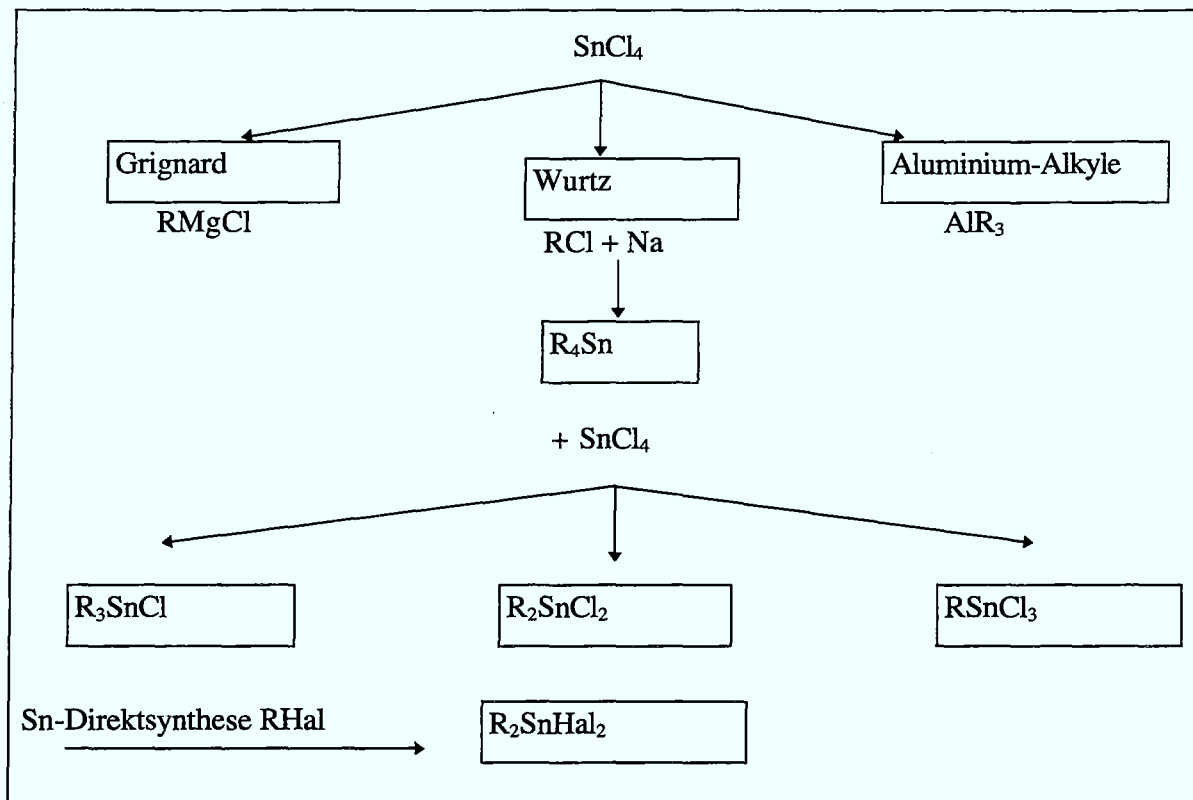
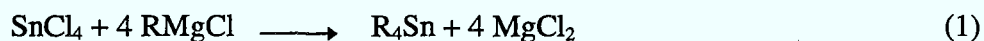


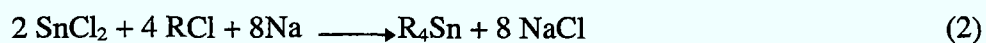
Abb. 6: Synthesewege für Organozinnverbindungen

Grignardreaktion



Beim Umsatz äquimolarer Mengen von Grignardreagenzien mit SnCl_4 entsteht ein Gemisch aus Mono-, Di-, Tri- und Tetraorganozinnverbindungen. Für diese Reaktion wird Ether (meist in einem höher siedenden inerten Lösungsmittel) benötigt.

Wurtz-Synthese



Durch die Bildung von Natriumalkylen läuft die Reaktion nicht vollständig ab und besitzt die gleichen Nachteile wie die Grignardreaktion [14]. Die Anwendung von Alkylzinnchlorid verbessert deutlich die Ergebnisse. Die Syntheseanlagen in der ehemaligen DDR nutzten diese Reaktion.

Organoaluminiumverbindungen



Der Vorteil dieser Reaktion ist, daß Organoaluminium mit Zinntetrachlorid direkt ohne Lösungsmittel umgesetzt werden kann.

Die wichtigste industriell genutzte Reaktion von Organozinnverbindungen ist die Transalkylierungsreaktion der Tetraverbindungen mit SnCl_4 , durch die tri-, di- und monosubstituierte Chloride entstehen:



Diese Reaktion wird in Richtung auf ein bevorzugtes Produkt gesteuert, indem man dieses aus dem Gleichgewicht entfernt. Ausgehend von Tetraalkyl- oder Tetraarylzinn lassen sich durch Transalkylierungsreaktionen mit Zinntetrachlorid (Kozeschkov-Reaktion) schrittweise Tri-, Di- und Monoorganozinnverbindungen erzeugen [54]. Transalkylierungsreaktionen werden industriell angewendet.

Abbau und Umwandlung

Die Sn-C-Bindung kann durch UV-Bestrahlung, γ -Bestrahlung, Hitze, sowie durch eine Vielzahl von chemischen Reaktionen zerstört werden. Tabelle 6 zeigt die geschätzten Halbwertszeiten des Abbaus von TBT in Wasser.

Wegen ihrer Instabilität gegenüber Licht und Temperatur sollten Organozinnverbindungen eigentlich schnell abgebaut werden. In der Umwelt können sie jedoch erhebliche Zeiten unzersetzt überdauern und sogar aus ungiftigen anorganischen Zinnverbindungen durch Methylierung gebildet werden:

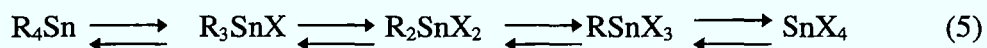


Tabelle 6: Vergleich der Halbwertszeiten des Abbaus von TBT in Wasser [53]

Vorgang	geschätzte $T_{1/2}$ in Monaten
Verdampfen	> 11
Chemischer Abbau	> 11
Photochemischer Abbau	> 3
Mikrobieller Abbau unter aeroben Bedingungen	5
Mikrobieller Abbau in Wasser / Sediment unter aeroben Bedingungen	4
Mikrobieller Abbau unter anaeroben Bedingungen	1,5

Abbau durch Mikroorganismen

Der Abbau von Organozinnverbindungen ist im Boden bis zum anorganischen Zinn nachgewiesen worden [55]. Unter anaeroben Bedingungen werden Tributylzinnverbindungen fast doppelt so schnell wie im aeroben Milieu abgebaut [56]. Einen signifikanten Einfluß auf den mikrobiologischen Abbau von Tributylzinnverbindungen hat das Nährstoffangebot. Bei Nährstoffüberfluß tritt das Zinnorganyl als Kohlenstoffquelle in den Hintergrund und die Halbwertszeit steigt.

Die Wirkung der Mikroorganismen auf die Zinnspezies in den Sedimenten ist von verschiedenen Parametern abhängig, so daß exakte Rückschlüsse auf Abbaumechanismen nicht gemacht werden können.

Chemischer Abbau

Der polare Aufbau der Zinn-Kohlenstoff-Bindung ($\text{Sn}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$) läßt einen nucleophilen Angriff am Zinnatom und einen elektrophilen Angriff am Kohlenstoffatom zu. So können Mineralsäuren, Carbonsäuren oder basische Verbindungen Organozinnverbindungen heterolytisch spalten.

Abbau durch UV-Strahlung

Die mittleren Dissoziationsenergien für Sn-C-Bindungen liegen im Bereich von 190-220 kJ mol⁻¹. Da UV-Licht der Wellenlänge 290 nm eine Energie von 300 kJ mol⁻¹ hat, ist eine photolytische Spaltung dieser Bindung möglich. Die Hauptabsorption der Organozinnverbindungen liegt in diesem UV-Bereich [57]. Bestrahlen von Bis(tributylzinn)oxid-Lösungen mit Licht unterschiedlicher Wellenlängen ändert die Halbwertszeiten deutlich. Bei der Wellenlänge 300 nm liegt die Halbwertszeit bei 1 Tag, bei

Licht mit der Wellenlänge 350 nm bei 18 Tagen und bei Sonnenlicht bei mehr als 3 Monaten [58].

In Ästuar- oder Flußwasser werden Halbwertszeiten von 6-14 Tagen für Tributylzinnverbindungen [59], von 8 Tagen für Tricyclohexylzinnhydroxid [44] und von 14 - 21 Tagen für Triphenylzinnhydroxid [60] gemessen. Maguire [58] gibt Halbwertszeiten von 89 Tagen an, wenn die Tributylzinnverbindungen in natürlichen Wasserproben simulierten Bedingungen ausgesetzt werden.

Metabolisierung in Säugetieren

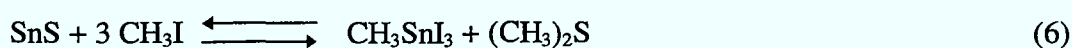
Organismen können Organozinnverbindungen metabolisieren bzw. abbauen. So wurde gezeigt, daß Ratten in vivo Tetraethylzinn in Triethylzinn [61] und Diethylzinnspezies in Monoethylzinnspezies [62] umwandeln. Arakawa et al. [63] konnten nachweisen, daß die Geschwindigkeit der Metabolisierung von R_4Sn zu R_3SnX mit zunehmender C-Kettenlänge abnimmt. Ward et al. [64] berichteten über den vollständigen Abbau von verschiedenen Triorganozinnverbindungen zu Diorgano-, Monoorgano- und anorganischem Zinn. Iwai et al. [65] zeigten, daß die Organozinnverbindungen in die Leber transportiert und dort vollständig dealkyliert oder dearyliert werden. Kimmel et al. [66] fanden bei in vitro Untersuchungen mit Rattenleber, daß es sich bei der Metabolisierung von Trialkylzinnverbindungen nicht nur um eine einfache Spaltung der Sn-C-Bindung handelt. Es kann zuerst die Alkylkette hydroxyliert werden und das α - als auch das β -Kohlenstoffatom reagieren. Anreicherungsfaktoren wurden um 4000 von ^{14}C -Bis(tributylzinn)oxid im Krebs *Rhithropaeopeus harrisii* [67] und bis zum 30.000fachen der Umgebungskonzentration von Tributylzinnverbindungen [68] angegeben.

Biologische Methylierung von Zinn

Seit den Arbeiten von Challenger et al. [69] über die Biomethylierung von Arsen und Selen und seitdem bekannt ist, daß aus anorganischen Quecksilberverbindungen in der Umwelt das sehr giftige Methylquecksilber gebildet werden kann, wurde die Biomethylierung intensiv untersucht. Laborexperimente lieferten hierfür einige Anhaltspunkte. Tetramethylzinn wurde aus *Pseudomonas*-Kulturen, die mit Sn^{IV} inkubiert wurden, nachgewiesen [70]. Über die Methylierung von Sn^{II} und Sn^{IV} haben viele Autoren [71-74] berichtet. Sn^{II} und Sn^{IV} wurden in Sedimenten aus Süßwasserseen inkubiert, anschließend wurden verschiedene Methylzinnspezies detektiert, hauptsächlich Trimethylzinn [73]. Eine andere Untersuchung fand Tetramethylzinn sowohl in sterilisierten als auch in nichtsterilisierten Sedimenten, denen Trimethylzinn zugesetzt worden war [71]. Daraus läßt sich ableiten, daß die Methylierung in den Umweltmedien nicht unbedingt ein biologischer Vorgang sein muß. Rapsomanikis et al. [75] und Craig et al. [76] wollten daher nicht ausschließen, daß Tetramethylzinn in Sedimenten durch Disproportionierung von Trimethylzinnverbindungen entsteht.

Tributylmethylzinn und Dibutyldimethylzinn, die nicht industriell verwendet werden, wurden in Hafensedimenten in Kanada von Maguire [68] nachgewiesen. Es wurde vermutet, daß es sich um die Methylierung von Butylzinnspezies im Sediment handelt.

Als Methylierungsmittel in der Umwelt werden in erster Linie Methylcobalamin, das Methylcoenzym des Cyanocobalamins (Vitamin B_{12}) und Methyljodid diskutiert. Aus Sn^{II} wird bei Zugabe von CH_3I Tri-, Di- und Monomethylzinn gebildet; Trimethylzinn war das Hauptprodukt [74]. Methyljodid, welches durch Algen oder Seegras in Gewässern gebildet wird, kann nur Sn^{II} -Verbindungen methylieren [73,77]. Methyljodid wird oxidativ an Sn^{II} -Verbindungen addiert, wie die Reaktion zwischen SnS und Methyljodid unter anaeroben und aeroben Bedingungen beweist. Es produziert Methylzinntrijodid [78]:



Auch andere natürlich vorhandene Carboniumionendonatoren reagieren mit Sn^{II} zu Methylzinnverbindungen [79]. Methylcobalamin ist in der Lage, aus Sn^{II} - und Sn^{IV} -Verbindungen Methylzinnspezies zu bilden [80,81]. Es wird hierbei kein Tetramethylzinn nachgewiesen [76].

Verschiedene Autoren führten Versuche mit Carbanionendonatoren (z. B. Methylcobalamin) durch. Rapsomanikis [75] fand, daß aus einer Mischung von Tri-, Di- und Monomethylzinn bei Zugabe von Methylcobalamin Tetramethylzinn gebildet wurde. Eine Methylierung von Sn^{II} oder Sn^{IV} durch Methylcobalamin konnte allerdings nicht nachgewiesen werden [76,82].

Aufgrund dieser Ergebnisse erscheint eine Methylierung von anorganischem Zinn oder Organozinnverbindungen in der Umwelt durchaus möglich. Dies muß nicht unbedingt durch biologische Vorgänge geschehen, sondern es kann sich dabei auch um eine chemische Reaktion mit natürlich vorhandenen Methylierungsmitteln handeln. Ob die in der Umwelt gebildeten Methylzinnspezies auf Organismen eine Wirkung haben, ist noch nicht geklärt. Blunen et al. [15] diskutierten einen natürlichen "steady state" der Methylzinnspezies in der Umwelt, der für die Organismen tolerierbar sei. Die Methylierung verschiedener Metalle oder Metalloide (Hg, Pb, As, Se) [83] bzw. Metalloxide [84] durch Methylcobalamin oder CH_3I führte zu einer Mobilisierung bzw. zu einer Bioverfügbarkeit dieser Elemente, wobei durch die Methylierung im allgemeinen ihre Toxizität verstärkt wird. Durch die Methylierung von anorganischen Zinnsalzen und die Bildung von flüchtigem Tetramethylzinn können toxische Zinnverbindungen in die Atmosphäre gelangen. Abschließend soll noch erwähnt werden, daß Methylzinnverbindungen, insbesondere Trimethylzinn, selbst als Methylierungsmittel für andere Metalle wirken können, wie im Falle von Quecksilber gezeigt werden konnte [85]. Die Methylierung von Metallen wurde früher auch in der Literatur als Detoxifikationsmechanismus der Zelle angesehen [86]. Das könnte aber nur für wenige Elemente wie As gelten, da andere Organometallverbindungen, z.B. die des Quecksilbers, des Bleis, des Selens oder besonders des Zinns toxischer als ihre anorganischen Ausgangsverbindungen sind.

2.5. Zinnspezies- Analytik

Verschiedene instrumentelle Methoden werden zur Gesamtzinnbestimmung angewendet. Hierzu zählen z.B. Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (INAA), Massenspektrometrie (MS), Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA) und Atomemissionsspektrometrie (AES).

Für die meisten instrumentellen Analysenverfahren müssen die Proben in gelöster Form vorliegen. Die für Feststoffproben geeignete Neutronenaktivierungsanalyse hat eine relativ schlechte Nachweisgrenze für Zinn in Umweltproben. Nach einer Abtrennung der Matrix lässt sich Zinn mit der radiochemischen Neutronenaktivierungsanalyse im Ultraspurenbereich (100-200 ng[Sn] g⁻¹) bestimmen [87]. Damit könnte Zinn in biologischen Proben quantifiziert werden. Mit der ICP-MS liegt die Nachweisgrenze für Zinn in Sedimenten bei 25 -50 ng [Sn] g⁻¹ [88].

Sn-Speziation im Spurenbereich

Bereits 1966 wurde die Gaschromatographie zur Trennung von Bleialkylen aus Benzin eingesetzt [89]. Für die Bestimmung von Zinnspezies sollte das Analysenverfahren aus drei Schritten bestehen: möglichst gruppenselektive Extraktion, dann speziesspezifische Trennung und anschließend elementspezifische Detektion. Die beiden letzten Schritte lassen sich z.B. durch die Kopplung einer chromatographischen Methode, wie GC oder HPLC, mit einem geeigneten Detektor realisieren. Eine Übersicht zur Kopplung mit atomspektrometrischen Detektoren geben Harrison et al. [89]. Die in der Literatur beschriebenen Methoden zur Zinnspeziation mittels GC basieren auf :

- der selektiven flüssig-flüssig-Extraktion mit einem unpolaren organischen Lösungsmittel und einem Komplexbildner [90]

- der Derivatisierung zu flüchtigen Hydriden oder alkylierten Verbindungen nach Umsetzung mit NaBH_4 bzw. NaBEt_4 im Trägergasstrom in einer Kühlfalle, die mit chromatographisch aktivem Material gefüllt ist ("purge and trap"-Methode) [91].

Für die GC-Trennung müssen generell die Alkylzinnionen vor der Trennung durch Derivatisierung in flüchtige, thermisch stabile Verbindungen überführt werden [92]. Dazu erfolgt zuerst eine Extraktion, bei der die Zinnspezies durch Ansäuern der Probe mit HCl oder HBr in die Halogenide überführt und mit Benzen, Dichlormethan oder Ether ausgeschüttelt werden [90].

Die Zugabe von Tropolon ermöglicht auch die Erfassung der Mono-Verbindung. In einer anderen Prozedur werden sie als Diethyldithiocarbamat(DDTC)-Komplexe extrahiert. Die Butylzinnverbindungen werden auch durch Umsetzung mit einer Grignard-Verbindung zu Tetraalkylzinn-Verbindungen derivatisiert und schließlich mit GC getrennt [90,82].

Ashby et al. [93] setzten ionische Zinnspezies "on column" in einem Vorsäulenreaktor mit NaBH_4 zu den Hydriden um. Siu et al. [94] berichteten, daß Mono-, Di- und Tributylzinnchloride in Gegenwart von 1 % HCl im Trägergasstrom die GC-Säule unzersetzt passieren können, allerdings muß hierbei mit Korrosionsproblemen gerechnet werden.

Die Halogenide lassen sich auch direkt trennen, jedoch ist die Auflösung schlecht. Die Mono- und Dialkylzinnverbindungen zeigen Adsorption und Reaktionen auf der Säule und Trialkylzinnverbindungen zersetzten sich.

Bei der High Performance Liquid Chromatography (HPLC) entfällt eine Derivatisierung zu flüchtigen Verbindungen vor der Bestimmung. Das chromatographische Verhalten der Organozinnkationen ist unabhängig von der Natur ihrer ursprünglichen Anionen [95]. Komplexe Trennprobleme können durch die Anwendung von Elutionsmittelgradienten gelöst werden. Die Entwicklung verschiedener Detektoren bzw. ihre Kopplung mit der HPLC stand in den achtziger Jahren im Vordergrund. In der Literatur sind Kopplungen mit UV- und

Fluoreszenzdetektoren (mit Nachsäulenderivatisierung) beschrieben [96,97]. Die HPLC wurde mit allen Arten der AAS kombiniert. In neueren Publikationen werden Kopplungen der HPLC mit der Atomemissionsspektrometrie [94] und der Massenspektrometrie [99-103] unter Verwendung eines induktiv gekoppelten Plasmas als Anregungsquelle (ICP-AES bzw. ICP-MS) beschrieben. Sie bieten zur Zeit die besten Nachweisgrenzen und sind vergleichbar mit denen der GC-FPD (flammenphotometrischer Detektor). Tabelle 7 zeigt Beispiele für Analysenverfahren auf der Basis chromatographischer Trennungen.

In dieser Arbeit soll für die Untersuchung von Methyl- und Butylzinnverbindungen in Fisch, Muscheln, Algen, Wasser und Sediment ein Extraktions-, Identifizierungs- und Bestimmungsverfahren entwickelt und optimiert werden. Die AAS wird als die am häufigsten verwendete Methode zur Bestimmung von Spurenelementen in einer Vielzahl von Probenmatrices benutzt. Sie kann eine hohe Selektivität und niedrige Nachweisgrenzen ($0,1-10 \mu\text{g l}^{-1}$) erreichen. Die hohe Selektivität wird durch den Einsatz elementsspezifischer Absorptionsprozesse mittels elektrodenloser Entladungslampen (EDL) bzw. Hohlkathodenlampen (HKL), die das zu bestimmende Element enthalten, erreicht.

Die "purge and trap"-GC-AAS bietet als elementspezifische und mit Hilfe der Retentionszeit auch als verbindungsselektive Analysenmethode die Möglichkeit, Organozinnverbindungen im Spurenbereich zu bestimmen. Methyl- und Butylzinnverbindungen werden im Trägergasstrom als flüchtige Tetraalkylverbindungen nach Umsetzen mit $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ in eine mit chromatographisch aktivem Material gefüllte Kühlfalle getrieben. Anschließend werden die Zinnspezies durch Erhitzen der Kühlfalle entsprechend ihrer Siedepunkte nacheinander in einen geheizten Quarzrohrfurnas zum AAS eluiert. In der Luft/Wasserstoff-Atmosphäre des Quarzrohrfurnas werden die Zinnverbindungen zerstört und Zinn atomisiert. Die Atomisierung des Zinns hängt bei den vorherrschenden Temperaturen von der Gegenwart freier Wasserstoffradikale abhängt [104]. In Gegenwart von Wasserstoffradikalen können die Sn-C-Bindungen ($190-220 \text{ kJ mol}^{-1}$) und auch die Sn-H-Bindungen (250 kJ mol^{-1}) der

Organozinnverbindungen gespalten werden. Der Vorteil dieser “purge and trap”-Methode gegenüber die organische Lösungmittelsextraktionen liegt darin, daß zumindest für Wasserproben keine vorherige Extraktion durchgeführt werden muß. Der Nachteil ist, daß höhere Organozinnverbindungen als Tetraäthylzinn aufgrund ihres geringeren Dampfdrucks nicht bestimmbar sind [105].

Tabelle 7: Analysenverfahren für die Bestimmung von Organozinnverbindungen

Verbindung/ Matrices	Anreicherung Extraktion	Derivatisierung	Trennung/Detek- tion	NWG ⁺	Lit.
Phenylzinn Wasser	Dichlormethan/ Hexan	Hydrierung	GC-ECD GC-FID	300 ng l ⁻¹ abs ⁺⁺ . 0,2 ng Sn	[106]
TBTCl Rattengewebe	Rückextraktion aus Ethylacetat	-	GC-ECD	1 µg kg ⁻¹ abs. 1 pg	[107]
Butylzinn	Benzen/Tropolon 0,05%	Methylgrignard	GC-MS	500 ng Sn	[90]
Butylzinn Wasser	Dichlormethan	Hydrierung	GC-MS	1-2 ng l ⁻¹	[108]
Butylzinn, Sn ^{IV} Wasser	Benzen/Tropolon 0,5%	Pentylgrignard	GC-FPD	20 ng l ⁻¹ Sn abs. 100 ng	[109]
Methylzinn Urin/Wasser	-	Hydrierung	Purge-trap GC-FPD	0,1 ng l ⁻¹ abs. 1 pg Sn	[103]
Methylzinn Hafenwasser	-	Hydrierung	Purge-trap GC-FPD	20 ng l ⁻¹	[70]
Butylzinn Wasser, Sediment	Hexan/Tropolon 0,05% Ether/Tropolon 0,25%	Ethylgrignard	GC-ECD GC-FPD	10 pg Sn (TBTCl) 3-15 pg Sn	[110]
Methyl,Butyl- zinn in Wasser & Sediment	-	Hydrierung	HG-AAS	abs. 1ng Sn	[91]
Methylzinn Seewasser	Benzen/Tropolon 0,1%	Butylgrignard	GC-Quarzrohr- ofen-AAS	abs. 100 pg	[111]
Butylzinn Sediment	Dichlormethan Tropolon	NaB(C ₂ H ₅) ₄ NaBH ₄	GC- Quarzrohrföfen- AAS	abs. 1,2-,4pg abs. 400- 700 ng	[93]
Organozinn Wasser	Dichlormethan/ Tropolon	Hydrierung on column	GC-Quarzrohr- ofen-AAS	abs. 80-300 pg	[112]
TBT-Kation	-	-	HPLC- Ionenspray-MS	5 pg Sn	[113]
Organozinn	-	-	HPLC-ICP-MS	0,4-1 ng Sn	[114]

+ Nachweisgrenze

++ Nachweisgrenze (absolute)

3. Experimentelles

3.1. Verwendete Geräte

Das GC-AAS-System besteht aus :

- einer Glassäule, mit 3 % SP 2100 (Methylsilikon) Chromosorb G AW-DMCS der Firma Supelco (Bellefonte, PA, USA) gepackt
- einer PTFE-Transferleitung (1/8 inch), 3-Wege-Ventil und SWAGELOK-Verbindungen der Firma GC-Chromatographie Service GmbH (Langerwehe, Deutschland)
- einem MHS-20 Hydridsystem der Firma Perkin Elmer (Norwalk, CT, USA) zur Fixierung des Quarzofens im Strahlengang und zur Thermostatierung
- einem Atomabsorptionsspektrometer 4000 mit einem EDL System 2-Power Supply zur Stromversorgung der verwendeten EDL-Lampe der Firma Perkin Elmer
- einem Integrator D-2500 Chromato-Integrator der Firma Merck-Hitachi (Darmstadt, Deutschland)
- einem HPGe Detektor und MCA (Multichannel Analyser) der Firma Canberra (Meriden, Connecticut, USA)
- einem Gasflußregler SHO-Rate der Firma Brooks Instruments B.V. (Elmshorn, Deutschland)
- einem Gasregelmanometer der Firma AGA Gas GmbH

Außerdem wurden eingesetzt :

Flüssigstickstoff der Firma Linde;

Gase der Firma Messer Griesheim (H_2 5,0, synthetische Luft und He 4,6);

Heizschnur HS (1225W), Temperaturreglergerät HT-30 und Mikroprozessor-Regler HT-50, Firma Horst (Bensheim, Deutschland);

NiCr-Ni-Thermoelement Thermocoax TKA 10/50/DIN der Firma Philips;

Mikrowellenaufschlußgerät MicrodigestTM A301 der Firma Prolabo-Merck;
Ultraschallbad der Firma Bandelin;
hochreines Wasser aus einer Anlage der Firma Millipore;
Zentrifuge CENTRIKON T-324 der Firma Kontron (Neufahrn, Deutschland);
Kunststoff-Zentrifugenröhrchen der Firma Kontron;
Feinwage AT 200 der Firma METTLER (Giessen, Deutschland);
Gefriertrocknungsanlage LYOVAC GT2 der Firma Leybold-Heraeus (Osterode am Harz, Deutschland);
pH-Redox- Meter GPAR 1400 der Firma Neolab (Heidelberg, Deutschland);
Pipetten und Dispensetten mit konstantem oder variablem Volumen der Firma Eppendorf (Hamburg, Deutschland).

3.2 Eingesetzte Chemikalien

Natriumtetraethylborat 98% (Strem, Kehl) wurde ohne zusätzliche Reinigung verwendet. Methanol ("gradient grade für Flüssigchromatographie") wurde von Merck bezogen, ebenso wie Salpetersäure und Salzsäure, beide in der Reinheit "Suprapur". Natriumacetat und wasserfreies CaCl_2 (Merck) wurden in der Reinheit 99% und Essigsäure (Riedel de Haen) in der Reinheit 96% eingesetzt.

Mono-, Di- und Trimethylzinnchlorid und Mono-, Di- und Tributylzinnchlorid (MMT, DMT, TMT, MBT, DBT und TBT) wurden von Aldrich (Wisconsin, USA) bezogen und ohne weitergehende Reinigung verwendet. Stammlösungen für Organozinnverbindungen wurden in Methanol angesetzt und enthielten ca. 1 mg (als Sn) der Verbindung pro ml. Sie wurden im Kühlschrank aufbewahrt und bleiben mindestens 6 Monate stabil.

3.3 Probenahme und Lagerung

Einer der wichtigsten Schritte zur Speziesanalytik ist die Probenahme und anschließend auch die Probenkonservierung und Lagerung. Unter anderen wurde darauf geachtet, daß:

- die Proben eine Bedeutung für die Umwelt, die Nahrungskette und den Menschen haben
- die Proben weit verbreitet sind, so daß Vergleiche mit anderen Orten möglich werden
- die Proben für die Probenahme das ganze Jahr hindurch in ausreichender Menge vorhanden sind
- die Proben einfach zu erreichen sind

Die gezielte Vorbereitung einer Probenahme ist sehr wichtig für das Gesamtprogramm. Dazu gehört die Festlegung der Probenahmestellen und der relevanten Probenarten. Die Vorbereitung dieses Teils verlangt eine sehr gute Kenntnis der Orte bzw. der Proben und deren physikalischer und biologischer Parameter. Nur eine standardisierte Probenahme und die Ausarbeitung detaillierter Probenahmerichtlinien führt zu einem sinnvollen Umweltmonitoring. Solche Unterlagen existieren bereits für die Untersuchungen der Umweltprobenbank des Bundes [115].

Ein zweiter wesentlicher Punkt ist eine kontaminationsarme Probenahme und ein verlustfreier Transport zum Lagerort. Bei der darauf abgestimmten Zinnspeziesanalytik ist mit besonderen Kontaminationsquellen zu rechnen, da Organozinnverbindungen z.T. in den Materialien vorhanden sind, die üblicherweise in metallspurenanalytischen Verfahren eingesetzt werden, nämlich den Polymeren. Es empfiehlt sich daher, sofern irgend möglich, Glas zu verwenden. Bei der Probenahme muß auch besonders auf Kontaminationsquellen geachtet werden.

Ein weiteres Problem bei der Speziesanalytik stellen Umsetzungen in den Proben selbst dar. Sie können eventuell durch eine spezielle Probenvorbehandlung vermieden werden. In der

Analytik ist es z.B. üblich, Proben zu trocknen, wäßrige Proben anzusäuern oder zur Vermeidung mikrobiologischer Umsetzungen Biozide zuzugeben. Allerdings führen diese Schritte bei der Analytik von Organozinnverbindungen zu Verlusten, Umsetzungen und Umwandlungen. Insbesondere bei den sehr mobilen Spezies (labil gebundene Zinnionen) führt eine Trocknung zur Immobilisierung durch die Bildung des unlöslichen SnO_2 . Aus diesen Gründen waren Proben, die im Rahmen der Umweltprobenbank gesammelt und frisch gelagert wurden, optimal für die Speziesanalytik. Die Proben wurden während aller Schritte nach der Sammlung, d.h. Transport, Vorbereitung und Lagerung bei Flüssigstickstofftemperatur $< (-150\text{ }^\circ\text{C})$ gekühlt. Mikrobielle Umsetzungen von Sn^{IV} zu Trimethyl- und Dimethylzinnspezies und Transalkylierungsreaktionen von trialkylierten Zinnspezies in tetra- und dialkylierte Spezies werden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ nicht beobachtet [116]. So soll eine Konservierung von unbehandelten Proben bei $-150\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von Jahrzehnten möglich sein. Die Umweltprobenbank bietet daher die Möglichkeit, frische Proben im gefrorenen Zustand bereitzustellen.

Probenahmestellen

Die ausgewählten Probenahmestellen sind in Abb. 7 und 8 dargestellt. Algen und Muscheln wurden in zweimonatigem Abstand von Eckwarderhörne, Cuxhaven und List-Sylt entnommen. Wasserproben wurden in Cuxhaven, Eckwarderhörne und noch an vier zusätzlichen Stellen an der Elbe (Prossen, Zehren, Barby und Cumlosen) erhalten. Fischproben wurden an zwei Stellen, in Wattenmeer der Nordsee und in der Unterelbe, genommen. Die zu sammelnden Proben spielen eine große Rolle im kontinuierlichen Monitoringprogramm.

