

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Chemisch-Technische Analyse und Chemische Lebensmitteltechnologie

Bestimmung von C₁₀-Chlorparaffinen mit einem synthetisierten
Standard in Lebensmitteln

Florence Natacha Beaume

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für
Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung
des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ. Prof. Dr.-Ing. habil. Werner Back
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. rer. nat, Dr. agrar. habil, Dr.h.c. (Zonguldak
Univ./Türkei) H. Parlar
2. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Wilfried Schwab

Die Dissertation wurde am 21.06.2005 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung
und Umwelt am 01.08.2005 angenommen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2001 bis Juni 2005 am Institut für Lebensmitteltechnologie und Analytische Chemie der Technischen Universität München, Lehrstuhl für Chemisch-technische Analyse und Chemische Lebensmitteltechnologie in Freising-Weihenstephan unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. H. Palar durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich ihm danken, da er mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit zu erstellen und mich bis zum Ende unterstützt hat.

Des weiteren möchte ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dr.-rer.nat. Wilfried Schwab für die Übernahme des Korreferates bedanken. Herrn Univ. Prof. Dr.-Ing. Werner Back danke ich an dieser Stelle für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herrn Dr. Coelhan gilt mein Dank für seine Geduld während der gesamten Arbeit, insbesondere bei der Anfertigung der Apparatur und seiner Ratschläge.

Frau Dr. Angerhöfer möchte ich für die freiwillige Übernahme der Korrektur, der inhaltlichen Überarbeitung und ganz besonders für ihr dabei aufgebrachtes Engagement danken.

Mein besonderer Dank gelten auch Herrn Dr. Wattenbach für seine stete Bereitschaft zur Diskussion, für die hilfreichen Vorschläge und tatkräftigen Unterstützung während der gesamten Arbeit, sowie Herrn Friess für seine Hilfsbereitschaft und konstruktiven Korrekturen der Doktorarbeit.

Frau Dr. Lahaniatis möchte ich auch für die interessante Diskussion im analytischen Teil herzlich danken.

Herrn Maurer gilt auch mein Dank für die Aufnahme der zahlreichen Massenspektren sowie Herrn Scholz für das Anfertigen der Glassapparatur.

Frau Dr. Thompson danke ich herzlich dafür, dass sie mich während der gesamten Arbeit mit vollen Kräften und bereitwilligen Diskussionen unterstützt hat.

Herrn Dipl.-Phys. Harder möchte ich ebenfalls für die vielfältige Unterstützung danken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Den ehemaligen und jetzigen Mitarbeiterinnen Frau Strohmeier, Frau Zimmermann, Frau Schuhlade danke ich für die gute Zusammenarbeit und für das freundschaftliche Klima sowie den anderen Mitarbeitern des Lehrstuhls für ihre stete Hilfsbereitschaft.

Recht herzlich danke ich auch Herrn Dipl.-Ing. Gerrit Eisner für seine Unterstützung in der letzten Phase dieser Arbeit.

Zuletzt möchte ich meinen Eltern, die ich sehr selten sehe, danken, da sie mich unterstützt und mir geholfen haben, als ich nach Deutschland kam.

TABELLENVERZEICHNIS	III
ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	VI
ABKÜRZUNGEN	XI
1 EINLEITUNG.....	1
2 THEORETISCHER TEIL	5
2.1 Chlorparaffine als Substanzklasse.....	5
2.1.1 Die Bedeutung von Chlorparaffinen	5
2.1.2 Strukturen und Eigenschaften von Chlorparaffinen.....	6
2.1.3 Hersteller, Produktionsmengen und Anwendungen.....	9
2.1.4 Eintrag in die Umwelt, Dispersion und Rückstände	11
2.1.5 Bioakkumulation.....	16
2.1.6 Abbau.....	17
2.1.7 Toxizität.....	19
2.1.8 Gesetzliche Regelungen.....	20
2.2 Synthese der Chloralkane und -alkene.....	21
2.2.1 Synthese der Chloralkane.....	21
2.2.2 Synthese der Chloralkene.....	25
2.2.3 Strukturaufklärung.....	27
2.2.3.1 IR-Spektroskopie.....	27
2.2.3.2 NMR-Spektroskopie.....	29
2.2.3.3 Massenspektrometrie.....	31
2.3 Analytik.....	34
2.3.1 Probenaufarbeitung.....	34
2.3.2 Quantifizierung.....	37
2.3.2.1 Die bis jetzt verwendeten CP-Standards.....	38
2.3.2.2 Adaptationen von GC/MS-ECNI an die CP-Analytik.....	39
2.3.2.3 Fragmentierungsmuster, Monitoringionen und Probleme	41
3 EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE	46

3.1	Geräte, Chemikalien und Proben	46
3.1.1	Synthese	46
3.1.2	Analytik	49
3.2	Synthese der Chlordecane	53
3.2.1	Darstellung von 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan (2)	53
3.2.2	Darstellung von 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan (7)	56
3.2.3	Darstellung von 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan (10)	63
3.2.4	Darstellung von 2,3,4,5,6,8,9-Octachlordecan (14) und 1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan (15).....	67
3.2.5	Überblick über die neu synthetisierten Chlordecane und ihre Daten	71
3.3	Analytik	77
3.3.1	HRGC/MS-ECNI Untersuchungen der Chlordecane.....	77
3.3.1.1	Fragmentierung der Chloralkane am GC/MS-ECNI	77
3.3.1.2	Responsefaktoren (RF) der Chloralkane am GC/MS-ECNI und GC/ECD	78
3.3.2	Erstellung des Quantifizierungsstandards	82
3.3.3	Analyse der Umweltproben	88
3.3.3.1	Probenaufarbeitung.....	88
3.3.3.2	Quantifizierung.....	92
3.3.3.3	Vergleich der verschiedenen Standards.....	97
4	DISKUSSION	98
4.1	Zur Synthese der Chlordecane.....	98
4.2	Zur Charakterisierung des Verhaltens der Chlordecane am GC/MS-ECNI.....	117
4.3	Zur Untersuchung der Umweltproben.....	128
5	ZUSAMMENFASSUNG	134
6	LITERATURVERZEICHNIS	138
7	ANHANG.....	145

TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 2-1:	Die chemisch-physikalischen Eigenschaften von kurzkettigen Chlorparaffin- gemischen bzw. einzelnen Chlorparaffinen	8
Tab. 2-2:	Übersicht der technischen Chlorparaffine und deren Hersteller	9
Tab. 2-3:	SCCP-Emissionen durch gewerbliche Nutzung.....	12
Tab. 2-4:	SCCP-Konzentrationen in Umweltkompartimenten.....	14
Tab. 2-5:	CP-Konzentrationen (in $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) in menschlichen Organen	15
Tab. 2-6:	CP-Konzentrationen (in $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) in Nahrungsmitteln	16
Tab. 2-7:	Biomagnifikationsfaktoren (BMF) von Chlordecanen	17
Tab. 2-8:	Toxikologische Daten für unterschiedliche Organismen	20
Tab. 2-9:	Im Handel erhältliche Chlordecane.....	24
Tab. 2-10:	Im Handel erhältliche Decene.....	25
Tab. 2-11:	Chemische Verschiebungen (in ppm) von Chloralkanen.....	30
Tab. 2-12:	Aufarbeitung und Analysemethoden für verschiedene Proben.....	35
Tab. 3-1:	Untersuchte Proben	52
Tab. 3-2:	Übersicht über die neue synthetisierten Chlordecane	72
Tab. 3-3:	Retentionszeiten aller verwendeten und synthetisierten Verbindungen	73
Tab. 3-4:	MS-EI-Spektren der Chlordecane	74
Tab. 3-5:	^{13}C -NMR-Daten der neuen synthetisierten Chlordecane: Chemische Verschiebung (in ppm).....	75
Tab. 3-6:	^1H -NMR-Daten der neuen synthetisierten Chlordecane: Chemische Verschiebung (δ in ppm) und Kopplungskonstant (J in Hz).....	76
Tab. 3-7:	Untersuchte Chloralkane	78
Tab. 3-8:	GC/MS-ECNI-Fragmentierungsverhalten der Chloralkane bei einer Ionenquellentemperatur 200°C: Relative Intensität (in %) der Ionen.....	79
Tab. 3-9:	GC/MS-ECNI-Fragmentierungsverhalten der Chloralkane bei einer Ionenquellentemperatur 250°C: Relative Intensität (in %) der Ionen.....	80
Tab. 3-10:	Retentionszeiten und Responsefaktoren (RF) relativ zu 1,2,5,6,9- Pentachlordecan bei Ionenquellentemperaturen von 200 und 250 °C	81

Tab. 3-11:	GC/ECD-Responsefaktoren (RF) der Chloralkane relativ zu 1,2,5,6,9-Pentachlordecan	82
Tab. 3-12:	Für die Quantifizierung der Chlordecane ausgewählte Fragmentionen.....	84
Tab. 3-13:	Massenfragmente von C ₁₀ , C ₁₂ , C ₁₅ nach Cl- bzw. HCl-Abspaltung.....	86
Tab. 3-14:	Konzentration der einzelnen Chlordecane im CD-Standard.....	87
Tab. 3-15:	Zusammenfassung der Aufarbeitungsschritte nach der Optimierung.....	92
Tab. 3-16:	Linearität der einzelnen Chlordecane im CD-Standard	93
Tab. 3-17:	Nachweisgrenzen (in ng·µl ⁻¹) der einzelnen Chlordecane des CD-Standards....	93
Tab. 3-18:	Konzentrationen (in ng·g ⁻¹) von den Standards C ₁₀ : 50–70 % Chlorgehalt, je 10 ng·µl ⁻¹ , quantifiziert anhand SCGC/MS-ECNI und CD-Standard als externem Standard.....	94
Tab. 3-19:	Konzentrationen (in ng·g ⁻¹ Fett) der Chlordecane in Realproben, quantifiziert anhand SCGC/MS-ECNI und CD-Standard als externen Standard.....	95
Tab. 3-20:	Konzentrationen (in ng·g ⁻¹ Fett) der Chlordecane in Realproben, quantifiziert anhand SCGC/MS-ECNI und C ₁₀ : 50-70 % als externe Standards	96
Tab. 3-21:	Vergleich der Quantifizierung der Chlordecane mit dem CD-Standard und C ₁₀ : 50-70 %.....	97
Tab. 4-1:	Intensivste Peaks der synthetisierten Chlordecane unter MS-ECNI Bedingungen	114
Tab. 4-2:	Basispeak und die zwei folgenden intensivsten Fragmentpeaks der Chlordecane bei 2 Ionenquellentemperaturen am HRGC/LRMS-ECNI	119
Tab. 4-3:	Vergleich der Fragmentierung von 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan 17 unter verschiedenen Arbeitsbedingungen.....	122
Tab. 4-4:	Arbeitsbedingungen für die ECNI-Untersuchung von 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan 17 (Tab. 4–3).....	123
Tab. 4-5:	RF-Werte von Chlordecanen unter verschiedenen Arbeitsbedingungen	125
Tab. 4-6:	Konzentrationen (in ng·µl ⁻¹) und Messparameter des neuen CD-Standards	127
Tab. 4-7:	In der Literatur hauptsächlich gefundene Chlordecane und deren Analysemethoden.....	130
Tab. 4-8:	Ermittelte Summenformel der C ₁₀ : 50-70 %-Gemische	132
Tab. 7-1:	Nummern von positionierten Isomeren, kalkuliert für n-C _n H _{2n+2-z} Cl _z	145
Tab. 7-2:	¹ H-NMR-Daten der Chloralkane (δ in ppm und J in Hz).....	146

Tab. 7-3:	Chemischeverschiebungen (in ppm) von Chloralkanen bei ^{13}C -NMR.....	147
Tab. 7-4:	Systematische Namen chlorierter organischer Verbindungen	148
Tab. 7-5:	Abtrennung der CKWs durch Säulenchromatographie (SiO_2 , 3 % H_2O).....	176
Tab. 7-6:	Nachteile und Vorteile einiger Analysemethoden von CPs.....	188

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 2-1:	Schema der Synthese von einzelnen Chlordecanen nach Coelhan [2003].....	24
Abb. 2-2:	IR-Spektren von technischen Chlorparaffinen, von links nach rechts: C ₁₄₋₁₇ : 40 %, C ₁₉₋₂₃ : 44 % und C ₁₀₋₁₃ : 71 % (Film).....	28
Abb. 2-3:	IR-Spektren von chlorierten Butanen (Film)	28
Abb. 2-4:	¹³ C-NMR-Spektren von Decan und Chlordecanen	30
Abb. 2-5:	Chlorierte n-Alkyl-rhodiumtrispyrazolylborat-Komplexe	31
Abb. 2-6:	Fragmentierung von Chloralkanen.....	31
Abb. 2-7:	Struktur des Ions m/z = 91	32
Abb. 2-8:	Fragmentierungsschema von 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan [Castells, 2004b] ...	33
Abb. 2-9:	HRGC-Chromatogramm von C ₁₀₋₁₃ : 60 % (Säule DB-5ms: 30 m × 0,25 mm i.D.)	37
Abb. 2-10:	SCGC/MS-ECNI-Spektrum von C ₁₀₋₁₃ : 65 % Chlorgehalt.....	41
Abb. 2-11:	SCGC/MS-ECNI-Spektrum von C ₁₄₋₁₇ : 52 % Chlorgehalt.....	41
Abb. 2-12:	SCGC/MS-ECNI-Spektrum von Toxaphen	44
Abb. 2-13:	SCGC/MS-ECNI-Spektrum von C ₁₀ : 63,5 % Chlorgehalt	44
Abb. 2-14:	SCGC/MS-ECNI-Spektrum von C ₁₂ : 65 % Chlorgehalt	44
Abb. 2-15:	SCGC/MS-ECNI-Spektrum von C ₁₅ : 51 % Chlorgehalt	45
Abb. 3-1:	Chlorierung von 1,4,9-Decatrien 1	54
Abb. 3-2:	Syntheseweg zur Darstellung von 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan 7	57
Abb. 3-3:	EI-Spektrum der Hydrierungsprodukte von den Decatrienolen 5a und 5b	62
Abb. 3-4:	Syntheseweg zur Darstellung von 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan 10	63
Abb. 3-5:	Synthese von 2,4,6,8-Decatetraen 13 nach Wittig	67
Abb. 3-6:	Chlorierung von 2,4,6,8-Decatetraen 13	69
Abb. 3-7:	Wichtigste Fragmentationen der Chlordecane und ihre Isotopencluster	85
Abb. 3-8:	SCGC/LRMS-ECNI-Spektrum des CD-Sts.....	87
Abb. 3-9:	Schematische Darstellung der Aufarbeitung der Umweltproben.....	91
Abb. 4-1:	Elektrophile Addition von Cl ₂ an Chloralkenen	100
Abb. 4-2:	Mesomerie der Allylradikale von 1,5,9-Decatrien 3	102
Abb. 4-3:	Allylbromierung von 1-Octen und 2-Hepten	102

Abb. 4-4:	Mögliche Chlordecatriene nach HCl-Eliminierung bei 5,6-Dichlor-1,9-decadien 8	104
Abb. 4-5:	Mögliche Isomere von 2,4,6,8-Decatetraen 13	104
Abb. 4-6:	Fragmentierungsmuster des Octachlordecans 24	107
Abb. 4-7:	Fragmentierungsmuster des Octachlordecans 25	108
Abb. 4-8:	Fragmentierungsmuster des Heptachlordecans 23	109
Abb. 4-9:	Signale der magnetisch nicht äquivalenten H-Atome des Dinatrium-Salzes der Asparaginsäure (H_{β} und $H_{\beta'}$) [Williams, 1991] und des Nonachlordecans 15 (H_1 und H_1').....	112
Abb. 4-10:	GC/MS-EI-Spektrum von 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan 10	116
Abb. 4-11:	Fragmentierungsschema des 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecans 10	117
Abb. 4-12:	RF-Werte der Chlordecane bei 2 Ionenquellentemperaturen unter MS-ECNI-Bedingungen.....	124
Abb. 4-13:	Verteilung der Chlordecane in Realproben.....	129
Abb. 4-14:	Bestimmung von Chlordecanen mit zwei Quantifizierungsstandards.....	131
Abb. 7-1:	GC/MS-EI-Spektrum von 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2a	150
Abb. 7-2:	GC/MS-EI-Spektrum von 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2b	150
Abb. 7-3:	GC/MS-EI-Spektrum von 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan 7a	151
Abb. 7-4:	GC/MS-EI-Spektrum von 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan 7b	151
Abb. 7-5:	GC/MS-EI-Spektrum von 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan 10	152
Abb. 7-6:	GC/MS-EI-Spektrum von 2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan 14	152
Abb. 7-7:	GC/MS-EI-Spektrum von 1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan 15	153
Abb. 7-8:	NMR- Spektren von 1,2,5,5,6,9,10- Heptachlordecan 10	153
Abb. 7-9:	NMR-Spektren von 1,2,4,5,9,10- Hexachlordecan 2a	154
Abb. 7-10:	NMR-Spektren von 1,2,4,5,9,10- Hexachlordecan 2b	156
Abb. 7-11:	NMR- Spektren von 1,2,3,4,5,6,7,8,9- Nonachlordecan 15	157
Abb. 7-12:	NMR-Spektren von 2,3,4,5,6,7,8,9- Octachlordecan 14	158
Abb. 7-13:	GC/MS-EI-Spektrum von Zwischenprodukten 4-Brom-1,5,9-decatrien und 6-Brom-1,4,9-decatrien 4a und 4b	160
Abb. 7-14:	GC/MS-EI-Spektrum vom Zwischenprodukt 1,5,9-Decatrien-4-ol 5a	160
Abb. 7-15:	GC/MS-EI-Spektrum vom Zwischenprodukt 1,6,9-Decatrien-5-ol 5b	160

Abb. 7-16: GC/MS-EI-Spektrum von Zwischenprodukten 4-Chlor-1,5,9-decatrien und 6-Chlor-1,4,9-decatrien 6a und 6b	161
Abb. 7-17: GC/MS-EI-Spektrum vom Zwischenprodukt 5,6-Dichlor-1,9-decadien 8a	161
Abb. 7-18: GC/MS-EI-Spektrum vom Zwischenprodukt 5,6-Dichlor-1,9-decadien 8b	161
Abb. 7-19: GC/MS-EI-Spektrum vom Zwischenprodukt 5-Chlor-1,5,9-decatrien 9a	162
Abb. 7-20: GC/MS-EI-Spektrum vom Zwischenprodukt 5-Chlor-1,5,9-decatrien 9b	162
Abb. 7-21: GC/MS-EI-Spektrum vom Zwischenprodukt 2,4,6,8-Decatetraen 13a	162
Abb. 7-22: GC/MS-EI-Spektrum vom Zwischenprodukt 2,4,6,8-Decatetraen 13b	163
Abb. 7-23: GC/MS-EI-Spektrum vom Zwischenprodukt 2,4,6,8-Decatetraen 13c	163
Abb. 7-24: GC/MS-EI-Spektrum vom Zwischenprodukt 2,4,6,8-Decatetraen 13d	163
Abb. 7-25: GC/MS-EI-Spektrum von 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan 27	164
Abb. 7-26: GC/MS-EI-Spektrum vom unbekanntem Heptachlordecan 23	164
Abb. 7-27: GC/MS-EI-Spektrum vom unbekanntem Octachlordecan 25	164
Abb. 7-28: GC/MS-EI-Spektrum vom unbekanntem Octachlordecan 24	165
Abb. 7-29: GC/MS-EI-Spektrum vom unbekanntem Decachlordecan 26	165
Abb. 7-30: Isolierung von 2,3,4,5,6,7,8-Octachlordecan 14 und 1,2,3,4,5,6,7,8,9,- Nonachlordecan 15	166
Abb. 7-31: GC/MS-ECNI-Spektrum vom isolierten 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2a Ionenquellentemperatur 200°C	167
Abb. 7-32: GC/MS-ECNI-Spektrum vom isolierten 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2b Ionenquellentemperatur 200°C	167
Abb. 7-33: GC/MS-ECNI-Spektrum vom isolierten 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan 7 Ionenquellentemperatur 200°C (2 Isomere 7a und 7b : 70 zu 30 %)	167
Abb. 7-34: GC/MS-ECNI-Spektrum vom isolierten 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan 10 Ionenquellentemperatur 200°C	168
Abb. 7-35: GC/MS-ECNI-Spektrum vom isolierten 2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan 14 Ionenquellentemperatur 200°C	168
Abb. 7-36: GC/MS-ECNI-Spektrum vom isolierten 1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan 15 Ionenquellentemperatur 200°C	168
Abb. 7-37: GC/MS-ECNI-Spektrum vom isolierten 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2a Ionenquellentemperatur 250°C	169

Abb. 7-38: GC/MS-ECNI-Spektrum vom isolierten 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2b Ionenquellentemperatur 250°C	169
Abb. 7-39: GC/MS-ECNI-Spektrum vom isolierten 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan 10 Ionenquellentemperatur 250°C	169
Abb. 7-40: GC/MS-ECNI-Spektrum vom isolierten 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan 7 Ionenquellentemperatur 250°C (2 Isomere 7a und 7b : 70 zu 30 %)	170
Abb. 7-41: GC/MS-ECNI-Spektrum vom isolierten 2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan 14 Ionenquellentemperatur 250°C	170
Abb. 7-42: GC/MS-ECNI-Spektrum vom isolierten 1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan 15 Ionenquellentemperatur 250°C	170
Abb. 7-43: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,2,5,6,9-Pentachlordecan 16a Ionenquellentemperatur 200°C	171
Abb. 7-44: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,2,5,6,9-Pentachlordecan 16b Ionenquellentemperatur 200°C	171
Abb. 7-45: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan 17a Ionenquellentemperatur 200°C	171
Abb. 7-46: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan 17b Ionenquellentemperatur 200°C	172
Abb. 7-47: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,1,1,3,8,10,10,10-Octachlordecan 18 Ionenquellentemperatur 200°C	172
Abb. 7-48: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,1,1,3,10,11-Hexachlorundecan 19 Ionenquellentemperatur 200°C	172
Abb. 7-49: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,1,1,3,6,7,10,11-Octachlorundecan 20 Ionenquellentemperatur 200°C	173
Abb. 7-50: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,1,1,3,10,12,12,12-Octachlordodecan 21 Ionenquellentemperatur 200°C	173
Abb. 7-51: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,1,1,3,6,7,10,12,12,12-Decachlordodecan 22 Ionenquellentemperatur 200°C	173
Abb. 7-52: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,2,5,6,9-Pentachlordecan 16a Ionenquellentemperatur 250°C	174
Abb. 7-53: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,2,5,6,9-Pentachlordecan 16b Ionenquellentemperatur 250°C	174

Abb. 7-54: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan 17a Ionenquellentemperatur 250°C	174
Abb. 7-55: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan 17b Ionenquellentemperatur 250°C	175
Abb. 7-56: Linearität Kurve der einzelnen Chlordecane am SCGC/MS-ECNI.....	175
Abb. 7-57: Relative Verteilung (in %) der Chlordecane in Realproben auf dem intensivsten Ion normalisiert	177
Abb. 7-58: Relative Verteilung (in %) der Chlordecane in Realproben auf dem intensivsten Ion normalisiert	178
Abb. 7-59: Relative Verteilung (in %) der synthetisierten Standards C ₁₀ : 50; 55 und 60 % Chlorgehalt (Gew.-%)	179
Abb. 7-60: Relative Verteilung (in %) der synthetisierten Standards C ₁₀ : 63,5; 65 und 70 % Chlorgehalt (Gew.-%)	180
Abb. 7-61: SCGC/MS-ECNI-Spektren von synthetisierten Standardgemischen C ₁₀ : 50; 55 und 60 % Chlorgehalt (Gew.-%).....	181
Abb. 7-62: SCGC/MS-ECNI-Spektren von synthetisierten Standardgemischen C ₁₀ : 63,5; 65 und 70 % Chlorgehalt (Gew.-%).....	182
Abb. 7-63: GC/MS-EI-Spektrum vom 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan 17a	183
Abb. 7-64: GC/MS-EI-Spektrum vom 1,1,1,3,6,7,10,11-Octachlorundecan 20	183
Abb. 7-65: GC/MS-EI-Spektrum vom 1,1,1,3,6,7,10,12,12,12-Decachlordecan 22	183
Abb. 7-66: Fragmentierungsschema des 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecans 7	184
Abb. 7-67: Fragmentierungsschema des 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecans 2a	185
Abb. 7-68: Fragmentierungsschema des 2,3,4,5,6,7,8-Octachlordecans 14	186
Abb. 7-69: Fragmentierungsschema des 1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecans 15	187

ABKÜRZUNGEN

a	per Annum
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization
APT	Attached Proton Test
ASE	Accelerated Solvent Extraction
BCF	Bioconcentration Factor
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BRF	Bundesinstitut für Risikobewertung
BUA	Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe
C ₁₀	Chlordecane
C ₁₀ : 50 %	Chlordecane mit 50 % Chlorgehalt (Gew.-%)
CD-St	CD-Standard = Chlordecane-Standard
CI	Chemische Ionisation
CKWs	Chlorierte Kohlenwasserstoffe
COSY	Correlation Spectroscopy
CPs	Chlorparaffine
CTA	Lehrstuhl für Chemisch-Technische Analyse und Lebensmitteltechnologie
DBP	Di-n-Butyl-Phtalate
DCM	Dichlormethan
DEP	Diethyl-o-Phtalate
DOP	Dioctyl-Phtalate
DDTs	Dichlor-diphenyl-trichlorethane
ECD	Electron Capture Detector
ECNI	Electron Capture Negative Ionisation
EG	Europäische Gemeinschaft
EI	Electron Ionisation
Endst	Endständige Atome
EPA	Environmental Protection Agency (US-Behörde)
EU	Europäische Union
FID	Flame Ionisation Detector

Fr	Fraktion
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HR	High Resolution
i.D.	innerer Durchmesser
IE	Ionisierungsenergie
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IQT	Ionenquellentemperatur
J	Kopplungskonstante
KOH	Kaliumhydroxid
Kett	Nicht endständige Atome
K _{ow}	n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
LCCPs	Long Chain Chlorinated Paraffin
LD	Letale Dosis
LR	Low Resolution
M	Molekülion
MAB	Metastable Atom Bombardment
MCCPs	Middle Chain Chlorinated Paraffin
MG	Molekulargewicht
MS	Mass Spektrometrie
m/z	Verhältnis der Masse zur Ladung
NBS	N-Bromsuccinimid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NICNAS	National Industrial chemicals Notification and Assessment Scheme (Australian Government)
n.n.	nicht nachgewiesen
NOEC	No Observed Effect Concentration
NOEL	No Observed Effect Level
OCDD	Octachlordibenzo-p-Dioxin
OCN	Octachlornaphtalen
PARCOM	Oslo and Paris Convention for the Prevention of Marine Pollution
PCA	Polychlorinated alkanes

PCI	Positive Chemische Ionisation
PBBs	Polybromierte Biphenyle
PBDEs	Polybromierte Diphenylether
PCBs	Polychlorierte Biphenyle
PCDDs	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDEs	Polychlorierte Diphenylether
PCDFs	Polychlorierte Dibenzofurane
PCNs	Polychlorierte Naphtalene
PCTs	Polychlorierte Terpenyle
PFE	Pressurized-Fluid Extraction
POP	Persitent Organic Pollutant
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
Prim	Primär
RF	Responsefaktor
RT	Raum Temperatur
SCCPs	Short Chain Chlorinated Paraffin
SCGC	Short Column Gas Chromatography
Sek	Sekundär
SIM	Selected Ion Monitoring
SPE	Solid-Phase Extraction
SPME	Solid-Phase Microextraction
UNECE	United Nation Economic Commission for Europe
T	Tonne
TCDD	Tetrachlordibenzo-p-Dioxin
Tert	Tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TP	Temperaturprogramm
TUM	Technische Universität München

1 EINLEITUNG

Am 17.05.2004 trat das Verbot der *Persistent Organic Pollutants*, der so genannten POPs, in Kraft. Die POPs-Konvention sieht ein weltweites Verbot der Herstellung und Verwendung von diesen Chemikalien vor, da diese zu den 12 gefährlichsten chlorierten Kohlenwasserstoffen (CKWs oder Organochloriden) gezählt werden. Diese Substanzklasse zeichnet sich durch relativ hohe Toxizität und Persistenz aus sowie durch ihre Eigenschaft, sich in der Umwelt und der Nahrungskette anzureichern [BMU, 2004a]. Zu den wichtigsten POPs zählen u. a. DDT (1940), Lindan (1945), Toxaphen (1945), Chlordan (1946), Heptachlor (1952), Aldrin (1959) und Dieldrin (1964). All diese wurden als Insektizide Mitte des 20. Jahrhunderts in den Handel gebracht [Behr, 2001]. Am 26.07.2004 hat das Bundesumweltministerium die Verbraucher über die bevorstehende Reform des europäischen Chemikalienrechts informiert. Diese Reform soll dafür sorgen, dass innerhalb von 11 Jahren die wichtigsten 30.000 der insgesamt 100.000 „Altstoffe“ neu überprüft werden. Im Gegensatz dazu gibt es 4.000 „Neustoffe“, die erst 1981 auf den Markt kamen und von dieser Reform nicht berücksichtigt werden [BMU, 2004b]. In diesem Zusammenhang ist das Interesse an den Eigenschaften und Nebenwirkungen der CKWs als Teil der Altstoffe gewachsen. Zu dieser Substanzklasse gehören auch die Chlorparaffine (CPs). Wegen ihren Eigenschaften können sie auch als POPs angesehen werden. Ihre Produktion, deren Beginn auf 1930 datiert ist, ist sogar älter als diejenige vieler POPs. Nach den 70er Jahren wurden mehrere Patente für die Herstellung von CPs angemeldet. Aufgrund ihrer billigen und einfachen Herstellungsweise wurden bzw. werden sie immer noch weltweit produziert. In den 90er Jahren wurde die Produktion von CPs auf 300.000 Tonnen pro Jahr geschätzt. CPs werden in rund 200 verschiedenen chemischen Zusammensetzungen verwendet. Technisch gesehen haben alle chlorierten Paraffine schmierende, flammhemmende, weichmachende und korrosionsverhindernde Eigenschaften [IPCS, 1996; Tomy, 1998a].

Im Allgemeinen werden CPs aufgrund ihrer Kettenlänge in drei Klassen unterteilt: kurzkettige (short chain CPs, SCCPs, C₁₀₋₁₃), mittelkettige (middle chain CPs, MCCPs, C₁₄₋₁₇) und langkettige (long chain CPs, LCCPs, C₁₈₋₃₀). Besonders wichtig sind SCCPs, die eine höhere Toxizität haben als die anderen zwei Klassen. Sie reichern sich leichter in der Umwelt

an, haben eine größere Umweltmobilität, lassen sich schlechter abbauen und werden insbesondere im Fettgewebe von Organismen akkumuliert [IPCS, 1996; Koh, 2002; Peters, 2000]. Ihre hohe Persistenz in der Umwelt, verbunden mit der enormen Mobilität, haben letztlich zu einer globalen Verteilung der CPs geführt. Kurzkettige Chlorparaffine sind in Gebiete vorgedrungen, die weit von Industrieregionen entfernt sind. Untersuchungen von Sedimenten eines Sees in der Arktis, von Robben aus Island, von Fischen aus dem Schwarzsee/Sölden in Österreichs Hochalpen und der Muttermilch von Inuits zeigen dies sehr deutlich [Krautter, 2002].

Diese Fakten führten schließlich zu neuen gesetzlichen Beschränkungen. Die US Environmental Protection Agency (EPA) nahm 1994 die kurzkettigen Chlorparaffine in die *Risc Reduction List* auf. Später folgten Kanada (Liste der *Priority Toxic Substances*) und Europa. Im Rahmen der OSPAR-Konvention (*Protection of the marine environment for the North-East Atlantic*) haben verschiedene europäische Staaten 1995 eine weitgehende Reduktion des Verbrauchs von kurzkettigen chlorierten Paraffinen beschlossen. Eine Richtlinie der EU hat deren Gebrauch ebenfalls eingeschränkt. Im Jahr 2002 kam eine Richtlinie der EU heraus, die die Verwendung von SCCPs von mehr als 1 % in der Metall und Leder verarbeitenden Industrie verbietet. Zudem sind sie in der EU als Kanzerogene der Kategorie III eingestuft [Richtlinie 2002/45/EG; Eurochlor, 2002].

Obwohl die CKWs bereits Ende der 60er Jahre kritisiert wurden, begannen die Entwicklung der Analytik und die Erforschung der Toxikologie der CPs erst in den 80er Jahren. Ein Grund für das späte Interesse lag vor allem in den Schwierigkeiten bei der Analytik von CP-Rückständen in Umweltproben. CPs werden durch Chlorierung von n-Alkanen mit Kohlenstoffkettenlängen von C₁₀ bis C₃₀ hergestellt. Im Fall von SCCPs werden C₁₀ bis C₁₃ verwendet. Die Reaktion verläuft radikalisch und unselektiv, was zu einer enormen Komplexität der CP-Gemische führt. Ihre genaue Zusammensetzung ist nicht bekannt. Die Responsefaktoren von verschiedenen Chloralkanen bei den üblichen Detektoren ECNI und ECD-Detektion in der Analytik sind sehr unterschiedlich. Schon die technischen Gemische bestehen aus extrem vielen Einzelverbindungen: Im Fall der SCCPs können nach Literaturangaben mehr als 7.800 Einzelkomponenten enthalten sein, die sich bei den verschiedenen Produkten erheblich unterscheiden [Tomy, 1998a]. Viele dieser Verbindungen

liegen nur in geringen Konzentrationen, teils im Bereich der Nachweisgrenze vor. Rückstände von CPs in Umweltproben nach Umwandlung und Fraktionierung sind zum Teil so komplex, dass trotz der Weiterentwicklung in der Gaschromatographie einzelne CPs nicht getrennt werden können und der Elutionsbereich am GC sehr breit erscheint. Außerdem gibt es viele Interferenzen mit anderen CKWs, aber auch Interferenzen von CP-Komponenten untereinander, was zu verfälschten Ergebnissen führen kann. Noch heute stößt die Analytik hier an ihre Grenzen.

Ein weiteres Problem besteht darin, dass es keine Referenz- bzw. Quantifizierungsstandards gibt und kein einheitliches Verfahren zur Bestimmung der einzelnen CPs existiert. Dies führt zu beträchtlichen Differenzen in den Ergebnissen, wie eine 1999 von Tomy durchgeführte Ringanalyse sehr deutlich zeigt. Entsprechend sind die bisher publizierten Ergebnisse schwer vergleichbar und Konzentrationsangaben entsprechen mehr Schätzungen als realen Werten [Tomy, 1999a].

Die ersten Erfolge in der Analytik von CPs in den 80er Jahren lassen sich auf die Verbesserung der Analysemethoden zurückführen. Der Fokus lag in der Vergangenheit weniger auf der Herstellung von Standards, obwohl dies genauso wichtig gewesen wäre. Von den über 7.800 möglichen kurzkettigen CP-Komponenten steht heute nur ein CP-Standardgemisch exakter Zusammensetzung von der Fa. Dr. Ehrenstorfer GmbH zur Verfügung und zwar mit folgenden niedrig chlorierten Komponenten: 2,5,6,9-Tetrachlordecan, 1,2,9,10-Tetrachlordecan, 1,2,5,6,9-Pentachlordecan und 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan. Diese vier Kongenere bilden allerdings nur einen kleinen Teil der Hauptkomponenten handelsüblicher Chlorparaffine. In der Analytik von CPs werden als externe Standards immer noch handelsübliche CP-Gemische verwendet, die nicht untereinander vergleichbar sind. Außerdem gibt es bislang nur wenige Daten über das Verhalten von CPs unter den Bedingungen der MS-ECNI, obwohl diese Methode inzwischen zu den am meisten benutzten zählt. Der Mangel an Einzelkomponenten und die Komplexität der Spektren von Gemischen verdeutlicht, wie dringend Einzelverbindungen für die Quantifizierung benötigt werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Dissertationsarbeit war es deshalb, neue Synthesewege für die Herstellung von einzelnen Chlordecanen, vor allem kurzkettiger CPs mit unterschiedlichem Chlorgehalt (von Hexa- bis zu Nonachlordecanen), zu entwickeln. Die erhaltenen Verbindungen sollten zu einem Quantifizierungsstandard zusammengestellt werden, der dann auf seine Anwendbarkeit für die Rückstandsanalytik der CPs getestet werden sollte.

2 THEORETISCHER TEIL

2.1 Chlorparaffine als Substanzklasse

2.1.1 Die Bedeutung von Chlorparaffinen

Von den vielen Gruppen von Verbindungen, die in der Umweltüberwachung eine Rolle spielen, sind die zwölf bedeutendsten die POPs. Bei diesen handelt es sich um Organochlorverbindungen, die toxisch und schwer abbaubar sind, sich in der Umwelt anreichern sowie über Wasser und Luft in weit abgelegene Regionen verfrachtet werden. Manche dieser Gruppen, wie PCBs und DDT, wurden schon in den 60er Jahren in der Umwelt gefunden. Damals richtete sich die größte Aufmerksamkeit auf die Entwicklung analytischer Methoden für diese Kontaminanten [De Boer, 1999]. Die Einführung der GC-Kapillarsäule ermöglichte die Entdeckung weiterer chlorierter und bromierter Verbindungsgruppen. Als die Technik soweit entwickelt war, dass man im ppb-Bereich messen konnte, wurden weitere Spurenkontaminanten in der Umwelt nachgewiesen, darunter auch die CPs. Die derzeit wichtigsten Gruppen von chlorierten Kohlenwasserstoffen bezüglich ihrer Verbreitung in der Umwelt und ihrer Toxizität sind PCBs, PBBs, PCDDs, PCDFs, Toxaphene, Cyclodiene (u. a. Chlordan), PCTs, PCDEs, PBDEs sowie PCNs. Diese sind inzwischen relativ gut untersucht worden und die rückstandsanalytischen Methoden für weitere Untersuchungen sind relativ weit entwickelt [de Boer, 1999].

Dagegen ist über die Chlorparaffine (CPs) immer noch zu wenig bekannt. Obwohl sie seit den 30er Jahren produziert werden, also schon länger als die PCBs, und die Probleme, die sie verursachen, seit ca. 20 Jahren bekannt sind, werden sie erst seit den 90er Jahren etwas intensiver untersucht. In den letzten Jahren studierten Forschungsgruppen in Europa, Japan, den USA, Kanada sowie Australien Rückstandshöhen und Verteilung in der Umwelt [Tagasuka, 2003; Stejnarova, 2005; NICNAS, 2004; Peters, 2000; Tomy, 1998a] und versuchten, die Analysemethoden zu verbessern. Eine eindeutige Verbesserung wurde zwar

erreicht, aber es fehlt heute immer noch ein Quantifizierungsstandard für die Bestimmung von CP-Rückständen.

2.1.2 Strukturen und Eigenschaften von Chlorparaffinen

CPs sind äußerst komplexe Gemische aus Alkanen verschiedener Kettenlänge von 10 bis 30 Kohlenstoffatomen mit unterschiedlichem Chlorgehalt von 30-72 %. Die allgemeine Summenformel der Verbindungen lautet $C_nH_{2n+2-x}Cl_x$. Die Gemische lassen sich je nach überwiegend enthaltenen Verbindungen in drei Gruppen einteilen: kurzkettige CPs mit 10-13 C-Atomen (CAS-Nummer: 85535-84-8), Mittelkettige mit 14-17 C-Atomen (CAS-Nummer: 85535-85-9) und Langkettige mit 18-30 C-Atomen (CAS-Nummer: 85535-86-0). Je nach Kettenlänge und Chlorgehalt unterscheiden sich die Gemische u. a. in Farbe und Viskosität. Kurz- und mittelkettige CPs sind ölige Flüssigkeiten, bei geringem Chlorgehalt klar, bei höherem gelb, während langkettige, hochchlorierte CPs wachsartig sind [BUA 1993; EC, 1999]. Die wichtigsten Eigenschaften sind in Tab. 2-1 zusammengefasst.

Die industrielle Herstellung der CPs erfolgt durch Einleiten von Chlor in flüssiges Paraffin oder in Paraffin, das in einem geeigneten Lösungsmittel, meistens CCl_4 , gelöst vorliegt. Die reinen n-Alkangemische werden bei der Erdöldestillation gewonnen [Koh, 2000]. Die Verwendung nicht weiter aufgetrennter Erdöldestillate macht die Synthese einfach und billig. Je nach den hauptsächlich vorliegenden Grundgerüsten wird die Chlorierung bei erhöhter Temperatur (50-150 °C) und Druck oder mit UV-Bestrahlung durchgeführt, wobei das thermische Verfahren das Häufigere ist. Sobald der Chlorgehalt mehr als 54 % beträgt, verläuft die weitere Chlorierung nur noch langsam. Wenn der Chlorgehalt 70 % überschreitet, ist die Viskosität so hoch, dass ein Lösungsmittel zugegeben werden muss [IPCS, 1996]. Eine andere Möglichkeit zur Produktion hochchlorierter Gemische besteht darin, Paraffine mit flüssigem Chlor in der Gegenwart eines Katalysators umzusetzen [US Patent, 2000]. Die gesamte Reaktion verläuft isotherm. Ist der gewünschte Chlorgehalt erreicht, wird die Reaktion durch Unterbrechung der Chlorzufuhr und Austrieb des Restchlors durch Einblasen von Stickstoff abgebrochen [Rieger, 1995b]. Durch genaue Kontrolle der Reaktionszeit bzw. der Menge an zugeführtem Chlor lassen sich Reihen von Produkten mit unterschiedlichen Eigenschaften herstellen. Das Endprodukt wird nur nach seinen physikalisch-chemischen

Eigenschaften, u. a. Viskosität und Chlorgehalt, verkauft. Diese bestimmen die wichtigsten Eigenschaften für den Gebrauch, wie Flammpunkt und chemische Stabilität. Umgekehrt wird der Chlorgehalt der beabsichtigten Verwendung angepasst. Der maximale Chlorgehalt beträgt 70 % [IPCS, 1996]

Da bei den in die Umwelt gelangten Gemischen von unterschiedlichen Chlorierungsgraden ausgegangen werden muss und außerdem bei submaximaler Chlorierung, selbst bei wiederholter, praktisch identischer Durchführung in den einzelnen Chargen, unterschiedliche Verteilungsmuster auftreten sollten, handelt es sich bei den Chlorparaffinen wahrscheinlich um die komplexesten Gemische halogener Verbindungen, die zur Zeit auf dem Markt sind bzw. in der Umwelt gefunden werden.

CPs sind relativ unpolar und entsprechend in Wasser unlöslich sowie in fast allen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Sowohl mit steigendem Chlorgehalt bei gleichbleibender Kettenlänge als auch mit zunehmender Kettenlänge bei gleichem Chlorgehalt nehmen Viskosität, Dichte und thermische Stabilität zu. Generell sind CPs gegen Zersetzung relativ stabil. Erst bei Temperaturen oberhalb von ca. 250 °C kommt es zur HCl-Abspaltung, erkennbar an der Verfärbung des Gemisches. Die Zersetzung wird durch Spuren von Metallen oder katalytisch wirksamen Eisen- und Aluminiumchloriden beschleunigt. Die Zersetzungsneigung des Gesamtgemisches hängt außerdem vom Anteil an verzweigten Paraffinen ab. Die Stabilität steigt mit abnehmender Zahl an Isoalkanen [Zitko, 1980]. Während die in Europa eingesetzten Ausgangsgemische relativ arm an Isoalkanen sind (< 1 %), enthalten die ungereinigten Eduktgemische in den USA einen höheren Anteil. Bei der Herstellung werden deshalb den Gemischen meistens Stabilisatoren zugesetzt. Insgesamt sind CPs infolge des hohen Chlorgehaltes wenig flüchtig und schwer entflammbar [Koh, 2000].

Über die Zersetzungsprodukte der Thermolyse von CPs bei mäßigen Temperaturen liegen nur wenige Untersuchungen vor. Neben HCl entstehen eine Vielzahl von dechlorierten organischen Verbindungen, darunter polyaromatische Kohlenwasserstoffe und polychlorierte Biphenyle [Bergman, 1984].

Tab. 2-1: Die chemisch-physikalischen Eigenschaften von kurzkettigen Chlorparaffin-gemischen bzw. einzelnen Chlorparaffinen

	Chlorgehalt in % bzw. Summenformel	Eigenschaften	Literatur
Aggregatzustand (25 °C)	< 65	flüssig	Lahaniatis, 2001
	> 65	fest	Lahaniatis, 2001
Siedepunkt (°C)		> 200 °C Zersetzung unter Freisetzung von HCl	Lahaniatis, 2001
Flammpunkt (°C)	50	166	Filyk, 2002
	> 56	> 200	Filyk, 2002
Dichte (g·cm ⁻³)	49-70	1,2-1,6 bei 25 °C	Lahaniatis, 2001
Dampfdruck (Pa)	50	0,021 bei 40 °C	Filyk, 2002
	Ca. 49	0,7 bei 80 °C	Lahaniatis, 2001
	C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅	0,066 geschätzt	Tomy, 1998a
	C ₁₀ H ₁₇ Cl ₆	0,002-0,0005	Tomy, 1998a
Wasserlöslichkeit (mg·l ⁻¹)	59	0,15-0,47 bei 20 °C	Filyk, 2002
	10-70	0,0075-0,1	Lahaniatis, 2001
	C ₁₀ H ₁₈ Cl ₄	0,668	Tomy, 1998a
	C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅	0,678-0,994	Tomy, 1998a
log K _{ow}	49	4,39-6,93	Filyk, 2002
	50	4,4-6,9	Rieger, 1995b
	60	4,48-7,38	Filyk, 2002
	63	5,47-7,30	Filyk, 2002
	70	5,68-8,69	Filyk, 2002
Henry-Konstante (Pa·m ³ ·mol ⁻¹)	C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅	14,67 geschätzt	Tomy, 1998a
	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₉	0,83 geschätzt	Tomy, 1998a

2.1.3 Hersteller, Produktionsmengen und Anwendungen

Über 200 verschiedene technische Gemische wurden in den letzten Jahrzehnten weltweit unter verschiedenen Handelsnamen (Hordaflex, Cereclor, Chlorez, Chlorflo, Chlorowax, Paraoil, Clorapin u. a.) verkauft [BUA, 1993; Rieger, 1995b; Alcock, 1999]. Schwerpunkte der Produktion liegen bzw. lagen in Europa, Amerika und Asien mit den wichtigsten Herstellern ICI in England, Hoechst AG in Deutschland (Einstellung der Produktion 1998) Caraffo in Italien, Quinica des cinco in Spanien sowie den Dover Chemical Corp. und Oxychem USA [Krautter, 2002]. Allerdings ist die Produktion u. a. in West-Europa stark zurückgegangen. Lediglich in England und Italien wird die Herstellung noch fortgesetzt. Je nach Hersteller und Herkunftsland werden die CPs in der Literatur häufig mit Trivialnamen bezeichnet (Tab. 2-2).

Tab. 2-2: Übersicht der technischen Chlorparaffine und deren Hersteller [Lahaniatis, 2001; Eurochlor, 2002]

Handelsnamen	Produzent	Produktionsort
Cereclor	ICI	Großbritannien, Frankreich, Spanien, USA
Clorapin, Cloparol	Caffaro	Italien
Chlorez, Chloroflo, Paroil	Dover Chem. Corp.	USA
Chlorowax CW	Ferro Corp., Keil Chem. Div.	USA
Chlorafin	Hercules Inc.	USA
Chlorinated paraffins 70 %	Kedia Chem	Indian
Empara	Ajinomoto Corp.	Japan
Toyoparax	Tosoh Corp.	Japan
Chlorinated paraffins 52 %	Sumgait	Aserbaidschan
CPN	Novácke	Slowakei
Chloroparafina	Dwory	Polen

Obwohl CPs bereits im ersten Weltkrieg verwendet wurden, begann die Produktion im großen Maßstab erst 1930 mit weltweit 23.000 t. Zu Beginn der 70er Jahre des 20. Jahrhunderts stieg die Produktion in Westeuropa auf 45.000 t/a, und am Ende der 70er waren es bereits 105.000 t/a. Die Weltproduktion 1985 betrug 300.000 t/a mit einer jährlichen Zuwachsrate von 1-2 % [Tomy, 1998a]. Allerdings gibt es kaum Zusammenstellungen der gesamten Produktionsdaten; einen Überblick bieten Sloof [1992] sowie Stringer & Johnston [2001]. Allein ca. 50 % der Weltproduktion entfällt dabei auf mittelkettige CPs mit einem Chlorgehalt von 45-72 % [IPCS, 1996]. Ein Vergleich mit den Produktionszahlen anderer Klassen von Organochlorverbindungen ist wegen der teils unzureichenden Daten schwierig. Die Gesamtproduktion von Toxaphen zwischen 1950 und 1993 wird auf ca. 1.333 t geschätzt [Voldner, 1993, 1995; Stringer, 2001] und diejenige von PCB seit 1929 auf 750.000 t [Stringer, 2001].

Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Produkte mit erheblicher Variationsbreite in Bezug auf Viskosität und Flüchtigkeit eignen sich Chlorparaffine für sehr unterschiedliche Verwendungszwecke [Rieger, 1995b; BUA, 1993; Filyk, 2002]. Der größte Teil wird eingesetzt als:

- Flammenschutzmittel. Verwendet werden kurz- oder langkettige CPs mit 70-72 % Chlorgehalt. Die unter Hitze freigesetzten Chlorradikale wirken als Radikalfänger bzw. reagieren mit reaktiven Substanzen, die bei einer Verbrennung gebildet werden und erschweren dadurch die Entzündbarkeit. Die CPs werden z. B. Holz und Gummi, aber auch Kabelummantelungen, Textilien und verschiedenen Kunststoffen (PVC, Styropor u. a.), in der Regel in Kombination mit anderen Chemikalien, zugesetzt.
- Weichmacher. Verwendet werden hierfür kurz- oder mittelkettige Gemische mit einem Chlorgehalt von 50-60 %. Ihr Zusatz erhöht die wasserabweisende Wirkung und Flexibilität von Polymeren, verhindert die Rissbildung von Leder und Kunststoffen und verbessert Adhäsion und Widerstandsfähigkeit gegen Materialalterung. Entsprechend werden CPs für Ummantelungen von Drähten, Beschichtungen von Mauern und Schwimmbädern, Dachabdeckungen, Lacken im Schiffsbau und Imprägniermitteln in der Lederindustrie eingesetzt.
- Hochdruckschmiermittel in der Metallverarbeitung. Die Reibungshitze führt zur Freisetzung von Chlor, das wiederum zur Bildung eines eisenhaltigen Chlorfilms auf der

Metalloberfläche führt. Dieser verringert Reibung und Verschleiß. Verwendet werden kurzkettige CPs mit einem Chlorgehalt von 50-70 % oder mittelkettige CPs mit einem Chlorgehalt von 40-50 %. Dabei eignen sich CPs für den Einsatz in einem relativ großen Temperaturbereich (150-550 °C).

Insgesamt sind also CPs in einer sehr breiten Palette von Alltagsprodukten enthalten, wie Farben bzw. Anstrichen, Parkettböden, Teppichfußböden, Gartenschläuchen oder elektronischen Geräten.

2.1.4 Eintrag in die Umwelt, Dispersion und Rückstände

Obwohl Chlorparaffine infolge des breiten Anwendungsmusters theoretisch auf vielen Wegen in die Umwelt gelangen können, liegen über tatsächliche Eintragswege kaum Untersuchungen vor. Die größte Bedeutung haben wahrscheinlich erstens die Freisetzung im Zusammenhang mit Produktion bzw. Verarbeitung, wahrscheinlich hauptsächlich über industrielle Abwässer, eventuell aber auch durch Verflüchtigung während der Schmelzprozesse und zweitens die Entsorgung der CP-haltigen Kunststoffe einschließlich der Abfälle von Schmiermitteln und Lacken mit anschließendem Austritt der CPs aus Deponien [IPCS, 1996]. Da Chlorparaffine schwer abbaubar sind, ist die Verweildauer in Deponien und Klärschlamm entsprechend hoch, u. a. in letzterem wurden neben DDT, PCBs und Chlorbenzolen auch Chlorparaffine gefunden [Alcock, 1999]. Über die Düngung landwirtschaftlicher Flächen mit Klärschlamm können CPs in den Boden eingebracht werden. Allerdings liegen hierzu keine Zahlen vor. Zusätzlich ist eine sehr langsame Auswaschung bzw. Ausgasung aus CP-haltigem Material im Verlauf von dessen Nutzung möglich [BUA, 1993; Rieger, 1995b]. Dagegen gelten Verluste während der Lagerung und des Transportes als unbedeutend [Muir, 2000]. Emissionen von SCCPs in die Umwelt durch gewerbliche Nutzung wurden in ein paar Ländern geschätzt (Tab. 2-3) [Tomy, 1998a].

Tab. 2-3: SCCP-Emissionen durch gewerbliche Nutzung

Land	Menge/ Jahr
Schweden	227 t/ 1990
USA	161 t/ 1991
Deutschland	250 kg/ 1991

Über das Verhalten der verschiedenen Komponenten der CP-Gemische ist wenig bekannt. Studien zur Verteilung zwischen den Kompartimenten, zur Persistenz, zur abiotischen oder biotischen Transformation oder zum Verhalten in Nahrungsketten liegen kaum vor. Es lässt sich aber vermuten, dass die verschiedenen Chlorparaffine in ihren Eigenschaften anderen chlorierten Kohlenwasserstoffen ähneln. Aus dem relativ hohen $\log K_{ow}$ sowie den geringen Dampfdruck lässt sich ableiten, dass sie in der Atmosphäre und in Gewässern eher an Partikel gebunden vorliegen, beispielsweise an Aerosolen oder Staubpartikel in der Luft bzw. an Schwebstoffen oder Sedimenten im Wasser. Auch ein Ferntransport über Luft- und Meeresströmungen zur Arktis hin, wie bei PCBs und Chlorkohlenwasserstoffpestiziden, ist zu erwarten. Bei niedrigen Temperaturen, einer langandauernden Schneedecke und geringerer Lichtintensität sollte der Abbau noch langsamer verlaufen als in südlicheren Regionen, so dass im arktischen Bereich die höchsten Konzentrationen auftreten müssten. Tatsächlich wurden CPs in produktionsfernen Regionen wie den Tiroler Alpen und der kanadischen Arktis nachgewiesen [Filyk, 2002]. Der Ferntransport der CPs verläuft wahrscheinlich hauptsächlich über die Luft. Auch der bekannte Effekt der Fraktionierung von Gemischen aus Verbindungen mit unterschiedlichem Dampfdruck während des Ferntransportes, der zur Anreicherung der am leichtesten flüchtigen Verbindungen im Bereich der höchsten Breitengrade führt, konnte festgestellt werden [Marvin, 2003]. Als weiterer Transportweg wird, trotz der generell geringen Wasserlöslichkeit der CPs, Oberflächen- und Grundwasser angenommen, wobei die Verfrachtung in partikelgebundener Form stattfinden kann [Lahaniatis, 2001]. Die wenigen Studien reichen aber für einen Vergleich des Verhaltens verschiedener Komponenten nicht aus. Allerdings lässt sich bereits jetzt feststellen, dass CPs, und zwar vor allem die kurzkettigen, wie andere Chlorkohlenwasserstoffe ubiquitär verbreitet sind. Rückstände wurden in so unterschiedlichen Proben wie Wasser, Sediment, Fettgewebe und menschlicher Niere sowohl in Industrieregionen als auch in größerer Entfernung davon gefunden

[Campbell, 1980]. Die Daten ergaben nicht nur höhere Werte in den Industrieregionen, sondern auch, wie zu erwarten ist, eine höhere Anreicherung im Sediment gegenüber dem Wasser. Die durchschnittlichen Konzentrationen liegen in der Größenordnung von ppb bis ppm.

Mittlerweile liegen Zusammenstellungen der Gehalte von CPs in allen Kompartimenten vor [IPCS, 1996; Tomy, 1998; Lahaniathis, 2001; Campbell, 1980]. Analysiert wurden Wasser, Sedimente, Klärschlamm, aquatische Lebewesen verschiedener trophischer Stufen sowie Vögel, terrestrische Säugetiere, Nahrungsmittel, menschliche Organe, Gewebe und Muttermilch, wobei die Anzahl der untersuchten Proben bei letzteren vergleichsweise klein ist. Auch über das Vorkommen von CPs in der Luft liegen wenig Untersuchungen vor. Peters veröffentlichte die ersten Daten über die atmosphärische Belastung in Großbritannien. Der Mittelwert betrug $320 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$. Die Autoren betonten, dass die gefundenen CP-Konzentrationen in der gleichen Größenordnung wie die der PCBs liegen und damit einen entscheidenden Anteil an der CKW-Kontamination der Atmosphäre darstellen [Peters, 2000]. Vor kurzem wurde über CPs in Hausstaub berichtet. Von 58 nachgewiesenen Chemikalien in 62 Hausstaubproben zählten CPs zu den Hauptkomponenten (an zweiter Stelle nach den Phthalaten). 95 % der Proben wiesen eine CP-Konzentration von 10 bis $180 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ auf [Kertsen, 2003].

Sedimente wurden zusammen mit aquatischen Organismen am häufigsten analysiert. Die weltweit gefundenen Konzentrationen waren je nach Region und Probenart (Meer, Hafen, Flüsse, Seen) unterschiedlich, aber insgesamt in der Größenordnung von 2 bis $14.000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ Trockenmasse für SCCPs und MCCPs [Lahaniathis, 2001; Tomy, 1998a]. In der Region Ulm (Deutschland) berechnete Rieger [1995b] die Anreicherung von CPs in Sedimenten bzw. Klärschlamm gegenüber der Wasserphase und erhielt ein Faktor von 1.000. Nicholls [2001] fand ebenfalls höhere Konzentrationen von CPs in Sedimenten als in Wasser an verschiedenen Orten in England und Wales (Tab. 2-4). Bei den Fischproben stammten die meisten aus nördlichen Regionen und zwar aus Kanada, Grönland und den USA [Tomy, 1998a], der Ostsee und Schweden [Jansson, 1993] sowie der Nordsee [Reth, 2003; Zencack, 2003a]. Die Konzentrationen von CPs sind unterschiedlich, aber da die Anzahl an untersuchten Proben groß ist, kann man sehen, dass die Fische generell belastet sind. Ein paar

Proben aus südlichen Regionen (Marmara Sea, Mittelmeer) zeigen ebenfalls eine Belastung der Fische mit CPs. Die Konzentrationen lagen in der Größenordnung von 75 bis 1.217 ng·g⁻¹ Fett [Coelhan, 2000]. Die CP-Konzentrationen in verschiedenen Kompartimenten sind in Tab. 2-4 zusammengefasst.