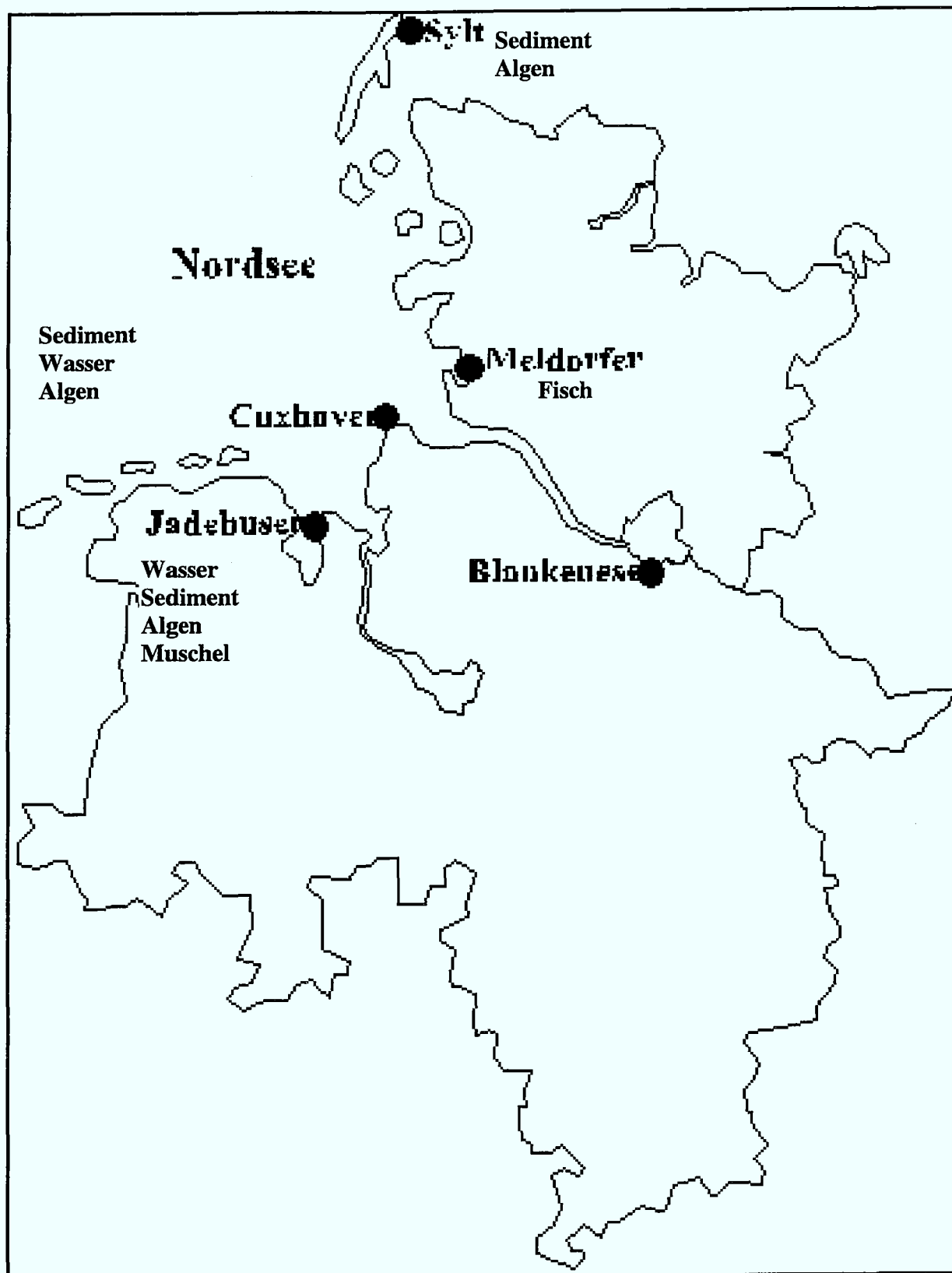


Abb. 7: Probenahmestellen in Nordsee und Unterelbe

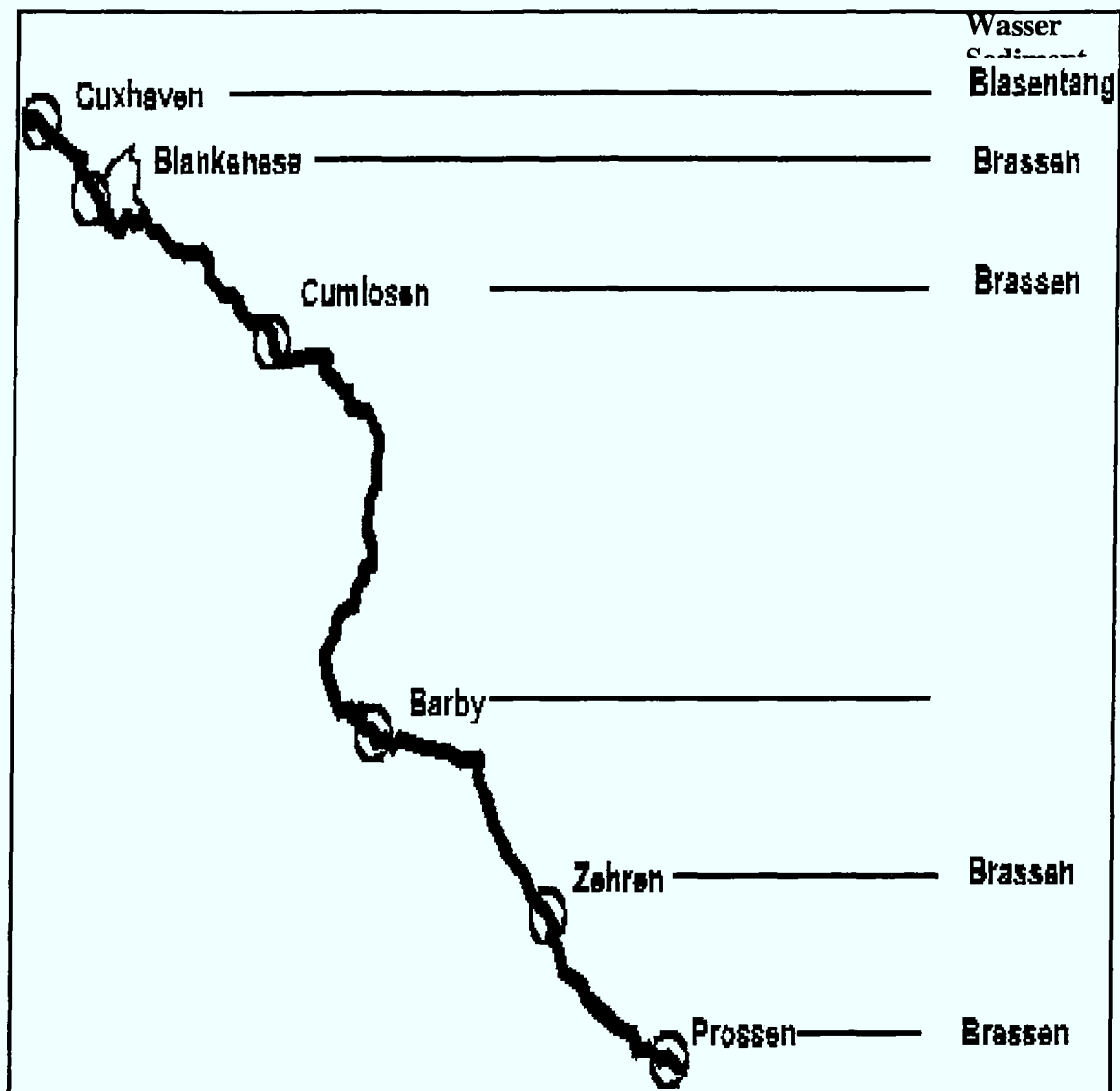


Abb. 8: Probenahmestelle in der Elbe

Probenahme

Bei Ebbe (Niedrigwasser) wurden pro Probenahme etwa 2,5 kg Muscheln portionsweise aus sämtlichen Sektoren des Probenahmestandorts gesammelt. Normalerweise waren 4-5 cm lange Muscheln vorhanden. Sie wurden mit Meerwasser mehrmals gespült, um Pflanzenteile und Fremdkörper zu entfernen. Im mobilen Labor wurden die Proben gewogen, in Probenbehälter verschlossen und beschriftet.

Algen wurden von der Steinbühne, im selben Bereich wie die Muscheln, entnommen. Etwa 2 kg Probe enthielt Algen mit einer durchschnittlichen Länge von 35 cm. Das Spülen und Einlagern erfolgte wie bei den Muscheln.

Fische wurden lebendig in mit Meerwasser gefüllten Behältern gesammelt, danach gewogen und seziert. Fischfilet und Innerei wurden getrennt gelagert und mit flüssigem Stickstoff bei -150 °C tiefgefroren. Wäßrige Proben wurden in Glasflaschen gesammelt und direkt nach der Probenahme ohne Ansäuern aufgearbeitet und analysiert.

Nach Beendigung der gesamten Probenahme (maximal 3 Tage) wurden die Proben in Flüssigstickstoff-Containern zur Probenbank transportiert, wo sie in großen Cryogefäßen bis zur weiteren Verarbeitung bei ≤ -150 °C gelagert wurden. Die gefrorenen Proben wurden mit dem Vorzerkleinerer und einer Cryomühle zu einem Homogenat verarbeitet. Diese Homogenate wurden in ca. 10 g Portionen in Szintillationsgefäße abgefüllt und sofort wieder tiefgefroren. Der Wassergehalt wurde separat bestimmt. Die Probenvorbereitung sollte so wenig Zeit wie möglich beanspruchen um sicherzustellen, daß sich die interessierenden Verbindungen nicht verändern.

3.4 Gesamtzinnbestimmung

Für die Gesamtzinnbestimmung wurde die radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse (RNAA) verwendet. Wie Byrne [87] empfahl, wurden 0,3-0,5 g der trockenen Proben in Polyethylen-Kapseln 20 Stunden mit einem Neutronenfluß von $4,5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bestrahlt. Nach einer Woche wurden die Proben mit H_2SO_4 , HNO_3 und H_2O_2 aufgeschlossen und schließlich in 10 ml Toluol extrahiert. Abb. 9 zeigt schematisch das Extraktionsverfahren.

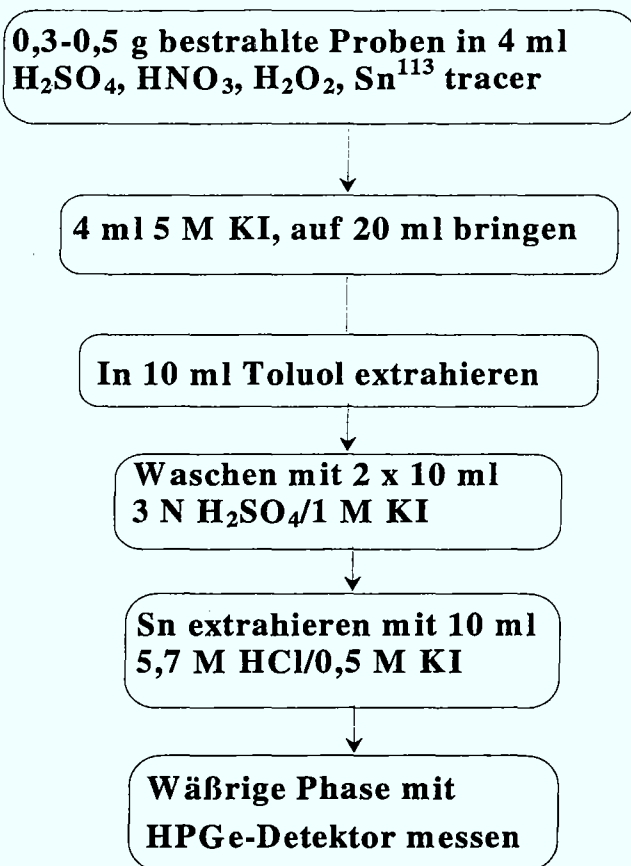


Abb. 9: Analysenverfahren zur Bestimmung von Gesamtzinn mittels RNAA

Die Aktivität des $\text{Sn}^{117\text{m}}$ Isotops ($T_{1/2} = 14$ Tage) wurde mit einem HPGe-Detektor (40% und 20% Effizienz), der mit einem Multichannel Analyzer (MCA) Canberra 90 gekoppelt war, gemessen. Die Ausbeute des Verfahrens lag zwischen 90-100%. Die Kalibrierung wurde mit Hilfe einer Zinnstandardlösung, die aus 2 mg metallischem bestrahltem Sn durch Auflösung in 2 ml konzentrierter H_2SO_4 und Auffüllen mit Reinstwasser auf 15 ml hergestellt wurde, durchgeführt. Die Genauigkeit des analytischen Verfahrens wurde mit den Referenzmaterialien NRCC TROT-1 (Lobster) und NIES-11 (Fisch) überprüft. Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung von Gesamtzinn in zertifizierten Referenzmaterialien.

Tabelle 8: Ergebnisse der Bestimmung von Gesamtzinn in zertifizierten Referenzmaterialien

Referenzmaterial	Konzentration (ng [Sn] g ⁻¹)	
	gefunden	zertifiziert
TROT-1 (Lobster)	262 ± 87	139 ± 11
NIES-11 (Fisch)	2430 ± 60	2400 ± 100

Tabelle 8 zeigt, daß für das Referenzmaterial NIES-11 gut übereinstimmende Werte gefunden wurden, während für das Referenzmaterial TROT-1 die Werte nicht so gut korrelieren. Dies könnte an dem niedrigen Zinngehalt des Referenzmaterials liegen. Da die Nachweisgrenze dieser RNAA-Methode zwischen 100-200 ng[Sn] g⁻¹ liegt, war der zertifizierte Wert nur schwer zu erreichen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Analytische Entwicklungen

Einer der ersten Versuche zur Trennung von Methyl- und Butylzinnverbindungen wurde von Hodge et al. [91] in Wasser- und Sedimentproben mittels Hydrid-AAS-Detektion unternommen. Die Zinnspezies wurden nach Umsetzen mit NaBH_4 in eine mit Glaswolle gefüllte Kühlfalle getrieben. Für die Kühlfalle wurde, wie von Randall et al. [117] empfohlen, ein PTFE-Schlauch verwendet. Um eine Beschädigung des PTFE durch die Heizdrähte zu vermeiden, wurde der PTFE-Schlauch in ein Glasrohr geschoben und dieses mit dem Heizdraht umwickelt; hierdurch wurde auch eine gleichmäßigere Erwärmung der Packung erreicht.

Als Packungsmaterial, das sich gleichermaßen für die Trennung von Methyl- wie auch von Butylverbindungen eignet, wird in der Literatur Chromosorb G AW-DMCS, beschichtet mit 3% SP 2100 (Methylsilikon), genannt [105,117]. Eigene Versuche mit ähnlichen Materialien verschiedener Hersteller ergaben, daß sich mit diesem Material tatsächlich die besten Ergebnisse erzielen lassen. Dieses Packungsmaterial wurde von Supelco bezogen. Es wurde mit Hilfe eines Trichters in den PTFE-Schlauch eingefüllt und etwas festgeklopft. Vor und hinter der Packung wurden Stopfen aus Glaswolle angebracht, um ein Austragen durch das Trägergas zu verhindern.

Die Versuche mit dem PTFE-Schlauch wurden zunächst mit einer U-förmigen Kühlfalle durchgeführt, die maximal 1 g des beschichteten Chromosorb-Materials aufnehmen konnte. Diese Messungen waren sehr reproduzierbar. Die Trennung der einzelnen Verbindungen war jedoch noch nicht ganz zufriedenstellend, da die Peaks relativ breit waren. Schärfere Peaks

können durch eine Erhöhung der Zahl der theoretischen Böden einer Trennsäule erzielt werden, d.h. praktisch durch eine Verlängerung der Säule.

In der Literatur wurden Versuche zur Trennung von Organozinnverbindungen mit Chromosorb-Material in einem ca. 90 cm langen U-förmigen Glasrohr, das mit einem Silylierungsmaterial behandelt war, beschrieben [118]. In dieser Arbeit wurde eine Glasspirale (ca. 90 cm x 3 mm i.d.), die mit ca. 4 g Sorptionsmaterial gefüllt war, als Kühlfalle verwendet.

Probleme beim Betrieb dieser Versuchsanordnung ergaben sich am Anfang vor allem daraus, daß das Trägergas Helium nach dem Durchströmen des Reaktionsgefäßes mit Wasserdampf gesättigt ist. Der Wasserdampf wird in der Kühlfalle ausgefroren, was eine Agglomeration des Packungsmaterials und dadurch einen Überdruck im System auslösen kann. Um ein Zufrieren des Packungsmaterials zu verhindern, wurde darauf geachtet, daß entweder die ersten 10 cm der Kühlfalle nicht mit Sorptionsmaterial gefüllt waren oder sich eine getrennte Wasserfalle vor der Kühlfalle befand, damit der Wasserdampf dort kondensieren konnte. Diese Probleme traten nicht mehr nach Verwendung eines 3-Wege-Ventils auf. Damit war ein bypass für das Reaktionsgefäß und der Einbau einer getrennten Wasserfalle vor der Kühlfalle möglich. Das Trägergas durchströmte das Reaktionsgefäß nur für die Zeit des Spülens oder Ausblasens (ca. 9 min). Wenn dies beendet war, wurde gleichzeitig mit dem Einschalten der Heizung für die Kühlfalle das Ventil so geschaltet, daß Helium unter Umgehung des Reaktionsgefäßes direkt in die Kühlfalle strömte. Als Wasserfalle wurden mit Kieselgel oder CaCl_2 gefüllte 6 cm Glasrohre, die mit einem Silylierungsmittel behandelt waren, getestet. Die Wasserfalle mit Kieselgel führt jedoch zur Zurückhaltung von Butylzinnverbindungen. Deshalb wurde eine CaCl_2 -Wasserfalle verwendet. Die Ergebnisse der Untersuchungen mit beiden Wasserfällen bezüglich der Wiederfindungsrate von Butylzinnspezies (aus Standardlösungen $0,3 \mu\text{g l}^{-1}$ für Mono- und Dibutylzinnspezies und $0,6 \mu\text{g l}^{-1}$ für Tributylzinnspezies) sind in Abb. 10 gegenübergestellt.

In der oben beschriebenen Weise konnte mit einer CaCl_2 -Packung fast zwei Monate gearbeitet werden, was etwa 400-600 Einzelmessungen entspricht. Die Packung wurde nach dieser Zeit wegen abrupter merklicher Abnahme der Wiederfindung ausgetauscht. Abb. 11 zeigt, daß bei der Wiederbestimmung von drei Butylzinnverbindungen aus einer Fischprobe nur zwischen 56-75 % der Gehalte an einer 2 Monate lang verwendeten Säule gefunden wurden.

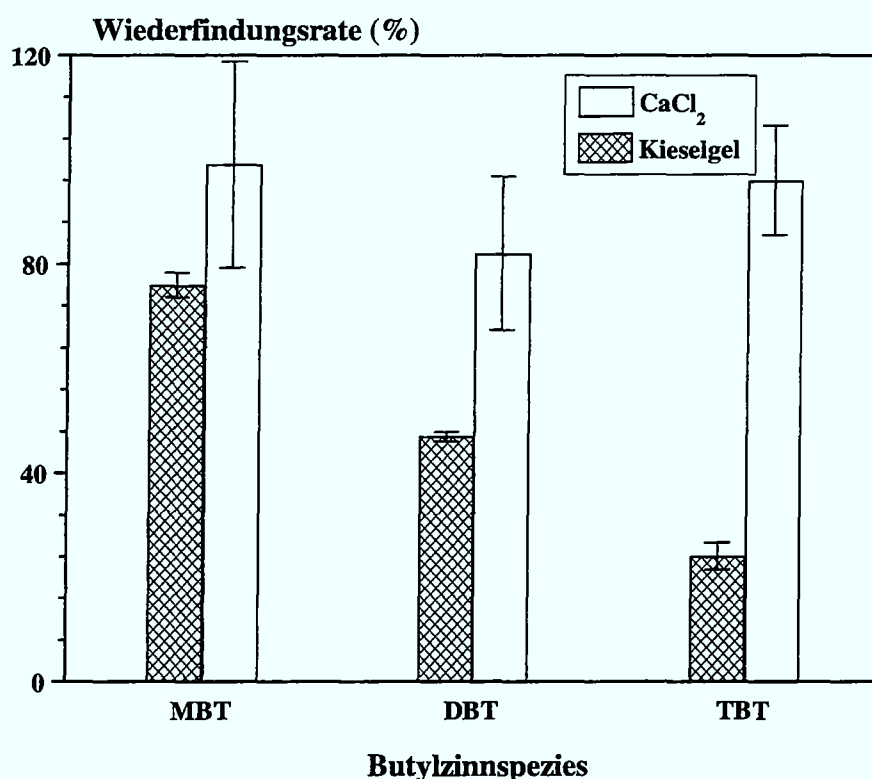


Abb. 10 : Vergleich der Wiederfindung von Butylzinnspezies ($0,3 \mu\text{g l}^{-1}$ Mono- und Dibutylzinn und $0,6 \mu\text{g l}^{-1}$ Tributylzinn) bei Verwendung von Wasserfallen mit Kieselgel bzw. CaCl_2

Mit dieser Versuchsanordnung konnten anorganisches Zinn sowie alle Methyl- und Butylzinnverbindungen außer den Tetrabutylzinnverbindungen bestimmt werden.

Im Falle von Tetrabutylzinn sowie der Phenyl- und Cyclohexylzinn-Verbindungen werden die Peakflächen und die Trennung schlechter. Die Ursache für die geringe Empfindlichkeit und das starke "tailing" bei diesen Verbindungen lag wahrscheinlich darin, daß die Apparatur zu viele

relativ kalte Stellen aufwies, an der Verbindungen mit hohem Siedepunkt auskondensieren können. Da außerdem die Trennleistung der verwendeten Packung für die schwerflüchtigen Verbindungen offensichtlich nicht gut war, hätten diese Verbindungen mit einer anderen Packung bestimmt werden müssen. Aufgrund dieser apparativen Schwierigkeiten wurde auf die Bestimmung der schwerflüchtigen Verbindungen verzichtet und die Analyse auf Mono-, Di- und Trimethylzinn sowie Mono-, Di- und Tributylzinn beschränkt.

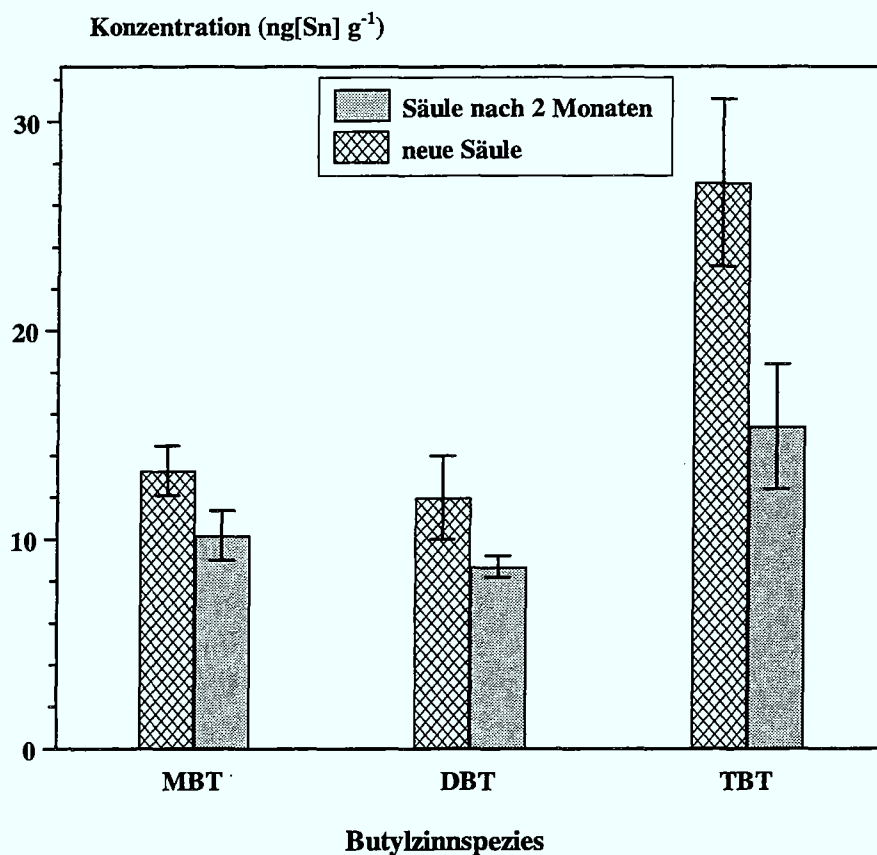


Abb. 11 : Einfluß der Verwendungsdauer der gepackten Säule auf das Analysensignal

4.1.1 Aufbau der GC-AAS-Kopplung

Die entwickelte Kopplung besteht aus drei Teilen, einem Reaktionsgefäß für die Derivatisierung, einer Kühlfalle (silanisiertes Glas-W-Rohr) und einer Quarzrohrfurn-Atomabsorptionsspektrometrie. Der Aufbau der Apparatur ist schematisch in Abb. 12 dargestellt.

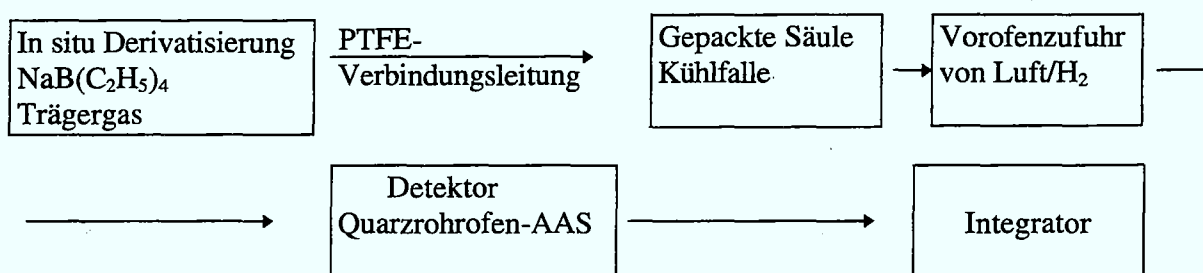


Abb.12 : Schematische Darstellung des Aufbaus der GC-AAS-Kopplung

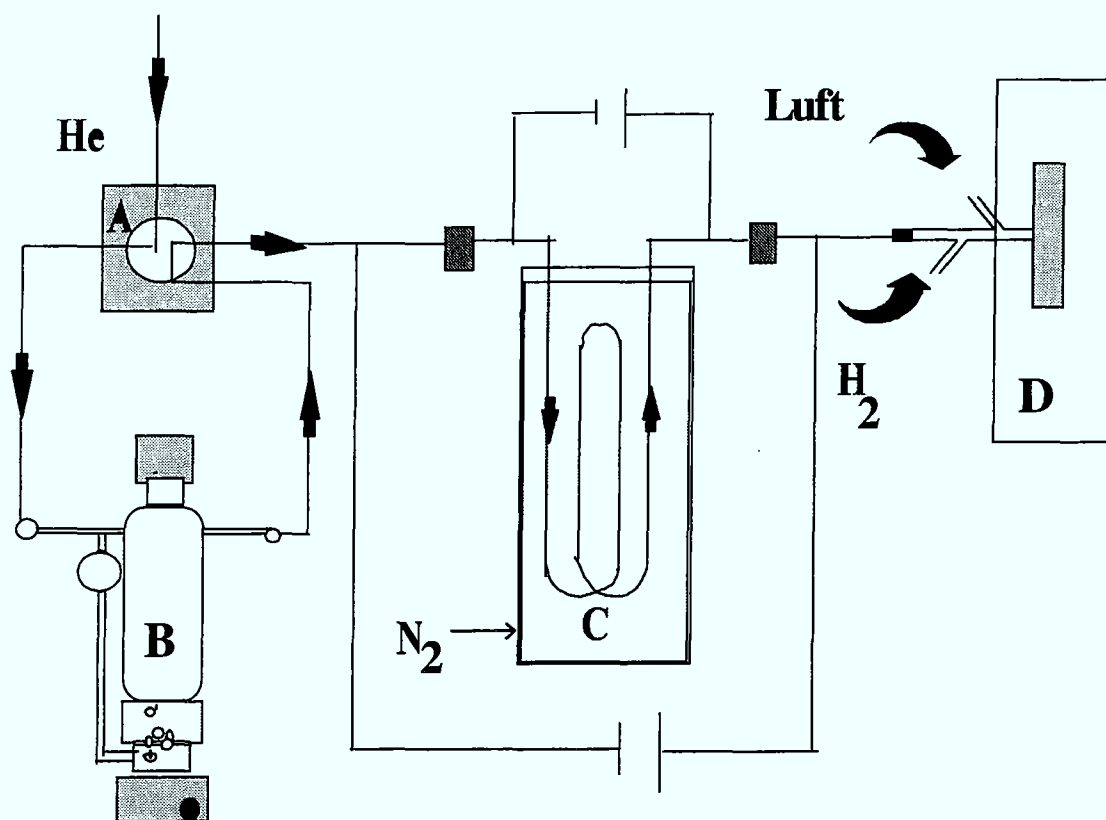
Das Quarzrohr wurde als Atomisierungsküvette benutzt, welche sich im Strahlengang einer EDL- bzw. einer HKL-Lampe befindet. Die Atomisierungsküvette ist mit drei Quarzrohren verbunden, die an den Verbindungsstücken durch SWAGELOK-Dichtungen befestigt sind. Aus der gepackten Säule ragt die heizbare PTFE-Verbindungsleitung in das mittlere Quarzrohr. Diese Verbindungsleitung läßt sich kontinuierlich auf bis zu 200 °C aufheizen. Ein Heizen dieser Verbindungsleitung sorgt für eine schnelle Signalerzeugung und verhindert ein Peaktailing durch Kondensationseffekte hochsiedender Verbindungen. Links und rechts am Quarzrohr wurden Wasserstoff und Luft zugeführt. Die Atomisierungsküvette ließ sich kontinuierlich bis auf 1000 °C aufheizen.

Die Signalintensität kann durch die Zufuhr von Wasserstoff/Luft-Gemischen in den Küvettenraum gesteigert werden. Die Organometallverbindungen wurden in der Quarzküvette durch Radikalreaktionen zersetzt und atomisiert. Besonders muß auf die Gasflußgeschwindig-

keit und das Reaktand-Gasgemisch geachtet werden, da die Intensität des Signals von der Zahl der Teilchen einer Komponente, die in einer Zeiteinheit in den Detektor gelangen und dort Licht absorbieren, abhängt.

Als Reaktionsgefäß wurde ein 100 ml Glasgefäß mit Schraubdeckel benutzt. In das Gefäß wurde Natriumtetraethylborat-Lösung gegeben, um die zinnorganischen Verbindungen zu derivatisieren. Das Trägergas Helium wurde durch eine Glasfritte kurz über dem Boden des Gefäßes zugeführt und diente so gleichzeitig zur Durchmischung der Lösung. Das Reaktionsgefäß war durch PTFE-Leitungen mit der Kühlfalle verbunden, die im einfachsten Fall aus einem Glas-U-Rohr bestand und mit Widerstandsdraht (ca. 8 m x 0,3 cm) als Heizung umwickelt war. Die Richtung des Trägergasstroms wurde durch ein 3-Wege-Ventil kontrolliert. Die Temperatur der Kühlfalle wurde durch ein NiCr-Ni-Thermoelement mit einem Temperaturreglergerät (Fa. Horst) überwacht. Die maximale Temperatur für die Kühlfalle wurde auf 200 °C begrenzt. Diese Temperatur war einerseits hoch genug, um die schwerflüchtigste Verbindung, Tributylzinnmonoethyl, ohne tailing eluieren zu lassen, andererseits niedrig genug, damit keine Zersetzung der Packung auftrat.

Die Kühlfalle war durch PTFE-Leitungen und -Kopplungen mit dem Quarzrohrföfen des Atomabsorptionsspektrometers verbunden. Alle PTFE-Leitungen und SWAGELOK-Verbindungen waren mit Heizschnur (Fa. Horst, max. 300 W) umwickelt, um die Kondensation der hochsiedenden Verbindungen zu vermeiden. Dies wurde mit einem ca. 0,5 mm x 250 mm großen NiCr-Ni-Thermoelement überprüft. Abb. 13 zeigt den Aufbau der GC-AAS-Kopplung.



(A) 3-Wege-Ventil, (B) Reaktionsgefäß, (C) GC und (D) Quarzrohrfurn-AAS

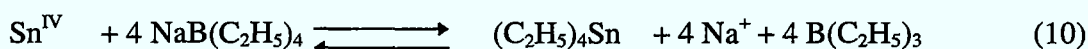
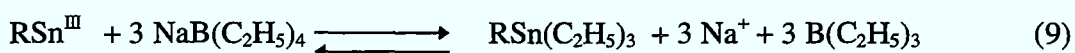
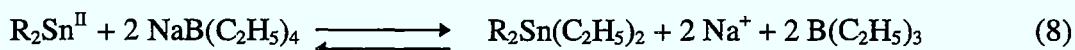
Abb. 13 : Aufbau der GC-AAS-Kopplung

Für die weitere Optimierung der Kopplung sowie der Derivatisierungsreaktion wurde der Einfluß verschiedener Parameter auf die Peakflächen der einzelnen Zinnspezies überprüft. Um das Verfahren zu optimieren, wurden Versuche durchgeführt, bei denen verschiedene Reaktionszeiten, Ausblaszeiten, Heliumströme und Kühlfalltemperaturprogramme getestet wurden.

4.1.2 Optimierung der Derivatisierung

Umsetzung von frischen Proben mit Natriumtetraethylborat

Die Möglichkeit zur Stabilisierung und Trennung der Zinnspezies durch direkte Derivatisierung beruht auf der Umsetzung von Proben mit Grignardreagenzien oder Natriumtetraethylborat. Grignardreagenzien lassen sich erst nach der Extraktion der Zinnspezies in wasserfreie organische Lösungsmittel einsetzen. Daher können frische, wasserhaltige Proben nicht direkt derivatisiert werden. Derartige Probleme sollten sich vermeiden lassen, wenn die nassen Proben mit $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ umgesetzt werden, da dieses Ethylierungsreagenz auch in wässrigen Medien einsetzbar ist. Aus wässrigen Umweltproben wurden von Rapsomanikis et al. [119] ionogene Organobleiverbindungen und ionische Bleiverbindungen in Ethylbleiderivate umgewandelt. Die Derivatisierung unterschiedlicher Hg- und Pb-Salze mit R_3B -Komponenten (Triorganoborat) zur Herstellung vollalkylierter Metallspezies ist von Honeycutt et al. [120] untersucht worden. Die Derivatisierung der Zinnverbindungen mit $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ sollte entsprechend den von Marshall et al. [121] für Bleiverbindungen formulierten Reaktionsgleichungen verlaufen:



Ein Vorteil dieser Umsetzung ist, daß sowohl Organozinnverbindungen als auch anorganische Sn^{II} - und Sn^{IV} -Verbindungen derivatisierbar sind. SnO_2 reagiert nicht mit $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

Bei den in der Literatur beschriebenen Untersuchungen [116] wurde den Proben meist durch Gefriertrocknung das Wasser entzogen. Dabei kommt es jedoch zu Veränderungen bei den

flüchtigen Organozinnverbindungen, wie den Methylzinnspezies. Die Abb. 14 zeigt den Einfluß einer derartigen Trocknung auf die Methylzinnspezies in einer Aalmutter-Fischprobe. Die flüchtigen Organozinnspezies gingen während der Gefriertrocknung zum Teil direkt durch das Vakuum verloren. Eine Gefriertrocknung bedeutet daher einen unkontrollierbaren Einfluß auf die Probe, so können z.B. auch anorganische mobile Zinnverbindungen durch Wasserentzug in Zinndioxid umgewandelt werden. Die Ergebnisse der Bestimmung von Butyl- und Methylzinnspezies in frischen und trockenen Fischproben (Brassen-Muskulatur/Elbe 1993 und Aalmutter-Muskulatur/Nordsee 1993) sowie die Ergebnisse der Gesamtzinngesamt (Sn_t)-Bestimmung in trockenen Proben mittels radiochemischer Neutronenaktivierungsanalyse (RNAA) sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Es wird deutlich, daß auch bei Proben ohne nachweisbare Methylzinnspezies, wie der Brassen-Muskulatur, das Muster der Butylzinnspezies durch Wasserentzug geändert wurde. Um diese Vergleiche einfacher zu gestalten, wurden die Ergebnisse von trockenen Brassen-Muskulaturproben zur Berücksichtigung des Wassergehalts auch auf Frischmassebezug umgerechnet und in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Tabelle 9: Methyl- und Butylzinnspezies in frischen und getrockneten Fischproben

Probe	Zustand und Bezug	Konzentration (ng[Sn]g ⁻¹)						
		MMT	DMT	TMT	MBT	DBT	TBT	Sn _t
Aalmutter-93	frisch	17 ± 0,5	13 ± 0,4	20 ± 3	13 ± 1	12 ± 2	27 ± 4	93
	trocken	n.n.	n.n.	n.n.	68 ± 8	126 ± 11	75 ± 13	443
Brassen-93	frisch	n.n.	n.n.	n.n.	60 ± 5	28 ± 1	202 ± 17	323
	trocken	n.n.	n.n.	n.n.	393 ± 20	214 ± 45	787 ± 50	1517

MMT, DMT und TMT sind Mono-, Di- und Trimethylzinn, MBT, DBT und TBT sind Mono-, Di- und Tributylzinn, Sn_t = Gesamtzinngesamt.

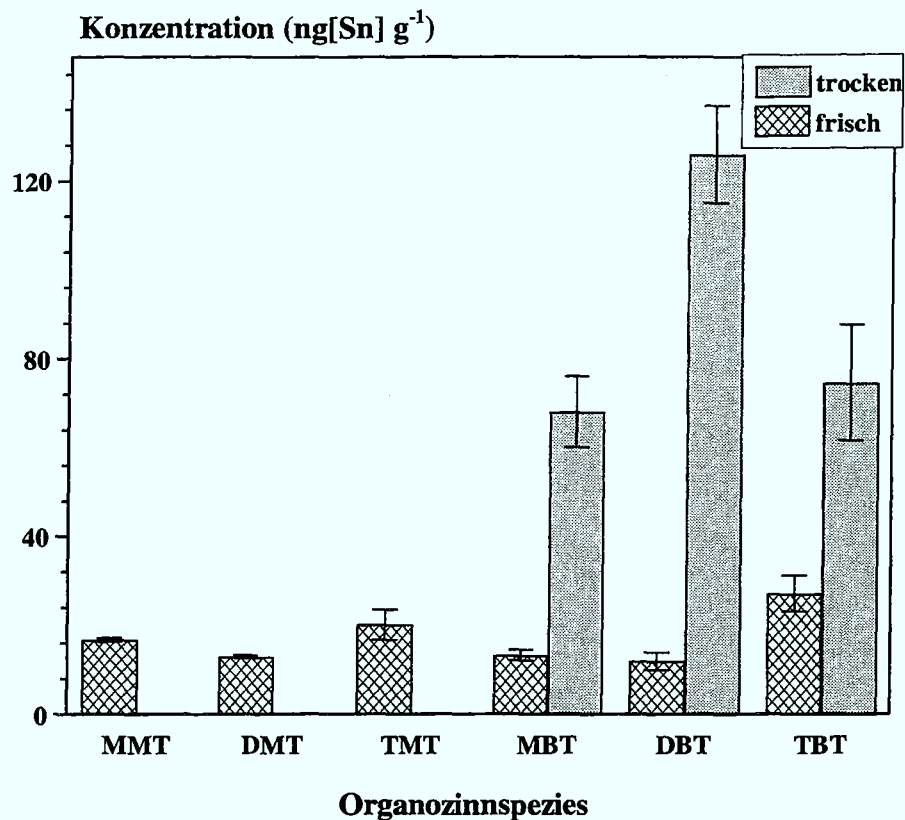


Abb. 14: Einfluß der Trocknung auf die Zinnspezies-Muster

Tabelle 10: Vergleich des Butylzinnmusters in frischen und trockenen Brassenmuskulaturproben (Bezug immer Frischgewicht)

Zustand	Konzentration (ng [Sn] g ⁻¹)				
	MBT	DBT	TBT	ΣOT	Sn _t
frisch	60 ± 5	28 ± 1	202 ± 17	293	323
trocken	83 ± 4	46 ± 10	167 ± 11	296	323

ΣOT Summe der Organozinnspezies mit NaB(C₂H₅)₄-Umsetzung

Sn_t Totalzinngesamt, auf Frischgewicht bezogen.

pH-Einfluß

Die Derivatisierung von Butyl- und Methylzinnspezies mit $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ war vom pH-Wert abhängig. Ein hoher pH-Wert stabilisiert das $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ und die Bildung von reaktiven Multihydroxylorganometall-Anionen wird verhindert. Bei niedrigem pH-Wert zersetzt sich die Verbindung schnell mit H^+ nach folgender Reaktion:



Deshalb mußte ein optimaler pH-Wert für die Derivatisierung eingestellt werden, wie dies schon von Martin et al. [122] für die Bestimmung von Organozinnspezies in wäßriger Lösung empfohlen wurde. Dies ließ sich durch Versuche mit Standardlösungen von Butyl- bzw. Methylzinnchlorid in Pufferlösungen bei verschiedenen pH-Werten realisieren.

Abb. 15 zeigt die Abhängigkeit des Derivatisierungsergebnisses von den pH-Werten 2, 4 und 14. Bei hohem bzw. niedrigem pH-Wert waren die Ausbeuten der Ethylierungsreaktion für die einzelnen Organozinnverbindungen unterschiedlich. Es ließ sich eine Abhängigkeit von Substituierungsgrad und Alkylgruppe des Organozinns beobachten, wobei sich die Methylzinnverbindungen ähnlich den Butylzinnverbindungen verhielten. Tributylzinn muß im Gegensatz zu Monobutylzinn nur einmal alkyliert werden und Dibutylzinn kann zu einer symmetrischen Verbindung reagieren.

Die Ethylierungsreaktion ist eine nucleophile Reaktion und die Anziehungskraft des Organozinns für die nucleophilen Gruppen hängt vom Substituierungsgrad ab. Dibutyl- und Dimethylzinn bzw. Tributyl- und Trimethylzinn werden eine ähnliche Fähigkeit besitzen, chemisch nucleophile Gruppen anzuziehen. Die besten Derivatisierungsergebnisse wurden bei $\text{pH } 4 \pm 0,5$ erreicht.

Im Gegensatz dazu wurden die besten Ergebnisse für Monomethylzinn bei niedrigen pH-Werten erreicht. Eine Erklärung hierfür kann in der hohen Polarität und Solvation liegen. Bei niedrigem pH-Wert (ca. pH 3) wurde die Solvation verringert und folglich die Ethylierungsausbeute erhöht. Um die partielle Zersetzung von $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ bei diesem niedrigen pH-Wert zu kompensieren, wurde eine größere Menge an $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ benutzt.

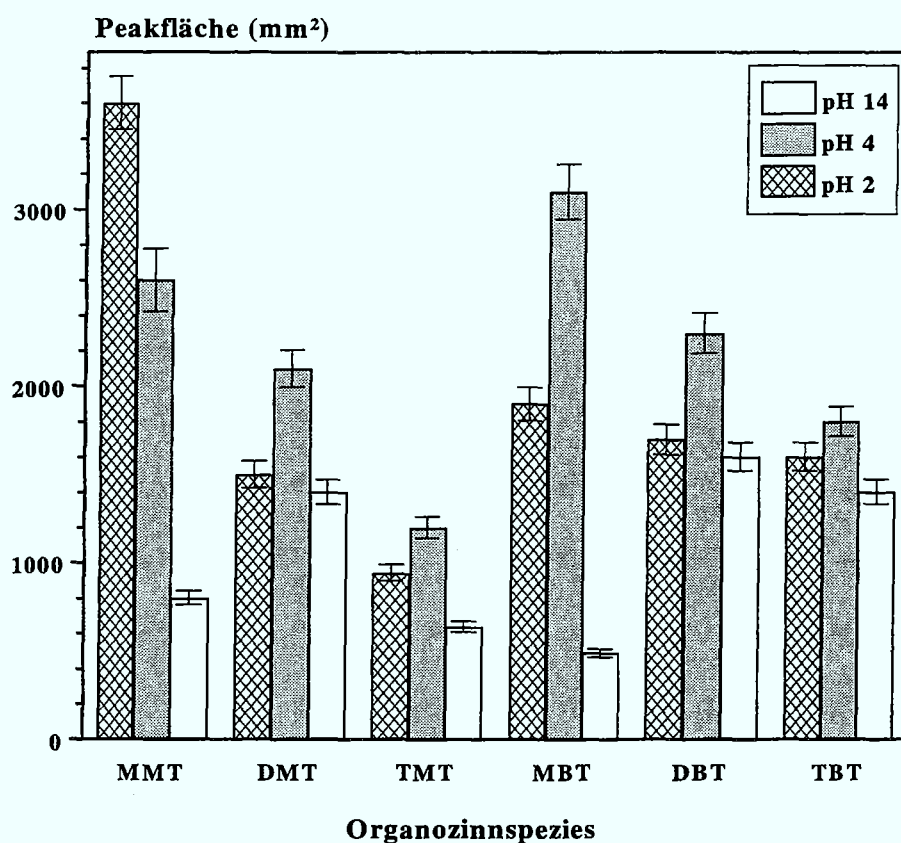


Abb. 15: pH-Einfluß auf die Derivatisierung

4.1.3 Optimierung der GC-AAS-Kopplung

Reaktions- und Gasspülzeiten

Um die minimale Reaktionszeit für die Ethylierungsreaktion zu finden, wurde der Einfluß dieses Parameters auf das AAS-Signal untersucht. Abb. 16 zeigt nur geringfügige Unterschiede in den resultierenden Peakflächen. Zur Sicherheit wurde bei der Durchführung der Messungen jedoch im allgemeinen eine Reaktionszeit von 5 Minuten eingehalten.

Um die Ausblaszeit zu optimieren, wurden Versuche durchgeführt, bei denen das Reaktionsgefäß nach 3, 5 und 9 Minuten durch Drehen des 3-Wege-Ventils vom Heliumstrom abgekoppelt wurde. Offensichtlich ist die Austragung der ethylierten Verbindungen aus der Lösung bereits nach 9 Minuten beendet. Abb. 17 zeigt die Unterschiede in den resultierenden Peakflächen.

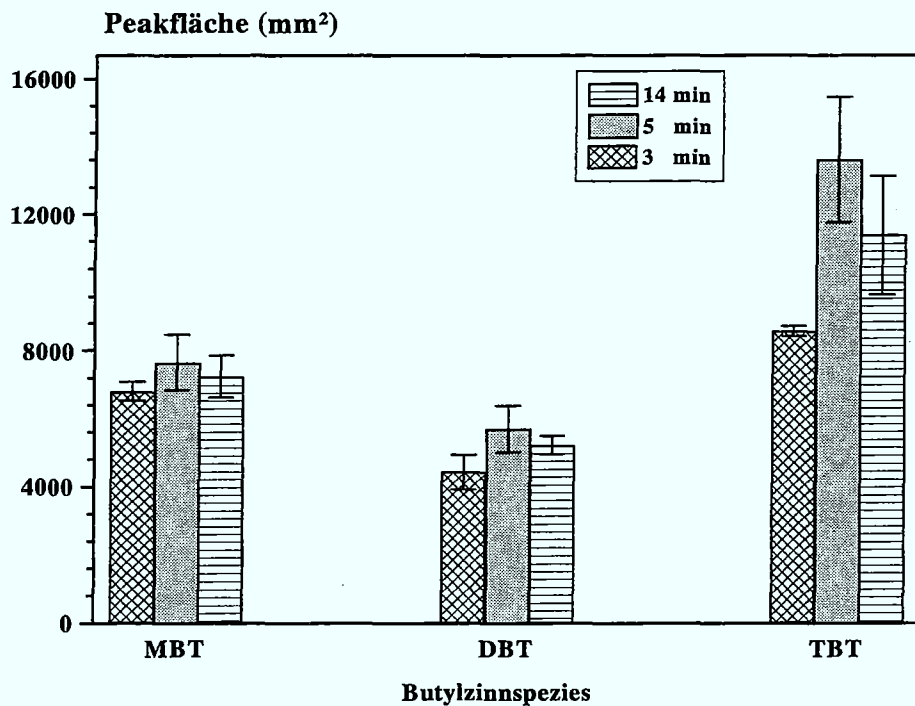


Abb. 16: Einfluß der Reaktionszeit auf die resultierenden Peakflächen

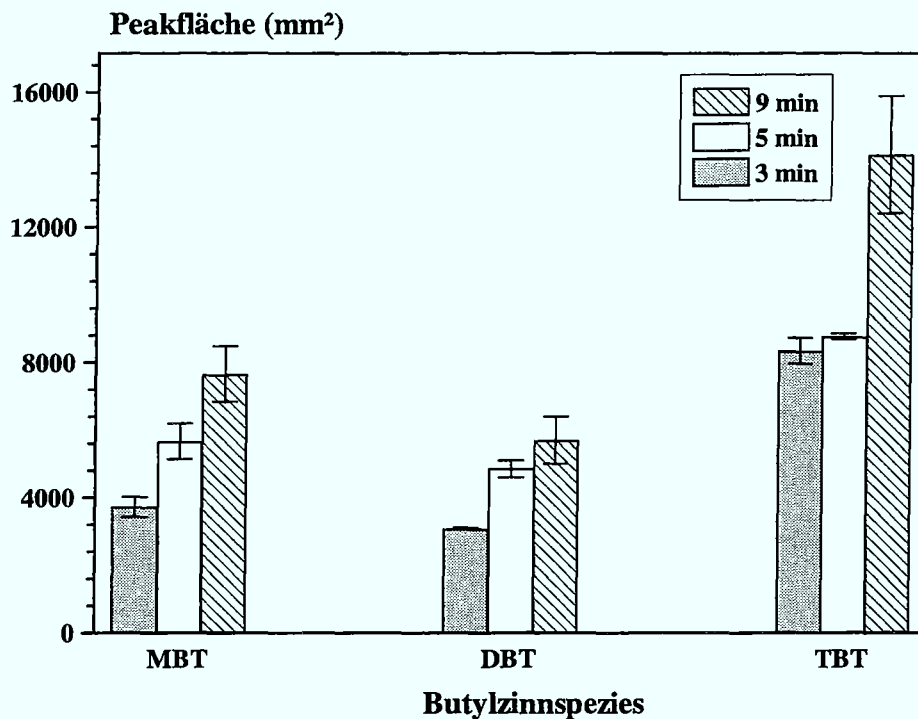


Abb.17: Einfluß der Ausblaszeit auf die resultierenden Peakflächen

Die gemeinsame Wirkung von Reaktions- und Ausblaszeit auf das Meßsignal für Butylzinn-
spezies ist in Abb. 18 gezeigt.

Optimierung der Gasmischung

Für die Signalerzeugung waren eine Temperatur von ca. 900 °C und eine bestimmte
Wasserstoff / Luft-Mischung erforderlich. Abb. 19 zeigt den Einfluß der Wasserstoff / Luft-
Mischung auf das Meßsignal der GC-AAS. Es wurde während dieser Optimierung der
Gasflußgeschwindigkeit nur Tetramethylzinn eingesetzt, so daß keine Derivatisierungsausbeute
den Prozeß beeinflusste. Bei zuviel Luft wurde SnO_2 gebildet, das kein Signal gibt.

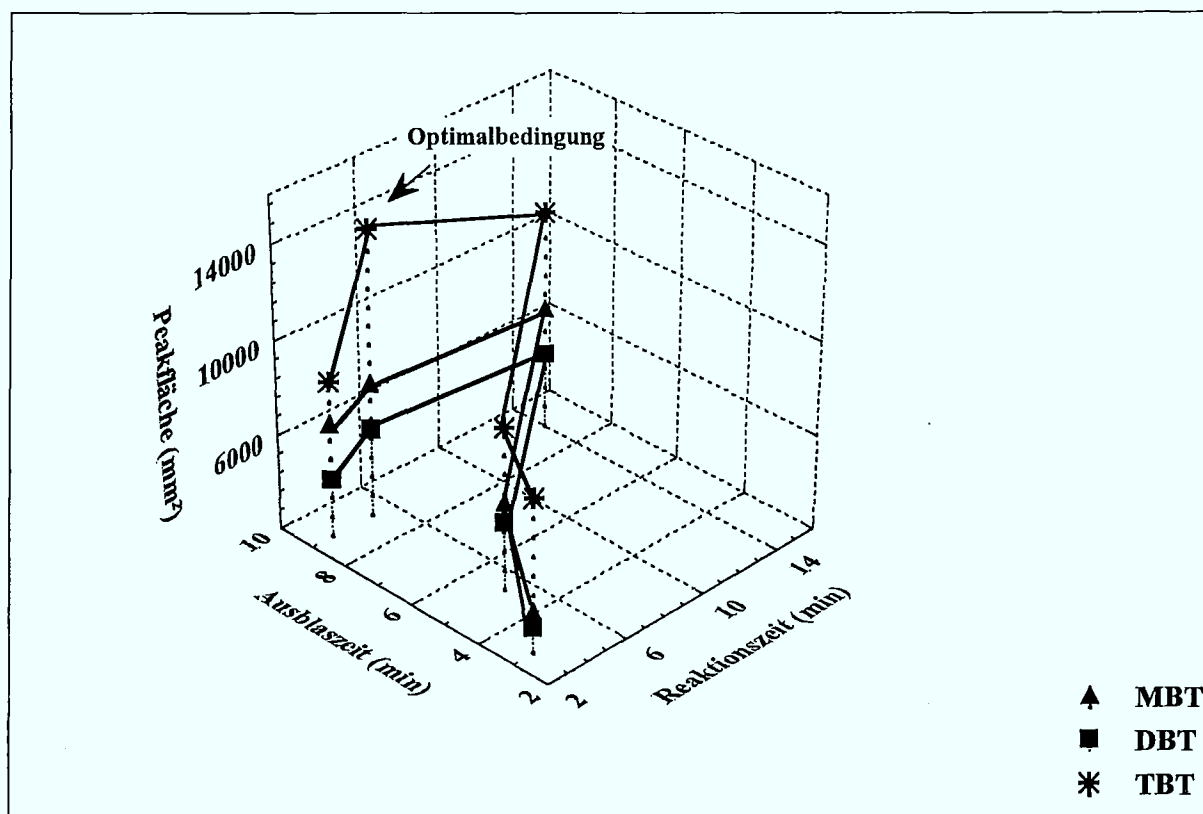
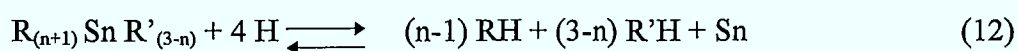


Abb. 18 : Einfluß von Reaktions- und Ausblaszeit auf das Analysensignal

Ohne Wasserstoffzufuhr ist kein Signal erzeugbar, da die Atomisierung des Zinns bei den vorherrschenden Temperaturen von der Gegenwart freier Wasserstoffradikale abhängt [104]. Zuviel Gasfluß würde die Konzentrationen der zinnorganischen Verbindungen in der heißen Atomisierungsküvette erniedrigen und anschließend austragen. Dies läßt sich dadurch erklären, daß die Kinetik der Umwandlung der zinnorganischen Verbindungen zu atomarem Zinn durch die beteiligten Radikalreaktionen nicht spontan abläuft, so daß während der Verweilzeit in der Küvette nicht ausreichend Zinnatome erzeugt und angeregt werden können. Donard et al. [105] fanden, daß in den besten Fällen die Organozinnverbindungen ca. 0,3 s in der Atomisierungsküvette bleiben. Sie haben hierfür folgende Gleichung formuliert:



$n = 0, 1, 2, 3$

$R = \text{H, Alkyl-, Aryl-Rest}$

$R' = \text{Alkyl-, Aryl-Rest}$

Die freien Wasserstoffradikale werden durch Wasserstoff und Sauerstoff im Quarzrohrföfen erzeugt. Sie sind für die Bildung von atomarem Zinn aus den Organozinnverbindungen notwendig, um bei diesen Temperaturen intensive Signale zu erzeugen.

Wie aus Abb. 19 ersichtlich, waren die optimalen Gasflußgeschwindigkeiten 1,82 l/h für Luft und 1 l/h für Wasserstoff. Mit berücksichtigen des angewendeten Vordrucks entspricht die Werte:

Luft : 60 ml min^{-1}

H_2 : 40 ml min^{-1}

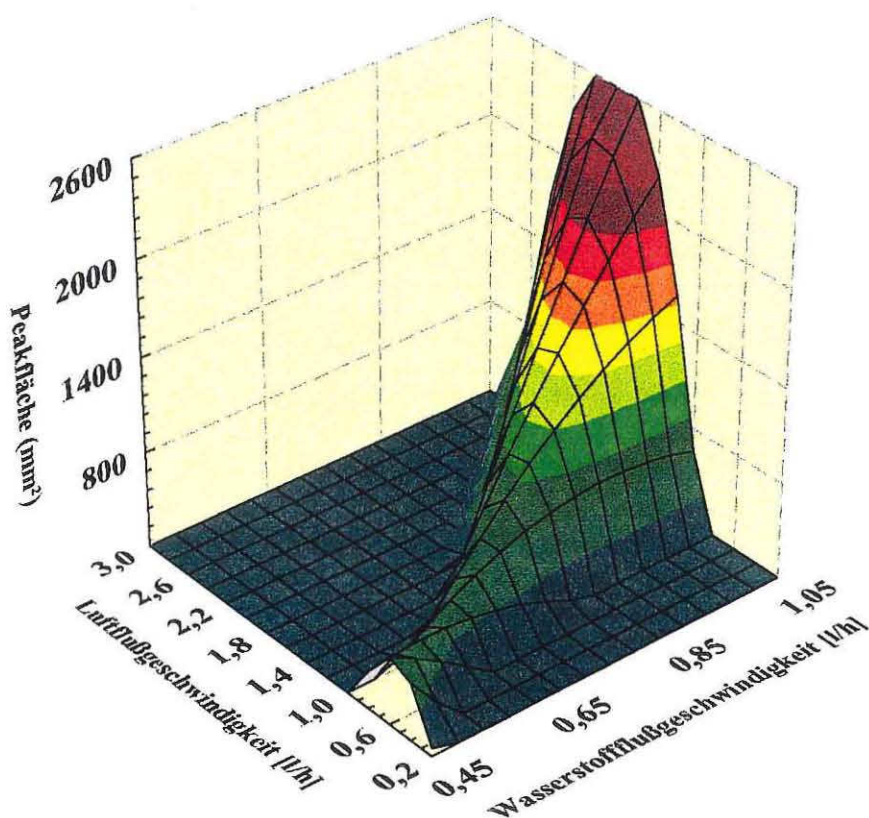


Abb. 19 : Einfluß der Wasserstoff / Luft-Zufuhr auf das Tetramethylzinn-Analysensignal

Quarzrohröfen-Optimierung

Die Absorptionssignale von Butylzinnverbindungen zeigten, daß die Leistungsfähigkeit der Quarzküvette von den Ofendimensionen abhängig war. Um die Signalintensität und -trennung zu optimieren, wurden zwei unterschiedliche Ofenanordnungen getestet.

Die Parametern waren: 120 mm x 12 mm i.d. mit einer Vorofengasmischkammer (30 mm), 20 mm senkrecht von der Atomisierungsküvette entfernt [123], bzw. 100 mm x 10 mm i.d. ohne Vorofengasmischkammer. Der sogenannte Vorofenteil wurde im ersten Fall als 140 mm x (6 mm o.d.) x 3 mm i.d. und im letzten Fall als 50 mm x (6 mm o.d.) x 2 mm i.d. Quarzrohr benutzt. Abb. 20 zeigt den Aufbau des Quarzrohröfens für beide Fälle.

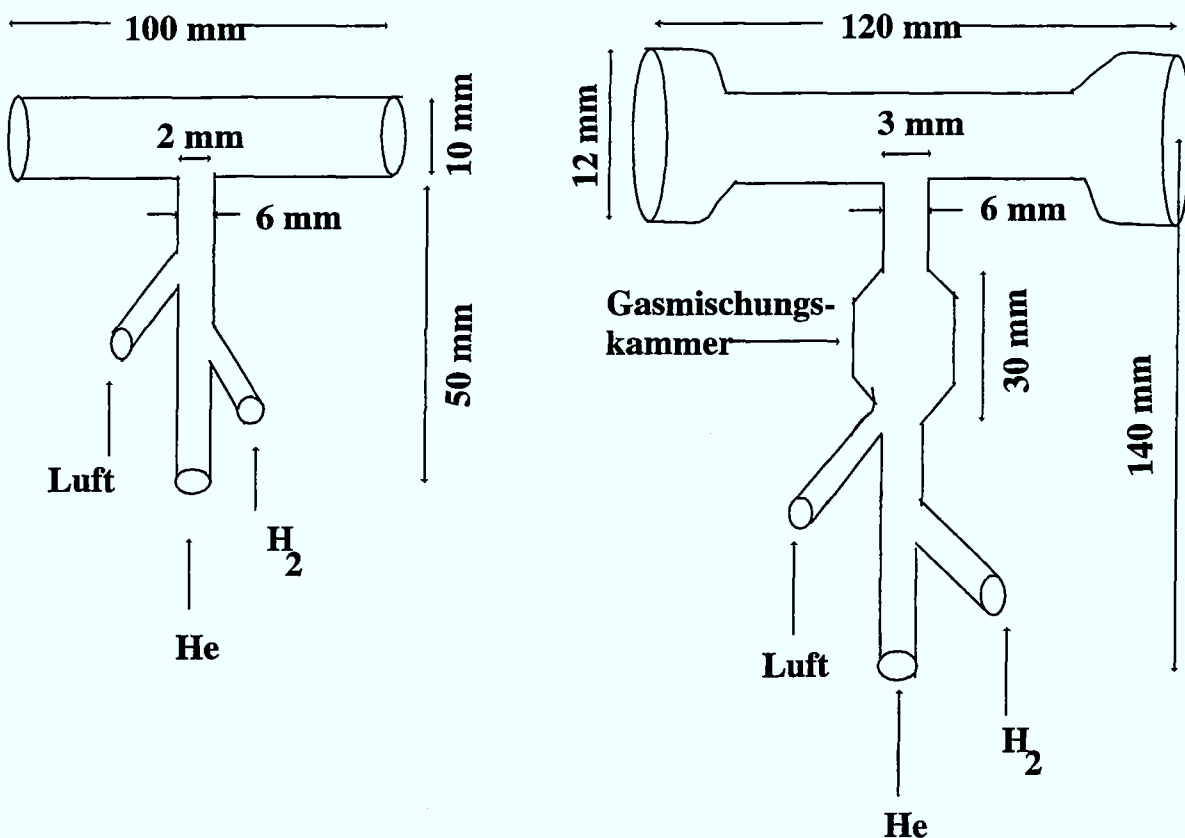
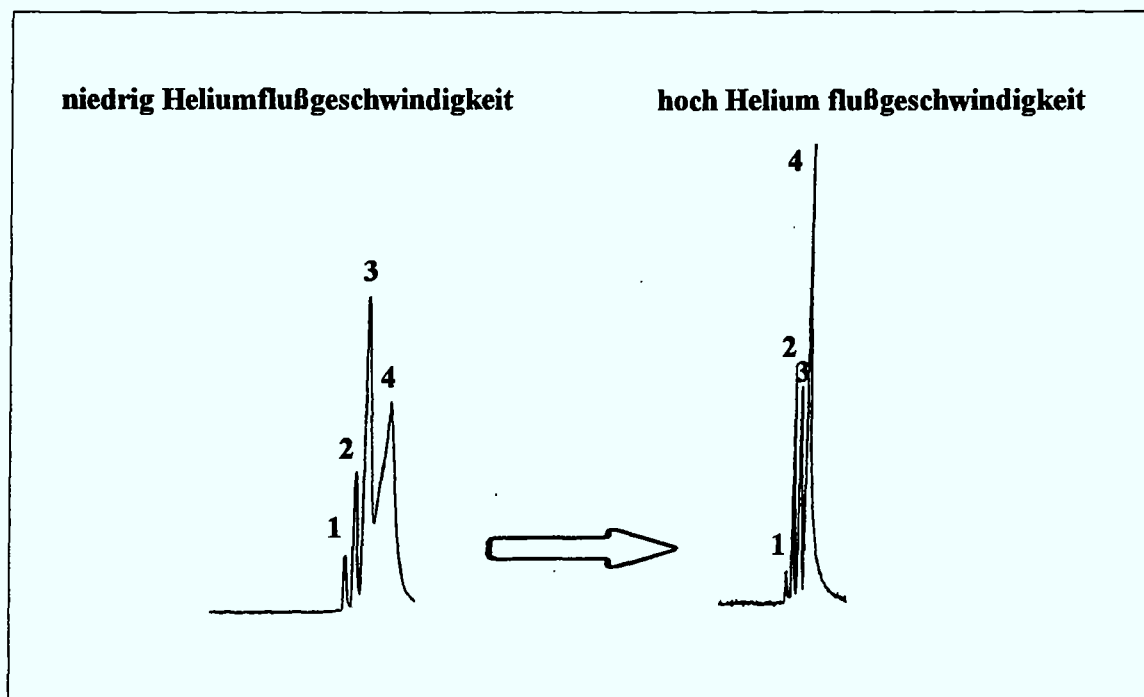


Abb. 20: Aufbau des Quarzrohröfens

Vergleicht man das Tributylzinn-Signal bei der ersten Anordnung mit dem Untergrundsignal, so ergibt sich eine Vergrößerung. Trotzdem würde die relativ lange Entfernung zwischen der Atomisierungsküvette und der Trägergaszufuhr (140 mm) einem negativen Einfluß auf Peaktrennung und -schärfe nehmen. Der innere Durchmesser des Vorofenteils beeinflußt die resultierenden Signale. Beim größeren Innendurchmesser werden zuviel zinnorganische Verbindungen in die heiße Atomisierungsküvette transportiert und aufgrund der Strömungsgeschwindigkeit anschließend ausgetragen. So haben die Organozinnverbindungen nicht ausreichend Zeit für die Umwandlung zu Zinnatomen. Um eine bessere Empfindlichkeit zu erhalten, wurde die innere Oberfläche der Atomisierungsküvette aller zwei Monate mit 10 % HF gewaschen.

Trärgasstrom und Kühlfallentemperaturprogramm

Das Zinnsignal und die Trennung der einzelnen Zinnspezies war stark von der Fließgeschwindigkeit des zugesetzten Heliums und dem Kühlfallentemperaturprogramm abhängig. Die Trägergasflußgeschwindigkeit muß auf die benutzte Kühlfalldimension und die Menge an Packungsmaterial abgestimmt werden. Da die Kühlfalle relativ eng und langen (3 mm i.d.x 90 cm) war, wurde deshalb eine höhere Heliumflußgeschwindigkeit erforderlich. Veränderungen in der Trägergasflußgeschwindigkeit würden die Austragungeffizienz und damit die Speziation des Alkylzinns beeinflussen. Für die weniger flüchtigen n-Butyl-Verbindungen wurde die Nutzung einer höheren Flußgeschwindigkeit notwendig. Abb. 21 zeigt den Einfluß der unterschiedlichen Heliumflußgeschwindigkeit auf das resultierende Chromatogramm. Es wurde beobachtet, daß die Nutzung einer sehr hohen Heliumflußgeschwindigkeit zur schlechteren Eluierung und Signalintensität führt.



1, Sn^{IV} ; 2, Monobutylzinn; 3, Dibutylzinn; 4, Tributylzinn

Abb. 21 : Einfluß der Heliumflußgeschwindigkeit auf das Meßsignal

Eine Erniedrigung der Flußgeschwindigkeit des Heliums ergab wesentlich breitere Peaks.

Als nächstes wurde untersucht, ob bei der Heizung der Kühlfalle mit verschiedenen Temperaturprogrammen Unterschiede auftraten. Bei einer schnellen Aufheizgeschwindigkeit von -196 °C bis 200 °C innerhalb von 2 min waren die Retentionszeiten der verschiedenen Organozinnverbindungen kürzer und die Trennung geringer. Um eine gute Trennung und reproduzierbare Ergebnisse zu erreichen, muß für jede einzelne Spezies genug Zeit zur Elution von der Säule und zur Detektion in der Quarzküvette (Übergangszeit) bleiben.

Wegen des deutlichen Einflusses auf die Trennung des Zinnspezies und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde ein Versuchsplan für die Optimierung von Trägergasstrom und Temperaturprogramm durchgeführt.

Faktoranalyse für die Optimierung von Trägergasstrom und Temperaturprogramm

Analytische Meßsignale werden immer gleichzeitig von verschiedenen experimentellen Parametern beeinflußt. Um für ein Analysenverfahren das optimale Meßsignal zu erhalten, sind daher eine Reihe von Versuchen und statistischen Auswertungen notwendig. Für die Optimierung eines Verfahrens ist es wichtig, die entscheidenden Einflußparameter zu bestimmen und deren Wirkung auf das Meßergebnis abzuschätzen.

Hierzu sind verschiedene Wege möglich. Man unterscheidet den klassischen Versuchsplan und den multifaktoriellen Versuchsplan. Beim klassischen Versuchsplan wird nur jeweils eine Einflußgröße geändert, während alle anderen konstant bleiben. Beim anderen Versuchsplan werden die Variablen gleichzeitig verändert. Dies bietet sich u.a. an, wenn in Vorversuchen untersucht werden soll, ob zwischen mehreren Faktoren eine Wechselwirkung besteht [124].

Zur Optimierung der Meßbedingungen der entwickelten GC-AAS-Kopplung wurde ein 2³-Faktorenversuchsplan angewendet. Die untersuchten Faktoren und ihre Variationszustände

sind in Tabelle 10 gezeigt. Das Temperaturprogramm der Säule wurde als Faktor (A) und der Trägergasstrom als Faktor (B) bezeichnet.

Die Optimierung der Bestimmung von Mono-, Di- und Tributylzinn in Standardlösungen wurden bei Konzentrationen von jeweils 10 ng l⁻¹ untersucht. Wegen der hochtoxischen Wirkung des Tributylzinns auf aquatische Organismen wurde die Optimierung nur zugunsten von Tributylzinn durchgeführt.

Tabelle 10: Faktoranalyse und Variationszustände

Faktoren	Variationszustände		
	-	0	+
Aufheizgeschwindigkeit (°C s ⁻¹)	1,5	2	2,5
Trägergasstrom (ml min ⁻¹)	360	415	510

Das Verhältnis wird durch die folgende mathematische Gleichung beschrieben:

$$X = 23830 - 1551 A^2 - 1217 B^2 + 751 AB - 1280 A - 4787 B \quad (13)$$

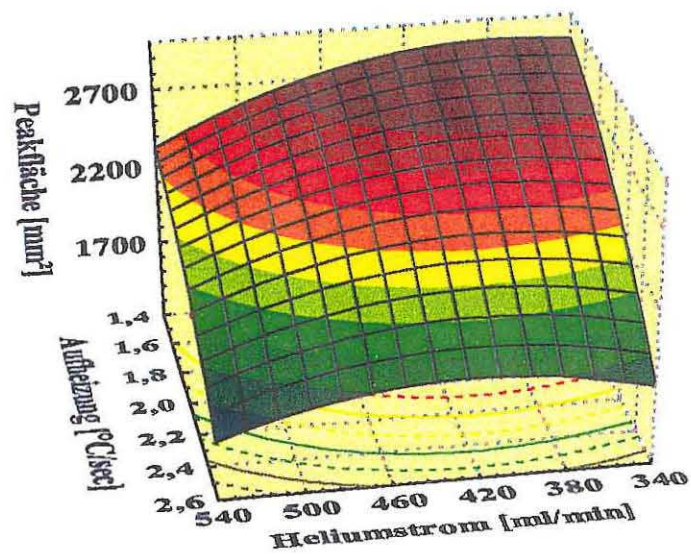
Mit zunehmendem Heliumstrom nimmt die Peakfläche (X) des Tributylzinns ab. Es wurde eine stufenweise (sequentielle) Erniedrigung zu Ermittlung der optimalen Meßbedingungen durchgeführt. Die optimalen Bedingungen waren:

Heliumstrom 300 ml min⁻¹

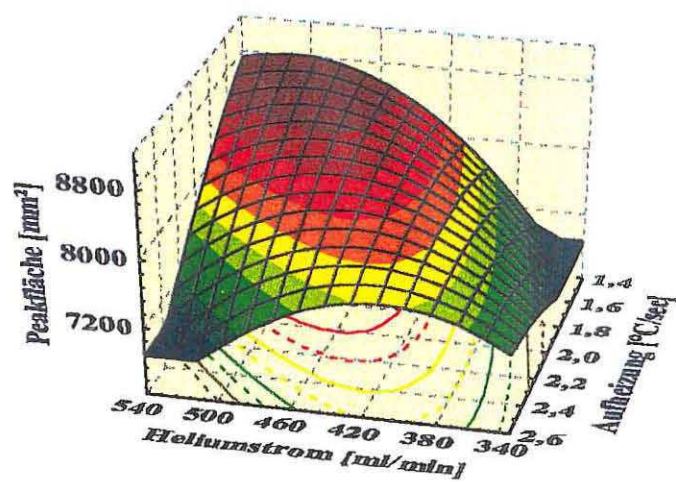
Aufheizgeschwindigkeit 1,5 °C s⁻¹

Abb. 22 zeigt die gemeinsame Wirkung der Heliumflußgeschwindigkeit und des Heizungsprogramms auf die Chromatogrammerzeugung für die drei Butylzinnspezies.