Tab. 2-4: SCCP-Konzentrationen in Umweltkompartimenten

Art der Probe	SCCPs	Konzentration	Herkunft	Literatur
Luft	C ₁₀₋₁₃ : 60 %	43-1.085 pg·m ⁻³	Lancaster (Großbritannien)	Peters, 2000
Wasser in industriennahen Regionen	C ₁₀₋₁₃ : 60 %	<0,15-0,3 µg·l ⁻¹	USA	Tomy, 1998a
Wasser in industriefernen Regionen	C ₁₀₋₁₃ : 50-70 %	0,02-0,05 µg·l ⁻¹	Kanada	Tomy, 1998a
Wasser flussabwärts einer Kläranlage	C ₁₀₋₁₃ : 63 %	0,3-1,1 µg·l ⁻¹	Barcelona (Spanien)	Catells, 2004a
	C ₁₀₋₁₃	7,6-220 ng·µl ⁻¹	Tokyo, Osaka (Japan)	Tagasuka, 2003
Flusswasser aus Industriegebieten	C ₁₀₋₁₃ : 50, 56, 63 %	0,1-1,7 µg·l ⁻¹	England, Wales	Nicholls, 2001
Seesedimente	C ₁₀₋₁₃ : 60-70 %	2-256 µg·kg ⁻¹	Kanada	Tomy, 1998a
	C ₁₀₋₁₃ ~ 60 %	10-250 ng·g ⁻¹ Trockenmasse	Lake Ontario (Kanada)	Marvin, 2003
Flusssedimente	C ₁₀₋₁₃ : 50-70 %	bis 181 ng·g ⁻¹ Trockenmasse	Tschechische Republik	Stejnarova, 2005
Sedimente von Deponien	C ₁₀₋₁₃ : 55,5 %	330-19.400 ng·g ⁻¹ Feuchtgewicht	Südnorwegen	Borgen, 2003
Sedimente aus industriennahen Gewässern	C ₁₀₋₁₃ : 50, 56, 63 %	200-65.000 ng·g ⁻¹ Trockenmasse	England, Wales	Nicholls, 2001

Art der Probe	SCCPs	Konzentration	Herkunft	Literatur
Klärschlämme	C ₁₀₋₁₃ : 62 %	1.000- 65.000 µg·kg ⁻¹	Ulm (Deutschland)	Rieger, 1995a
	C ₁₀₋₁₃ : 60 %	1.200- 40.000 µg·kg ⁻¹	USA	Tomy, 1998a
biologische Proben ^a	C ₁₀₋₁₃ : 60 %	130-1.600 ng·g ⁻¹ Trockenmasse	Schweden	Tomy, 1998a
biologische Proben ^c	C ₁₀₋₁₃ : 63 %	24-162 ng·g ⁻¹ Fett	Weltweit	Lahaniatis, 2001
Blaubarsch	C ₁₀₋₁₃ : 53-65 %	326-1.217 ng·g ⁻¹ Fett	Marmara See, Mediterranen	Coelhan, 1999
Kabeljau, Kliesche	C ₁₀₋₁₃ : 55,5 %	90-287 ng·g ⁻¹ Frischgewischt	Nord und Ostsee	Reth, 2003
Saibling	C ₁₀₋₁₃	911 ng·g ⁻¹ Fett	Sölden (Österreich) (2799 Metern)	Krautter, 2002
biologische Proben ^b	C ₁₀₋₁₃ : 60-70 %	106-1.363 ng·g ⁻¹ Trockenmasse	Kanada, Grönland	Tomy, 1998a
	C ₁₀₋₁₃ : 60 %	150-770 ng·g ⁻¹ Frischgewischt	St. Lawrence Fluss (Kanada)	Tomy, 2000a

a: Heringe, Kegelrobben, Ringelrobben, arktische Saiblinge, Renken

b: Ringelrobben, Walrosse, Weißwale

c: verschiedene marine Arten

Tab. 2-5: CP-Konzentrationen (in µg·kg⁻¹) in menschlichen Organen [Campbell, 1980]

CPs	Art der Probe	Konzentration
C ₁₀₋₂₀ : 45-52 %	Gehirn	< 50-80
C ₁₀₋₂₀ : 45-52 %	Leber	< 50-1.500
C ₁₀₋₂₀ : 45-52 %	Niere	< 50-200
C ₁₀₋₂₀ : 45-52 %	Fettgewebe	< 50-140

Tab. 2-6: CP-Konzentrationen (in $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) in Nahrungsmitteln [Campbell, 1980]

CPs	Art der Probe	Mittlere Konzentration (Probenzahl)
C ₁₀₋₂₀ : 45-52 %	Obst und Gemüse	25 (16)
C ₁₀₋₂₀ : 45-52 %	Molkereiprodukte	300 (13)
C ₁₀₋₂₀ : 45-52 %	Pflanzenöle und Zubereitungen	150 (6)

2.1.5 Bioakkumulation

Die zur Zeit vorliegenden Rückstandswerte bestätigen die auf dem relativ hohen $\log K_{ow}$ beruhende Annahme einer Anreicherung von CPs in Organismen. Tatsächlich wurden bezüglich des Vorkommens von CPs in der Umwelt überwiegend biologische Proben untersucht. Allerdings finden sich Biokonzentrations- oder Bioakkumulationsfaktoren in der Literatur bisher nur für wenige Organismengruppen. Die Werte sind bei Muscheln (223-138.000) im Durchschnitt sehr viel höher als bei Fischen (7-7.155) und bei Algen ($< 1-7,6$). Dies spricht dafür, dass bei aquatisch lebenden Arten die Aufnahme über die Oberfläche überwiegt. Bei Fischen sind die Kiemen ein Aufnahmeweg. Innerhalb der Organismen sollten die höchsten Konzentrationen in der Fettphase vorliegen, also im Körperfett und den fettreichen Organen wie Leber, Niere und vor allem in Eingeweide. Bei Fischen ist dies teilweise der Fall. Studien an Regenbogenforellen mit radioaktiv markiertem C₁₀₋₁₂: 58 % zeigten hohe BCFs für Muskeln, Leber und vor allem in Eingeweide. Bei Muscheln reicherten die Verdauungsdrüsen am meisten an [IPCS, 1996]. Biomagnifikation von einem trophischen Niveau zum anderen tritt offenbar u. a. bei kurzkettigen CPs mit einem Chlorgehalt von mehr als 60 % auf (Tab. 2-7). Möglicherweise werden Verbindungen mit geringerem Chlorgehalt schneller eliminiert [Fisk, 1996, 1998a]. Ein Transfer über die Nahrungskette ist jedoch auch bei letzteren nicht auszuschließen. Studien mit ¹⁴C-markierten CPs zeigten außerdem, dass mittel- und langkettige CPs weniger schnell ausgeschieden werden als kurzkettige [Tomy, 1998a]. Eine Korrelation der Anreicherungsfaktoren mit dem $\log K_{ow}$ war bei all diesen Untersuchungen nicht nachweisbar, so dass eine Übertragung der Messdaten auf andere Arten oder Gemische unsicher ist. Da Fische in vielen Regionen eine wichtige Ernährungsquelle

darstellen, sind diese Ergebnisse bedenklich. Allerdings liegen kaum Untersuchungen von Muttermilch bzw. Blut vor. Ebenso fehlen Daten über mögliche Geoakkumulation. Der Übergang der CPs vom Wasser in das Sediment bzw. den Boden erfolgt entweder durch Deposition der Partikelphase oder durch direkte Adsorption der CPs an bereits abgelagerte Partikel. Zur Akkumulation im Boden liegen sehr wenig Untersuchungen vor [Tomy, 1998a], jedoch ist aufgrund der hohen K_{ow} -Werte und der relativ geringen Abbaubarkeit von CPs mit einem hohen Geoakkumulationspotenzial zu rechnen. Ebenso fehlen Untersuchungen an Pflanzen. Eine Bioakkumulation in Pflanzen ist allerdings wegen der starken Adsorption an Boden und der geringen Konzentration in der Atmosphäre kaum zu erwarten [Rieger, 1995b].

Tab. 2-7: Biomagnifikationsfaktoren (BMF) von Chlordecanen

CPs	BMF
$C_{10}H_{17}Cl_5$	0,1-0,7
$C_{10}H_{16}Cl_6$	0,7-1,5
$C_{10}H_{15}Cl_7$	1,0-1,6
$C_{10}H_{16}Cl_8$	1,4-1,6

In Regenbogenforellen variierten die Halbwertszeiten für markierte C_{10-12} : 58 % ($3,1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) je nach Organen zwischen 10 und 23 Tagen und in Muscheln zwischen 13 und 20 Tagen bei einer C_{10-12} : 58 %-Konzentration von $2,35 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [IPCS, 1996].

2.1.6 Abbau

Abiotischer Abbau:

Die Abbaubarkeit von CPs in der Atmosphäre ist relativ gering. Der atmosphärische Abbau verläuft hauptsächlich als direkt UV-induzierte, reduktive Dehalogenierung und Dehydrohalogenierung. Da das Adsorptionsmaximum bei ca. 200 nm liegt, werden CPs in der Troposphäre, d. h. bei $> 290 \text{ nm}$, nicht umgewandelt [Lahaniatis, 2001]. Allerdings können Metallionen, etwa in Staubpartikeln, als Katalysatoren für eine Dehydrochlorierung fungieren [IPCS, 1996]. Ein anderer atmosphärischer Prozess ist die Photooxidation. Dabei wird ein

H-Atom durch OH-Radikale abstrahiert. Atkinson berechnete für die H-Abstraktion eine Halbwertszeit von 7,2 Tage für SCCPs mit 70 % Chlorgehalt und von 0,9 Tage für langkettige CPs (C_{18-30} , mit 50 % Chlorgehalt). Da aber die CPs wegen ihres hohen Adsorptionsvermögens insgesamt nur kurze Zeit in der Gasphase verbleiben, können die Gasphasenreaktionen vernachlässigt werden [Atkinson, 1986]. Thermisch sind die CPs unter natürlichen Bedingungen stabil. Zersetzung bzw. Veränderungen in der Zusammensetzung wurden nicht unter Umweltbedingungen, sondern bei Temperaturen von mehreren hundert Grad beobachtet. Pyrolyse-Experimente haben gezeigt, dass die Zersetzungsprodukte von der Kettenlänge und dem Chlorgehalt abhängig sind. Die Pyrolyse von Dodecanverbindungen mit einem Chlorgehalt von 59 % führt zu chlorierten und nicht chlorierten aromatischen Verbindungen und mit 70 % Chlorgehalt zu polychlorierten aromatischen Verbindungen. Bei der Verbrennung von Chlorparaffinen entstehen polychlorierte aromatische Verbindungen [Bergman, 1984].

Im Verlauf mehrerer Monate unterliegen CPs im Wasser unter umweltrelevanten Bedingungen einer nicht näher untersuchten Veränderung, vermutlich einer Hydrolyse, deren Ausmaß von der Wasserlöslichkeit abhängt [BUA, 1993].

Biotischer Abbau:

Bei Untersuchungen mit ^{14}C -markierten CPs in Fischen, Vögeln und Säugetieren wurde ^{14}C - CO_2 nachgewiesen, jedoch nicht in Muscheln [BUA, 1993]. CPs werden in Warmblütern schneller metabolisiert als in Fischen. Der Abbau in Säugetieren erfolgt in erster Linie unter CO_2 -Abspaltung und zwar in Abhängigkeit von der Tierart sowie vom Chlorgehalt der CPs. Bei einer Untersuchung mit Mäusen, denen C_{12} -Gemische verabreicht wurden, bildeten diese CO_2 , wobei die ausgeatmete Menge abnahm, je größer der Chlorgehalt war [Darnerud, 1984].

Fisk [1998b] untersuchte den Abbau von CPs durch Oligochaeten in Sedimenten. Als Modellsubstanzen wurden markierte C_{12} : 56 % und 69 % (Polychlorierte Dodecane mit 56 % und 69 % Chlorgehalt) sowie C_{16} : 35 % und 69 % verwendet. Die Biotransformation wurde durch das Verhältnis von mit Toluol extrahierbarer zu nicht-extrahierbarer Radioaktivität bestimmt. Die ermittelten Halbwertszeiten betragen 13 Tage für $C_{12}H_{20}Cl_6$, 3 Tage für $C_{10}H_{16}Cl_{10}$, 12 Tage für $C_{16}H_{31}Cl_3$ und 6 Tage für $C_{16}H_{21}Cl_{13}$. Diese Ergebnisse zeigen, dass

mit steigendem Chlorgehalt der jeweiligen CPs der Bioabbau in aeroben Sedimenten abnimmt.

CPs gelten als nicht bakteriell abbaubar. Jedoch ist ein solcher Abbau unter bestimmten Bedingungen teilweise möglich. Von den bisherigen Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass SCCPs mit niedrigem Chlorgehalt (bis zu 50 %) in der Umwelt in Gegenwart von manchen adaptierten Mikroorganismen langsam abgebaut werden. Die Abbaurate hängt von der Kettenlänge und dem Chlorgehalt ab. Die Metabolisierung nimmt mit zunehmendem Chlorgehalt ab. Andere Mikroorganismen benötigen eine zusätzliche Kohlenwasserstoffquelle. CPs mit einem Chlorgehalt von 40 bis 70 % konnten durch Belebtschlamm einer kommunalen Kläranlage sowie durch Bodenbakterien, die aus Anreicherungskulturen mit n-Hexadecan als alleiniger Kohlenstoffquelle stammten, nicht metabolisiert werden. Dagegen war eine Cometabolisierung in einem Mischsubstrat aus CPs und n-Hexadecan durch Mischkulturen von Bodenbakterien teilweise möglich [Omari, 1987]. Unter anaeroben Bedingungen werden CPs durch Bakterien weder abgebaut, noch in Gegenwart anderer Kohlenstoffquellen cometabolisiert [Madeley, 1980; BUA, 1993].

2.1.7 Toxizität

Die meisten Studien über die Toxizität von CPs wurden Ende der 70er und Anfang der 80er Jahre durchgeführt. Dabei wurde mit kommerziellen CP-Gemischen gearbeitet. Die akute und chronische Toxizität wurde an verschiedenen Organismen bestimmt (Tab. 2-8). Bei Fischen liegen die letalen Konzentrationen in der Größenordnung von $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ und damit über der Wasserlöslichkeit der CPs [NIH, 1986; Tomy, 1998a]. Eine relativ hohe akute Toxizität wurde für Daphnien ebenfalls gefunden. Die gemessenen EC_{50} -Werte lagen im Bereich von $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [Koh, 2000].

Das Hauptproblem bei SCCPs ist die chronische Toxizität. In einer über zweijährigen Studie mit C_{12} : 60 % Chlorgehalt an Ratten und Mäusen wurden eine Gesamtgewichtsreduktion und eine Gewichtszunahme der Leber und Niere beobachtet sowie u. a. das Auftreten von verschiedenen Tumoren [BRF, 2002]. Teratogene Effekte wurden ebenfalls beobachtet, mit

NOEL-Werten von $500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Körpergewicht·Tag⁻¹ für Ratten und $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Körpergewicht·Tag⁻¹ für Hasen [Tomy, 1998a]. Chronische und subchronische Langzeiteffekte (Neurotoxizität, Verhaltensänderungen, Gleichgewichtsstörungen) wurden vor allem bei aquatischen Wirbellosen und Fischen beobachtet. Eine Übersicht über die Daten zur Toxizität von SCCPs findet sich in Tab. 2-8.

Tab. 2-8: Toxikologische Daten für unterschiedliche Organismen

Organismen	Werte	Expositionsdauer	Literatur
Regenbogenforellen	C ₁₀₋₁₃ : 58 %: LC50: $340 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	60 Tage	Tomy, 1998a
Daphnia magna	C ₁₀₋₁₂ : 58 %: NOEC: $5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	21 Tage	Filyk, 2002;
	C ₁₀₋₁₂ : 58 %: NOEC: $7,3 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	28 Tage	Tomy, 1998a
Miesmuscheln	C ₁₀₋₁₃ : 58 %: NOEC < $13 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	60 Tage	Tomy, 1998a
Ratten	NOEC C ₁₀₋₁₃ : 56 %: $51 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ NOEC C ₁₀₋₁₃ : 58 %: $74 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	14 Tage	Tomy, 1998a
Mäuse	LD ₅₀ > $27 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Körpergewicht		NIH, 1986

Die gesundheitlichen Auswirkungen beim Menschen sind unklar. Gemäß der deutschen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe handelt es sich bei den Chlorparaffinen um Stoffe der Kategorie 3B, die in in-vitro- oder Tierversuche auf eine mögliche krebserzeugende Wirkung beim Menschen hinweisen [MAK und BAT-Werte-Liste, 2002]. Eine maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) für Chlorparaffine existiert aber nicht und ihre Anwendung ist erlaubt.

2.1.8 Gesetzliche Regelungen

Im Jahr 1999 erschien eine Risikobewertung für SCCPs (Risk Assessment about SCCP, Nov. 1999) und Ende Juni 2002 wurde vom Europäischen Parlament und vom Europäischen Rat der EU eine neue Richtlinie erlassen [Richtlinie 2002/45/EG]. Sie sieht eine Einschränkung für die Verwendung von CPs in der Metallindustrie sowie in Fetten, die zum Einfetten von

Lederprodukten, aber auch als Weichmacher in Lederprodukten verwendet werden, vor. Die Richtlinie sieht ebenfalls einen Höchstwert für SCCPs von 1 % in all diesen Produkten vor. Nach der EU-Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EC, geändert durch Entscheidung 2455/2001/EG) wurden SCCPs in die prioritären Liste aufgenommen, für die gilt, dass eine Konzentration von annähernd Null erreicht werden sollte. Grenzwerte sind für C₁₀₋₁₃ in Binnengewässern (0,4 µg·l⁻¹) und in Meerwasser (0,1 µg·l⁻¹) im Gespräch [Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, mündliche Mitteilung]. In Europa wurden SCCPs als Karzinogene der Stufe 3 eingeordnet [Eurochlor, 2002]. Auch in die EU-Richtlinie zur Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe (98/98/EG) wurden SCCPs aufgenommen [Richtlinie 98/98/EG]. Auch die EPA nahm Ende 1994 die SCCPs in die Liste Toxic Release Inventory (TRI) auf. Damit sind diese Chemikalien als Krebs erregend und reproduktionstoxisch einzustufen [EPA, 1994]. In Kanada wurden die SCCPs 1993 durch den Canadian Environmental Protection Act als toxisch eingestuft, ebenfalls basierend auf Studien an Tieren.

2.2 Synthese der Chloralkane und -alkene

2.2.1 Synthese der Chloralkane

Bevor Bolley in den Jahren von 1856 bis 1858 die ersten Erfolge bei der Chlorierung von Paraffinen hatte, dachten die Chemiker, es sei unmöglich, solche Verbindungen zu chlorieren. 40 Jahre später (1910) wurde die Herstellung von hochchlorierten CPs durch radikalische Chlorierung von Paraffinen patentiert [Hardie, 1964]. Seit 1930 werden CP-Gemische mit einem Grundgerüst von 10 bis 30 Kohlenstoffen und 50 bis 70 % Chlorgehalt industriell hergestellt und vielseitig verwendet.

Die radikalische Chlorierung von Kohlenwasserstoffen wird in der industriellen Herstellung in der Regel durch UV-Strahlung, erhöhte Temperatur oder den Zusatz von Radikalbildern (Initiatoren) gestartet. In jedem Fall entsteht eine große Anzahl von Produkten mit unterschiedlicher Zahl und Verteilung von Chloratomen (Anhang, Tab. 7-1). Die Einführung des Substituenten verläuft statistisch bevorzugt an sekundären C-Atomen (Reihenfolge der

Reaktivität $R_2CH > RCH_2 > CH_3$). Entsprechend ist die Chlorierung von n-Paraffinen überwiegend eine Chlorierung von Methylengruppen. Bereits vorhandene Substituenten behindern die weitere Einführung von Cl. Die Selektivität nimmt mit steigender Kettenlänge ab. Eine statistische Berechnung der maximalen Zahl an Isomeren für Alkane gegebener Kettenlänge, allerdings ohne Berücksichtigung der Enantiomere, ergab für kurz- bzw. mittelkettige CPs bei jeweils maximalem Chlorierungsgrad die Zahl von 7.820 bzw. 119.749 Isomeren [Tomy, 1998a; Shojania, 1999; Nicholls, 2001].

Bisherige Forschungsarbeiten konzentrierten sich auf eine Erhöhung der Selektivität durch Verwendung verschiedener Radikalstarter (Initiatoren) statt UV-Strahlung, Variation von Chlorierungs- und Lösungsmittel bzw. Zusatz von Hilfsstoffen (Induktoren, Oberflächenkatalysatoren, u. a.). Auch die Verzweigung des verwendeten Alkans wurde in manchen Versuchen ausgenutzt. Beispielsweise wurde bei der Monochlorierung von Heptan ursprünglich mit Dialkyl-N-Chloramin (R_2NCl) gearbeitet. Dabei entstanden im Fall von $R = CH_3$, 2- und 3-Chlorheptan in einem Verhältnis von 56/29 und im Fall von $R =$ Isobutyl, beide im Verhältnis von 64/23 [Bernardi, 1968]. Dagegen war die Reaktivität der CH_3 -Gruppe bei der Monochlorierung eines Isoalkans (Isopentan) mit R_2NCl ($R =$ Di-tert-butyl) aufgrund der sterischen Hinderung ca. doppelt so hoch wie die der CH -Gruppe [Deno, 1971]. Später wurde R_3NCl auch für die Chlorierung von n-Alkanen (Pentan bis Dodecan) eingesetzt [Deno, 1979]. Allerdings entstanden immer noch viele Produkte, im Fall von Decan mono- bis pentachlorierte, wobei lediglich in Abhängigkeit von der Größe des Restes am Chlorierungsmittel die Produktmengenverhältnisse unterschiedlich waren.

Unabhängig vom Chlorierungsmittel wurden auch verschiedene Lösungsmittel verwendet. Die Photochlorierung von 2,3-Dimethylbutan mit Cl_2 wurde in insgesamt 62 unterschiedlichen Lösungsmitteln getestet, davon 38 aromatische und 24 nicht aromatische, in ersteren war die Selektivität höher. Beispielsweise steigt die relative Geschwindigkeitskonstante k_{ter}/k_{prim} von 3,5 in CCl_4 bis 14,7 in Benzol. Eine Erklärung dafür wäre die Bildung eines „Komplexradikals“ zwischen Chloratomen und Benzol. Dieses ist weniger reaktiv und daher selektiver als freie Chlorradikale [Russel, 1958; Bunce, 1985]. Später zeigte Dneprovskii [1998] bei der Photochlorierung von Hexan, Heptan und Octan, dass die Selektivität in nicht aromatischen Lösungsmitteln umso geringer ist, je höher das

Lösungsmittel chloriert ist. Im Fall von Hexan sinkt $k_{\text{sek}}/k_{\text{prim}}$ von 4,61 in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ bis auf 1,81 in CCl_4 .

Zur neuesten Entwicklung gehören verschiedene Kombinationen der üblichen Initiatoren (AIBN, Peroxide o. a.) mit Induktoren; dies sind z. B. kleine Olefine, die unter Chlorierungsbedingungen selbst ein Cl-Radikal an die Doppelbindung bilden und dann mit den anderen Alkanen weiterreagieren. Für solche Zwecke werden Ethylen, Vinylchlorid und Chlorpropen verwendet [Strizhakova, 2000]. Eine weitere Alternative besteht in der Oberflächenkatalyse durch Zugabe von Zeolithen. So schützt die Adsorption die CH_2 -Gruppen der Alkane und lässt die endständigen Kohlenstoffatome reaktiver gegenüber Chlorradikalen werden. Bei der Photochlorierung von Dodecan mit Cl_2 in Gegenwart von Zeolithen stieg die Selektivität mit sinkendem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis [Turro, 1988]. Das Hauptprodukt war in diesem Fall 1-Chlordodecan.

Trotz der vielen Untersuchungen zur Synthese von Chloralkanen im Allgemeinen finden sich in der Literatur kaum Beschreibungen der gezielten Darstellung einzelner Chloralkane mit definierter Struktur. Lediglich verschiedene Chlordecane, -undecane und -dodecane wurden bisher hergestellt, wenn auch immer noch als Gemische von jeweils zwei bis drei Diastereomeren [Coelhan, 2003]. Für erstere wurde überwiegend HCl oder Cl_2 in CCl_4 mit AIBN bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ an 1,5,9-Decatrien addiert (Abb. 2-1). Nur die Struktur von 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan wurde mittels Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt [Frenzen, 1999]. Diese Chlordecane sind kommerziell bei Fa. Dr. Ehrenstorfer GmbH erhältlich (Tab. 2-9). Die Chlorundecane und -dodecane sowie ein Octachlordecan wurden durch radikalische Addition von CCl_4 mit AIBN als Radikalstarter (sechstägiges Kochen) an das Alkangerüst hergestellt. Bei dieser Methode wurde die Alkylkette um zwei C-Atomen verlängert, beispielsweise entstanden aus 1,7-Octadien das 1,1,1,3,8,10,10,10-Octachlordecan, aus 1,8-Nonadien das 1,1,1,3,9,11,11,11-Octachlorundecan und aus 1,9-Decadien das 1,1,1,3,10,12,12,12-Octachlordodecan.

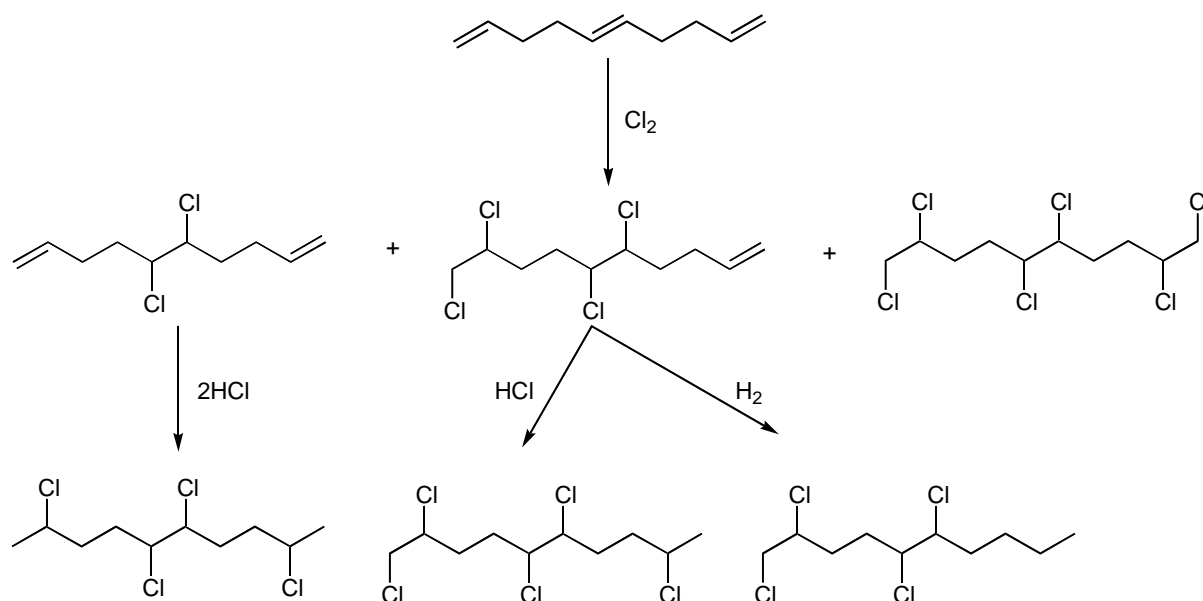


Abb. 2-1: Schema der Synthese von einzelnen Chlordecanen nach Coelhan [2003]

Andere kommerziell erhältliche Chlordecane mit niedrigem Chlorgehalt (1-Chlordecan, 1,2-Dichlordecan; 1,10-Dichlordecan) kommen nicht in den technischen Chlorparaffinen vor und werden deshalb nicht betrachtet.

Tab. 2-9: Im Handel erhältliche Chlordecane

Formel	Chlordecane	CAS-Nr. oder Firma
$C_{10}H_{21}Cl$	1-Chlordecan	1002-69-3
$C_{10}H_{20}Cl_2$	1,10-Dichlordecan	2162-98-3
$C_{10}H_{20}Cl_2$	1,1-Dichlordecan	3162-62-7
$C_{10}H_{20}Cl_2$	1,2-Dichlordecan	Chiron AS
$C_{10}H_{18}Cl_4$	1,1,1,3-Tetrachlordecan	Chiron AS
$C_{10}H_{18}Cl_4$	2,5,6,9-Tetrachlordecan	Dr. Ehrenstorfer GmbH
$C_{10}H_{18}Cl_4$	1,2,9,10-Tetrachlordecan	Dr. Ehrenstorfer GmbH
$C_{10}H_{17}Cl_5$	1,2,5,6,9-Pentachlordecan	Dr. Ehrenstorfer GmbH
$C_{10}H_{16}Cl_6$	1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan	Dr. Ehrenstorfer GmbH
$C_{10}H_{16}Cl_6$	1,1,1,3,8,10-Hexachlordecan	Chiron AS
$C_{10}H_{14}Cl_8$	1,1,1,3,8,10,10,10-Octachlordecan	Chiron AS

2.2.2 Synthese der Chloralkene

Da bei Alkenen die Chloranlagerung durch die vorhandenen Doppelbindungen gesteuert wird, ist die Chlorierung von Alkenen generell selektiver. Entsprechend ist der erste Schritt zur Darstellung definierter Chloralkene die gezielte Synthese des geeigneten Alkens. In der nächsten Stufe werden diese dann durch elektrophile Addition chloriert. In Tab. 2-10 sind die im Handel erhältlichen Decene zusammengefasst.

Tab. 2-10: Im Handel erhältliche Decene

Formel	Decene	CAS-Nr.
$C_{10}H_{16}$	1,5,9-Decatrien	13393-64-1
$C_{10}H_{16}$	1,4,9-Decatrien	10124-98-8
$C_{10}H_{16}$	1,3,5-Decatrien	96444-01-8
$C_{10}H_{18}$	1,9-Decadien	1647-16-1
$C_{10}H_{20}$	1-Decen	872-05-9
$C_{10}H_{20}$	4-Decen	19398-89-1
$C_{10}H_{20}$	5-Decen	7433-56-9

Von den verschiedenen Synthesemöglichkeiten werden hier nur diejenigen berücksichtigt, die zu hochchlorierten Chlordecanen führen. Für die Herstellung von Alkenen gibt es eine Reihe von Standardmethoden (Wittig-Reaktion, Eliminierung von verschiedenen Substituenten o. a.), die in der Literatur ausreichend beschrieben sind. Mit Ausnahme der Wittig-Reaktion (30-minütige Umsetzung von Hexadienal mit Crotyltriphosponiumbromid in THF, Ausbeute > 50 % [Petek, 1991]) sind sie überwiegend nicht geeignet für die Synthese hochchlorierter Decane. Für die Herstellung der letzteren existieren mehrere Wege, die jeweils für die Synthese von Decatetraen bzw. Decapentaen entwickelt wurden.

Synthese von Decatetraen:

Von dieser Verbindung wurden zwei Isomere hergestellt, 1,3,7,9-Decatetraen und 2,4,6,8-Decatetraen, beide mit je zwei unterschiedlichen Synthesewegen. In beiden Fällen handelte es

sich bei dem Decatetraen nicht um das Hauptprodukt. 1,3,7,9-Decatetraen wurde in einem Fall mittels Grignard-Reaktion gewonnen, im zweiten Fall ergab es sich als Nebenprodukt bei der Oxidierung von Pentadienyllithium. Bei der ersten Möglichkeit wird 5-Brom-1,3-pentadien mit dem Grignard-Reagens Pentadienylmagnesiumbromid in Gegenwart von CuCl als Katalysator umgesetzt, wobei sich zusätzlich zum 3-Vinyl-1,5,7-octatrien (Hauptkomponente) das 1,3,7,9-Decatetraen als Nebenkomponekte zusammen mit weiteren Tetraenen ergibt [Culshaw, 1993]. Bei der zweiten Möglichkeit wird n-BuLi und 1,4-Pentadien bei -30 °C in THF gemischt und in das Gemisch bei Raumtemperatur O₂ eingeblasen. Dabei entsteht ein Gemisch von 2,4-Pentadien-1-ol, 1,4-Pentadien-3-ol, 6-Vinyl-1,3,7-Octatrien und 1,3,7,9-Decatetraen [Di Maio, 1973].

2,4,6,8-Decatetraen wurde zuerst synthetisiert durch Hydrogenierung von 2,8-Decadien-4,6-diin. Dabei ergab sich dieses Decatetraen als Nebenprodukt mit einer Ausbeute von 13 %. Das nicht im Handel erhältliche Edukt war das Resultat einer Dimerisierung von 2-Penten-4-in mittels CuCl/NH₄Cl in MeOH/H₂O 50 % [Marvell, 1967]. Später wurde 2,4,6,8-Decatetraen über einen anderen Weg gewonnen, und zwar durch Alkylierung von Pentadienyldithiocarbamat mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) und CH₃I in THF. Das Produkt der temperaturinduzierten sigmatropen Umlagerung wurde wiederum mit LDA und Crotylbromid (1-Brom-2-buten) alkyliert. Die Überführung von MeI und Li₂CO₃ in DMF unter Argon führte zu dem gewünschten 2,4,6,8-Decatetraen mit einer Ausbeute von 75-80 % [Hayashi, 1983].

Synthese von Decapentaen:

Durch Reaktion von 5-Chlor-1,3-pentadien mit Natriumamid (NaNH₂) in flüssigem Ammoniak lässt sich in einem Schritt 1,3,5,7,9-Decapentaen erhalten. Der Nachteil dieser einstufigen Synthese ist die niedrige Ausbeute von 5 % [Mebane, 1952]. Eine nur wenig höhere Ausbeute von 9 % resultiert bei der Umlagerung von trans-5-Decen-1,9-diin in basischem Milieu. Als Reagenzien für die Herstellung des Endiins dienen Allenylmagnesiumbromid (CH₂CHCHMgBr) und trans-1,4-Dibrom-2-buten, die beide in Ether in Gegenwart von CuCl zu 1,9-Decadiin reagieren. Die Isomerisierung des Diins erfolgt bei diesem Weg mit t-BuOK/tBuOH bei einer Temperatur von 75 °C, was zum hochgradig instabilen 1,3,5,7,9-Decapentaen hinführt [Sondheimer, 1961a, b]. Ein anderer Weg zum

1,3,5,7,9-Decapentaen verläuft über die Kondensation von Crotonaldehyd (2-Buten-1-ol) in Gegenwart von geringen Mengen von Essigsäure und Piperidin bei 5 Torr. Dabei ergibt sich 2,4,6-Octatrienal. Dies wird bei 0 °C in THF mit Vinylmagnesiumbromid umgesetzt. Dabei entsteht 2,4,6,10-Decatetraen-8-ol. Der Durchlauf des Alkohols durch eine Säule mit Al₂O₃ unter 50 Torr bei einer Temperatur von 270 °C gibt nach Kristallisation bei -20 °C das 1,3,5,7,9-Decapentaen mit einer Ausbeute von 7,5 % [Amico, 1980]. Für die Synthese von 1,3,5,7,9-Decapentaen wurden auch Bromethansulfonylbromid (BrCH₂SO₂Br) und 1,3,7-Octatrien verwendet. Die Reaktion beider miteinander läuft in CHCl₃ unter UV-Strahlung. Die Behandlung des Produktes mit Et₃N in CHCl₃ und danach mit t-BuKO gibt u. a. das gewünschte Decapentaen. Die Ausbeute beträgt 14 % [Block, 1986].

Chlorierung der Alkene:

Über diese Reaktion existiert sehr viel Literatur, vor allem über die elektrophile Addition von Cl₂. [Roberts, 1937; Freeman, 1975; Gevorkyan, 2002; Yamabe, 1988; Coelhan, 2003]. Das am meisten für diese Reaktion verwendete Lösungsmittel ist CCl₄. Die Reaktionstemperatur reicht von 0 bis ca. 20 °C. In neueren Arbeiten wurde auch die Chlorierung in ionischen Flüssigkeiten [Chiappe, 2001] oder mit verschiedenen Chloriden (SbCl₅, MoCl₅) [Heasley, 1976; San Filippo, 1975] beschrieben.

2.2.3 Strukturaufklärung

2.2.3.1 IR-Spektroskopie

Die bisher synthetisierten CPs wurden im Prinzip mit allen klassischen spektroskopischen Methoden untersucht. Allerdings liefern die IR-Spektren kaum verwertbare Informationen. Sie zeigen praktisch nur die Anwesenheit bzw. ungefähre Zahl von Chloratomen. Die IR-Spektren von technischen CP-Gemischen zeigen den gleichen Aufbau und sind bandenarm. Die typischen Absorptionsbanden liegen bei 1.260 und 680 cm⁻¹. Neben den CH-Schwingungen der Paraffine sind zwischen 800 und 600 cm⁻¹ einige intensiven Banden von CCl-Valenzschwingungen sichtbar sowie eine breite Bande bei 1.260 cm⁻¹. Der zunehmende Grad der Chlorierung ist an der Abnahme der relativen Intensität der CH-Banden erkennbar,

ohne dass sich der allgemeine Charakter der IR-Spektren ändert (Abb. 2-2) [Panzel, 1974]. Spektren von einzelnen Chloralkanen bestätigen dies. Sie werden alle von Banden bei ca. 3.000 cm^{-1} (CH-Valenz), ca. 1.450 cm^{-1} und 1.260 cm^{-1} (CH-Deformation) sowie $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ (C-Cl) beherrscht. Im Fall von höheren chlorierten Alkanen werden die Absorptionsbanden bei 1.450 und 1.260 cm^{-1} und vor allem bei 3.000 cm^{-1} kleiner, wie z. B. in $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_4$ und $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_4$ im Vergleich mit u. a. $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_2$ bzw. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2$. Die Stellung der Chloratome lässt sich den IR-Spektren nicht entnehmen (Abb. 2-3) [SDBS, 2004].

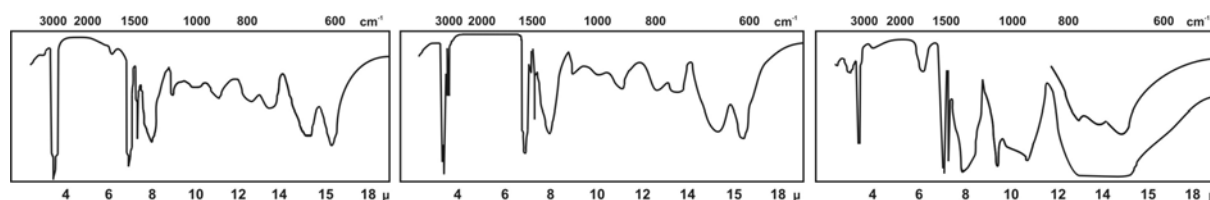


Abb. 2-2: IR-Spektren von technischen Chlorparaffinen, von links nach rechts: C_{14-17} : 40 %, C_{19-23} : 44 % und C_{10-13} : 71 % (Film)

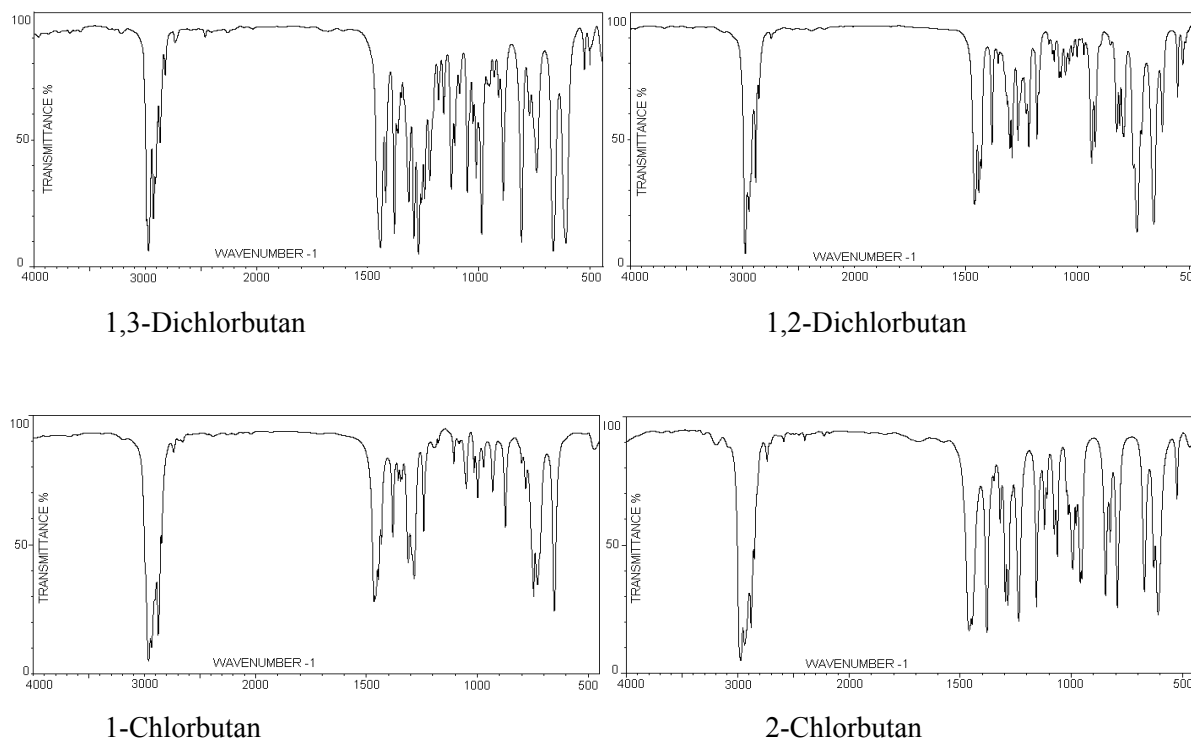


Abb. 2-3: IR-Spektren von chlorierten Butanen (Film)

2.2.3.2 NMR-Spektroskopie

Für die wenigen Chloralkane stehen nur ein paar NMR-Spektren zum Vergleich zur Verfügung. Die chemischen Verschiebungen sind in Tab. 2-11 zusammengefasst. Im Anhang sind die ^1H -NMR und ^{13}C -NMR-Daten einzelner Chloralkane aufgelistet (Anhang, Tab. 7-2 und Tab. 7-3) [mündliche Mitteilung; SDBS, 2004].

Charakteristisch bei ^1H -NMR ist eine Verschiebung von δ von 2,3 ppm bei Anwesenheit eines Chloratoms. Beispielweise gibt die Methylengruppe in einem Alkan ein Signal bei 1,3 ppm ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$), das dann bei Ethylchlorid ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$) bei 3,6 ppm erscheint. Mit ^{13}C -NMR lässt sich der Einfluss der Chloratome auf die chemische Verschiebung noch besser schätzen (Tab. 2-11 und im Anhang, Tab. 7-3). Möglicherweise bewirkt die Anwesenheit eines Chloratoms eine Abschirmwirkung des C-Atoms mit resultierender Änderung der chemischen Verschiebung um 22-33 ppm (von ca. 30 ppm auf 50 bis 60 ppm). Besonders gut zum sehen, ist dies beim Vergleich der Spektren von mono- und dichlorierten mit nicht chloriertem Decan (Abb. 2-4). Auch bei höherer Chlorierung, wie bei 2,5,6,9-Tetrachlordecan, 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan und 1,2,5,6,9,10-Hexachlor-5-decen, beträgt die Änderung der chemischen Verschiebung der CHCl -Gruppe in den ^{13}C -NMR-Spektren ca. 60 ppm [Coelhan, 2005]. Allerdings kann bei der begrenzten Zahl der zur Verfügung stehenden Spektren keine endgültige Aussage getroffen werden.

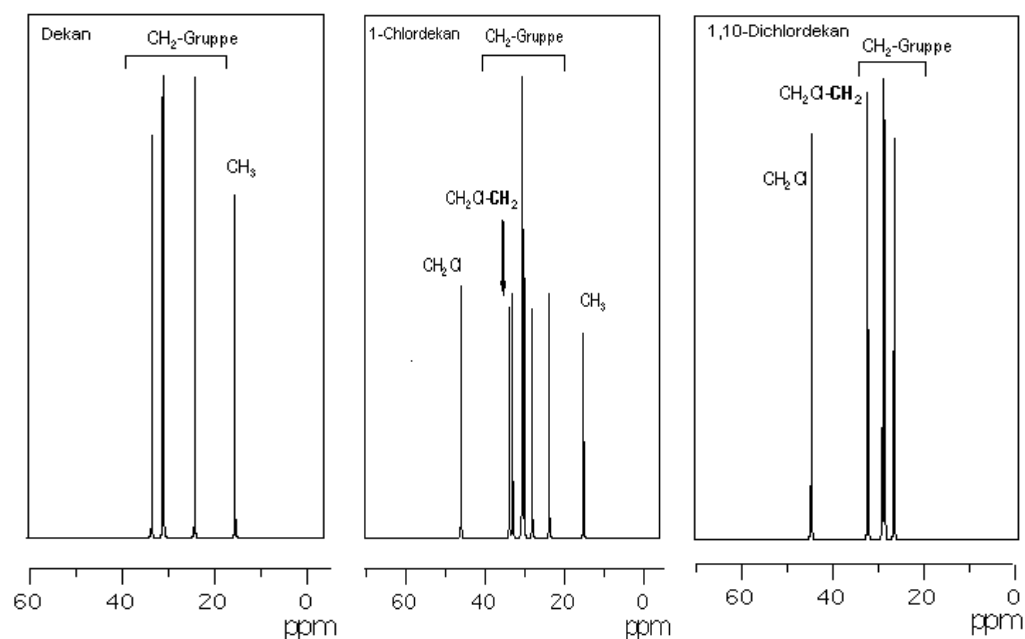
Bei Einführung eines zweiten Chloratoms am gleichen C-Atom ergibt sich eine weitere Verschiebung um ca. 25-32 ppm. Am 2,2-Dichlorpropan lässt sich zeigen, dass die chemische Verschiebung der CCl_2 -Gruppe bei ^{13}C -NMR 86 ppm erreicht, während die chemische Verschiebung der CHCl -Gruppe im 2-Chlorpropan 54 ppm beträgt.

Bei Monochlorierung der endständigen C-Atome können sich für die beiden möglichen Ausrichtungen des Cl-Atoms unterschiedliche chemische Verschiebungen der beiden H-Atome im ^1H -NMR-Spektrum ergeben, d. h. die beiden H-Atome sind oft nicht äquivalent. Im Spektrum von 2,5,6,9-Tetrachlordecan sind auch nicht äquivalente CH_2 -Gruppen zu sehen. Die wenigen ausgewerteten Kopplungskonstanten betreffen die endständigen Gruppen (10,8 und 7,5 Hz für CH_2Cl und 6,5 Hz für CH_3).

Tab. 2-11: Chemische Verschiebungen (in ppm) von Chloralkanen

Strukturelement	δ in $^1\text{H-NMR}$	δ in $^{13}\text{C-NMR}$
CH_3	1,1-2,2	14-27
CH_2	1,5-2,4	23-37
CH_2Cl	3,6-4,2	45-50
CHCl	4,0-4,5	57-66
CCl_2		75-86

Da so wenige Spektren veröffentlicht vorliegen, wurden auch Derivate wie die chlorierten n-Alkyl-rhodiumtrispyrazolylborat-Komplexe (Abb. 2-5) zum Vergleich herangezogen [Vetter, 2004]. Die Daten bestätigen die oben beschriebenen Beobachtungen. Die CHCl -Gruppen liefern Signale bei 3,9-4,1 ppm und die CH_2Cl -Gruppen bei 3,2 ppm wie diejenigen der Chlordecane. Die Protonen der Methylengruppe wurden wegen der starken Überlappung der Multipletts nicht zugeordnet ($\delta = 1,3-2,0$ ppm). Die Triplets bei 1,0-1,1 ppm sind den endständigen Protonen zuzuordnen, deren Kopplungskonstanten 6,1-6,8 Hz für CH_2Cl und 7,3 Hz für CH_3 betragen.

**Abb. 2-4:** $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von Decan und Chlordecanen (aufgenommen bei 25 MHz in CDCl_3)

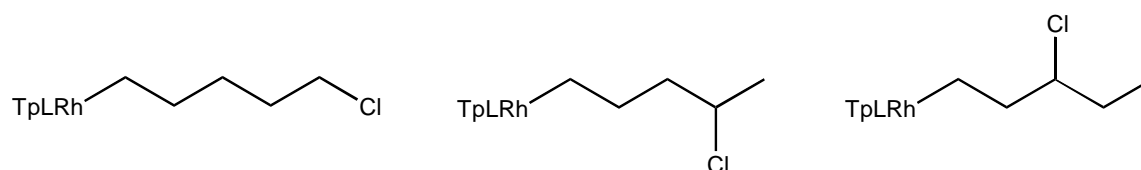


Abb. 2-5: Chlorierte n-Alkyl-rhodiumtrispyrazolylborat-Komplexe

2.2.3.3 Massenspektrometrie

Es gibt selbst in großen Spektrenbibliotheken kaum MS-Spektren von Chlordecanen, und diejenigen, die existieren, sind von Verbindungen mit geringem Chlorierungsgrad (< 50 %).

Diese Spektren haben folgendes gemeinsam:

- Der M^+ -Peak ist oft kaum zu erkennen.
- Die Hauptfragmente sind $[C_nH_{2n-1}]^+$. Sie stammen aus der Abspaltung von Cl bzw. HCl sowie aus α -Spaltungen (Abb. 2-6).

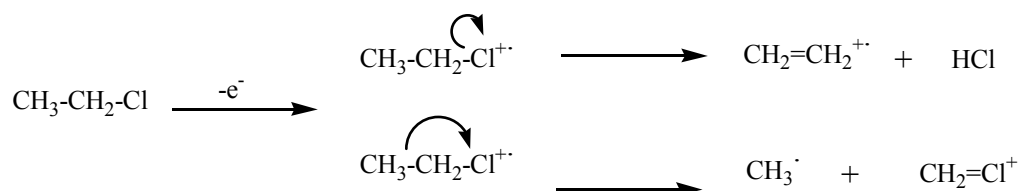


Abb. 2-6: Fragmentierung von Chloralkanen

- Bei R_3CCl -Gruppen sollen nach Budzikiewicz [1992] bevorzugt $[M-Cl]^+$ auftreten, wobei die Intensität sehr unterschiedlich sein soll. Bei primären und sekundären Chloriden (RCH_2Cl bzw. R_2CHCl) sollen dagegen $[M-HCl]^+$ Fragmente überwiegen. Der Vergleich mit Massenspektren kurzkettiger Alkane (bis zu vier Chloratome) bestätigen es. Bei primären und sekundären Chloratomen in z. B. 1,4-Dichlordecan oder 2,3-Dichlordecan wird HCl abgespalten. Bei 2,2-Dichlordecan wird dagegen Cl abgespalten. Der Vergleich zeigt zusätzlich, dass bei der Verbindung 1,1,1,5-Tetrachlorpentan $[M-Cl]^+$ als erstes Fragment auftritt, was darauf zurückzuführen sein könnte, dass zuerst ein Chloratom vom C_1 abgespalten wird.

- Bei mehrfach chlorierten Kohlenstoffatomen kommt es zu einer bevorzugten Spaltung der benachbarten C-C-Bindung.
- Cl und HCl lassen sich gewöhnlich erkennen, wenn auch die Peaks meist eine geringe Intensität haben.
- Zu den bei geradkettigen Chloralkanen mit mindestens sechs C-Atomen am stärksten ausgeprägten Peaks gehört derjenige des Ions $C_4H_8Cl^+$ (Abb. 2-7). Ihm wird eine zyklische Struktur zugeschrieben.

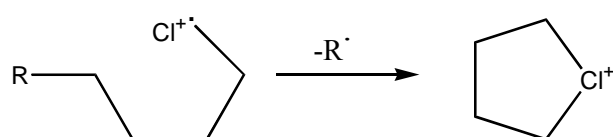


Abb. 2-7: Struktur des Ions $m/z = 91$

Beispiele liefern die Verbindungen 2,5,6,9-Tetrachlordecan, 1,2,5,6-Tetrachlordecan, 1,2,9,10-Tetrachlordecan, 1,2,5,6,9-Pentachlordecan und 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan [Coelhan, 2003]. Der Molpeak war selten zu erkennen, und wenn, dann auch nur mit einer relativen Intensität von $< 0,5\%$. Letzteres gilt auch für die Fragmente $[M-HCl]^+$ (Intensität je nach Chlordecan von 2 bis 11 %). Vorhanden waren auch $[M-2HCl]^+$ bzw. $[M-Cl-HCl]^+$ mit unterschiedlicher Intensität, je nach Chlordecan bis zu ca. 30 %. Den Basispeak bildeten die Ionen $m/z 75$ für Hexachlordecan, $m/z 103$ für Pentachlordecan und für 2,5,6,9-Tetrachlordecan, $m/z 55$ für 1,2,9,10-Tetrachlordecan sowie $m/z 69$ für 1,2,5,6-Tetrachlordecan.

Ein vollständiges Fragmentierungsschema wurde nur für wenige Chlordecane publiziert. Eine Untersuchung von 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan mit MS/MS ergab zwei Wege (Abb. 2-8): a) die sukzessive Abspaltung von HCl und b) die Spaltung der C-C-Bindung zwischen zwei inneren Atomen mit anschließender Dehydrochlorierung unter Bildung des zyklischen Monochloralkylions $[C_5H_6Cl]^+$ mit $m/z 101$. Dieser Ion wird durch die Ringbildung stabilisiert [Castells, 2004b].

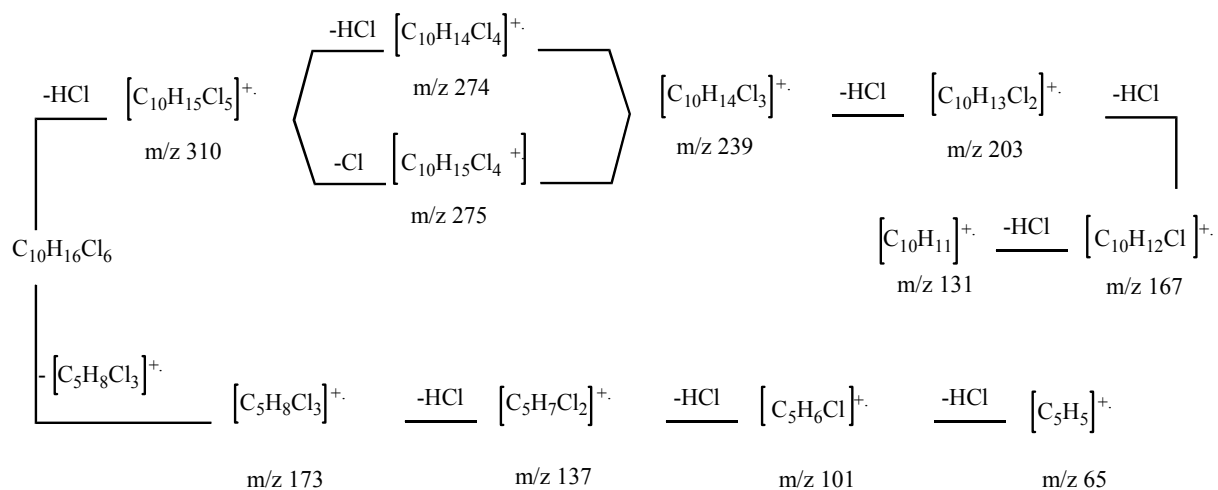


Abb. 2-8: Fragmentierungsschema von 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan [Castells, 2004b]

2.3 Analytik

Für die Quantifizierung von CPs wurden in der Literatur viele Methoden beschrieben, sie entsprechen meisten den Standardmethoden zur Analyse von Chlorkohlenwasserstoffen [Marvin, 2003; Koh, 2000; Tomy, 1999b, 2000a; Borgen, 2003; Castells, 2004a; Muir, 2003; Peters, 2000; Nilsson, 2001]. Da in fast jedem Labor diese Methoden an die vorhandenen Gegebenheiten adaptiert wurden, lassen sich die vielen Varianten kaum noch überblicken. Speziell für die CPs gibt es folgendes zu beachten:

- das Problem des Fehlens geeigneter Quantifizierungsstandards,
- die geringe Konzentration der einzelnen CPs in Umweltproben zusammen mit der begrenzten Empfindlichkeit der Standardmethode,
- die Schwierigkeit der Interpretation den Massenspektren infolge der starken Interferenzen.

2.3.1 Probenaufarbeitung

Die Aufarbeitung von Proben für die CP-Analytik entspricht der Standardaufbereitung in der Analytik von CKWs, d. h. verschiedene Kombinationen der Schritte Extraktion (Flüssig/Flüssig-Verteilung, Soxhlet-Extraktion, Säulenchromatographie, SPE, SPME, PFE, ASE o. a.), Fettabtrennung (H_2SO_4 -Behandlung, GPC o. a.), Vortrennung und Nachreinigung (Säulenchromatographie, GPC o. a.) [Randegger-Vollrath, 1998; Castells, 2003; Coelhan, 1999; Junk, 1993; Rieger, 1995b; Tomy, 1999b; Stejnarova, 2005; Lahaniatis, 2001; Fisk, 1996; Coelhan, 1998; Bennie, 2000; Friden, 2004].

Je nach Probenart läuft die Matrixabtrennung in der Regel störungsfrei. Probleme kann es mit der vollständigen Extraktion von Fettanteilen aus manchen Matrizen geben. Das Hauptproblem bei der Aufarbeitung ist die nicht immer ausreichende Abtrennung anderer Gruppen von CKWs (vor allem Toxaphen), aber auch die ungenügende Trennung der einzelnen Gruppen von CPs untereinander, da die hoch chlorierten kurzkettigen und niedrig chlorierten langkettigen CPs sich beim Eluieren stark überschneiden, was wiederum die Probleme bei der Zuordnung der Fragmentmassen bei der Quantifizierung verstärkt. Für

dieses Problem wurde noch keine befriedigende Lösung vorgeschlagen. In der Regel wird versucht, die Interferenzen durch Optimierung der GC/MS-Parameter zu eliminieren.

Bei der Quantifizierung ergibt sich zusätzlich zur ungenügenden Trennung das Problem, dass manche anderen CKWs sehr viel höhere Responsefaktoren besitzen als viele CPs, z. B. relative RF-Werte, gemessen am ECD, bezogen auf 1,2,9,10-Tetrachlordecan: $RF_{\text{HCB}} = 46$, $RF_{4,4\text{-DDE}} = 31$, $RF_{\text{Dieldrin}} = 37$, $RF_{2,5,6,9\text{-Tetrachlordecan}} = 0,8$, $RF_{1,2,9,10\text{-Tetrachlordecan}} = 1$, $RF_{1,2,5,6,9\text{-Pentachlordecan}} = 2,3$ [Coelhan, 1998], so dass selbst geringe Reste nicht abgetrennter CKW-Gruppen erheblich stören können. In Tab. 2-12 sind unterschiedliche Verfahren zur Extraktion, Reinigung und Analyse von CPs zusammengefasst.

Tab. 2-12: Aufarbeitung und Analysemethoden für verschiedene Proben

Probe	Extraktion	Clean-up	Bestimmung ^b	Literatur
Aquatische Lebewesen	Mörsern mit Hexan; RS ^a : Aldrin und OCN	Fluorisil	HRGC/HRMS-ECNI-SIM; $[\text{M-Cl}]^-$; C_{10-13} : 60 % externer Standard	Tomy, 2000a
	Na_2SO_4 Säule mit Hexan/DCM; RS ^a : $^{13}\text{C}_{10}$ -Trans-Chlordan	SiO_2 44 %; H_2SO_4 ; Fluorisil	MS/MS-EI	Zencak, 2003a
	Na_2SO_4 Säule mit Hexan/DCM; RS ^a : $^{13}\text{C}_{10}$ -Trans-Chlordan	SiO_2 44 %; H_2SO_4 ; Fluorisil	GC/MS-ECNI-SIM	Reth, 2003
	Na_2SO_4 ; Soxhlet 6 St. mit DCM	GPC; SiO_2 -Säule	HRGC/HRMS-ECNI-SIM; $[\text{M-Cl}]^-$	Muir, 2003
	ASE bei 100°C mit DCM/Hexan 1:1	GPC; Fluorisil	HRGC/HRMS-ECNI-SIM; $[\text{M-Cl}]^-$	Tomy, 1999a
	Na_2SO_4 Säule mit Aceton/Hexan 1:1	Konz. H_2SO_4 ; SiO_2 5 % H_2O	SCGC/MS-ECNI	Coelhan, 1999

Probe	Extraktion	Clean-up	Bestimmung	Literatur
Wasser	XAD Säule mit MeOH/DCM	Kein weiteres Clean-up	HRGC/HRMS-ECNI-SIM; [M-Cl] ⁻	Muir, 2003
	SPE und SPME	Kein weiteres Clean-up	HRGC/MS-NCI-SIM; [HCl ₂] ⁻ und [Cl ₂] ⁻	Castells 2004a
Klärschlamm	Soxhlet 8 St. mit Toluol; RS ^a : Cis-Chlordan	SiO ₂ /Silbernitrat /SiO ₂ 44 % H ₂ SO ₄ SiO ₂	GC/MS-ECNI-SIM; [M-Cl] ⁻	Maulshagen, 2003
Sedimente	2 Soxhlet: 1. mit Aceton, 2. mit Aceton/Hexan; RS ^a : ¹³ C-PCB118	GPC; H ₂ SO ₄	GC/HRMS-EI; [M-Cl] ⁻	Borgen, 2003
	ASE mit DCM	Aktiviertes Kupfer (mit Salpetersäure gewaschen); Fluorisil	HRGC/HRMS-ECNI-SIM; [M-Cl] ⁻	Tomy, 1999b
	ASE mit DCM	Fluorisil; Kupfer; Al ₂ O ₃	HRGC/HRMS-ECNI-SIM; [M-Cl] ⁻	Marvin, 2003
Dichtungen	Soxhlet mit Cyclohexan	SiO ₂	Kohlenstoff-Skelett GC/FID	Koh, 2000
Luft	Soxhlet mit DCM/Hexan	Keine weitere Aufarbeitung	HRGC/HRMS-ECNI-SIM; [M-Cl] ⁻	Peters, 2000
Hausmüll	PFE	H ₂ SO ₄	ECD	Nilsson, 2001

a: RS= Recovery Standard

b: Monitoring-Ion in eckigen Klammern

2.3.2 Quantifizierung

Untersuchungen von CPs ergeben selbst bei hochauflösender Gaschromatographie mit den besten Kapillarsäulen den sogenannten „Mountain-Peak“ (Abb. 2-9), weil die Trennschärfe für die Auflösung aller CP-Kongenerere nicht ausreicht. So haben z. B. PCBs nur ein Kohlenstoffgerüst. Dagegen gibt es allein für CPs mit verschiedenen Chlorkombinationen mehrere mögliche C-Atom Gerüste. Hier wird sichtbar, dass die CPs ein komplexes Gemisch darstellen. Der breite Elutionsbereich bedeutet ein zusätzliches Problem für die Trennung der CPs von anderen CKWs.

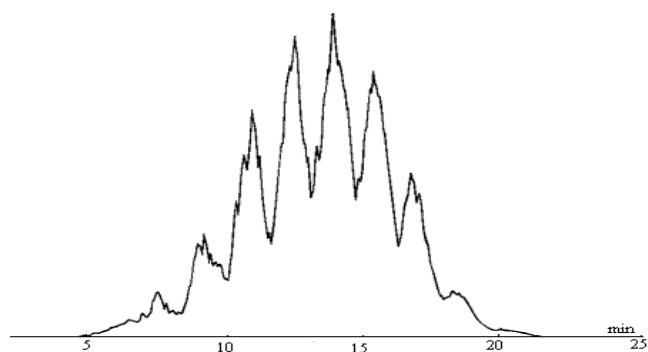


Abb. 2-9: HRGC-Chromatogramm von C₁₀₋₁₃: 60 % (Säule DB-5ms: 30 m × 0,25 mm i.D.)
[Tomy, 1997]

Zur Vereinfachung des Gemisches wurde die katalytische Reduktion verwendet, obwohl sich diese Methode nicht allgemein durchgesetzt hat, weil hier durch die Information über das Chlorgehalt verloren gehen [Robert, 1981; Sistovaris, 1987; Koh, 2002]. Statt dessen wurde wiederholt versucht, die instrumentellen Bedingungen zu optimieren. Dabei wurde in vielen Variationen geforscht, wie direkte Insertion [Müller, 1984; Junk, 1993], kurze Säule GC [Moore, 2004], EI im Sim Modus [Junk, 1993], ECNI im Full Scan Modus [Metcalf 1995; Randegger-Vollrath, 1998], ECNI im Sim Modus [Schmid, 1985; Jansson, 1991, 1993; Rieger 1995a], PCI [Castells, 2004b] und schließlich HRMS-ECNI [Tomy, 1997].