TBT



DBT



MBT

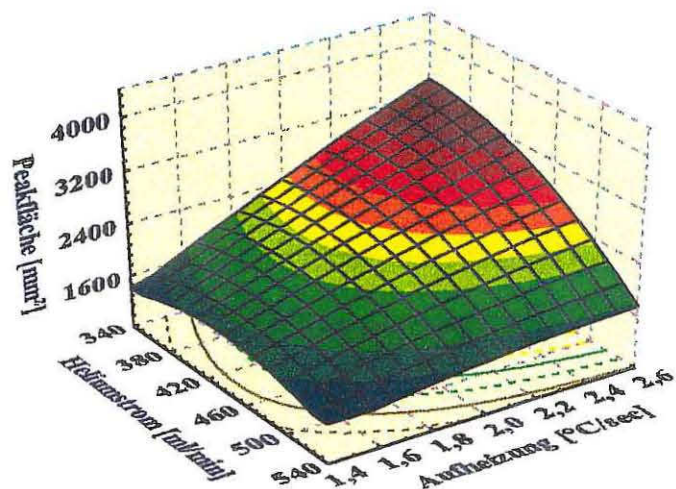
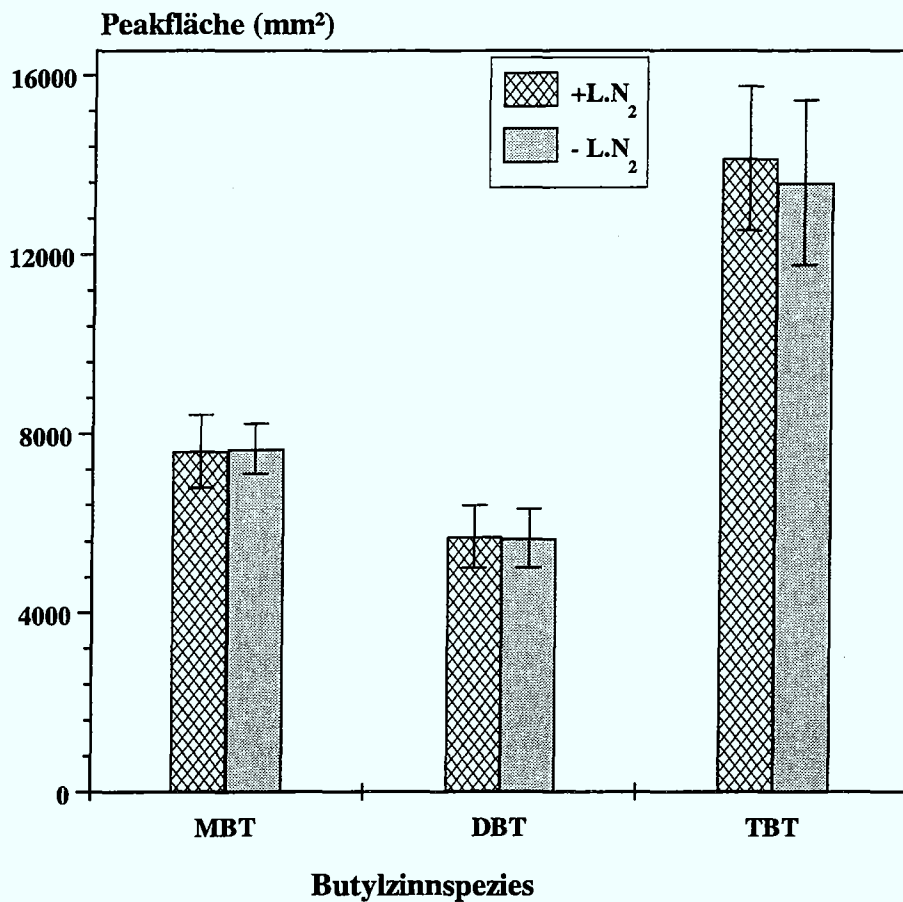


Abb. 22: Wirkung der Trägergasgeschwindigkeit und des Heizprogramms auf die Meßsignale von Butylzinnspezies

Kryofokussierung bei der Detektion von Methyl- und Butylzinnverbindungen

Methyl- und Butylzinnverbindungen wurden durch direkte Umsetzung mit $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ in wäßriger Lösung zu flüchtigen Ethylderivaten umgewandelt. In der Literatur wurden Verfahren beschrieben, bei denen man die Ethylderivate immer analog den Hydriderivaten behandelte. Sie wurden in eine mit chromatographischem Material gefüllte Kühlfalle getrieben und anschließend durch Erhitzen der Kühlfalle entsprechend ihren Siedepunkten nacheinander in einen geheizten Quarzrohrföfen überführt. Um die Notwendigkeit der Kryofokussierung zu untersuchen, wurde dieser Schritt auch aus dem analytischen Verfahren ausgeschlossen. Die Ethylderivate wurden direkt aus dem Reaktionsgefäß mit Helium in die Säule bei Raumtemperatur (ca. 25 °C) gespült. Die Methylzinnethylderivate konnten nicht ohne flüssigen Stickstoff auf der Säule gehalten werden. Im Gegensatz dazu war es möglich, die drei Butylzinnverbindungen aus einer Standardlösung mit 6 (MBT, DBT) und 12 (TBT) ng ml^{-1} ohne Verlust zu bestimmen. Der Ausschluß der Kryofokussierung hatte die Vorteile, daß der Trägergasstrom während des Versuches stabil blieb, die Reaktions- und Spülzeiten in einen Schritt vereinigt werden konnten und die Säule nicht ständig unter extremen Temperaturbedingungen (-196 bis 200°C) - welche die Lebensdauer der Säule verringern - benutzt wurde.

Gleichzeitig waren die Peaks ohne Abkühlung mit flüssigem Stickstoff breiter und in ihrer Fläche größer. Abb. 23 zeigt die resultierenden Peakflächen der verwendeten Standardlösungen in beiden Fällen. Es wurde die optimierte Kombination von Reaktions- und Spülzeit von 14 min (Abschn. 4.1) verwendet.



+L.N₂ Mit flüssigem Stickstoff -L.N₂ Ohne flüssigen Stickstoff

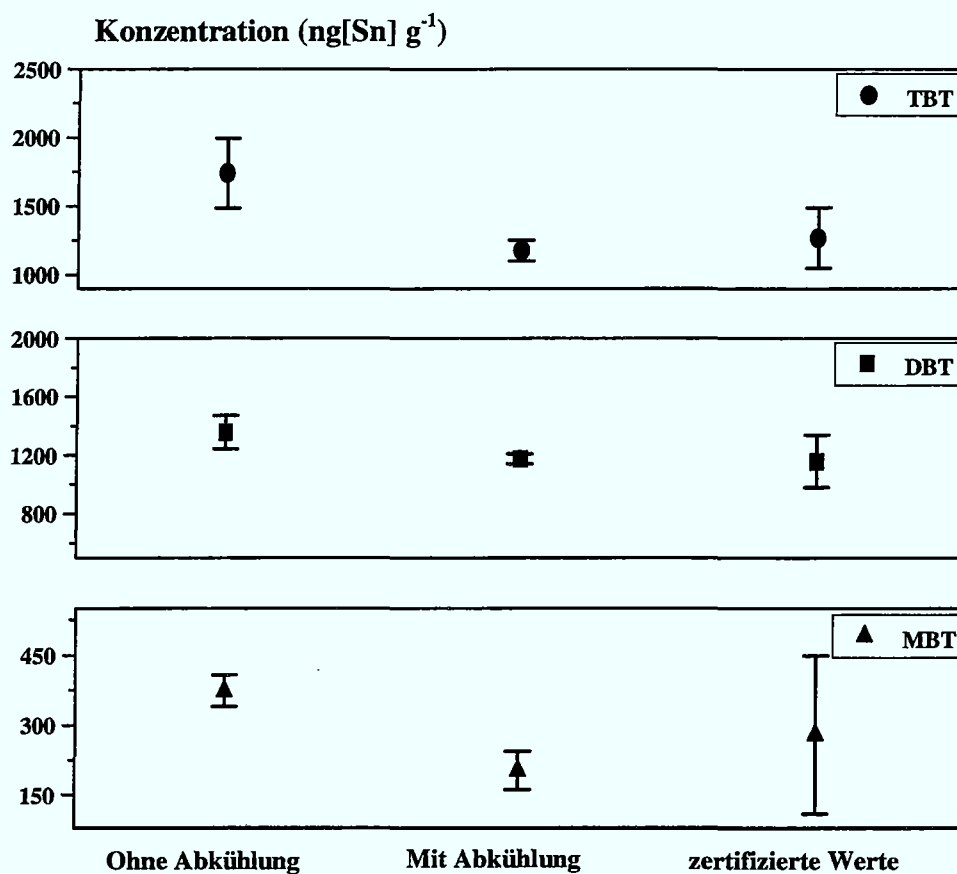
Abb. 23 : Einfluß der Abkühlung auf die resultierenden Peakflächen

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit des Versuchs wurden zwei zertifizierte Referenzmaterialien NIES-11 Fisch und PACS-1 Hafensediment mehrfach analysiert. In Tabelle 11 sind die Ergebnisse aus Fünffachbestimmungen für die Referenzmaterialien mit und ohne Kryofokussierung zusammengefaßt. Die Wiederfindung für die drei Butylzinnspezies schwankt zwischen 99-118 % aus der Standardlösung, 117-133 % aus dem PACS-1 und 120 % aus dem Material NIES-11. Trotz dieser Schwankungen zeigt Abb. 24, daß diese Werte im Rahmen der Fehlergrenzen mit den zertifizierten Werten noch gut übereinstimmen.

Tabelle 11 : Einfluß der Abkühlung auf die Analysenresultate von Referenzmaterialien

Referenzmaterial	MBT	DBT	TBT
PACS-1*(ng[Sn] g ⁻¹)	202 ± 41	1176 ± 34	1178 ± 75
PACS-1**(ng[Sn] g ⁻¹)	373 ± 34	1360 ± 114	1724 ± 256
zertifizierte Werte	280 ± 170	1160 ± 180	1270 ± 220
NIES-11* (ng[Sn] g ⁻¹)	-	-	1570 ± 179
NIES-11** (ng[Sn] g ⁻¹)	-	-	1140 ± 62
zertifizierte Werte	-	-	1260 ± 50

* Mit flüssigem Stickstoff ** Ohne flüssigen Stickstoff



Butylzinnspezies im Hafensediment PACS-1

MBT; DBT und TBT: Mono-; Di- und Tributylzinn

Abb. 24 : Ergebnisse der Analysen von Hafensediment PACS-1

Eine Erklärung für die relativ großen Unterschiede der Mittelwerte mit bzw. ohne Kühlung in Tabelle 11 liegt in den starken Änderungen von Peakformen und -flächen bei beiden Verfahren. Die Ergebnisse sind jedoch in Bezug auf zertifizierten TBT-Gehalt der Proben befriedigend. Die Untersuchungen zeigten, daß eine Minute Abkühlung der Säule mit flüssigem Stickstoff ausreicht und wie 9 min Abkühlung wirken kann.

Meßanordnung des entwickelten GC-AAS-Systems

Die zur Untersuchung der Organozinnspezies entwickelte GC-AAS-Kopplung ist in Abb. 12 dargestellt. Das System besteht aus der gepackten Säule, den heizbaren Transferleitungen, dem thermostatisierbaren Quarzrohrföfen, einem AAS und einem Integrator. Die genaue Spezifikation ist im Abschn. 3.1 aufgeföhrt. Der selbstgebaute Quarzrohrföfen ist detailliert in Abb. 20 abgebildet. Für die Messungen wurden am GC-AAS-System folgende Parameter eingestellt:

Kühlfallen-Temperaturprogramm : -196 bis -100 °C in einer Minute,

-100 bis 200 °C in 3 Minuten (1,5 °C/min)

Transferleitungs-Temperatur : 180 °C

Quarzrohrföfentemperatur : 1000 °C

Gasfluß: Helium : 300 ml/min

Wasserstoff : 40 ml/min

Luft : 60 ml/min

Anregungsquelle (EDL) : Sn 224,6 nm

Spalt : 0,7 nm

4.1.4 Analytische Probenvorbereitung für biologische Proben

Einen wichtigen Teil des Analysenverfahrens für Zinnspezies stellt die Entwicklung von geeigneten Extraktionstechniken zur gemeinsamen Erfassung der unterschiedlichen Zinnspezies, ohne deren Muster zu ändern, dar. Die Verfahren zur Organozinnextraktion sind zum Teil von der gewählten apparativen Bestimmungsmethode abhängig und lassen sich grob in zwei Klassen einteilen:

- Extraktion der Organozinnspezies aus der Matrix mit Aufschlußsäure (HCl, HNO₃, CH₃COOH) [51,125-127] bzw. Alkaliaufschluß (NaOH) [125, 118] oder
- Extraktion der Organozinnspezies aus der angesäuerten Matrix in Komplexbildner enthaltende unpolare organische Lösungsmittel [90, 128-130].

Die Extraktionsfähigkeit einer Organozinnverbindung ist von ihrem Substitutionsgrad abhängig. Mit steigendem Substitutionsgrad und zunehmender Kettenlänge des organischen Restes steigt ihre Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln. Mit sinkendem Substitutionsgrad nimmt die Polarität zu. Deshalb werden dem unpolaren organischen Extraktionsmittel Komplexierungsreagenzien, wie z.B. der zweizählige Ligand α -Tropolon, zugesetzt. α -Tropolon ist ein ebener Siebenring mit einer Carbonyl- und einer Hydroxylgruppe. Zwischen den beiden Substituenten kann sich leicht eine Wasserstoffbrücke ausbilden. Durch Komplexierung der weniger löslichen ionischen Zinnspezies wird eine Löslichkeitssteigerung in unpolaren organischen Lösungsmitteln erreicht. Auf diese Weise gelingt zwar die Extraktion aller Organozinnverbindungen, eine vollständige und gleichmäßige Gewinnung der unterschiedlichen Zinnspezies ist jedoch schwierig [117].

Demgegenüber ist die einfache Probenvorbereitung und geringfügige Probenbehandlung ein Vorteil der "purge and trap"-Methode. Die Proben werden mit verdünnter Säure extrahiert und direkt mit NaB(C₂H₅)₄ bzw. NaBH₄ umgesetzt.

Zur Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Fisch ermittelten Jantzen et al. [116], daß die Wiederfindung nach der Hexan/Tropolon-Extraktion niedriger als die aus Sedimenten war. Dies könnte an der komplexen Matrix aus Fetten, Proteinen und Lipiden liegen, die eine vollständige Extraktion behindert.

Es sollte deshalb ein Extraktionsverfahren entwickelt werden, welches nach Möglichkeit sämtliche Organozinnspezies in den Extrakt überführt. Aus den in der Literatur beschriebenen Versuchen wurden zwei Methoden ausgewählt, die auch für die anschließenden Analysenschritte verwendbar waren:

- Extraktion mit absoluter Essigsäure (12-15 h schütteln), die gute Ergebnisse und Wiederfindung für die Bestimmung von Tributylzinn in getrockneten Sedimenten gab [129,130]. Deshalb wurden die Versuche mit Essigsäure nur auf ihre Extraktionsfähigkeit für die andere Organozinnspezies beschränkt.
- Extraktion mit Salzsäure, die zu den besten Ergebnissen bei der Bestimmung von Methylzinnverbindungen in Algen führte [131].

In der Literatur wurden entweder verdünnte HCl ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$) oder konzentrierte HCl ($>1 \text{ mol l}^{-1}$) verwendet. Beide Konzentrationen wurden untersucht und es ließ sich feststellen, daß im ersten Fall nicht alle Zinnspezies aus der Matrix extrahiert werden konnten, während die höhere HCl-Konzentration zur Zersetzung des Tributylzinns führte. Um die Extraktionsfähigkeit und die Zersetzungsmöglichkeit zu untersuchen, wurden eine Reihe von Versuchen mit Standardlösungen (1 ng ml^{-1} in HCl), zwei Referenzmaterialien und realen Proben durchgeführt. Tributylzinn-Standardlösung wurde in HCl-Lösung unterschiedlicher Zusammensetzung, nämlich $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ in Wasser, $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ in Wasser, $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ in Methanol und 1 mol l^{-1} in Wasser gegeben und eine Stunde im Ultraschallbad extrahiert. Die Ergebnisse des Verfahrens sind als Ausbeute in Abb. 25 gezeigt.

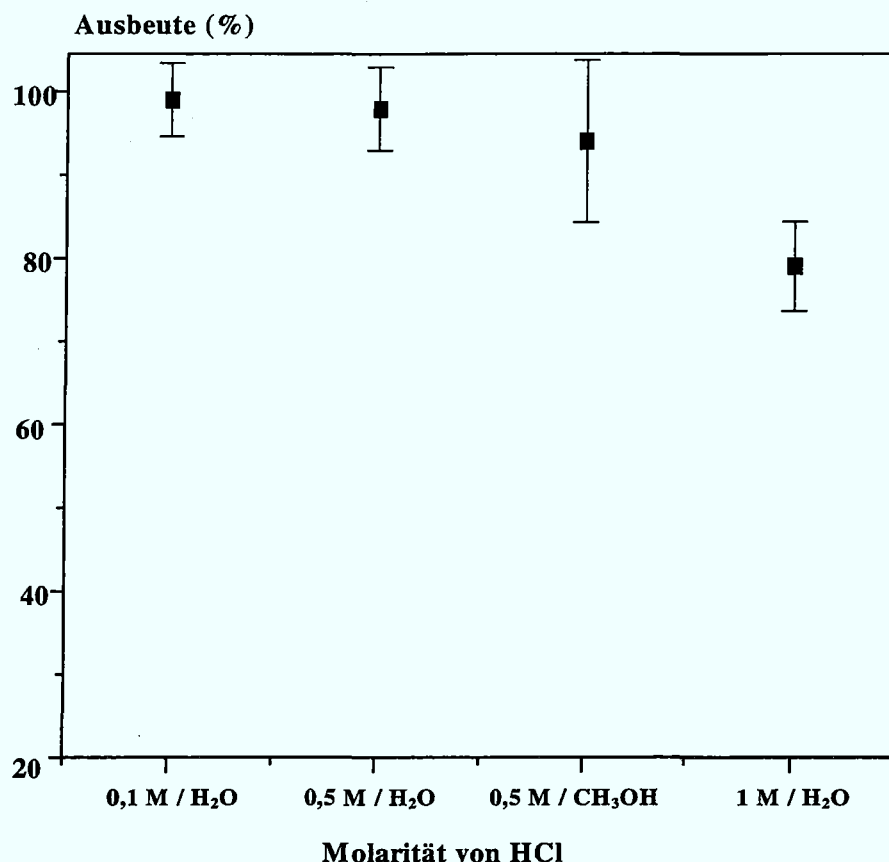


Abb. 25 : Einfluß die Molarität der Salzsäure auf die Ausbeute

Schon bei Konzentrationen unter 1 mol l^{-1} HCl wurde die maximale Ausbeute für Tributylzinn erreicht, während bei 1 mol l^{-1} die Ausbeute auf ca. 78 % absinkt. Über Verluste bei Essigsäure-Extraktionen wurde in der Literatur nicht berichtet. Deswegen wurden $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ HCl in Methanol oder $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ Essigsäure in Methanol als Extraktionsmittel sowohl für frische als auch für gefriergetrocknete Matrices verwendet. Umsetzungen bei bestimmten pH-Werten, die bei der $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ -Methode verwendet werden müssen, können nicht alle Spezies erfassen, weil diese z.T. erst bei niedrigerem pH aus ihren Bindungen gelöst werden. Diese Schwierigkeit ist umgehbar, indem man die Probe zuerst stark ansäuert, damit diese Bindungen löst und die Spezies in Lösung bringt, und nach einer Abstumpfung des pH durch Acetatpuffer (2 mol l^{-1}) das $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ zusetzt. Außerdem wurde auch die Anwendung eines

Mikrowellenaufschlußgerätes Microdigest™ A301 (Fa. Merck-Prolabo) gegenüber einem Ultraschallbad als Extraktionshilfe untersucht.

Überprüfung der Extraktionsmethode mit Referenzmaterialien

Die Extraktion einer Substanz aus einer biologischen Matrix oder aus Sedimenten führt im allgemeinen nicht zu einer vollständigen Erfassung der zu bestimmenden Verbindung. Wesentlich für die Beurteilung der Richtigkeit der Analysenergebnisse ist daher die Kenntnis der Extraktionseffizienz der untersuchten Substanz aus der vorliegenden Matrix.

Im Idealfall werden hierfür standardisierte Proben mit einem zertifizierten Gehalt der interessierenden Verbindungen benutzt. Zur Zeit ist nur ein einziges Referenzmaterial für Hafensediment (PACS-1 von BCR) mit zertifizierten Werten für Mono-, Di- und Tributylzinngelalte und ein einziges Referenzmaterial für Fisch (NIES-11) mit zertifizierten Werten für Tributyl- und Triphenylzinngelalte erhältlich.

Für Methylzinverbindungen wurde eine Fischprobe (Aalmuttermuskulatur-Nordsee 93) aus dem Begleitprogramm der Umweltprobenbank benutzt. Die obengenannten Extraktionsmethoden wurden untersucht und die Ergebnisse gegenüber den zertifizierten Gehalten ausgewertet. In Tabelle 12 sind die gemittelten Ergebnisse für Fisch NIES-11 und Hafen-Sediment PACS-1 zusammengefaßt.

Mit beiden Extraktionsmethoden ließen sich die zertifizierten Gehalt bestätigen. Die Wiederholpräzision für die Extraktionsverfahren ist als relative Standardabweichung aus Fünffachbestimmungen für Standardlösung, Referenzmaterialien und reale Proben in Tabelle 13 zusammengestellt. Zur Darstellung der Abhängigkeit der ermittelten Methyl- bzw. Butylzinngelalte vom Extraktionsmittel wurde die obengenannte Fischprobe (Aalmutter-Nordsee/93) als 1 g Frischmasse mit 10 ml 0,5 mol l⁻¹ Essigsäure in Methanol bzw. 0,5 mol l⁻¹ HCl in Methanol extrahiert. Obwohl Essigsäure in Methanol gute Ergebnisse für

Butylzinnverbindungen ergab, zeigt Abb. 26, daß nur bei einer methanolischen HCl-Extraktion die Methylzinnspesies gleichzeitig mit den Butylzinnspesies erfaßt werden können.

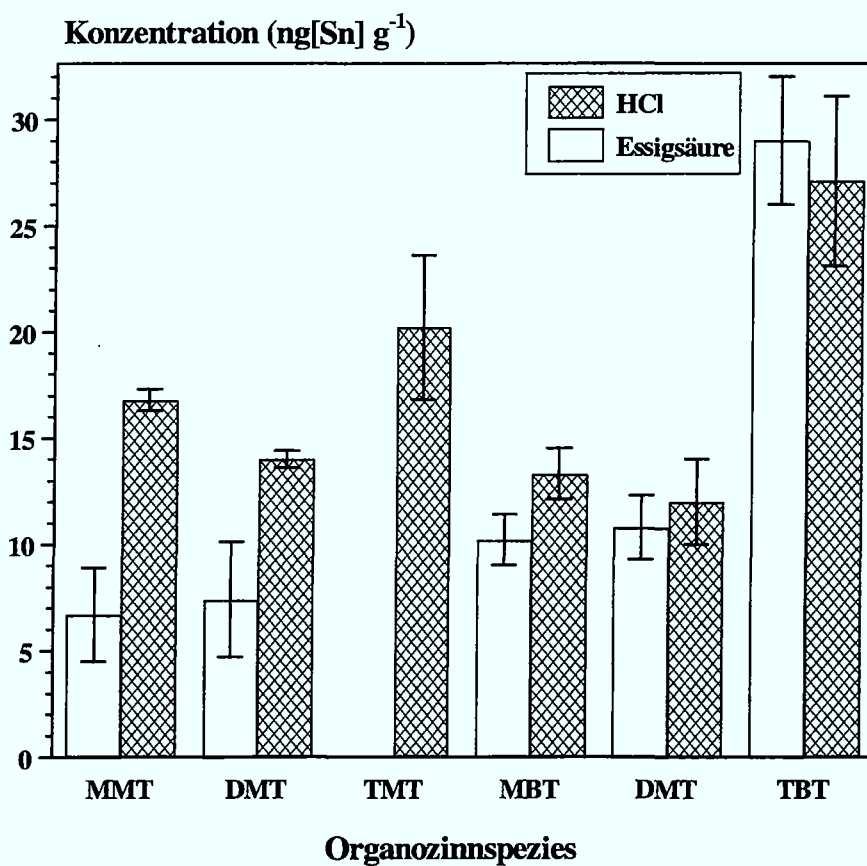


Abb. 26 : Abhängigkeit der extrahierten Organozinnspesies vom Extraktionsmittel
(Probe: Aalmuttermuskulatur)

Tabelle 12a : Ergebnisse der Extraktionen zur Zinnspeziesbestimmung in NIES-11 Fisch bei verschiedenen Säuremischungen

Konzentration (ng[Sn] g ⁻¹)	zertifizierter Wert (ng[Sn] g ⁻¹)
1 ± 0,04 ¹	1,3 ± 0,1
1,3 ± 0,05 ²	1,3 ± 0,1

1) 0,5 mol l⁻¹ HCl in Methanol, 2) 0,5 mol l⁻¹ Essigsäure in Methanol

Tabelle 12b : Ergebnisse der Extraktionen zur Zinnspeziesbestimmung in Hafensediment PACS-1 bei verschiedenen Säuremischungen

Verbindung	Konzentration (ng [Sn] g ⁻¹)		zertifizierter Wert (ng [Sn] g ⁻¹)
MBT	243 ± 81 ¹	202 ± 41 ²	280 ± 170
DBT	1170 ± 27	1176 ± 34	1160 ± 180
TBT	1320 ± 200	1178 ± 75	1270 ± 220

1) 0,5 mol l⁻¹ Essigsäure in Methanol, 2) 0,5 mol l⁻¹ HCl in Methanol

Bei der Methanol/Essigsäure-Extraktion war die Bestimmung des Trimethylzinns nicht möglich. Außerdem lag die Extraktionsausbeute für Mono- und Dimethylzinn zwischen 40-58 %, während für die drei Butylzinnspezies gut übereinstimmende Werte gefunden wurden.

Im Hinblick auf die anschließend diskutierten Ergebnisse wurde 0,5 mol l⁻¹ HCl in Methanol als Extraktionsmittel gewählt, das bei allen Extraktionsvarianten gute Ergebnisse zeigte.

Tabelle 13 : Wiederholpräzision der analytischen Verfahren

Proben	Relative Standardabweichung (%)					
	MMT	DMT	TMT	MBT	DBT	TBT
Standardlösung 20 ng l ⁻¹	2	3	6,4	2	3	4,7
PACS/CH ₃ COOH	-	-	-	9	5	6
PACS/HCl	-	-	-	6	6,5	7
Fisch(NIES)/CH ₃ COOH	-	-	-	-	-	6
Fisch(NIES)/HCl	-	-	-	-	-	5,8
Aalmutter-93/CH ₃ COOH	8,9	9,4	-	11,7	13,7	10,3
Aalmutter-93/HCl	2,9	3	15	8	4,6	8,8

Die Anwendung eines Mikrowellengerätes, verbunden mit der sorgfältigen Beachtung der jeweiligen Reagenzienparameter, ermöglichte es i.a., die Dauer des Aufschlußvorgangs um den Faktor 2 bis 10 zu reduzieren. Im Fall der Organozinnverbindungen wurde die Dauer des Aufschlußvorgangs sogar um den Faktor 20 reduziert. Für traditionelle Aufschlußverfahren mit Ultraschallbad wurden ein bis zwei Stunden gebraucht, während mit dem Mikrowellenaufschluß die Zeit auf etwa 3 min beschränkt werden konnte. Beim Erhitzen durch Mikrowellen wirkt der Temperaturgradient umgekehrt im Vergleich zu traditionellen Heizmethoden. Die Hitze breitet sich von innen nach außen aus. Um diese Temperatursteigerung zu begrenzen, wurde nur 30 % der vollständigen Leistung (60 W) 3 min lang benutzt. Um die Extraktionsunterstützung durch das Mikrowellenaufschlußgerät zu überprüfen, wurden das Referenzmaterial Hafensediment PACS-1 sowie eine frische Muschelprobe (Muschel Eckwarderhörne/85) in 0,5 mol l⁻¹ Essigsäure/Methanol mit Hilfe eines Mikrowellengerätes bzw. eines Ultraschallbades extrahiert. Die Ergebnisse von beiden Extraktionsverfahren zeigt Tabelle 14. Vielleicht kann bei weiterer Optimierung der experimentellen Bedingungen das Mikrowellengerät ein gutes Extraktionshilfsmittel für Organometallverbindungen sein.

Tabelle 14 : Extraktionsfähigkeit eines Mikrowellengeräts gegenüber einem Ultraschallbad für Butylzinnverbindungen

Matrix	Methode	Konzentration (ng [Sn] g ⁻¹)		
		MBT	DBT	TBT
PACS-1	Ultraschallbad	243 ± 81	1170 ± 27	1320 ± 200
	Mikrowelle	382 ± 81	1076 ± 82	1182 ± 43
Muscheln-85	Ultraschallbad	613 ± 24	292 ± 17	1509 ± 39
	Mikrowelle	633 ± 15	328 ± 18	1067 ± 33

4.1.5 Entwicklung eines Verfahrens zur Bestimmung von Zinnspezies in biologischen

Umweltprobenbank-Matrices

Die im folgenden aufgelistete Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Organozinnspezies aus homogenisierten frischen Proben für Einwaagen von 0,3-1 g läßt sich auch auf Wasserproben (100-150 ml) oder Sedimente übertragen. Biologische Proben sowie Sedimente lassen sich mit 10 ml der Extraktionslösung (0,5 mol l⁻¹ HCl bzw. 0,5 mol l⁻¹ Essigsäure in Methanol) bei 50 °C eine Stunde lang im Ultraschallbad gut extrahieren. Der pH-Wert wurde mit 2 mol l⁻¹ Acetatpuffer auf 4,0 ± 0,5 fixiert. Der Extrakt wurde 15 min bei 3350 U/min zentrifugiert. 50-100 µl Extraktionslösung wurden in einem 100 ml Extraktionsgefäß mit 10 ml Natriumacetatpuffer (pH 4,0 ± 0,5) und 200 µl 1 % (w/v) NaB(C₂H₅)₄ versetzt. Nach 5 min wurde unter die Kühlfalle ein Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff gestellt. Sobald das Thermoelement für die Kühlfalle -196 °C anzeigte, wurde durch Umschalten des 3-Wege-Ventils Helium durch das Reaktionsgefäß geleitet.

Die Lösung wurde 9 min mit Helium gespült. Anschließend wurde durch Umschalten des 3-Wege-Ventils das Reaktionsgefäß vom Trägergasstrom abgekoppelt, der flüssige Stickstoff unter der Kühlfalle entfernt und der Temperaturregler für die Kühlfallenheizung auf 1,5 °C s⁻¹ eingestellt. Gleichzeitig wurde der Integrator zur Aufzeichnung des Meßsignals gestartet. Nach 4 min war die Endtemperatur der Kühlfalle von 200 °C erreicht. Sie wurde mittels Temperaturregler für den Rest der Analysenzeit konstant gehalten. Die Gesamtelutionszeit für alle Zinnverbindungen war ca. 4,5 min.

Abb. 27 zeigt ein Chromatogramm für Methyl- und Butylzinnspezies. Während dieser Zeit konnte bereits das Reaktionsgefäß gespült und die nächste Probe eingefüllt werden. Bei dieser Arbeitsweise betrug die Analysenzeit für eine Probe ca. 20 min. Die Arbeitsvorschrift ist in Abb. 28 schematisch dargestellt.

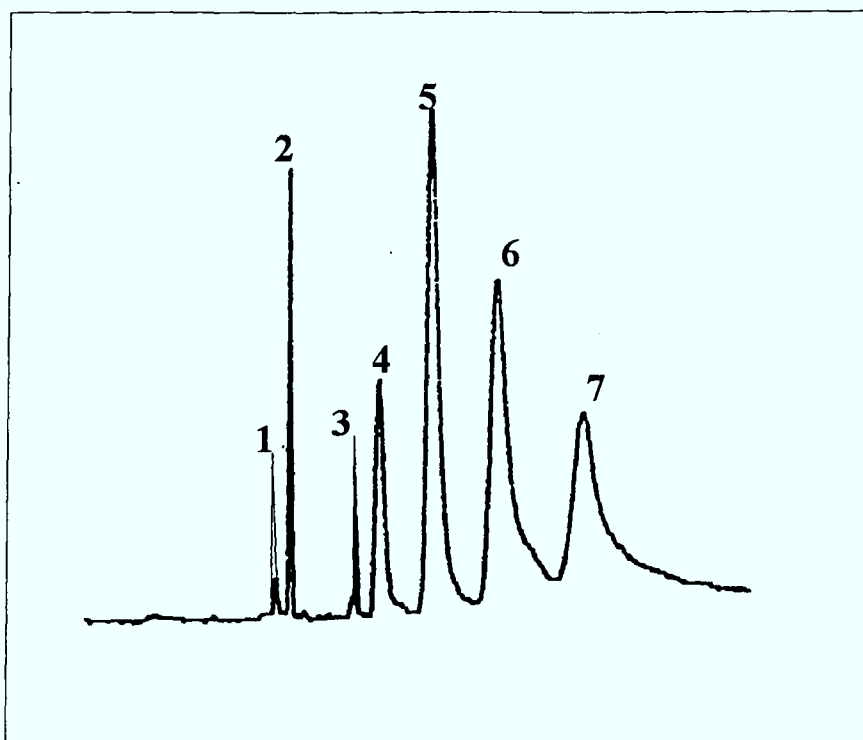


Abb. 27 : Zinnspezies als Ethylderivate: (1) Trimethylzinn, (2) Dimethylzinn, (3) Monomethylzinn, (4) Sn^{IV} , (5) Monobutylzinn, (6) Dibutylzinn und (7) Tributylzinn.

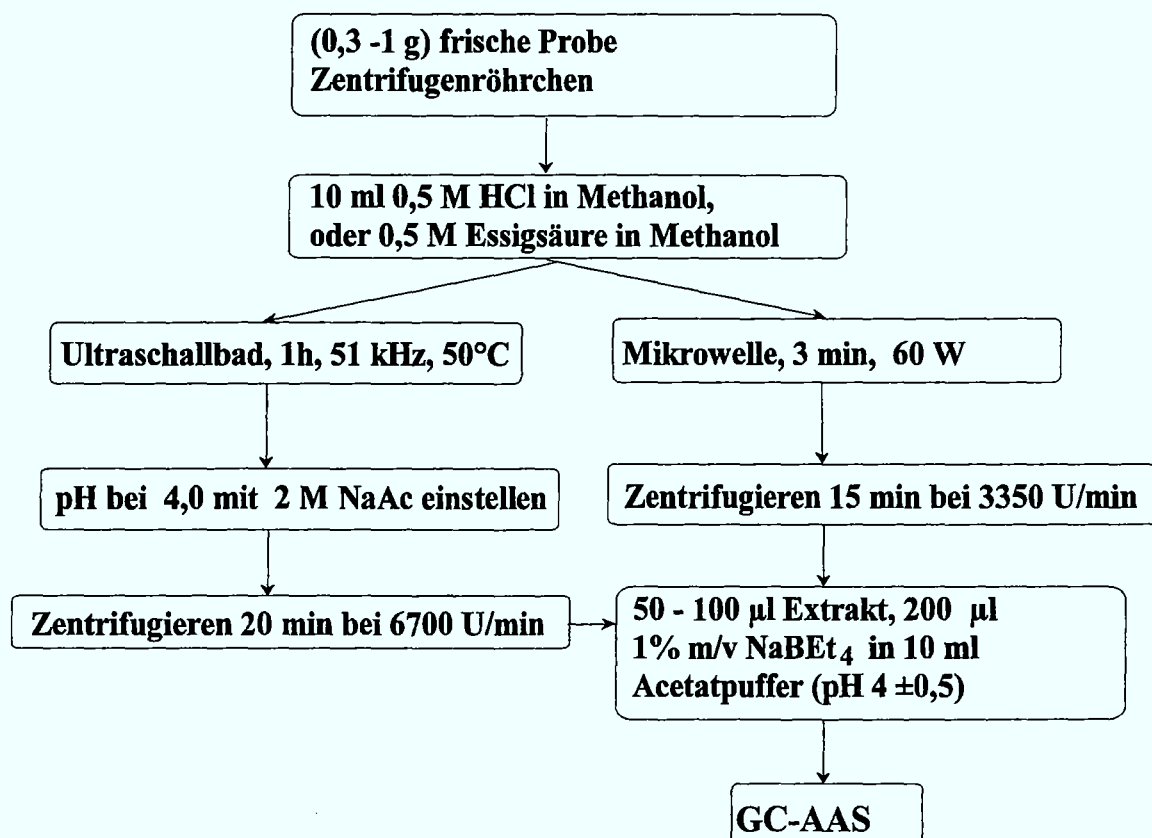


Abb. 28 : Fließschema zur Zinnspeziesanalytik

Nachweisgrenzen und linearer Meßbereich

Zur Bestimmung des linearen Meßbereichs des AAS-Detektors wurden Kalibrierkurven für 6 verschiedene Organozinn-Standards aufgenommen. Abb. 29 zeigt dies am Beispiel der drei Butylzinnspezies. Zur Ermittlung der Grenze des linearen Meßbereichs der Atomabsorption wurde von 0,01 ng bis hinauf zu einem absoluten Gehalt von 2 ng (bzw. 5 ng TBT) gemessen. In Tabelle 15 sind alle 6 Zinnspezies mit den jeweiligen Korrelationskoeffizienten der linearen Kalibrierkurven aufgeführt.

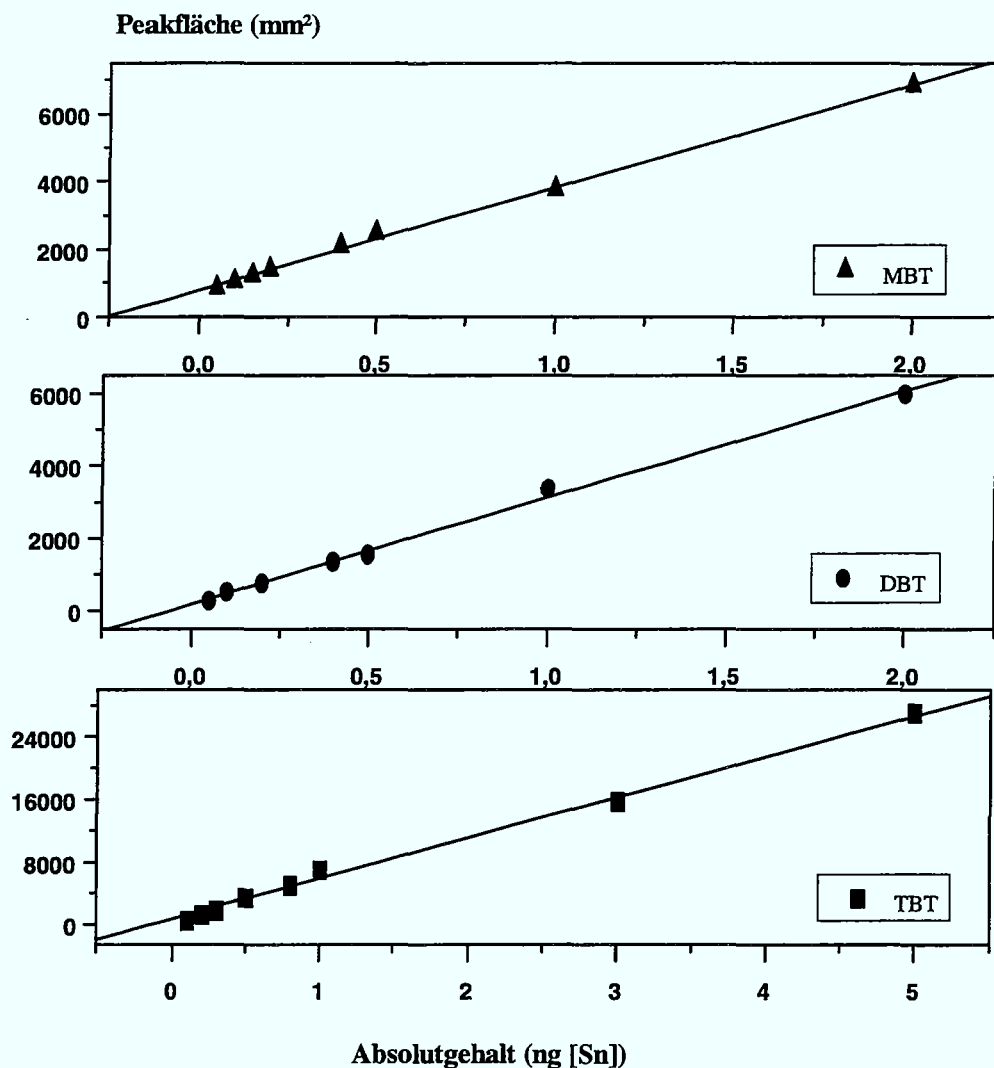


Abb. 29: Detektorlinearität am Beispiel von drei Butylzinnspezies

Tabelle 15 : Methyl- und Butylzinnverbindungen, die jeweiligen Korrelationskoeffizienten der linearen Kalibrierfunktion und die Steigungen im Bereiche 0,01-5 ng

Organozinnverbindung	Korrelationskoeff. (r^2)	Steigung (mm ² /ng [Sn])
Monomethylzinn	0,993	4481
Dimethylzinn	0,998	4614
Trimethylzinn	0,996	2984
Monobutylzinn	0,999	2843
Dibutylzinn	0,998	4540
Tributylzinn	0,994	1485

Bestimmung der Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze, die Erfassungsgrenze und die Bestimmungsgrenze eines Analysenverfahrens werden über den Blindwert (Bestimmung von mindestens 20 Blindwerten) und die Standardabweichung des Blindwertes (s_{bl}) ermittelt [132]:

$$\text{Nachweisgrenze} : c_{NG} = 3 s_{bl} / m \quad (14)$$

$$\text{Erfassungsgrenze} : c_{EG} = 6 s_{bl} / m \quad (15)$$

$$\text{Bestimmungsgrenze: } c_{BG} = 10 s_{bl} / m \quad (16)$$

s_{bl} Standardabweichung des Blindwertes

m Steigung der Kalibrationsgeraden

Die Kalibrationsgeraden wurden mit Standardaddition der entsprechenden Zinnspezies zu Fischextrakten erhalten. Der Gehalt wurde je Komponente auf 1 g frische Fischprobe bezogen.

Die Fischproben wurden mit 10 ml 0,5 mol l⁻¹ HCl in Methanol extrahiert und davon wurden 100 µl in 10 ml Acetatpuffer gemessen. Die Bestimmungsgrenzen des beschriebenen analytischen Verfahrens (Abb. 28) waren 2,7; 1,5; 3,5; 2,6; 2,5; und 4,2 ng [Sn] g⁻¹ für MMT, DMT, TMT, MBT, DBT und TBT. In der Literatur wurden Werte für die Bestimmungsgrenzen von Butylzinnspesies in Fischproben zwischen 2-3 ng [Sn] g⁻¹ Frischmasse [49], 3,6 ng g⁻¹ Trockenmasse [133] und 5,3 ng g⁻¹ Frischmasse [134] angegeben. In Tabelle 16 sind die Nachweisgrenzen, Erfassungsgrenzen und Bestimmungsgrenzen für Methyl- und Butylzinnspesies zusammengefaßt.

Tabelle 16 : Nachweisgrenzen, Erfassungsgrenzen, Bestimmungsgrenzen und relative Bestimmungsgrenzen für Methyl- und Butylzinnverbindungen.

Zinnverbindung	Nachweisgrenze (ng)	Erfassungsgrenze (ng)	Bestimmungsgrenze (ng)	Relative Best.-grenze (ng/g)
Monomethylzinn	0,053	0,11	0,17	2,65
Dimethylzinn	0,029	0,057	0,09	1,45
Trimethylzinn	0,07	0,14	0,3	3,5
Monobutylzinn	0,051	0,102	0,16	2,55
Dibutylzinn	0,05	0,1	0,17	2,25
Tributylzinn	0,085	0,17	0,283	4,25

Quantitative Auswertung der Messungen

Die Ergebnisse der Analysen von Zinnverbindungen wurden auf dem Integrator in Form von Peakflächen und Peakhöhen ausgegeben. Für die Ermittlung der Standardabweichung wurde jede Probe mindestens dreimal gemessen. Zur Auswertung wurden die Peakflächen

herangezogen, da hierdurch besser reproduzierbare Ergebnisse erzielt wurden. Die Transformation der Peakflächen der einzelnen Verbindungen in analytische Konzentrationen ist mittels Kalibriergeraden oder mit der Methode der Standardaddition bzw. über eine Kalibrierung mit einem internen Standard möglich.

Grundsätzlich ist die Verwendung eines internen Standards schon deshalb sinnvoll, weil dadurch die Empfindlichkeit des Meßsystems bei jeder Messung kontrolliert und eventuelle Störungen erkannt werden können. Bei der Kalibrierung über einen internen Standard wird eine Kalibriergerade der zu untersuchenden Verbindungen aufgenommen, bei der die resultierenden Peakflächen durch die Peakfläche des internen Standards geteilt werden.

Der unbekannten Probe wird ebenfalls der interne Standard zugesetzt. Der Quotient aus Fläche der zu bestimmenden Verbindung und der Fläche des internen Standards wird mit der vorher aufgenommenen Kalibriergeraden ausgewertet. Bei dieser Methode wird vorausgesetzt, daß sich Schwankungen der Empfindlichkeit des Meßsystems für alle untersuchten Verbindungen gleichmäßig auswirken. Bei jeder Meßkonfiguration betrafen aber Störungen oder Veränderungen der Empfindlichkeit in den meisten Fällen nicht alle Zinnverbindungen gleichmäßig, sondern entweder die leichtflüchtigen (Mono-, Di- und Trimethylzinn) oder die schwererflüchtigen (Di- und Tributylzinn) Verbindungen. In solchen Fällen hätte die Quantifizierung über einen internen Standard zu einem fehlerhaften Ergebnis geführt. Die Auswertung wurde daher mit direkter Kalibrierung durchgeführt und der interne Standard wurde nur zur allgemeinen Kontrolle des Meßsystems benutzt.

Die direkte Kalibrierung kann entweder über Kalibriergeraden oder mit der Methode der Standardaddition durchgeführt werden. Bei letztgenanntem Verfahren werden Teilmengen der Probe jeweils steigende Mengen der zu bestimmenden Verbindung zugesetzt. Der Gehalt der Probe wird (in der Auftragung Absorption gegen Konzentration) aus dem Schnittpunkt der Meßwert-Geraden mit der x-Achse abgelesen. Abb. 30 zeigt die Standardadditionsmethode.

Die Kalibrierlösung wird also in der Probe selbst angesetzt, womit sich Matrixeffekte durch eine unterschiedliche Zusammensetzung der Probe und der Kalibrierlösung verringern lassen.

Die Methode der Standardaddition hat aber einerseits dem Nachteil, daß hierfür größere Probenmengen benötigt werden, andererseits wird die Analysenzeit nicht unwesentlich verlängert. Die Anwendung dieses Verfahrens wird im allgemeinen auf Proben komplexer, unbekannter Zusammensetzung, beispielsweise auf Aufschlußlösungen von biologischen Matrices, beschränkt.

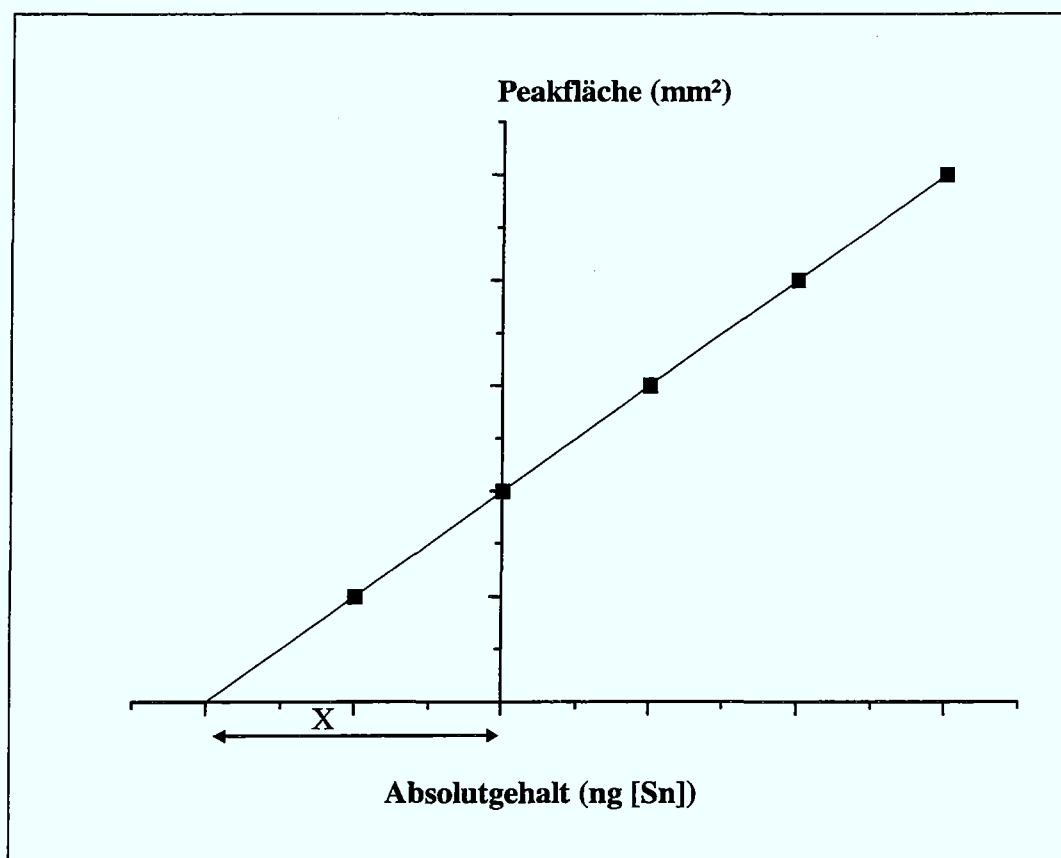


Abb. 30 : Methode der Standardaddition

Deshalb wurden hier Fisch-, Muschel-, Algen- und Sedimentextrakte sowie Wasserproben nach dem Verfahren der Standardaddition vermessen.

Besondere Probleme bereitet die Bestimmung von anorganischem Zinn in einer komplizierten Matrix wie Sedimentextrakten. Hier wurde in den meisten Fällen eine schlechte Korrelation für die Kalibriergerade festgestellt, die auch durch eine Verdünnung des Extrakts nicht verbessert werden konnte. Deshalb wurde auf die separate Quantifizierung des anorganischen Zinns in solchen Matrices verzichtet.

4.2 Zinnspezies in Proben aus aquatischen Ökosystem

Durch diese Arbeit wurde es möglich, eine Reihe von Zinnspezies direkt zu bestimmen. Die untersuchten Proben waren von großer Bedeutung für die Umwelt, die Nahrungskette und den Menschen. Es wurden Algen, Muscheln, Fische, Wasser und Sedimente aus der Elbe, dem Elbästuar und der Nordsee (Abschn. 3.1) untersucht.

4.2.1 Bestimmung von Zinnspezies in Fischproben

Die Bestimmung der Sn-Spezies so wie des Gesamtzinngehalts wurde in Fisch von zwei Stellen der Nordseeküste, dem Wattenmeer (Aalmutter) und der Unterelbe (Brassen), (Abschn. 3.3) durchgeführt. Abb. 31 ist zu entnehmen, daß sich die Muster der Organozinnspezies in beiden Probenarten stark unterscheiden. In Aalmutter-Muskulatur waren die Methylzinnspezies (Zinnspezies aus natürlichen Prozessen) nachweisbar und in ihren Konzentrationen vergleichbar mit denen der Butylzinnspezies (Zinnspezies aus industrieller Herstellung). Eine Erklärung dafür könnte in der Probenahmezeit liegen. Die Aalmutter- Fische wurden im Sommer (Mai-Juni) gesammelt, wobei zwei Effekte zusammenwirken können. Erstens werden Organozinnverbindungen in der Natur mehr oder weniger schnell debutyliert und bis zum anorganischen Zinn abgebaut [58-60]. Andererseits wurden mikrobielle Umsetzungen von Sn^{IV} zu Trimethyl- und Dimethylzinnspezies in Gewässern und Sedimenten beobachtet [135]. Deshalb waren Methylzinnspezies in Aalmutter-Muskulatur bestimmbar. Im Gegensatz dazu wurden die Brassen im Herbst (September-Oktober) gesammelt, wo die organischen Zinnverbindungen stabiler und eine Biomethylierung kaum zu beobachten sind. Die Brassen-Muskulatur reflektiert u.a. die Belastung der Elbe durch industrielle Einleitungen aus einem

Tetrabutylzinn produzierenden Betrieb in Bitterfeld [116] und aus den Antifouling-Farben der Schiffe.

Die Zinnspeziesmuster hängen von den Jahreszeiten, den Orten und den Bioindikatoren ab. So lag bei Butylzinnverbindungen in Brassen-Muskulatur der Tributylzinngesamt um den Faktor 7,5 über dem Tributylzinngesamt in Aalmutter-Muskulatur. Die Mono- und Dibutylzinngesamte in Brassen lagen um die Faktoren 2,3 bzw. 4,5 über denen der Aalmutter.

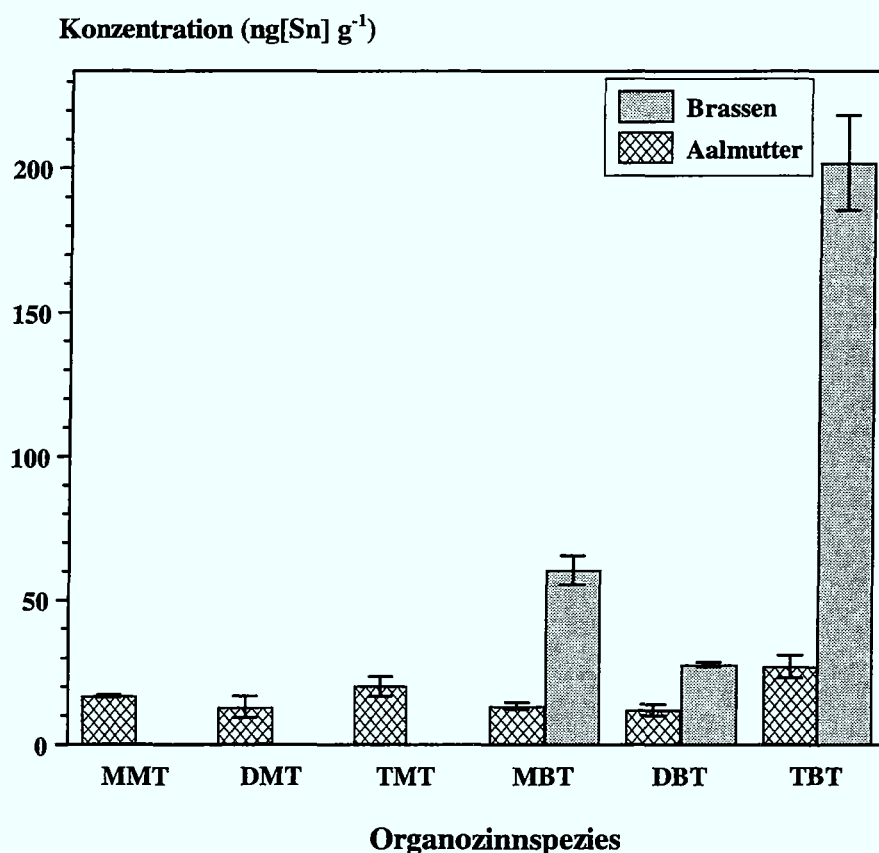


Abb. 31 : Organozinnspezies in frischen Aalmutter- und Brassen- Muskulaturproben

Es wurde auch untersucht, ob die Trocknung einen Einfluß auf den ermittelten Zinngehalt der Proben ausübt. Abb. 32 stellt das Verhältnis des Organozinngesamts (ΣOT) gegenüber dem Gesamtzinngesamt (S_n) - beide auf frische Masse bezogen - dar. Der Gesamtzinngesamt wurde dazu in gefriergetrockneten Proben mit Hilfe der RNAA bestimmt.

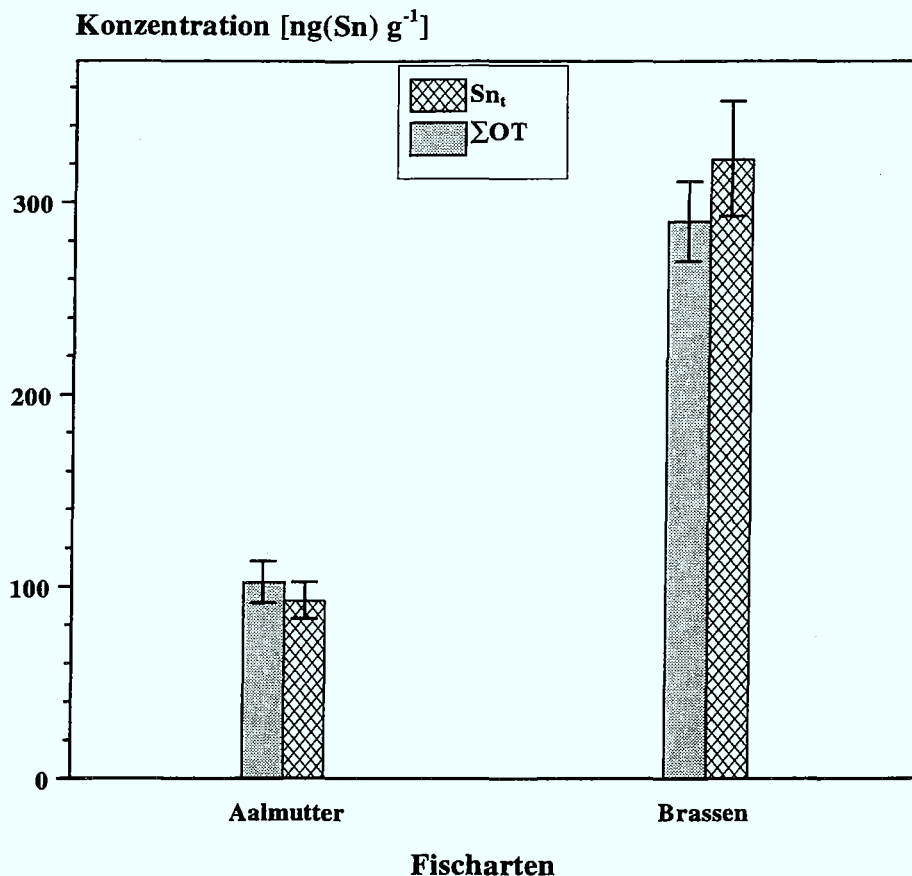


Abb. 30 : Vergleich der Gesamtzinngelalte in getrockneten Proben (Sn_t) mit dem Organozinngelalt ΣOT in frischen Proben

Im Fall der Aalmutter war der Mittelwert der Summe der Organozinngelalte in frischen Proben größer als der Gesamtzinngelalt in getrockneten Proben. Abb. 32 zeigt jedoch keinen statistisch gesicherten Unterschied zwischen beiden Werten. Es läßt sich jedoch vermuten, daß flüchtige Organozinnverbindungen (Methylzinn- und Tetrabutylzinnverbindungen) aufgrund der Vakuumtrocknung partiell aus der Probe entfernt wurden. Vergleicht man die Summe der Organozinngelalte aber in trockenen Proben mit dem Gesamtzinngelalt der trockenen Proben, so ist der Gesamtzinngelalt höher als die Summe der Organozinngelalte. Daher läßt sich

annehmen, daß anorganische mobile Zinnverbindungen durch Wasserentzug in schwerlösliches Zinndioxid - das mittels $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ nicht erfaßt werden kann- umgewandelt werden. In Tabelle 17 sind die Ergebnisse für die Gesamtzinngelalte und die Summe der Organozinngelalte dargestellt. Der Gesamtzinngelalt wurde für die frischen Matrices über den Wassergelalt (79%) auf Frischmasse umgerechnet.

Tabelle 17 : Organozinnverbindungen in frischen und getrockneten Fischproben

Matrix	Konzentration (ng[Sn] g ⁻¹)							
	MMT	DMT	TMT	MBT	DBT	TBT	ΣOT	Sn _t
Aalmutter								
frisch	17 ± 1	13 ± 4	20 ± 3	13 ± 1	12 ± 2	27 ± 4	102 ± 10	93±11
trocken	n.n.	n.n.	n.n.	68 ± 8	126±11	75 ± 13	269 ± 18	448±54
Brassen								
frisch	n.n.	n.n.	n.n.	60 ± 1	28 ± 1	202±17	293±21	323 ± 31
trocken	n.n.	n.n.	n.n.	393±20	214 ± 45	787±50	1394±100	1517±147

ΣOT: Summe der Organozinngelalte; Sn_t: Gesamtzinngelalt

In der Brassen-Muskulatur waren die Methylzinnspezies nicht bestimmbar und die Summe der Butylzinnspezies lag um den Faktor 5,6 höher als die Konzentration in der Aalmutter. Obwohl sich der Organozinngelalt im Brassen durch die Trocknung nicht änderte, ergab sich ein neues Muster der Speziesgelalte. Abb. 33 ist zu entnehmen, daß das gesamte Zinn in diesen Fischproben als Organozinnspezies vorliegt.

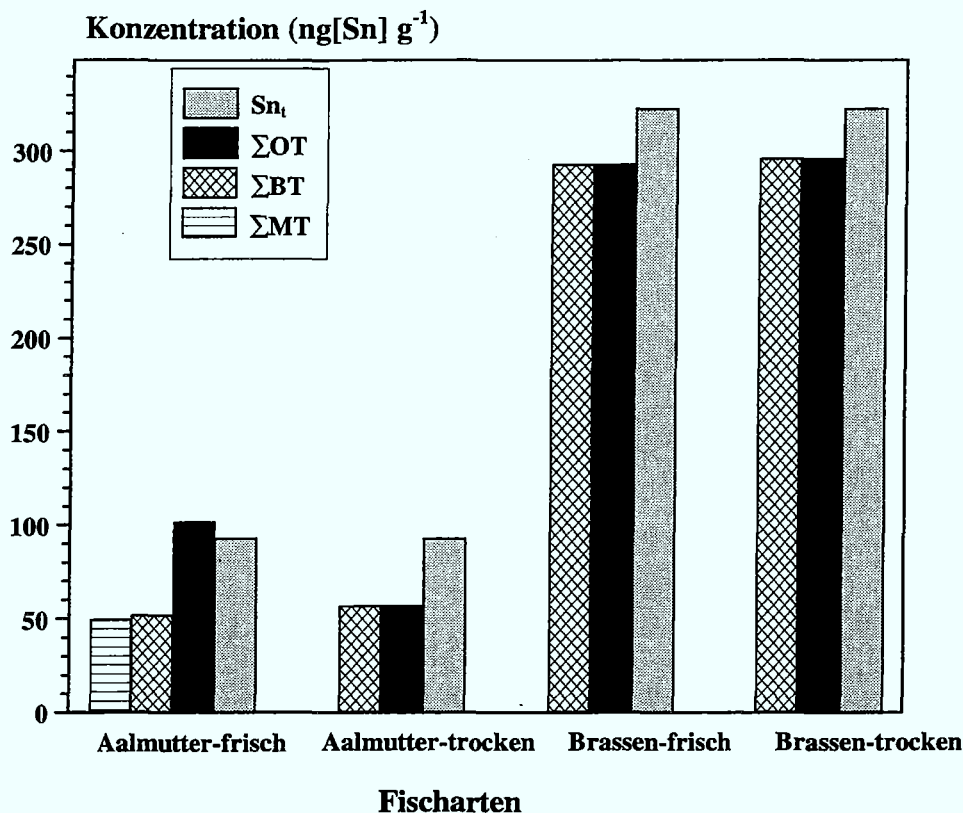


Abb. 33: Verhältnis zwischen Methylzinnanteil, Butylzinnanteil und Gesamtzinngehalt
frisch: auf Frischmasse bezogen; trocken: auf Trockenmasse bezogen

Da Organismen Organozinnverbindungen metabolisieren bzw. abbauen und dealkylieren können, wurden die Organozinnverbindungen in Fischlebern auch untersucht. Abb. 34 zeigt, daß sich eine Tendenz bei der Abhängigkeit des Organozinngehalts vom Organ andeutet. Methylzinnspezies waren in Lebern nicht bestimmbar. Die Organozinngehalte lagen bei 53% (in Aalmutter-Leber) und 69% (in Brassen-Leber) der entsprechenden Werte in Muskulaturen (als Frischmasse). Eine Erklärung dafür könnte sein, daß die Organozinnverbindungen in der Leber dealkyliert werden [65]. Die Verteilung der Organozinnverbindungen ist von ihren hydrophilen und lipophilen Eigenschaften abhängig. So konzentriert sich das Tributylzinn aufgrund seines lipophilen Charakters in Muskulatur und Fettgewebe. Abb. 35 zeigt ein

Chromatogramm von 200 µl Aalmutter-Extrakt aus 1 g frischer Probe. In Abb. 36 sind Chromatogramme von Brassen-Muskulatur- und -Leberproben dargestellt.