Die Standardmethoden für die Quantifizierung von CPs sind wie bei allen CKWs GC/ECD und HRGC/MS-EI oder -ECNI, wobei sich im SIM-Modus eine Sensitivität, mit denjenigen

des ECDs vergleichbar, erreichen lässt. Trotz intensiver Clean-up Verfahren werden in der Regel die CPs-Konzentrationen mit GC/ECD höher als jene, die mit MS-ECNI erhalten werden. Durch Monitoring ausgewählter Fragmentmassen lassen sich die Interferenzen mit vielen Störsubstanzen (Chlorstyrole, PCBs, DDTs, Chlorcamphene, Cyclodiene u. a.) verringern. Außerdem ist eine Identifizierung von CPs anhand GC/ECD nur mit der Retentionszeit möglich. Daher wird GC/ECD in der CP-Rückstandsbestimmung wenig verwendet.

2.3.2.1 Die bis jetzt verwendeten CP-Standards

Die Quantifizierung von SCCPs wird üblicherweise anhand käuflicher, technischer oder selbst hergestellter Gemische als externe Standards durchgeführt. Die Palette von Standards, die in den letzten Jahrzehnten benutzt wurden, ist breit: C₁₀₋₁₃: 60 % von A. Stern [Moore, 2004], C₁₀₋₁₃: 60 % von Dover Chemical [Tomy, 1997], C₁₀₋₁₃: 63 % von Dr. Ehrenstorfer [Castells, 2003], C₁₀₋₁₃: 63 % von ICI [Friden, 2004], C₁₀₋₁₃: 55,5 % von Dr. Ehrenstorfer [Reth, 2003], Hordaflex LC60 C₁₀₋₁₃: 62 % [Rieger 1995] u. a. Allerdings unterscheiden sich die industriell hergestellten Standards je nach Hersteller derart in Bezug auf Mengen an Verunreinigungen, Additiven und Stabilisatoren, so dass die mit ihnen gewonnenen Ergebnisse nicht nur untereinander unvergleichbar, sondern auch generell nicht verlässlich genug sind [Tomy, 1999a]. Deshalb bevorzugten die meisten Arbeitsgruppen in der letzten Zeit selbst hergestellte Standardgemische, die sie in der Regel durch radikalische Chlorierung verschiedener Alkane mit Hilfe von Sulfurylchlorid [Tomy, 2000b] oder Chlorgas [Coelhan, 1999, 2000] gewannen. In keinem dieser Fälle war die genaue Komposition des Gemisches bekannt, aber im Vergleich zu den kommerziell hergestellten waren keine Additive oder Stabilisatoren enthalten. Trotzdem blieb das Problem ungelöst, dass erhebliche Unterschiede zwischen den Standardgemischen und der CP-Zusammensetzung in Umweltproben nach biotischem oder abiotischem Abbau bestehen. In einem Fall wurden die gleichen Proben mit drei verschiedenen Standards (jeweils einer mit hohem, einer mit mittlerem und einer mit niedrigem Chlorgehalt) quantifiziert. Dabei ergaben sich Unterschiede in der Größenordnung von 40 bis 90 % zwischen den C₁₀₋₁₃-Konzentrationen gefunden mit dem Standard, der dem MS-Spektrum der Proben am meisten ähnelte und den anderen Standards [Coelhan, 1999, 2000].

Um dieses Problem zu lösen, wurden einzelne Chlordecane (2,5,6,9-Tetrachlordecan: Mischung aus 3 Diastereoisomeren; 1,2,9,10-Tetrachlordecan: 1 Diastereoisomer; 1,2,5,6,9-Pentachlordecan: Mischung aus zwei Diastereoisomeren; 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan: ein Diastereoisomer; 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan: Mischung aus zwei Diastereoisomeren synthetisiert [Coelhan, 2003]. Diese relativ niedrig chlorierten Verbindungen (vor allem die Tetra- und Pentachlordecane) haben allerdings unter den am häufigsten benutzten GC/MS-Bedingungen eine relativ niedrige Response. Sie wurden deshalb bisher weniger für die Rückstandsanalytik eingesetzt, sondern mehr für die Untersuchung des Fragmentierungsverhaltens der Chlordecane [Tomy, 1998b; Moore, 2004; Zencak, 2003b, 2004; Castells, 2004b]. Außerdem werden in realen Proben meistens Hexa-, Hepta- und Octachlordecane unter den üblichen MS-ECNI-Bedingungen gefunden, so dass die niedrig chlorierten CPs für die Herstellung eines Quantifizierungsstandards nicht ausreichen. Ein generelles Problem bei der Verwendung von Einzelverbindungen als Standard bleibt darüberhinaus, dass bestimmte Kongenere überbewertet werden und andere dagegen unterbewertet.

2.3.2.2 Adaptationen von GC/MS-ECNI an die CP-Analytik

Für alle Techniken gibt es jedoch immer Argumente dafür oder dagegen. Heutzutage wird für die Analyse von CP-Rückständen HRGC in Kombination mit MS-ECNI am meisten verwendet. Am meisten wird mit CH₄ als Reaktandgas mit apolären GC-Säulen, verschiedenen Länge (meistens 30 Meter) und unter verschiedenen Ionenquellentemperaturen (120-200 °C) gearbeitet. Das Problem der Interferenzen lässt sich am elegantesten mit High Resolution Massenspektrometrie (HRMS) lösen. 1997 publizierte Tomy eine Methode HRGC/HRMS im SIM-Modus für die SCCP-Rückstände, so dass nicht nur die potentiellen Interferenzen eliminiert, sondern auch die Empfindlichkeit verbessert wurden. Heute wird auch HRMS in ein paar Labors verwendet [Borgen, 2003; Maulshagen, 2003; Peters, 2000]. Allerdings ist diese Ausrüstung teuer, so dass sie bisher nur in wenigen Labors zur Verfügung steht. Das zweite Problem, die geringe Empfindlichkeit vieler CPs, lässt sich durch die Verwendung des SIM-Modus mit Zeitfenstern verringern. Der Analyse von CPs anhand MS-ECNI began 1982 im Full Scan Modus [Gjos, 1982]. 1985 wurde MS im SIM Modus und

1988 im SIM Modus mit Zeitfenster eingeführt [Schmid, 1985]. Seitdem wird diese Methode oft verwendet [Bennie, 2000; Reth, 2003; Zencak, 2003b, Castells, 2004a]. Ein anderer Weg, um die Empfindlichkeit zu erhöhen, ist die Verwendung von kürzeren GC-Säulen, um dauernde Elution zu vermeiden. So wurden in den letzten 2 bis 3 Jahren in der CP-Analytik, aufgrund der unzureichenden gaschromatographische Trennung, Analysemethoden mit kürzeren und beschichteten Säulen verwendet (5 Meter [Zencak, 2003a], 15 Meter [Reth, 2003; Tagsuka, 2003], 20 Meter [Moore, 2004]). Die Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen, die so erreicht werden können, liegen in der Größenordnung von 1 bis 2 ng·µl⁻¹ [Reth, 2003]. Unter optimalen Bedingungen wurde mit HRMS-ECNI sogar in Einzelfällen eine Nachweisgrenze von 60 pg·µl⁻¹ erreicht [Tomy, 1997; Peters, 2000].

Eine weitere Methode zur Verbesserung der Nachweisgrenzen für CPs war die Short Column Gas Chromatography (SCGC/MS-ECNI). Diese Methode wurde 1999 als eine Variante von GC/LRMS-ECNI eingeführt [Coelhan, 1999]. Da trotz der modernen Analystechnik die CPs auf einer langen Säule nicht getrennt werden, wurde auf die Trennung vollständig verzichtet und eine sehr kurze Kapillare (65 cm) ohne stationäre Phase verwendet, bei der alle CPs innerhalb von fünf Minuten eluieren. Dadurch wurde die Empfindlichkeit um den Faktor 100 erhöht. Die Grenzwerte lagen zwischen 10 und 100 pg. Ein weiterer Vorteil dieser Methode bestand in der Verkürzung der Analysezeit auf fünf Minuten. Später wurde die SCGC/MS-ECNI für Sedimente eingesetzt [Stejnarova, 2005]. In diesem Fall lag die Nachweisgrenze von Cereclor 63L (SCCPs von ICI, UK) bei 100 pg·µl⁻¹ und die Bestimmungsgrenze bei 0,5 ng·g⁻¹ (Trockenmasse). Ein Vergleich verschiedener Methoden (HRGC/MS-ECNI-SIM, SCGC/MS-ECNI und GC/ECD) mittels 26 Proben (Fisch, Fischöl, Fischfutter) ergab ähnliche Konzentrationen für die zwei ersten Methoden. Die ermittelten Werte mit GC/ECD waren höher. Eine Erklärung dafür wäre das Auftreten von Interferenzen [Lahaniatis, 2001]. Die SCGC/MS-ECNI-Bestimmungsgrenzen, ermittelt mit C₁₀₋₁₃: 63 % Chlorgehalt, lagen bei 0,8 µg·kg⁻¹ für die Fischproben, 10 µg·kg⁻¹ für die Fischölproben und 1,9 µg·kg⁻¹ für das Fischfutter. Die registrierten Bestimmungsgrenzen waren vergleichbar mit denjenigen, die mit HRGC/MS-ECNI-SIM erreicht worden waren. In den Abb. 2-10 und Abb. 2-11 sind die SCGC/MS-ECNI-Spektren von kurz- aber auch mittelkettigen CPs dargestellt.

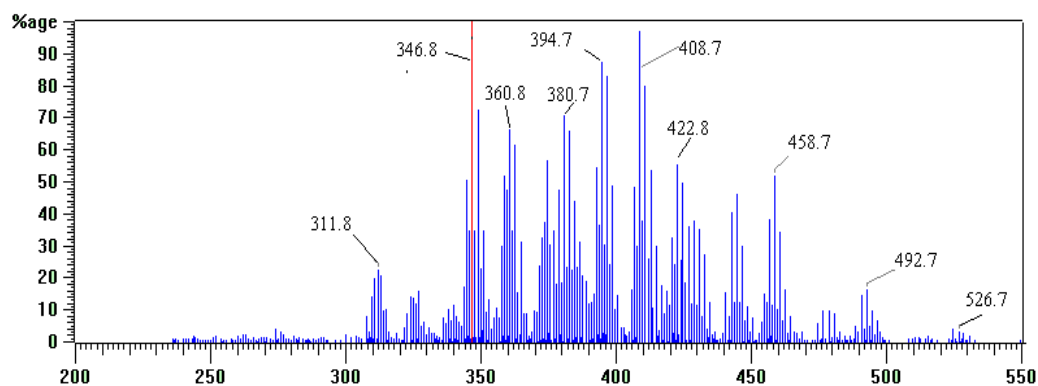


Abb. 2-10: SCGC/MS-ECNI-Spektrum von C₁₀₋₁₃: 65 % Chlorgehalt (Lehrstuhl CTA, TUM)

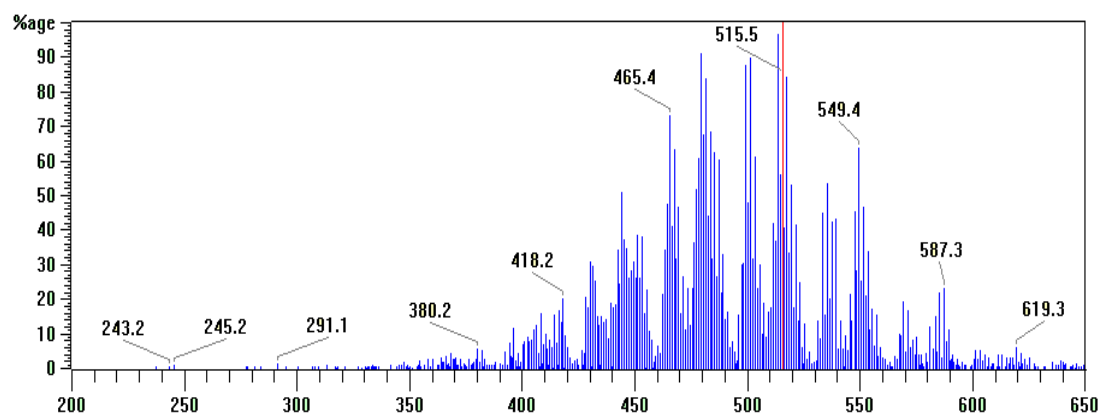


Abb. 2-11: SCGC/MS-ECNI-Spektrum von C₁₄₋₁₇: 52 % Chlorgehalt (Lehrstuhl CTA, TUM)

2.3.2.3 Fragmentierungsmuster, Monitoringionen und Probleme

Bis jetzt wurden aufgrund des Mangels an Chloralkanen nur wenige Arbeiten über das Verhalten von Chloralkanen am MS-ECNI veröffentlicht, obwohl MS-ECNI am meisten verwendet wird. Außerdem ist es schwierig die verschiedenen Studien zu vergleichen, weil sie unter unterschiedlichen Bedingungen erstellt wurden und die Quellenbedingungen am MS-ECNI ein großer Faktor bezüglich Variationen (Ionisierungsenergie, Druck, Ionenquellentemperatur, Reaktandgas) sind.

Im Jahr 1998 hat Froescheis, nachdem er Decan radikalisch chlorierte, das Fragmentierungsverhalten von Chlordecangemischen untersucht, was einer Pilotstudie gleich

kam. Er fand dabei unter den Arbeitsbedingungen (Quellentemperatur 100 °C, $ev = 50$ eV) folgende Tendenz: Mit steigendem Chlorgehalt steigt die Cl- bzw. HCl-Abspaltung, wobei die Ionen $[M-Cl]^-$ bzw. $[M-HCl]^-$ geformt werden. Außerdem fand der Autor von Tetra- bis Heptachlordecan $[M+Cl]^-$ als intensivstes Ion [Froescheis 1998]. Zur gleichen Zeit stellte Tomy Chlordecane durch Chlorierung von Alkenen her. Dabei erhielt er Tetra-, Penta-, Hexa- und Heptachlordecan sowie gleich chlorierte Undecane; die Stelle bestimmter Chloratomen bei manchen Chloralkanen war allerdings nicht bekannt und die Verbindungen wurden nicht voneinander getrennt und isoliert. Bei der Ionenquellentemperatur von 220 °C kam es zur Dominanz von $[Cl_2]^-$, bei 175 °C zur derjenigen von $[Cl_2]^-$ und $[HCl_2]^-$, und bei 120 °C zur Dominanz von $[M-Cl]^-$. Am Beispiel von 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan waren bei 220 °C die dominanten Fragmentionen $[Cl_2]^-$ und $[HCl_2]^-$. $[M-Cl]^-$ hatte ca. eine Intensität von 12 % relativ zu $[Cl_2]^-$. Nach Absenkung der Quellentemperatur auf 120 °C wurde $[M-Cl]^-$ maximiert (100 %) und gleichzeitig ist die Abundanz von $[M-HCl]^-$ um bis zu 60 % gestiegen. Danach empfiehlt Tomy bei niedriger Ionenquellentemperatur zu arbeiten [Tomy 1998b, 1997]. Später und im Gegensatz zu Tomy fand Zencak (2003), der rein synthetisierte Chloredecane untersuchte, für 1,2,5,6,9-Pentachlordecan und 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan bei einer Ionenquellentemperatur von 200 °C $[M-HCl]^-$ als intensivstes Ion. Zur Erklärung des Unterschieds zu Tomy schlug er vor, dass dieser an den verschiedenen Geometrien der Quellen liegen könnte.

Die Meinungen über „Monitoring-Ion“ sind unterschiedlich:

- Monitoring vom Ion $[M-Cl]^-$, was von den meisten Arbeitsgruppen angewandt wurde. Das Monitoring wird auf die zwei intensivsten Peaks des Clusters $[M-Cl]^-$ bezogen. Das intensivste Ion gilt als Quantifizierungsson und das zweitintensivste als Bestätigungsson. So sind die Massenfragmente der Chlordecane von einem C_{10-13} : 63 % am MS-ECNI:
 - 279,0055/277,0084 ($C_{10}H_{17}Cl_5$)
 - 312,9665/314,9636 ($C_{10}H_{16}Cl_6$)
 - 346,9275/348,9246 ($C_{10}H_{15}Cl_7$)
 - 380,8886/382,8856 ($C_{10}H_{14}Cl_8$)
 - 416,8467/414,8496 ($C_{10}H_{13}Cl_9$)

- Manche Arbeitsgruppen nehmen für die Quantifizierung die Ionen $[\text{Cl}_2]^-$ und $[\text{HCl}_2]^-$, wobei die Identifikation der Chloralkane durch m/z verloren geht. In einer Studie zeigte $[\text{M}-\text{Cl}]^-$ unter den gewählten Analysebedingungen niedrigere Reponses als $[\text{HCl}_2]^-$ und $[\text{Cl}_2]^-$, deshalb wurden diese Ionen für die Quantifizierung von Chlordecanen in Sedimente genommen [Castell, 2004b].

Das Hauptproblem der heutigen Analysebedingungen für die Bestimmung von CPs sind die Interferenzen. Darüber hinaus muss bei der Analyse von CPs mittels Low Resolution Massenspektrometrie (GC/LRMS-ECNI und die Variante SCGC/MS-ECNI) mit zwei Arten von Interferenzen gerechnet werden, nämlich durch Organochlorverbindungen, die ähnliche Fragmente am MS-ECNI liefern, bzw. durch die CPs selbst, anhand von Überlappungen der Chlorcluster von verschiedenen CP-Kongeneren (bezeichnet als „Cross over“ oder „Mass leakage“ [Lau 1996]). Als Interferenzen von CKWs bei LRMS und SCGC/MS-ECNI mit C_{10-13} kommen die Toxaphene (Abb. 2-12) in Frage, vor allem bei Monitoring von Ionen $[\text{M}-\text{Cl}]^-$. Daher setzt eine zuverlässige Quantifizierung eine effiziente Clean-up Methode voraus. Beim „Cross over“ führt mehrfache Cl- bzw. HCl-Abspaltung innerhalb einer Chloralkanfamilie (gleiche Kohlenstoffatome, aber verschiedene Chlorgehalte) zu Massenüberlappungen [Coelhan, 2002]. Beispielsweise liefert Heptachlordecan durch Cl-Abspaltung das Hauption mit den Massen m/z 345, 347, 349, 350 und Octachlordecan nach zweifacher Cl-Abspaltung das Ion mit den Massen 343, 345, 347, 349. Außerdem können längeren Alkanketten mit niedrigem Chlorgehalt mit kürzeren Alkanketten mit großem Chlorgehalt interferieren. So kann die Gruppe der C_{14-17} mit der Gruppe der C_{10-13} untereinander interferieren. Speziell bei den Chlordecanen sind die Massen von C_{12} und vor allem von C_{15} zu beachten, wenn diese CPs in Realproben vorhanden sind. Diese lassen sich nicht mit dem Clean-up Verfahren trennen. Diese CPs haben, wenn man für die Bestimmung von Chlordecanen die üblichen Monitoring-Massen m/z , stammend aus $[\text{M}-\text{Cl}]^-$, verwendet, dieselben nominalen Massen, aber mit unterschiedlichem Isotopenverhältnis. Ein Mittel, um diese Interferenzen zu detektieren, ist die Kontrolle des Isotopenverhältnisses [Reth, 2004]. Dieses lässt sich einfach mit den Spektren von kurzkettigen, mittelkettigen CPs, aber auch denen von einzelnen Chloralkanen C_{10} : 63,5 %, C_{12} : 65 % und C_{15} : 51 % illustrieren (Abb. 2-13 bis Abb. 2-15).

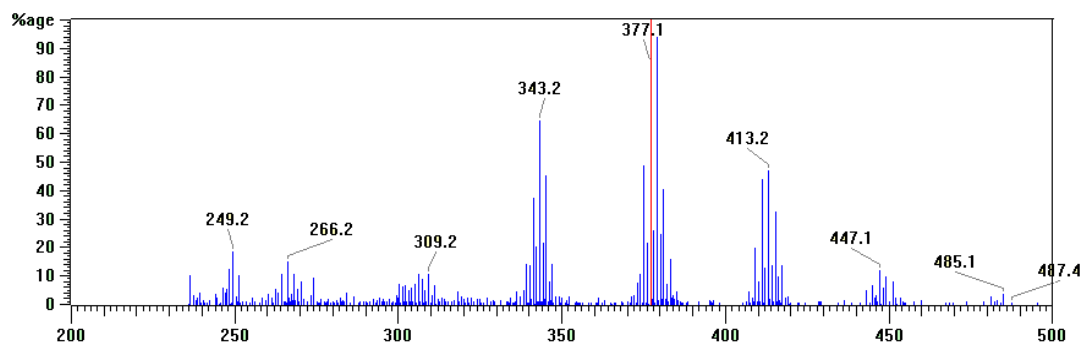


Abb. 2-12: SCGC/MS-ECNI-Spektrum von Toxaphen (Lehrstuhl CTA, TUM)

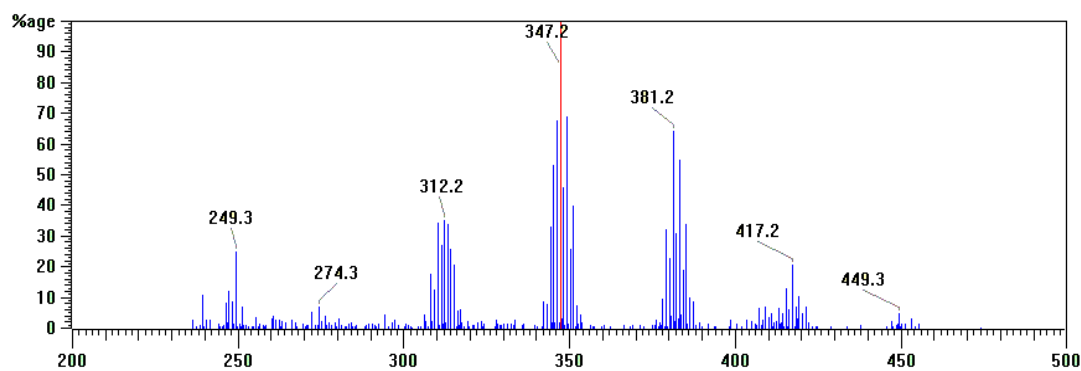


Abb. 2-13: SCGC/MS-ECNI-Spektrum von C₁₀: 63,5 % Chlorgehalt (Lehrstuhl CTA, TUM)

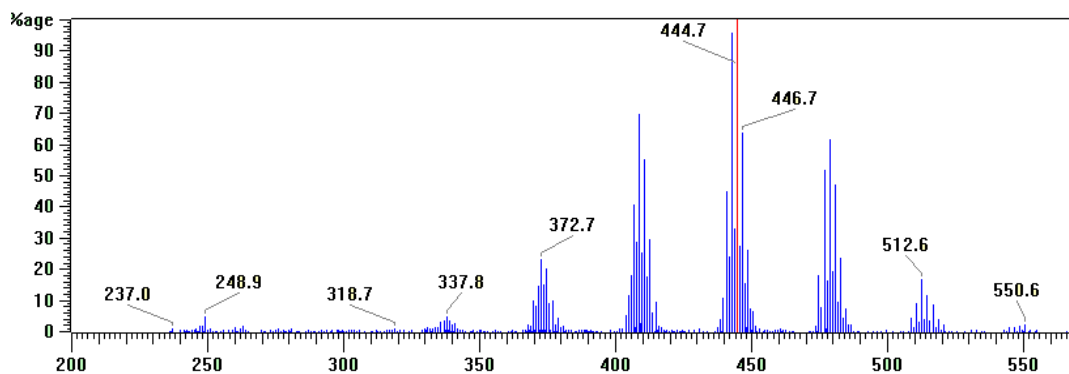


Abb. 2-14: SCGC/MS-ECNI-Spektrum von C₁₂: 65 % Chlorgehalt (Lehrstuhl CTA, TUM)

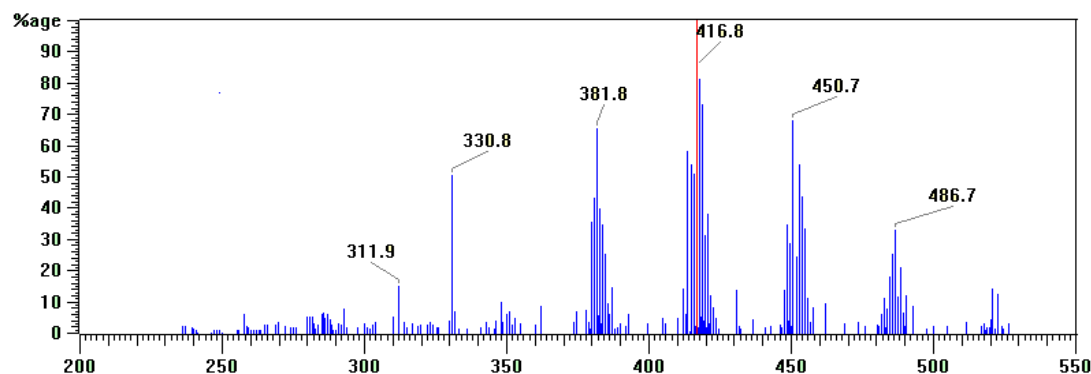


Abb. 2-15: SCGC/MS-ECNI-Spektrum von C₁₅: 51 % Chlorgehalt (Lehrstuhl CTA, TUM)

Dieses Problem von Co-Interferenzen und Interferenzen anderer CKWs existiert allerdings nicht bei High Resolution MS [Tomy, 1997]. Da aber HRMS teuer ist, wurden die 2 bis 3 jährigen Versuche, um die Selektivität zu erhöhen, durchgeführt, beispielsweise bei der Anwendung von nicht konventionellen Reaktandgasen wie CH₄/CH₂Cl₂ (die konventionellen Gase sind Methan [Tomy, 1997; Castells, 2004a; Coelhan, 1999; Marvin, 2003; Peters, 2000] oder Ar/CH₄ [Rieger 1995a, Froescheis, 1998] oder Butan [Tagsuka, 2003]). Dabei fand Zencak (2003b) ein ganz unterschiedliches Fragmentierungsmuster als mit CH₄. Die Hauptfragmente sind mit Methan als Reaktandgas [M-Cl]⁻ oder [M-HCl]⁻, während mit CH₄/CH₂Cl₂ exklusiv das Ion [M+Cl]⁻ entsteht, welches Interferenzen von Chloralkankongeneren eliminiert. In einer der letzten Veröffentlichungen wurde ein Versuch, um die Masseninterferenzen zu eliminieren, mit einem anderen Ionisierungsmodus durchgeführt: Atmospheric Pressure Chemical Ionisation (APCI). Im Gegensatz zu ECNI mit CH₄ als Reaktandgas, bildend [M+Cl]⁻, [M-Cl]⁻ und [M-HCl]⁻, liefert APCI mit CHCl₃ als Mobile Phase, wie bei MS-ECNI mit CH₄/CH₂Cl₂, exklusiv [M+Cl]⁻. Bei den zwei Methoden werden die niedrig chlorierten Alkanen auch detektiert [Zencak, 2004]. Andere Arbeiten fokussieren sich auf Tandem Massenspektrometrie. Am Beispiel von Zencak (2003), der in Fischproben C₁₀₋₁₃ aber auch C₁₄₋₁₇ mittels GC/MS/MS untersuchte, wählte die folgenden Parentsionen und CID-Ionen (CID-Ionen in Klammern gesetzt): m/z 77 (51), 79 (51), 91 (65 und 53), 102 (65), 104 (77). Befriedigende Selektivität und Sensitivität mit einer Nachweisgrenze von 1-5 ng·μl⁻¹ je nach Ionen wurden erreicht, aber die Information über die Kongenere gingen verloren. Diese Methode ist mehr für schnelles Screening geeignet [Zencak, 2003a].

3 EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE

3.1 Geräte, Chemikalien und Proben

3.1.1 Synthese

HRGC-FID:

Gerät: Dani 8500

Säule: DB-5, 30 m × 0,25 mm i.D., 0,25 µm Filmdicke (J&W Scientific)

Trärgas: N₂

Flussrate: 0,6 ml·min⁻¹

Splitt: 32 ml·min⁻¹

Injektortemperatur: 260 °C

Detektortemperatur: 280 °C

Säulentemperaturprogramm: 90 °C (2 min) $\xrightarrow{20\text{ °C/min}}$ 260 °C (15 min)

Software: CP-Maitre Chromatography Data System Version 2.5 von Chrompack International

HRGC/MS-EI:

Gerät: MFC 500 (Carlo Erba/Kratos), gekoppelt mit einem Massenspektrometer MSD (HP 5970 serie)

Säule: ZB-5, 30 m × 0,25 mm i.D., 0,25 µm Filmdicke (Phenomenex)

Trärgas: He

Flussrate: 1,3 ml·min⁻¹

Splitverhältnis: 1:10

Injektortemperatur: 260 °C

Transferlinetemperatur: 280 °C

Säulentemperaturprogramm: 90 °C (2 min) $\xrightarrow{20\text{ °C/min}}$ 260 °C (15 min)

Ionenquellentemperatur: 250 °C

Ionisierungsenergie: 70 eV

Multipliiersspannung: 2 kV

Software: HP Chemstation G1034C Version C.03.00

HRGC/MS-EI: (Für die Analyse von 2,4,6,8-Decatetraen **13**)

Gerät: HP5890 Series II, gekoppelt mit einem Massenspektrometer Finnigan, Model 8200

Säule: DB-5, 30 m × 0,25 mm i.D., 0,25 µm Filmdicke (J&W Scientific)

Trärgas: He

Flussrate: 1,18 ml·min⁻¹

Splittfluss: 11,9 ml·min⁻¹

Splitverhältnis: 1:10

Injektortemperatur: 250 °C

Transferlinietemperatur: 270 °C

Säulentemperaturprogramm: 50 °C (1 min) $\xrightarrow{10\text{ °C/min}}$ 260 °C (15 min)

Ionenquelletemperatur: 250 °C

Ionisierungsenergie: 70 eV

Beschleunigungsspannung: 3 kV

Multipliierspannung: 1,8 kV

Software: MASPEC Data System für MS-Windows, Version 2.11

NMR-Spektroskopie:

Gerät: Varian Unity INOVA 500

Messfrequenz: 500 MHz (¹H-NMR); 125 MHz (¹³C-NMR)

Probenkopf: Breitband, Indirekt Detektion

Software: MestRE-C 2.3a

CDCl₃ als Lösungsmittel und interner Standard

Für die präparative Reinigung wurden am Lehrstuhl hergestellte Glassäulen folgender Maße verwendet:

100 cm × 2,4 cm

100 cm × 1,2 cm

100 cm × 1,5 cm

60 cm × 3,4 cm

50 cm × 5,4 cm

31 cm × 2,5 cm

Stationäre Phase: Kieselgel 60 (0,063-0,200 mm) (Merck)

Automatische Fraktionierungssammler 7000 Ultrorac (LKB-Bromma)

Lösungsmittel:

Von Staub & Co (jeweils zur Synthese): Tetrahydrofuran, Hexan, Ethanol, Dichlormethan

Von Riedel-de Haen (jeweils zur Analyse): Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid

Chemikalien:

trans-2,trans-4-Hexadienal, 99 % (Akros)

Crotyltriphenylphosphoniumbromid (Fluka)

Natriumhydroxid, p.a. (Merck)

Palladium auf aktiviertem Aluminiumoxid, puriss 10 %Pd (Fluka)

trans-4,1,9-Decatrien (Sigma Aldrich)

1,5,9-Decatrien, cis + trans, 97 % (Avocado/ABCR)

tert.-Butanol, 99,5 % (Akros)

Kalium-tert.-butylat, ≥ 97 % (Fluka)

2,2'-Azo-bis-isobutyrylnitril, > 98 % (Merck)

Phosphorpentachlorid, 95 % (Aldrich)

Calciumcarbonat, ≥ 99 % (Fluka)

N-Bromsuccinimid, > 99 % (Merck)

Triphenylphosphin, > 99 % (Merck)

Kaliumhydroxid Plätzchen, p.a. (Merck)

Chlogas 2,8 (Linde)

3.1.2 Analytik

HRGC/LRMS-ECNI im Full Scan Modus:

Gerät: HP5890 Series II, gekoppelt mit einem Massenspektrometer Finnigan, Model 8200

Säule: DB-5, 30 m × 0,25 mm i.D., 0,25 µm Filmdicke (J&W Scientific)

Trägergas: He

Flussrate: 1,2 ml·min⁻¹

Splittfluss: 12,55 ml·min⁻¹

Splittverhältnis: 1:10

Injektionsart: Splitt

Splittfluss: 1,38 ml·min⁻¹

Splittverhältnis: 1:10

Injektionsvolumen: 1 µl

Injektortemperatur: 260 °C

Transferlinientemperatur: 230 °C

Säulentemperaturprogramm: 90 °C (2 min) $\xrightarrow{10\text{ °C/min}}$ 260 °C (15 min)

Ionenquellentemperatur: 200 °C

Reaktandgas: CH₄

Kalibrierungsgas: FC43 (PTFBA)

Ionisierungsenergie: 120 eV

Multiplierspannung: 1,8 kV

Beschleunigungsspannung: 3 kV

Druck: 4·10⁻⁵ Bar

Massenbereich: 65-550 u

Software: MASPEC Data System für MS-Windows, Version 2.11

SCGC/LRMS-ECNI im Full Scan Modus:

Gerät: HP5890 Series II, gekoppelt mit einem Massenspektrometer Finnigan, Model 8200

Säule: 1,3 m × 0,15 mm i.D., nicht beschichtet

Trärgas: He
Flussrate: $1,38 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Splittverhältnis: 1:1
Injektionsart: Splitt
Injektionsvolumen: $2 \mu\text{l}$
Injektortemperatur: $270 \text{ }^\circ\text{C}$
Transferlinetemperatur: $260 \text{ }^\circ\text{C}$
Säulentemperaturprogramm: $270 \text{ }^\circ\text{C}$
Ionenquellentemperatur: $200 \text{ }^\circ\text{C}$
Ionisierungsenergie: 120 eV
Multiplierspannung: $2,1 \text{ kV}$
Beschleunigungsspannung: 3 kV
Reaktandgas: CH_4
Kalibrierungsgas: FC43 (PTFBA)
Druck: $4,5\cdot 10^{-5} \text{ Bar}$
Massenbereich: 236-650 u
Software: MASPEC Data System für MS-Windows, Version 2.11

GC/ECD:

Gerät: Dani 86.10 mit automatischen Probengeber Als 8680
Säule: Zebron ZB-5, $60 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm i.D.}$, $0,25 \mu\text{m}$ Filmdicke
Trärgas: N_2
Flussrate: $1,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Make-up Gas: N_2
Injektortemperatur: $260 \text{ }^\circ\text{C}$
Injektionsart: Splittlos
Detektortemperatur: $280 \text{ }^\circ\text{C}$
Säulentemperaturprogramm: $90 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 min) $\xrightarrow{20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ $280 \text{ }^\circ\text{C}$ (15 min)
Software: Maestro Version 2.5 von Chrompack International

Gas: Helium Quality 5.0 (Linde)
Stickstoff Quality 5.0 (Linde)

Methan quality 5.5 (Linde)
Perfluorkerosin (PFK) (Finnigan)

GPC-System:

Merck Hitachi I-4000 UV Detektor
Merck Hitachi pump L-6000A
Säule: Phenogel 300 × 7,8 mm, 5 μ, 50 Å (Phenomenex)

Chemikalien und Lösungsmittel:

Kieselgel 60 (0,063-0,200 mm) (Merck)
Schwefelsäure 95–97 % p.a. (Merck)
Natriumsulfat wasserfrei zur Analyse (Merck)
Seesand p.a. Reag. Dab (Riedel-de Haen)
Aceton Suprasolv (Merck)
Hexan Suprasolv der Fa. Merck und Picograde (Promochem)
Die anderen Lösungsmittel (Tetrahydrofuran, Pentan 35/38, Dichloromethan) waren von Staub & Co GmbH und wurden destilliert.

Destillation-System: gefüllt mit Raschigringen von Herrn Scholtz, Glasbläser (TUM)

Säule für die Extraktion von Proben: 38 cm × 2,8 cm am Lehrstuhl angefertigt

Zentrifuge (Hettisch): Rottina 45

Standards:

- Standardgemisch PCBs (28, 52, 101, 138, 153, 180) (Dr. Ehrenstorfer)
- Standardgemisch o,p-DDT, p,p'-DDT, o,p-DDE, p,p'-DDE, o,p-DDD, p,p'-DDD, α-, β-, γ-, δ-HCH, Heptachlor, α-Chlorden, Aldrin, cis-, trans-HCE, α-, β-Endosulfan, cis-Chlordan, cis-, trans-Nonachlor, Dieldrin, Endrin, Mirex, Toxaphen (Dr. Ehrenstorfer) (die systematische Namen sind in Anhang, Tab. 7-4 gelistet)
- Standardgemisch DEP, DBP, DOP (Fluka)
- Standardgemisch Chlordecane in Cyclohexan am Lehrstuhl synthetisiert (C₁₀ mit 50, 55, 60, 63,5, 65 und 70 % Chlorgehalt, Gew.-%)
- PCNB (Pentachlornitrobenzol) (Dr. Ehrenstorfer)

- Am Lehrstuhl hergestellte Einzelstandards [Coelhan, 2003]:

1,2,5,6,9-Pentachlordecan

1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan

1,1,1,3,8,10,10,10-Octachlordecan

1,1,1,3,10,11-Hexachlorundecan

1,1,1,3,6,7,10,11-Octachlorundecan

1,1,1,3,10,12,12,12-Octachlordodecan

1,1,1,3,6,7,10,12,12,12-Decachlordodecan

Untersuchte Proben:

Alle Proben (Fische, Fischöl und Lebertran) wurden bis zu ihrer Untersuchung bei -20 °C gelagert (Tab. 3-1).

Tab. 3-1: Untersuchte Proben

Beschreibung	Fangdatum	Fanggebiet	Hersteller
Blaubarsch	Dezember 2002	Marmarameer, Türkei	
Lebertran 1			Seven Seas LTD in Hull (GB)
Lebertran 2			Seven Seas LTD in Hull (GB)
Lebertran 3			Seven Seas LTD in Hull (GB)
Plötze 1	Herbst 2001	Most (Cz) ²	
Plötze 2	Herbst 2001	Most (Cz)	
Heilbutt	Juni 1994	Norwegen	
Hering	Juli 1994	Norwegen	
Lachsfilet	Oktober 1994	Chile	

¹ Bereits im Labor auf Pestizide und PCBs hin untersucht

² Bekannt für die Belastung mit Schadstoffen

3.2 Synthese der Chlordecane

Die präparative Darstellung der Chloralkane bis zur Strukturaufklärung kann in 3 Schritte unterteilt werden:

- 1) Die Synthese von spezifischen Alkenen,
- 2) Die Chlorierung der Alkene,
- 3) Die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie bzw. durch Sublimation.

Die Chlorierung der Alkene wurde jeweils mit Chlorgas in CCl_4 als Lösungsmittel im Dunkeln bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde unter kräftigem Rühren tropfenweise mit Cl_2 versetzt. Der Ablauf der Reaktion wurde mittels GC/FID kontrolliert. Die erhaltenen Chlordecane waren zähflüssig. Die Isolierung der Stereoisomere aus dem Reaktionsgemisch wurde in den meisten Fällen mittels mehrerer aufeinander folgender Säulenchromatographie-Schritte an Kieselgel durchgeführt. Als Elutionsmittel wurden Pentan sowie Mischungen von Pentan/Ethylacetat eingesetzt. Die Elution erfolgte unter geringem Stickstoffüberdruck. Die Stichprobenkontrollen und die Bestimmung des Prozentgehaltes wurden durchgeführt mittels GC/FID (Berechnung aus den Peakflächenverhältnissen) und GC/MS-EI. Die Strukturaufklärung erfolgte mit GC/MS-EI und GC/MS-NCI sowie ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie (^1H -NMR, ^{13}C -NMR, APT, COSY). Im Anhang sind die GC/MS-EI-Spektren der Zwischenprodukte (Abb. 7-13 bis Abb. 7-24), die GC/MS-EI-Spektren von unbekanntem Chlordecanen, die als Nebenprodukte entstanden, sind (Abb. 7-26 bis Abb. 7-29) sowie die GC/MS-EI und NMR-Spektren der isolierten Chlordecane (Abb. 7-1 bis Abb. 7-12). Für die Charakterisierung mittels GC/MS-NCI siehe Abschnitt 3.3.1: Verhalten der Chlordecane am GC/MS-ECNI.

3.2.1 Darstellung von 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan (2)

Die Darstellung von 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan **2** erfolgte in einer einstufigen Synthese durch direkte Chlorierung des im Handel erhältlichen trans-4,1,9-Decatriens **1**.

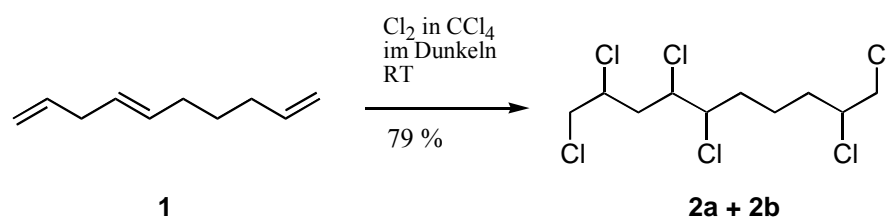


Abb. 3-1: Chlorierung von 1,4,9-Decatrien **1**

Synthese:

In CCl_4 wurden 550 mg (4 mmol) trans-4-1,9-Decatrien **1** gelöst und stark gerührt. In dieser Lösung wurde langsam Cl_2 eingeblasen. Nach vollständiger Umsetzung des Eduktes wurde das Lösungsmittel abgezogen. Zurück blieben 1,5 g eines teerartigen Produktgemisches (siehe unten). Die prozentuale Zusammensetzung wurde mit GC/FID ermittelt.

GC/FID-Daten:

Produkte	Retentionszeit	Prozentgehalt *
Hexachlordecan Diastereomere 2a+2a' Diastereomere 2b+2b'	13,44 min 13,54 min	79 %; Verhältnis (2a+2a'):(2b+2b') ist 48:52
Tetrachlordecan (Diastereomergemisch)	10,25-10,92 min	11 %
Heptachlordecan (Diastereomergemisch) 2 Cluster 23	14,83-15,00 min und 15,23-15,59 min	10 %

* Der Prozentgehalt wurde aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt

Isolierung:

Aus dem erhaltenen Gemisch wurden nur zwei Diastereomere **2a+2a'** und **2b+2b'** in einem Verhältnis von 48:52 und in einer Gesamtausbeute von 79 % isoliert. Der Rest konnte nicht ausreichend gereinigt werden. Die Trennung der Diastereomere erfolgte mit Säulenchromatographie.

Säule:	100 cm × 1,5 cm i.D.
Stationäre Phase:	48 g SiO_2
Laufmittel:	Pentan
Aufgabe:	650 mg Probe in wenig CH_2Cl_2 gelöst

Vorlauf:	4,2 l Pentan.
Flussrate:	3 ml·min ⁻¹
Fraktionen:	181 à 12 ml

Die Diastereomere **2a+2a'** wurden durch Vereinigung der Fraktionen 31-81 gewonnen. Die Fraktionen 97-181 ergaben zusammen die Diastereomere **2b+2b'**. In beiden Fällen betrug die Reinheit 95 %.

Charakterisierung:

Die Kernresonanzuntersuchungen zeigten, dass 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan **2** aus insgesamt vier Isomeren bestand: **2a+2a'** und **2b+2b'**. Als Nebenprodukte traten Diastereomerengemische von Tetrachlordecan und Heptachlordecan **23** auf. Diese wurden nicht weiter aufgetrennt. Die genaue Struktur dieser Verbindungen ist daher nicht bekannt. Es wurde jedoch anhand von GC/MS-EI-Daten versucht, die Struktur von **23** zu ermitteln (Abschnitt 4.1).

¹³ C-NMR (125 MHz, CDCl ₃)	
2a+2a'	δ = 22,60, 22,63 (C ₇ , C _{7'}); 34,27, 34,30, 34,52, 34,57 (C ₆ , C _{6'} , C ₈ , C _{8'}); 40,47, 40,55 (C ₃ , C _{3'}); 47,93, 48,07 (C ₁ , C _{1'} , C ₁₀ , C _{10'}), 57,90 (C ₂ , C _{2'}), 60,45, 60,47 (C ₅ , C _{5'} oder C ₉ , C _{9'}), 61,88, 61,93 (C ₄ , C _{4'}); 65,24, 65,34 (C ₅ , C _{5'} oder C ₉ , C _{9'})
2b+2b'	δ = 22,58, 22,62 (C ₇ , C _{7'}); 34,09, 34,13, 34,26, 34,29 (C ₆ , C _{6'} , C ₈ , C _{8'}); 39,94, 40,00 (C ₃ , C _{3'}); 47,60, 47,91 (C ₁ , C _{1'} , C ₁₀ , C _{10'}), 56,90 (C ₂ , C _{2'}), 60,4 60,47 (C ₅ , C _{5'} oder C ₉ , C _{9'}), 61,10, 61,15 (C ₄ , C _{4'}); 64,97, 65,07 (C ₅ , C _{5'} oder C ₉ , C _{9'})
¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃)	
2a+2a'	δ = 1,58 (m, 2H, H ₇ , H _{7'}), 1,71-2,13 (m, 5H, H ₇ , H _{7'} , H ₆ , H _{6'} , H ₈ , H _{8'}), 2,37 (m, 4H, H ₃ , H _{3'}); 3,75 (m, 8H, H ₁ , H _{1'} , H ₁₀ , H _{10'}); 4,05 (m, 4H, H ₅ , H _{5'} , H ₉ , H _{9'}), 4,30 (m, 2H, H ₄ , H _{4'}), 4,40 (m, 2H, H ₂ , H _{2'})
2b+2b'	δ = 1,57 (m, 2H, H ₇ , H _{7'}), 1,70-2,11 (m, 5H, H ₇ , H _{7'} , H ₆ , H _{6'} , H ₈ , H _{8'}), 2,38 (m, 2H, H ₃ , H _{3'}), 2,73 (m, 2H, H ₃ , H _{3'}); 3,62-3,89 (m, 8H, H ₁ , H ₁₀ , H _{1'} , H _{10'}); 4,03-4,15 (m, 6H, H ₅ , H _{5'} , H ₉ , H _{9'} , H ₄ , H _{4'}), 4,42 (m, 2H, H ₂ , H _{2'})

GC/MS-EI {Massenzahl (% zu Basepeak)}	
2a+2a'	310(4), 275(36), 274(14), 239(35), 173(8), 151(49), 123(20), 115(34), 89(58), 79(75), 75(100), 53(66)
2b+2b'	310(2), 275(25), 274(10), 239(34), 173(2), 151(67), 123(27), 115(43), 89(58), 79(80), 75(100), 53(57)
Heptachlordecan 23	344(1), 309(51), 273(28), 247(33), 199(44), 151(79), 123(52), 84(99), 75(100); Peak bei 15,33 min
GC/MS-ECNI (Massenzahl, [Ion])	
2a+2a'	310 [M-HCl] ⁻
2b+2b'	310 [M-HCl] ⁻

3.2.2 Darstellung von 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan (7)

Die im Folgenden beschriebene Methode zur Herstellung von 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan **7** richtet sich weitgehend nach der Arbeit von Hatch, teils aber auch nach Goering [Hatch, 1952; Goering, 1956]. Die Darstellung von 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan **7** erfolgte in einer vierstufigen Synthese, ausgehend von 1,5,9-Decatrien **3**, das zum Allylbromid umgesetzt wurde. Die nukleophile Substitution von Brom gegen OH⁻ (Hydrolyse) lieferte die entsprechenden ungesättigten Allylalkohole, die wiederum mit PCl₅ zu den Allylchloriden reagierten. Letztere wurden dann zum 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan **7** weiter chloriert. In Abb. 3-2 ist ein Schema der gesamten Synthese von 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan **7** dargestellt.

Synthese und Isolierung:

1. Stufe – Darstellung von 4-Brom-1,5,9-decatrien **4a** und 6-Brom-1,4,9-decatrien **4b** (Konstitutionsisomere):

3,2 g (24 mmol) 1,5,9-Decatrien **3** wurden in 90 ml CCl₄ gelöst. Zu dieser Lösung wurde portionsweise 8,6 g (48 mmol) NBS gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das ausgefallene Succinimid abgesaugt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Es blieben 4,7 g eines öligen Rückstandes zurück. Die prozentuale Zusammensetzung

wurde mit GC/FID ermittelt. Der Rückstand von 4,7 g enthielt vor allem das Diastereomergemisch von Allylbromiddecatrienen **4a** und **4b**.

GC/FID-Daten der Rohprodukte:

Produkte	Retentionszeit	Prozentgehalt *
Decatrien 3	3,34 min	30 %
Allylbromiddecatriene 4a und 4b	6,13 min	44 %
Nicht identifizierte Dibromdecatriene	8,73 min	4 %

* Der Prozentgehalt wurde aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt

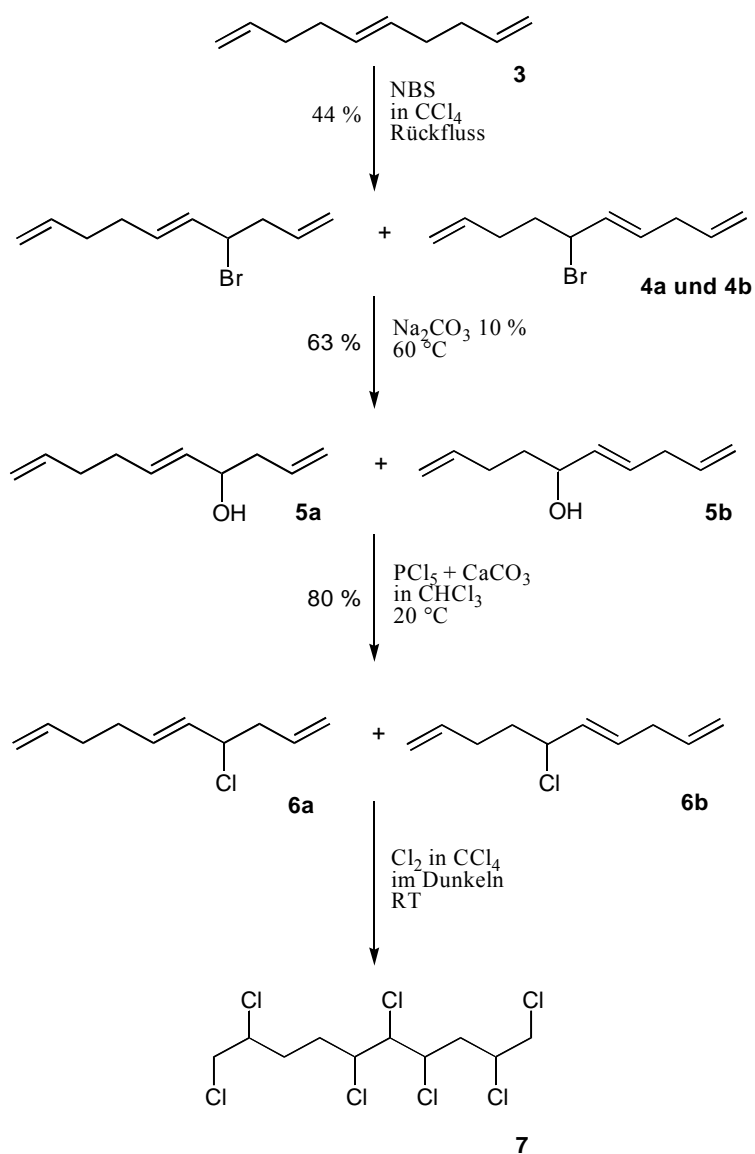


Abb. 3-2: Syntheseweg zur Darstellung von 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan **7**

Der Versuch der Isolierung der Konstitutionsisomere Allylbromiddecatriene **4a+4b** mittels Säulenchromatographie sowohl mit Kieselgel als auch mit Aluminiumoxid führte zu einer Zersetzung der Allylbromiddecatriene **4a+4b**. Das Rohprodukt wurde daher ohne weitere Aufarbeitung direkt für die nächste Synthesestufe eingesetzt.

2. Stufe - Darstellung von 1,5,9-Decatrien-4-ol **5a** und 1,6,9-Decatrien-5-ol **5b**:

Das Rohprodukt aus der ersten Stufe wurde mit 50 ml einer 10-%-igen wässrigen Lösung vom Na_2CO_3 (0,5 mol) versetzt und ca. vier Stunden bei einer Temperatur von 60 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal mit 20 ml Hexan extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer verblieben 3,1 g eines orangefarbenen öligen Rückstandes. Die prozentuale Zusammensetzung wurde mit GC/FID ermittelt.

GC/FID-Daten der Rohprodukte:

Produkte	Retentionszeit	Prozentgehalt *
1,5,9-Decatrien-4-ol 5a	5,21 min	63 %
1,6,9-Decatrien-5-ol 5b	5,29 min	Verhältnis 5a:5b ist 59:41

* Der Prozentgehalt wurde aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt

Die Isolierung erfolgte mittels Kieselgelchromatographie. Hierzu wurde das Isomerengemisch auf eine mit 60 g Kieselgel gefüllte Säule (32 × 2,6 cm i.D.) aufgegeben und zuerst mit Pentan eluiert. Bei einer Tropfgeschwindigkeit von 7 ml·min⁻¹ wurden Fraktionen von 14 ml mit Hilfe eines automatischen Fraktionensammlers aufgefangen. Nach 800 ml Pentan wurde Pentan/Ethylacetat (98:2) eingesetzt. Die Fraktionen 102-140 wurden gesammelt und abrotiert. Es resultierten 1,2 g eines Gemisches von 1,6,9-Decatrien-5-ol **5b** und 1,5,9-Decatrien-4-ol **5a** mit einer Reinheit von 99,5 %, das direkt in der nächsten Stufe eingesetzt wurde. Die zwei Diastereomere wurden nicht weiter getrennt.

3. Stufe - Darstellung von: 6-Chlor-1,4,9-decatrien und 4-Chlor-1,5,9-decatrien **6a+6b**:

Das Gemisch der Allylalkoholdecatriene **6a** und **6b** (1,2 g) in den Fraktionen 102-140 der säulenchromatographischen Trennung wurde in 60 ml CHCl_3 gelöst und mit 2,7 g

(27 mmol) CaCO_3 versetzt. Zu diesem Gemisch wurden vorsichtig 3,5 g PCl_5 (16 mmol) gegeben. Das Gemisch wurde bei 20 °C 24 Stunden gerührt. Anschließend wurde solange mit Wasser ausgeschüttelt, bis kein Niederschlag (CaCO_3) mehr vorhanden war. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das braunschwarze, ölige Rückstandsprodukt (1,8 g) enthielt hauptsächlich das Diastereomergemisch **6a** und **6b**. Die prozentuale Zusammensetzung wurde mit GC/FID ermittelt.

GC/FID-Daten der Rohprodukte

Produkte	Retentionszeit	Prozentgehalt *
6-Chlor-1,4,9-decatrien und 4-Chlor-1,5,9-decatrien 6a und 6b	5,27 min	80 %

* Der Prozentgehalt wurde aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt

Der Versuch der Isolierung der Konstitutionsisomere Allylbromiddecatrien **6a+6b** mittels Säulenchromatographie sowohl mit Kieselgel als auch mit Aluminiumoxid führte zu einer Zersetzung des Allylbromiddecatriens **6a+6b**. Das Rohprodukt wurde daher ohne weitere Aufarbeitung direkt für die nächste Synthesestufe eingesetzt.

4. Stufe - Darstellung von 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan **7**:

1,8 g des Rohprodukts der Allylchloride **6a** und **6b** wurden in CCl_4 gelöst und stark gerührt. Zu dieser Lösung wurde langsam Cl_2 gegeben. Nach vollständiger Chlorierung der Doppelbindungen wurde das Lösungsmittel abgezogen. Zurück blieb 3,6 g eines zähflüssigen schwarzen Produktgemisches (siehe unten). Die prozentuale Zusammensetzung wurde mit GC/FID ermittelt.

GC/FID-Daten der Rohprodukte:

Produkte	Retentionszeit	Prozentgehalt *
Beide Cluster entsprechen	12,84-13,58 min und	34 %
1,2,4,5,6,10-Heptachlordecan 7	14,76-15,36 min	60 %
Octachlordecan (mind. 6 Peaks) 24	16,34-16,76 min	7 %

* Der Prozentgehalt wurde aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt

Die Isolierung von Heptachlordecan **7** erfolgte durch drei hintereinander folgende säulenchromatographische Schritte.

1. Säule:	100 cm × 1,5 cm i.D.
Stationäre Phase:	31 g SiO ₂
Laufmittel:	Mischungen Hexan/Ethylacetat
Aufgabe:	550 mg Probe in wenig CH ₂ Cl ₂ gelöst
Vorlauf:	0,5 l Hexan/Ethylacetat 98:2 1 l Hexan/Ethylacetat 96:4
Geschwindigkeit:	6 ml innerhalb von 8 Minuten

Die Fraktionen 39-51 wurden gesammelt. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer resultierten 117 mg 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan **7** vom zweiten Cluster.

2. Säule:	100 cm × 1,5 cm i.D.
Stationäre Phase:	48 g SiO ₂
Laufmittel:	Mischungen Hexan/Ethyl Acetat 98:2
Aufgabe:	117 mg Probe in wenig CH ₂ Cl ₂ gelöst
Vorlauf:	200 ml
Geschwindigkeit:	8,5 ml·min ⁻¹
Fraktionsvolumen:	17 ml

Die Fraktionen 25-41 wurden gesammelt. Nach Abzug des Lösungsmittels blieben 97 mg Rückstände. Die Reinheit betrug 70 %.

3. Säule:	100 cm × 1,5 cm i.D.
Stationäre Phase:	49 g SiO ₂
Laufmittel:	Pentan
Aufgabe:	97 mg Probe in wenig CH ₂ Cl ₂ gelöst
Vorlauf:	3,5 l Pentan
Geschwindigkeit:	11 ml·min ⁻¹
Fraktionsvolumen:	11 ml

Die Fraktionen 260-335 wurden gesammelt. Nach Abzug des Lösungsmittels blieben 22 mg Rückstände von **7a** und **7b** (Verhältnis 70:30). Die Reinheit betrug 95 %. Der Rest konnte nicht ausreichend gereinigt werden (siehe unten).

GC/FID-Daten vom 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan **7a** und **7b** nach der Reinigung:

Produkte	Retentionszeit	Prozentgehalt *
1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan 7a	14,89 min	70 %
1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan 7b	15,09 min	30 %

* Der Prozentgehalt wurde aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt

Charakterisierung:

GC/MS-EI {Massenzahl (% zu Basepeak)}:	
4a+4b	214 (0,2), 135 (14), 173 (2), 174 (2), 67 (100)
5a	134(1), 111(51), 93(27), 79(8), 77(17), 67(27), 57(100), 55(40)
5b	134(2), 111(35), 97(49), 93(19), 79(74), 77(32), 67(53), 57(21), 55(100)
6a+6b	135 (22), 129(17), 93(100), 91(62), 86(52), 84(78), 79(99), 77(80)
7a	309(63), 311(100), 273(8), 185(16), 123(25), 101(34), 84(36), 75(76), 56(51)
7b	309(62), 311(100), 273(9), 185(16), 123(24), 101(31), 84(61), 75(71), 56(86)
nicht identifiziertes Octachlordecan 24*	378 (1), 343 (57), 307 (18), 271(13), 219(100) 185(29), 123(70), 109(63), 75(92); Peak bei 16,36 min
GC/MS-ECNI (Massenzahl, [Ion])	
7a	345 [M-Cl] ⁻
7b	345 [M-Cl] ⁻

* **24** trat als Nebenprodukte in der 4. Stufe. Dieses wurde nicht weiter aufgetrennt. Die genaue Struktur dieser Verbindungen ist daher nicht bekannt. Es wurde jedoch anhand von GC/MS-EI-Daten versucht, die Struktur zu ermitteln (Abschnitt 4.1)

Die beiden Allylalkohole **5a** und **5b** (2. Stufe) wurden zusätzlich durch Hydrierung identifiziert und die erhaltenen Alkohole mittels GC/MS-EI untersucht. In einer 10 ml

Rollrandflasche mit Aluminiumkappe und Septum wurden ca. 2 mg der Probe in 2 ml Ethylacetat gelöst. Ca. 2 mg Palladium auf Aktivkohle wurde dazugegeben. Die Rollrandflasche wurde mit dem Septum verschlossen. Mittels einer Spritze wurde die Luft entfernt und anschließend Wasserstoff injiziert. Das Reaktionsgemisch wurde ca. eine Stunde gerührt. Ausschließend wurde der Katalysator durch Filtration mittels einer Glasfritte (Por 3) entfernt. Das Eluat wurde massenspektrometrisch untersucht.

Die EI-Spektren von 4- und 5-Decanol sind in der Literatur veröffentlicht und lassen sich anhand ihrer Fragmentierung gut unterscheiden: {Massenzahl (% zu Basepeak)}

4-Decanol: 140 (2), 115 (11), 97 (32), 69 (12), 73 (44), 55 (100)

5-Decanol: 140 (4), 101 (28), 87 (57), 83 (78), 69 (100), 55 (78)

Anhand des Spektrums (Abb. 3-3) konnten folgende Alkohole identifiziert werden: 4-Decanol 42 % und 5-Decanol 58 %. Dabei leitete sich das Isomere mit 42 % Prozentgehalt von 1,5,9-Decatrien-4-ol **5a** ab. Das Isomer mit 48 % Prozentgehalt stammt vom 1,6,9-Decatrien-5-ol und wurde als **5b** bezeichnet.