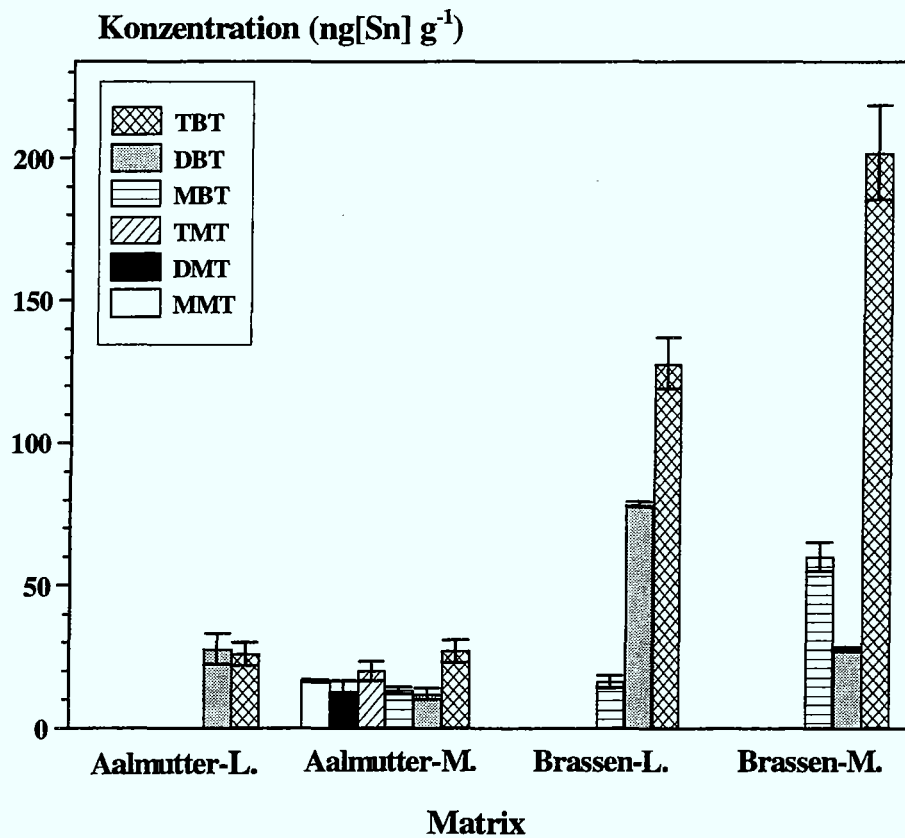


Abb. 34 : Verteilung der Organozinnspezies in Fischleber und Fischmuskulatur

-L: Leber; -M: Muskulatur

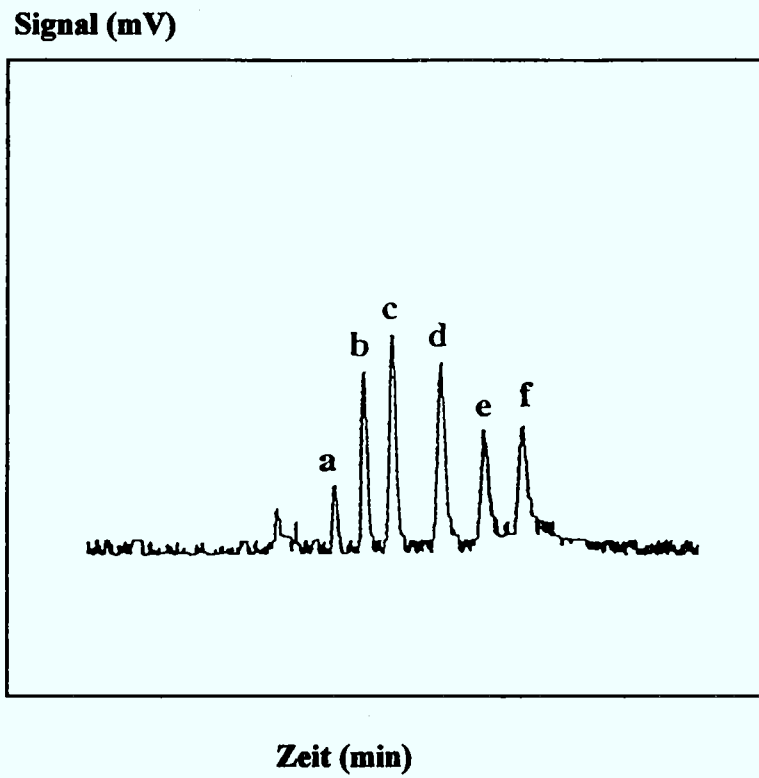


*Abb. 35: Chromatogramm von 200 μ l Aalmutter-Muskulatur-Extrakt aus 1 g frischerprobe
a) Trimethylzinn; b) Dimethylzinn; c) Monomethylzinn; d) Monobutylzinn; e) Dibutylzinn;
f) Tributylzinn*

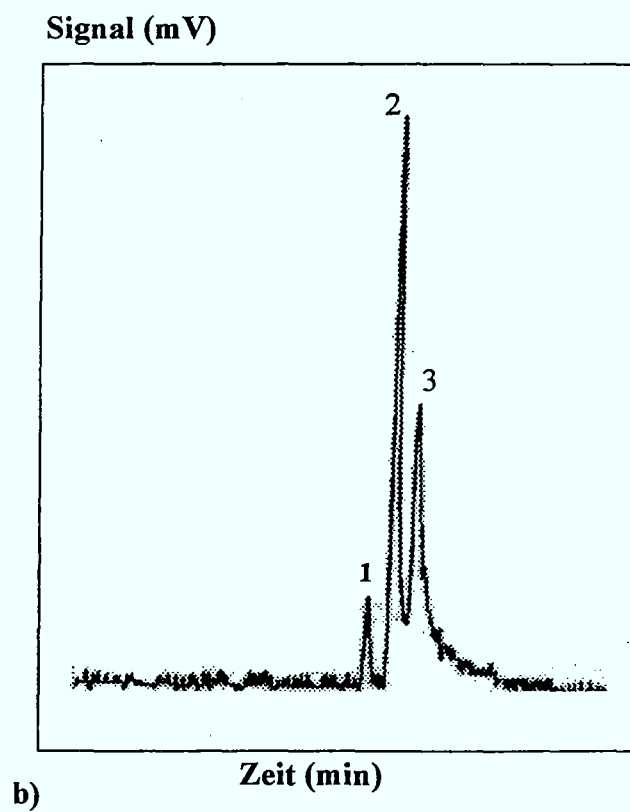
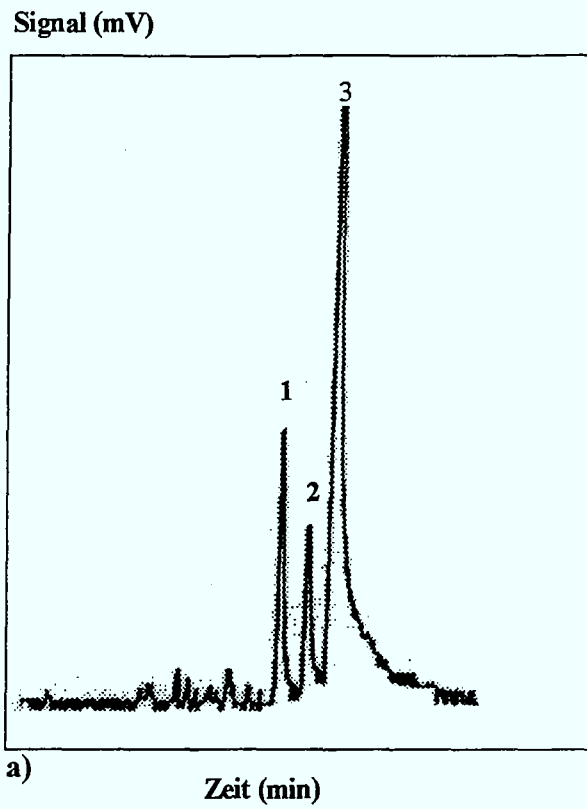


Abb. 36: Chromatogramme von Extrakten aus Brassen-Muskulatur und -Leber; a) 300 μ l Muskulatur-Extrakt von 1,5 g Frischmasse; b) 100 μ l Leber-Extrakt von 1 g Frischmasse, 1- Monobutylzinn, 2- Dibutylzinn, 3- Tributylzinn

4.2.2. Bestimmung von Zinnspezies in Muschelproben

Die Gesamtzinn- und Organozinnbestimmungen wurden in Miesmuscheln von zwei Stellen in der Nordsee, Sylt-List und Eckwarderhörne, durchgeführt. Da Proben von drei unterschiedlichen Jahren 1985, 1992 und 1993 untersucht wurden, konnten sowohl Ortsvergleiche als auch zeitliche Vergleiche vorgenommen werden.

Es zeigt sich, daß geographische Unterschiede zwischen den Probenahmestellen einen großen Einfluß auf die Organozinngehalte bzw. den Gesamtzinngehalt hatten. Abb. 37 verdeutlicht den Vergleich zwischen Sylt-List und Eckwarderhörne. Es ist deutlich zu erkennen, daß der Organozinngehalt in den Muschelproben aus Eckwarderhörne ca. doppelt so hoch wie der in Proben aus Sylt liegt.

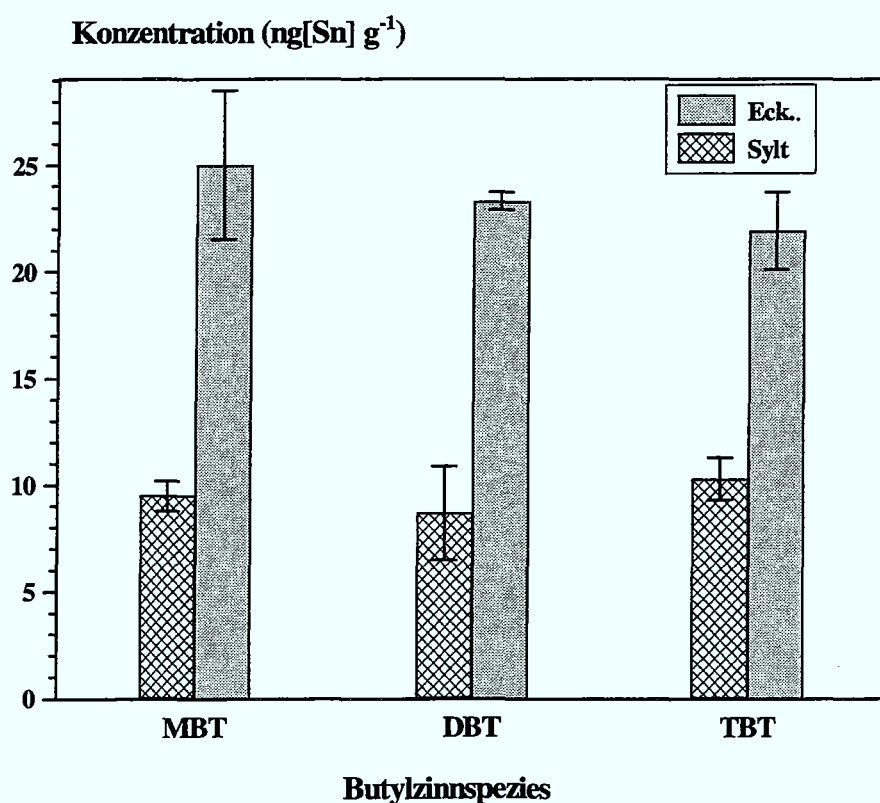


Abb. 37 : Muster der Butylzinnspezies in Muscheln von zwei unterschiedlichen Probenahmestellen (Eckwarderhörne und Sylt-List).

Eine Erklärung dafür könnte in der Lage des Ortes liegen. Die geringere Belastung der Muschelproben von List kann auf den deutlich ausgeprägten Tideeinfluß und die Verdünnungseffekte durch das offene Meer zurückgeführt werden. Abb. 38 zeigt das Verhältnis zwischen den Gesamtzinnggehalten Sn_t , den Organozinnggehalten ΣOT und den einzelnen Butylzinnspezies.

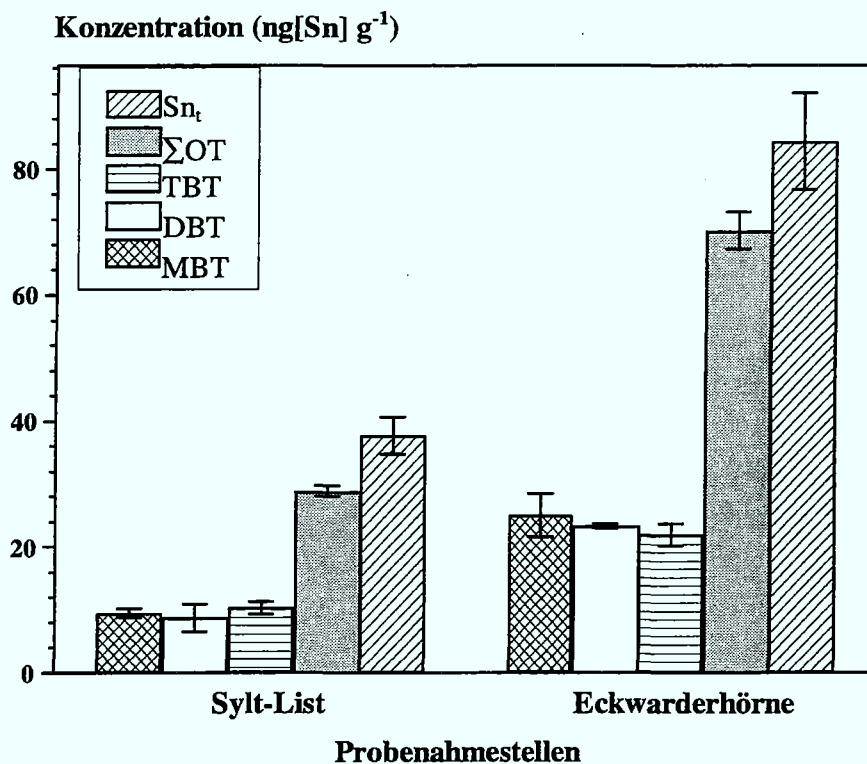


Abb. 38 : Verhältnis zwischen den unterschiedlichen Zinnspezies in Muschelproben 1993

Es wird deutlich, daß zwischen 80-89 % des Gesamtzinngehalts aus Organozinnverbindungen besteht. Es ist auch zu erkennen, daß die Verteilung der drei Butylzinnspezies in beiden Muschelproben fast gleich ist. Abb. 39 zeigt das relative Verhältnis von Gesamtzinngehalt und Organozinnggehalten in der Muschelprobe aus Sylt. Da nur ein Jahreshomogenat untersucht wurde, konnte kein zeitlicher Vergleich vorgenommen werden.

Für Muschelproben aus Eckwarderhörne liegen Ergebnisse aus zwei aufeinanderfolgenden Jahren 1992/1993 vor. Da sich keine größeren Unterschiede in den Zinnspezies-Verteilungen andeuten, wurde auch das Jahreshomogenat von Eckwarderhörne 1985 analysiert, um retrospektiv das Organozinnmuster in der Umwelt vor 10 Jahren zu bestimmen.

Abb. 40 vergleicht die entsprechenden Ergebnisse von Muschelproben aus Eckwarderhörne 1985 und Eckwarderhörne 1993.

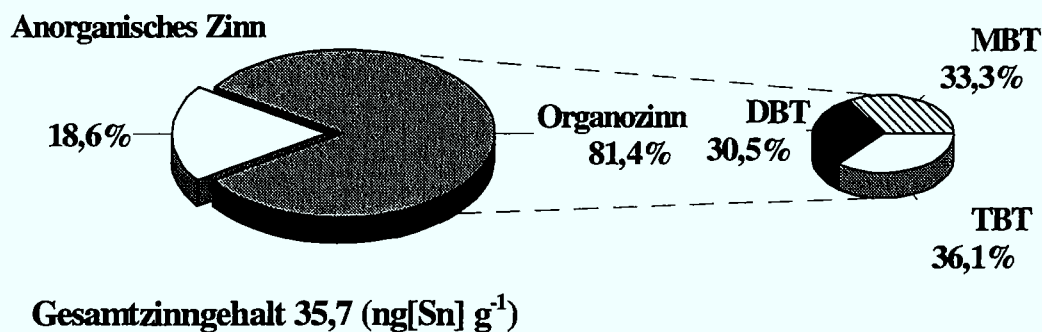


Abb. 39 : Relative Zinnspeziesverteilung in der Muschelprobe von Sylt-List 1993

In der Muschelprobe Eckwarderhörne 1985 repräsentiert Tributylzinn 58 % des gesamten Organozinngesamts, der ca. 3,5 fach höher als in den Proben von Eckwarderhörne 1993 lag. In zahlreichen Ländern wurde der Gebrauch und das Inverkehrbringen von Antifouling-Farben auf TBT-Basis seit 1986 bereits eingeschränkt und zum Teil verboten [135]. Dies kann den großen Unterschied in den Tributylzinnskonzentrationen 1985 (ein Jahr vor der Einschränkung) und 1993 (sieben Jahren nach der Einschränkung) erklären.

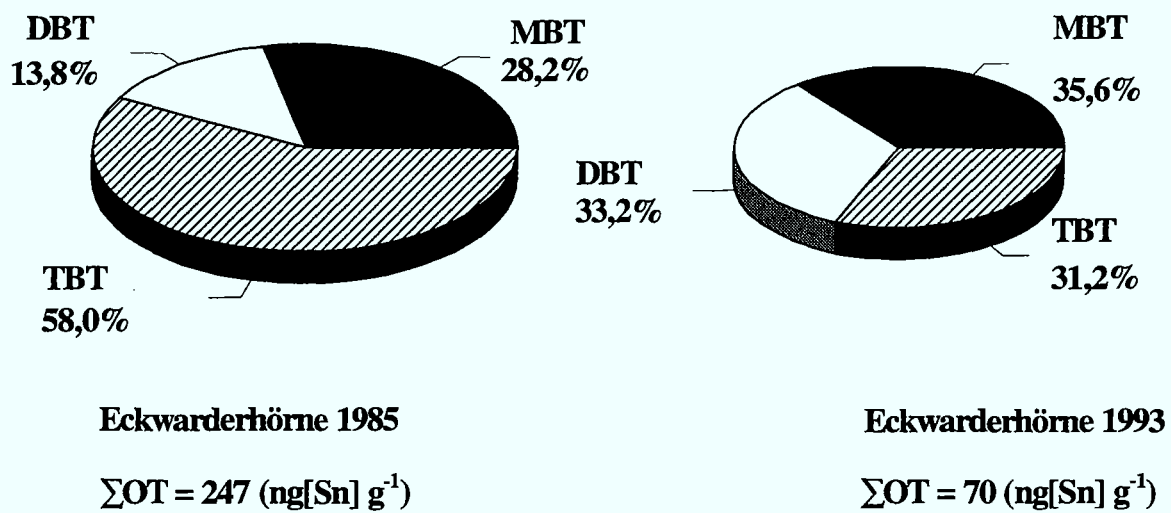


Abb. 40 : Organozinnmuster in Muschelproben von Eckwarderhörne 1985 und 1993

4.2.3 Bestimmung von Zinnspezies in Algenproben

Zur Charakterisierung der Abhängigkeit der Butylzinngelalte vom Probenahmeort wurden die Algen von denselben Stellen wie die Muscheln, d.h. von Eckwarderhörne, Sylt-List und Cuxhaven, untersucht. Zur Bestimmung von Organozinnverbindungen in Algen wurde gefriergetrockener Blasentang *Fucus vesiculosus* homogenisiert und in $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$ bei 50°C im Ultraschallbad extrahiert. Extraktionen mit Säurekonzentrationen niedriger als $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$ setzen die Organozinnverbindungen nicht vollständig frei. Dies könnte an der komplexen Matrix aus Alginat liegen, die eine vollständige Extraktion behindert. Abb. 41 zeigt die Muster der Butylzinnspezies in Abhängigkeit von der Probenahmestelle.

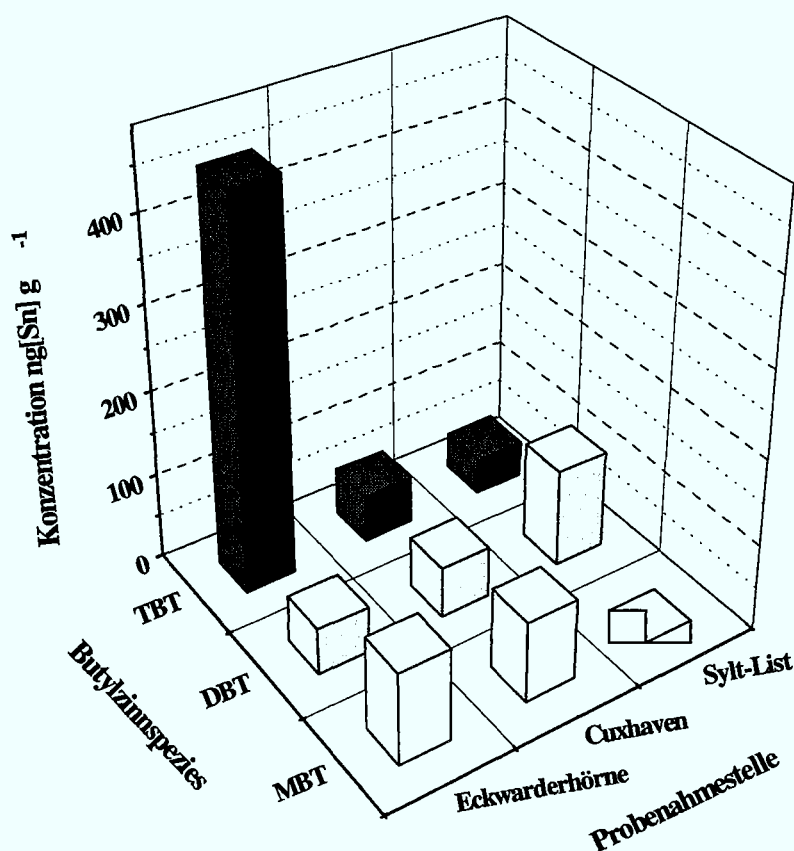


Abb. 41 : Abhängigkeit des Organozinnmusters von den Probenahmestellen 1994

Der Probenahmeort Eckwarderhörne wies den höchsten Tributylzinngesamtgehalt auf, während die Ergebnisse von Sylt und Cuxhaven niedriger lagen. Abb. 42 stellt das Verhältnis zwischen dem Gesamtzinngesamtgehalt und den Butylzinngesamtgehalten dar. Obwohl das Organozinnmuster in den Algen von den drei Probenahmeorten unterschiedlich war, zeigten die Ergebnisse ähnlichen Gesamtorganozinngehalte in Cuxhaven und Sylt. Die Algen von Eckwarderhörne hatten 1994 einen um den Faktor 10 höheren Tributylzinngesamtgehalt als die Algen in Sylt und Cuxhaven. Allgemein waren die Zinngehalte bzw. die Tributylzinngesamtgehalte der Algen und Muscheln aus Eckwarderhörne erhöht.

Die hohen Butylzinnskonzentrationen in Eckwarderhörne lassen vermuten, daß bei der dortigen Wasserströmung und dem relativ schlammigen Wasser die Organozinnverbindungen an Schwebstoffen adsorbiert werden. Diese Schwebstoffe treten mit den Algen in Kontakt und beeinflussen daher die Konzentrationen in den Algen. Ein Ansteigen des Salzgehalts führt zu einer Zunahme des Adsorptionsvermögens für Dibutylzinnschlorid, während Monobutylzinnsverbindungen schlechter adsorbiert werden [135]. Das könnte eine Erklärung für die niedrigeren Monobutylzinngesamtgehalte in Sylt sein, wo der höchste Salzgehalt und die höchste Wassertemperatur auftreten [136].

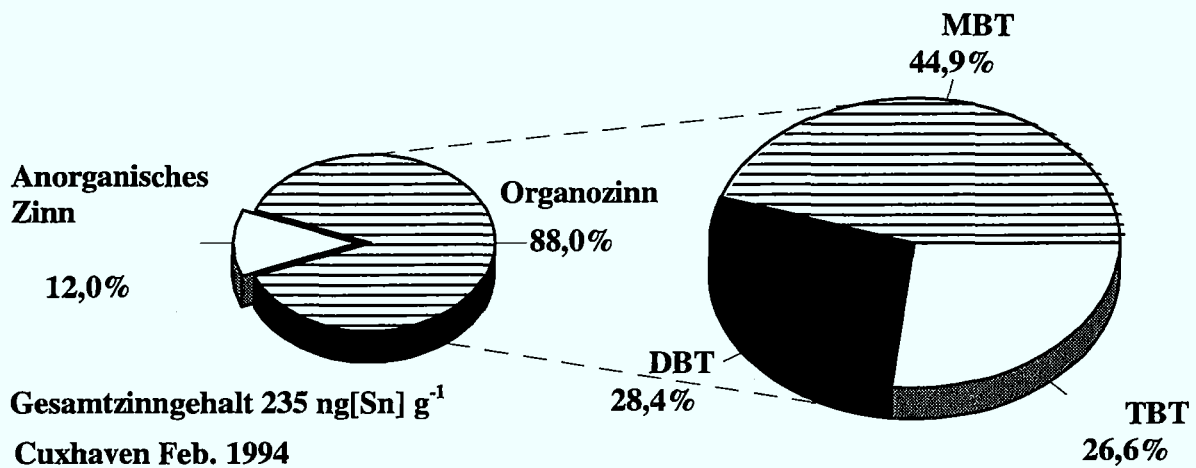
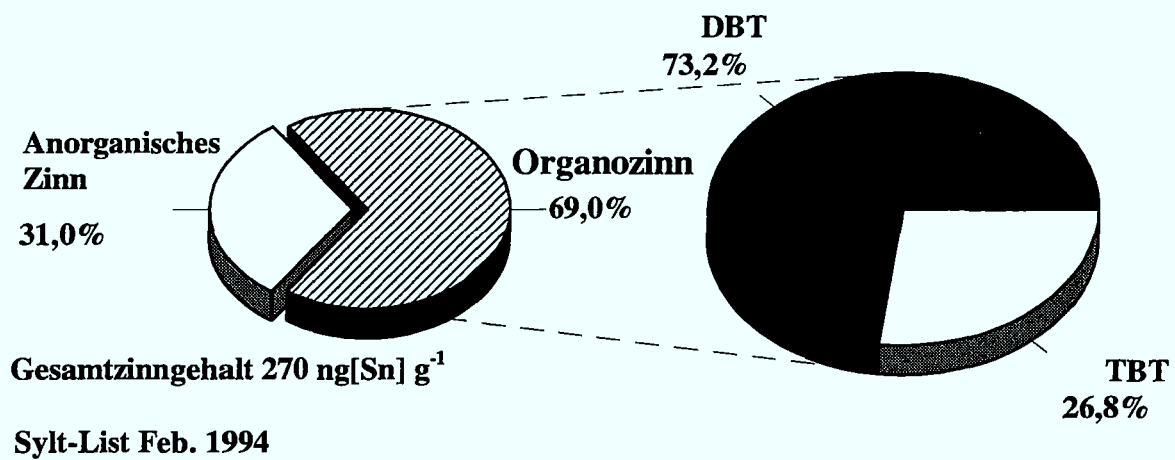
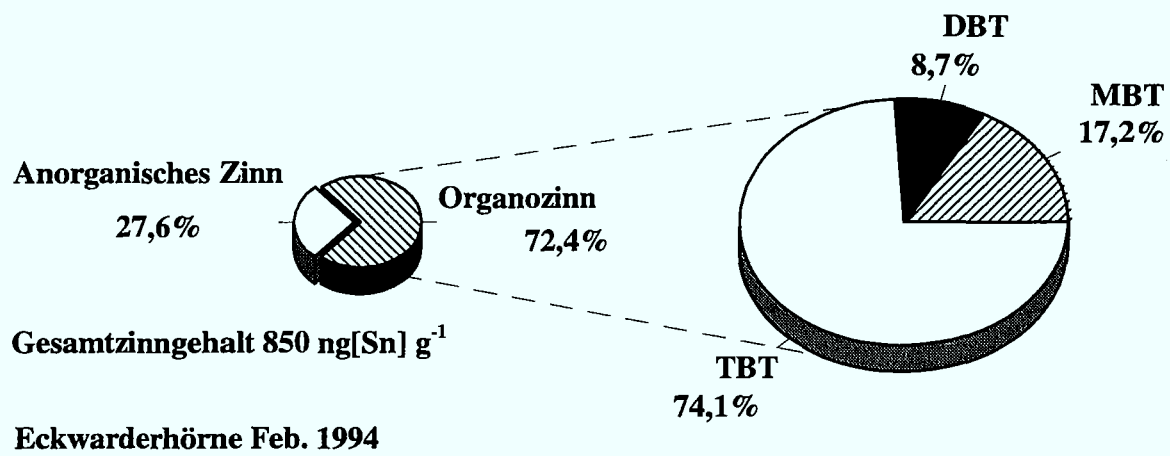


Abb. 42 : Verhältnis zwischen Gesamtzinngesamt und Butylzinnspezies gehalten

4.2.4 Bestimmung von Zinnspezies in Sedimentproben

Um die Speziesverteilungen im marinen Ökosystem zu beschreiben und zur weiteren Charakterisierung der Abhängigkeit der Butylzinnmuster von den verschiedenen Probenahmeorten wurden Sedimentproben von den drei Probenahmestellen Eckwarderhörne, Cuxhaven und Sylt untersucht. Abb. 43 zeigt das Muster der Butylzinnspezies in diesen Sedimentproben 1994. Es ist zu erkennen, daß der Dibutylzinngesamtgehalt im Sediment von Eckwarderhörne auf das Zweifache im Vergleich zu Cuxhaven zunimmt. Die Butylzinngesamte schwankten zwischen 11-69 ng[Sn] g⁻¹ für Monobutylzinnspezies, 11,2-90 ng[Sn] g⁻¹ für Dibutylzinnspezies und 26-179 ng[Sn] g⁻¹ für Tributylzinnspezies.

Die drei Sedimentproben wurden im Winter gezogen und es konnten keine Methylzinnspezies gefunden werden. Mikrobielle Umsetzungen von Sn^{IV} zu Trimethyl- und Dimethylzinnspezies

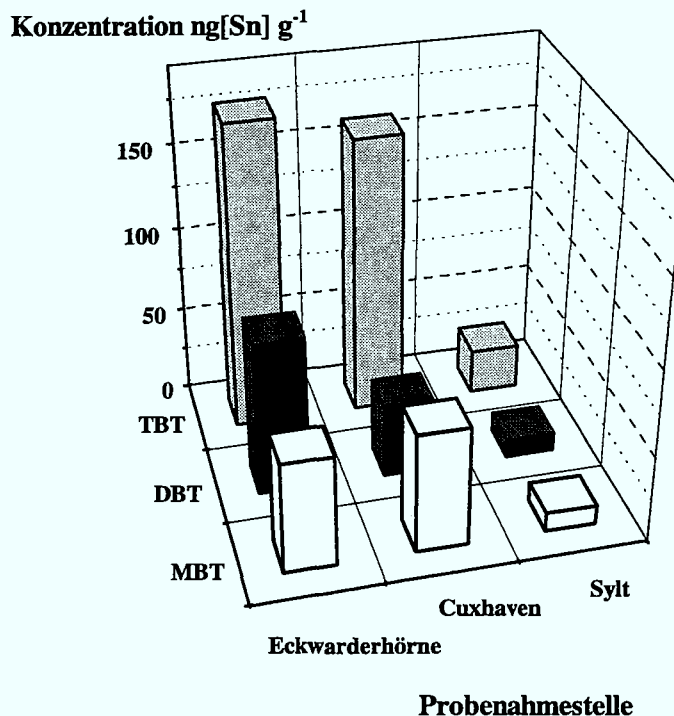


Abb. 43: Muster der Butylzinngesamte in Abhängigkeit vom Probenahmeort 1994

in Gewässern und Sedimenten wurden mehr im Sommer beobachtet [135].

Eine Abhängigkeit der ermittelten Butylzinnspezies vom Ort läßt sich bestätigen. Die Konzentrationen steigen in der folgenden Reihenfolge: Sylt < Cuxhaven < Eckwarderhörne. Dibutylzinnspezies werden im Gegensatz zu den Tri- und Monobutylzinnspezies schlechter von Sedimenten - mit Ausnahme der Probenahmeorte mit hoher Salinität wie Sylt und Eckwarderhörne - adsorbiert. Daher könnten die Schwankungen von Korngrößeneffekten in den beiden Sedimenten herrühren. Hierfür spricht auch, daß der Gehalt der besser adsorbierbaren Monobutylzinnspezies in den Sedimenten (Sylt) ausgeglichener oder doppelt so niedrig (Eckwarderhörne) wie der Dibutylzinngesamtgehalt war.

In Sylt sind die Konzentrationen aller drei Butylzinnspezies am niedrigsten. Die abnehmende Belastung der Sedimente in Sylt kann - wie im Fall von Muscheln und Algen - auf den deutlich ausgeprägten Tideeinfluß und die hierdurch ausgelösten Verdünnungseffekte zurückgeführt werden.

4.2.5 Bestimmung von Zinnspezies in Wasserproben

Da Organozinnspezies in verschiedenen biologischen Matrices und Sedimenten nachgewiesen wurden, müssen sie sowohl in der Wasserphase als auch in der Schwebstoffphase berücksichtigt werden. Nach Randall et al. [135] werden Butylzinnspezies leicht adsorbiert und vom Schwebstoff oder Sediment gebunden. Dieses Adsorptionsverhalten ist für die Methylspezialien weniger ausgeprägt [137].

Schwebstoffe stehen, insbesondere im Tidegebiet eines marinen Ökosystems, in einer dynamischen Wechselwirkung mit dem Sediment. Betrachtet man das System Wasser/Schwebstoff, so ist die Ermittlung von Verteilungskoeffizienten wünschenswert, weil über sie die Konzentrationsverhältnisse in beiden Phasen vorausgesagt und wichtige Transportprozesse

gesteuert werden können. Da die Schwebstoffzusammensetzung unter natürlichen Bedingungen jedoch nicht konstant ist, lassen sich für Oberflächengewässer keine einheitlichen Verteilungskoeffizienten angeben, wodurch es schwierig wird, über Wasser/Schwebstoff-Verteilungskoeffizienten Transportprozesse vorherzusagen oder zu beschreiben. Dies wäre nur möglich, wenn über längere Zeiträume die Konzentrationen an Organozinnspesies sowohl im Schwebstoff als auch im Wasser bestimmt werden. Deshalb wurden in dieser Arbeit unfiltrierte Wasserproben aus der Nordsee (Eckwarderhörne) und aus der Elbe (Prossen, Zehren, Barby, Cumlosen) und aus Cuxhaven (Unterelbe) untersucht, um eine Aussage über die Gehalte in der Wasser-/Schwebstoffphase zu gewinnen. Abb. 44 zeigt das Verhältnis zwischen Gesamtzinn- und Butylzinnggehalten in Wasserproben aus der Elbe und der Nordsee. Die Wasserproben wurden direkt analysiert ohne Anreicherung bzw. Vorbehandlung analysiert. Abb. 45 stellt das Organozinmuster der Wasserproben entlang der Elbe vom Sommer 1995 dar.

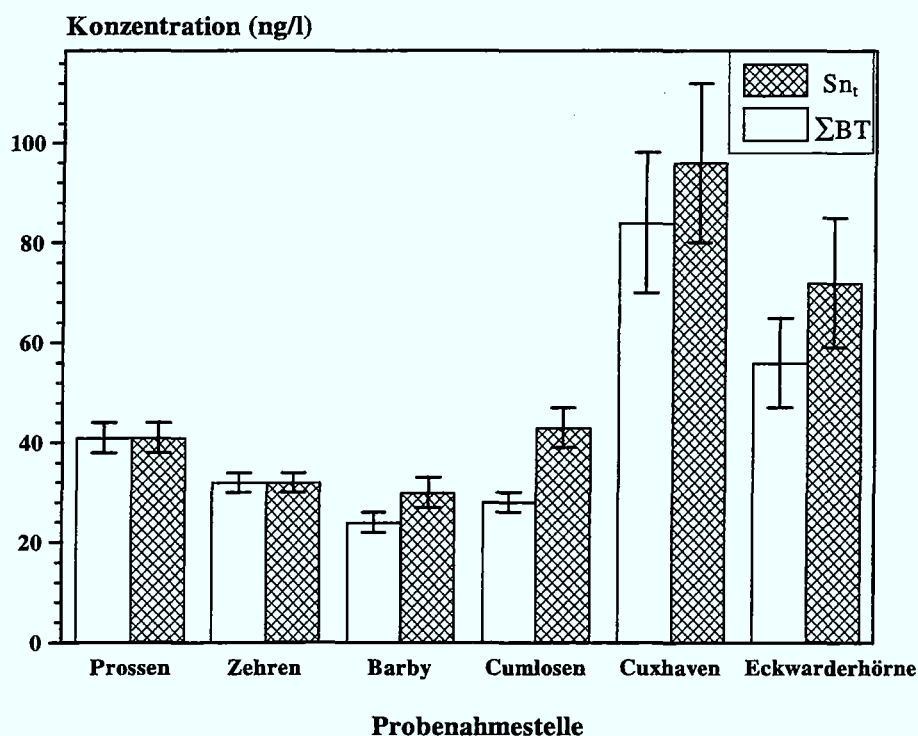


Abb. 44: Verhältnis zwischen Butylzinngesamt und Gesamtzinn in Wasserproben von 1995;

Sn_i : Gesamtzinn; ΣTB : Butylzinngelalte

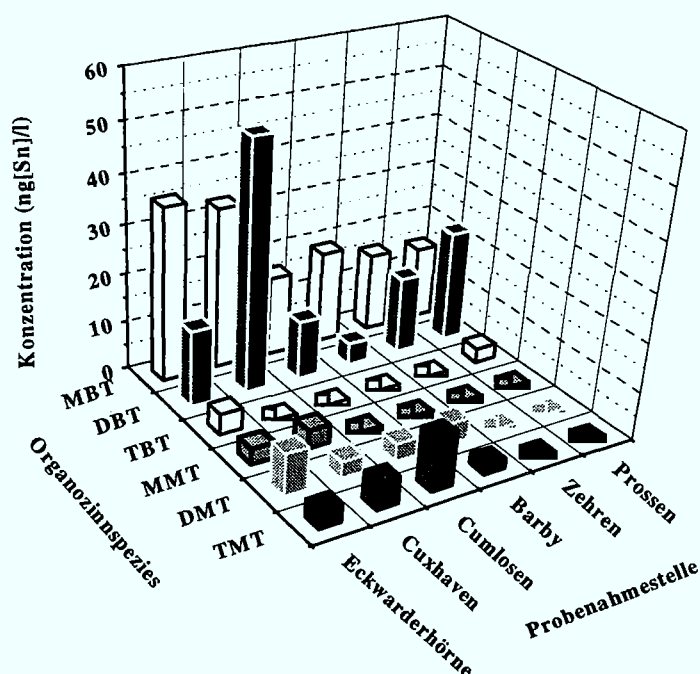


Abb. 45: Organozinnmuster in Wasser-/Schwebstoffphase

Auffällig waren die nicht nachweisbaren Methylzinnspezies in der Wasser-/Schwebstoffphase von Prossen und Zehren. Die gleiche Aussage gilt auch für Tributylzinn, das nur an einer Stelle (Prossen) in der Elbe nachweisbar war. Obwohl keine Methylzinnspezies in Prossen nachweisbar waren, konnten die drei Butylzinnspezies erfaßt werden.

Die niedrigen bzw. nicht bestimmaren Tributylzinngelalte in der Wasser-/ Schwebstoffphase im Sommer könnten mit dem relativ starken Abbau der höher butylierten Spezies zusammen hängen. Die Methylierung von Sn^{II} und Sn^{IV} wird zwar durch mikrobiologische Prozesse beschleunigt, jedoch ist die Demethylierungsgeschwindigkeit temperaturbedingt ebenfalls erhöht, wobei das dynamische Gleichgewicht im Sommer mehr auf der Seite des anorganischen Zinns liegt. Dieser Aspekt zeigt die Komplexität der Abbau- und Aufbaureaktionen für Zinnspezies. Interessant ist, daß in der Wasser-/Schwebstoffphase in Prossen und Zehren

relativ hohe Monobutyl- und DibutylzinneKonzentrationen gefunden wurden. Eine mögliche Erklärung könnte sowohl im grenzüberschreitenden Transport von industriellen Einleitungen aus Tetraäthylzinn produzierenden Betrieben der Tschechischen Republik als auch im Abbau von Antifouling-Farben von Schiffen liegen. In Cuxhaven und Eckwarderhörne wurden fast alle Methyl- und Äthylzinnspezies bestimmt. In Abb. 46 sind die Ergebnisse von sechs Probenahmestellen zusammengefaßt.

Aus Abb. 45 ist auch zu entnehmen, daß die Monobutyl- und Dibutylzinnegehalte in der Wasser-/ Schwebstoffphase allgemein wesentlich höher waren als die Äthylzinnegehalte. Die Dibutylzinnegehalte in Eckwarderhörne (Jadebusen) lagen bei 31% der entsprechenden Werte in Cuxhaven (Elbe). Hier macht sich möglicherweise der Einfluß des Salzgehaltes bemerkbar. Der höher Salzgehalt in Eckwarderhörne führt zu einem Anstieg des Adsorptionsvermögens von Dibutylzinn am Sediment. Hierfür spricht auch, daß der Monobutylzinnegehalt in Eckwarderhörne fast zweifach höher als der Äthylzinnegehalt war.

Abb. 47 zeigt mehrere GC-AAS-Chromatogramme für direkt analysierte Wasserproben aus Eckwarderhörne und Cuxhaven (100 ml mit 2 ml $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$).

Bereits ein Vergleich dieser Meß Kurven deutet die unterschiedlichen Belastungsmuster, d.h. auch die Unterschiede in den Belastungsquellen, an.

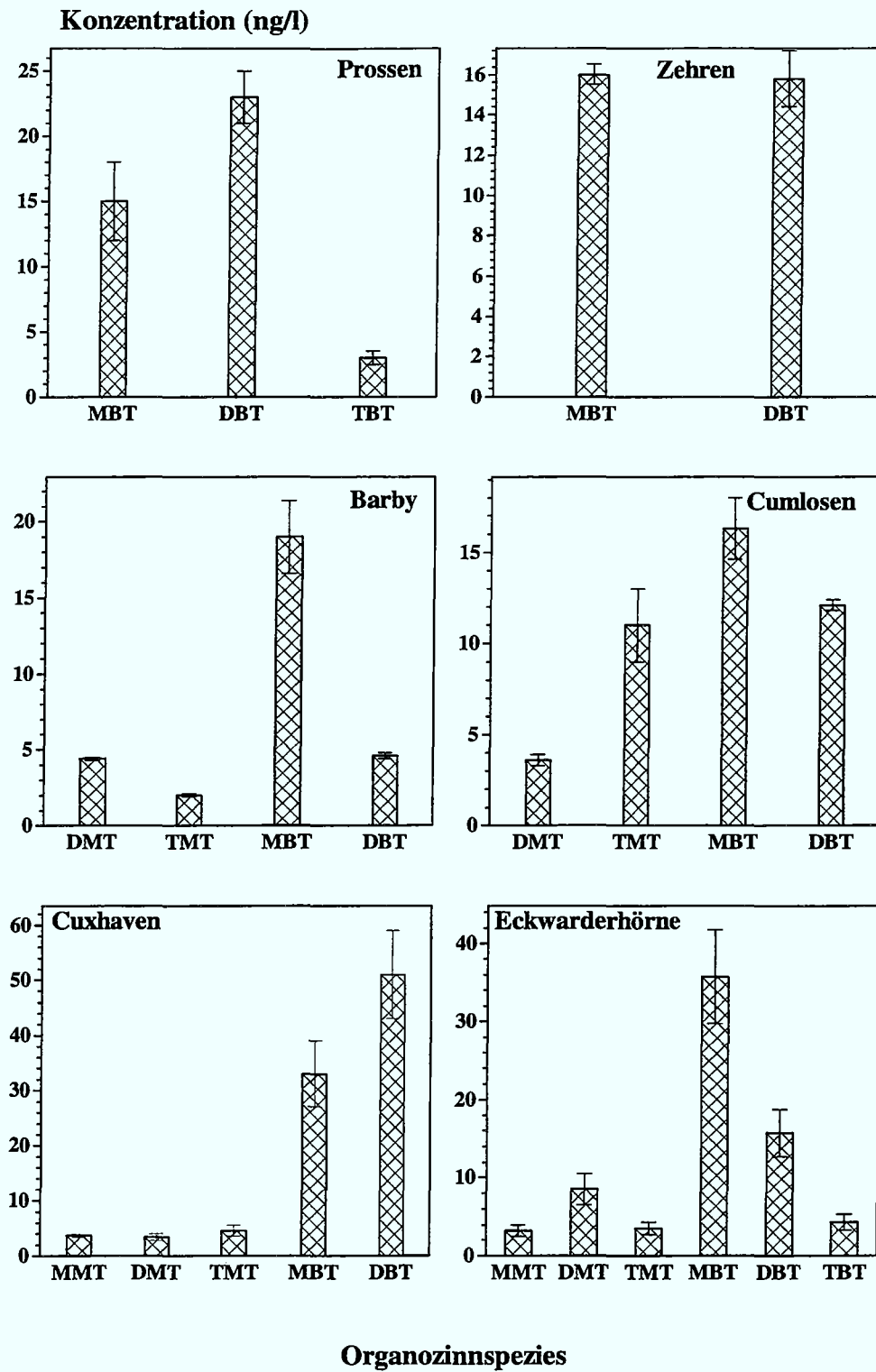


Abb.46: Organozinnspezies entlang der Elbe 1995

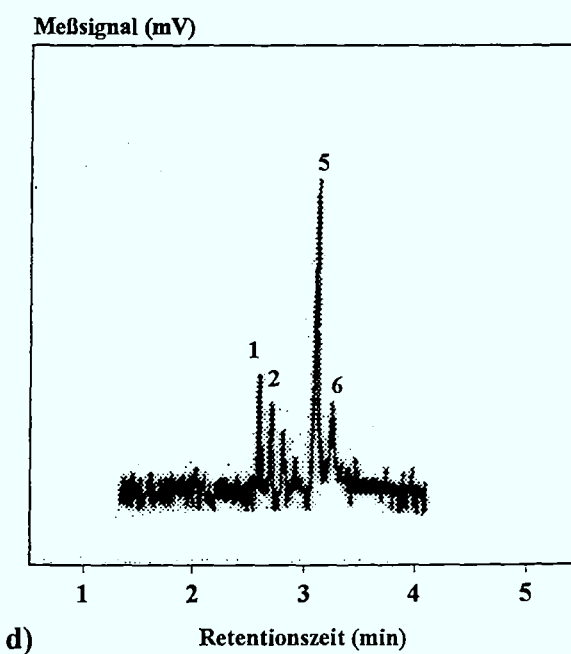
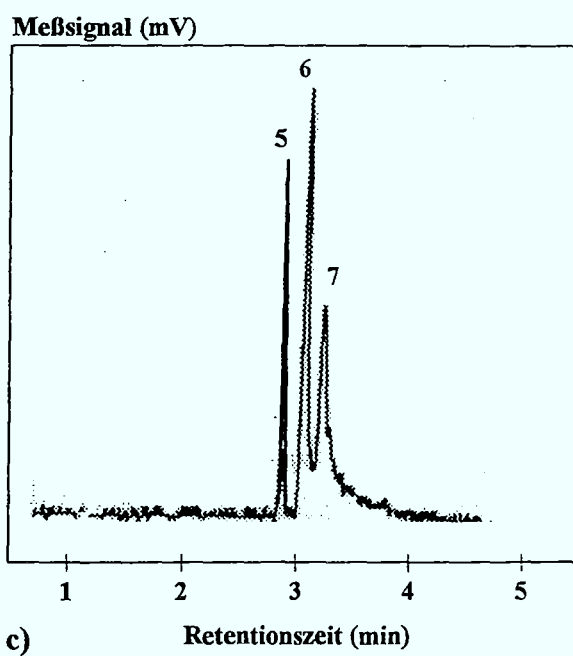
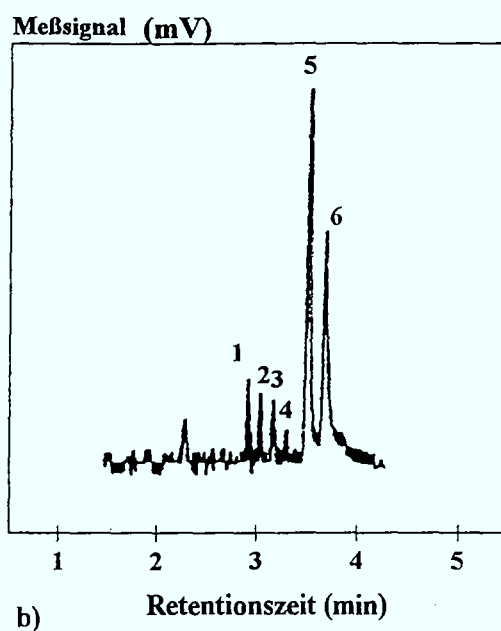
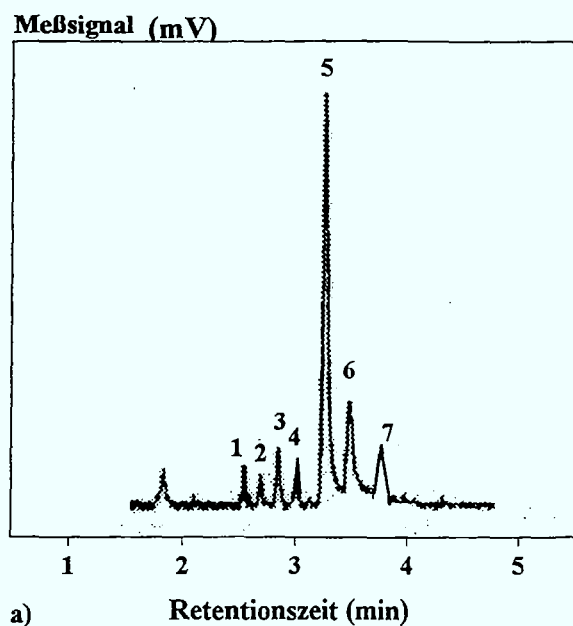


Abb. 47: Muster der Zinnspezies in Wasserproben: a) 100 ml Eckwarderhörne-Wasser; b) Wasser von Cuxhaven-Meldenbucht; : c) Wasser von Prossen; d) Cumlosen; 1) Trimethylzinn; 2) Dimethylzinn; 3) Monomethylzinn; 4) Sn^{IV} ; 5) Monobutylzinn; 6) Dibutylzinn; 7) Tributylzinn

4.3 Vergleichende Betrachtungen zu Zinnspezies-Mustern in den Umweltproben

Eine der interessantesten, aber auch schwierigsten Aufgaben dieser Arbeit bestand in der Untersuchung von Transformations- und Transferprozessen in Teilen der Biosphäre sowie der Anreicherung von Organozinnspezies in der Nahrungskette. Dazu wurden unterschiedliche Umweltproben bzw. Bioindikatoren hinsichtlich ihrer Zinnspeziesmuster charakterisiert. Die ausgewählten Proben waren: Wasser-/Schwebstoffphasen, Sedimente, Algen, Muscheln und Fischorgane.

Abb. 48 zeigt die Organozinnmuster in Wasser-, Sediment-, Algen-, Muschel- und Fischorganproben aus der Nordsee. Daraus geht hervor, daß der Blasentang *Fucus vesiculosus* einen relativ hohen Tributylzinngesamtgehalt im Vergleich mit Muscheln und der Aalmutter aufweist. Hierfür sprechen zwei Gründe: erstens ein relativ hoher Anreicherungsfaktor, der in der Literatur bis zum 30.000fachen der Umgebungskonzentration angegeben wird [70], zweitens die TBT-Depots in Schwebstoffen und Sedimenten, mit denen die Algen in Kontakt kommen. Butylzinnspezies waren in allen untersuchten Proben bestimmbar. Folglich waren trotz Beschränkungen bei den TBT-Anwendungen die Emissionen aus Antifouling-Farben und industriellen Einleitungen noch deutlich zu erkennen.

Abb. 49 zeigt die unterschiedliche Anreicherung von TBT in verschiedenen Matrices bzw. unterschiedlichen Stufen der Nahrungskette. Dabei hatte Brassen-Muskulatur den höchsten Tributylzinngesamtgehalt. Sie reflektiert die Belastung der Elbe durch industrielle Einleitungen bzw. Antifouling-Farben.

Obwohl eine Berechnung von Anreicherungsfaktoren auf der Basis der in dieser Arbeit ermittelbaren Organozinnspezieskonzentrationen in Wasser nur zu groben Abschätzungen führen kann, werden diese im folgenden vorgestellt.

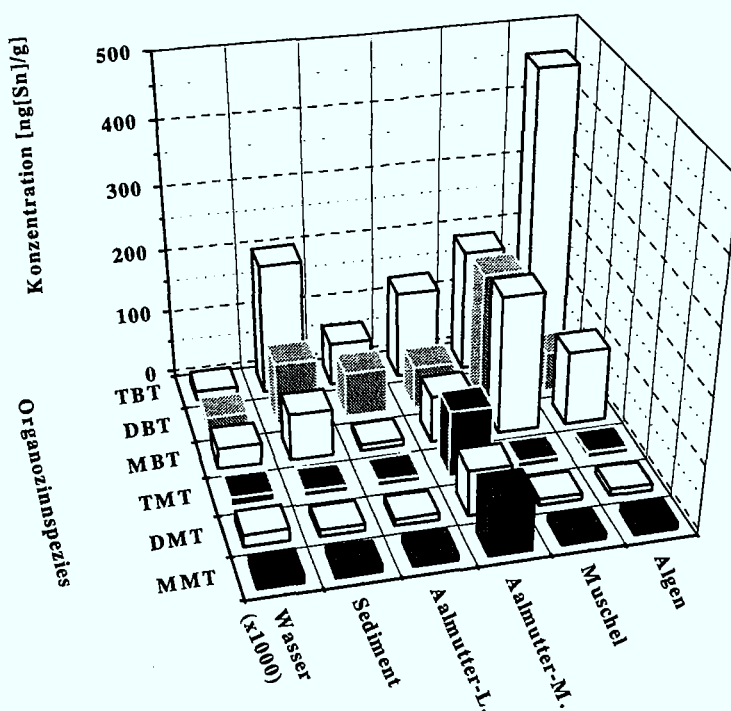


Abb. 48 : Organozinnmuster in ausgewählten Umweltproben aus der Nordsee 1993
(Bezug auf Trockenmasse); L: Leber; M: Muskulatur

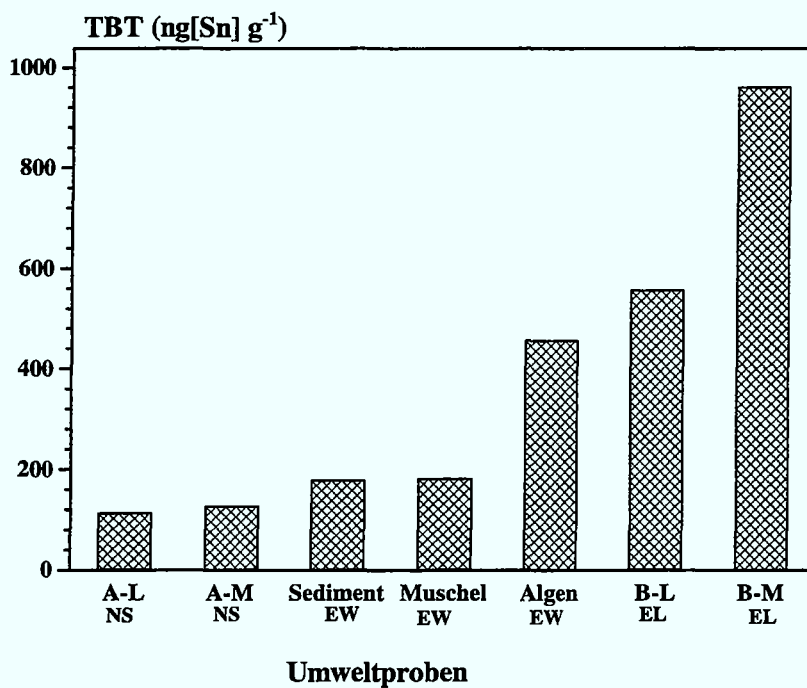


Abb. 49 : Anreicherung von Tributylzinn in ausgewählten Umweltproben (Bezug auf Trockenmasse); A-L: Aalmutter-Leber; A-M: Aalmutter-Muskulatur; B-L: Brassen-Leber; B-M: Brassen-Muskulatur; NS: Nordsee; EW: Eckwarderhörne; EL: Elbe

Um genauere Berechnungen durchführen zu können, müßten kontinuierlich Wasserproben und jeweils flächenrepräsentative Sedimentproben äquivalent zu den anderen Umweltproben gesammelt und analysiert werden.

Abb. 50 zeigt Abschätzungen der Anreicherungsfaktoren von Organozinnspesies in verschiedenen Umweltproben, sowohl auf der Basis Frischmasse als auch mit Trockenmasse-Bezug berechnet. Die Anreicherungsfaktoren (BCF) wurden aus den Organozinnkonzentrationen (ng [Sn] g^{-1}), dividiert durch die entsprechenden Konzentrationen in Wasser (ng[Sn] ml^{-1}) berechnet. Aus Abb. 50 ist zu entnehmen, daß Brassen-Muskulatur den absolut höchsten Anreicherungsfaktor (bezogen auf die Wasserkonzentrationen der Nordsee) für TBT aufweist. Die Werte erreichen bis zu 46.000 auf der Basis Frischmasse und 224.000 auf der Basis Trockenmasse. Diese großen Unterschiede können zum Teil durch den Wassergehalt und zum anderen durch die Probenzustände erklärt werden. Tabelle 18 zeigt die Wassergehalte der untersuchten Proben.

Die Anreicherungsfaktoren (Frischbezug) für TBT steigen in der folgenden Reihenfolge: Muschel < Sediment < Aalmutter-Muskulatur < Aalmutter-Leber < Algen < Brassen-Leber < Brassen-Muskulatur.

Tabelle 18: Wassergehalte für ausgewählte Umweltproben

Probe	Wassergehalt (%)
Aalmutter-Muskulatur	79
Aalmutter-Leber	54
Brassen-Muskulatur	79
Brassen-Leber	77
Muschel	90
Algen (Eckwarderhörne)	79
Sediment (Eckwarderhörne)	85

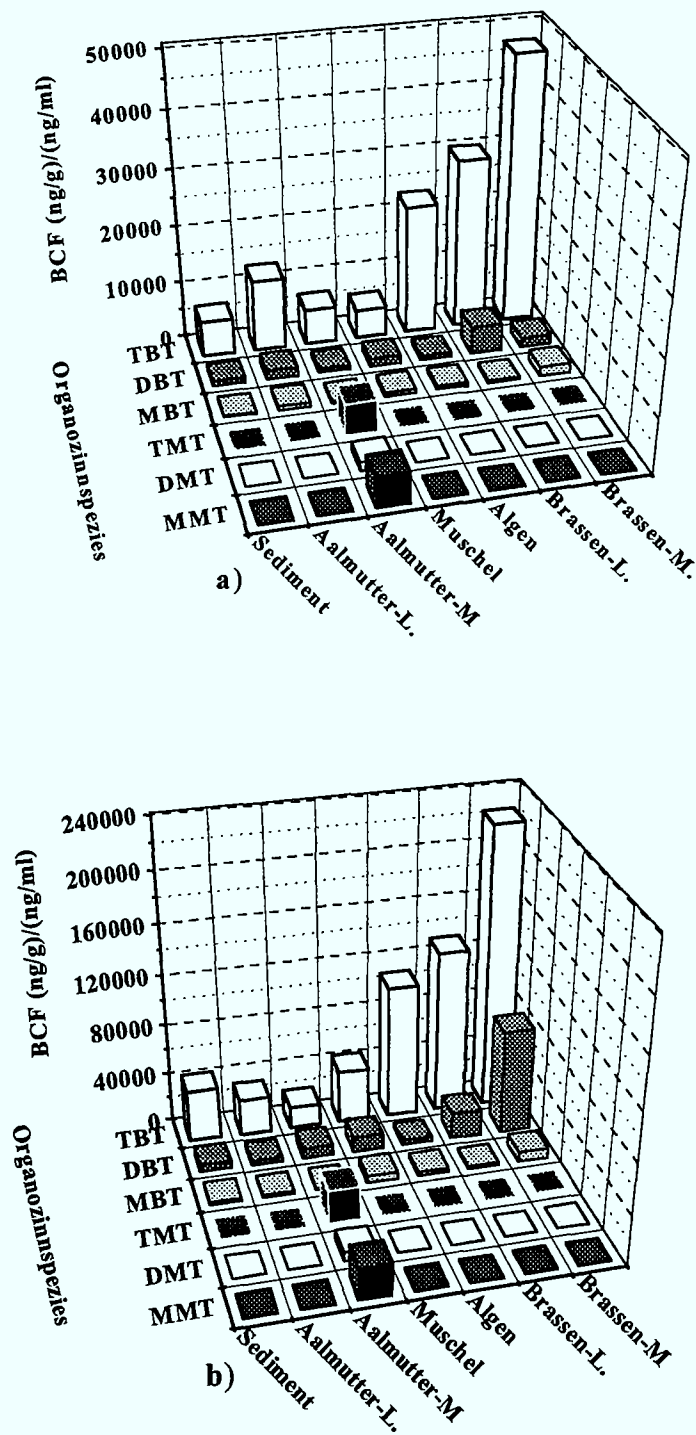


Abb. 50: Anreicherungsfaktoren (BCF) von Organozinnspesies in verschiedenen Matrices 1993. a) auf Frischmasse bezogen (Analyse von frischen Proben); b) auf Trockenmasse bezogen (Analyse von getrockneten Proben); L: Leber; M: Muskulatur

Da der Brassen aus die Unterelbe kamen, konnten sie im limnischen Ökosystem auch noch eventuell einem gewissen marinen Einfluß von der Nordsee unterliegen. Diese Aussage gilt in besonderem Maße für Algen aus Cuxhaven. Abb. 51 zeigt die Anreicherungsfaktoren für die drei Butylzinnspezies in Brassen-Muskulatur, Brassen-Leber und Algen jeweils bezogen auf die Wasserkonzentrationen in Elbe und Nordsee. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Anreicherungsfaktoren für die drei Butylzinnspezies in den unterschiedlichen Matrices auf der Basis Elbe-Wasserkonzentrationen höher als auf der Basis Nordsee-Wasserkonzentrationen waren.

Ob aus den Anreicherungsfaktoren für die Gesamtbutylzinngelalte (ΣBT) bzw. die Gesamtorganozinngelalte (ΣOT) unterschiedliche Informationen ermittelt werden können, wurde als zweiter Schritt untersucht. Abb. 52 vergleicht die Gesamtbutylzinngelalte (ΣBT) und die Gesamtorganozinngelalte (ΣOT) in Proben aus der Nordsee (Aalmutter-Muskulatur, Aalmutter-Leber, Sediment und Muschel) sowie Proben aus der Elbe (Brassen-Muskulatur und Brassen-Leber).

Da die Methylzinnspezies oft nur in den Wasser-/Schwebstoffphasen bestimmbar waren, bestanden die Gesamtzinngelalte in den Proben meistens aus Butylzinnspezies. Das könnte eine Erklärung für die i.a. höheren (ΣBT)-Anreicherungsfaktoren im Vergleich zu den (ΣOT)-Anreicherungsfaktoren sein. Als Ausnahme enthält die Aalmutter-Muskulatur soviel Methylzinnspezies, daß sich dies auf das BCF-Verhältnis von (ΣOT) und (ΣBT) in dieser Probenart auswirkt. Abb. 53 zeigt das Verhältnis der Anreicherungsfaktoren von Gesamtbutyl-, Gesamtmethyl- und Gesamtorganozinnspezies in Aalmutter-Muskulatur aus der Meldorfer Bucht von 1993.

Die Anreicherungsfaktoren steigen in der folgenden Reihenfolge: $\Sigma BT < \Sigma OT < \Sigma MT$. Aus dieser Abbildung geht auch hervor, daß die für Menschen giftigen Methylzinnspezies von manchen Bioindikatoren sehr stark angereichert werden können.

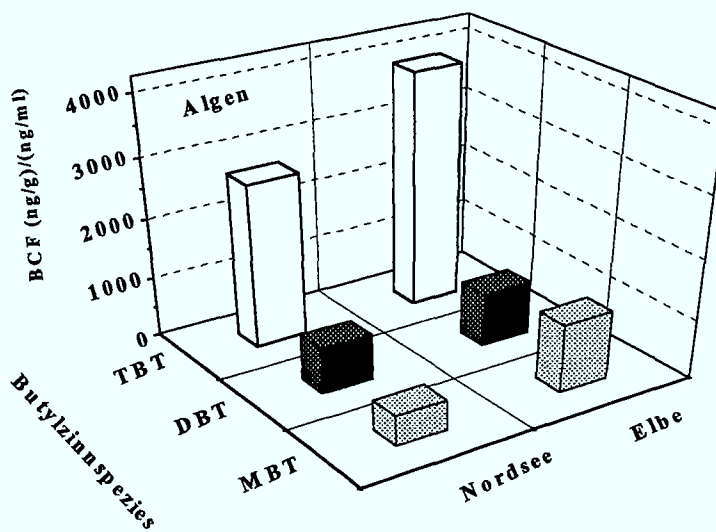
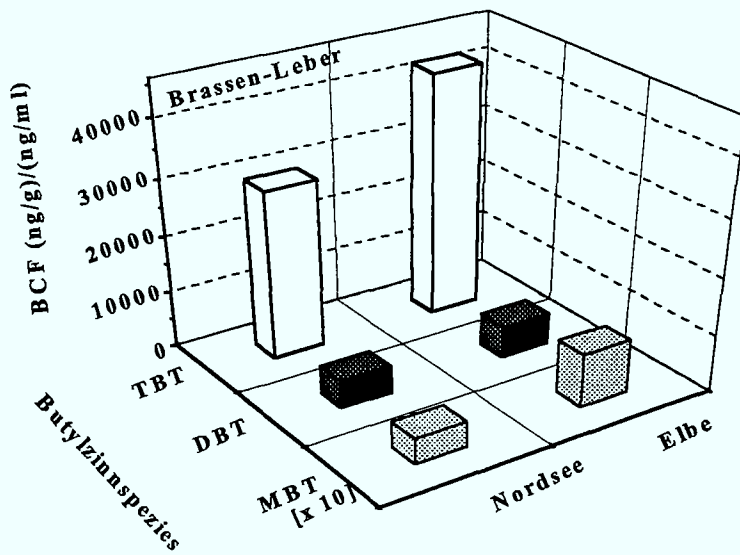
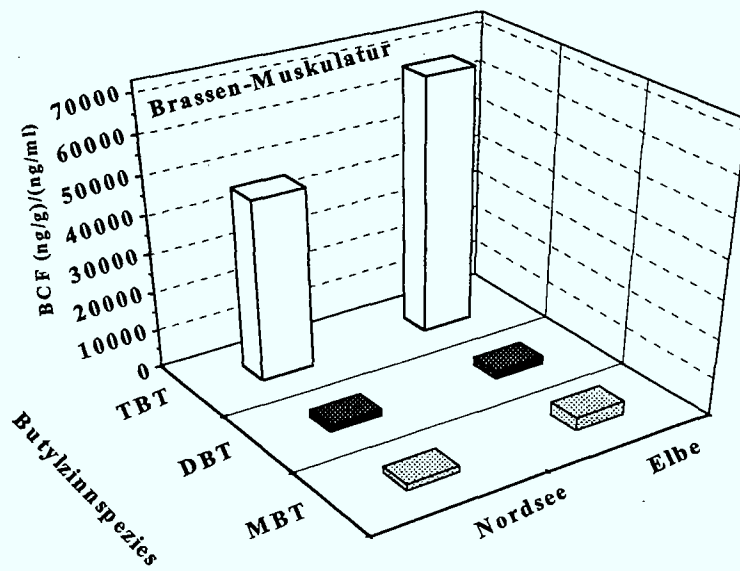


Abb. 51: Anreicherungs faktoren von Butylzinnspesies in Brassen und Algen 1993 bezogen auf Elbe- bzw. Nordseewasser

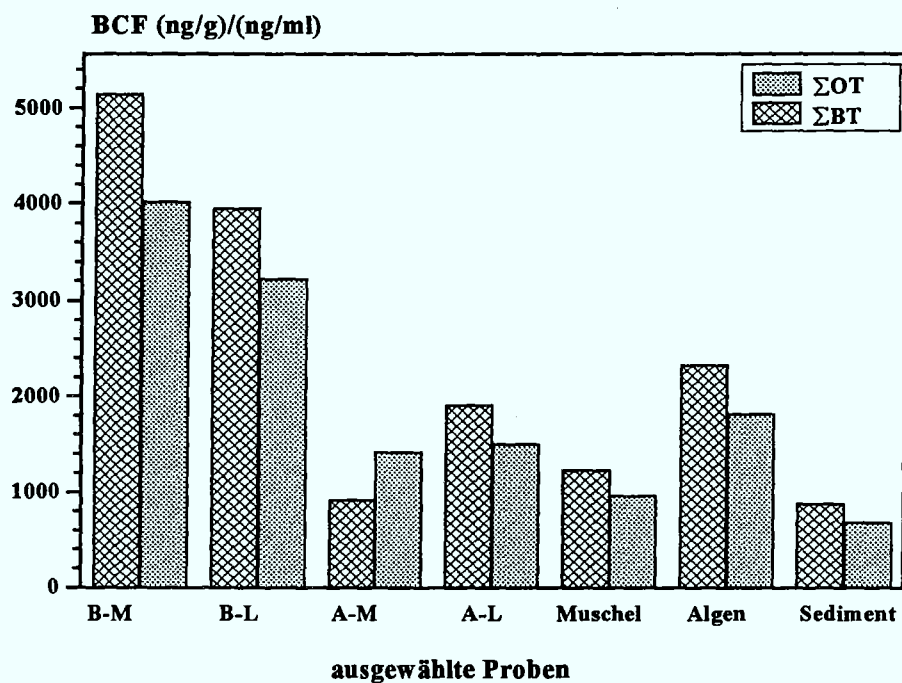


Abb. 52: Anreicherungsfaktoren (Frischmassebezug) der Gesamtorganozinngehalte ΣOT und der Gesamtbutylzinngehalte ΣBT in ausgewählten Proben; B-M: Brassen-Muskulatur; B-L: Brassen-Leber; A-M: Aalmutter-Muskulatur; A-L: Aalmutter-Leber

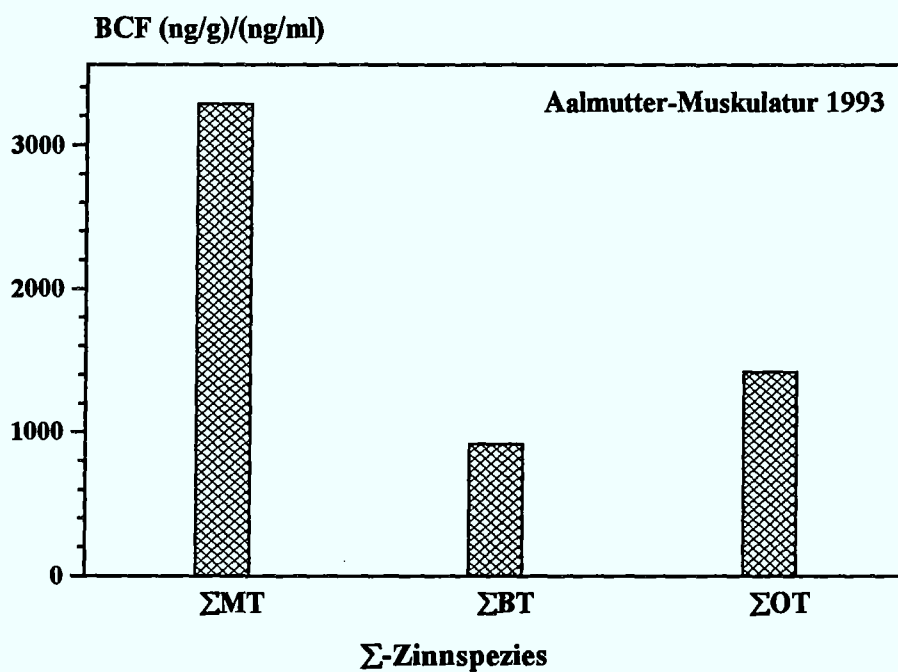


Abb. 53: Vergleich der Anreicherungsfaktoren von Gesamtmethyl-, Gesamtbutyl- und Gesamtorganozinngehalten in Aalmutter-Muskulatur 1993 (Frischmassebezug)

5. Ausblick

Die Schwerpunkte dieser Arbeit lagen in zwei Bereichen: Der Entwicklung von leistungsfähigen und effizienten Analysenverfahren für verschiedene Organozinnspezies und ihrer Anwendung auf die Untersuchung von Zinnspezies-Mustern in ausgewählten Umweltproben, vorwiegend in frischen biologischen Umweltprobenbank-Matrices.