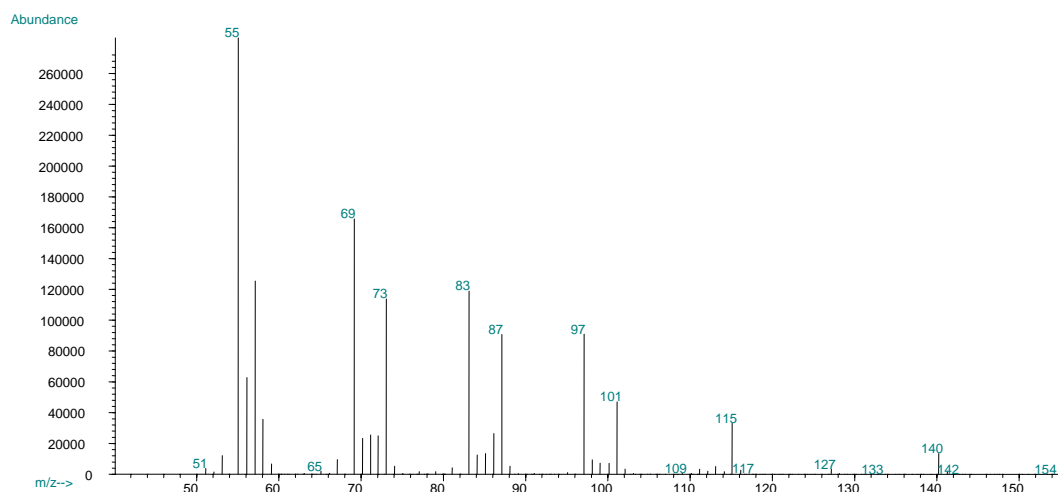


Abb. 3-3: EI-Spektrum der Hydrierungsprodukte von den Decatrienolen **5a** und **5b**

3.2.3 Darstellung von 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan (10)

1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan **10** wurde in einer dreistufigen Synthese (Abb. 3-4) dargestellt. Zuerst wurde 1,5,9-Decatrien **3** in Gegenwart von Chlor in Tetrachlormethan zum Dichlordecadien teilweise chloriert. Dabei entstand ein Diastereomerenmischung von zwei 5,6-Dichlor-1,9-decadiene **8** in einem Verhältnis von 70 zu 30 mit einer Ausbeute von 94 %. Im zweiten Schritt wurde durch HCl-Abspaltung ein Vinylchlorid hergestellt. Für die Darstellung vom Heptachlordecan im letzten Schritt wurde das Produkt mit Chlorgas in CCl_4 im Dunkeln chloriert.

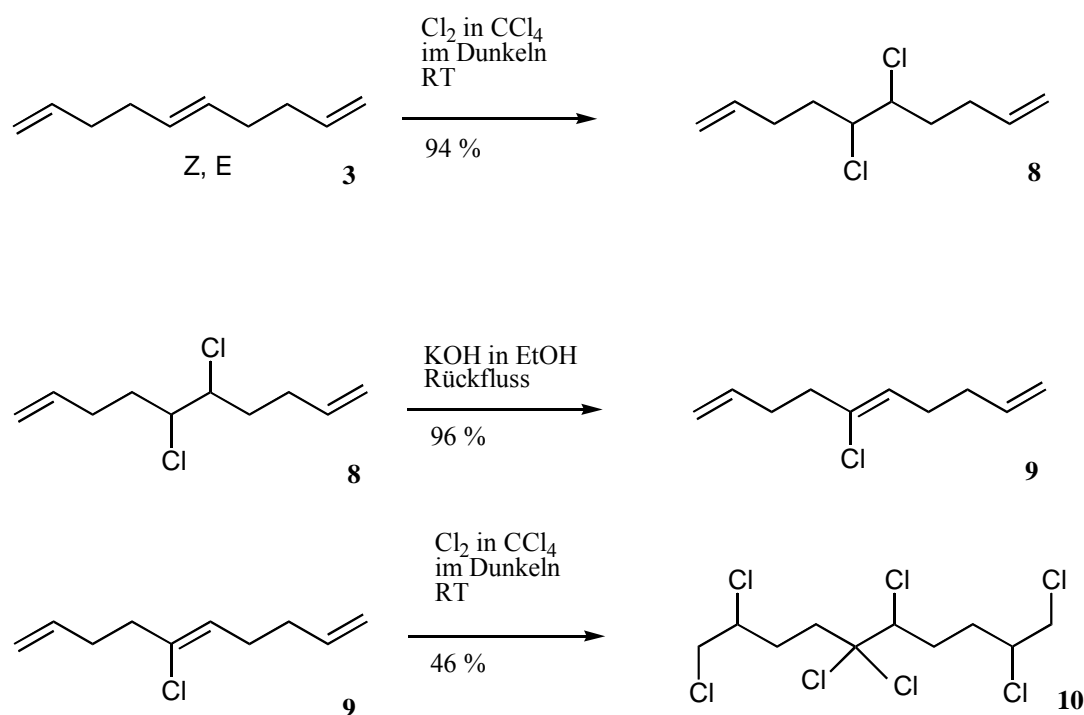


Abb. 3-4: Syntheseweg zur Darstellung von 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan **10**

Synthese und Isolierung:

1. Stufe – Darstellung von 5,6-Dichlor-1,9-decadien **8a** und 5,6-Dichlor-1,9-decadien **8b**:

3,3 g (24 mmol) 1,5,9-Decatrien **3** wurden in 100 ml CCl_4 gelöst. In diese Lösung wurde langsam Cl_2 eingeleitet. Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Ausbeute vom Reaktionsgemisch (5,6-Dichlor-1,9-decadien **8a**, 5,6-Dichlor-1,9-decadien **8b**, 1,5,9-Decatrien **3**, Tetrachlordecan) betrug

6,2 g. Die Isolierung der beiden Dichlordecadiene **8** erfolgte säulenchromatographisch (Säule 50 × 5,4 cm, mit 400 g Kieselgel, Elution mit Pentan, Fraktionen von 25 ml). Die zwei Diastereomere wurden nicht getrennt. Verwendet wurden die Fraktionen 42-145. Sie ergaben nach dem Abrotieren 4,6 g. Die Reinheit betrug 98 %.

GC/FID-Daten der Rohprodukte:

Produkte	Retentionszeit	Prozentgehalt *
5,6-Dichlor-1,9-decadien 8a	6,59 min	94 %
5,6-Dichlor-1,9-decadien 8b	6,71 min	Verhältnis 8a:8b ist 70:30
1,5,9-Decatrien 3	3,34 min	
Tetrachlordecen	8,05 min	3,6 %

* Der Prozentgehalt wurde aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt

2. Stufe – Darstellung von 5-Chlor-1,5,9-decatrien **9a** und 5-Chlor-1,5,9-decatrien **9b**:

Die Hälfte des in der ersten Synthesestufe erhaltenen Reaktionsgemisches von Dichlordecadienen **8** (2,3 g, 11 mmol) wurde zusammen mit 950 mg (17 mmol) KOH in 37 ml Ethanol gelöst und vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Abspaltung zum 5-Chlor-1,5,9-decatrien **9** verlief mit einer Ausbeute von 96,4 %. Das Gemisch wurde mit Wasser und Hexan extrahiert. Die Hexanphase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand von 2,1 g enthielt hauptsächlich das Diastereomerengemisch **9a** und **9b**.

GC/FID-Daten der Rohprodukte:

Produkte	Retentionszeit	Prozentgehalt *
5-Chlor-1,5,9-decatrien 9a	5,08 min	96,4 %
5-Chlor-1,5,9-decatrien 9b	5,17 min	Verhältnis 9a:9b ist 67:33
Rest von 8a und 8b	6,59 und 6,71 min	

* Der Prozentgehalt wurde aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt

3. Stufe – Darstellung von 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan **10**:

In das in der zweiten Stufe erhaltene und in CCl₄ gelöste Diastereomerengemisch **9a** und **9b** (2,1 g, 11 mmol) wurde unter starkem Rühren langsam Cl₂ eingeleitet. Nach

vollständiger Chlorierung der Doppelbindungen wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Resultat waren 3,4 g eines teerartigen Gemisches. Die prozentuale Zusammensetzung wurde mit GC/FID ermittelt.

GC/FID-Daten der Rohprodukte:

Produkte	Retentionszeit	Prozentgehalt *
1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan 10	14,74- 14,86 min	46 % (davon ein Isomer 78 %)
1,2,5,6,9,10-Hexachlor-5-decen 27 (mind. 2 Peaks)	13,14- 13,28 min	48 % (davon ein Isomer 76 %)
Octachlordecan (3 Peaks) 25	16,35- 17,17 min	6 %

* Das Prozentgehalt wurde aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt

Die Isolierung des 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan **10** erfolgte in drei Schritten:

- 1) Vorreinigung durch Säulenchromatographie (Bedingungen siehe unten),
- 2) Hydrierung der Doppelbindung von 1,2,5,6,9,10-Hexachlor-5-decen **27** und
- 3) nochmalige säulenchromatographische Nachreinigung.

Zur Hydrierung wurden 360 mg des vorgereinigten Gemisches in einer 10 ml Rollrandflasche mit Aluminiumkappe und Septum in 6 ml Ethylacetat gelöst und mit 5 mg Palladium auf Aktivkohle vermischt. Aus dem verschlossenen Gefäß wurde mittels einer Spritze die Luft abgezogen und anschließend der Wasserstoff injiziert. Danach wurde das Reaktionsgemisch ca. eine Stunde gerührt, anschließend der Katalysator durch Filtration mit Glasfritte (Por 3) entfernt und das Lösungsmittel abrotiert. Der Rückstand wurde in Pentan aufgenommen und nach der zweiten Reinigung mittels GC/MS-EI untersucht. Während das 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan an SiO₂ wesentlich früher eluierte und sich gut von 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan **10** trennen ließ, coeluierte das 1,2,5,6,9,10-Hexachlor-5-decen **27** später mit 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan **10**. Das MS-Spektrum zeigte als Hauptfragmentationen von 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan 346 (M), 310 (M-HCl), 275 (M-HCl₂) und 240 (M-HCl₃).

Vorreinigung:

Säule:	60 cm × 3,4 cm i.D.
Stationäre Phase:	210 g SiO ₂
Laufmittel:	Pentan
Aufgabe:	1,19 g Probe in wenig CH ₂ Cl ₂ gelöst
Vorlauf:	24,4 l
Geschwindigkeit:	9 ml·min ⁻¹
Fraktionsvolumen:	18 ml Fraktionen

Die Fraktionen 95-541 wurden gesammelt. Nach Abzug des Lösungsmittels blieb 360 mg eines Rückstands. Die Untersuchung am GC/FID zeigte die Anwesenheit von noch 23 % 1,2,5,6,9,10-Hexachlor-5-decen **27**.

Nachreinigung:

Säule:	100 cm × 1,5 cm i.D.
Stationäre Phase:	44 g SiO ₂
Laufmittel:	Pentan
Aufgabe:	260 mg Probe in wenig CH ₂ Cl ₂ gelöst
Geschwindigkeit:	7 ml·min ⁻¹
Fraktionsvolumen:	14 ml Fraktionen

Die Fraktionen 410-1090 wurden gesammelt. Nach Abzug des Lösungsmittels blieb 147 mg des Rückstands **10** mit einer Reinheit von 95 % zurück.

Charakterisierung:

¹³ C-NMR (125 MHz, CDCl ₃)	
1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan 10	δ = 29,78; 30,30; 30,33; 30,36; 30,49; 31,94; 31,98; 32,55; 32,59; 41,65; 41,70; 41,99; 42,03; 47,41; 47,43; 47,47; 47,64; 59,26; 59,45; 59,62; 60,17; 68,45; 69,11; 69,20; 94,16; 94,19; 94,22
GC/MS-EI {Massenzahl (% zu Basepeak)}	
1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan 10	344(2), 309(10), 273(6), 207(27), 173(100), 171(20), 137(69), 135(11), 109(53), 101(43), 99(16), 75(83); 14,76 min
8a	171(5), 135(20), 93(10), 79(77), 67(100), 54(97)
8b	171(4), 135(21), 93(56), 81(54), 79(59), 67(100), 54(89)

GC/MS-EI {Massenzahl (% zu Basepeak)} Folge	
9a	135(27), 93(100), 91(51), 77(55), 58(52), 53(37)
9b	135(25), 93(100), 91(51), 77(68), 58(84), 53(42)
1,2,5,6,9,10-Hexachlor-5-decen 27	310 (49), 275 (29), 239 (45), 227 (22), 91(100), 75(51); Peak bei 13,28 min
Nicht identifiziertes Octachlordecan 25*	378 (1), 343 (10), 307 (6), 207(100), 171(50), 137(36), 109(49), 75(33); Peak bei 14,69 min
GC/MS-ECNI (Massenzahl, [Ion])	
10	345 [M-Cl] ⁻

* **25** trat als Nebenprodukte in der 3. Stufe. Dieses wurde nicht weiter aufgetrennt. Die genaue Struktur dieser Verbindungen ist daher nicht bekannt. Es wurde jedoch anhand von GC/MS-EI-Daten versucht, die Struktur zu ermitteln (Abschnitt 4.1)

3.2.4 Darstellung von 2,3,4,5,6,8,9-Octachlordecan (**14**) und 1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan (**15**)

Die Darstellung von Octachlordecan **14** und Nonachlordecan **15** erfolgte in einer zweistufigen Synthese. Als Grundlage der beschriebenen Methode zur Herstellung von Octachlordecan **14** diente die bekannte Wittig-Reaktion (Abb. 3-5) [Petek, 1991]. Dabei entstand Decatetraen **13**, dessen Chlorierung führte sowohl zu Octachlordecan **14** als auch zum Nebenprodukt Nonachlordecan. Anhand der NMR- und MS-EI-Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass es sich um 1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan **15** handelte.

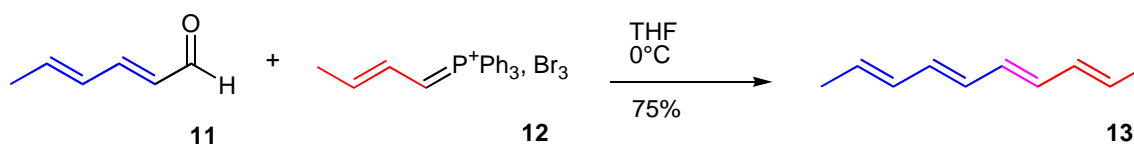


Abb. 3-5: Synthese von 2,4,6,8-Decatetraen **13** nach Wittig

Synthese und Isolierung:

1. Stufe - Synthese von 2,4,6,8-Decatetraen **13** (Abb. 3-5):

10 g (22 mmol) von Crotyltriphenylphosphoniumbromid **12** wurden in 25 ml trockenem THF gelöst und 15 Minuten in einem Eisbad gerührt. Dann wurden tropfenweise 3,3 ml (28 mmol) Hexadienal **11** zugegeben. Nach 10 min wurde das Reaktionsgemisch mit 20 ml einer 10-%-igen NaOH versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt. Das Produkt wurde dreimal mit 10 ml warmen Hexan extrahiert. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und anschließend wurde das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer entfernt. Es resultierte 3,2 g eines gelben Produktes. Die prozentuale Zusammensetzung wurde über GC/FID ermittelt. Die Ausbeute betrug 75 %.

GC/FID-Daten der Produkte:

Produkte	Retentionszeit	Verhältnis*
2,4,6,8-Decatetraen 13a	8,51 min	1:1:1:1
2,4,6,8-Decatetraen 13b	8,57 min	
2,4,6,8-Decatetraen 13c	9,01 min	
2,4,6,8-Decatetraen 13d	9,05 min	

* Der Prozentgehalt wurde aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt

Das Produkt wurde mit Kieselgel filtriert. Hierzu wurden 3,2 g des Isomerenmischungs **13a-d** auf eine mit 48 g Kieselgel gefüllte Säule (32 cm × 2,6 cm) aufgetragen und mit Pentan eluiert. Bei einer Tropfgeschwindigkeit von 7 ml·min⁻¹ wurden Fraktionen von 30-35 ml aufgefangen. Die Fraktionen 2-6 wurden vereinigt und abrotiert. Es blieben 2,3 g des Decatetraengemischs **13** übrig.

2. Stufe - Synthese von 2,3,4,5,6,7,8-Octachlordecan **14** und 1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan **15** (Abb. 3-6):

185 mg (1,3 mmol) des Diastereomerenmischungs von Decatetraen **13a-d** wurden in CCl₄ gelöst, mit einer katalytischen Menge an AlCl₃ versetzt und heftig gerührt. In diese Lösung wurde langsam Cl₂ eingeblasen. Der Ablauf der Reaktion wurde mittels GC/FID kontrolliert. Nach vollständiger Chlorierung der Doppelbindungen wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es blieben 510 mg eines schwarzen,

öligen Gemisches zurück. Die prozentuale Zusammensetzung wurde mit GC/FID ermittelt.

GC/FID-Daten:

Produkte	Retentionszeit	Prozentgehalt *
2,3,4,5,6,7,8-Octachlordecan 14 Gemische von 10 Diastereoisomeren	13,09-14,32 min	80 %
1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan Diastereomer 15a	16,10 min	8 %
1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan Diastereomer 15b	16,45 min	3,2 %
nicht identifiziertes Hexachlordecan	11,4-12,8 min	6 %
nicht identifiziertes Decachlordecan 26	19,02 min	2 %

* Der Prozentgehalt wurde aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt

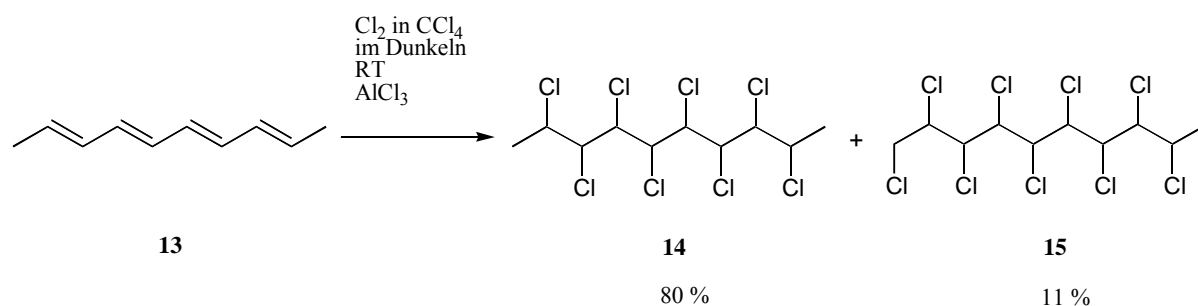


Abb. 3-6: Chlorierung von 2,4,6,8-Decatetraen **13**

Die Isolierung von 2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan **14** sowie die Vorreinigung von 1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan **15** erfolgte mittels Säulenchromatographie. Letztere Verbindung wurde danach noch sublimiert, was die Eliminierung eines großen Teils des Octachlordecans ermöglichte.

Für die Säulenchromatographie wurden 500 mg des Rohproduktes auf eine Säule mit 100 cm × 2,4 cm i.D., gefüllt mit 192 g Kieselgel, aufgegeben. Als Elutionsmittel diente Pentan. Nach einem Vorlauf von 1.050 ml wurden die Fraktionen gesammelt. Es wurden zwei Hauptfraktionen gebildet und vereinigt (Anhang, Abb. 7-30).

- Die Fraktionen 2-13 (1. Hauptfraktion) wurde wieder chromatographiert. Dazu wurden 80 mg auf eine Säule mit 100 cm × 1,2 cm i.D. aufgetragen. Die Fraktionen 23-28 enthielten das 2,3,4,5,6,7,8-Octachlordecan **14** mit einer Reinheit von 97 %.
- Die Fraktionen 90-192 (2. Hauptfraktion) wurden vereinigt, das Lösungsmittel entfernt und anschließend in einem 50 ml Rundkolben mit einem 35 cm langen Glasrohr, unter Vakuum ($P \leq 10^{-4}$ Torr) bei verschiedenen Temperaturen (45 bis 57 °C) sublimiert. Die Isolierung und GC/FID-Untersuchung unterschiedlicher Sublimationszonen auf dem Glasrohr nach Lösen in Isooctan ergaben 1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan **15** mit einer Reinheit von 70 %. Zur weiteren Aufreinigung wurde dieses Produkt mittels einer Chromatographiesäule mit 100 cm × 1,2 cm i.D. mit 30 g Kieselgel fraktioniert. Die Fraktionen 111-171 enthielten das Nonachlordecan in einer Reinheit von 85 %. Das langsame Eindampfen des Elutionsmittels in einem langen Glasgefäß lieferte mehrere Zonen. Eine davon enthielt kristallines 1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan **15a** mit einer Reinheit von > 96 % (Anhang, Abb. 7-30).

Charakterisierung:

¹³ C-NMR (125 MHz, CDCl ₃)	
Octachlordecan 14	$\delta = 23,14$ (C ₋₁ + C ₋₁₀); 56,71 (C ₋₂ + C ₋₉); 62,30, 60,33 (C ₋₄ + C ₋₇ ; C ₋₅ + C ₋₆); 65,73 (C ₋₃ + C ₋₈)
¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃)	
	$\delta = 1,77$ (d, 6H, J= 6,35Hz, CH ₃); 4,27 (qd, 2H, J= 10,25, J=6,35, H ₋₂ , H ₋₉); 4,53 (dd, 2H, J= 10,25, J= 1,47, H ₋₃ , H ₋₈), 4,92 (d, 2H, J= 9,77, H ₋₄ , H ₋₇); 4,99 (dd, 2H, J= 9,77, J=1,47, H ₋₅ , H ₋₆)
Nonachlordecan 15a	$\delta = 1,65$ (s, 3H, J=6,60, H ₋₁₀); 3,86 (dd, 1H, J= 9,14, J=6,60, H ₋₁ oder H _{-1'}); 4,08 (dd, 1H, J=11,93, J=7,61, H ₋₁ oder H _{-1'}); 4,27 (dd, 1H, J=10,15, J=1,52, H ₋₃); 4,66 (dd, 1H, J=10,66, J=1,52); 4,84 (qd, 1H, J=6,60, J=1,52, H ₋₉); 4,88-4,92 (m, 3H, J=10,15, J=6,60); 4,94 (dd, 1H, J=6,60, 1,52, H ₋₂); 5,08 (dd, 1H, J=10,60, 1,52)
GC/MS-EI {Massenzahl (% zu Basepeak)}	
13a	134 (74), 119 (79), 105 (76), 91 (95), 77 (88), 65 (82), 55 (89), 41 (100)
13b	134 (94), 119 (95), 105 (89), 91 (100), 77 (91), 65 (80), 55 (74), 41 (77)
13c	134 (68), 119 (66), 105 (30), 91 (100), 77 (40), 65 (22), 55 (14)

GC/MS-EI {Massenzahl (% zu Basepeak)}; Folge	
13d	134 (90), 119 (80), 105 (36), 91 (100), 77 (28), 65 (12), 55 (11)
Octachlordecan 14	376(4), 343(25), 315(8), 307(11), 267(11), 219(48), 171(47), 123(70), 109(48), 63(100)
Nonachlordecan 15a	412(3), 363(3), 315(15), 267(21), 253(35), 221(58), 123(100), 109(74), 63(72)
Nicht identifiziertes Decachlordecan 26*	446 (2), 411 (7), 349 (9), 301 (4), 253 (12), 109 (46), 83 (30), 57 (100)
GC/MS-ECNI (Massenzahl, [Ion])	
14	379 [M-Cl] ⁻
15	413 [M-Cl] ⁻

* **26** trat als Nebenprodukte in der 4. Stufe. Dieses wurde nicht weiter aufgetrennt. Die genaue Struktur dieser Verbindungen ist daher nicht bekannt. Es wurde jedoch anhand von GC/MS-EI-Daten versucht, die Struktur zu ermitteln (Abschnitt 4.1)

Zur weiteren Strukturbestätigung wurde das Diastereomergemisch von 2,4,6,8-Decatetraen **13a-d** hydriert. Dazu wurden in einer 10 ml Rollrandflasche mit Aluminiumkappe und Septum ca. 2 mg der Probe in 2 ml Ethylacetat gelöst und mit ca. 2 mg Palladium auf Aktivkohle versetzt. Die Rollrandflasche wurde verschlossen, mit einer Spritze die Luft abgezogen und anschließend Wasserstoff injiziert. Das Reaktionsgemisch wurde ca. eine Stunde gerührt. Ausschließend wurde der Katalysator durch Filtration mittels einer Glasfritte (Por 3) entfernt. Die Identität des Decans im Eluat wurde massenspektrometrisch bestätigt: {Massenzahl (% zu Basepeak): 57(100), 71(37), 85(28), 142(10)}.

3.2.5 Überblick über die neu synthetisierten Chlordecane und ihre Daten

Einen Überblick über die hergestellten Verbindungen bietet Tab. 3-2. Die spektroskopischen Daten sind in Tab. 3-4 bis Tab. 3-6 zusammengefasst. Die Spektren selbst befinden sich im Anhang.

Tab. 3-2: Übersicht über die neue synthetisierten Chlordecane

Name	Eigenschaften	Struktur	C*/ Anzahl der möglichen Diastereomere	Identifikation
1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2a	Farblos, viskos flüssig		4C*/ 16	MS-EI ¹ H; ¹³ C-NMR; 2 Diastereomere
1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2b	Farblos, viskos Flüssig		4C*/ 16	MS-EI ¹ H; ¹³ C-NMR; 2 Diastereomere
1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan 7	Farblos, viskos flüssig		5C*/ 32	MS-EI
1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan 10	Farblos, viskos flüssig		3C*/ 8	MS-EI ¹³ C-NMR; mind. 3 Diastereomere
2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan 14	Weißer Feststoff		8C*/ 128	MS-EI ¹ H; ¹³ C-NMR, 1 Diastereomer
1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan 15	Weißer Feststoff		8C*/ 256	MS-EI ¹ H-NMR, 1 Diastereomer

C*: Anzahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome

Tab. 3-3: Retentionszeiten aller verwendeten und synthetisierten Verbindungen

Verbindungen	Retentionszeiten (in min) ^{***}
1,5,9-Decatrien 3	3,34
1,4,9-Decatrien 1	3,42
2,4,6,8-Decatetraen 13	5,49
5-Chlor-1,5,9-decatrien 9a und 9b	5,08 und 5,17
5,6-Dichlor-1,9-decadien 8a und 8b	6,59 und 6,71
4-Chlor-1,5,9-decatrien und 6-Chlor-1,4,9-decatrien und 4-Chlor-1,5,9- decatrien 6a und 6b	5,27
4-Brom-1,5,9-decatrien und 6-Brom-1,4,9-decatrien 4a und 4b	6,13
1,5,9-Decatrien-4-ol und 1,5,9-Decatrien-4-ol 5a und 5b	5,21 und 5,29
1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2a	13,44
1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2b	13,54
1,2,5,6,9,10-Hexachlor-5-decen 27	13,28
1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan 7	14,89; 15,09
1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan 10	14,86
2,3,4,5,6,7,8-Octachlordecan 14	14,01
1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan 15	16,10
nicht identifiziertes Heptachlordecan 23**	15,33
nicht identifiziertes Octachlordecan 25**	16,36
nicht identifiziertes Octachlordecan 24**	16,35
nicht identifiziertes Decachlordecan 26	19,02

* Die vier Diastereomere **4a-d** konnten mit dem Temperaturprogramm nicht getrennt werden

** Zu Strukturvorschlägen siehe Diskussion

*** Säule: DB5, 30 m × 0,25 × 25 µm;

Temperaturprogramm: 90 °C (2 min) $\xrightarrow{20\text{ °C/min}}$ 260°C (15 min)

Tab. 3-4: MS-EI-Spektren der Chlordecane (aufgenommen ab m/z 50)

Verbindungen	m/z (%)*
1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2a	310(4), 275(36), 274(14), 239(35), 173(8), 151(49), 123(20), 115(34), 89(58), 79(75), 75(100), 53(66)
1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2b	310(2), 275(25), 274(10), 239(34), 173(2), 151(67), 123(27), 115(43), 89(58), 79(80), 75(100), 53(57)
1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan 10	344(2), 309(10), 273(6), 207(27), 173(100), 171(20), 137(69), 135(11), 109(53), 101(43), 99(16), 75(83)
1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan 7a	309(63), 311(100), 273(7), 185(16), 123(25), 101(35), 84(36), 75(76), 56(36)
1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan 7b	309(62), 311(100), 273(9), 185(16), 123(24), 101(31), 84(61), 75(71), 56(86)
2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan 14	376(4), 343(25), 315(8), 307(11), 267(11), 219(48), 171(47), 123(70), 109(48), 63(100)
1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan 15a	412(3), 363(3), 315(15), 267(21), 253(35), 221(58), 123(100), 109(74), 63(72)

* m/z (% des Basispeaks). Mit Ausnahme des Basispeaks wurde bei jeder Peakgruppe mit Chlorisotopen der erste Peak angegeben

Tab. 3-5: ^{13}C -NMR-Daten der neuen synthetisierten Chlordecane: Chemische Verschiebung (in ppm) (Spektren aufgenommen bei 500 MHz in CDCl_3)

Verbindungen	Position im Molekül									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1,2,4,5,9,10- Hexachlordecan 2a	47,93; 48,07	57,90	40,47; 40,55	61,88; 61,93	60,45; 60,47 oder 65,24; 65,34 *	34,27; 34,30; 34,52; 34,57	22,60; 22,63	34,27; 34,30; 34,52; 34,57	60,45; 60,47 oder 65,24; 65,34 *	47,93; 48,02
1,2,4,5,9,10- Hexachlordecan 2b	47,60; 47,91	56,90	39,94; 40,00	61,10; 61,15	60,40; 60,47 oder 64,97; 65,07	34,09; 34,13; 34,26; 34,29	22,58; 22,62	34,09; 34,13; 34,26; 34,29	60,40; 60,47 oder 64,97; 65,07	47,60; 47,91
1,2,5,5,6,9,10- Heptachlordecan 10	*	*	*	*	94	*	*	*	*	*
2,3,4,5,6,7,8,9- Octachlordecan 14	23,14	56,71	65,73	62,30; 60,33	62,30; 60,33	62,30; 60,33	62,30; 60,33	65,73	56,71	23,14

*: δ -Werte konnten nicht zugeordnet werden

Tab. 3-6: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der neuen synthetisierten Chlordecane: Chemische Verschiebung (δ in ppm) und Kopplungskonstant (J in Hz) (Spektren aufgenommen bei 500 MHz in CDCl_3)

Verbindungen	Position im Molekül									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1,2,4,5,9,10- Hexachlordecan 2a	δ : 3,8	δ : 4,4	δ : 2,4	δ : 4,3	δ : 4,1	δ : 1,7- 2,1	δ : 1,6 + 1,7- 2,1	δ : 1,7- 2,1	δ : 4,1	δ : 3,8
1,2,4,5,9,10- Hexachlordecan 2b	δ : 3,6- 3,9	δ : 4,4	δ : 2,4 + 2,7	δ : 4,3- 4,2	δ : 4,0- 4,2	δ : 1,7- 2,1	δ : 1,6 + 1,7- 2,1	δ : 1,7- 2,1	δ : 4,0- 4,2	δ : 3,6- 3,9
2,3,4,5,6,7,8,9- Octachlordecan 14	δ : 1,8; d; J=6,4	δ : 4,3; qd; J=10,3; J=6,4	δ : 4,5; dd; J=10,3; J=1,5	δ : 4,9; d; J=9,8	δ : 5,0; dd; J=9,8; J=1,5	δ : 5,0; dd; J=9,8; J=1,5	δ : 4,9; d; J=9,8	δ : 4,5; dd; J=10,3; J=1,5	δ : 4,3; qd; J=10,3; J=6,4	δ : 1,8; d; J=6,4
1,2,3,4,5,6,7,8,9- Nonachlordecan 15	δ : 3,9; dd; J=9,1; J=6,6; δ : 4,1; dd; J=11,9; J=7,6	δ : 4,9; dd; J=6,6; J=1,5	δ : 4,3; dd; J=10,2; J=1,5	* δ : 4,7; dd, J=10,7; 1,5 Hz; δ : 4,88-4,92; m; J=10,2; 6,6 Hz; δ : 5,1; dd; J=10,7; 1,5 Hz				δ : 4,8; qd; J=6,6; J=1,5	δ : 1,7; d; J=6,6	

*: δ -Werte konnten nicht zugeordnet werden

s: Singulett

d: Doublett

q: Quadruplett

3.3 Analytik

Nach der erfolgreichen Synthese, Isolierung und Strukturaufklärung sollten die neuen Chlordecane noch mit HRGC/MS-ECNI untersucht werden, um die Voraussetzung für die Quantifizierung in Umweltproben zu schaffen. Der erste Schritt des analytischen Teils der Arbeit war die Ermittlung der genauen Fragmentierungsmuster und Responsefaktoren der sechs Verbindungen, die zum Quantifizierungsstandard zusammengestellt werden sollten. Der zweite Schritt war dann die Analyse verschiedener Umweltproben mit dem neuen Standard.

3.3.1 HRGC/MS-ECNI Untersuchungen der Chlordecane

Bei den neu synthetisierten Chlordecanen wurden am HRGC/MS-ECNI Fragmentierungsweg und Responsefaktoren bestimmt, und zwar zum Vergleich zusammen mit anderen Chloralkanen (Tab. 3-7), die schon zuvor am Lehrstuhl synthetisiert worden waren [Coelhan, 2003]. Dafür wurden die 15 Chloralkane im Full-Scan-Modus analysiert. Zum Vergleich wurden die Messungen bei zwei verschiedenen Ionenquellentemperaturen (200 und 250 °C) durchgeführt. Die Verbindungen wurden in Cyclohexan gelöst. Von diesen Standardlösungen der Konzentration $10 \text{ ng}\cdot\mu\text{l}^{-1}$ wurde jeweils $1 \mu\text{l}$ auf einer Säule DB-5 Säule, $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm}$ i.D., $0,25 \mu\text{m}$ Filmdicke eingespritzt; als interner Standard wurde Pentachlornitrobenzol (PCNB) mit der Konzentration $20 \text{ pg}\cdot\mu\text{l}^{-1}$ verwendet. Das Temperaturprogramm war: $90 \text{ }^\circ\text{C}(2 \text{ min}): 10 \text{ C/min} \rightarrow 260 \text{ }^\circ\text{C}(15 \text{ min})$.

3.3.1.1 Fragmentierung der Chloralkane am GC/MS-ECNI

Weil hier noch die reinen Verbindungen vorlagen, konnte bei jedem der ausgewählten Massenfragmente (unterschiedlich viel, je nach Chlorierungsgrad, siehe Tab. 3-8 und Tab. 3-9) der jeweils höchste Peak (Basispeak) für die Integration verwendet werden. Die GC/MS-ECNI-Spektren aller Verbindungen sind im Anhang, Abb. 7-31 bis Abb. 7-55 dargestellt.

Tab. 3-7: Untersuchte Chloralkane

Verbindungen *	Literatur
1,2,5,6,9-Pentachlordecan 16a	Coelhan, 2003
1,2,5,6,9-Pentachlordecan 16b	Coelhan, 2003
1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan 17a	Coelhan, 2003
1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan 17b	Coelhan, 2003
1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2a	Beaume, 2005
1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2b	Beaume, 2005
1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan 10	Beaume, 2005
1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan 7	Beaume, 2005
1,1,1,3,8,10,10,10-Octachlordecan 18	Coelhan, 2003
2,3,4,6,5,7,8,9-Octachlordecan 14	Beaume, 2005
1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan 15	Beaume, 2005
1,1,1,3,10,11-Hexachlorundecan 19	Coelhan, 2003
1,1,1,3,6,7,10,11-Octachlorundecan 20	Coelhan 2003
1,1,1,3,10,12,12,12-Octachlordodecan 21	Coelhan 2003
1,1,1,3,6,7,10,12,12,12-Decachlordodecan 22	Coelhan 2003

* **a** und **b**: Diastereomere

3.3.1.2 Responsefaktoren (RF) der Chloralkane am GC/MS-ECNI und GC/ECD

Die Responsefaktoren am HRMS-ECNI wurden durch Intergration der Peakflächen (Tab. 3-10) unter Verwendung von 1,2,5,6,9-Pentachlordecan **16a** als Referenzverbindung (RF = 1) folgendermaßen berechnet:

$$RF = A'_{CA}/A_{16a} \text{ und } A' = A_{CA} \times A_{PCNB-16a} / A_{PCNB-CA}$$

A': korrigierte Peakfläche (unter Berücksichtigung des internen Standards PCNB)

CA: gemessenes Chloralkan

A: gemessene Peakfläche

PCNB: Pentachlornitrobenzol als interner Standard, entweder in 1,2,5,6,9- Pentachlordecan **16a** (PCNB-16a) oder in dem gemessenen Chloralkan (PCNB-CA)

Tab. 3-8: GC/MS-ECNI-Fragmentierungsverhalten der Chloralkane bei einer Ionenquellentemperatur 200°C: Relative Intensität (in %) der Ionen

Verbindungen	M+ Cl	M	M- H ₂ Cl ₄	M- 3Cl	M- HCl ₃	M- H ₂ Cl ₃	M- 3HCl	M-Cl ₂	M- 2HCl	M- HCl ₂	M- HCl	M-Cl	HCl ₂	Cl ₂	MG
1,2,5,6,9- Pentachlordecan 16a	6										48	19	100	30	312
1,2,5,6,9- Pentachlordecan 16b	18							1	2		90	57	100	53	312
1,2,5,6,9,10- Hexachlordecan 17a	3							2	4	1	100	54	39	39	346
1,2,5,6,9,10- Hexachlordecan 17b	3				1				6	2	100	76	27	50	346
1,2,4,5,9,10- Hexachlordecan 2a	2				3			4	6	2	100	50	21	23	346
1,2,4,5,9,10- Hexachlordecan 2b	5							1	6	1	100	67	31	37	346
1,2,5,5,6,9,10- Heptachlordecan 10	1				1	1	2	1	7	1	100	57	10	34	380
1,2,4,5,6,9,10- Heptachlordecan 7	1			2	2	1			15	4	64	100	12	55	380
2,3,4,6,5,7,8,9- Octachlordecan 14		1	1	5	2	1	1	1	17	7	20	100	10	72	414
1,2,3,4,5,6,7,8,9- Nonachlordecan 15		1	5	9	2	1	3		6	4	16	100	12	54	448
1,1,1,3,8,10,10,10- Octachlordecan 18	16	100					11*	4	17	6	34	46	87	414	
1,1,1,3,10,11- Hexachlorundecan 19	17	100							8		48	28	48	55	360
1,1,1,3,6,7,10,11- Octachlorundecan 20		60							25*		100	71	10	31	428
1,1,1,3,10,12,12,12- Octachlorododecan 21	3	100								6	20	15	22	32	442
1,1,1,3,6,7,10,12,12,12- Decachlorododecan 22		100								30	98	33	19	33	510

Berücksichtigt wurde nur die Ionen mit einer Intensität > 0,5 %; **a** und **b**: Diastereomere; * Summe alle Ionen

Tab. 3-9: GC/MS-ECNI-Fragmentierungsverhalten der Chloralkane bei einer Ionenquellentemperatur 250°C: Relative Intensität (in %) der Ionen

Verbindungen	M ⁺ Cl	M	M- H ₂ Cl ₄	M- 3Cl	M- HCl ₃	M- H ₂ Cl ₃	M- 3HCl	M- Cl ₂	M- 2HCl	M- HCl ₂	M- HCl	M- Cl	HCl ₂	Cl ₂	MG
1,2,5,6,9- Pentachlordecan 16a	9										21	22	100	33	312
1,2,5,6,9- Pentachlordecan 16b	23										53	71	100	62	312
1,2,5,6,9,10- Hexachlordecan 17a	5	1							2	1	97	97	71	100	346
1,2,5,6,9,10- Hexachlordecan 17b	3								4		65	100	41	66	346
1,2,4,5,9,10- Hexachlordecan 2a	6								6		91	100	56	83	346
1,2,4,5,9,10- Hexachlordecan 2b	6								4		71	100	71	89	346
1,2,5,5,6,9,10- Heptachlordecan 10	1				1*				9	1	97	100	21	53	380
1,2,4,5,6,9,10- Heptachlordecan 7					1*				8	4	36	100	12	41	380
2,3,4,6,5,7,8,9- Octachlordecan 14				3	1	3	2	1	10	7	8	100	12	67	414
1,2,3,4,5,6,7,8,9- Nonachlordecan 15			2	8	1	1	3	1	2	6	12	100	9	39	448

Berücksichtigt wurde nur die Ionen mit einer Intensität > 0,5 %; **a** und **b**: Diastereomere; * Summe alle Ionen; für die drei Verbindungen (Octachlordecan, -dodecan und Decachlordecan **20**, **21** und **22**) waren die Fragmente zu klein, um ausgewertet zu werden, oder aus anderen Gründen

Tab. 3-10: Retentionszeiten und Responsefaktoren (RF) relativ zu 1,2,5,6,9-Pentachlordecan bei Ionenquellentemperaturen von 200 und 250 °C

Verbindung	Retentionszeit (min)	RF bei 200 °C	RF bei 250 °C
1,2,5,6,9-Pentachlordecan 16a	16,00	1,00	1,00
1,2,5,6,9-Pentachlordecan 16b	16,03	1,11	1,21
1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan 17a	18,16	4,66	2,72
1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan 17b	18,21	5,12	3,66
1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2a	18,01	4,38	3,62
1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2b	18,04	5,68	5,22
1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan 10	19,12	8,16	5,64
1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan 7	19,14/19,22	7,2	13,64
1,1,1,3,8,10,10,10-Octachlordecan 18	18,56	1,96	n.d.*
2,3,4,6,5,7,8,9-Octachlordecan 14	18,15	20,10	23,64
1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan 15	20,28	22,70	25,06
1,1,1,3,10,11-Hexachlorundecan 19	17,58	1,88	n.d.
1,1,1,3,6,7,10,11-Octachlorundecan 20	21,08	1,96	n.d.
1,1,1,3,10,12,12,12-Octachlordodecan 21	20,53	2,14	n.d.
1,1,1,3,6,7,10,12,12,12-Decachlordodecan 22	24,25	1,18	n.d.

n.d.: nicht detektiert

Zusätzlich wurden auch die Responsefaktoren der 15 Chloralkane (die hier 6 synthetisierten und andere Chloralkane; Tab. 3-7) am HRGC/ECD untersucht. Die Verbindungen wurden in Cyclohexan gelöst. Von diesen Standardlösungen der Konzentration $100 \text{ pg}\cdot\mu\text{l}^{-1}$ wurde jeweils $2 \mu\text{l}$ auf einer Säule ZB-5, $60 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm i.D.}$ Filmdicke eingespritzt; als interner Standard wurde Pentachlornitrobenzol (PCNB) mit der Konzentration $20 \text{ pg}\cdot\mu\text{l}^{-1}$ verwendet. Das Temperaturprogramm war: $90 \text{ }^\circ\text{C}(2 \text{ min}); 20 \text{ C/min} \rightarrow 260 \text{ }^\circ\text{C}(15 \text{ min})$. Die gefundenen Responsefaktoren sind in Tab. 3-11 zusammengefasst. Die Responsefaktoren wurden durch Integration der Peakflächen unter Verwendung von 1,2,5,6,9-Pentachlordecan **16a** als Referenzverbindung ($\text{RF} = 1$) und wie oben (Abschnitt 3.3.1.2) berechnet.

Tab. 3-11: GC/ECD-Responsefaktoren (RF) der Chloralkane relativ zu 1,2,5,6,9-Pentachlordecan

Verbindungen	Retentionszeit (min)	RF
1,2,5,6,9-Pentachlordecan 16a	19,19	1,00
1,2,5,6,9-Pentachlordecan 16b	19,23	1,11
1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan 17a	22,29	2,01
1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan 17b	22,33	1,71
1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2a	21,86	1,08
1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2b	21,88	1,37
1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan 10	24,09	2,18
1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan 7	24,11/24,48	2,63
1,1,1,3,8,10,10,10-Octachlordecan 18	23,59	4,77
2,3,4,6,5,7,8,9-Octachlordecan 14	22/22,24	4,07
1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan 15	27,41	3,63
1,1,1,3,10,11-Hexachlorundecan 19	21,70	4,48
1,1,1,3,6,7,10,11-Octachlorundecan 20	29,10-29,30	6,20
1,1,1,3,10,12,12,12-Octachlordodecan 21	28,61	5,20
1,1,1,3,6,7,10,12,12,12-Decachlordodecan 22	n.d.	n.d.

n.d.: nicht detektiert

3.3.2 Erstellung des Quantifizierungsstandards

Für den Standard standen sowohl die neu synthetisierten Verbindungen als auch weitere, am Lehrstuhl vorhandene Chlordecane zur Verfügung. Das Standardgemisch sollte repräsentative Chlordecane möglichst aller Chlorierungsgrade enthalten, d. h. theoretisch von Mono- bis Decachlordecan. In der Praxis sind aber die niederchlorierten Decane nicht nachweisbar, wobei nicht zu entscheiden ist, ob sie nicht vorkommen oder nur bei dieser Methode zu niedrige Nachweisgrenzen haben. Deshalb wurden für den Standard nur mittel- bis hochchlorierte Decane ausgewählt, nämlich Penta-, Hexa-, Hepta-, Octa- und Nonachlordecan. Ein Decachlordecan stand nicht zu Verfügung. Desweiteren wurde berücksichtigt:

- Von den beiden Diastereomeren des 1,2,5,6,9-Pentachlordecans (**16a** und **16b**) wurde Diastereomer **16a** gewählt, weil das bei **16b** mit höherer Intensität (18 %) entstehende $[M+Cl]$ -Ion mit anderen Fragmenten interferiert; bei **16a** ist die Intensität dieses Peaks vernachlässigbar.
- Bei den vier insgesamt zur Verfügung stehenden Hexachlordecanen (1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan **17a** und **17b**; 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan **2a** und **2b**) war das Fragmentierungsmuster sehr ähnlich. Deshalb wurde das Isomer **2a** gewählt, von dem am meisten zur Verfügung stand.
- Von den zwei Heptachlordecanen 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan **7** und 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan **10** wurde ersteres verwendet, weil es vermutlich bezüglich der Position der Chloratome mehr den Verbindungen in den technischen Gemischen entspricht.
- Aus demselben Grund wurde von den beiden Octachlordecanen 2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan **14** und 1,1,1,3,8,10,10,10-Octachlordecan **18** das erstere verwendet. **18** lässt sich am MS/ECNI schlecht detektieren und ist außerdem von der Position der Chloratome her wahrscheinlich weniger repräsentativ.
- Bei Nonachlordecan **15** stand nur ein Isomer zur Verfügung.

Die Auswahl der Fragmentionen für das Monitoring erfolgte anhand der Full-Scan-Spektren (Abschnitt 3.3.1.1). Die von vielen Arbeitsgruppen benutzten Peaks von $[Cl_2]$ und $[HCl_2]$ wurden hier nicht verwendet, weil sie zu unspezifisch sind. Letzteres ergibt zwar bei 1,2,5,6,9-Pentachlordecan **16a** den intensivsten Peak, aber die Gefahr einer Fehlzuzuordnung ist zu groß. Deshalb wurden statt dessen die Fragmentionen $[M-Cl]^-$ bzw. $[M-HCl]^-$ genommen (Tab. 3-12). Bei den meisten der ausgewählten Verbindungen waren dies die jeweils höchsten Peaks, mit Ausnahme des 1,2,5,6,9-Pentachlordecans, bei dem das $[M-HCl]^-$ -Ion den zweitstärksten Peak ergab.

Tab. 3-12: Für die Quantifizierung der Chlordecane ausgewählte Fragmentionen

Chlordecane	Fragmentionen
1,2,5,6,9-Pentachlordecan 16a	[M-HCl] ⁻
1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2a	[M-HCl] ⁻
1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan 7	[M-Cl] ⁻
2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan 14	[M-Cl] ⁻
1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan 15	[M-Cl] ⁻

Die Auswahl der einzelnen Massen (m/z) für die Quantifizierung wird durch die Peaküberlappungen von C_{10} aber auch von C_{12} und C_{15} erschwert. In Tab. 3-13 wurden die Massen dieser Chloralkane berechnet. Zur Erleichterung des Vergleichs sind die Isotopenaufspaltungen der wichtigsten Fragmentionen von Penta- bis Decachlordecan, die die ausgewählte Fragmentionen für die Quantifizierung überlappen, in Abb. 3-7 dargestellt, wobei bei dem letzteren anhand theoretischer Erwägungen (Extrapolation des Fragmentierungsverhaltens der höher chlorierten Decane) auf die Fragmentionen geschlossen und die Isotopenverteilung anhand der Zahl der Chloratome berechnet wurde. Bei den niedriger chlorierten Decanen ist der [M-HCl]-Peak intensiver, während bei den höher chlorierten Decanen das [M-Cl]-Ion vorherrscht. Innerhalb dieser Cluster wurden für die Quantifizierung bzw. Bestätigung jeweils zwei ausreichend intensive m/z -Werte ausgewählt, die minimale Interferenzen zeigten. Problematisch war die Entscheidung nur bei Nonachlordecan, bei dem die am stärksten vertretenen Massen des Fragmentions [M-Cl] ($m/z = 413, 415, 417, 419, 421, 423$ mit der Intensitätsverteilung 34, 88, 100, 65, 26, 7 und 1 %) mit denen anderer Verbindungen ($C_{15}H_{23}Cl_9-H_2Cl_3$, $C_{15}H_{24}Cl_8-HCl_2$, $C_{15}H_{25}Cl_7-Cl$ bzw. $C_{10}H_{12}Cl_{10}-HCl_2$) interferierten, sofern sie in den Proben vorhanden waren. Deshalb wurden statt der Massen m/z 415 und 417 die Massen m/z 417 und 419 genommen.

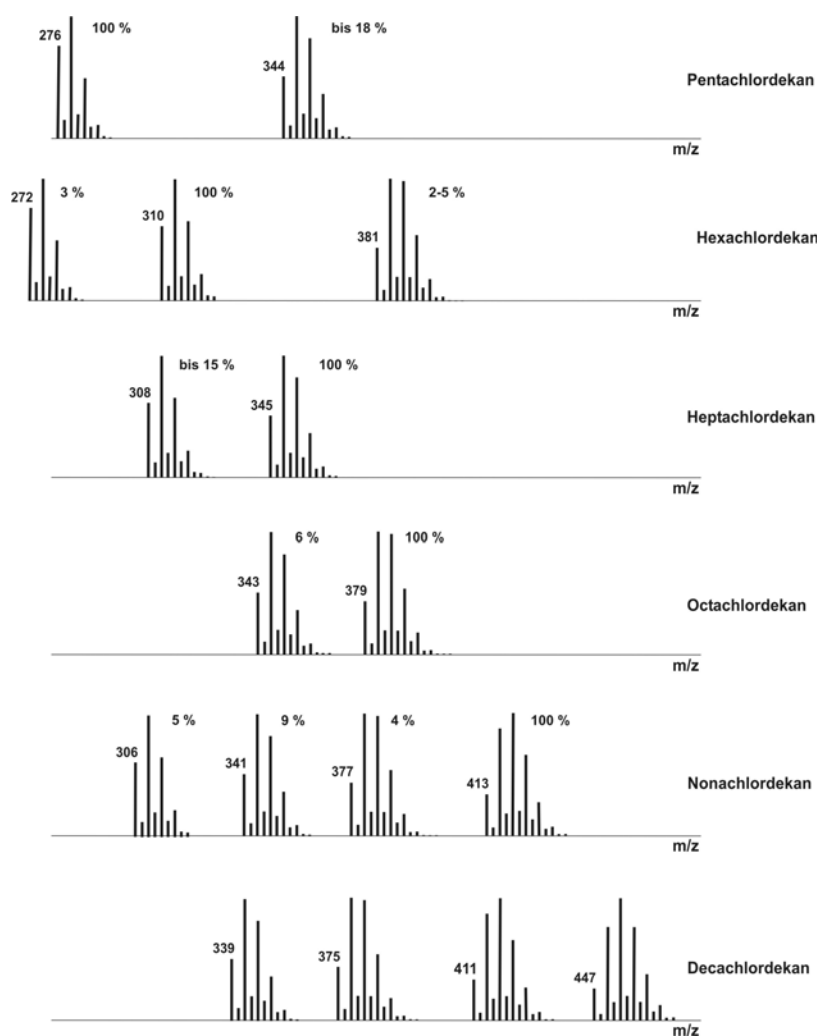


Abb. 3-7: Wichtigste Fragmentationen der Chlordecane und ihre Isotopencluster

Die genauen relativen Intensitäten dieser Ionen sind in Tab. 3-8 aufgelistet.

Unter Berücksichtigung der Responsefaktoren und den in der Praxis gefundenen Abhängigkeiten der Peakintensitäten von der Substanzkonzentration wurden die in Tab. 3-14 angegebenen Konzentrationen für die einzelnen Verbindungen im Quantifizierungsstandard festgelegt. Abb. 3-8 zeigt das SCGC/MS-ECNI-Spektrum des fertigen Standards, der im Folgenden zur Unterscheidung von den technischen Standards als CD-Standard (CD-St) bezeichnet wird.

Tab. 3-13: Massenfragmente von C₁₀, C₁₂, C₁₅ nach Cl- bzw. HCl-Abspaltung

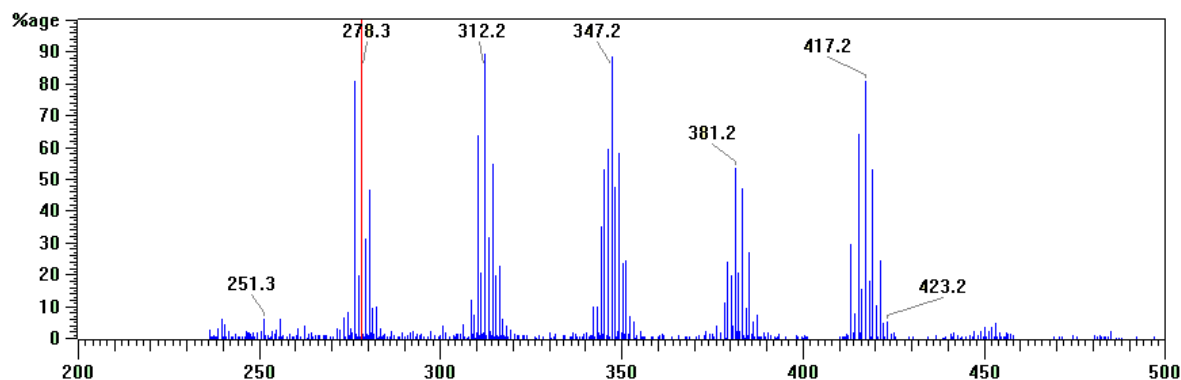
Chloralkane	Abspaltung	m/z der Isotopencluster (Isotopenverhältnis)
C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅	-HCl	276 (77), 278 (100), 280(49), 282(10)
C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆	-HCl	310(62), 312 (100), 314 (65), 316(21), 318(3)
C ₁₀ H ₁₅ Cl ₇	-Cl	345(51), 347 (100), 349 (81), 351(35), 353(9) 355(1)
C ₁₀ H ₁₄ Cl ₈	-Cl	379(44), 381 (100), 383 (97), 385(52), 387(17), 389(3)
C ₁₀ H ₁₃ Cl ₉	-Cl	413(34), 415(88), 417 (100), 419 (65), 421(26), 423(7), 425(1)
C ₁₀ H ₁₂ Cl ₁₀	-Cl	447(26), 449(77), 451 (100), 453 (76), 455(37), 457(12), 459(3)
C ₁₂ H ₂₁ Cl ₅	-HCl	304(77), 306(100), 308(49), 310(10)
C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆ **	-Cl	339(62), 341(100), 343(65), 345(21), 347 (3)
	-Cl ₂	304(77), 306(100), 308(49), 310 (10)
C ₁₂ H ₁₉ Cl ₇ **	-Cl	373(51), 375(100), 377(81), 379(35), 381 (9), 383 (1)
	-HCl ₂	337(62), 339(100), 341(65), 343(21), 345(3)
C ₁₂ H ₁₈ Cl ₈	-Cl	407(44), 409(100), 411(97), 413(52), 415(17), 417 (3)
	-HCl ₂	371(51), 373(100), 375(81), 377(35), 379(9), 381 (1)
C ₁₂ H ₁₇ Cl ₉	-Cl	441(34), 443(88), 445(100), 447(65), 449(26), 451 (7), 453 (1)
	-HCl ₂	405(44), 407(100), 409(97), 411(52), 413(17), 415(3)
	-H ₂ Cl ₃	369(51), 371(100), 373(81), 375(35), 377(9), 379(1)
C ₁₅ H ₂₇ Cl ₅ **	-Cl	347 (77), 349 (100), 351(49), 353(10)
C ₁₅ H ₂₆ Cl ₆ **	-Cl	381 (62), 383 (100), 385(65), 387(21), 389(3)
	-HCl ₂	345(77), 347 (100), 349 (49), 351(10)
C ₁₅ H ₂₅ Cl ₇ **	-Cl	415(59), 417 (100), 419 (81), 421(35), 423(9), 425(1)
	-HCl ₂	379(62), 381 (100), 383 (65), 385(21), 387(3)
	-H ₂ Cl ₃	343(77), 345(100), 347 (49), 349 (10)
	-Cl ₃	345(77), 347 (100), 349 (49), 351(10)
C ₁₅ H ₂₄ Cl ₈	-Cl	449(44), 451 (100), 453 (97), 455(52), 457(17), 459(3)
	-HCl ₂	413(59), 415(100), 417 (81), 419 (35), 421(9), 423(1)
	-H ₂ Cl ₃	377(62), 379(100), 381 (65), 383 (21), 385(3)
	-Cl ₃	379(62), 381 (100), 383 (65), 385(21), 387(3)
C ₁₅ H ₂₃ Cl ₉	-HCl ₂	447(44), 449(100), 451 (97), 453 (52), 455(17), 457(3)
	-H ₂ Cl ₃	411(59), 413(100), 415(81), 417 (35), 419 (9), 421(1)
C ₁₅ H ₂₂ Cl ₁₀	-H ₂ Cl ₃	445(44), 447(100), 449(97), 451 (53), 453 (17), 455(3)

* Die jeweils für die Quantifizierung verwendeten m/z-Werte sind fett gedruckt.

** Möglicherweise kann auch HCl abgespalten werden, aber die entstehenden Cluster interferieren nicht mit den ausgewählten

Tab. 3-14: Konzentration der einzelnen Chlordecane im CD-Standard

Chlordecane	Konzentration in $\text{ng}\cdot\mu\text{l}^{-1}$
1,2,5,6,9-Pentachlordecan 16a	27,3
1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2a	4,6
1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan 7	3,4
2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan 14	0,7
1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan 15	0,7

**Abb. 3-8:** SCGC/LRMS-ECNI-Spektrum des CD-Sts

Anhand der Konzentrationen der einzelnen Chlordecane im Standard wurde der Chlorgehalt des CD-Sts folgendermaßen berechnet:

Chlorgehalt von $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}_5$: 56,36 %; Chlorgehalt von $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_6$: 60,96 %; Chlorgehalt von $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_7$: 64,73 %; Chlorgehalt von $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_8$: 67,88 % und Chlorgehalt von $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_9$: 70,55 %

Durch Berechnung mit den jeweiligen Konzentrationen im CD-St $\{100 \times [(56,36 \times 27,25) + (60,96 \times 4,55) + (64,73 \times 3,4) + (67,88 \times 0,7) + (70,55 \times 0,7)] / (27,25 + 4,55 + 3,4 + 0,7 + 0,7)\}$ ergab sich ein Gesamtchlorgehalt von 58,2 %.

3.3.3 Analyse der Umweltproben

Vor der Analyse der Realproben wurde zuerst noch einmal mittels der Aufarbeitung eines technischen Standards das Probenaufbereitungsverfahren in allen Schritten überprüft und optimiert. Erst danach wurden verschiedene Umweltproben sowohl direkt (mit CD-St und technischen Gemischen als externer Standard) als auch nach Dotierung mit C₁₀: 63,5 % als interner Standard quantifiziert.

3.3.3.1 Probenaufarbeitung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Extraktion und das Clean-up das Verfahren nach Stejnarova [2004] und nach der DFG-Methode S 19 [Dr. Specht, 1999] zugrunde gelegt.

Extraktion:

Für die Extraktion wurden ca. 30 g Probe mit 120 g wasserfreiem Natriumsulfat gemischt, in eine Säule gefüllt und 3-4 Stunden zum Trocknen gelassen. Danach wurde die Säule mit 80 ml Pentan/Aceton (2:1) (v/v) aufgefüllt, zwei Stunden stehen gelassen und eluiert. Danach wurde noch mal mit 100 ml Lösungsmittel nachgespült. Das Eluat wurde am Rotationsverdampfer bei 60 °C abgedampft und schließlich im Stickstoffstrom getrocknet.

Für die Bestimmung der Wiederfindungsrate für diesen Schritt wurden 300 µl der C₁₀: 63,5 %-Standardlösung (20 ng·µl⁻¹) in Cyclohexan auf eine Säule mit 120 g Na₂SO₄ gegeben und wie oben beschrieben extrahiert. Der Extrakt wurde in 100 µl einer α-HCH-Lösung (25 pg·µl⁻¹ in Cyclohexan) als interner Standard aufgenommen und mittels GC/ECD analysiert. Die Wiederfindungsrate betrug 99 %.

Clean-up:

Die Aufreinigung bestand aus drei Schritten:

- a) H₂SO₄-Behandlung zur Abtrennung von Fetten und Organochlorpestiziden,
- b) Säulenchromatographie und
- c) GPC zur Abtrennung der übrigen Gruppen von Organochlorverbindungen.