Die Ergebnisse zeigen, daß Umwandlungen, Verluste und Musteränderungen der Organozinnspezies durch die Trocknung von Proben auftraten. Deshalb ist es dringend zu empfehlen, die Proben für die Speziesanalytik im frischen Zustand zu untersuchen.

Das entwickelte Analysenverfahren ermöglicht die Identifizierung und Quantifizierung von natürlich gebildeten Methylzinnspezies, anthropogenen Butylzinnspezies und der jeweiligen Abbauprodukte. Um höhersiedende Zinnspezies (z.B. Phenylverbindungen) bestimmen zu können, müssen weitere Entwicklungen von Analysenverfahren und entsprechende Untersuchungen an realen Proben durchgeführt werden.

Um genauere Berechnungen von Anreicherungs Faktoren auf der Basis der Organozinneinkonzentrationen in Wasser durchführen zu können, sollten kontinuierlich Wasserproben genommen und äquivalent zu den anderen Umweltproben analysiert werden, d.h. es wird ein kontinuierliches Wasser-Monitoring erforderlich. Obwohl repräsentative Sediment-Untersuchungen wahrscheinlich nicht notwendig für die Berechnung von biologischen Anreicherungs Faktoren sind, könnten sie allerdings zur Charakterisierung der Verteilung von Organozinnspezies in der Umwelt beitragen.

Für die Umweltprobenbank werden z.Z. mehr Probenarten aus marinen Ökosystemen (Nordsee und Ostsee) als aus limnischen Bereichen genommen. Für die Ermittlung von Speziesmustern in den dafür besonders geeigneten frischen, kryogelagerten Umweltprobenbankmaterialien sollten mehr limnische Biomatrices gesammelt werden. Außerdem sollten intensive Untersuchungen entlang der Elbe durchgeführt werden.

Trotz der Beschränkungen für die Anwendungen von manchen Organozinnspezies (TBT) sind Butylzinnspezies neben anderen Sn-Spezies noch deutlich in der Umwelt zu erkennen. Daher werden Langzeituntersuchungen nötig sein, um ihre Tendenzen in der Umwelt besser verstehen zu können. Derartige Untersuchungen sollten die Rolle von Depots und mögliche Transformationen (Abbau, Alkylierung usw.) von Sn-Spezies umfassen. Weitere Untersuchungen zu räumlichen und zeitlichen Variabilitäten könnten Korrelationen zu physikalischen und chemischen Parametern wie Salinität, Temperatur, pH-Wert u.a. aufdecken.

6. Zusammenfassung

Im Gegensatz zu elementarem Zinn und anorganischen Zinnverbindungen werden die Organozinnverbindungen zu den umwelttoxikologisch relevanten Stoffen gezählt. Für aquatische Organismen sind dabei die Tributylzinnverbindungen besonders giftig. Sie reichern sich in derartigen Biomatrices stark an und können über die Nahrungskette in den menschlichen Körper gelangen.

Über die Organozinnspezies-Muster in biologischen Proben aus der Elbe und der Nordsee war bislang wenig bekannt. Daher wurde das Verhalten von unterschiedlichen Zinnspezies und ihren Konzentrationen in ausgewählten Umweltproben mittels neuer Analysenverfahren untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Analysenverfahren entwickelt, mit denen sich Organozinnspezies in frischen Proben nebeneinander identifizieren und bestimmen lassen. Dadurch konnte zwischen verschiedenen natürlichen (Methylzinnspezies) und anthropogenen (Butylzinnspezies) Organozinnspezies differenziert werden. Aus den dabei gefundenen Zinnspeziesmustern lassen sich gemeinsame Belastungsarten oder ähnliche Umwandlungsprozesse in der Umwelt erkennen.

Für die Zinnspeziesanalytik wurde eine on line Ethylierung-GC-Quarzrohröfen-AAS-Kopplung entwickelt. Mit dieser selbstgebauten Kopplung von gaschromatographischer Trennung und elementspezifischer Atomabsorption als Detektor lassen sich Methyl- und Butylzinnspezies untersuchen. Die Bestimmungsgrenzen liegen für diese Spezies bei 2-4 ng [Sn] g⁻¹ Frischgewicht.

Die Empfindlichkeit und die Meßbedingungen des Systems wurden u.a. durch Anwendung der statistischen Faktoranalyse optimiert. Hierdurch war es möglich, mit einer geringen Anzahl

von Experimenten die wichtigsten Einflußparameter, die das Signal der GC-AAS signifikant beeinflussen (Helium, Luft, Wasserstoff, Aufheizgeschwindigkeit) aufeinander abzustimmen und so ein optimales Meßsignal zu erhalten.

Mit Hilfe speziesspezifischer Analysenmethoden und neuer Probenaufbereitungsverfahren wurde es möglich, organische und anorganische Zinnspezies in ausgewählten frischen Umweltproben gemeinsam nebeneinander zu erfassen und zu bestimmen. Hierzu mußten verschiedene Extraktionsmethoden entwickelt und validiert werden. Diese Extraktionsverfahren sollten nach Möglichkeit sämtliche Organozinnspezies ohne Veränderung der Muster in ein Extrakt überführen. Dafür wurde $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$ in Methanol als geeignetes Extraktionsmittel identifiziert.

Die Gewinnung möglichst aller Zinnspezies aus dem Extrakt konnte durch die Umsetzung mit Natriumtetraethylborat erreicht werden. Diese Reaktion führt zu einer Umwandlung der ionischen Organozinnverbindungen und der mobilen Sn^{II} - bzw. Sn^{IV} -Verbindungen in die entsprechenden Ethylderivate. Hierdurch konnten die unterschiedlich polaren Zinnspezies zu unpolaren Ethylderivaten mit geeigneten Adsorptionseigenschaften transformiert werden. Diese einfache in situ-Derivatisierung bietet große Vorteile gegenüber der problematischen Extraktion von Organozinnverbindungen mit Komplexbildnern in organischen Lösungsmitteln mit anschließender Derivatisierung zu peralkylierten Zinnverbindungen.

Die Gesamtzinnbestimmungen wurden mit der radiochemischen Neutronenaktivierungsanalyse nach vollständigem Aufschluß mit H_2SO_4 , HNO_3 und H_2O_2 und Extraktion mit Toluol durchgeführt. In den ausgewählten Proben lagen die Gesamtzinngelalte (bezogen auf Trockenmasse) für Brassen-Muskulatur zwischen 1370 und 1820 ng [Sn] g^{-1} ; für Aalmutter-Muskulatur zwischen 179 und 540 ng [Sn] g^{-1} ; für Muscheln zwischen 290 und 770 ng [Sn] g^{-1}

und für Algen zwischen 235 und 850 ng [Sn] g⁻¹. Die Bestimmungsgrenze für Zinn lag bei 100 ng g⁻¹.

Wie die Ergebnisse der Zinnspezies-Analytik zeigen, spielen sowohl Butylzinnspezies (aufgrund von anthropogenen Emissionen) als auch Methylzinnspezies (aufgrund von natürlicher Methylierung) in den Umweltproben eine bedeutende Rolle.

Die Trocknung von Proben führt auf jeden Fall zu Verlusten von flüchtigen Zinnspezies (Tetrabutylzinn- und Methylzinnspezies). Um derartige Veränderungen so gering wie möglich zu halten, wurden die Proben für die Speziesanalytik im frischen Zustand bearbeitet. Die Proben wurden entsprechend den Verfahren der Umweltprobenbank, d.h. in allen Schritten bei Flüssigstickstofftemperatur ($\leq -150^{\circ}\text{C}$) behandelt. Diese Art der Konservierung ist optimal für die Speziesanalytik.

Organozinnverbindungen konnten in allen untersuchten Proben aus der Nordsee (Sylt-List, Jadebusen, Meldorfer Bucht) und aus der Elbe bestimmt werden. Mögliche Emissionsquellen für Tributylzinnspezies und ihre Abbauprodukte Mono- und Dibutylzinnspezies sind mit organozinnhaltigen Antifouling-Farben gestrichene Schiffe im Wattenmeer sowie Einleitungen aus industriellen Produktionen, z. B. im Raum Bitterfeld in die Elbe.

In Wasser-/Schwebstoffgemisch-Proben von verschiedenen Probenahmeflächen entlang der Elbe konnte Tributylzinn nur in Prossen (Grenze D/CZ) nachgewiesen werden. Neben den natürlichen Zinnspezies (Methylzinnspezies) konnten ab Barby auch Abbauprodukte (Mono- und Dibutylzinnspezies) nachgewiesen werden. In Blankenese wurden die höchsten Butylzinn- bzw. Gesamtzinngelalte von 84 ng bzw. 96 ng Sn l⁻¹ gefunden. In den Wasser-/Schwebstoffgemisch-Proben aus dem Wattenmeer konnte Tributylzinn nur in Eckwarderhörne gefunden werden. Die Organozinnspezies in der Elbeprobe aus Blankenese und der Probe aus Eckwarderhörne könnten aufgrund des hohen Schiffsverkehrs in der Elbe (Hamburger Hafen)

und des Ausbringens von Spülgut aus der Weser im Jadebusen aus organozinnhaltigen Antifoulingfarben stammen, während die in Prossen gefundenen Organozinnkonzentrationen ggf. einem grenzüberschreitenden Transport aus der Tschechischen Republik zugeschrieben werden können.

In Fischen aus der Elbe (Brassen) und der Nordsee (Aalmutter) sind die Muster der Organozinnverbindungen vollkommen unterschiedlich. Der Tributylzinngesamtgehalt liegt in Brassen-Muskulatur um den Faktor 7,5 über dem Tributylzinngesamtgehalt in Aalmutter-Muskulatur. Auch hier ist ggf. die höhere Belastung der Elbfische dem intensiven Schiffsverkehr und dem damit möglicherweise zusammenhängenden Gebrauch von Antifouling-Anstrichen der Schiffe zuzuschreiben. Vergleichende Untersuchungen von Fischorganen - Leber und Muskulatur - zeigen deutlich, daß sowohl bei den Brassen (53 %) als auch bei den Aalmuttern (69 %) die Butylzinngesamthalte in den Fischlebern niedriger waren als in der Muskulatur.

Muschelproben aus dem Wattenmeer belegen signifikant, daß die Organozinngehalte ortsabhängig sind. So liegt der Butylzinngesamtgehalt in Muscheln aus Eckwarderhörne ca. doppelt so hoch wie in Muschelproben aus Sylt. Retrospektive Untersuchungen von Muschelproben aus Eckwarderhörne von 1985 und von 1993 zeigen einen signifikant abnehmenden Trend des Butylzinns in der Biosphäre. Der Tributylzinngesamtgehalt in Muschelproben aus Eckwarderhörne war 1985 ca. 3,5fach höher als in Muschelproben von 1993.

Ähnlich wie Muscheln zeigen Algen eine Ortsabhängigkeit der Organozinnbelastung. In Eckwarderhörne wurden zehnfach höhere Tributylzinnskonzentrationen als in Sylt gefunden. Die vorliegenden Resultate belegen für fast alle untersuchten Matrices die höchsten Butylzinngesamthalte in Eckwarderhörne-Proben. Der Grad der dort ebenfalls erhöhten Gesamtzinngesamthalte korreliert mit den Organozinngehalten.

Die Ergebnisse dieser Arbeit unterstreichen, wie wichtig es ist, neben der Metallanalytik auch die Speziesanalytik voranzutreiben, um Stoffkreisläufe und Umwandlungsprozesse in Ökosystemen aufzuklären und Bioverfügbarkeiten sowie Ökotoxizitäten genauer abschätzen zu können.

7. Literaturverzeichnis

- [1] Thayer, J. S., Historical Aspects, in *Organometallic Compounds and Living Organisms*, Academic Press Inc, Orlando, 1984, 1-11.
- [2] Saxena, A. K., *Appl. Organomet. Chem.*, 1987, **1**, 39-56.
- [3] Donard, O. F. X., Pinel, R., *Tin and Germanium, in Environmental Analysis Using Chromatography Interfaced with Atomic Spectroscopy*, eds. Harrison, R. M., Rapsomanikis, S., John Wiley & Sons (Halsted Press), New York, 1989, 189-257.
- [5] Quevauviller, Ph., Donard, O. F. X., *Appl. Organomet. Chem.*, **4**, 1990, 363-367.
- [6] Maher, W. A., Batley, G. E., *Appl. Organomet. Chem.*, **4**, 1990, 419-437.
- [7] Thayer J. S., in *Organometallic Compounds and Living Organisms*, Academic Press Inc, Orlando, 1984, 189-215.
- [8] Kalbfuß, W., Zellner, A., und Frey, S., *UBA Texte 44/91*, Umweltbundesamt, Berlin, 1991, p. 165.
- [9] Kubala, J., and Wilken, D., *Analyst*, 1995, **120**, p.667.
- [10] Schladow, J. D., and Backhaus, F., in *Progress in Environmental Specimen Banking*, eds. Wise, S. A., Zeisler, R., and Goldstein, G. M., NBS Special Publ. No 740, 1988, p. 184-193.
- [11] *Specimen Banking*, ed. Rossbach, M., Schladow, J. D., and Ostapczuk, P., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1992.
- [12] *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, **24**, p. 641-679.
- [13] Frankland, E., *Analen*, 1849, **71**, p. 171- 213.
- [14] van der Kerk, G. J. M., and Luijten, J. G. A., *J. Appl. Chem.*, 1954, **4**, p. 314-319.

- [15] Blunden, S. J., and Chapman, A., Organotin Compounds in the Environment, in *Organometallic Compounds in the Environment*, ed. Carig, P. J., Longman, Harlow, 1986, p. 111-159.
- [16] Omae, I., *Journal of Organometallic Chemistry Library*, 1989, 21, Elsevier, Amsterdam, p. 1-28.
- [17] Evans, C. J., Smith, P. J., *J. Oil Colour Chem.Assoc.*, 1975, **58**, p. 160-168.
- [18] Subramanian, and R. V., Somasekharan, K. N., *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1981, A16, **1**, p. 73-93.
- [19] Steinhäuser, K. G., Amann, W., Spaeth, A., und POLENZ; A, *Vom Wasser*, 1985, **65**, p. 203-214.
- [20] WHO, Tin and Organotin Compounds, A Preliminary Review, *Environmental Health Criteria 15*, WHO, Genf, 1980.
- [21] Laughlin, R. B. Jr., Lindén, O., *Ambio*, 1978, **16**, p. 252-256.
- [22] Becker, E. Chr., und Bringezu, St., *Z. Wasser Abwasser Forsch.*, 1992, **25**, p. 40-46.
- [23] Polster, M., Halacka, K., *Ernährungsforschung*, 1981, **16**, p. 527-535.
- [24] Seinen, W., Helder, T., Vernij, H., Penninks, A., and Leeuwangh, P., *Sci. Total Environ.*, 1981, **19**, p. 155-166.
- [25] Beaumont, A. K., Newman, P. B., *Mar. Pollut. Bull.*, 1986, **17**, p. 457-461.
- [26] Maguire, R. J., *Appl. Organometall. Chem.*, 1987, **1**, p. 475-598.
- [27] Waldock, M. J., Thain, J. E., *Mar. Pollut. Bull.*, 1983, **14**, p. 411-415.
- [28] Laughlin, R. B. Jr., French, W., Johanesen, R. B., Guard, H. E., and Brinckman, F. E., *Chemosphere*, 1984, **13**, p. 575-584.
- [29] Valkris, A. O., Davidson, B. M., and Seligman, P. F., *Chemosphere*, 1987, **16**, p. 201-220.

- [30] Short, J. W., Thrower, F. P., Proc. Organotin Symposium of the Oceans 86 Conference, Washington DC, September 23-25 1986, Vol. 4, *IEEE*, New York, p. 1202-1205.
- [31] Laughlin, R. B. Jr., French, W. J., *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.*, 1980, **25**, p. 802-809.
- [32] Heywood, B. R., Molloy, K. C., and Waterfield, P. C., *Appl. Organomet. Chem.*, 1989, **3**, p. 443-450.
- [33] Martin, D. C., Waniewski, R. A., and Wolpaw, E. W., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1983, **71**, p. 155-162.
- [34] Davies, A. G., and Smith, P. J., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1980, **23**, p. 41-51.
- [35] Shi, D., Wu, H., and Chu, J., *Haiyang Yu Huzhao*, 1981, **12**, p. 422-426.
- [36] Emanuel, E. L., Carver, M. A., Solani, G. C., and Griffiths, D. E., *Biochim. Biophys. Acta*, 1984, **766**, p. 209-214.
- [37] Aldrige, W. N., *J. Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.*, 1979, **157**, p. 186.
- [38] Tan, L. P., Ng, M. L., and Kumar Das, V. G., J., *Neurochem.*, 1987, **31**, p. 1035.
- [39] Taketa, F., Siebenlist, K., Kasten-Jolly, J., and Palosaari, N., *Archiv. Biochem. Biophys.*, 1980, **203**, p. 466.
- [40] Laughlin, R. B. Jr., Guard, H. E., and Coleman, W. M., *Environ. Sci. Technol.*, 1986, **20**, p. 201-204.
- [41] Musmeci, M. T., Madonia, G., Lo Giudice, M. T., Silvestri, A., Ruisi, G., and Barbieri, R., *Appl. Organomet. Chem.*, 1992, **6**, p. 127-138.
- [42] Craig, P. J., and Rapsomanikis, S., *Inorg. Chim. Acta.*, 1983, **80**, L19-L21.
- [43] Brown, A. W., Aldridge, W. N., and Street, B. W., *Neuropath. Appl. Neurobiol.*, 1979, **5**, p. 83.
- [44] Smith, G. N., Fisher, F. S., and Axelson, R. J., *J. Agric. Food Chem.*, 1976, **24**, p. 1225-1229.

- [45] Boettner, E. A., Ball, G. L., Hollingsworth, Z., and Aquino, R., U.S. Environmental Protection Agency, 1981, Cooperative Agreement No. CR-806275, *EPA-600/1-81-062*.
- [46] Alzieu, C., Michel, P., Sanjuan, J., and Averty, B., *Appl. Organomet. Chem.*, 1990, **4**, p. 55-61.
- [47] Müller, M. D., *Anal. Chem.*, 1987, **59**, p. 617-623.
- [48] Matthias, C. L., Bushong, S. J., Hall, W. Jr., Bellama, J. M., and Brinckman, F. E., *Appl. Organo. Chem.*, 1988, **2**, p.547-552.
- [49] Panier, F., Astruc, A., and Astruc, M., *Anal. Chim. Acta.*, 1994, **287**, p. 17.
- [50] Maguire, R. J., *Appl. Organomet. Chem.*, 1987, **1**, p. 475-498.
- [51] Quevauviller, P., Lavigne, R., Pinel, R., and Astruc, M., *Enviro. Pollut.*, 1989, **57**, p. 149-166.
- [52] Tobias, R. S., Organometals. and Metalloides., *Am. Chem. Soc. Sympo. Ser*, 1987, **82**, p. 130.
- [53] Maguire, R. J., Tkacz, R. J., Chau, Y. K., Bengert, G. A., and Wong, P. T. S., *Chemosphere*, 1986, **15**, p. 253-274.
- [54] Kozeschkow, K. A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1929, **62**, p. 996-999.
- [55] Barnes, R. D., Bull, A. T., and Poller, R. C., *Pestic. Sci.*, 1973, **4**, p. 305-317.
- [56] Shizhong, T., Chau, Y. K., and Liu, D., *Appl. Organomet. Chem.*, 1989, **3**, p. 249-255.
- [57] Skinner, H. A., *Adv. Organometal. Chem.*, 1964, **2**, p. 39-114.
- [58] Maguire, R. J., Carey, J. H., and Hale, E. J., *J. Agric. Food Chem.*, 1983, **31**, p. 1060-1065.
- [59] Lee, R. F., Valkirs, A. O., and Seligman, P. F., in: *Int. Organotin Symp.*, Halifax, Canada, Sept. 28-Oct. 1987, p. 1411-1415.
- [60] Soderquist, C. J., and Crosby, D. G., *J. Agric. Food Chem.*, 1980, **28**, p. 111-117.
- [61] Cremer, J. E., *Biochem. J.*, 1958, **68**, p. 685-692.

- [62] Bridges, J. W., Davies, D. S., and Williams, R. T., *Biochem. J.*, 1967, **105**, p. 1261-1267.
- [63] Arakawa, Y., Wada, O., and Yu, T. H., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1981, **60**, p. 1-7.
- [64] Ward, G. S., Gramm, G. C., Parrish, P. R., Trachman, H., and Slesinger, A., 4th *Conference ASTM STP 737*, ed. Branson, D. R. and Dickson, K. L., 1981, p. 183-200.
- [65] Iwai, H., Wada, O., and Arakawa, Y., *J. Anal. Toxicol.*, 1981, **5**, p. 300-306.
- [66] Kimmel, E. C., Caida, J. E., and Fish, R. H., *J. Agric. Food Chem.*, 1980, **28**, p. 117-122.
- [67] Evans, D. W., and Laughlin, R. B. Jr., *Chemosphere*, 1984, **13**, p. 213.
- [68] Maguire, R. J., Wong, P. T. S., and Rahmey, J. S., *Can. Fish Aquat. Sci.*, 1984, p. 537-540.
- [69] Challenger, F., and Higginbottom, C., *Biochem. J.*, 1935, **29**, p. 1757-1778.
- [70] Jackson, J. A. A., Blair, W. R., Brinckman, F. E., and Iverson W. P., *Envir. Sci. Technol.*, 1982, **16**, p. 110-119.
- [71] Guard, H. E., Cobet, A. B., and Coleman, W. M., *Science*, 1982, **215**, p.770-771.
- [72] Hallas, L. E., Means, J. C., and Cooney, J. J., *Science*, 1982, **215**, p. 1505-1507.
- [73] Chau, Y. K., Wong, P. T. S., Kramre, O., and Bengert, G. A., in *Heavy metals in the Environment*, Proc. 3rd Int. Conf. (Amsterdam), ed. Ernst WHO, CEP Consultants Ltd, Edingburg, 1981, p. 641-644.
- [74] Thayer, J. S., *Appl. Organomet. Chem.*, 1989, **3**, p. 123-128.
- [75] Rapsomanikis, S., and Weber, J. H., *Envir. Sci. Technol.*, 1985, **19**, p. 352-356.
- [76] Craig, P. J., and Rapsomanikis, S., *Inorg. Chim. Acta.*, 1985, **107**, p. 39-43.
- [77] Shugui, D., Guolan, H., and Yong, C. A., *Appl. Organomet. Chem.*, 1989, **3**, p. 115-120.

- [78] Manders, W. F., Olson, G. J., Brickman, F. E., and Bellama, J. M., *J. Chem. Soc. Commun.*, 1984, **8**, p. 538-540.
- [79] Craig, P. J., and Rapsomanikis, S., *Envir. Technol. Lett.*, 1984, **5**, p. 407-416.
- [80] Dizikes, L., Ridley, P., and Wood, J. M. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, p. 1010-1012.
- [81] Fanchiang, Y. T., and Wood, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, p. 5100-5103.
- [82] Rapsomanikis, S., Donard, O. F. X., and Weber, J. H., *Appl. Organomet. Chem.*, 1987, **1**, p. 115-118.
- [83] Ridley, W. P., Dizikes, L. J., and Wood, J. M., *Science*, 1977, **197**, p. 329-332.
- [84] Thayer, J. S., *Appl. Organomet. Chem.* 1987, **1**, p. 545-554.
- [85] Braman, R. S., and Tompkins, M. A., *Anal. Chem.*, 1979, **51**, p. 12.
- [86] Craig, P. J., Occurrence and Pathways of Organometallic Compounds in the Environment, in *Organometallic Compounds in the Environment*, ed. Craig, P. J., Longman, Harlow, 1986, p. 1-64.
- [87] Byrne, A. R., *J. Radioanal. Chem.*, 1974, **20**, p. 627-637.
- [88] Brzezinska-Paudyn, A., and Van Loon, J. C., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1988, **331**, p. 707-712.
- [89] Harrison, R. M., and Rapsomanikis, S., *Environmental Analysis Using Chromatography Interfaced with Atomic Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1989.
- [90] Meinema, H. A., Burger-Wiersma, T., Versluis-de Haan, G., and Chevers, E. Ch., *Environ. Sci. Technol.*, 1978, **12**, p. 288-293.
- [91] Hodge, V. F., Seidel, S. L., and Goldberg, E. D., *Anal. Chem.*, 1979, **51**, p. 1256-1259.
- [92] Thompson, J. A., Sheffer, M. G., Pierce, R. C., Chau, Y. K., Cooney, J. J., Cullen, W. R., and Maguire, R. J., Pub. Nr. N. R. C. **22494**, *National Research Council Canada, Ottawa*, 1985, p. 1-284.

- [93] Ashby, J. R., and Craig, P. J., *Sci. Total Environ.*, 1989, **78**, p. 219-232.
- [94] Siu, K. W. M., Maxwell, P. S., and Berman, S. S., *J. Chromatogr.*, 1989, **475**, p. 373-379.
- [95] Jewett, K. L., and Brinckman, F. E., *J. Chromatogr. Sci.*, 1981, **19**, p. 583-593.
- [96] Lakata, W. G., Lankmayr, E. P., and Müller, K., *Anal. Chem.*, 1984, **319**, p. 563-568.
- [97] Yu, T. H., and Arakawa, *J. Chromatogr.*, 1983, **258**, p. 189-197.
- [98] Suyani, H., Creed, J., Davidson, T., and Caruso, J., *J. Chromatogr. Sci.*, 1989, **27**, p. 139-143.
- [99] Branch, S., Ebdon, L., Hill, St., and Neill, P. O., *Anal. Proc.*, 1989, **26**, p. 401-403.
- [100] Suyani, H., Heitkemper, D., Creed, J., and Caruso, J., *Appl. Spectrosc.*, 1989, **43**, p. 962-967.
- [101] McLaren, J. W., Siu, K. W. M., Lam, J. W., Willie, S. N., Maxwell, P. S., Palepu, A., Koether, M., and Berman, S. S., *Anal. Chem.*, 1990, **337**, p. 721-728.
- [102] Shum, S. C. K., Neddersen, R., and Houk, R. S., *Analyst*, 1992, **117**, p. 577-582.
- [103] Braman, R. S., Tompkins, M. A., *Anal. Chem.*, 1979, **51**, p. 12-19.
- [104] Welz, B., and Melcher, M., *Analyst*, 1983, **108**, p. 213-224.
- [105] Donard, O. F. X., Rapsomanikis, S., and Weber, J. H., *Anal. Chem.*, 1986, **58**, p. 772-777.
- [106] Soderquist, C. J., and Croby, D. G., *Anal. Chem.*, 1978, **50**, p. 1435-1439.
- [107] Arakawa, Y., Wada, O., Yu, T. H., and Iwai, H., *J. Chromatogr.* 1981, **216**, p. 209-217.
- [108] Matthias, C. L., Bellama, J. M., Olson, G. J., and Brinckman, F. E., *Environ. Sci. Technol.*, 1986, **20**, 609-615.
- [109] Maguire, R. J., and Huneault, H., *J. Chromatogr.* 1981, **209**, p. 458-462.
- [110] Tolsa, I., Bayona, J. M., Albaigés, J., Alencastro, L. F., and Tarradellas, J., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1991, **339**, p. 646-653.

- [111] Chau, Y. K., Wong, P. T. S., and Bengert, G. A., *Anal. Chem.*, 1982, **54**, p. 246-249.
- [112] Clark, S., and Craig, P. J., *Appl. Organomet. Chem.*, 1988, **2**, p. 33-46.
- [113] Siu, K. W. M., Gardner, G. J., and Berman, S. S., *Anal. Chem.*, 1989, **61**, p. 2320-2322.
- [114] Suyani, H., Creed, J., Davidson, T., and Caruso, J., *J. Chromatogr. Sci.*, 1989, **27**, p. 139-140.
- [115] Stoeppler, M., Backhaus, F., Schladot, D. J., Nürnberg, H. W., in *Environmental Specimen Banking and Monitoring as related to Banking*, Martinus Ni Jhoff Pub., 1984, p. 95-107.
- [116] Jantzen, E., Dissertation, GKSS-Bericht, 92/E/50, 1992.
- [117] Randall, L., Han, J. S., and Weber, J. H., *Environ. Technol. Lett.* 1986, **7**, p. 571-576.
- [118] Cai, Y., Rapsomanikis, S., and Andreae, J. O., *J. Anal. Atomic Spectrom.*, 1993, **8**, 119-125.
- [119] Rapsomanikis, S., Donard, O. F. X., and Weber, J. H., *Anal. Chem.*, 1986, **58**, p. 35-38.
- [120] Honeycutt, J. B. J., and Riddle, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, p. 3051.
- [121] Marshall, W. D., Blais, J. S., and Adams, F. C., in *Metal Speciation in the Environment*, eds. Broekaet, J. A. C., Güçer, S., Adams, F., Springer Verlag, Berlin, 1989, p. 253-306.
- [122] Martin, F. M., and Donard, O. F. X., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1995, **351**, 230-236.
- [123] Shawky, S., Emons, H., and Dürbeck, H. W., *Anal. Communication*, 1996, **33**, p. 107-110.
- [124] Philip, J. W., and Weber, J. H., *Environ. Sci. Technol.*, 1991, **25**, p. 287-294.
- [125] Donard, O. F. X., Randall, L., Rapsomanikis, S., and Weber, J. H., *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1986, **27**, p. 55.
- [126] Weber, J. H., Han, J. S., and Francois, R., in *Proc. Heavy Metals in the Hydrological Cycle, Lisbon*, 6-8 Sept. 1988, Astruc, M. and Lester, J. N., (eds), p. 395-400.
- [127] Rapsomanikis, S., and Harisson, R. M., *Appl. Organomet. Chem.*, 1988, **2**, p. 151.

- [128] Astruc, A., Lavigne, R., Desauziers, V., Pinel, R., and Astruc, M., *Appl. Organomet. Chem.*, 1989, **3**, p. 267-271.
- [129] Desauziers, V., Leguille, F., Lavigne, R., Astruc, A., and Pinel, R., *Appl. Organomet. Chem.*, 1989, **3**, p. 469.
- [130] Zhang, S., Chau, Y. K., Li, W. C., and Chau, A. S. Y., *Appl. Organomet. Chem.*, 1991, **5**, p. 431.
- [131] Cochran, W. G., and Cox, G. M., *Experimental design, 2nd ed.*, Wiley, New York, 1975, p. 611.
- [132] Marr, I. L., Cresser, M. S., and Ottendorfer, L. J., *Umweltanalytik, Analytische Chemie für die Praxis*, eds. Hulpke, H., Hartkamp, H., Tölg, G., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1988.
- [133] Okamoto, K., Biological Trace Element Research, *Am. Chem. Soc.*, Washington, DC, 1991, p. 258.
- [134] Short, J. W., and Thrower, F. P., *Mar. Pollut. Bull.*, 1986, **17**, p. 542.
- [135] Randall, L., and Weber, J. H., *Sci. Total Environ.*, 1986, **57**, p. 191-203.
- [136] Arenas, V. J., *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, **2521**, ISSN 0366-0885, 1991.

Abkürzungsverzeichnis

GC-AAS	Gaschromatographie-Atomabsorptionspektrometrie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GC-ECD	Gaschromatographie-Elektroneneinfangdetektor
GC-FPD	Gaschromatographie-Flammenphotometrischer Detektor
GC-FID	Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektor
ICP-MS	Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie
HPLC	Hochleistungs-Flüssigchromatographie
AES	Atomemissionsspektrometrie
INAA	instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse
RNAA	radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse
TRFA	Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse
HPGe	Hyperpure Germanium-Detektor
MCA	Multichannel Analyzer
EDL	elektrodenlose Entladungslampe
HKL	Hohlkathodenlampe
Tropolon	Hydroxytropyliumoxid
NaBEt ₄	Natriumtetraethylborat
AW-DMCS	Acid washed dimethylchlorosilan
L.N.	Flüssigstickstoff
MMT	Monomethylzinn
DMT	Dimethylzinn
TMT	Trimethylzinn
MBT	Monobutylzinn

DBT	Dibutylzinn
TBT	Tributylzinn
Σ OT	Gesamtorganozinngelalte
Σ BT	Gesamtbutylzinngelalte
Σ MT	Gesamtmetllyzinngelalte
Sn_t	Gesamtzinngelalte
BCF	Anreicherungsfaktor
B-M	Brassen-Muskulatur
B-L	Brassen-Leber
A-M	Aalmutter-Muskulatur
A-M	Aalmutter-Leber
EW	Eckwarderhorne
NS	Nordsee
EL	Elbe

Danksagung

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Milan J. Schwuger, der diese Arbeit ermöglichte, danke ich herzlichst für sein stetiges förderndes Interesse und die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. D. Riesner vom Institut für Physikalische Biologie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Herrn PD. Dr. H. Emons, der die Betreuung dieser Arbeit übernommen hat, danke ich für die Diskussionen und Anregungen zu meiner Arbeit und bei Herrn Dr. H. W. Dürbeck bedanke ich mich ebenfalls für die fachlichen Diskussionen und seine wertvollen Hinweise.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Kollegen und Freunden, Herrn Dr. J. D. Schladot und Herrn Dipl.-Ing. F. Backhaus, für die vielen interessanten Anregungen, Beratungen und fruchtbaren Diskussionen. Den Mitarbeitern der Umweltprobenbank danke ich für ihre Hilfsbereitschaft bei der Probenahme und -vorbereitung.

Sehr dankbar bin ich Herrn Dipl.-Ing. R. Niehaus für seine Hilfsbereitschaft bei der Installation des Gerätes und die praktische Unterstützung.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Angewandte Physikalische Chemie des Forschungszentrums Jülich GmbH danke ich für ihre Kollegialität und Unterstützung.

Ohne die Unterstützung, die wertvollen Diskussionen und die Hilfsbereitschaft meines Kollegen und Ehegatten, Herrn M.Sc. H. Amer, wäre die Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen.

Jül-3254

August 1996

ISSN 0944-2952