Beim zweiten Schritt wurden zusätzliche Tests zum Trennungsverhalten der verschiedenen Organochlorverbindungsgruppen durchgeführt.

Für die H_2SO_4 -Behandlung wurde 1 g Fett in eine 20 ml Gewindeflasche eingewogen. Darauf wurden ca. 8 ml Hexan und danach tropfenweise 8 ml Schwefelsäure gegeben. Die Gewindeflasche wurde mit einer Schraubkappe mit Teflonseptum fest verschlossen und vorsichtig geschüttelt. Die Flasche wurde ca. eine Stunde lang im Ofen bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ stehengelassen. Die Trennung der Phasen erfolgte durch Zentrifugieren (5 min bei $2000\text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$). Die organische Phase wurde in einer 10 ml Gewindeflasche überführt und die Säurephase wurde zweimal mit $500\text{ }\mu\text{l}$ Hexan gespült. Danach wurden die vereinigten Hexanphasen am Stickstoffstrom eingengt. Beim Wiegen wurde überprüft, dass die Fettabtrennung praktisch vollständig ist (Restfett $< 0,2\%$). Für die Bestimmung der Wiederfindungsrate von CPs bei der H_2SO_4 -Behandlung wurde 1 g CP-freies pflanzliches Öl mit $300\text{ }\mu\text{l}$ der C_{10} : 63,5 %-Standardlösung ($20\text{ ng}\cdot\mu\text{l}^{-1}$ in Cyclohexan) dotiert, in die Flasche mit 8 ml Hexan gegeben und wie oben beschrieben behandelt. Das Extrakt wurde bis zur Trocknung im Stickstoffstrom eingengt, in $100\text{ }\mu\text{l}$ einer α -HCH-Lösung ($25\text{ pg}\cdot\mu\text{l}^{-1}$ in Cyclohexan) als interner Standard aufgenommen und am GC/ECD injiziert. Die Wiederfindungsrate lag bei 99 %.

Für die Säulenchromatographie wurden Minisäulen aus SiO_2 gefüllten Pasteurpipetten verwendet. Das Adsorbens wurde wie folgt konditioniert. SiO_2 wurde über Nacht bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank getrocknet und bis zur vollständigen Abkühlung in einem Exsikkator gelagert. Beim Abwiegen wurde es mit 3 % Wasser versetzt und vier Stunden in einer Schüttelmaschine homogenisiert. Danach wurde eine 230 mm-Pasteurpipette mit 1 g des konditionierten SiO_2 gefüllt. Diese Minisäule wurde mit 5 ml Pentan voreluiert und die Probe in $300\text{ }\mu\text{l}$ Hexan aufgegeben. Schließlich wurde die Probe zweimal mit je $100\text{ }\mu\text{l}$ Hexan gespült. Für die erste Fraktion wurden 7 ml einer Mischung von Pentan/DCM (94:6) (v/v) und für die zweite Fraktion 7 ml einer Mischung von Pentan/DCM (1:1) (v/v) eingesetzt. Die zweite Fraktion, die die CPs enthielt, wurde im Stickstoffstrom getrocknet. Vor dem Einsatz der Säule für die Aufreinigung der Probe wurde ihre Kapazität überprüft und dabei festgestellt, dass eine Überladung mit Fetten nicht zu befürchten war. Dafür wurde eine Fettlösung ($50\text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) auf Kieselgel wie oben beschrieben chromatographiert. Weitere drei

Fraktionen à 4 ml Pentan/DCM (1:1) wurden genommen, bis zur Trocknung im Stickstoffstrom eingeengt und in 200 µl in THF am GPC injiziert (GPC-Säule Phenogel, 5 µ, 5 Å bei einer Wellenlänge von 220 nm und Fluss von 0,25 ml·min⁻¹). Nur in der letzten Fraktion wurden 4 mg Fett gefunden. Die Minisäule hatte also bei der gewählten Fraktionierung eine Fettkapazität von 15 mg. Für die Bestimmung der Wiederfindungsrate von SCCPs bei der Säulenchromatographie wurden 300 µl der C₁₀: 63,5 %-Standardlösung (20 ng·µl⁻¹) in Cyclohexan auf die Säule aufgegeben und wie oben beschrieben fraktioniert. Der Extrakt wurde bis zur Trocknung im Stickstoffstrom eingeengt, in 100 µl einer α-HCH-Lösung (25 pg·µl⁻¹ in Cyclohexan) als interner Standard aufgenommen und am GC/ECD injiziert. Die Wiederfindungsrate lag bei 90 %.

Für die Überprüfung der erfolgreichen Abtrennung der anderen Gruppen von CKWs wurden folgende Standardlösungen nach dem oben beschriebenen Verfahren fraktioniert (Anhang, Tab. 7-5):

Lösung I: PCBs (28, 52, 101, 138, 153, 180) und o,p-DDT, p,p'-DDT, o,p-DDE, p,p'-DDE, o,p-DDD, p,p'-DDD, α-,β-,γ- und δ-HCH, Heptachlor, α-Chlorden, Aldrin, cis- und trans-HCE, α-, β-Endosulfan, cis-Chlordan, cis- und trans-Nonachlor, Dieldrin, Endrin; je 200 pg·µl⁻¹

Lösung II: Toxaphen 20 ng·µl⁻¹

In diesem Schritt wurden PCBs, trans-Nonachlor, pp'-DDE, op'-DDE, pp'-DDE, op'-DDT, HCB, Heptachlor und α-Chlorden vollständig sowie cis-Chlordan (zu 66 %) und Toxaphen (zu 44 %) teilweise abgetrennt. Nach den beiden Schritten (Schwefelsäurebehandlung und Säulenchromatographie) blieben also in der CP-Fraktion noch die HCHs, cis- und trans-HCE, cis-Nonachlor, pp-DDT, pp-DDD, op-DDD, 34 % cis-Chlordan und 56 % Toxaphen. Von den verbliebenen Verbindungen können unter den benutzten GC/MS-Bedingungen vor allem die Toxaphene stören. Deshalb wurde die Abtrennung der Toxaphen noch mal nach dem GPC-Schritt untersucht.

Für den letzten Reinigungsschritt wurde eine GPC-Säule Phenogel (5 µ, 5 Å) verwendet, die für kleine MG-Bereiche (300-600) geeignet ist. Die Probe wurde in 200 µl einer Polystyrol-Lösung (10 ng·µl⁻¹ in THF) gelöst und injiziert. Die Elution erfolgte mit THF. Die Fraktion,

die die CPs enthielt, wurde zwischen $1,30 \times PS$ und $1,51 \times PS$ ($PS = \text{Retentionszeit von Polystyrol}$) gesammelt, im Stickstoffstrom getrocknet und mit $25 \mu\text{l}$ Cyclohexan aufgenommen. Die Wellenlänge war 210 nm und der Fluss $0,25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

Für die Bestimmung der Wiederfindungsrate wurden $200 \mu\text{l}$ der C_{10} : $63,5 \%$ -Standardlösung ($40 \text{ ng}\cdot\mu\text{l}^{-1}$) in einer Lösung mit Polystyrol ($10 \text{ ng}\cdot\mu\text{l}^{-1}$ in THF) gelöst und wie oben behandelt. Die Fraktion wurde bis zur Trocknung im Stickstoffstrom eingengt, in $100 \mu\text{l}$ Cyclohexan mit $\alpha\text{-HCH}$ ($25 \text{ pg}\cdot\mu\text{l}^{-1}$) als interner Standard angenommen und am GC/ECD gespritzt. Die Wiederfindungsrate lag bei 99% .

Zur Überprüfung der Toxaphenabtrennung wurde die Pestizidlösung II (siehe oben) wie folgt behandelt: $200 \mu\text{l}$ wurden im Stickstoffstrom getrocknet, mit $200 \mu\text{l}$ einer THF Lösung mit Polystyrol ($10 \text{ ng}\cdot\mu\text{l}^{-1}$) gelöst und wie oben bearbeitet. Danach waren in der CP-Fraktion $< 9 \%$ des Toxaphens nachweisbar.

Abb. 3-9 und Tab. 3-15 geben einen Überblick über das Aufarbeitungsschema und die Besonderheiten der einzelnen Schritte.

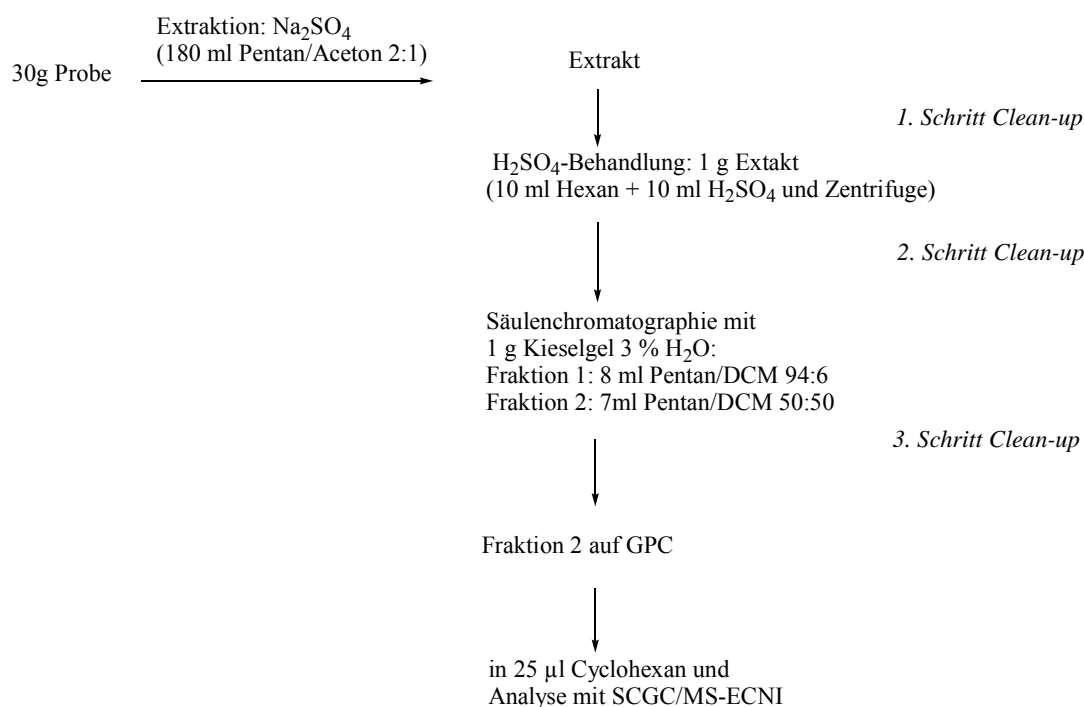


Abb. 3-9: Schematische Darstellung der Aufarbeitung der Umweltproben

Tab. 3-15: Zusammenfassung der Aufarbeitungsschritte nach der Optimierung

Aufarbeitungsschritt	Wiederfindungsrate	Bemerkung	Interferenzen von CKWs
Extraktion	99 %	Bis 10 g Fett problemlos extrahierbar	
H ₂ SO ₄	99 %	Von 1 g Fett werden 99,8 % zerstört	Eliminierung von Aldrin, Endrin
SiO ₂ 3 %H ₂ O	90 %	Kapazität der Säule für 1 g SiO ₂ : 15 mg Fett	Vollständige Eliminierung von HCB, PCBs, Heptachlor, α -Chlorden, o,p'-DDE, p, p'-DDE, p,p'-DDD und teilweise: Toxaphen (44 %) cis-Chlordan (66 %)
GPC	99 %	Bei > 5 mg Fett: Sättigung	< 9 % Toxaphen

3.3.3.2 Quantifizierung

Die Proben wurden mittels SCGC/MS-ECNI quantifiziert [Coelhan, 1999 und 2000]. Die Kalibrierung erfolgte mit PFTBA. Im ersten Schritt wurden mit verschiedenen Standards die Linearität (CD-St und C₁₀₋₁₃: 65 %), die Nachweisgrenze (C₁₀: 65 %) sowie die Wiederfindungsrate bestimmt. Für letzteres wurde eine bereits charakterisierte Probe, die frei von CPs war, mit C₁₀: 60 % als interner Standard dotiert. Im zweiten Schritt wurden dann die in 25 μ l Cyclohexan gelösten Proben je dreimal injiziert. Diesen wurden mittels mehrerer externer Standards (CD-St und CP₁₀: 50-70 %-Gemische) quantifiziert. Die CP₁₀: 50-70 %-Gemische wurden wiederum mit dem CD-St quantifiziert.

Zur Ermittlung der Linearität wurde eine Konzentrationsreihe des CD-St von ca. 0,02 bis 54 ng· μ l⁻¹ benutzt. Linearität war im Bereich von ca. 0,02 bis 29 ng· μ l⁻¹ gegeben (Tab. 3-16 und im Anhang, Abb. 7-56). Außerdem wurde die Linearität mit einem Gemisch von

kurzkettigen C₁₀₋₁₃: 65 % bis zu einer Konzentration von 650 ng·µl⁻¹ bestimmt. Der lineare Bereich reichte von 4 bis 250 ng·µl⁻¹ (Korrelationskoeffizient $r^2 = 0,997$).

Tab. 3-16: Linearität der einzelnen Chlordecane im CD-Standard

Chlordecane	Konzentrationsbereich in ng·µl ⁻¹	Korrelationskoeffizient
1,2,5,6,9-Pentachlordecan 16a	0,85 bis 28,9	$r^2 = 0,998$
1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2a	0,14 bis 9,1	$r^2 = 0,997$
1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan 7	0,11 bis 6,8	$r^2 = 0,999$
2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan 14	0,02 bis 1,4	$r^2 = 0,998$
1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan 15	0,02 bis 1,4	$r^2 = 0,997$

Die Nachweisgrenze für das C₁₀: 65 %-Gemisch lag bei 150 pg·µl⁻¹ mit einem Signal/Rausch-Verhältnis von 3:1. Die mit dem CD-St ermittelten Nachweisgrenzen sind in Tab. 3-17 aufgelistet.

Tab. 3-17: Nachweisgrenzen (in ng·µl⁻¹) der einzelnen Chlordecane des CD-Standards

Chlordecane	Nachweisgrenze
1,2,5,6,9-Pentachlordecan 16a	0,85
1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2a	0,14
1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan 7	0,11
2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan 14	0,02
1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan 15	0,02

Zur Ermittlung der Wiederfindungsrate wurde ein CP-freies pflanzliches Öl (Rapsöl) mit verschiedenen Standardlösungen in verschiedenen Konzentrationen (200 ng·g⁻¹ Fett und 40 ng·g⁻¹ Fett) versetzt. Diese Konzentrationen wurden nach früheren Ergebnissen mit SCGC/MS-ECNI ausgewählt. Der höchste Wert lag bei 189 ng·g⁻¹ Fett [Lahaniatis, 2001].

Die entsprechenden Wiederfindungsraten waren 96 % für 200 ng·g⁻¹ Fett und 128 % für 40 ng·g⁻¹ Fett.

Vor der eigentlichen Quantifizierung der Umweltproben wurden zuerst verschiedene polychlorierten Decanegemische (C₁₀: 50; C₁₀: 55; C₁₀: 60; C₁₀: 63,5; C₁₀: 65 und C₁₀: 70 %; hergestellt am Lehrstuhl [Coelhan, 2000]) mit dem CD-St extern quantifiziert. Die Konzentrationen der Gemische betragen je 10 ng·μl⁻¹. Durch die fehlende Trennung der CPs infolge der SCGC-Methode waren die Retentionszeiten extrem kurz (2 sec). Die integrierten Peakflächen wurden jeweils mit denen des externen Standards verglichen. Die daraus berechneten Konzentrationen sind in Tab. 3-18 zusammengefasst.

Tab. 3-18: Konzentrationen (in ng·μl⁻¹) von den Standards C₁₀: 50–70 % Chlorgehalt, je 10 ng·μl⁻¹, quantifiziert anhand SCGC/MS-ECNI und CD-Standard als externem Standard

Standard	Konzentrationen in ng·μl ⁻¹ Fett**						Differenz in % *
	5Cl	6Cl	7Cl	8Cl	9Cl	Σ 5Cl-9Cl	
C ₁₀ : 50 %	2,27	0,69	0,33	0,02	0	3,30	-67
C ₁₀ : 55 %	2,45	2,36	1,8	0,14	0,02	6,78	-32
C ₁₀ : 60 %	2,1	2,51	4,03	0,72	0,1	9,46	-5
C ₁₀ : 63,5 %	1,27	2,82	5,77	1,18	0,18	11,22	+12
C ₁₀ : 65 %	0,78	1,37	4,72	1,43	0,28	8,59	-14
C ₁₀ : 70 %	0,58	0,35	1,87	1,86	1,28	5,94	-41

* Die Differenz (in %) zwischen der eingesetzten Konzentrationen (10 ng·μl⁻¹) und den Gemessenen:

Gleichung: $100 \times (\text{„reale Konzentration“} - \text{gefundenene Konzentration}) / \text{„reale Konzentration“}$

** 5Cl: Pentachlordecan; 6Cl: Hexachlordecan; 7Cl: Heptachlordecan; 8Cl: Octachlordecan; 9Cl: Nonachlordecan

Wenn man anhand dieser Ergebnisse die Summenformel $C_{10}H_{22-x}Cl_x$ berechnet, findet man folgende Werte:

Für C_{10} : 50 % $\rightarrow C_{10}H_{16,6}Cl_{5,4}$

Für C_{10} : 55 % $\rightarrow C_{10}H_{16,1}Cl_{5,9}$

Für C_{10} : 60 % $\rightarrow C_{10}H_{15,7}Cl_{6,3}$

Für C_{10} : 63 % $\rightarrow C_{10}H_{15,4}Cl_{6,6}$

Für C_{10} : 65 % $\rightarrow C_{10}H_{15,2}Cl_{6,8}$

Für C_{10} : 70 % $\rightarrow C_{10}H_{14,6}Cl_{7,4}$

Berechnung am Beispiel von C_{10} : 50 %:

- Chlorgehalt von $C_{10}H_{17}Cl_5$: 56,36 %; Chlorgehalt von $C_{10}H_{16}Cl_6$: 60,96 %; Chlorgehalt von $C_{10}H_{15}Cl_7$: 64,73 %; Chlorgehalt von $C_{10}H_{14}Cl_8$: 67,88 % und Chlorgehalt von $C_{10}H_{13}Cl_9$: 70,55 %

- Durch Berechnung mit den jeweiligen gefundenen Konzentrationen $\{100 \times [(56,36 \times 2,27) + (60,96 \times 0,69) + (64,73 \times 0,33) + (67,88 \times 0,02) + (70,55 \times 0)] / (2,27+0,69+0,33+0,02+0)\}$ ergab sich ein Gesamtchlorgehalt von 58,2 %.

- Nach der Summenformel $C_{10}H_{22-x}Cl_x$:

$$58,2 \% = x \times MG_{Cl} / \{(10 \times MG_C + (22 \times MG_H) + (x \times MG_H) + (x \times MG_{Cl})\}$$

$$\Rightarrow x = 5,4$$

Von den Realproben wurden insgesamt 9 mit dem CD-St als externer Standard quantifiziert. Die gemessenen Konzentrationen wurden auf den Fettgehalt bezogen und sind in Tab. 3-19 angegeben. Die relative Verteilung der unterschiedlich chlorierten Decane in den verschiedenen Realproben ist im Anhang, Abb. 7-57 und Abb. 7-58 dargestellt.

Im letzten Schritt wurden die Realproben nochmal mit den überprüften technischen Gemischen (C_{10} : 50; C_{10} : 55, C_{10} : 60, C_{10} : 63,5, C_{10} : 65, C_{10} : 70 %) quantifiziert. Die gemessenen Konzentrationen sind in Tab. 3-20 zusammengefasst.

Tab. 3-19: Konzentrationen (in $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ Fett) der Chlordecane in Realproben, quantifiziert anhand SCGC/MS-ECNI und CD-Standard als externen Standard

Probe	Konzentrationen in $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ Fett *					
	5Cl	6Cl	7Cl	8Cl	9Cl	Σ 5Cl-9Cl
Blaubarsch	n.n.	5,13	7,32	4,75	1,66	18,85
Lebertran 2	n.n.	< ng	3,90	0,92	< ng	4,82
Lebertran 3	n.n.	5,31	5,30	1,94	0,52	13,19
Plötze 1	n.n.	7,63	17,11	4,57	0,87	30,17
Hering	n.n.	4,77	5,08	1,16	0	11,02
Lachsfilet	n.n.	3,55	5,26	0,89	0,57	10,27
Heilbutt	n.n.	7,32	9,20	1,89	0,99	21,31

* Mittelwerte aus drei Messungen, Nachweisgrenze $150 \text{ pg}\cdot\mu\text{l}^{-1}$ auf C_{10} : 65 % bezogen;

5Cl: Pentachlordecan; 6Cl: Hexachlordecan; 7Cl: Heptachlordecan; 8Cl: Octachlordecan; 9Cl: Nonachlordecan;

Berechnung: $[\text{Probe}] = (\text{Area}_{\text{Probe}} \times [\text{Standard}] \times 25 \text{ in } \mu\text{l}) / (\text{Area}_{\text{Standard}} \times \text{Einwaage in g})$

n.n.: nicht nachgewiesen; ng: Nachweisgrenze

In Lebertran 1 und Plötze 2 wurden kein Chlordecane nachgewiesen.

Tab. 3-20: Konzentrationen (in $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ Fett) der Chlordecane in Realproben, quantifiziert anhand SCGC/MS-ECNI und C_{10} : 50-70 % als externe Standards

Probe	Konzentrationen in $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ Fett quantifiziert mit *					
	C_{10} : 50 %	C_{10} : 55 %	C_{10} : 60 %	C_{10} : 63,5 %	C_{10} : 65 %	C_{10} : 70 %
Blaubarsch	330,11	90,20	43,84	30,44	31,68	19,03
Lebertran 2	57,73	15,78	7,67	5,32	5,54	3,33
Lebertran 3	156,91	42,87	20,84	14,47	15,06	9,04
Plötze 1	379,01	103,56	50,34	34,95	36,37	21,84
Hering	103,59	28,31	13,76	19,55	9,94	5,97
Lachfilet	129,28	35,33	17,17	11,92	12,41	7,45
Heilbutt	233,70	63,86	31,04	21,55	22,43	13,47

* Mittelwerte aus drei Messungen, Nachweisgrenze $150 \text{ pg}\cdot\mu\text{l}^{-1}$ auf C_{10} : 65 % bezogen

3.3.3.3 Vergleich der verschiedenen Standards

Da sich je nach verwendetem Standard unterschiedliche Konzentrationen von Chlordecanen ergaben, wurde die jeweilige Peakmuster der MS-Spektren der Realproben nochmal mit denen der verwendeten technischen Gemische verglichen. Für die endgültige Quantifizierung wurde dann derjenige Standard verwendet, bei dem die Übereinstimmung am größten war (Tab. 3-21). Die relative Verteilung der unterschiedlich chlorierten Decane in technischen Gemischen ist im Anhang (Abb. 7-59 und Abb. 7-60) dargestellt. Die SCGC/MS-ECNI-Spektren sind im Anhang (Abb. 7-61 und Abb. 7-62) zu sehen.

Tab. 3-21: Vergleich der Quantifizierung der Chlordecane mit dem CD-Standard und C₁₀: 50-70 %

Probe	Konzentration (ng·g ⁻¹ Fett) mit CD-St quantifiziert	Konzentration (ng·g ⁻¹ Fett) mit C ₁₀ : 50-70 % quantifiziert (*) **	Differenz in % ***
Blaubarsch	18,85	19,03 (70)	1,0
Lebertran 2	4,82	5,32 (63,5)	10,3
Lebertran 3	13,19	14,47 (63,5)	9,7
Plötze 1	30,17	36,37 (65)	18,6
Hering	11,02	13,76 (60)	6,0
Lachfilet	10,27	11,92 (63,5)	16,0
Heilbutt	21,31	21,55 (63,5)	1,1

* Die Zahlen in Klammern geben den Chlorgehalt des am besten geeigneten C₁₀-Standards an

** Mittelwerte aus drei Messungen, Nachweisgrenze 150 pg·µl⁻¹ auf C₁₀: 65 % bezogen

*** Gleichung: $100 \times (\text{Konz. mit C}_{10}: 50-70 \% - \text{Konz. mit CD-St}) / \text{Konz. mit CD-St}$

4 DISKUSSION

4.1 Zur Synthese der Chlordecane

Die Synthese der gewünschten Verbindungen verlief insgesamt erwartungsgemäß. Alle benötigten Substanzen wurden in ausreichenden Mengen gewonnen. Die Gesamtausbeuten waren, nach den Synthesen, relativ hoch. Die Verluste sind größtenteils auf die Reinigungsschritte zurückzuführen. Dafür wurden die isolierten Chloralkane in einer Reinheit von über 95 % erhalten. Eine tiefergehende Untersuchung der physikalisch-chemischen Eigenschaften wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Einige Charakteristika wurden jedoch festgestellt. Die sechs synthetisierten Chlordecane waren geruchlos, im Gegensatz zu den Alkenen, die einen stechend unangenehmen Geruch hatten sowie farblos und zähflüssig bis fest waren. Die Hexa- und Heptachlordecane waren zähflüssig (im Gegensatz zu dem früher von Coelhan [2003] synthetisierten festen 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan) und die höher chlorierten Verbindungen Octa- und Nonachlordecan fest. Die sechs Chlordecane zeigten eine gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan, Cyclohexan, CHCl_3 , CCl_4 . In Gegenwart von starken Basen neigten sie zur HCl-Eliminierung. Wenn man das Verhalten an Kieselgel bei der Elution mit unpolarem Lösungsmittel als Kriterium für Polarität berücksichtigt, dann zeigten die sechs Chlordecane einen großen Unterschied in ihrer Polarität. Die Verbindung 2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan **14** wurde am schnellsten eluiert, gefolgt von 1,2,3,4,5,6,9-Nonachlordecan **15**, 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan **2a**, **2b**, 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan **10** und schließlich 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan **7**. Das bedeutet, dass das Octachlordecan **14** die unpolarste und umgekehrt 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan **7** die polarste Komponente ist. Am GC mit einer unpolaren Säule war das Verhalten der synthetisierten Chlordecane anders. Die Verbindungen sind vollständig voneinander getrennt. Die Reihenfolge zunehmender Retentionszeit ergab sich wie folgt: Hexachlordecan **2a**, **2b**, Octachlordecan **14**, Heptachlordecan **7** \cong **10** und Nonachlordecan **15**. Das weist auf eine große Abhängigkeit der Struktur hin und zeigt eine tendenzielle Abhängigkeit vom Chlorgehalt.

Mit Ausnahme von 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan **2**, bei dem ein kommerziell erhältliches Alken verwendet werden könnte, wurden alle Verbindungen in zwei Schritten, der Synthese des Alkens und der anschließenden Chlorierung, d. h. elektrophiler Addition, hergestellt. Während die Synthese der Alkene durchgehend problemlos verlief, wurden bei der Additionsreaktion unerwartete Effekte beobachtet. Der Literatur zufolge, sollte die elektrophile Addition von Cl_2 an Alkenen in CCl_4 bereits bei sehr milden Bedingungen ablaufen, d. h. bei Raumtemperatur im Dunkeln. Ein Einfluss des Chlorierungsgrades wurde bei diesem Reaktionstyp bis jetzt kaum beschrieben. Bei den hier durchgeführten Synthesen wurde jedoch ein erheblicher Einfluss festgestellt. Problemlos chlorieren ließ sich nur das reine Alken bei der Synthese von Hexachlordecan **2**. Dagegen verlief die Chlorierung bei der Darstellung von Heptachlordecan **7** und **10** nur am Anfang schnell, z. B. bei der Herstellung von **10** nur bis zum 1,2,5,9,10-Pentachlor-5-decen. Für eine vollständige Chlorierung dieses Alkens wurde eine sehr lange Reaktionszeit benötigt (mehrere Tage) und trotzdem blieb zu einem erheblichen Anteil ein Alken mit zweifach chlorierter Doppelbindung (1,2,5,6,9,10-Hexachlor-5-decen **27**) übrig (ca. 48 %) (Abb. 4-1). Bei der Synthese von **7** verlief die Reaktion bis zum Hexachlordecan schnell und danach deutlich langsamer. Immerhin war nach einer Reaktionszeit von mehreren Tagen kein Alken mehr nachweisbar (Abb. 4-1). Möglicherweise erschwert das bereits vorhandene Cl, durch induktive Effekte, die Einführung weiterer Cl-Atome an der betroffenen Doppelbindung. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass die sterische Hinderung beim 5-Chlor-1,5,9-decatrien **9** offenbar sehr viel ausgeprägter war als bei 4-Chlor-1,5,9-decatrien und 6-Chlor-1,4,9-Decatrien **6a** und **6b**.

Für einen noch höheren Chlorierungsgrad (Octa- bis Nonachlordecan) musste bereits ein Katalysator eingesetzt werden. Die Chlorierung von 2,4,6,8-Decatetraen **13** lief bis zur Stufe des Tetrachlordiens schnell, anschließend bis zur Stufe des Hexachlordecens langsamer und darüber hinaus nur noch mit AlCl_3 .

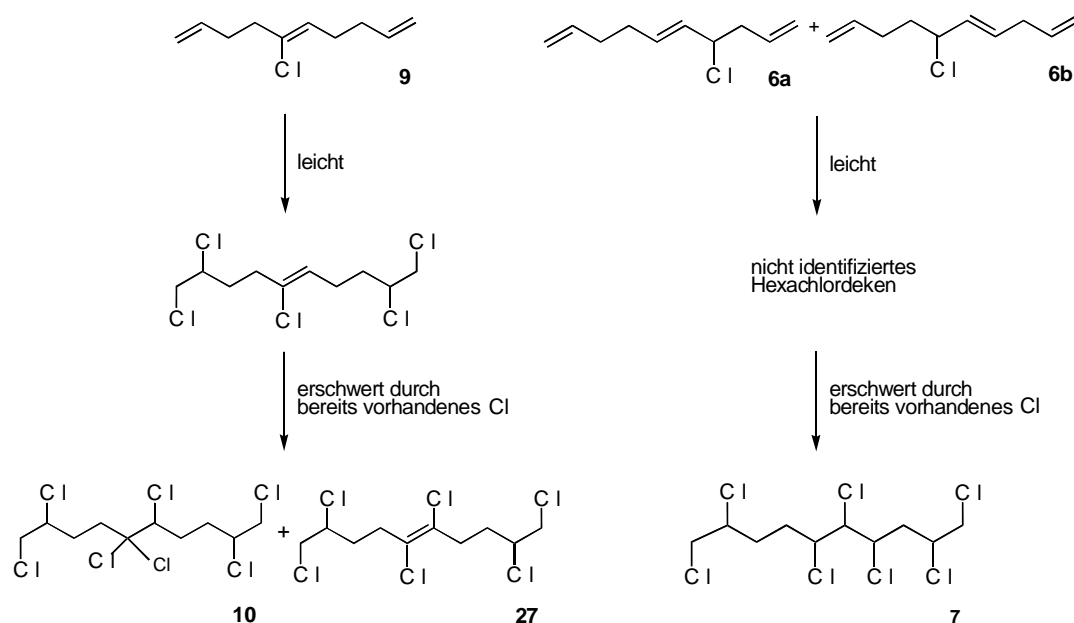


Abb. 4-1: Elektrophile Addition von Cl_2 an Chloralkenen

Wie schon erwähnt, entstanden bei der Chlorierung von bereits teilchlorierten Alkenen auch höher substituierte ungesättigte Verbindungen. Zusätzlich konnten in sehr geringen Mengen ($< 8\%$) Nebenprodukte nachgewiesen werden, die höher chloriert waren, als bei elektrophiler Addition zu erwarten wäre. Von diesen wurde Verbindung **15** isoliert und identifiziert. Es handelt sich um 1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan, das nicht nur durch elektrophile Addition aus 2,4,6,8-Decatetraen **13** entstanden sein kann. Vermutlich ist die weitere Chlorierung auf einen radikalischen Prozess zurückzuführen, möglicherweise initiiert durch Spuren von Licht oder katalytisch wirksame Verunreinigungen, denn diese Nebenprodukte traten auch in Versuchsansätzen ohne Katalysator auf. Da keine weiteren, nach einer ausschließlich radikalischen Substitution, zu erwartenden Verbindungen nachweisbar waren, wurde wahrscheinlich das 2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan **14** nachträglich radikalisch zu dem Nonachlordecan **15** umgesetzt. Dies lässt sich nur dadurch erklären, dass noch nicht das ganze Chlor in der Lösung reagierte, als die Verdunkelung für die Probenentnahme abgenommen wurde.

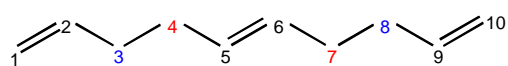
Es ist bekannt, dass die radikalische Chlorierung von bereits chlorierten Alkanen erschwert ist. Alkylchloride reagieren also langsamer als die entsprechenden Alkane. Es gibt aber auch Experimente, deren Ergebnisse diesem Trend widersprechen und zwar reagieren in

bestimmten Lösungsmitteln monochlorierte Alkane schneller als unsubstituierte. Dies wurde mit dem sogenannten Käfigeffekt erklärt [Skell, 1985]. Allgemein reagiert das Alkylradikal mit Cl_2 , unter Bildung von Alkylchlorid und einem Chlornradikal, gemeinsam in dem „Lösungsmittelkäfig“. Die Herstellung von mono- zu polychlorierte Alkane hängt davon ab, ob das Chlornradikal mit dem Alkylchlorid oder Alkan weiterreagiert, d. h. Konkurrenz zwischen Diffusion von Chlornradikal und H-Abspaltung von Alkylchlorid. In reinen Alkanen oder in hochkonzentrierten Alkanlösungen reagiert das Chlornradikal bevorzugt mit dem unsubstituierten Alkan. In inerten Lösungsmitteln wie CCl_4 , CFCl_3 steigt die Viskosität, was die Diffusion reduziert. So steigt die Wahrscheinlichkeit, dass das Chlornradikal das weniger reaktive Alkylchlorid angreift [Tanner, 1991]. Eine weitere Rolle spielt die Geschwindigkeit der Rotation des Monochloralkans [Raner, 1988].

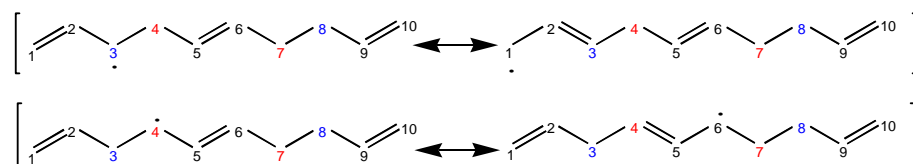
Bei den oben beschriebenen Reaktionen entstanden viele Nebenprodukte in relativ geringen Konzentrationen, die nicht alle identifiziert werden konnten. Im Folgenden werden deshalb nur diejenigen Zwischen- und Endprodukte berücksichtigt, denen mit ausreichender Sicherheit eine Struktur zugeordnet werden konnte. Von diesen sollen hier vor allem diejenigen Verbindungen ausführlicher diskutiert werden, bei denen von mehreren theoretisch möglichen Derivaten nur einige entstanden, d. h. die Monochlordecatriene. Bei der Identifizierung wurde auf diejenigen Gesetzmäßigkeiten zurückgegriffen, die bei der Untersuchung des MS-EI-Fragmentierungsverhaltens festgestellt wurden. Da vor allem die Zwischenprodukte, aber auch zum Teil die Endprodukte, nicht rein isoliert wurden und dadurch keine NMR-Spektren aufgenommen werden konnten, wurden keine cis-trans-Isomere oder Enantiomere unterschieden.

Die Allylchloriddecatriene (6a) und (6b) (siehe 3.2.2):

Theoretisch sind bei 1,5,9-Decatrien für Halogensubstituenten vier Positionen in Allylstellung möglich (Abb. 4-2) und durch Mesomerie des Radikals kommen weitere Positionen hinzu. Unter Berücksichtigung der Symmetrie der Verbindung wären also bei der Anlagerung von Brom 3-Brom-1,5,9-decatrien, 1-Brom-2,5,9-decatrien, 6-Brom-1,4,9-decatrien und 4-Brom-1,5,9-decatrien zu erwarten.



Allylpositionen von 1,5,9-Decatrien



Allylpositionen bei den Radikalen

Abb. 4-2: Mesomerie der Allylradikale von 1,5,9-Decatrien **3**

Mittels GC/MS-EI konnte die Stellung des Broms weder direkt noch indirekt über die resultierenden ungesättigten Allylalkohole bzw. Allylchlorid bestimmt werden. Die Festlegung der Stellung der Bromsubstitution war aber nach Hydrierung der Allylalkohole möglich, da für die gesättigten Alkohole Referenzspektren vorlagen. Wie die MS-EI-Analyse dieser Alkohole zeigte, entstanden nur 4-Brom-1,5,9-decatrien und 6-Chlor-1,4,9-decatrien. Offenbar war die Allylbromierung unter diesen Arbeitsbedingungen am C₄ sowie durch Mesomerie am C₆ begünstigt. An den endständigen Doppelbindungen konnte keine Substitution nachgewiesen werden. Zwar wurde Allylbromierung bei endständiger Doppelbindung beschrieben [Karasch, 1957] (Abb. 4-3), aber nur bei Verbindungen die keine weitere Doppelbindung haben. Dagegen ergaben Untersuchungen der Allylbromierung bei Alkenen mit einer nicht endständigen Doppelbindung [Greenwood, 1953] (Abb. 4-3) eine ebenso deutliche Regioselektivität, wie sie bei der Bromierung von 1,5,9-Decatrien **3** festgestellt wurde. Diese Bevorzugung der C₄- und C₆-Position lässt sich durch Stabilisierung des Radikals an sekundären C-Atomen erklären.

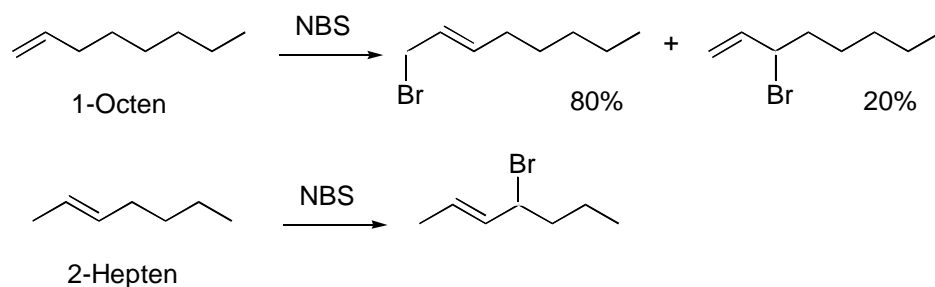


Abb. 4-3: Allylbromierung von 1-Octen und 2-Hepten

Unter den verwendeten Reaktionsbedingungen ändert sich die Position des Substituenten auch bei der Überführung in die Alkohole bzw. Chloride nicht mehr. Entsprechend wurden nur die Allylchloride in C₄- und C₆-Position erhalten. Allerdings werden während der drei Substitutionsschritte mehrere Isomere aufgrund der Doppelbindung und dem chiralen C-Atom gebildet. Durch Verwendung eines asymmetrischen Polyens muss mit mehr Produkten gerechnet werden. Zur Erhöhung der Selektivität könnten dann Lösungsmittel und Katalysator variiert werden, wie z. B. bei Yamanka [2002].

Sowohl für die direkte Identifizierung des Allylbromids als auch für die folgenden Syntheseschritte wurde versucht, die verschiedenen Allylderivate mittels Säulenchromatographie zu isolieren. Dies war jedoch nur bei den Allylalkoholen erfolgreich. Die Allylbromide und -chloride dagegen zersetzten sich sowohl an Al₂O₃ als auch an SiO₂, wahrscheinlich durch Halogenabspaltung mit nachfolgender Umlagerung. Ein ähnlicher Effekt wurde bei der säulenchromatographischen Trennung der fünf Bromierungsprodukte von Cycloocten-1-ylbenzol beobachtet. Diese Produkte wandelten sich bei Kontakt mit SiO₂ in die entsprechenden Alkohole oder Alkene um [Büyükkidan, 2003]. Dagegen wurde bei der Zersetzung der selbst hergestellten Allylhalogenide kein Allylalkohol gebildet, möglicherweise aufgrund einer höheren Stabilität der C-O-Bindung.

5-Chlor-1,5,9-decatrien (9):

Bei der Addition von Cl₂ an 1,5,9-Decatrien **3** wurde die mittlere Doppelbindung bevorzugt. Die Ausbeute von 5,6-Dichlor-1,9-decadien **8a** und **8b** betrug 94 %. Bei der anschließenden HCl-Eliminierung wären theoretisch zwei Produkte zu erwarten gewesen, nämlich 5-Chlor-1,5,9-decatrien und 6-Chlor-1,4,9-decatrien (Abb. 4-4). Praktisch entstanden ist mit > 96 % das 5-Chlor-1,5,9-decatrien (**9a** und **9b**). Das andere Isomer war nicht nachweisbar. Die Ursachen für die Bevorzugung dieser Position sind noch unklar. Eine Erklärung dafür wären die unterschiedlichen Aciditäten der Kohlenwasserstoffe im Position 5 und 7. Die Identifizierung von 5-Chlor-1,5,9-decatrien durch das MS-EI-Spektrum sowie den Vergleich seiner Retentionszeit (5,1-5,2 min) mit der von 6-Chlor-1,4,9-decatrien (5,3 min) ist eindeutig. Letzteres ist ein Zwischenprodukt aus der Synthese von 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan **7**. Die MS-EI-Spektren sind in Abb. 7-16, Abb. 7-19, Abb. 7-20 dargestellt. Eindeutig und

entsprechend der Verbindung 6-Chlor-1,4,9-decatrien sind die $m/z = 67$ und 79 . Beide sind auf α -Spaltungen vom $-\text{CHCl}-$ zwischen $\text{C}_5\text{-C}_6$ und $\text{C}_6\text{-C}_7$ zurückzuführen.

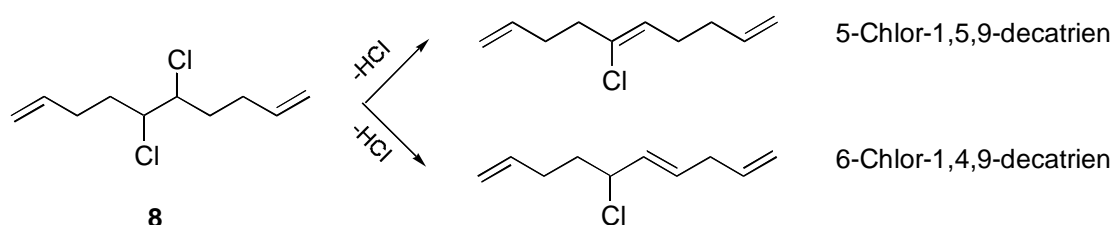


Abb. 4-4: Mögliche Chlordecatriene nach HCl-Eliminierung bei 5,6-Dichlor-1,9-decadien **8**

2,4,6,8-Decatetraen (13):

Bei der Reaktion von *trans*-2,*trans*-4-Hexadienal mit *cis*-, *trans*-Crotyltriphenylphosphoniumbromid ($\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=P}(\text{Ph})_3\text{Br}$) entsteht ein Gemisch von *trans*- und *cis*-Isomeren, was zu den folgenden vier Decatetraenen führt: EEEE, EEEZ, EEZE, EEZZ (Abb. 4-5). Gaschromatographisch lassen sich in dem Substanzgemisch anhand der Retentionszeiten tatsächlich vier verschiedene Decatetraene nachweisen, die massenspektrometrisch nicht unterscheidbar sind. Eine Unterscheidung wäre nur mit NMR möglich gewesen.

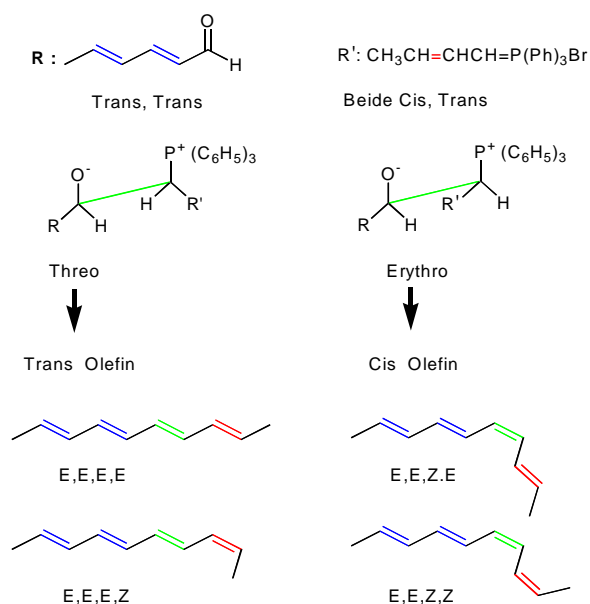


Abb. 4-5: Mögliche Isomere von 2,4,6,8-Decatetraen **13**

Wie oben beschrieben entstanden beim letzten Schritt, die elektrophile Addition von Cl_2 an die Doppelbindung und höher chlorierte Decane durch radikalische Substitution. Da diese Produkte nicht isoliert wurden, kann nur ein Strukturvorschlag unterbreitet werden. Mögliche Positionen für die nachträgliche radikalische Substitution von H gegen Cl an den durch Cl_2 -Addition produzierten Chlordecanen sind CHCl , CH_2 , CH_2Cl und CH_3 . Obwohl die radikalische Substitution normalerweise unselektiv verläuft, wurden die drei Positionen durch die unterschiedliche Stabilität der jeweils entstehenden Radikale ungleich leicht chloriert. Die Reihenfolge ist den hier durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen zufolge $\text{CH}_2 > \text{CH}_3 > \text{CHCl}$ und CH_2Cl . Die Ursache dafür sind die Dissoziationsenergien der H-C-Bindung und Polarisierungseffekte. Welcher dieser beiden Faktoren sich stärker auswirkt, wurde nur an Verbindungen untersucht, die CH_3 -, CH_2 - und CH_2Cl -Gruppen enthielten [Dneprovskii, 2000], nicht dagegen an Verbindungen mit CH_3 - und CHCl -Gruppen, wie 2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan **14**. Die Entstehung von 1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan **15** und das Fehlen von Nebenprodukten mit Doppelchlorierung am gleichen C-Atom unter diesen Reaktionsbedingungen bestätigen aber die oben angegebene Reihenfolge der Reaktivität. Offenbar überwiegt der Polarisierungseffekt ausreichend, um die Einführung des zweiten Cl-Atoms am gleichen C-Atom zu behindern.

Die Strukturen der übrigen, durch radikalische Substitution, erhaltenen Chlordecane geben Hinweise darauf, dass sich die CH_2Cl -Gruppen noch schwerer chlorieren lassen. Damit ergibt sich insgesamt die Reihenfolge $\text{CH}_2 > \text{CH}_3 > \text{CHCl} > \text{CH}_2\text{Cl}$. Die Struktur dieser Verbindungen kann zwar nur mit Vorbehalt angegeben werden, da sie nicht isoliert wurden, aber die Studien anderer Autoren an monochlorierten Alkanen liefern die gleiche Reihenfolge der Reaktivität, z. B. liefern die Chlorierung von $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ in CCl_4 die relative Reaktivität 1,2 für CH_3 ; 3,3 für CH_2 ; 2,3 für CH_2 ; 1 für CH_2 und 0,3 für CH_2Cl [Dneprovskii, 2000].

Bei der Synthese von Octachlordecan **14** entstand außer Nonachlordecan **15** auch ein Decachlordecan **26**, dessen Struktur massenspektrometrisch nicht endgültig aufgeklärt werden konnte. Es könnte sich entweder um 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-Decachlordecan oder um 1,1,2,3,4,5,6,7,8,9-Decachlordecan handeln. Aufgrund der gefundenen Reaktivitätsfolge sollte es allerdings 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-Decachlordecan sein. Dies könnte vielleicht für eine direkte

Synthese dieses Decachlordecans ausgenutzt werden. Die Darstellung über Decapentaen als Zwischenprodukt ist umständlich und verläuft schon in den ersten Schritten mit geringer Ausbeute. Dagegen verlief die Synthese von 2,4,6,8-Decatetraen **13** mit einer relativ hohen Ausbeute von 75 %. Erst der letzte Schritt der radikalischen Substitution liefert 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-Decachlordecan mit sehr geringer Ausbeute (< 2 %). Wenn dieser Schritt optimiert werden könnte, dann ließe sich dieses Decachlordecan sehr viel einfacher gewinnen.

Bei allen Ausgangsverbindungen für die radikalische Substitution, mit Ausnahme von 2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan **14**, waren mehrere CH₂-Gruppen im Molekül vorhanden, so dass auch für diesen Syntheseschritt Isomerengemische zu erwarten waren, beispielsweise kommen 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan **7** der drei CH₂-Gruppen (C₃, C₇ oder C₈) für die radikalische Chlorierung in Frage. Theoretisch könnten also durch radikalische Substitution die folgenden Produkte entstehen: drei Octachlordecane, mehrere Nonachlordecane und das Decachlordecan. Da die Reaktion unter sehr milden Bedingungen durchgeführt wurde, lief sie nur bis zum Octachlordecan, für das es drei mögliche Strukturen gibt: 1,2,3,4,5,6,9,10; 1,2,4,5,6,7,9,10 oder 1,2,4,5,6,8,9,10. Mit GC/MS-EI ließ sich aber nur ein Octachlordecan nachweisen. Die Interpretation des Fragmentierungsmusters ergab als wahrscheinlichste Struktur die Substitution in Position 7 (Abb. 4-6).

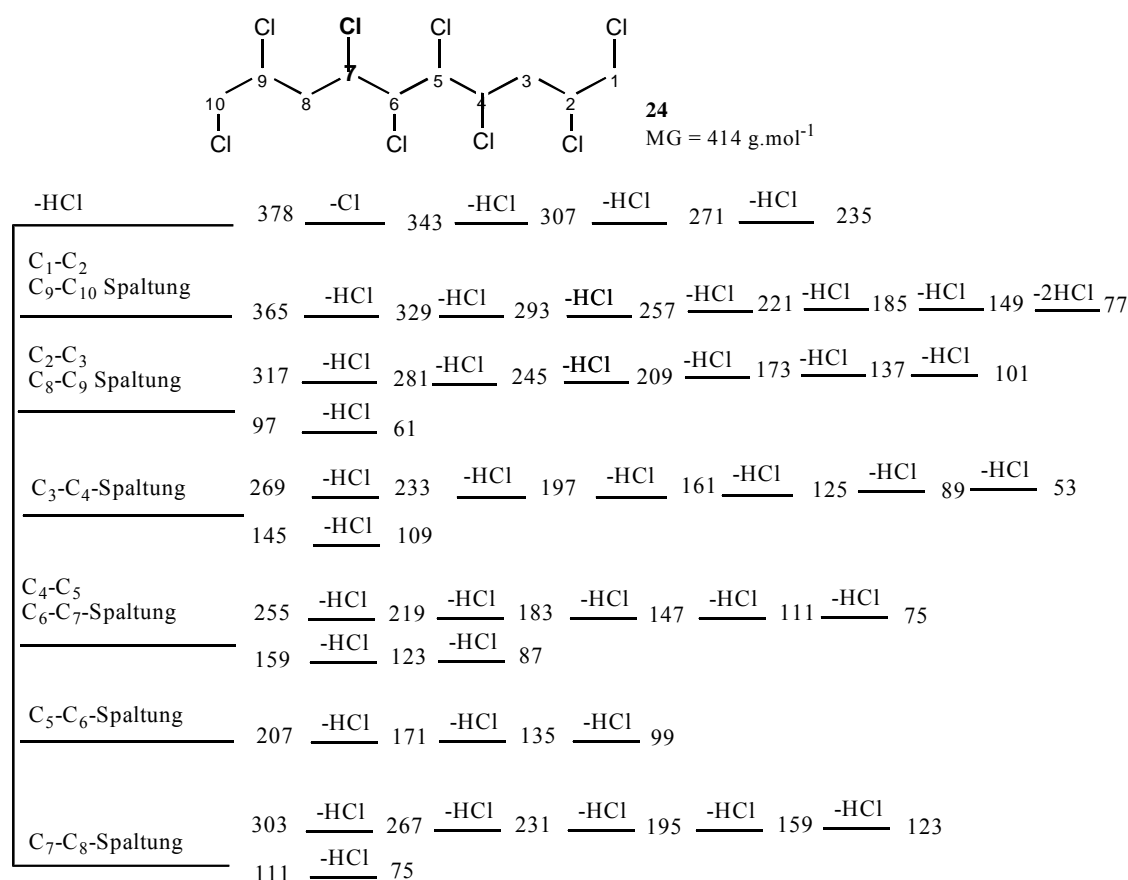


Abb. 4-6: Fragmentierungsmuster des Octachlordecans **24**

m/z 365 konnte nicht detektiert werden, m/z 343 ist das Hauptfragment.

Fett dargestellt ist das Cl-Atom, das durch radikalische Substitution hinzugekommen ist.

Ähnliche strukturelle Bedingungen lagen bei 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan **10** und 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan **2** mit vier potenziellen Angriffstellen (C-3, C-4, C-7 und C-8) beim ersten und ebenfalls vier (C-3, C-6, C-7 und C-8) beim zweiten vor. Die jeweiligen Fragmentierungsmuster sind in den Abbildungen Abb. 4-7 und Abb. 4-8 dargestellt. Es handelt sich bei den Substitutionsprodukten wahrscheinlich um 1,2,3,5,6,6,9,10-Octachlordecan **25** und 1,2,3,6,7,9,10-Heptachlordecan **23**.

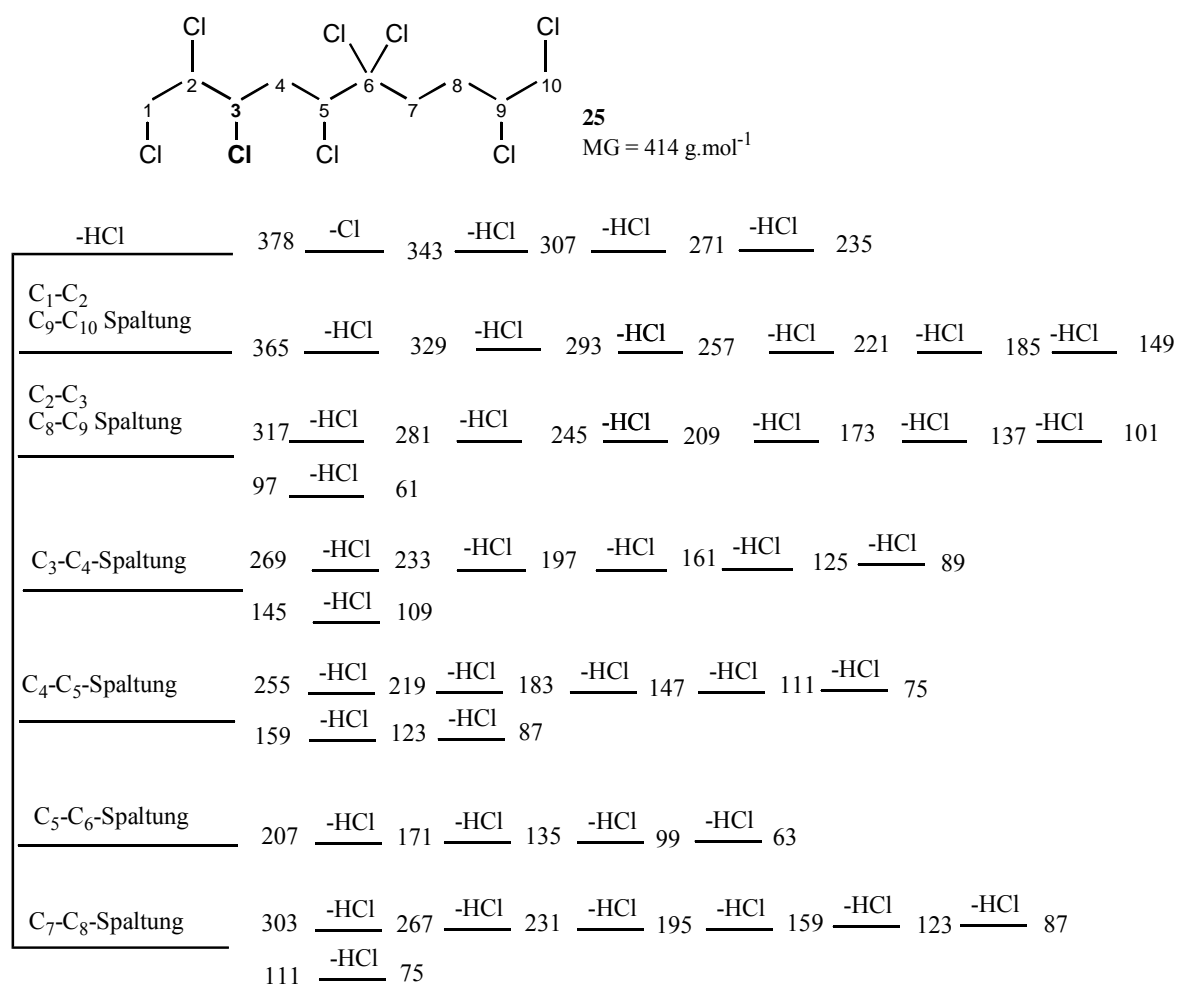
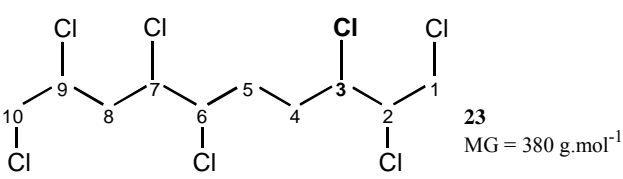


Abb. 4-7: Fragmentierungsmuster des Octachlordecans **25**

m/z 317 und 365 konnten nicht detektiert werden, m/z 207 ist das Hauptfragment.

Fett dargestellt ist das Cl-Atom, das durch radikalische Substitution hinzugekommen ist.



	-HCl	344	-Cl	309	-HCl	273	-HCl	237						
C ₁ -C ₂ C ₉ -C ₁₀ Spaltung		331	-HCl	295	-HCl	259	-HCl	187	-HCl	151	-HCl	115	-HCl	79
C ₂ -C ₃ C ₈ -C ₉ Spaltung		283	-HCl	247	-HCl	211	-HCl	175	-HCl	139	-HCl	103		
		97	-HCl	61										
C ₃ -C ₄ -Spaltung		235	-HCl	199	-HCl	163	-HCl	127	-HCl	91				
		145	-HCl	109										
C ₆ -C ₇ C ₄ -C ₅ -Spaltung		221	-HCl	185	-HCl	149	-HCl	113	-HCl	77				
		159	-HCl	123	-HCl	87								
C ₅ -C ₆ -Spaltung		207	-HCl	171	-HCl	135	-HCl	99	-HCl	63				
		173	-HCl	137	-HCl	101	-HCl	65						
C ₇ -C ₈ -Spaltung		269	-HCl	233	-HCl	197	-HCl	161	-HCl	125	-HCl	89		
		111	-HCl	75										

Abb. 4-8: Fragmentierungsmuster des Heptachlordecans **23**

m/z 331 konnte nicht detektiert werden, *m/z* 75 ist das Hauptfragment.

Fett dargestellt ist das Cl-Atom, das durch radikalische Substitution hinzugekommen ist.

Von den ca. 22 Verbindungen, bei denen eine Strukturaufklärung versucht wurde, waren nur die sechs Endprodukte isoliert. Es liegen also nur von diesen sechs Verbindungen NMR-Daten vor. Von diesen erwies sich ein Produkt als Isomerengemisch, so dass die NMR-Spektren nicht verwendbar waren. Insgesamt standen also für die Strukturaufklärung hauptsächlich MS-EI-Spektren zu Verfügung und in fünf Fällen NMR-Spektren. Allgemein waren die MS-EI-Spektren gut, sodass für die Mehrheit der Verbindungen allein schon anhand der MS-Daten mit relativ hoher Sicherheit ein Strukturvorschlag gemacht werden konnte. Bei den isolierten Verbindungen wurden, soweit möglich, ¹H-, ¹³C-, APT- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie durchgeführt. Bei Nonachlordecan reichte die Menge

nur für die ^1H -NMR- Spektroskopie. Bei den niedriger chlorierten Produkten waren die ^1H -NMR-Spektren wegen der Überlappungen schwer zu interpretieren, aber durch Kombination aller NMR-Daten konnte für fünf der Endprodukte die jeweils anhand der MS-Daten vermutete Struktur abgesichert werden. Da nur für vier Verbindungen vollständige NMR-Daten vorliegen, wurde auf den Versuch verzichtet, Regeln für das NMR-spektroskopische Verhalten von Chlordecanen aufzustellen. Dagegen reichten die MS-Daten aus, allgemeine Erkenntnisse über das Fragmentierungsverhalten der Chlordecane unter EI-Bedingungen zu gewinnen. Deshalb, und auch weil die NMR-Spektren isoliert nicht aussagekräftig genug waren, sollen im Folgenden zuerst die NMR-Daten und danach die MS-EI-Daten substanzvergleichend diskutiert werden.

Bei 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan **2a** und **2b** zeigen die ^{13}C - und APT-Spektren die Anwesenheit von zwei Diastereomeren, die im Folgenden a und a' bzw. b und b' genannt werden. Die Zuordnung der Signale ist schwierig, da das Verhältnis fast 1:1 beträgt. Bei 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan **10** sind in den ^{13}C - und APT-Spektren mindestens drei Diastereomere erkennbar. Die wichtigste strukturelle Information in diesen Spektren ist das Signal im tiefen Feld bei $\delta = 94$ ppm. Diese Verschiebung kann auf eine CCl_2 -Gruppe zurückgeführt werden und bestätigt damit das Vorliegen einer zweifachen Substitution, die auch im MS-EI-Spektrum erkennbar war. Die Spektren von 2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan **14** und 1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan **15** zeigen, dass beide als Reinstoffe vorlagen. Obwohl 2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan **14** insgesamt zehn C-Atome enthält, zeigen die ^{13}C - und APT-Spektren aufgrund der Symmetrie nur fünf Signale. Da mehrere Diastereomere in 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan **7** vorhanden sind, war die Zuordnung der Signale im ^{13}C -NMR nicht möglich. Die gefundenen ^{13}C -Verschiebungen liegen im Prinzip in der erwarteten Größenordnung. Zusammen mit den publizierten ppm-Werten für niedrige chlorierte Alkane ergeben sich die Verschiebungsbereiche 14-25 ppm für CH_3 , 23-41 ppm für CH_2 , 45-50 ppm für CH_2Cl , 57-66 ppm für CHCl und 75-94 ppm für CCl_2 . Für die Werte bei 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan **2** und 2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan **14** ergibt die Reihenfolge:

- für die CH_2 -Gruppe in Hexachlordecan **2**: $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ (23 ppm) < $\text{CHCl-CH}_2\text{-CH}_2$ (34-35 ppm) < $\text{CHCl-CH}_2\text{-CHCl}$ (41 ppm),
- für die CHCl -Gruppe in Octachlordecan **14**: $\text{CH}_3\text{-CHCl-CHCl}$ (57 ppm) < CHCl-CHCl-CHCl (60-66 ppm).

Bei den ^1H -NMR-Spektren lag der Schwerpunkt des Interesses auf dem Nonachlordecan **15**, nicht nur wegen des Fehlens der ^{13}C -NMR-Daten, sondern auch als repräsentatives Beispiel für das einzige Isolierte der Nebenprodukte, die durch radikalische Substitution entstanden waren. Als Referenzspektrum wurde das von 2,3,4,5,6,7,8-Octachlordecan **14** verwendet, weil hier die Überlappungen am geringsten waren. Bei beiden Spektren wurden vor allem die folgenden Verschiebungsbereiche ausgewertet:

- *1,1-2,2 ppm (CH_3 -Gruppe)*: Bei Octachlordecan **14**, das zwei CH_3 -Gruppen enthält, erkennt man in diesem Bereich ein Doublett bei 1,77 ppm mit einer Intensität von sechs. Bei Nonachlordecan **15** ist das Doublett bei 1,65 ppm zu sehen, allerdings mit einer Intensität von nur drei, was darauf hinweist, dass nur eine CH_3 -Gruppe enthalten ist (Substitution von H gegen Cl).
- *3,6-4,1 ppm (CH_2Cl -Gruppe)*: Bei Octachlordecan **14**, das nur CHCl - und CH_3 -Gruppen besitzt, war kein Signal in diesem Verschiebungsbereich zu sehen. Bei Nonachlordecan **15** erschienen dort zwei Signale (Doublett von Doublett bei 3,86 ppm und 4,08 ppm), jeweils mit der Intensität eins. Dies entspricht zwei magnetisch nicht äquivalenten H-Atomen (H_1 und H_1') am gleichen C-Atom. Möglicherweise handelt es sich um prochiralen H-Atome (Abb. 4-9) mit entsprechendem Ausschnitt aus dem Spektrum von **15** im Vergleich zu einer anderen Verbindung mit ähnlicher Protonenanordnung. Durch die Substitution des einen H-Atoms am endständigen C-Atom verschiebt sich also hier der ppm-Wert um den Betrag von 2,3 (von 1,77 auf 4,07), was charakteristisch für die Anwesenheit von Cl-Atom ist.
- *> 4 ppm (CHCl -Gruppe)*: Bei Octachlordecan **14** war die Zahl der Signale durch die Symmetrie der Struktur so gering, dass dieser Bereich gut ausgewertet werden konnte. Die drei Signale lagen im Bereich von 4,2-5,1 ppm. Bei Nonachlordecan **15** war dieser Bereich aufgrund der hohen Zahl der Signale nicht interpretierbar.

Zusammengenommen lassen diese Daten keine andere Interpretation für das Nonachlordecan **15** als die Chlorverteilung 1,2,3,4,5,6,7,8,9 zu.

Allgemein kann folgende Übersicht zusammen mit den publizierten ppm-Werten für niedrige chlorierte Alkane für die Verschiebungsbereiche 1,1-2,2 ppm für CH_3 , 1,5-2,7 ppm für CH_2 , 3,6-4,2 ppm für CH_2Cl und 4,0-5,1 ppm für CHCl betrachtet werden.

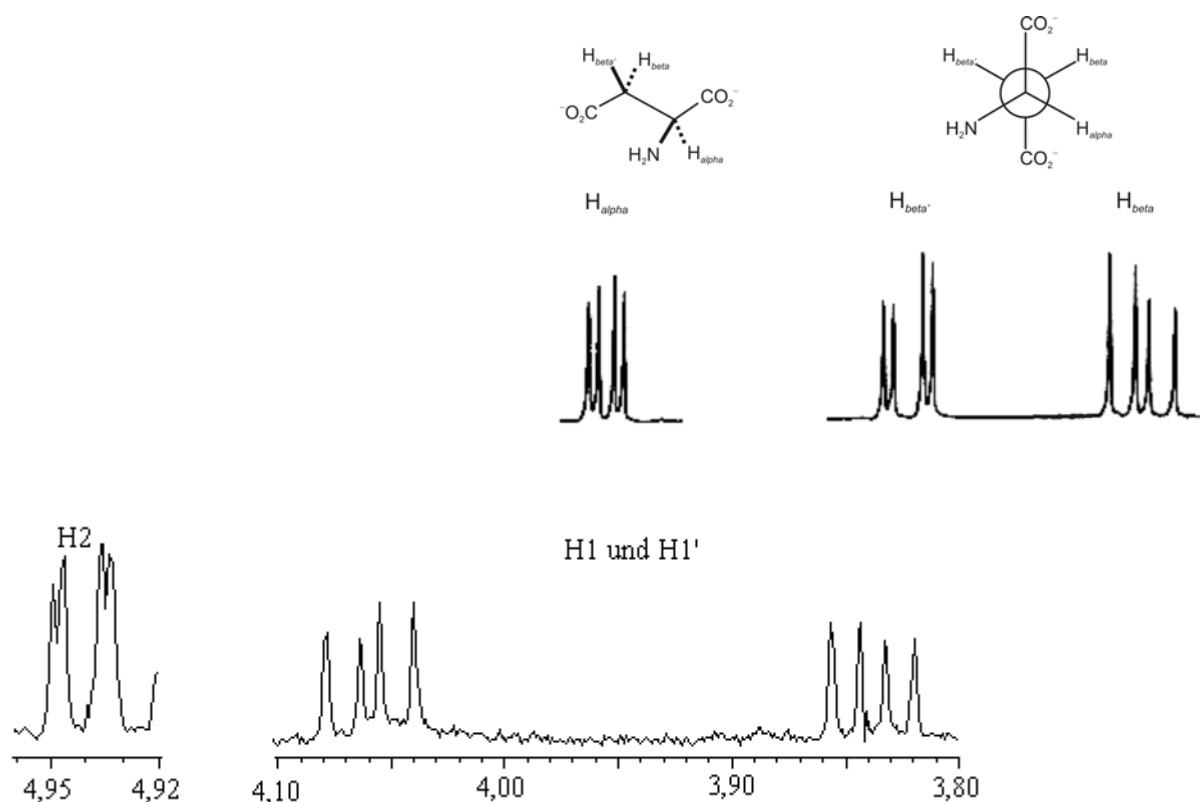


Abb. 4-9: Signale der magnetisch nicht äquivalenten H-Atome des Dinatrium-Salzes der Asparaginsäure (H_{β} und $H_{\beta'}$) [Williams, 1991] und des Nonachlordecans **15** (H_1 und H_1')

Fehlende Äquivalenz von Protonen am gleichen C-Atom lässt sich auch im Spektrum von 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan **2b** ($H_3 = 2,38$ ppm und $H_3' = 2,73$ ppm von der CH_2 -Gruppe) feststellen. Dagegen sind im Spektrum des Isomers **2a** die entsprechenden Protonen äquivalent. Auch bei **2b** muss ein prochirales Zentrum vorhanden sein, dass eine Unterscheidung von **2a** ermöglicht. Anhand des MS-Spektrums lassen sich dagegen die zwei Isomere nicht unterscheiden.

Für Octachlordecan **14** und Nonachlordecan **15** konnten auch die Kopplungskonstanten ausgewertet werden. Die jeweiligen 1H -NMR-Spektren zeigen geminale, vicinale und long-range-Kopplungen. Generell liegen sie bei beiden Spektren im Bereich von 6,35 bis 10,66 Hz. Für die endständige CH_3 - und CH_2Cl -Gruppe entspricht die Größenordnung derjenigen von bekannten Chloralkanen. Die 3J -Kopplung von CH_3-CHCl bei Octachlordecan **14** (6,35 Hz) ist typisch für frei rotierende Alkylketten (6-7 Hz) [Williams, 1991].

Die unterschiedlichen ^3J -Kopplungen von CHCl bei **14** (9,77 Hz bzw. 10,25 Hz) zeigen nicht nur eine behinderte Rotation, sondern auch eine entgegengesetzte Anordnung der vicinalen H-Atome (dihedraler Winkel von ca. 180° , d. h. entsprechend einer trans-Anordnung). Bei **15** befinden sich die Signale dieser vicinalen H-Atome bei 10,2-10,7 Hz. Die Annahme eines relativ starren Systems wird gestützt durch das Vorhandensein von ^4J -Kopplungen bei 1,5 Hz bei Octachlordecan **14**. Die geminalen Kopplungen bei **15** zwischen den Protonen der CH_2Cl -Gruppe sind mit 9,1 Hz unerwartet klein. Für die Interpretation wurden sie nicht verwendet.

Die Hauptinformationen über die Struktur der neuen Verbindungen liefern die MS-EI-Spektren, in denen die Fragmentierung im Gegensatz zu MS-ECNI so ausgeprägt ist, dass trotz des häufig fehlenden Molpeaks die Struktur relativ gut ableitbar ist. Allerdings wurden die meisten GC/MS-Spektren von Gemischen aufgenommen und auch die Diastereomere der isolierten Produkte ließen sich auf der verwendeten GC-Säule nicht auftrennen. Von den Spektren der ca. 22 untersuchten Verbindungen sollen hier nur die Endprodukte sowie zum Vergleich die drei Spektren von 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan **17a**, 1,1,1,3,6,7,10,11-Octachlorundecan **20** und 1,1,1,3,6,7,10,12,12,12-Decachlordecan **22** (früher hergestellt, [Coelhan, 2003]) diskutiert werden.

Durch die Wahl des Ausschnittes ($m/z \geq 50$) wurden die Fragmentionen Cl^- und HCl^- ausgeblendet. Im Allgemeinen zeigen die Spektren relativ kleine Peaks im oberen Massenbereich, dagegen intensive Signale im unteren Massenbereich. Der Molpeak fehlt generell. Die wichtigsten Fragmentionen sind diejenigen, die von der HCl -Abspaltung stammen. Von diesen sind wiederum diejenigen mit der höchsten m/z ($[\text{M}-\text{HCl}]^-$, primäre Fragmentionen) generell vorhanden, aber nur mit relativ geringer Intensität ($< 4\%$). Andere charakteristische, mehr oder weniger intensive Fragmentionen sind diejenigen, die durch mehrfache Cl^- und HCl^- -Abspaltung entstanden sind (am häufigsten $[\text{M}-\text{HCl}]^-$). Weitere wichtige und häufig beobachtete Fragmentionen resultieren aus der α -Spaltung, gefolgt von Cl^- bzw. HCl^- -Abspaltungen (ebenfalls am häufigsten $[\text{M}-\text{HCl}]^-$). In Tab. 4-1 sind die intensivsten Peaks sowie der jeweilige Basispeak aufgelistet.

Tab. 4-1: Intensivste Peaks der synthetisierten Chlordecane unter MS-ECNI Bedingungen

Verbindungen	m/z	Spaltungen	Fragmente
1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2	75 (100)*	C ₃ -C ₄ + C ₇ -C ₈	C ₃ H ₄ Cl
	79	C ₄ -C ₅	C ₆ H ₇
	89	C ₆ -C ₇	C ₄ H ₆ Cl
	151	C ₄ -C ₅	C ₆ H ₉ Cl ₂
	53	C ₆ -C ₇	C ₄ H ₅
1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan 7a	309 (100)*	HCl ₂	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₅
	75	C ₃ -C ₄ + C ₆ -C ₇ + C ₇ -C ₈	C ₃ H ₄ Cl, C ₆ H ₃
	101	C ₅ -C ₆	C ₅ H ₆ Cl
	65	C ₅ -C ₆	C ₅ H ₅
1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan 10	173 (100)*	C ₅ -C ₆	C ₅ H ₈ Cl ₃
	75	C ₃ -C ₄ + C ₇ -C ₈	C ₃ H ₄ Cl
	137	C ₅ -C ₆	C ₅ H ₇ Cl ₂
2,3,4,5,6,7,8-Octachlordecan 14	63 (100)*	C ₂ -C ₃ + C ₅ -C ₆ + C ₈ -C ₉	C ₅ H ₃ , C ₂ H ₄ Cl
	111	C ₃ -C ₄ + C ₄ -C ₅ + C ₆ -C ₇ + C ₇ -C ₈	C ₆ H ₄ Cl, C ₃ H ₅ Cl ₂
	123	C ₃ -C ₄ + C ₇ -C ₈ + C ₄ -C ₅ + C ₆ -C ₇	C ₇ H ₄ Cl, C ₄ H ₅ Cl ₂
1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan 15	123 (100)*	C ₃ -C ₄ + C ₇ -C ₈	C ₇ H ₄ Cl, C ₄ H ₅ Cl ₂
	109	C ₆ -C ₇	C ₆ H ₂ Cl
	63	C ₂ -C ₃ + C ₅ -C ₆	C ₂ H ₄ Cl, C ₅ H ₃

* (100): Basispeak

Im Bezug auf die α -Spaltung (oder C-C-Spaltung) lässt sich bei den Spektren der hier untersuchten Chlordecane Folgendes feststellen:

- Die α -Spaltung zwischen zwei vicinal chloresubstituierten Kohlenstoffatomen ist in allen Chlordecanen stark ausgeprägt. So zerfällt 2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan **14** und 1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan **15** zwischen allen chloresubstituierten C-Atomen.

- Die C-C-Bindung bricht weniger leicht am Ende der Kette als innerhalb davon ($-\text{CHCl}-\text{CHCl}- > -\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$).
- Die α -Spaltung verläuft auch eher zwischen einem chlorierten Kohlenstoffatom und einem nicht chlorierten innerhalb der Kette als am Ende der Kette zwischen zwei chlorierten C-Atomen (Spaltung $-\text{CHCl}-\text{CH}_2- > -\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$).
- Die α -Spaltung ist umso stärker ausgeprägt, je mehr Chloratome sich am jeweiligen Kohlenstoffatom befinden. Ein gutes Beispiel hierfür ist 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan **10** ($-\text{CCl}_2-\text{CHCl}- > -\text{CCl}_2-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$).
- α -Spaltung und Cl- bzw. HCl-Abspaltung konkurrieren miteinander. So liefert bei Heptachlordecan **7** $[\text{M}-\text{HCl}_2]^+$ das intensivste Signal, während bei Octachlordecan **14** die CCl-CCl-Spaltungen überwiegen. Dagegen ist in **10** die C-C-Spaltung ausgeprägter. Dies gilt auch für die anderen Verbindungen, obwohl auch die Abspaltungen von HCl_2 signifikant sind.

Insgesamt ergibt sich die folgende Reihe für die C-C-Spaltungen:
 $-\text{CCl}_2-\text{CHCl}- >> -\text{CHCl}-\text{CHCl}- \sim -\text{CHCl}-\text{CH}_2- \sim -\text{CCl}_2-\text{CH}_2- >> -\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$.

Auch die β -Spaltungen sind ausgeprägt. Wahrscheinlich entsteht durch die HCl-Abspaltung eine Doppelbindung, die wiederum eine α -Spaltung induziert. Auf diese Spaltungen sowie zusätzliche Folgefragmentierungen ist das Ion 75 zurückzuführen, das bei Hexachlordecan **2**, Heptachlordecan **7** und **10** den intensivsten Peak ergibt.

Von den zahlreichen Peaks im unteren Massenbereich ($m/z = 51, 53, 63, 65, 67, 75, 77, 79, 89, 91, 101, 103, 105, 109, 123, 125$ u. a.) sind eventuell einige weitere von Interesse, z. B. die Ionen-Serien $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$ und $\text{C}_n\text{H}_{2n-5}$. Bei 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan **7** gibt es eine weitere Serie mit hoher Intensität (C_nH_{2n} mit $m/z = 56, 70, 84$). Viele weitere Ionen im unteren Massenbereich entstehen durch die Folgefragmentierungen der α - und β -Spaltungen ($m/z = 89$ in **2a** und **2b**, $m/z = 101$ in **7** sowie $m/z = 63, 123$ in **14** und **15** (Tab. 4-1). Einige der Ionen lassen sich durch einen Ringschluss erklären, wie $m/z = 91, 101$ und 103 [Budzikewicz, 1992; Rieger 1995b].

Für die hier synthetisierten Verbindungen wurden Fragmentierungsschemata erarbeitet. Als ein Beispiel davon ist das von Heptachlordecan **10** zusammen mit dem Massenspektrum hier abgebildet (Abb. 4-10 und Abb. 4-11). Die übrigen befinden sich im Anhang (Abb. 7-66 bis Abb. 7-69).

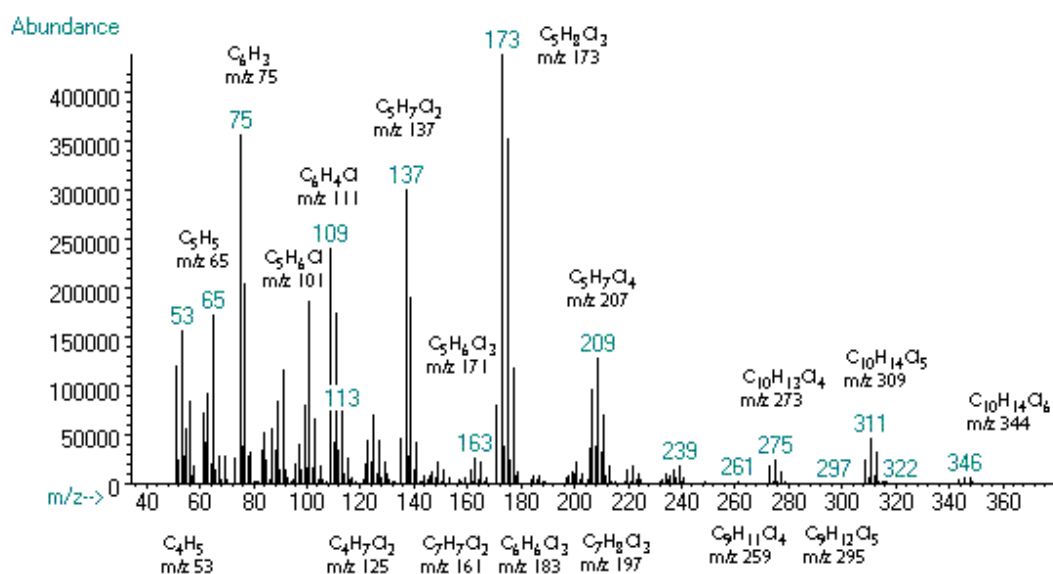


Abb. 4-10: GC/MS-EI-Spektrum von 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan **10**

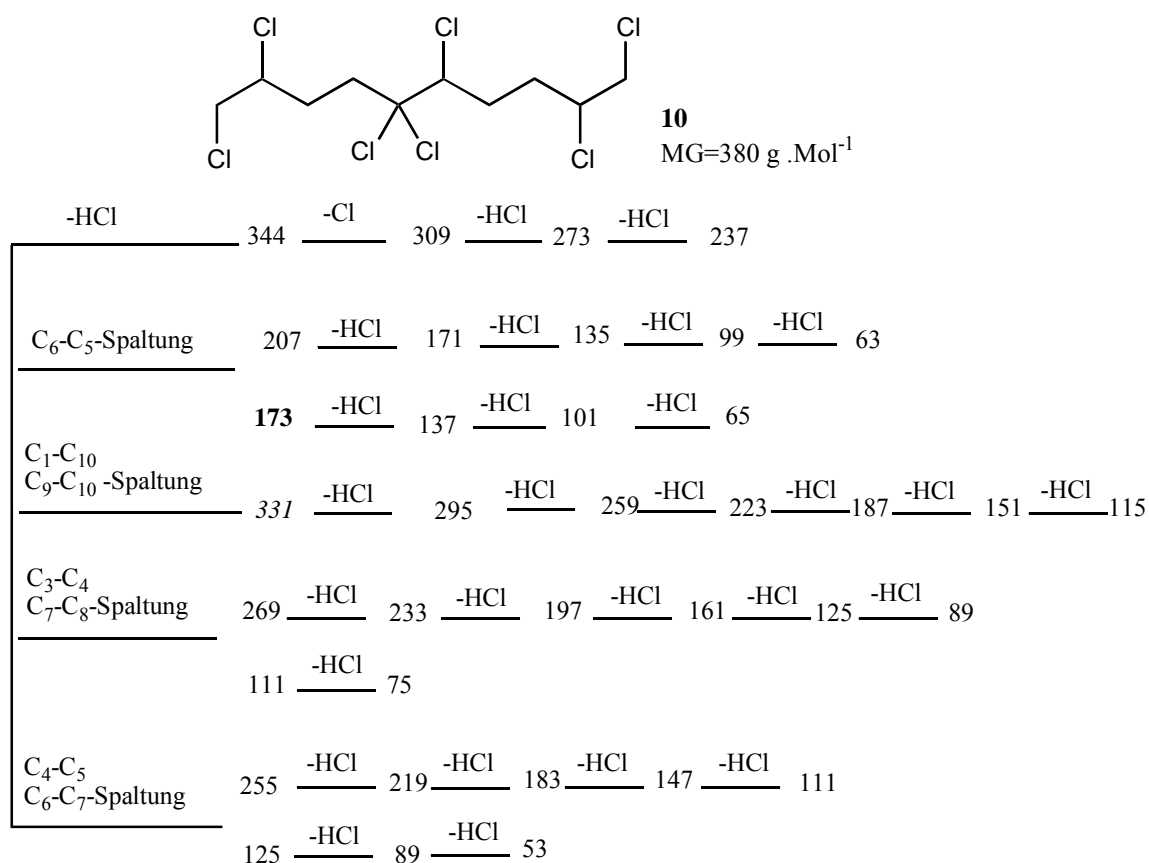


Abb. 4-11: Fragmentierungsschema des 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecans **10**
m/z 331 wurde nicht detektiert, m/z 173 ist das Hauptfragment.

4.2 Zur Charakterisierung des Verhaltens der Chlordecane am GC/MS-ECNI

Für die Rückstandsanalytik wurde die MS-EI-Spektrometrie wegen der zu geringen Empfindlichkeit nicht eingesetzt. Stattdessen wurde das Fragmentierungsmuster der Verbindungen unter MS-ECNI-Bedingungen neu bestimmt. Anhand der MS-ECNI-Spektren wurden dann die Responsefaktoren bestimmt.

Insgesamt wurden 15 reine Chloralkane untersucht, sechs neu synthetisierte sowie neun früher hergestellte Chloralkane (Tab. 3-7). Diese Verbindungen wurden in zwei Gruppen unterteilt: Gruppe 1 mit den 10 Verbindungen, die keine dreifach chlorierten endständigen C-Atome besitzen und Gruppe 2 mit denjenigen Verbindungen in denen CCl₃-Gruppen enthalten sind.

Letztere kommen zwar wahrscheinlich nicht in der Umwelt vor, können aber wertvolle Hinweise auf das Verhalten von Chloralkanen unter ECNI-Bedingungen liefern. Außerdem sind die Verbindungen dieser Gruppe mit Ausnahme des Octachlordecans **18** keine Chlordecane. Trotzdem könnte der Vergleich mit ihrem Verhalten unter ECNI-Bedingungen interessant sein.

Da die Stabilität und Intensität der Ionen vor allem von den Ionisierungsbedingungen abhängt, wurde die Fragmentierung bei zwei Ionenquellentemperaturen (200 und 250 °C) verglichen. Niedrigere Quellentemperaturen werden in der Regel empfohlen, um eine zu starke Fragmentierung zu vermeiden [Tomy, 1998b]. Trotzdem wurde zusätzlich bei einer höheren Temperatur gemessen, um zu prüfen, wie sich die etwas schwerflüchtigeren Homologe unter diesen Bedingungen verhalten, da bisher nur leichter flüchtige Homologe als Reinsubstanzen studiert wurden. Die Hauptfragmente für alle untersuchten Verbindungen in Abhängigkeit von der Ionenquellentemperatur sind in Tab. 4-2 zusammengefasst.

Die charakteristischsten Fragmente sind bei beiden Gruppen $[M-Cl]^-$, $[M-HCl]^-$, $[M]^-$, $[M+Cl]^-$, $[Cl_2]^-$, $[HCl_2]^-$. Mehrfache Cl- bzw. HCl-Abspaltung kommt vor. Die Intensität der Peaks ist generell sehr unterschiedlich. Im Fall der Chlordecane der Gruppe 1 sind die intensivsten Peaks $[M-Cl]^-$, $[M-HCl]^-$, $[Cl_2]^-$ und $[HCl_2]^-$, während $[M+Cl]^-$ nicht sehr häufig vorkommt. Bei Gruppe 2 werden die Spektren bei fast allen Verbindungen vom Molpeak beherrscht. Andere bedeutende Fragmente sind hier $[M-HCl]^-$, $[HCl_2]^-$ und $[Cl_2]^-$. Der Vergleich der Ionenquellentemperaturen ergab deutliche Unterschiede und zwar teils mehr in Abhängigkeit vom Chlorierungsgrad und teils mehr von der Position der Cl-Atome. Bei den Verbindungen der Gruppe 2 war die Fragmentierung bei 250 °C derart stark, dass wegen der niedrigen Response die Spektren nicht verwendbar waren.

Tab. 4-2: Basispeak und die zwei folgenden intensivsten Fragmentpeaks der Chlordecane bei 2 Ionenquellentemperaturen am HRGC/LRMS-ECNI

Verbindungen	H/Cl. 10 ^{-2*}	200 °C		250 °C	
		Basis- peak	Weitere Fragmente (%)	Basis- peak	Weitere Fragmente (%)
1,2,5,6,9-Pentachlordecan 16a	9,7	HCl ₂	M-HCl (48) Cl ₂ (30)	HCl ₂	Cl ₂ (33) M-HCl (21)
1,2,5,6,9-Pentachlordecan 16b	9,7	HCl ₂	M-HCl (90) M-Cl (57)	HCl ₂	M-Cl (71) Cl ₂ (62)
1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan 17a	7,5	M-HCl	M-Cl (54) Cl ₂ , HCl ₂ (39)	Cl ₂	M-HCl ≅ M-Cl (97)
1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan 17b	7,5	M-HCl	M-Cl (76) Cl ₂ (50)	M-Cl	Cl ₂ (66) M-Cl (65)
1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2a	7,5	M-HCl	M-Cl (50) Cl ₂ (23)	M-Cl	M-HCl (91) Cl ₂ (83)
1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan 2b	7,5	M-HCl	M-Cl (67) Cl ₂ (37)	M-Cl	Cl ₂ (89) M-HCl, HCl ₂ (71)
1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan 10	6,1	M-HCl	M-Cl (57) Cl ₂ (34)	M-Cl	M-HCl (97) Cl ₂ (53)
1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan 7	6,1	M-Cl	M-HCl (64) Cl ₂ (55)	M-Cl	Cl ₂ (41) M-HCl (36)
2,3,4,6,5,7,8,9-Octachlordecan 14	5,0	M-Cl	Cl ₂ (72) M-HCl (20)	M-Cl	Cl ₂ (67) M-HCl (8)
1,2,3,4,5,6,7,8,9- Nonachlordecan 15	4,1	M-Cl	Cl ₂ (54) M-HCl (16)	M-Cl	Cl ₂ (39) M-HCl (12)
1,1,1,3,8,10,10,10- Octachlordecan 18	5,0	M	Cl ₂ (87) M-HCl (56)	n.d.	n.d.
1,1,1,3,10,11-Hexachlorundecan 19	8,6	M	Cl ₂ (55) M-HCl ≅ HCl ₂ (48)	n.d.	n.d.
1,1,1,3,6,7,10,11- Octachlorundecan 20	5,7	M-HCl	M-Cl (71) M (60)	n.d.	n.d.
1,1,1,3,10,12,12,12- Octachlordodecan 21	6,4	M	Cl ₂ (32) M-HCl ≅ HCl ₂ (21)	n.d.	n.d.
1,1,1,3,6,7,10,12,12,12- Decachlordodecan 22	4,6	M	M-HCl (98) Cl ₂ ≅ M-Cl (33)	n.d.	n.d.

* $H/Cl = 1 + (2n+2-x) / 35x$ mit $2n+2-x$ und x Kommenden aus $C_nH_{2n+2-x}Cl_x$ und 1 und 35 die Molekulargewichte von H und Cl; n.d. nicht detektiert.

- Gruppe 1, bei 200 °C:
 - Allgemein wird umso mehr Cl abgespalten und umso weniger HCl, je höher chloriert die Verbindung ist. Ab Octachlordecan **14** und Nonachlordecan **15** dominiert die Cl-Abspaltung ($[M-Cl]^-$ als Basispeak), während bei den beiden Heptachlordecanen in einem Fall (1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan **7**) schon die Cl- aber im anderen Fall (1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan **10**) noch die HCl-Abspaltung ($[M-HCl]^-$ als Basispeak) überwiegt. Eine Ausnahme bilden 1,2,5,6,9-Pentachlordecan **16a** und **16b**, bei denen zwar ebenfalls die HCl-Abspaltung ausgeprägter war als die von Cl, aber trotzdem $[HCl_2]^-$ als Basispeak überwiegt.
 - Die Abspaltung von 2HCl verstärkt sich signifikant mit zunehmendem Chlorgehalt. Eine Ausnahme bildet Nonachlordecan **15** mit einer vergleichsweise niedrigen Peakintensität für dieses Ion. Der gleiche Trend besteht bei dreifacher Cl- bzw. HCl-Abspaltung ($[M-3Cl]^-$, $[M-3HCl]^-$, $[M-HCl_3]^-$, $[M-H_2Cl_3]^-$).
 - $[M+Cl]^-$ wurde nur beim Pentachlordecan **16a** und **16b** festgestellt. Dies entspricht früheren Beobachtungen, dass die Bildung des Adduktes nur bei niedrig chlorierten Verbindungen (1,2,9,10-Tetrachlordecan und 1,2,10,11-Tetrachlorundecan) auftritt [Tomy, 1998b]. Eine Ursache dafür könnte der zunehmende Abschirmeffekt bei steigendem Chlorierungsgrad sein. Dies konnte aber nur durch Untersuchung weiterer niedrig chlorierter Alkane geklärt werden.
- Gruppe 1, bei 250 °C:
 - Unabhängig vom Chlorgehalt ist hier der Basispeak $[M-Cl]^-$. Eine Ausnahme bilden wieder die beiden Pentachlordecane **16a** und **16b**, die bei der höheren Temperatur $[HCl_2]^-$ als Hauptfragment besitzen.
 - Insgesamt hängt die Intensität der Fragmente auch bei 250 °C vom Chlorierungsgrad ab. Die Unterschiede sind in den Spektren bei beiden Temperaturen gering. Auffällig ist eine Zunahme der Peakintensität der Fragmentionen $[Cl_2]^-$ und $[HCl_2]^-$ bei den vier Hexachlordecanen **2a**, **2b**, **17a** und **17b** sowie beim 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan **10**.

Insgesamt zeigen diese Trends, dass bei den Verbindungen der 1. Gruppe die Peakintensität, die für die Quantifizierung wichtigsten Fragmente $[M-Cl]^-$ und $[M-HCl]^-$, sowohl von der

Ionenquellentemperatur als auch von der Anzahl der Chloratome abhängt. Dabei hat die Position der Chloratome einen größeren Einfluss als Stereoeffekte. Dies zeigen vor allem die Spektren von Penta- und Hexachlordecan **16a**, **16b**, **17a**, **17b**, **2a** und **2b**. Bei den jeweiligen Isomeren sind die Fragmentierungsmuster relativ ähnlich. Trotzdem sind bei dieser Verbindungsgruppe die Spektren, unabhängig von der Ionenquellentemperatur, verwendbar. Die Beobachtungen von Tomy [1998b] lassen sich für die 1. Gruppe nicht bestätigen. Eine eindeutige Zunahme der mittleren Massenfragmente bei Steigerung der Quelltemperatur war nicht zu beobachten.

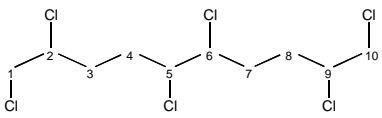
○ Gruppe 2, bei 200 °C:

- Die Spektren dieser Gruppe lassen sich in zwei weitere Gruppen unterteilen, die von 1,1,1,3,8,10,10,10-Octachlordecan **18**, 1,1,1,3,10,11-Hexachlorundecan **19**, 1,1,1,3,10,12,12,12-Octachlordodecan **21** einerseits sowie die von 1,1,1,3,6,7,10,11-Octachlorundecan **20** und 1,1,1,3,6,7,10,12,12,12-Decachlordodecan **22** andererseits. Bei den Ersteren ist der Molpeak der intensivste und bei den Letzteren sind die stärksten Peaks $[M]$ und $[M-HCl]$. Ebenfalls stark ausgeprägt (ca. 25-30 %) ist bei den Letzteren der $M-2HCl$ -Peak. Die Fragmentionen $[M-HCl]^-$ bzw. $[M-2HCl]^-$ könnten mit den zwei Chloratomen in Position 6 und 7 zusammenhängen, da diese Chloratome bei den anderen Chlordecanen der Gruppe 2 nicht vorkommen.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen ist jetzt vor allem bei den Verbindungen 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan **17** und 1,2,5,6,9-Pentachlordecan **16** möglich. Castell [2004] stellte bei diesen Verbindungen als Basispeak $[M-HCl]^-$ fest, gefolgt von $[M-Cl]^-$ und $[HCl_2]^-$. Außerdem fand er insgesamt für alle von ihm untersuchten Verbindungen eine Zunahme der Peakintensität von $[HCl_2]^-$ mit abnehmendem Chlorgehalt. Diese Ergebnisse widersprechen denen von Tomy [1998b]. Bei der Untersuchung von 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan **17** und eines nicht ganz strukturaufgeklärten Pentachlordecans (1,2,x,9,10-Pentachlordecan) fand er zusätzlich $[Cl_2]^-$ als eines der dominanten Fragmentionen. In den hier vorliegenden Spektren dominiert bei **16** $[HCl_2]^-$ und bei **17** $[M-HCl]^-$. Tomy stellte auch fest, dass $[M-Cl]^-$ bei abnehmender Ionenquellentemperatur zunimmt. In dieser Arbeit war es umgekehrt. Die Erklärung für diese Diskrepanzen (Tab. 4-3) sind die teils erheblichen Unterschiede in den Messparametern (Tab. 4-4).

Für die Rückstandsanalytik ergibt sich ein weiteres, möglicherweise schwerwiegendes Problem. In den meisten Fällen wurde bei niedriger Ionenquellentemperatur gearbeitet, um selektiv die Peakintensität von $[M-Cl]^-$ zu erhöhen, da dieses Ion gleichzeitig die wichtigste Information bezüglich des Chlorgehaltes liefert. Die niedrigste Ionenquellentemperatur betrug nur 120 °C. Es ist zu erwarten, dass bei derart niedrigen Temperaturen die schwerflüchtigen Verbindungen gar nicht mehr erfasst werden, dass sie möglicherweise in der Ionenquelle kondensieren.

Tab. 4-3: Vergleich der Fragmentierung von 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan **17** unter verschiedenen Arbeitsbedingungen

					Ionenquellentemperatur; Reaktandgas	Literatur
$[Cl_2]^-$	$[HCl_2]^-$	$[M-Cl]^-$	$[M-HCl]^-$	$[M+Cl]^-$		
39	39	54	100	3	200 °C; CH ₄ ¹	Beaume, 2005
49	25	73	100	3	200 °C; CH ₄ ²	Beaume, 2005
100	88	95	95	5	250 °C ; CH ₄ ¹	Beaume, 2005
66	41	100	65	3	250 °C ; CH ₄ ²	Beaume, 2005
6	0	68	100	17	200 °C; CH ₄	Zencak, 2003b
0	0	0	< 8	100	200 °C; CH ₄ /CH ₂ Cl ₂	Zencak, 2003b
100	70	70	53	19	200 °C; CH ₄	Castells, 2004b
96	100	36	11	1	175 °C; Ar	Tomy, 1998b
100	91	14	2	0	220 °C; Ar	Tomy, 1998b
30	31	100	63	3	120 °C; CH ₄	Tomy, 1997
100	75	12	0	2	220 °C; CH ₄	Tomy, 1997
35	20	100	50	0	100 °C; CH ₄	Moore, 2004

¹: Isomer a; ²: Isomer b

Tab. 4-4: Arbeitsbedingungen für die ECNI-Untersuchung von 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan **17** (Tab. 4–3)

	Beaume, 2005	Zencak, 2003b	Castells, 2004b
MS Gerät	Finningan Model 8200	HP5989B	Thermofinnigan, Austin TX
Säule	DB5: 60m × 0,25mm × 0,25µm	DB35MS: 15m × 0,25mm × 0,25µm	DB5: 30m × 0,25mm × 0,25µm
Temperaturprogramm*	90(2)20: 260(10)	100(2)10: 260(10)	91(1)25: 150(0)8: 300
Druck		1,0-1,6 mbar	
Ionisierungsenergie (eV)	120		70
Modus	Full Scan	Sim	

	Tomy, 1997	Tomy, 1998b	Moore, 2004
MS Gerät	HP5890 (RP10000)	HP5890 (RP10000)	Auto Dspec Ultima (RP10000)
Säule	DB5: 30m × 0,25mm × 0,25µm	DB5: 30m × 0,25mm × 0,25µm	DB5: 20m × 0,25mm × 0,25µm
Temperaturprogramm*	150(1)7: 260(8,18)10: 280(13)	100(0)10: 280(20)	
Druck	2·10 ⁻⁴ Torr	2·10 ⁻⁴ Torr	
Ionisierungsenergie (eV)	180	180	100-110
Modus	Sim	Sim	

* 90(2)20: 260(10) = 90 °C (2 min) $\xrightarrow{20\text{ °C/min}}$ 260°C (10 min)

Die Detektionsempfindlichkeit hängt, wie der Fragmentierungsweg, von den Arbeitsbedingungen ab. Unter den hier gewählten Bedingungen (Ionenquellentemperatur 200 °C) unterscheiden sich die Responsefaktoren der Chlordecane der 1. Gruppe erheblich von denen der 2. Gruppe. Bei Letzteren sind sie mit Werten von ca. 2 sehr niedrig. Andererseits sind sie untereinander sehr ähnlich. Offenbar überlagert der Effekt der CCl₃-Gruppe dem Einfluss des steigenden Chlorgehalts. Der Effekt ist noch ausgeprägter bei 250 °C. Bei dieser Temperatur sind die Verbindungen praktisch nicht mehr detektierbar.

Dagegen steigt in Gruppe 1 der RF-Wert bei 200 °C mit zunehmendem Chlorgehalt von Pentachlordecan mit ca. 1 bis zu Nonachlordecan mit ca. 23. Sowohl bei Diastereomeren (**16a** und **16b**, **17a** und **17b** bzw. **2a** und **2b**) als auch bei Verbindungen gleicher Chlorzahl (die vier Hexachlordecane) sind die RF-Werte ziemlich ähnlich. Bei 250 °C ist der Trend ähnlich, aber die Unterschiede zwischen den Diastereomeren sind größer und die RF-Werte bei den niederchlorierten Verbindungen generell kleiner (Pentachlordecan **16** bis Heptachlordecan **10**) und erst bei den höherchlorierten (Heptachlordecan **7** bis Nonachlordecan **15**) größer als bei 200 °C. Die Gesamtdifferenz zwischen den RF-Werten ist damit bei 200 °C geringer als bei 250 °C (Abb. 4-12). Eine Erklärung dafür könnte sein, dass die hoch chlorierten Decane bei 200 °C verflüchtigt werden. Dies würde die oben geäußerte Vermutung bestätigen, dass eine zu niedrige Ionenquellentemperatur für die Quantifizierung der Octa- bis Decachlordecane nicht geeignet ist. Anders formuliert bedeutet dies, dass die gewählte Ionenquellentemperaturen einen erheblichen Einfluss auf die Bestimmung des Verhältnisses von niedrig zu hoch chlorierten CPs in Umweltproben hat.

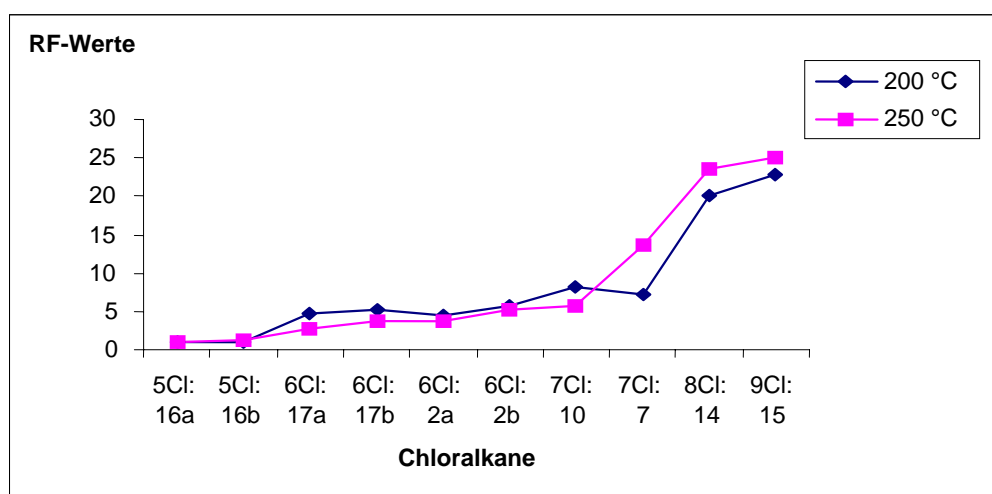


Abb. 4-12: RF-Werte der Chlordecane bei 2 Ionenquellentemperaturen unter MS-ECNI-Bedingungen

In der Literatur finden sich relativ wenig Angaben zu Responsefaktoren von einzelnen Chlorparaffinen. Nur zwei Arbeiten liegen zu Werten von Tetra-, Penta- und Hexachlordecan von Dr. Ehrenstorfer vor [Zencak, 2003b; Coelhan, 1998]. Die ermittelten RF-Werte dieser

zwei Arbeiten sowie die in dieser Studie bestimmten Werte mit den dazugehörigen Arbeitsbedingungen sind in Tab. 4-5 zusammengefasst.

Tab. 4-5: RF-Werte von Chlordecanen unter verschiedenen Arbeitsbedingungen

Verbindungen	Zencak, 2003b ^a				Coelhan, 1998 ^b			Beaume, 2005 ^c
	SIM ^d	g	SIM ^e	g	Full Scan	SIM, ohne Zeitfenster	SIM, mit Zeitfenster	Full Scan
2,5,6,9-Tetrachlordecan	1,4		2,4		1	0,7	0,8	n.u.
1,2,9,10-Tetrachlordecan	1		1		1	1	1	n.u.
1,2,5,6,9-Pentachlordecan 16	17,5	1,0	2,3	1	11,23	9,5	13,78	1,0
1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan 17	22,5 ^f	1,3 ^f	1,6	0,7	25,53	12,92	32,41	4,66
1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan 17	n.u.		n.u.		31,22	19,51	44,91	5,12

^a: HP5989B; Säule : DB35MS; 15m × 0,25mm × 0,25µm i.D., TP: 100 °C (2min): 10 °C/min→260 °C (10min); IQT: 200°C ; Reaktandgas: siehe ^d und ^e; Druck: 1,0-1,6 mBar

^b: Finigan 8200 ; Säule : DB5, 30m× 0,25mm × 0,25µm iD.; TP : 90 °C(2min):10 °C/min→: 160 °C(1min) 5 °C/min→:280 °C(5min); IQT: 180°C; Reaktandgas: CH₄; IE: 150 eV; Druck: 2,5·10⁻⁵ Bar

^c: Finnigan 8200; Säule: DB5, 30m × 0,25mm × 0,25µm i.D; TP : 90 °C(2min)20 °C/min→: 260 °C(10min); IQT: 200°C; Reaktandgas: CH₄; IE: 120 eV; Druck: 4,5·10⁻⁵ Bar

^d: CH₄ als Reaktandgas; Zeitfenster nicht höher spezifiziert

^e: CH₄/CH₂Cl₂ als Reaktandgas; Zeitfenster nicht höher spezifiziert

^f: diese Werte wurden nur für eines der beiden Hexachlordecan enantiomere a oder b bestimmt

^g: Der Übersichtlichkeit halber werden die Literaturwerte (welche ursprünglich auf 1,2,9,10-Tetrachlordecan bezogen sind) auf 1,2,5,6,9-Pentachlordecan umgerechnet, da dieses in allen Studien bestimmt wurde

n.u.: nicht untersucht

Obwohl ECD heutzutage weniger für die Bestimmung von CP-Rückständen verwendet wird, wurden die einzelnen Chlordecane zusätzlich am ECD untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Quantifizierung der CPs mittels ECD zu höheren Werten an CP-Rückständen als

mittels MS-ECNI führte. Daher wird diese Detektionsmethode bevorzugt für das Screening empfohlen [Lahaniatis, 2001; Randegger-Vollrath, 1998].

Mit ECD variieren die RF-Werte weniger stark als mit MS-ECNI und zwar mit folgenden Trends:

- 1) Bei beiden Gruppen steigen die Responsefaktoren am ECD mit Zunahme von Chlorgehalt und Kettenlänge. Ein Einfluss der mehrfach chlorierten endständigen Gruppe ist nicht erkennbar (wie bei MS-ECNI) und die RF-Werte in Gruppe 2 sind dem Trend entsprechend am höchsten. Eine Ausnahme bildet das Decachlordodecan **22**, was aber wahrscheinlich auf technische Probleme zurückzuführen ist. Generell spielt die Position der Chloratome eine geringere Rolle als bei GC/MS-ECNI.
- 2) Die Gesamtdifferenz der Werte am GC/ECD ist sehr viel geringer. Während sie mit GC/MS-ECNI ca. 20 beträgt (von Penta- bis Nonachlordecan), ist die Differenz mit GC/ECD ca. 5. Offenbar spielt der Chlorgehalt bei GC/ECD eine geringere Rolle als bei MS-ECNI.

Diese Ergebnisse zeigen, dass nicht generell entschieden werden kann, ob GC/ECD oder GC/MS-ECNI für die Rückstandsanalytik geeigneter ist. Für GC/ECD sprechen die relative Unabhängigkeit von Struktureinflüssen sowie die geringen Unterschiede in den Responsefaktoren bei gleichzeitig ausreichender Empfindlichkeit. Für GC/MS-ECNI sprechen die insgesamt höheren Responsefaktoren sowie die Möglichkeit, gleichzeitig zu identifizieren. Für die Routineuntersuchung würde sich deshalb eher GC/ECD eignen, für die detaillierte Untersuchung unbekannter Proben dagegen GC/MS-ECNI.

Vor der Auswahl der Verbindungen für den neuen Standard wurde die Aufreinigung von CPs nochmal routinemäßig überprüft und adaptiert, indem Pflanzenöl mit den zur Verfügung stehenden Verbindungen unter den Bedingungen dotiert und nach der für die Rückstandsanalytik gewählten Methode (SCGC/MS-ECNI) analysiert wurde. Das hier benutzte Verfahren wurde zwar für Chlordecane entwickelt, eignet sich aber für alle SCCPs. Insgesamt gab es keine besonderen Probleme, nur die MCCPs wurden nicht abgetrennt. Ihre Fragmentationen überlagerten teilweise diejenigen von Octa-, Nona- und Decachlordecan. Dadurch sind die Ergebnisse für kurze SCCPs in Umweltproben wahrscheinlich zu hoch, aber wie groß der Fehler ist, lässt sich ohne Kenntnisse der Responsefaktoren nicht beurteilen.

Diese Interferenzen verfälschen aber auch die Ergebnisse bei anderen Analysemethoden (mit Ausnahme von HRGC/HRMS-ECNI). Ob diese Ungenauigkeit ökologisch oder toxikologisch relevant ist, lässt sich zur Zeit auch noch nicht beurteilen.

Für die Auswahl der Chlordecane für den neuen Standard wurden vor allem drei Faktoren berücksichtigt:

- 1) eine möglichst hohe Response,
- 2) möglichst geringe Interferenzen und
- 3) eine hohe Wahrscheinlichkeit dafür, dass diese Verbindungen in der Umwelt auch vorkommen.

Unter diesen Gesichtspunkten wären mehrere Kombinationen möglich gewesen. Für die im Rahmen dieser Arbeit ausgewählten Verbindungen (vgl. Seite 85ff.) wurden jeweils die geeignetsten Massenfragmente festgelegt (Tab. 4-6).

Tab. 4-6: Konzentrationen (in $\text{ng}\cdot\mu\text{l}^{-1}$) und Messparameter des neuen CD-Standards

Chlordecane	Konzentration der Chlordecane im CD-St	Quantifizierungsionen	m/z von Quantifizierungsionen	Responsefaktoren *
1,2,5,6,9-Pentachlordecan	27,25	$[\text{M-HCl}]^-$	276/278	1,0
1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan	4,55	$[\text{M-HCl}]^-$	312/314	4,4
1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan	3,4	$[\text{M-Cl}]^-$	347/349	7,2
2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan	0,7	$[\text{M-Cl}]^-$	381/383	20,1
1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan	0,7	$[\text{M-Cl}]^-$	417/419	22,7

* Relativ zu 1,2,5,6,9-Pentachlordecan

4.3 Zur Untersuchung der Umweltproben

Um die praktische Eignung des neu zusammengestellten Standards (CD-Standard oder CD-St genannt) zu überprüfen, wurden sowohl neun Realproben als auch sechs verschiedene technische Chlordecangemische von 50 bis 70 % Chlorgehalt damit quantifiziert. Bei diesen Gemischen war zwar die Gesamtkonzentration bekannt, aber weder die Konzentrationen der enthaltenen Komponenten noch die RF-Werte. Die Realproben wurden zum Vergleich zusätzlich mit den Chlordecangemischen quantifiziert. Da mit dieser Quantifizierung keine Bewertung der Belastung der Proben beabsichtigt war, wurden nur wenige Proben untersucht. Das Auswahlkriterium war eine möglichst hohe zu erwartende Belastung. Zum Vergleich wurden auch alte Proben mit nachgewiesener CP-Kontamination benutzt.

Bei der Quantifizierung der Realproben mit dem CD-Standard wurden in sieben der neun Proben CPs mit einer Gesamtkonzentration (Σ Hexa- bis Nonachlordecan) von 4,8 bis 30,2 ng·g⁻¹ Fett nachgewiesen. Frühere Untersuchungen von vergleichbaren Proben (Fische, Fischöle und Lebertrane) ergaben ähnliche Rückstandswerte zwischen 7 und 54 ng·g⁻¹ Fett [Lahaniatis, 2000]. Den höchsten Anteil bei den hier untersuchten Proben stellten die Heptachlordecane, gefolgt von den Hexachlordecanen, dar (Abb. 4-13). Pentachlordecan wurde nicht detektiert. In drei der neun Proben wurde Decachlordecan gefunden, konnte aber wegen des fehlenden Decachlordecans im CD-Standard nicht quantifiziert werden. Außerdem konnte wegen der Interferenzen nicht abgesichert werden, wie hoch der Anteil an C₁₅ war. Bisher wurden Decachlordecane selten in Umweltproben gefunden (Tab. 4-7) und auch bei den drei Proben waren die geschätzten Konzentrationen sehr gering. Bisher wurden nur wenige Arbeiten über die Verteilung von Chlordecanen in Realproben durchgeführt. Deren Ergebnisse sind in Tab. 4-7 zusammengefasst. Insgesamt gab es unterschiedliche Hauptkomponenten, meistens Hexa- und Hepta-, gelegentlich Penta- und Octachlordecan, aber nie Nona- oder Decachlordecan. Ein Grund für letzteres könnte sein, dass die Decachlordecane mit ihrem Chlorgehalt von 73 % in den technischen Gemischen von 50–70 % Chlorgehalt praktisch wenig enthalten sind.

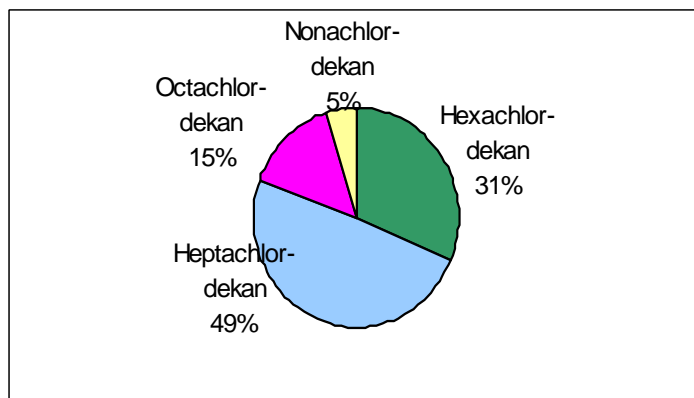


Abb. 4-13: Verteilung der Chlordecane in Realproben

Die Quantifizierung der Realproben mit den sechs Gemischen C₁₀: 50-70 % ergab erwartungsgemäß, je nach Standardgemisch, sehr unterschiedliche Werte. Beispielsweise ergaben sich für Blaubarsch, je nach Standard, Werte von 19 bis 330 ng·g⁻¹ Fett, d. h. mit C₁₀: 50 % wurde ein 19-fach höherer Wert erhalten als mit C₁₀: 70 %. Deshalb wurden die Spektren der Realproben mit den Spektren der Standardgemische verglichen und für jede Probe der Standard mit dem jeweils ähnlichsten Spektrum ausgewählt. Nur die Rückstandswerte, die mit diesem ausgewählten Standard erhalten wurden, wurde mit den Ergebnissen der Quantifizierung nach CD-St verglichen. Dabei bestand das Problem, dass die Übereinstimmung generell nicht sehr hoch war. Dies war zu erwarten. Die Tendenz zu Akkumulation und Umwandlung, die zu erheblichen Unterschieden in der Zusammensetzung von technischen Gemischen und Umweltproben führt, ist ausreichend untersucht. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass die Diskrepanz nicht höher ist als bei den publizierten Arbeiten.

Beim Vergleich der Ergebnisse mit den verschiedenen hier verwendeten Standards ergab sich Folgendes (Abb. 4-14):

- Wenn nur die Ergebnisse mit dem C₁₀: 50-70 %-Gemisch mit dem ähnlichsten Spektrum berücksichtigt wurden, dann waren die Unterschiede zu den Resultaten mit dem CD-Standard gering. Die Differenz lag zwischen 1 und 19 %.
- Generell waren die Konzentrationen, die mit dem C₁₀: 50-70 %-Gemisch gemessen wurden, etwas höher.

Tab. 4-7: In der Literatur hauptsächlich gefundene Chlordecane und deren Analysemethoden

Autoren	Arbeitsbedingungen	Art der Probe	Quantifizierungsstandard	Hauptchlorierte Decane
Peters, 2000	HRMS-ECNI-Sim ⁽⁰⁾ , 120°C ⁽²⁾ , DB5, 30 m ⁽³⁾ , [M-Cl] ⁻ ⁽⁴⁾	Luft	C ₁₀₋₁₃ : 60 %	6Cl > 5Cl ~ 7Cl
Moore, 2004	MS-MAB ⁽⁰⁾ , Ar ⁽¹⁾ , 100- 110 ⁽²⁾ , DB5 20 m ⁽³⁾ , [M- Cl] ⁻ , [M-HCl] ⁻ ⁽⁴⁾ , 1 Zeitfenster	Wasser	C ₁₀₋₁₃ : 60 %	5Cl
Zencak, 2003b	MS-ECNI-Sim ⁽⁰⁾ , CH ₄ /CH ₂ Cl ₂ ⁽¹⁾ , 200°C ⁽²⁾ , DB35MS ⁽³⁾ , [M+C] ⁻ ⁽⁴⁾	Fische	C ₁₀₋₁₃ : 50; 55,5; 63 %	6Cl > 7Cl ~ 5Cl
Maushagen, 2003	HRMS-ECNI-Sim ⁽⁰⁾ , 120°C ⁽²⁾ , DB5, 30 m ⁽³⁾ , [M-Cl] ⁻ ⁽⁴⁾ Tomy's Methode	Klarschlamm	C ₁₀₋₁₃ : 63 %	8Cl ~ 7Cl
Lahaniatis, 2001	HRMS-ECNI-Sim ⁽⁰⁾ , CH ₄ ⁽¹⁾ , 200°C ⁽²⁾ , DB5, 30 m ⁽³⁾ , [M-Cl] ⁻ ⁽⁴⁾ Tomy's Methode	Fische	C ₁₀₋₁₃ : 63 %	6Cl > 7Cl
Reth, 2003	MS-ECNI-Sim ⁽⁰⁾ , CH ₄ ⁽¹⁾ , 200°C ⁽²⁾ , DB35MS, 15 m ⁽³⁾ , [M-Cl] ⁻ ⁽⁴⁾	Fische	C ₁₀₋₁₃ : 55,5 %	7Cl > 6Cl ~ 8Cl
(0): Analysemethode (1): Reaktandgas (2): Ionenquellentemperatur (3): Säule und Länge der Säule (4): Monitoringionen			5Cl: Pentachlordecan 6Cl: Hexachlordecan 7Cl: Heptachlordecan 8Cl: Octachlordecan 9Cl: Nonachlordecan	

Schließlich wurden noch die C₁₀: 50-70 %-Gemische mit dem CD-St quantifiziert. Die gefundenen Gesamtkonzentrationen lagen unter dem theoretischen Wert (10 ng·µl⁻¹). Die

Abweichung betrug 5-67 %. Wie zu erwarten, waren die Abweichungen bei den Gemischen C₁₀: 50 % und C₁₀: 70 % am größten. In beiden Fällen ist die Diskrepanz damit zu erklären, dass ein Teil der enthaltenen Verbindungen nicht erfasst wurde. Beim niedrig chlorierten Gemisch sind es die Tri- und Tetrachlordecane, die wegen ihres geringen Chlorgehalts generell mit ECNI-Detektion nicht nachweisbar sind, und bei hoch chlorierten Gemischen sind es die Decachlordecane, für die die Referenzsubstanz im Standard fehlt. Die Abweichung bei dem C₁₀: 55 %-Gemisch ist noch fast so hoch wie bei dem C₁₀: 50 %-Gemisch (32 %). Die geringsten Abweichungen von nur 5 %, 12 % bzw. 14 % ergaben sich für C₁₀: 60 %, C₁₀: 63,5 % und C₁₀: 65 %. Der Grund dafür ist wahrscheinlich die größere Übereinstimmung mit dem CD-St (Chlorgehalt: 58,2 %) durch das Fehlen der sehr hoch und sehr niedrig chlorierten Komponente. Zum Vergleich wurde anhand der gemessenen Konzentrationen die durchschnittliche massenspektrometrische Summenformel der Gemische nochmal berechnet und mit der gravimetrischen Summenformel verglichen (Tab. 4-8). Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die Übereinstimmung im Bereich von 60 bis ca. 65 % am höchsten ist.

Konzentration in ng·g⁻¹ Fett

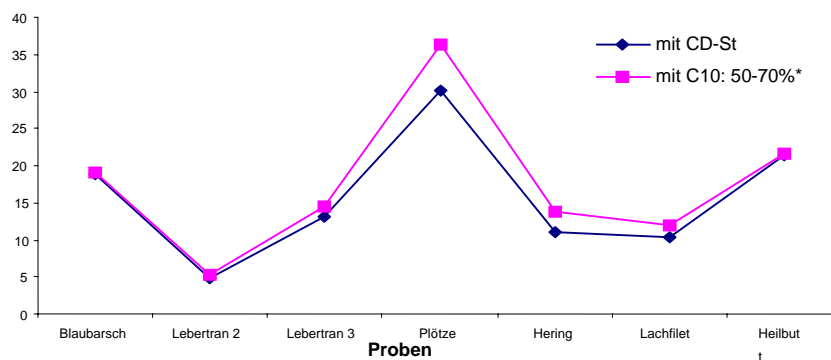


Abb. 4-14: Bestimmung von Chlordecanen mit zwei Quantifizierungsstandarden

* Standard mit ähnlichem Peakmuster wie die Probe

Tab. 4-8: Ermittelte Summenformel der C₁₀: 50-70 %-Gemische

C ₁₀ -Standard	Summenformel	
	massenspektrometrisch	gravimetrisch
C ₁₀ : 50 %	C ₁₀ H _{16,6} Cl _{5,4}	C ₁₀ H _{18,1} Cl _{3,9}
C ₁₀ : 55 %	C ₁₀ H _{16,1} Cl _{5,9}	C ₁₀ H _{17,2} Cl _{4,8}
C ₁₀ : 60 %	C ₁₀ H _{15,7} Cl _{6,3}	C ₁₀ H _{16,2} Cl _{5,8}
C ₁₀ : 63,5 %	C ₁₀ H _{15,4} Cl _{6,6}	C ₁₀ H _{15,4} Cl _{6,7}
C ₁₀ : 65 %	C ₁₀ H _{15,2} Cl _{6,8}	C ₁₀ H _{14,9} Cl _{7,1}
C ₁₀ : 70 %	C ₁₀ H _{14,6} Cl _{7,4}	C ₁₀ H _{13,2} Cl _{8,8}

Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse scheint der CD-St ein guter Kompromiss zu sein, zumindest für Proben, die keine größeren Mengen an Deca-, Tetra- oder Trichlordecanen enthalten. Wie schon erwähnt, wurden bei den bisher publizierten Untersuchungen in Umweltproben überwiegend Hexa-, Hepta- und Octachlordecane gefunden. Die Frage bleibt, ob das Fehlen der Tri- und Tetrachlordecane wirklich darauf zurückzuführen ist, dass sie in der Umwelt nicht vorkommen oder nur darauf, dass die gewählten Methoden spezifisch unempfindlich für diese Substanzen sind. Versuche, die Empfindlichkeit für niedrig chlorierte Verbindungen zu erhöhen, um zu entscheiden, ob sie in technischen Gemischen überhaupt vorhanden sind oder durch Degradierung höher chlorierter Komponenten in der Umwelt entstehen, laufen zur Zeit. Bis jetzt liegen nur Studien an vier Proben vor, in denen mittels GC/MS-MAB oder GC/MS-ECNI mit CH₄/CH₂Cl₂ als Reaktandgas jeweils Tri-, Tetra-, und Pentachlordecane nachgewiesen wurden. Dies ist eine zu geringe Probenzahl, um eine endgültige Aussage zu treffen. Vom analytischen Gesichtspunkt her ist dies eine interessante Entwicklung. Ein reines Tetrachlordecan als Standardverbindung ist bereits auf dem Markt und ein Decachlordecan könnte mit den hier beschriebenen Synthesemethoden wahrscheinlich hergestellt werden. Den CD-Standard um diese zusätzlichen Verbindungen zu erweitern, wäre kein Problem. Zumindest für die Decachlordecane, die sich in Gruppe 1 einordnen ließen (kein mehrfach chloriertes endständiges C-Atom, Tab. 3-1), wäre ein hoher RF-Wert am MS-ECNI zu erwarten. Eine größere Anzahl an Proben wäre besser gewesen, um die Eignung des CD-Standards zu testen. Man kann aber sagen, dass auch diese wenigen Ergebnisse bereits ermutigend sind.

1997 wurde vom Department of Chemistry, University of Manitoba, Winnipeg, Manitoba R3T 2N2 Kanada ein Ringtest organisiert [Tomy, 1999a]. Für die Analysen wurden zwei Varianten mit GC/HRMS und fünf mit GC/LRMS eingesetzt. Als externer Standard wurden C₁₀₋₁₃: 60 %, C₁₀₋₁₃: 70 % und ein reines 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan verwendet. Analysiert wurde ein Extrakt eines Fisches. Die Abweichungen der gemessenen CP-Konzentrationen vom korrekten Wert wurden entweder auf die Gerätebedingungen oder auf die Verwendung eines ungeeigneten Standards oder aber auf beide Faktoren zurückgeführt. Die Vielfalt der verwendeten Methoden ist sicherlich ein großes Problem (Anhang, Tab. 7-6), aber ein universeller Standard könnte dazu beitragen, die Streuung zu verringern. Insofern wäre es sehr interessant, den hier zusammengestellten CD-Standard anhand der gleichen Realproben zu testen, wie im Ringversuch.

Neun Proben reichen nicht aus, um auf die aktuelle Belastung einer Probeart oder Region schließen zu können. Immerhin lässt sich feststellen, dass bei der Plötze 1 die höchsten Chlordecankonzentrationen gefunden wurden, die aus einer Region stammt, die bekannt für eine hohe Belastung an Schadstoffen ist. An zweiter Stelle kommt der Blaubarsch, der ebenfalls aus einer belasteten Region kommt, z. B. wurden in den gleichen Proben auch PCBs nachgewiesen. Daraus lässt sich schließen, dass in Regionen mit generell hoher Kontamination eventuell auch CPs zu erwarten sind. Ein vor kurzem durchgeführtes Screening von SCCPs in menschlichen Nahrungsmitteln (Öle, Gemüse, Eier u. a.) ergab die höchsten gefundenen Rückstandswerte für Chlordecane, dominant waren Hexa-, Hepta- und Octachlordecane. Die maximale SCCP-Konzentration (140 ng·g⁻¹ Frischgewicht) fand sich in einem Öl, gefolgt von Fischen (18 ng·g⁻¹ Feuchtwicht) [Matsukami, 2004]. Wie relevant diese Rückstände sind, kann angesichts der oben diskutierten Fehlerbreite nicht entschieden werden.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Die Chlorparaffine (Polychlor-n-Alkane) sind eine Substanzklasse, die aus Tausenden von Kongeneren unterschiedlichen Chlorierungsgrades und unterschiedlicher Kettenlänge bestehen. Durch die vielseitige Anwendbarkeit dieser Stoffe wurden die CPs in ziemlich großen Mengen produziert, so dass sie inzwischen ubiquitär vorkommen. Die kurzkettigen CPs besitzen eine hohe aquatische Toxizität, eine hohe Bioakkumulationsfähigkeit und sind biologisch schwer abbaubar. Außerdem besteht ein begründeter Verdacht auf eine kanzerogene Wirkung (in der EU als kanzerogen Kategorie III eingestuft). Die Methoden für die Rückstandsanalytik sind weit entwickelt, aber die wichtigste Grundlage für eine zuverlässige Quantifizierung, ein passender Standard, steht noch nicht zur Verfügung. Ziel der vorliegenden Arbeit war deshalb einen Syntheseweg zu finden, um einzelne Chlordecane (Teil der SCCPs) darzustellen und daraus einen Quantifizierungsstandard zusammenzustellen. Die Aufgabe bestand insgesamt aus drei Teilen:

- 1) die Synthese und Isolierung von einzelnen Chlordecanen und die Absicherung der Strukturen,
- 2) die Untersuchung des Verhaltens der Chlordecane unter GC/MS-ECNI-Bedingungen und
- 3) die Auswahl der Komponenten und Messparameter für den Standard und anschließende Überprüfung seiner Eignung für die Quantifizierung von Chlordecanen in Biomaterialien mittels MS-ECNI.

Die Synthese der einzelnen Chlordecane erfolgte in zwei Stufen: die Darstellung geeigneter Alkene und anschließender elektrophiler Addition von Chlor. In guter Ausbeute wurden 2,4,6,8-Decatetraen nach der Wittig-Synthese und drei monochlorierte Decatriene (5-Chlor-1,5,9-decatrien, 4-Chlor-1,5,9-decatrien und 6-Chlor-1,4,9-decatrien) gewonnen. Die teilweise Chlorierung von 1,5,9-Decatrien lieferte durch Chloraddition der mittleren, reaktiven Doppelbindung das Dichlordecadien. Nach Chlorabspaltung mit KOH ergab sich das gewünschte 5-Chlor-1,5,9-decatrien. Die anderen beiden Chlordecatriene wurden durch Allylchlorierung von 1,5,9-Decatrien gewonnen. Ausgehend von 1,5,9-Decatrien wurde mit NBS ein Allylbromid synthetisiert. Die nukleophile Substitution von Bromid durch

Hydroxy-Ionen lieferte die entsprechenden ungesättigten Allylalkohole. Schließlich wurden durch Austausch von OH gegen Chlor die Allylchloride gewonnen. Die beiden Verbindungen entstanden durch Mesomerie und wurden nicht getrennt. Zusätzlich wurde auch das kommerziell erhältliche 1,4,9-Decatrien verwendet. Die Chlorierung der Doppelbindungen mit Chlorgas lief schnell bis zum Hexachlordecan, langsamer bis zum Heptachlordecan und nur in Gegenwart eines Katalysators bis zum Octachlordecan. Erhalten wurden dadurch 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan, 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan, 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan und 2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan. Während der Einleitung von Chlorgas entstanden Nebenprodukte, ebenfalls Chlordecane, vermutlich durch radikalische Substitution. Eines davon wurde isoliert und charakterisiert. Es handelte sich um 1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan. Als Trennverfahren zur Isolierung der Einzelsubstanzen aus allen Chlorierungsgemischen wurden die Säulenchromatographie an Kieselgel, mit Pentan als Elutionsmittel bzw. Pentan/Ethylacetat, sowie das Sublimationsverfahren eingesetzt. Auf diese Weise konnten die Chlordecane mit einer Reinheit von > 95 % isoliert werden. Die Strukturaufklärung und die Analyse der Fragmentierungswege erfolgten durch NMR und GC/MS-EI. Folgende Schlussfolgerungen lassen sich ziehen:

- Bei der radikalischen Chlorsubstitution an 2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan wurde das H-Atom der CH₃-Gruppe im Gegensatz zum H-Atom der CHCl-Gruppe bevorzugt.-
- Cl- bzw. HCl-Abspaltungen und C-C-Spaltungen sind typisch, Letztere vor allem in α - und β -Stellung. Die C-C-Spaltungen zwischen -CCl-CCl- innerhalb der Kette sind häufiger als -CCl-CCl am Ende der Kette. Einen großen Einfluss hat die Zahl der Chloratome am C-Atom.

Heutzutage wird die Quantifizierung von SCCP-Rückständen in Umweltproben hauptsächlich mittels MS-ECNI durchgeführt. Deswegen wurde im zweiten Teil der Arbeit das Verhalten der synthetisierten Chlordecane sowie der Vergleich anderer Chloralkane am GC/MS-ECNI-Full Scan untersucht. Bezüglich der Responsefaktoren wurde vor allem eine Abhängigkeit von der Ionenquellentemperatur, aber auch von der Anzahl der Chloratome sowie ihrer Position in der Kette festgestellt:

- Dreifach endständig chlorierte Alkane wurden kaum detektiert. Dagegen wurden Chloralkane, mit in der Kette verteilten Chloratomen, im Allgemeinen besser detektiert. Bei Letzteren stiegen die RF-Werte mit zunehmendem Chlorgehalt von

Penta- bis Nonachlordecan sehr stark. Die RF-Werte von Isomeren waren relativ ähnlich.

- Niedrig chlorierte Decane wurden besser bei niedrigerer Ionenquellentemperatur detektiert (z. B. Penta- und Hexachlordecan). Dagegen wurden die höher chlorierten Decane bei höherer Ionenquellentemperatur empfindlicher detektiert.

Auch die Fragmentierungsmuster hingen von der Ionenquellentemperatur, der Anzahl der Chloratome sowie ihrer Position in der Kette ab:

- Bei dreifach endständigen chlorierten Alkanen dominierten $[M]$, bei Chloralkanen mit in der Kette verteilten Chloratomen $[M-Cl]^-$ bzw. $[M-HCl]^-$. Bei Letzteren waren die Fragmentierungsmuster von Isomeren ziemlich ähnlich.
- Bei Chloralkanen mit in der Kette verteilten Chloratomen traten bei niedrigem Chlorgehalt $[HCl_2]^-$, bei mittlerem Chlorgehalt $[M-HCl]^-$ und bei noch höherem Chlorgehalt $[M-Cl]^-$ als Hauption auf. Bei allen Verbindungen fanden sich die Ionen $[Cl_2]^-$ (m/z 70) und $[HCl_2]^-$ (m/z 71). Mit zunehmendem Chlorgehalt kam es zu mehrfachen Cl- oder HCl-Abspaltungen und damit zu vielen kleinen Fragmenten.
- Eine Erhöhung der Ionenquellentemperatur bewirkte eine Steigerung der Peakintensität von $[M-Cl]^-$ und eine Verkleinerung des Peaks von $[M-HCl]^-$.

Dreifach endständige chlorierte Alkane kommen vermutlich nicht in technischen Gemischen vor. Bei den synthetisierten Chlordecanen ist nicht bekannt, ob sie Hauptkomponenten der Gemische darstellen.

Im dritten Teil wurde aus vier der isolierten Chlordecane (von Hexa- bis Nonachlordecan) und einem im Handel erhältlichen Pentachlordecan ein Standardgemisch (CD-St genannt) zusammengestellt und unter GC/MS-ECNI-Bedingungen untersucht. Für die Quantifizierung wurden Ionen gewählt, die auch Informationen über den Chlorgehalt von $[M-HCl]^-$ für Penta-, Hexachlordecan und $[M-Cl]^-$ für die anderen lieferten. Vor der Überprüfung der Eignung des neuen Standards wurde die Aufreinigung von CPs nochmals routinemäßige kontrolliert und adaptiert. Nach einer kalten Extraktion ermöglichten Schwefelsäure-Behandlung, Säulenchromatographie an Kieselgel mit 3 % Wasser und GPC mit einer kleinen Porengröße die Abtrennung vieler CKWs. Die MCCPs, die mit Chlordecanen interferieren (genauer C_{15}),

wurden nicht abgetrennt. Um die Eignung des neuen CD-Standards zu überprüfen, wurden Chlordecangemische von 50 bis 70 % Chlorgehalt mit bekannten Gesamtkonzentrationen mittels SCGC/MS-ECNI sowie neun Realproben quantifiziert. Die Quantifizierung der C₁₀: 50-70 %-Gemische ergab gute Ergebnisse für C₁₀: 60, 63,5 und 65 % mit Abweichungen von 5 bis 14 %. Bei Chlordecangemischen mit niedrigerem Chlorgehalt (C₁₀: 50, 55 %) war aufgrund der schlechten Detektion von niedrig chlorierten Decanen am MS-ECNI die Abweichung größer. Bei C₁₀: 70 % war die Abweichung auch größer aufgrund des Fehlens eines Decachlordecans im Quantifizierungsstandard. Die Realproben wurden zusätzlich mit den Chlordecangemischen C₁₀: 50-70 % quantifiziert. Wie üblich wurde das Chlordecangemisch, dessen Spektrum am meisten mit dem der Realproben übereinstimmte, berücksichtigt und das Ergebnis mit demjenigen verglichen, das mit dem CD-St erhalten wurde. Bis zu 19 % Unterschied wurde zwischen den zwei Quantifizierungen gefunden, was aber akzeptabel ist.

Die Bestimmung der Chlordecanrückstände in Realproben ergab Werte von 10,3 bis 30,2 ng·g⁻¹ Fett, was in der Größenordnung der Ergebnisse anderer Arbeiten lag. Das Ziel dieser Arbeit war nicht die Ermittlung des Vorkommens von SCCPs in bestimmten Regionen oder bestimmten Proben. Dafür reichen neun Proben nicht aus. Aber die Rückstände zeigen die typische Verteilung der Chlordecane. Von den fünf Standardverbindungen dominierte Heptachlordecan.

6 LITERATURVERZEICHNIS

- Alcock R.E., Sweetman A., Jones K.C., 1999, *Chemosphere*, Vol. 38, N°10: 2247-2262
- Amico K.L., Manos C., Christensen R.L., 1980, *J. of Am. Chem. Soc.*, Vol. 102: 1777-1782
- Atkinson R., 1986, *Chem. Rev.*, 69: 185-187
- Beaume F., 2005, Dissertation, Technische Universität München: Bestimmung von C10-Chlorparaffinen mit synthetischen Standards in Lebensmitteln
- Behr H., 2001, Dissertation Universität Kassel: Charakterisierung des Insektizids Toxaphen mit Hilfe syntetisch hergestellter Komponenten
- Bennie D.T., Sullivan C.A., Maguire R.J., 2000, *Water Qual. Res. J. Canada*, Vol. 35, N° 2: 263-281
- Bergman A., Hagman A., Jacobsson S., Jansson B., Ahlman M., 1984, *Chemosphere*, Vol. 113, N° 2: 237-250
- Bernardi R., Galli R., Minisci F., 1968, *J. Chem. Soc. B.*: 324
- Block E., Aslam M., Eswarakrishnan V., Gebreyes K., Hutchinson J., Iyer R., Laffitte JA., Wall A., 1986, *J. Am. Chem. Soc.*, 108: 4568-4580
- BMU, 2004a, Mai, www.chemie.de/news/d/37665
- BMU, 2004b, July, www.chemie.de/news/d/38705
- Borgen A.R., Schlabach M., Mariussen E., 2003, *Organohalogen Compounds*, Vol. 60-65
- BUA-Stoffbericht, 1993, Chlorparaffine, GDCH-Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe, VCH Verlagsgesellschaft GmbH
- Budzikiewicz H., 1992, *Massenspektrometrie Eine Einführung*, VCH Verlag, ISBN 3-527-26870-7
- Bunce N.J., Ingold K.U., Landers J.P., Lusztyk J., Scaiano J.C., 1985, *J. Am. Chem. Soc.*, 107: 5464-5472
- Büyükkidan B., Budak I.G., 2003, Ceylan M., *Acta Chim. Slov.*, Vol. 50: 419-429
- Castells P., Santos F.J., Galceran M.T., 2004a, *Journal of Chromatography A*, 1025: 157-162
- Castells P., Santos F.J., Galceran M.T., 2004b, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 18: 529-536
- Castells P., Santos F.J., Galceran M.T., 2003, *Journal of Chromatography A*, 984: 1-8

- Campbell I., McConnel G., 1980, *Enviro. Sci. Techno.*, 14: 1209-1214
- Chiappe C., Capraro D., Conte V., Pieraccini D., 2001, *Organic Letters*, Vol. 3: 1061-1063
- Coelhan M., 2005, unverhöffentliches Material
- Coelhan M., 2003, *Fresenius Envir. Bull.*, Vol. 12, No 5: 442-449
- Coelhan M., 2002, *Fresenius Envir. Bull.*, Vol. 11, N°3: 150-156
- Coelhan M., Majlinda, S., Parlar, H., 2000, *Chemosphere*, 40: 685-689
- Coelhan M., 1999, *Anal Chem.*, 71: 4498-4505
- Coelhan M., Saraci M., Lahaniatis E.S., 1998, *Fresenius Envir. Bull.*, Vol. 7, N°5-6: 353-360
- Culshaw P.N., Walton J.C., Hughes L., Ingold K.U., 1993, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*: 879-886
- Darnerud P.O., 1984, *Acta Pharmacol. Toxicol.*, 55: 110-115
- De Boer J., 1999, *journal of chromatographie A*, 843: 179-198
- Deno N.C., Gladfelter E.J., Pohl D.G., 1979, *J. Org. Chem.*, Vol. 44: 3728-3729
- Deno N.C., Fishbein R., Wyckoff J.C., 1971, *J. Am. Chem. Soc.*: 2065-2066
- Di Maio G., Colantoni A., Zeuli E., 1973, *Gazzetta Chimica Italiana*, 103: 477-482
- Dneprovskii A.S., Eliseenkov E.V., Kuznetsov D.V., 2000, *Russian J. of Organic Chemistry*, Vol. 36, N°2: 180-183
- Dneprovskii A.S., Kuznetso D.V., Eliseenkov E.V., Fletcher B., Tanko J.M., 1998, *J. Org. Chem.*, 63: 8860-8864
- Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, <http://www.analytical-standards.com>
- Dr. Specht, 1999, Multimethode zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittelrückständen in Lebensmittel, www.labor-specht.de/seinten/multimethode.html
- EC, 1999, Report European Chemical Bureau, Summary risk assessment report, Alkanes C₁₀₋₁₃ Chloro, special Publication 1.99.211
- EPA, 1994, Addition of Certain Chemicals, Toxic Chemical Release Reporting, Proposed Rule (59 FR 1788; January 12, 1994), <http://www.epa.gov/tri/frnotices/59fr1788.htm>
- Eurochlor, 2002, <http://www.eurochlor.org/chlorparaffins/generalinfo/info.htm>
- Filyk G., 2002, Draft Environment Canada, SCCP dossier: <http://www.unece.org/env/popsxg>

- Fisk A.T., Cymbalisty C.D., Tomy G.T., Muir D.C.G., 1998a, *Aquatic Toxicology*, 43: 209-221
- Fisk A.T., Wiens S.C., Webster G.R.B., Bergman A., Muir D.C.G., 1998b, *Environ. Toxicol. Chem.*, 17 (10): 2019-2026
- Fisk A.T., Cymbalisty C.D., Bergman Á., Muir D.C.G., 1996, *Environ. Toxicol. Chem.*, 15: 1775-1782
- Freeman F., 1975, *Chem. Rev.*, Vol. 75 (4): 439-480
- Frenzen G., Sippel H., Coelhan M., 1999, *Acta Crystallographica Section C*, Vol. C55, Part 1, IUC 9800079
- Friden U., Jansson B., Parlar H., 2004, *Chemosphere*, Vol. 54: 1079-1083
- Froescheis O., Ballschmiter K., 1998, *Fresenius J. of Anal. Chem.*, 361 (8): 784-790
- Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Petrsyan K.A., 2002, *Russian J. of Gen. Chemistry*, Vol. 72, N° 5: 767-773
- Gjos N., Gustavsen K.O., 1982, *Anal. Chem.*, 54: 1316-1318
- Goering L. H., McCarron F., 1956, *J. Am. Chem. Soc.*, 78: 2270-4
- Greenwood F.L., Kellert M.D., 1953, *J. of Am. Chem. Soc.*, Vol. 75: 4842-4843
- Hardie D.W.F., 1964, *Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology*, 2nd Edition, Vol. 5: 231-240
- Hatch F. L., 1952, *J. Am. Chem. Soc.*, 74: 123-6
- Hayashi T., Hori I., Oishi T., 1983, *J. Am. Chem. Soc.*, 105: 2909-2911
- Heasley V.L., Rold K.D., Titterington D.R., Leach C.T., Gipe B.T., McKee D.B., 1976, *J. Org. Chem.*, Vol. 41 (25): 3997-4001
- IPCS, 1996, *IPCS-INCHEM, Chlorinated Paraffins*, <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc181.htm>
- Jansson B., Anderson R., Asplund L., Litzen K., Nylund K., Sellstrom U., Uvemo U-B., Wahhlerg C., Wideqvist U., Odsjö T., Olsson M., 1993, *Environ. Toxicol. Chem.*, 347: 361-364
- Jansson B., Anderson R., Asplund L., Bergman A., Litzen K., Nylund K., Reutergardh L., Sellstrom U., Uvemo U-B., Wahhlerg C., Wideqvist U., 1991, *Fresenius J. Anal. Chem.* 340: 439-445
- Junk S.A., Meisch H-U., 1993, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 347: 361-363
- Karasch M.S., Malec R., Yang N.C., 1957, *J. of Organic Chemistry*, Vol. 22: 1443-1444

- Kimmel L., Angerhöfer D., Gill U., Coelhan M., Parlar H., 1998, *Chemosphere*, Vol. 37, N°3: 549-558
- Koh In-Ock, Rotard W., Thiemann W.H.P., 2002, *Chemosphere*, 47: 219-227
- Koh In-Ock, 2000, Dissertation Universität Bremen: Methodenentwicklung zur qualitativen und quantitativen Analyse von Chlorparaffinen in der Praxis, Möglichkeiten ihrer Elimination durch Photooxidation sowie ihre toxikologische Bewertung anhand von Biotests
- Krautter M., Seidl E., 2002, Greenpeace Report: Dauergifte – Bedrohung für das Leben in den Alpen, <http://www.greenpeace.de>
- Lau B., Weber D., Andrew P., 1996, *Chemosphere*, 32, n°6: 1021-1041
- Lahaniatis M., 2001, Dissertation, Technische Universität München: Quantifizierung von Kurz- und mittelkettigen Chlorparaffinrückständen in ausgesuchten fetthaltigen Lebensmitteln
- Lahaniatis M., Coelhan M., Parlar H., 2000, *Organohalogen Compounds*, Vol. 47: 276-279
- MAK und BAT-Werte-Liste, 2002, DFG Presse Mitteilung, www.dfg-de/aktuelles_presse/reden_stellungnahmen/download/mak2002.pdf
- Madeley R.J., Birtley D.N., 1980, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 14, N°10: 1215-1221
- Marvell E.N., Seubert J., 1967, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (13): 3377-3378
- Marvin C.H., Painter S., Tomy G.T., Stern G.A., Braekevelt E., Muir D.C., 2003, *Environ. Sci. Technol.*, 37: 4561-4568
- Matsukami H., Lino F., Senthilkumar K., Ohi E., Takasuga T., Nakanishi J., 2004, *Organohalogen Compounds*, Vol. 66: 2035-2041
- Maulshagen A., Hamm S., Petersen M., Elsholz O., Fengler S., Seel P., 2003, *Organohalogen Compounds*, Vol. 60-65, Dioxin, Boston
- Mebane A., 1952, *J. Am. Chem. Soc.*: 5227-5229
- Moore S., Vromet L., Rondeau B., 2004, *Chemosphere*, 54: 453-459
- Muir D., Braekevelt E., Tomy G., Whittle M., 2003, *Organohalogen Compounds*, Vol. 60-65, Dioxin, Boston
- Muir D., Stern G., Tomy G., 2000, *Handbook of environmental Chemistry Vol.3, part K, New type of persistent Halogenated compounds*, von J. Paasivirta, Springer-Verlag, Berlin: 203-236
- Müller M.D., Schmid P.P., 1984, *J. high. Resol. Chromatogr. Commun.*, 7: 33-37

- Nicholls C.R., Allchin C.R., Law R.J., 2001, *Environmental Pollution*, 114: 415-430
- NICNAS, 2004, *Environmental Exposure Assessment of SCCPs in Australia*, ISBN 0-9751221-5-0
- Nilsson M.L., Waldebäck M., Lijegren G., Kylin H., Markides K.E., 2001, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 370: 913-918
- Omari T., Kimura T., Kodama T., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 25: 553-557
- Panzel H., Ballschmitter K., 1974, *Z. Anal. Chem.*, 271: 182-191
- Parlar H., Coelhan M., Saraci M., Lahaniatis E.S., Lachermeier C., Koske G., Nitz S., Leupold G., 1998, *Organohalogenen Compounds*, Vol. 35: 395-398
- Petek H., Bell A.J., Yoshirara, Christensen R.L., 1991, *J. Chem. Phys.* 95 (7): 4739-4750
- Peters A.J., Tomy, G.T., Jones K.C.; Coleman P.; Stern G.A., 2000, *Atmospheric Environment*, 34: 3085-3090
- Randegger-Vollrath A., 1998, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 360: 62-68
- Raner K.D., Luszytk J., Ingold K.U., 1988, *J. Am. Chem. Soc.*, 110: 3519-3524
- Reth M., Oehme M., 2004, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378(7): 1741-1747
- Reth M., Zencak Z., Oehme M., 2003, *Organohalogen Compounds*, Vol. 60-65, Dioxin, Boston
- Richtlinie 2002/45/EG des Europäischen Parlaments und Rates, Änderung der Richtlinie 76/769/EWG (kurzkettige Chlorparaffine), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften
- Richtlinie 98/98/EG, Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften
- Rieger R., Ballschmitter K., 1995a, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 352: 715-724
- Rieger R., 1995b, *Dissertation Universität Ulm: Vorkommen und Analytik der Polychloralkane und Polychlorarene in Quellenhafnen und Quellenfernen Regionen*
- Roberts I., Kimball G.E., 1937, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 59 (5): 947-948
- Russel G.A., 1958, *J. Am. Chem. Soc.*, 80: 4987-4996
- San Philipppo J., Sowinski A.F., Romano L.J., 1975, *J. of Am. Chem. Soc.*, 97(6): 1599-1600
- Schmid P.P., Muller M.D., 1985, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 68: 427-430
- SDBS, *Spectral Database for Organic Compounds from AIST (National Institut of Advanced Industrial Science and Technology)*, up date von Sept. 2004
- Shojania S., 1998 *Chemosphere*, Vol. 38, N°9: 2125-2141

- Sistovaris N., Donges V., 1987, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 326: 751-753
- Skell P.S., Baxter H.N., 1985, *J. Am. Chem. Soc.*, 107: 2823-2824
- Sondheimer F., Ben-Efraim D.A., Wolovsky R., 1961a, *J. Am. Chem. Soc.*: 1675-1681
- Sondheimer F., Wolovsky R., Ben-Efraim D.A., 1961b, *J. Am. Chem. Soc.* : 1686-1691
- Stejnarová P., Coelhan M., Kostrohounová R., Parlar H, Holoubek I., 2005, *Chemosphere*, 58: 253-262
- Stringer R., Johnston P., 2001, *Chlorine and the Environment: An overview of the chlorine industry*, ISBN 0-7923-6797-9
- Strizhakova Yu.A., Levanova S.V., Sokolov A.B., Pechatnikok M.G., Saed A.T., 2000; *Russian Journal of Organic Chemistry*, Vol. 36, N° 5: 645-649
- Tanner D.D., Oumar-Mahama H., Meintzer C.P., Tsai E.C., Lu T.T., Yang D., 1991, *J. Am. Chem. Soc.*, 113: 5397-5402
- Tomy G.T., Muir D.C.G., Stern G.A., Westmore J.B., 2000a, *Environ. Sci. Technol.*, 34: 1615-1619
- Tomy G.T., Billeck B., Stern G.A., 2000b, *Chemosphere*, Vol. 40: 679-683
- Tomy G.T., Westmore J.B., Stern G.A., Muir G., Fisk A.T., 1999a, *Anal. Chem.*, 71: 446-451
- Tomy G.T., Stern G.A., Lockhart W.L., Muir D.C.G., 1999b, *Environ. Sci. Technol.*, 33: 2858-2863
- Tomy G.T., Fisk A.T., Westmore J.B., Muir D.C.G., 1998a, *Reviews of the Environmental Contamination and Toxicology*, Vol. 158: Environmental chemistry and Toxicology of Polychlorinated n-Alkanes: 53-128
- Tomy G.T., Tettlemeir S.A., Stern G.A., Muir D.C.G., Westmore J.B., 1998b, *Chemosphere*, 37, N° 7: 1395-1410
- Tomy GT, Stern GA, Muir DDG, Fisk AT, Cymbalist CD, Westmore JB, 1997, *Anal. Chem.*, 69: 2762-2771
- Turro N.J., Fehlmer J.R., Hessler D.P., Welsh K.M., Rudermann W., Firnberg D., Braun A.M., 1988, *J. Org. Chem.*, 53: 3731-3735
- US Patent, 2000, United States Patent 6,114,591, [http//164.195.100.11](http://164.195.100.11)
- Voldner E.C., Li Y.F., 1993, *Chemosphere*, 27(10): 2073-2078
- Voldner E.C., Li Y.F., 1995, *The science of the total environment*, 161: 201-210

- Williams D.H., Fleming I., 1991, *Strukturaufklärung in der organischen Chemie*, Vorlage Thieme, ISBN: 3 13 4372061
- Yamabe S., Tsuji T., 1988, *Chemical Physics Letters*, Vol. 146: 236-242
- Yamanka M., Arisawa M., Nishida A., Nakagawa M., 2002, *Tetrahedron Letters*, 43: 2403-2406
- Zencak Z., Oehme M., 2004, *Organohalogen Compounds*, Vol. 66: 310-314
- Zencak Z., Reth M., Oehme M., 2003a, *Organohalogen Compounds*, Vol. 60-65, Dioxin, Boston
- Zencak Z., Reth M., Oehme M., 2003b, *Anal. Chem.*, 75: 2487-2492
- Zitko V., 1980, *Handb. Environ. Chem.*, Vol. 3, Ed. Hutzinger, Springer Verlag, Berlin: 149-56

7 ANHANG

Tab. 7-1: Nummern von positionierten Isomeren, kalkuliert für $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2-z}\text{Cl}_z$ *

n→ z↓	10	11	12	13	14	15	16	17
1	5	6	6	7	7	8	8	9
2	25	30	36	42	49	56	64	72
3	60	85	110	146	182	231	64	72
4	110	170	255	365	511	693	924	1204
5	126	236	396	651	1001	1512	2184	3108
6	110	236	472	868	1519	2520	4032	6216
7	60	170	396	868	1716	3235	5720	9752
8	25	85	255	651	1519	3235	6470	12190
9	5	30	110	365	1001	2520	5720	12190
10	1	6	36	146	511	1512	4032	9752
11	-	1	6	42	182	698	2199	6216
12	-	-	1	7	49	231	924	3108
13	-	-	-	1	7	56	280	1204
14	-	-	-	-	1	8	64	344
15	-	-	-	-	-	1	8	72
16	-	-	-	-	-	-	1	9
17	-	-	-	-	-	-	-	1

* unter der Annahme, dass nicht mehr als ein Cl-Atom an einem C-Atom gebunden ist

Gegeben bei: $N = \frac{1}{2} [\{n!/z!(n-z)!\} + s]$, wobei s = Nummer der symmetrischen Isomeren.

Für unterschiedliche Fälle gilt:

(a) n gleich, z gleich: $s = \{1/2n\}! / \{1/2z\}! \{1/2n-1/2z\}!$

(b) n gleich, z ungleich: $s = 0$

(c) n ungleich, z gleich: $s = \{1,2(n-1)\}! / \{1/2z\}! \{1/2(n-1)-1/2z\}!$

(d) n ungleich, z ungleich: $s = \{1,2(n-1)\}! / \{1/2(z-1)\}! \{1/2(n-1)-1/2(z-1)\}!$

Tab. 7-2: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Chloralkane (δ in ppm und J in Hz)

Verbindung	CH_3	CH_2	CH_2Cl	CHCl	CHCl_2
1,2-Dichlorpropan (b)	δ : 1,6		δ : 3,6 und 3,7	δ : 4,1	
2,2-Dichlorpropan (b)	δ : 2,2				
1,2,3-Trichlorpropan (b)			δ : 3,9/3,8	δ : 4,2	
1,2,2-Trichlorpropan (b)	δ : 2,2		δ : 4,0		
1,1,2-Trichlorpropan (b)	δ : 1,7			δ : 4,3 J: 6,6	δ : 5,8 J: 3,8
1,2-Dichlorbutan (b)	δ : 1,1	δ : 1,8/2,1	δ : 3,7/3,8	δ : 4,0	
2,3-Dichlorbutan (b)	δ : 1,6			δ : 4,2/4,1	
1,4-Dichlorbutan (b)		δ : 1,9	δ : 3,6		
1,8-Dichloroctan (b)		δ : 1,1-1,8	δ : 3,5		
1,2,3,4-Tetrachlorbutan (b)			δ : 4,0/4,2	δ : 4,5	
1,2-Dichlordecan(b)		δ : 1,3/1,5/1,8	δ : 3,6		
2,5,6,9-Tetrachlordecan (a)	δ : 1,5 d J: 6,5	δ : 1,8-2,3 m		δ : 4,0 m	
1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan (a)		δ : 1,8-2,4 m	δ : 3,7/3,8 m	δ : 4,1	
1,2,5,6,9,10-Hexachlor-5-decen (a)		1,9/2,3 m	δ : 3,8, dd J: 10,8; 4,7; δ : 3,7, dd J: 7,5; 10,8	δ : 2,8 (=CHCl) dd J: 7,1; 7,1; δ : 4,0, m	

m = multipllett, d = doublett

a [Coelhan, 2005]; b [SDBS, 2004]

Tab. 7-3: Chemischeverschiebungen (in ppm) von Chloralkanen bei ^{13}C -NMR

Verbindung/Kohlenstoff	C ₋₁	C ₋₂	C ₋₃	C ₋₄	C ₋₅	C ₋₆	C ₋₇	C ₋₈	C ₋₉	C ₋₁₀
1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan (a)	48	60	30	32	64	64	32	30	60	48
2,5,6,9-Tetrachlordecan (a)	25	57	37	32	65	65	32	37	57	25
1,2,5,6,9,10-Hexachlordecen-5 (a)	*	48	*	*	129	129	*	*	48	*
5,6-Dichlordekadi-1,9-en (a)	116	137	34	30	65	65	30	34	137	116
1,2-Dichlorpropan (b)	50	56	23							
2-Chlorpropan (b)	21	54	27							
2,2-Dichlorpropan (b)	39	86	39							
1,1,2-Trichlorpropan (b)	75	60	19							
1,2,3-Trichlorpropan (b)	45	59	45							
1,2,3,4-Tetrachlorbutan (b)	47	60	60	47						
1,5-Dichlorpentan (b)	45	32	24	24	32	45				
1,8-Dichloroctan (b)	45	33	29	27	27	29	33	45		
1,2-Dichloroctan (b)	48	61	35	32	29	26	23	14		
2,3-Dichloroctan (b)	22	66	60	34	26	31	23	14		

*Nicht zugeordnet: 32 und 33 ppm

a [Coelhan, 2005]; b [SDBS, 2004]

Tab. 7-4: Systematische Namen chlorierter organischer Verbindungen

Abkürzungen	Systematische Namen (IUPAC-Name)
α -HCH	aaeae-1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan *
β -HCH	aeeae-1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan *
γ -HCH	aaeae-1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan *
δ -HCH	aaeae-1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan *
HCB	Hexachlorbenzol
Heptachlor	1,4,5,6,7,8-heptachloro-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoindene
α -Chlorden	4,5,6,7,8,8-Hexachlor-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methano-1H-inden
PCB28	2,4,4'-Trichlorbiphenyl
PCB52	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl
PCB153	2,2',4,4',5,5'- Hexachlorbiphenyl
PCB138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl
PCB180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl
Aldrin	1,2,3,4,10,10-Hexachlor-1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4-endo,exo-5,8-dime-thano-naphthalin
Dieldrin	1,2,3,4,10,10-Hexachlor-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-1,4,5,8-dimethanonaphthalin
Endrin	1,2,3,4,10,10-hexachloro-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-1,4-exo-exo-5,8-dimethanonaphthalin
cis-HCE	1,4,5,6,7,8,8-heptachloro-2,3-epoxy-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoindan, (syn: Heptachlor epoxide)
trans-HCE	1,4,5,6,7,8,8-heptachloro-2,3-epoxy-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoindan, (syn:Heptachlor epoxide)
PCB101	2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl
α -Endosulfan	6,7,8,9,10,10-Hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin-3-oxide
β -Endosulfan	6,7,8,9,10,10-Hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin-3-oxide
cis-Chlordan	(1 α ,2 α ,3 α ,4 β ,7 β ,7 α) -1,2,4,5,6,7,8,8-Octachloro-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1H-indene
cis-Nonachlor	1,2,3,4,5,6,7,8,8-nonachloro-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1H-indene, (1 α , 2 α , 3 α , 3 α , 4 β , 7 β , 7 α)

Abkürzungen	Systematische Namen (IUPAC-Name)
trans-Nonachlor	4,7-Methano-1H-indene, 1,2,3,4,5,6,7,8,8-nonachloro-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-, (1alpha,2beta,3alpha,3alpha,4beta,7beta,7alpha)
op'-DDE	1,1-Dichloro-2,2-bis(4'-chlorphenyl)ethylene
pp'-DDE	2,2-bis(4-Chlorphenyl)-1,1-Dichlorethylen
op'-DDD	1-(2-Chlorphenyl)-1-(4-Chlorphenyl)-2,2-Dichlorethan
pp'-DDD	1,1-Dichlor-2,2-bis(4-Chlorphenyl) ethan
op'-DDT	2-(2-Chlorphenyl)-2-(4-Chlorphenyl)-1,1,1,-Trichlorethan
pp'-DDT	1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-Chlorphenyl) ethan

* a: axial; e: äquatorial

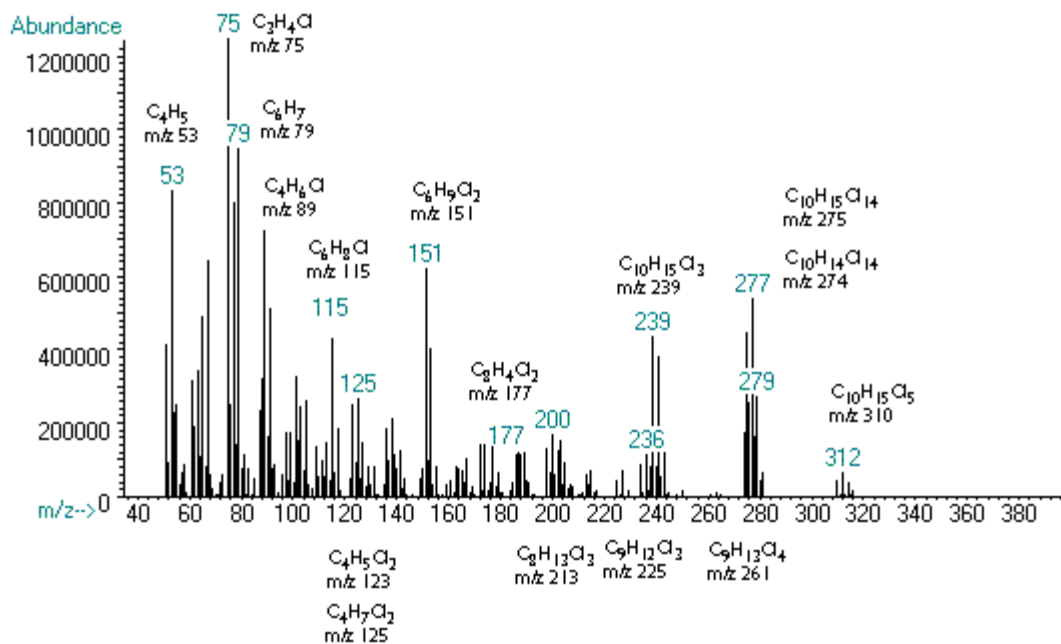


Abb. 7-1: GC/MS-EI-Spektrum von 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan **2a**

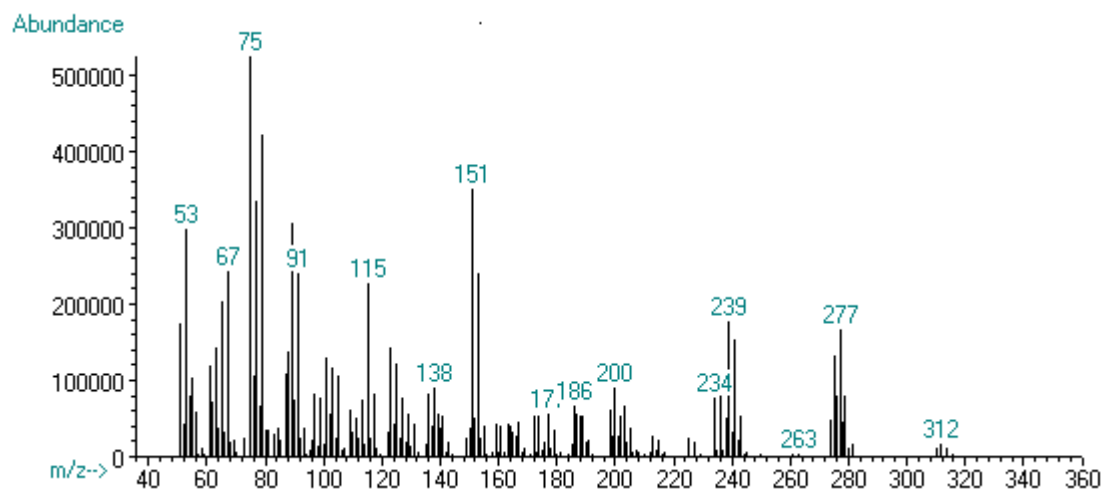


Abb. 7-2: GC/MS-EI-Spektrum von 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan **2b**

*Die Fragmente wurden nicht dargestellt, da sie dieselben wie **2a** sind.*

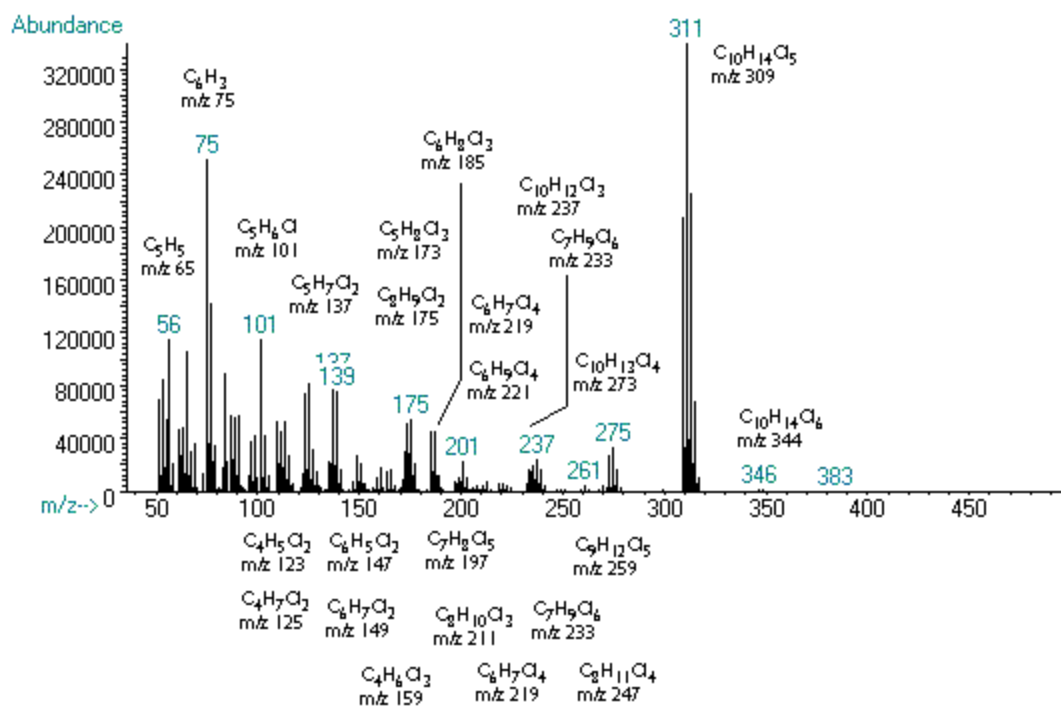


Abb. 7-3: GC/MS-EI-Spektrum von 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan **7a**

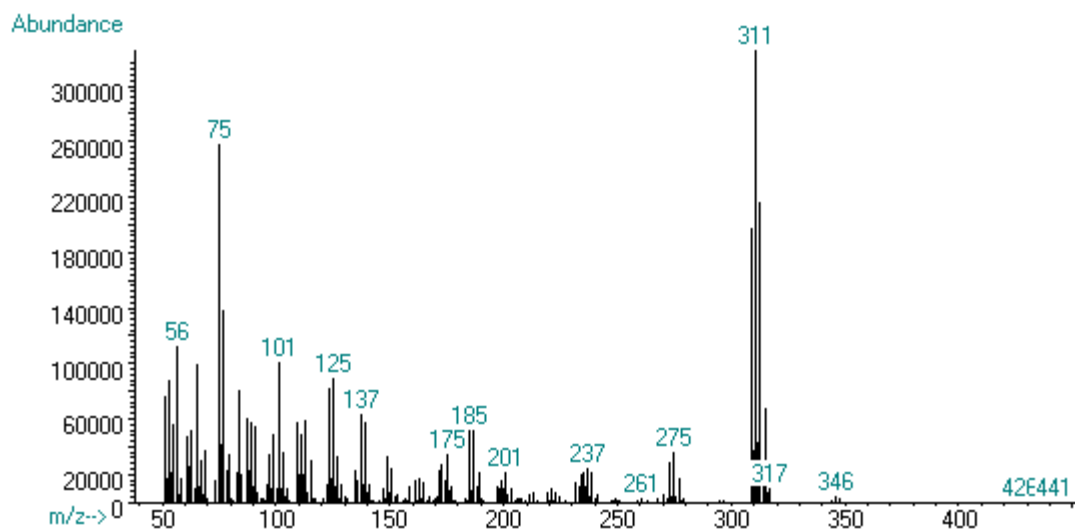


Abb. 7-4: GC/MS-EI-Spektrum von 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan **7b**

*Die Fragmente wurden nicht dargestellt, da sie dieselben wie **7a** sind.*

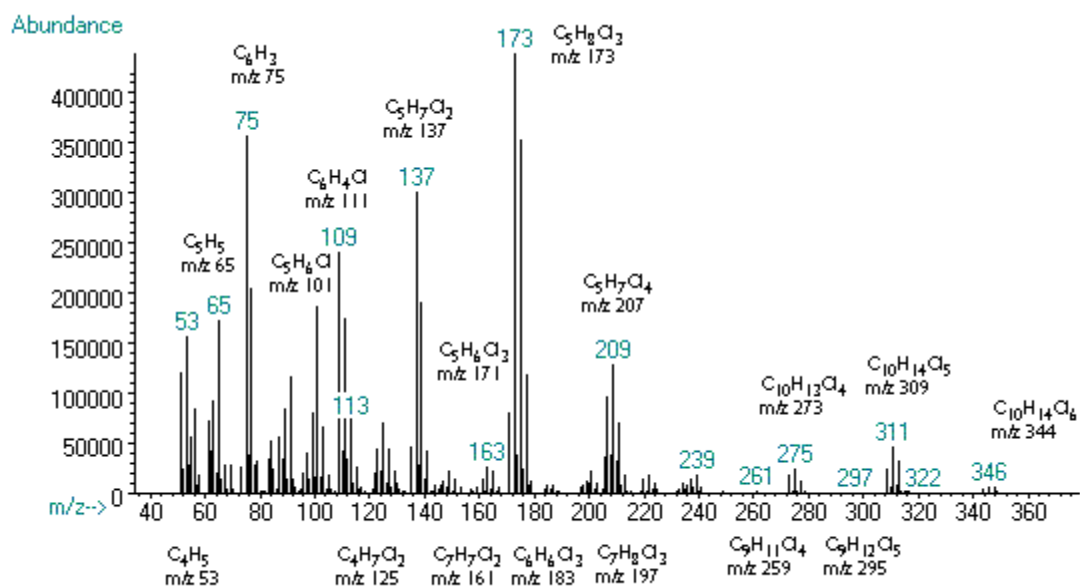


Abb. 7-5: GC/MS-EI-Spektrum von 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan **10**

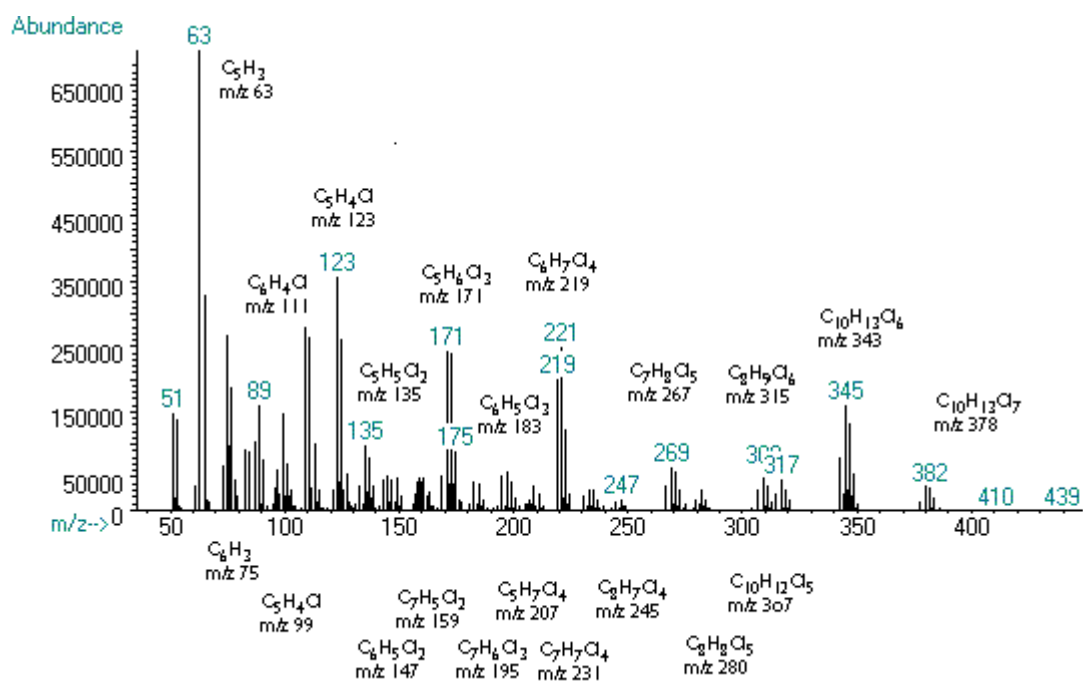


Abb. 7-6: GC/MS-EI-Spektrum von 2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan **14**

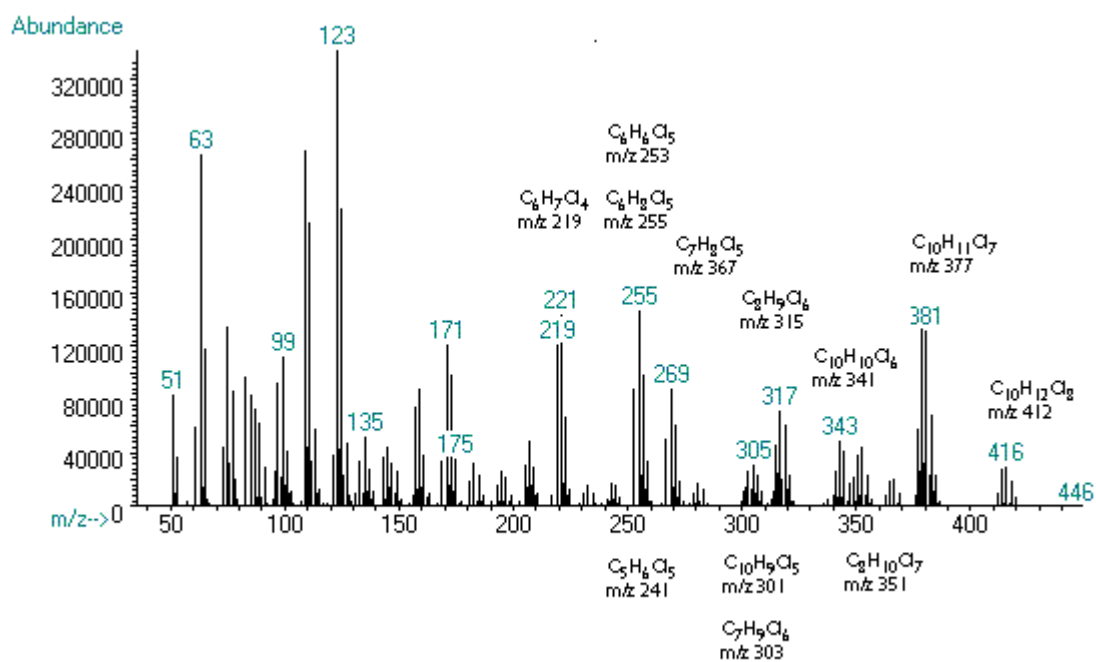


Abb. 7-7: GC/MS-EI-Spektrum von 1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlorodecan **15**

Aufgrund der Überlappungen von m/z wurden nicht alle Fragmentationen dargestellt

^{13}C von **10**

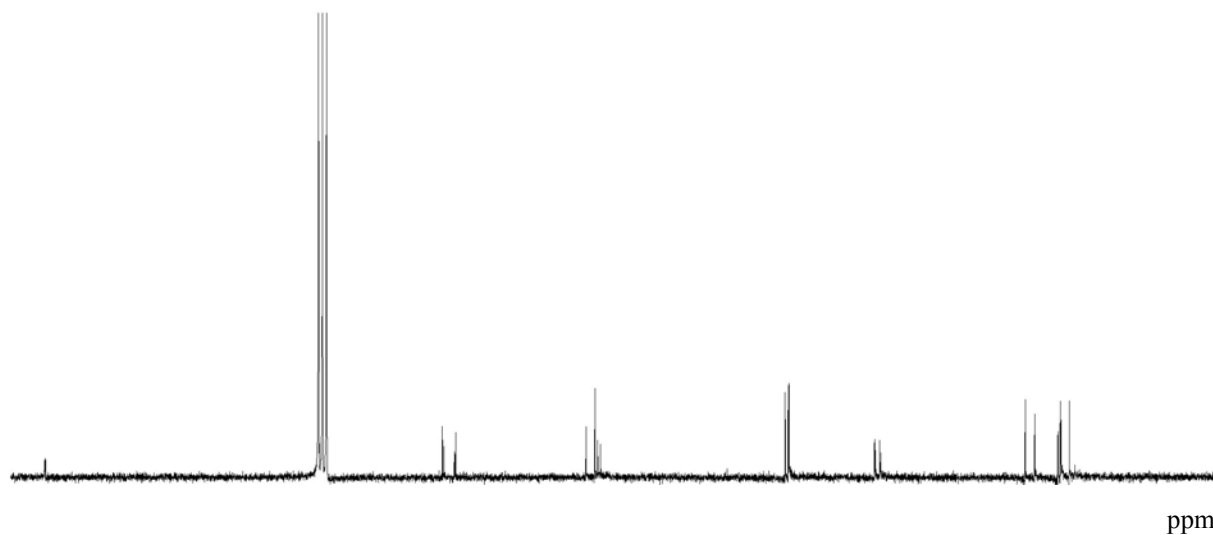
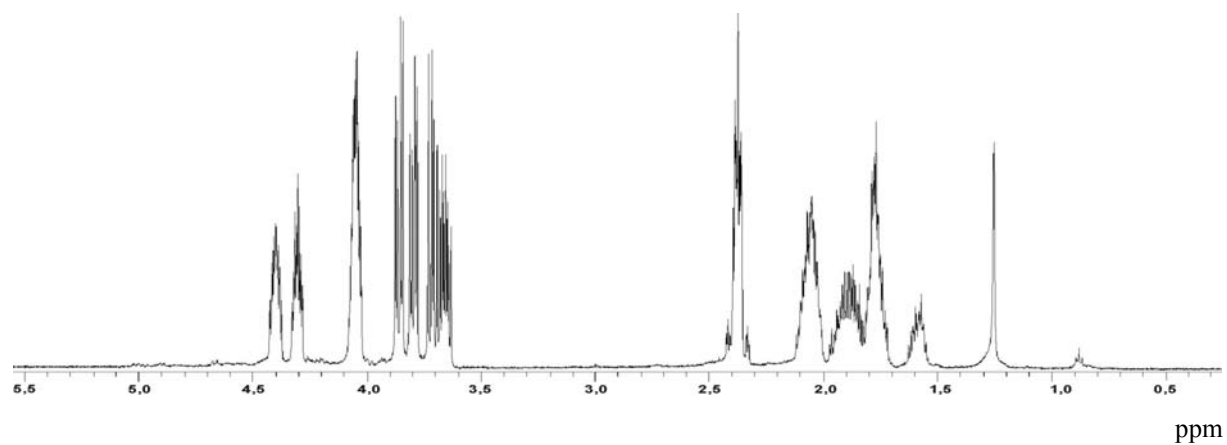
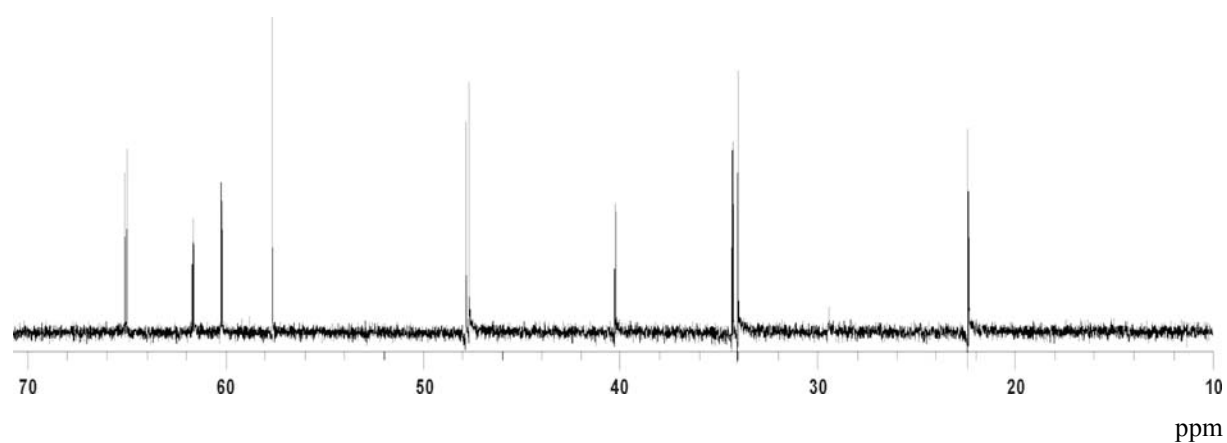
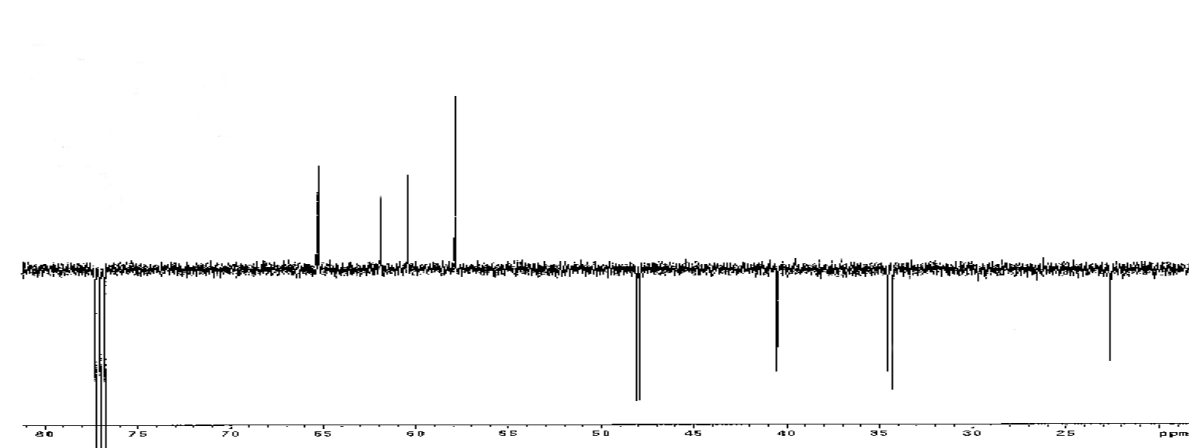
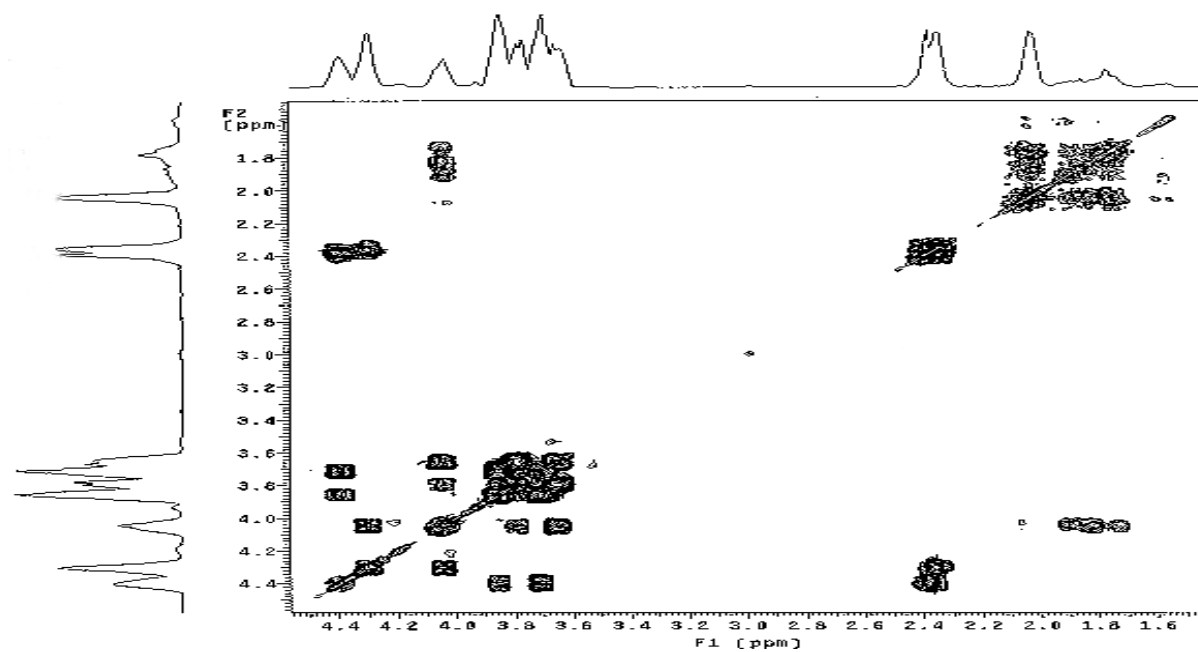
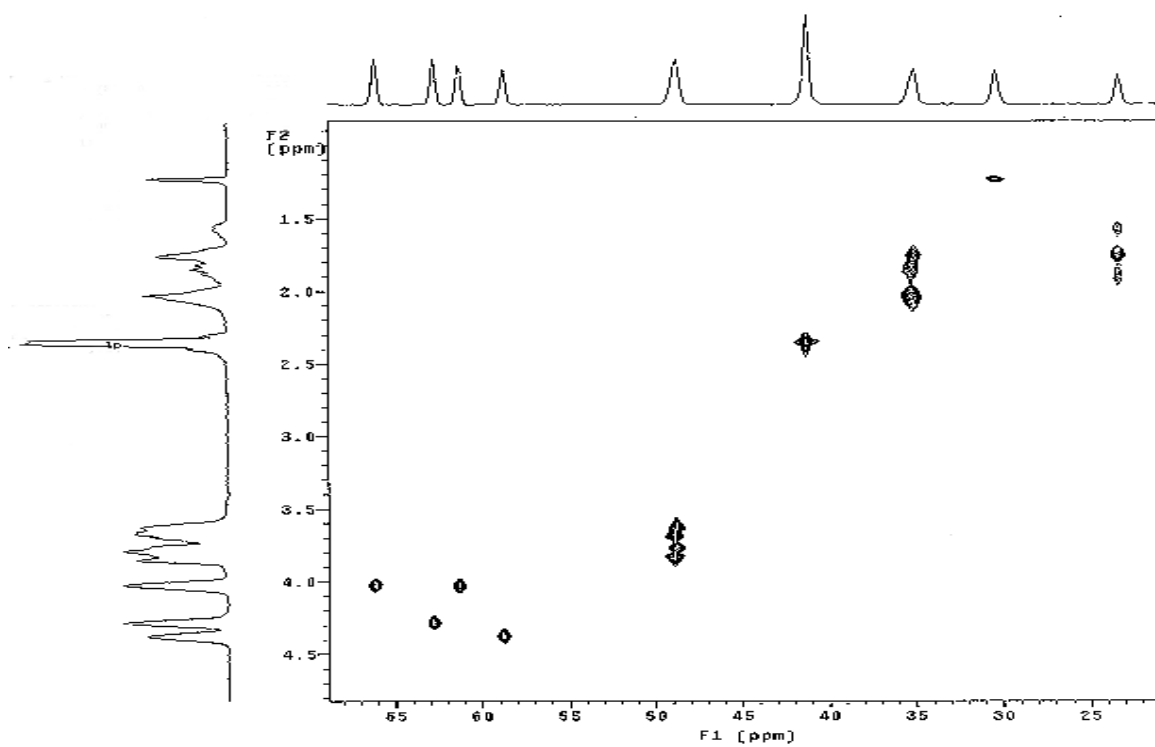
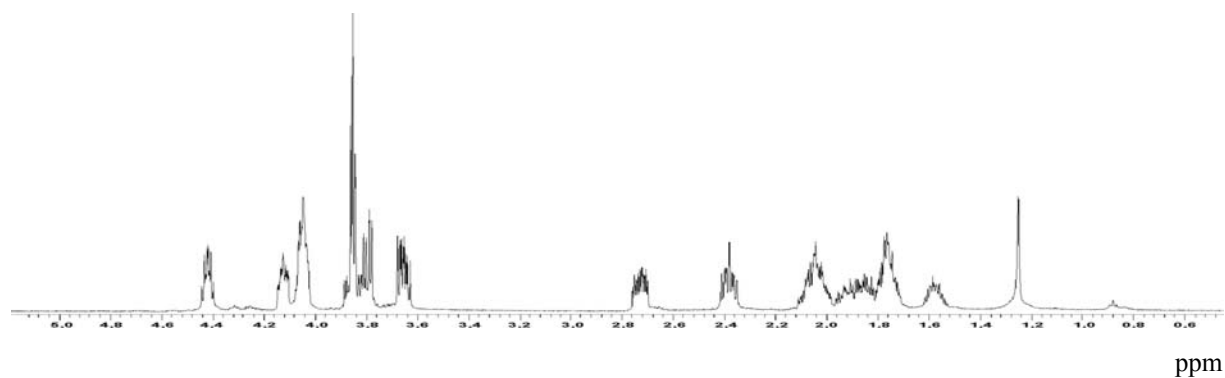
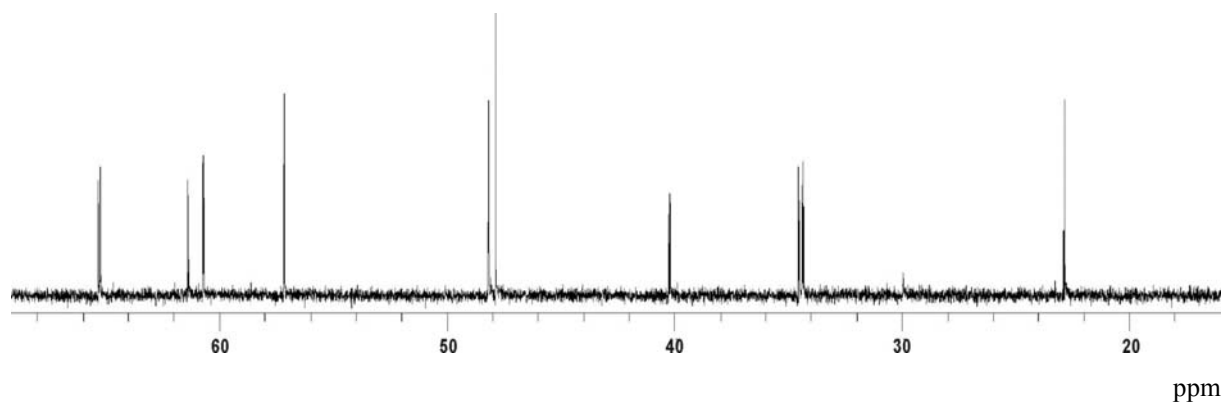
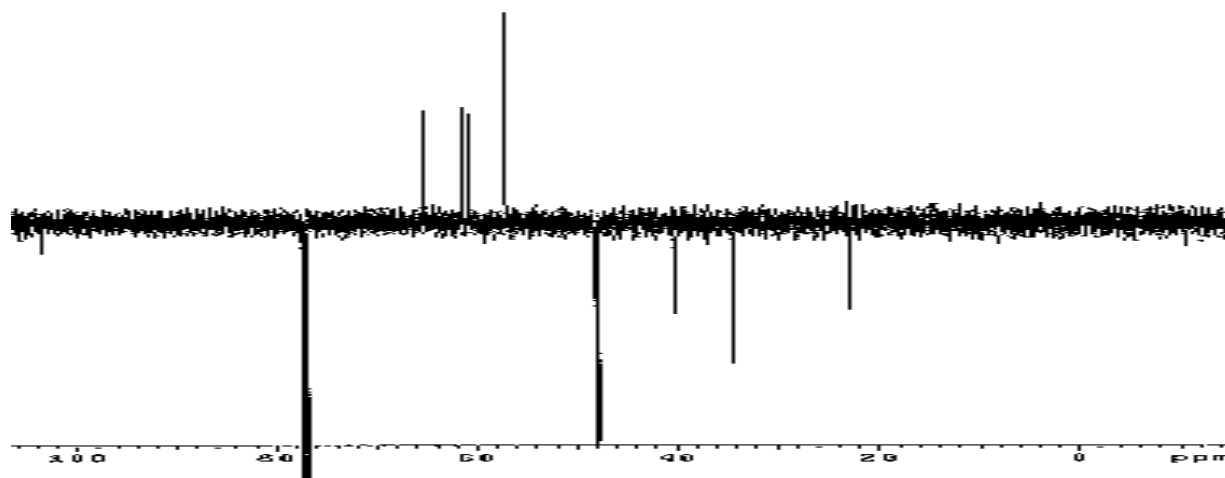


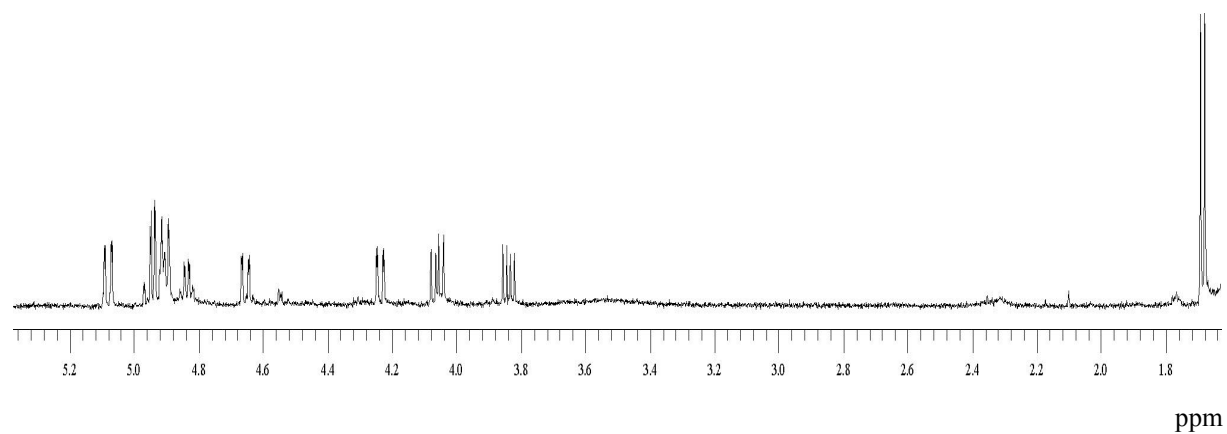
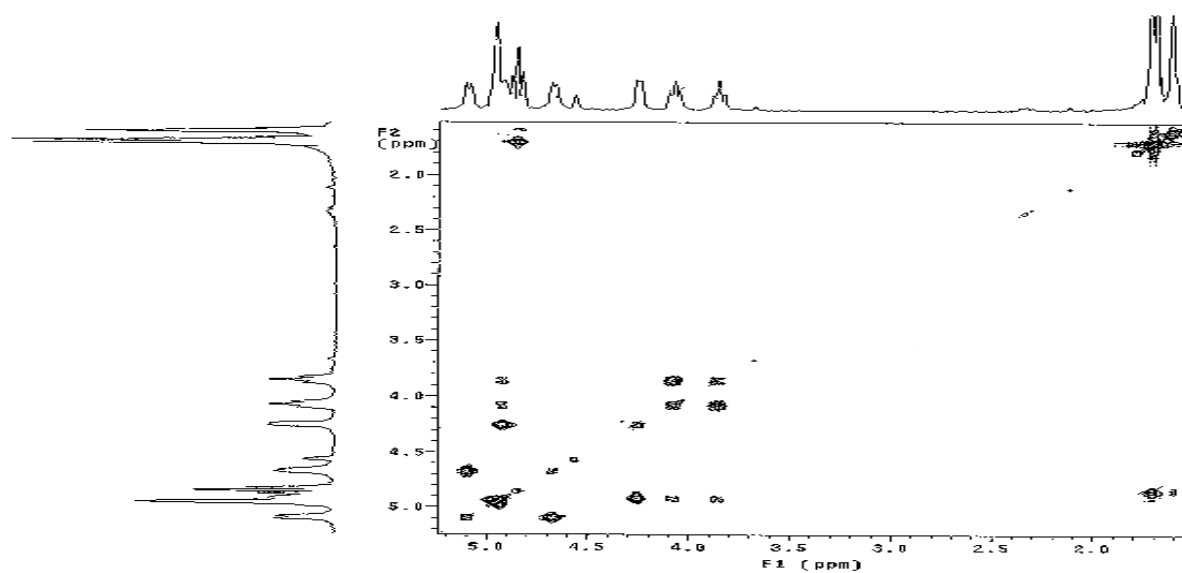
Abb. 7-8: NMR- Spektren von 1,2,5,5,6,9,10- Heptachlorodecan **10**

^1H von **2a** ^{13}C von **2a**APT von **2a****Abb. 7-9:** NMR-Spektren von 1,2,4,5,9,10- Hexachlordecan **2a**

Relayh von **2a**Hmqc von **2a**

NMR-Spektren von 1,2,4,5,9,10- Hexachlordecan **2a** (Folge aus Seite 154)

^1H von **2b** ^{13}C von **2b**APT von **2b****Abb. 7-10:** NMR-Spektren von 1,2,4,5,9,10- Hexachlordecan **2b**

^1H von **15**Relayh von **15****Abb. 7-11:** NMR- Spektren von 1,2,3,4,5,6,7,8,9- Nonachlordecan **15**

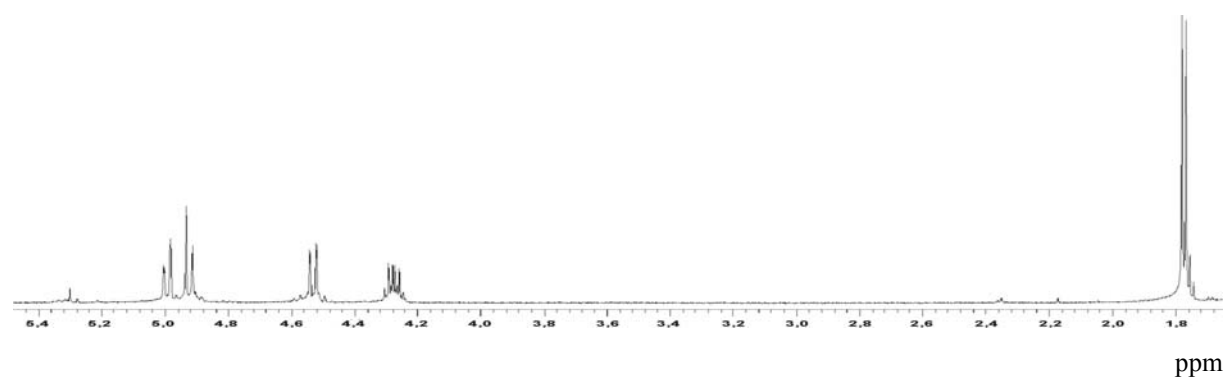
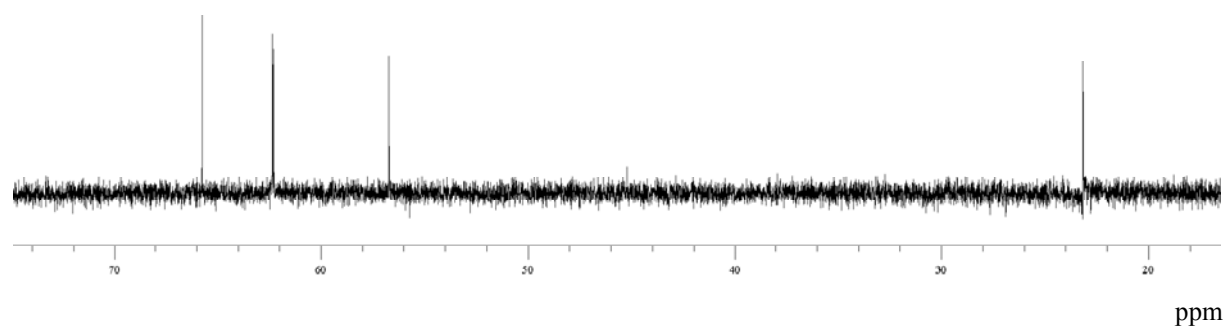
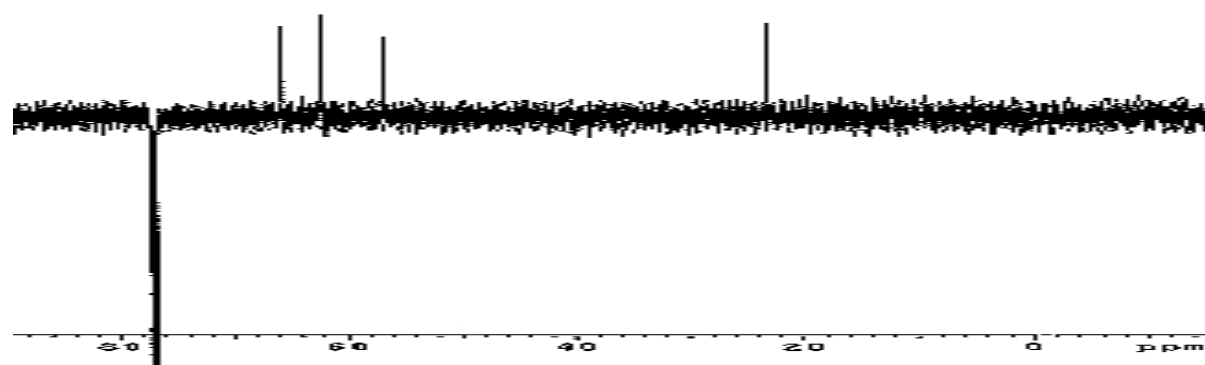
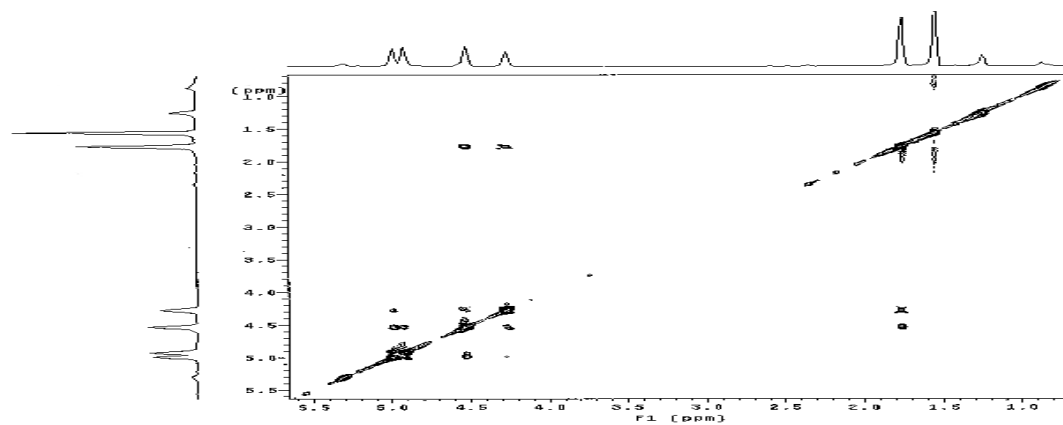
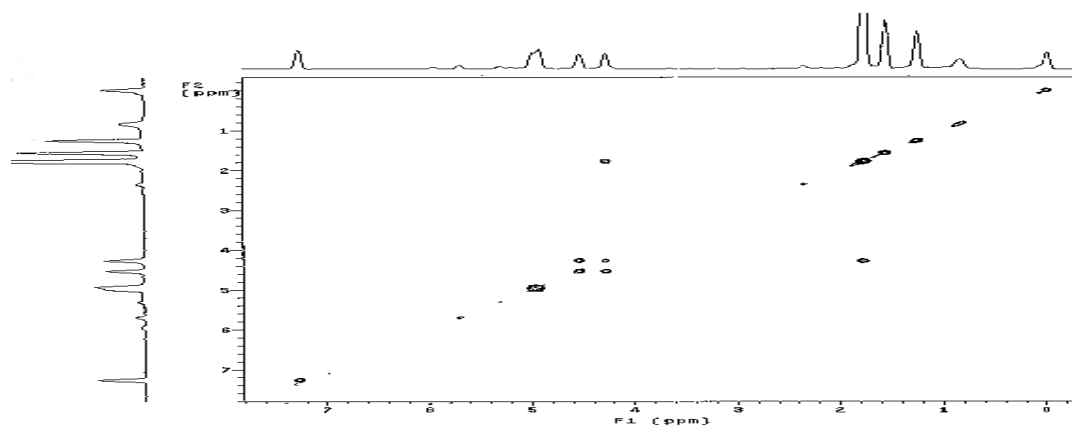
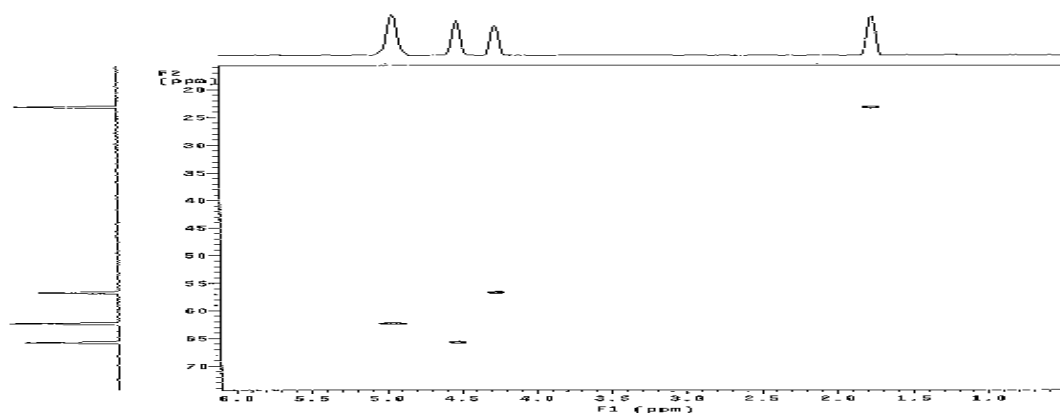
^1H von **14** ^{13}C von **14**APT von **14**

Abb. 7-12: NMR-Spektren von 2,3,4,5,6,7,8,9- Octachlordecan **14**

ttnoesy von **14**Relayh von **14**Hector von **14**

NMR-Spektren von 2,3,4,5,6,7,8,9- Octachlordecan **14** (Folge aus Seite 158)

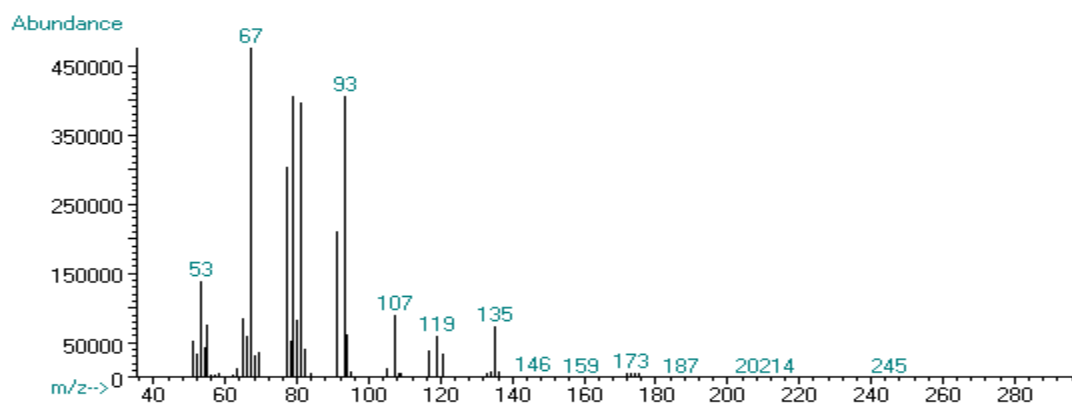


Abb. 7-13: GC/MS-EI-Spektrum von Zwischenprodukten 4-Brom-1,5,9-decatrien und 6-Brom-1,4,9-decatrien **4a** und **4b**

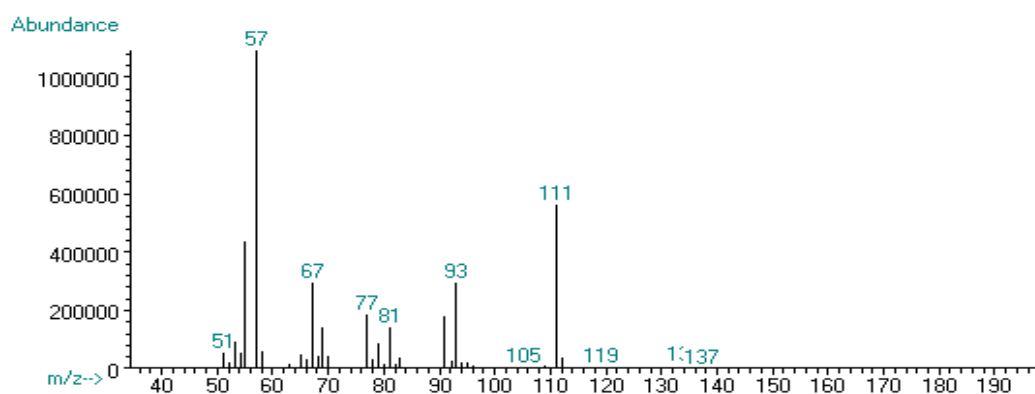


Abb. 7-14: GC/MS-EI-Spektrum vom Zwischenprodukt 1,5,9-Decatrien-4-ol **5a**

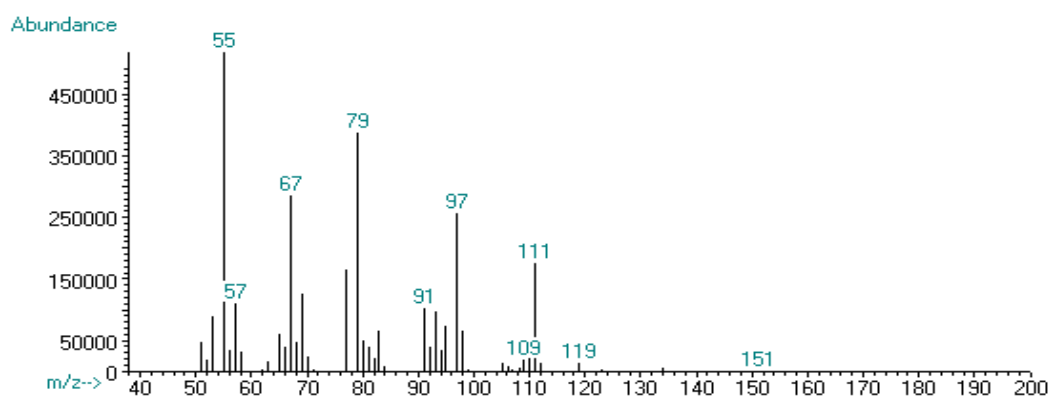


Abb. 7-15: GC/MS-EI-Spektrum vom Zwischenprodukt 1,6,9-Decatrien-5-ol **5b**

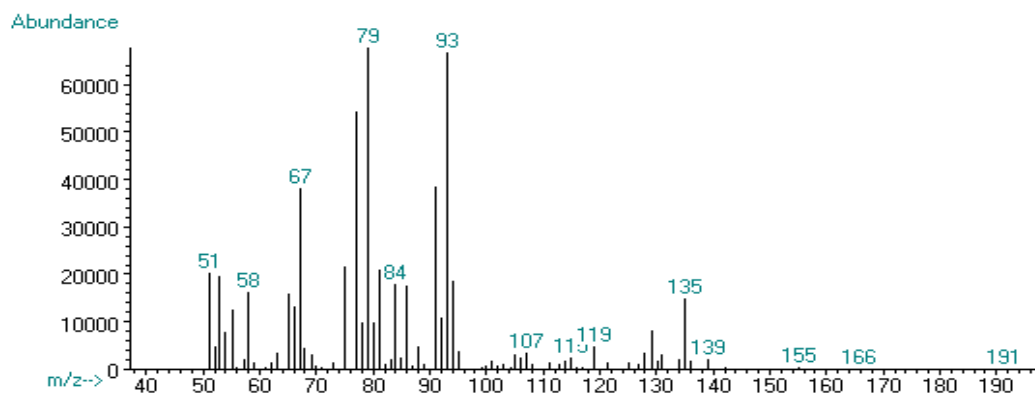


Abb. 7-16: GC/MS-EI-Spektrum von Zwischenprodukten 4-Chlor-1,5,9-decatrien und 6-Chlor-1,4,9-decatrien **6a** und **6b**

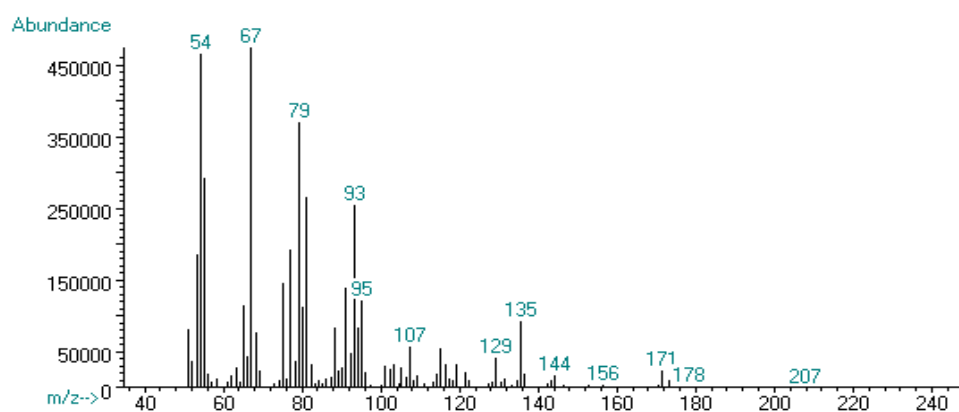


Abb. 7-17: GC/MS-EI-Spektrum vom Zwischenprodukt 5,6-Dichlor-1,9-decadien **8a**

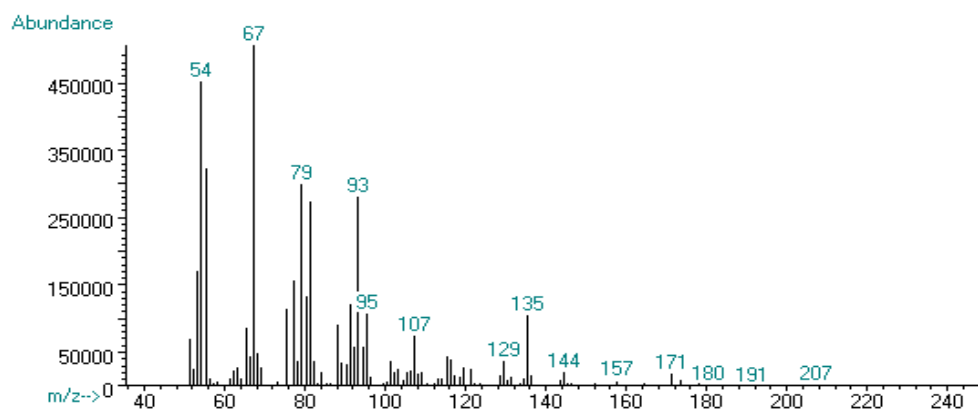


Abb. 7-18: GC/MS-EI-Spektrum vom Zwischenprodukt 5,6-Dichlor-1,9-decadien **8b**

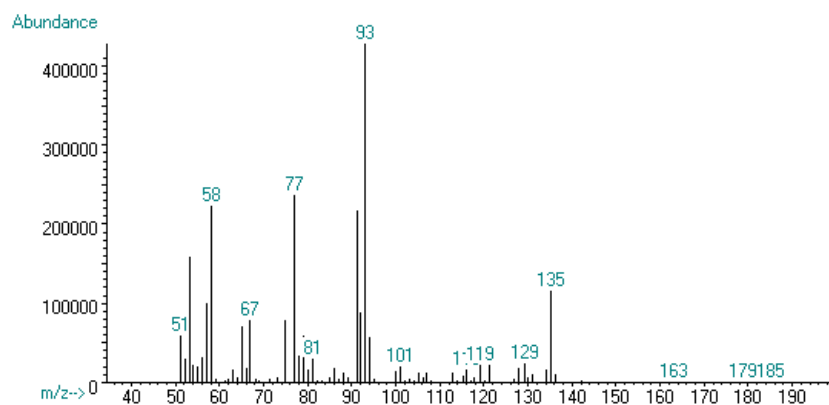


Abb. 7-19: GC/MS-EI-Spektrum vom Zwischenprodukt 5-Chlor-1,5,9-decatrien **9a**

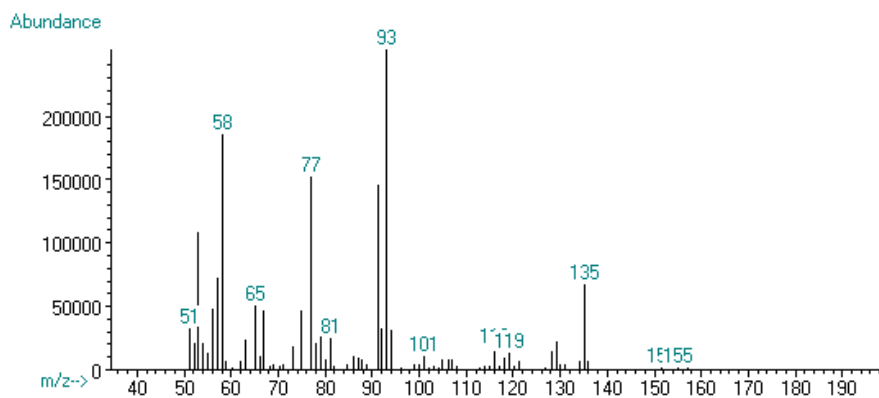


Abb. 7-20: GC/MS-EI-Spektrum vom Zwischenprodukt 5-Chlor-1,5,9-decatrien **9b**

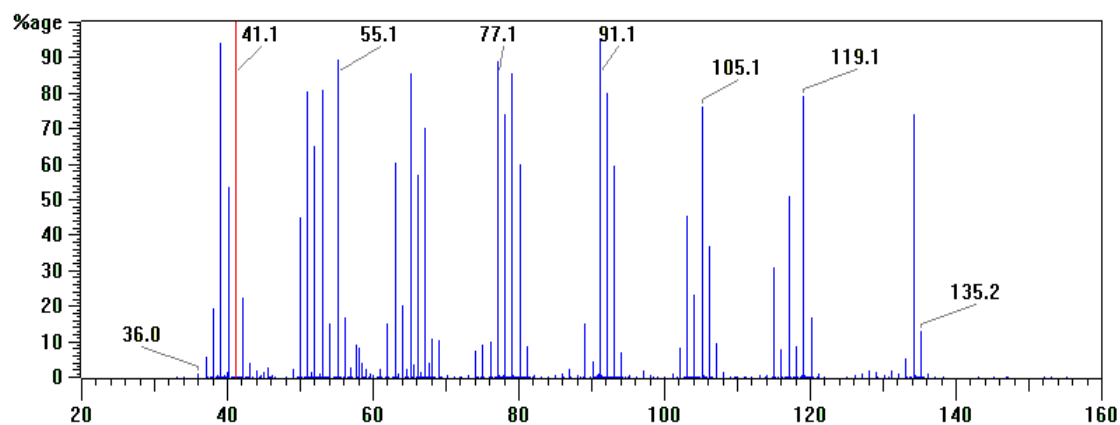


Abb. 7-21: GC/MS-EI-Spektrum vom Zwischenprodukt 2,4,6,8-Decatetraen **13a**

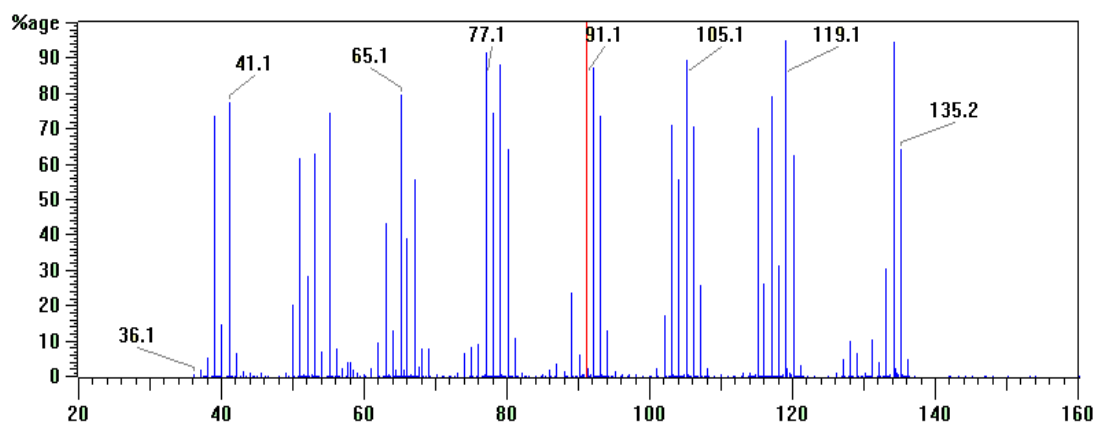


Abb. 7-22: GC/MS-EI-Spektrum vom Zwischenprodukt 2,4,6,8-Decatetraen **13b**

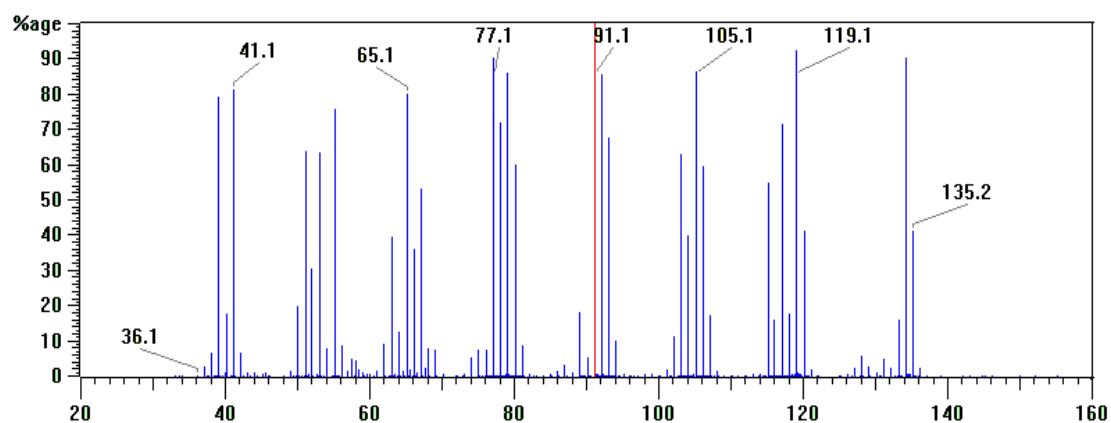


Abb. 7-23: GC/MS-EI-Spektrum vom Zwischenprodukt 2,4,6,8-Decatetraen **13c**

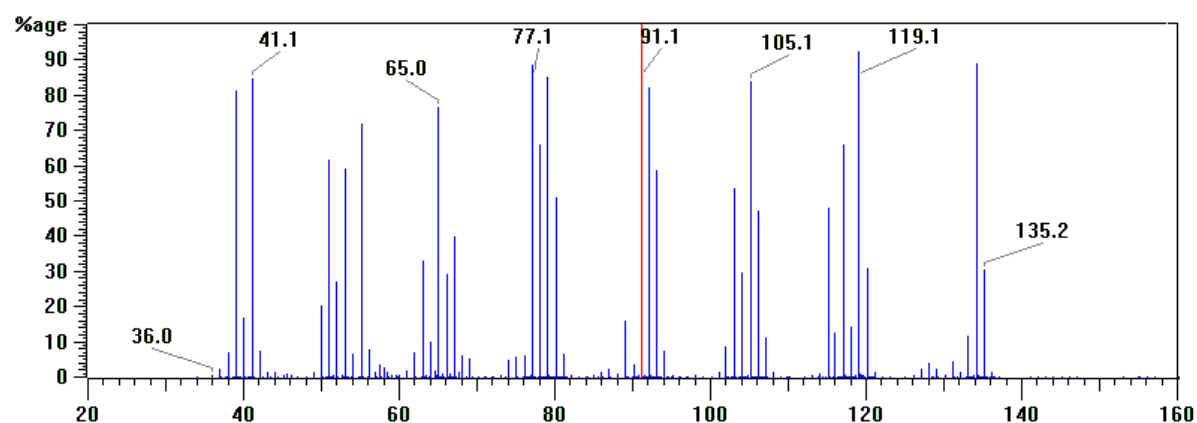


Abb. 7-24: GC/MS-EI-Spektrum vom Zwischenprodukt 2,4,6,8-Decatetraen **13d**

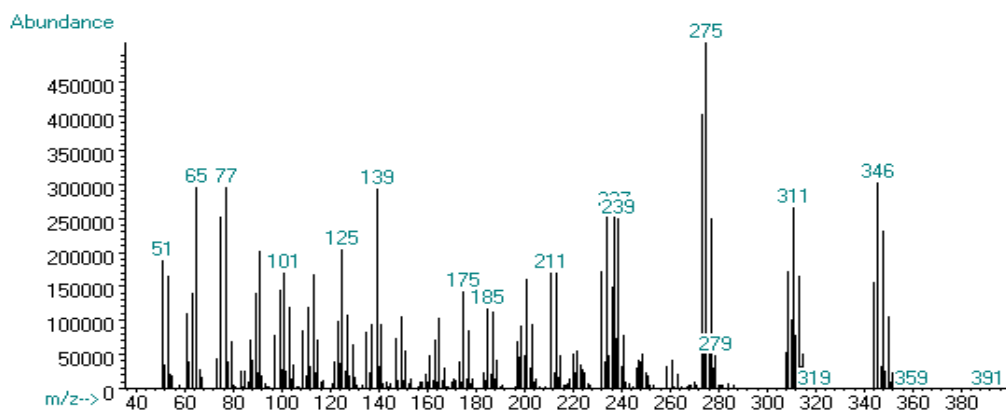


Abb. 7-25: GC/MS-EI-Spektrum von 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan **27**

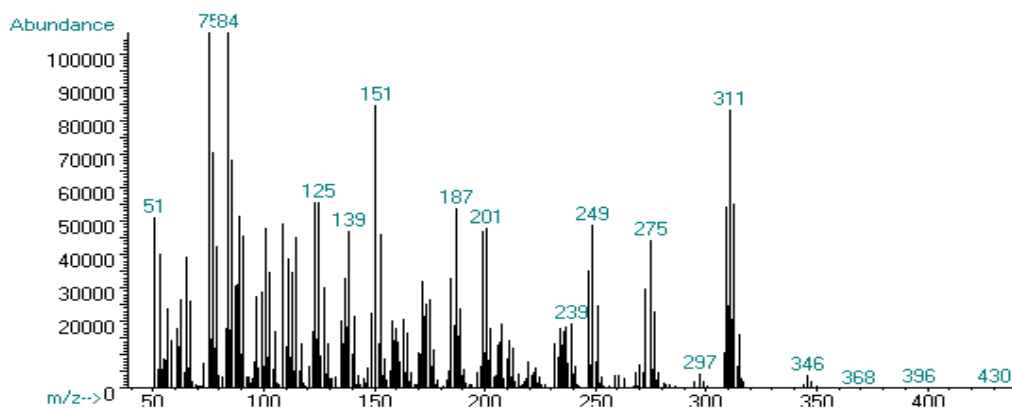


Abb. 7-26: GC/MS-EI-Spektrum vom unbekanntem Heptachlordecan **23**

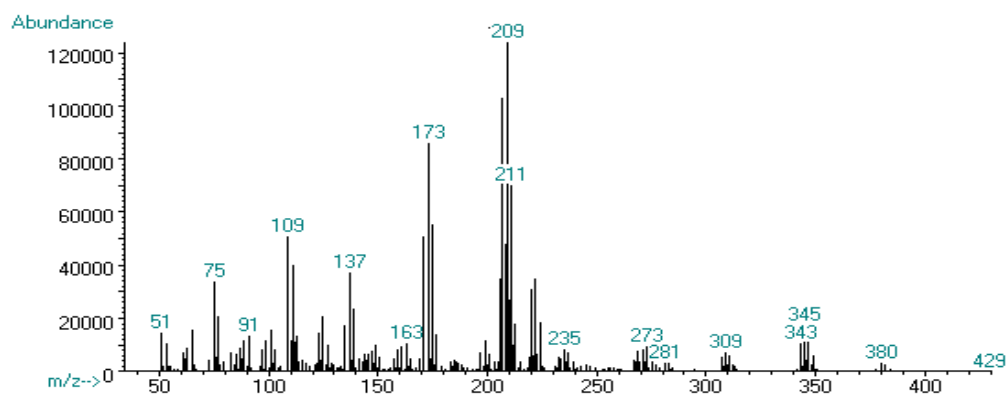


Abb. 7-27: GC/MS-EI-Spektrum vom unbekanntem Octachlordecan **25**

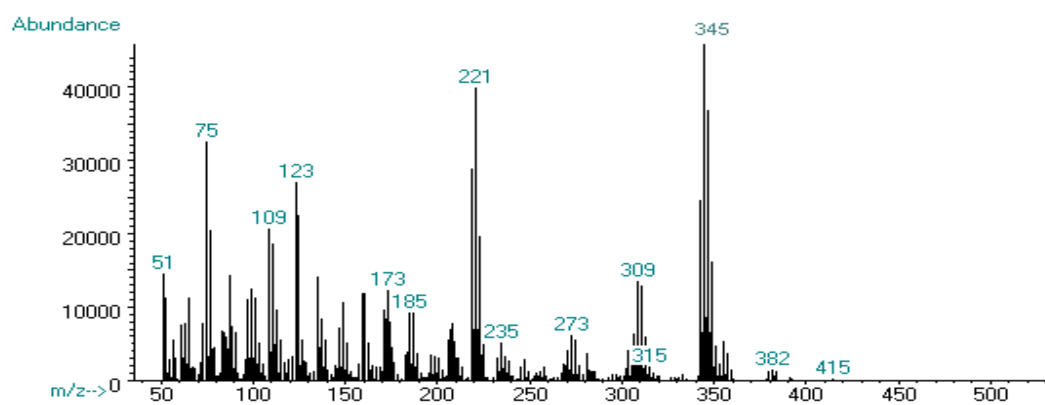


Abb. 7-28: GC/MS-EI-Spektrum vom unbekanntem Octachlordecan **24**

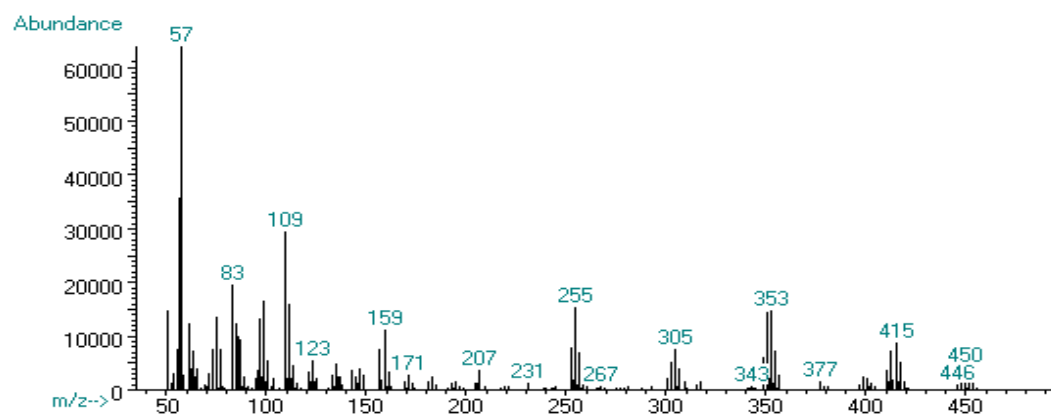


Abb. 7-29: GC/MS-EI-Spektrum vom unbekanntem Decachlordecan **26**

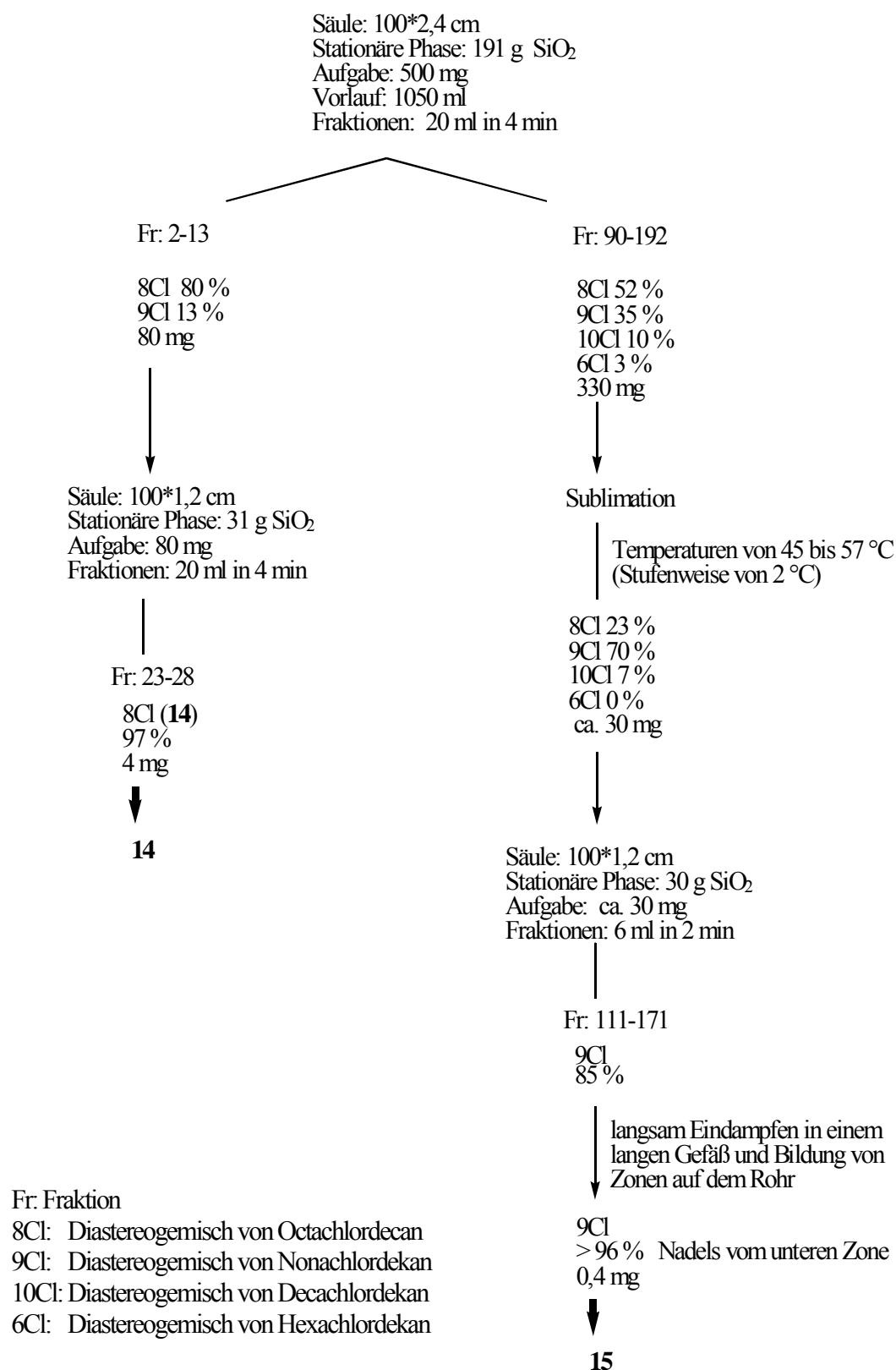


Abb. 7-30: Isolierung von 2,3,4,5,6,7,8-Octachlordekan **14** und 1,2,3,4,5,6,7,8,9,-Nonachlordekan **15**

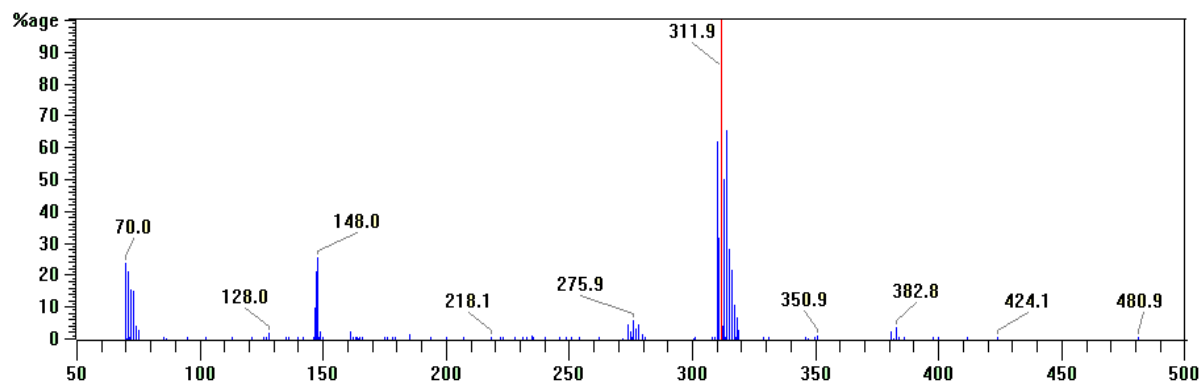


Abb. 7-31: GC/MS-ECNI-Spektrum vom isolierten 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan **2a**
Ionenquellentemperatur 200°C

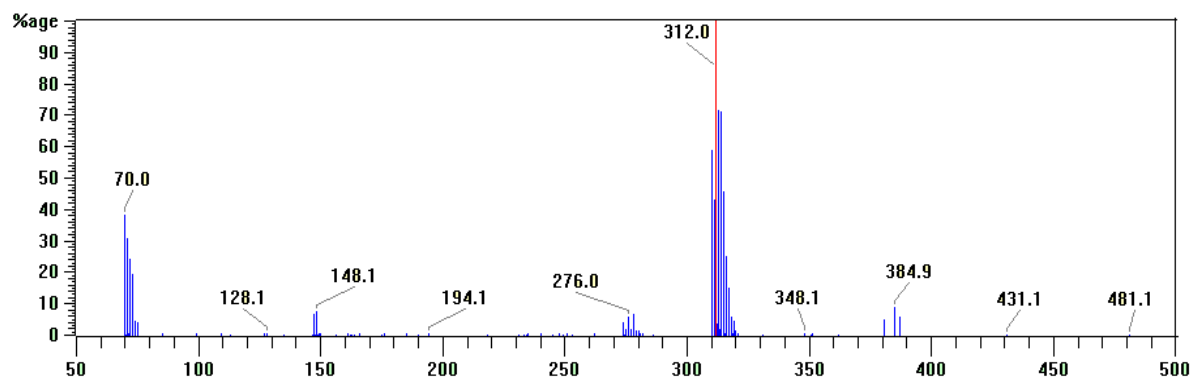


Abb. 7-32: GC/MS-ECNI-Spektrum vom isolierten 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan **2b**
Ionenquellentemperatur 200°C

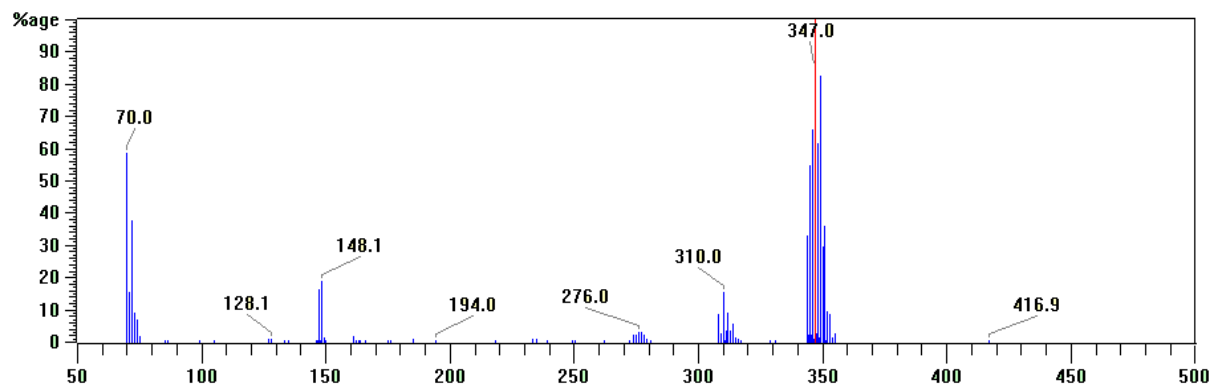


Abb. 7-33: GC/MS-ECNI-Spektrum vom isolierten 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan **7**
Ionenquellentemperatur 200°C (2 Isomere **7a** und **7b**: 70 zu 30 %)

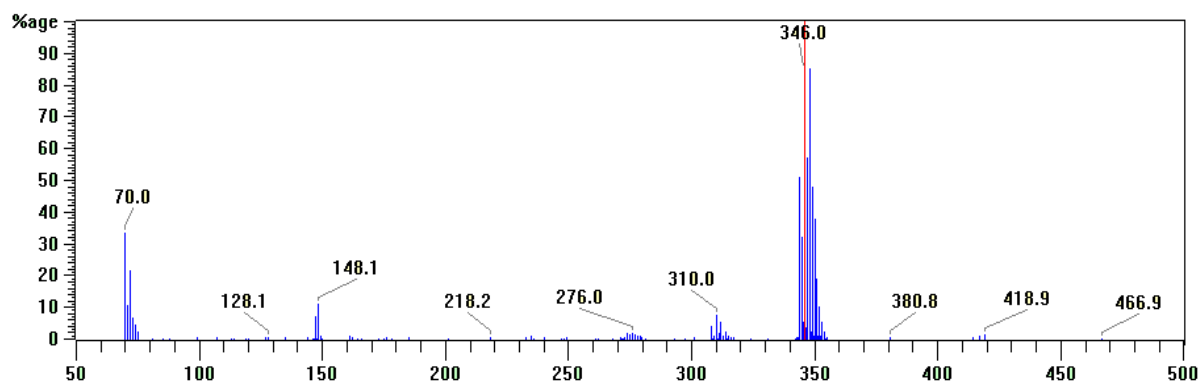


Abb. 7-34: GC/MS-ECNI-Spektrum vom isolierten 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan **10**
Ionenquellentemperatur 200°C

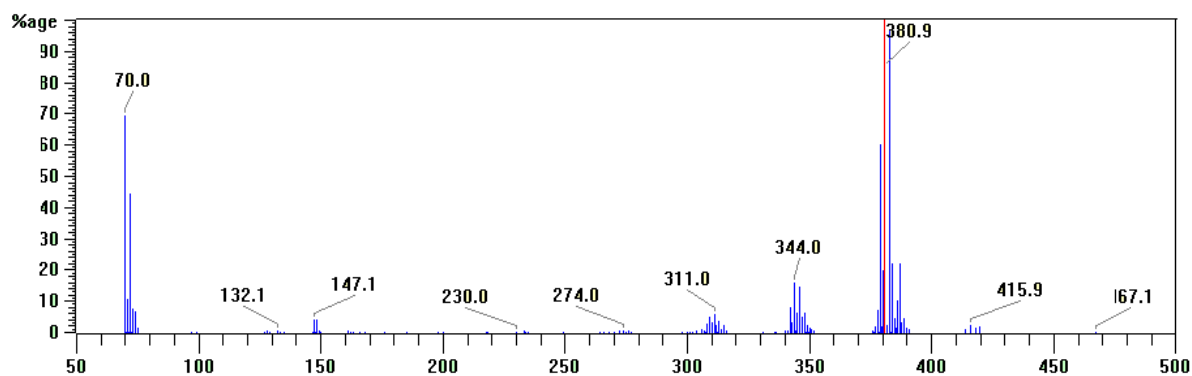


Abb. 7-35: GC/MS-ECNI-Spektrum vom isolierten 2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan **14**
Ionenquellentemperatur 200°C

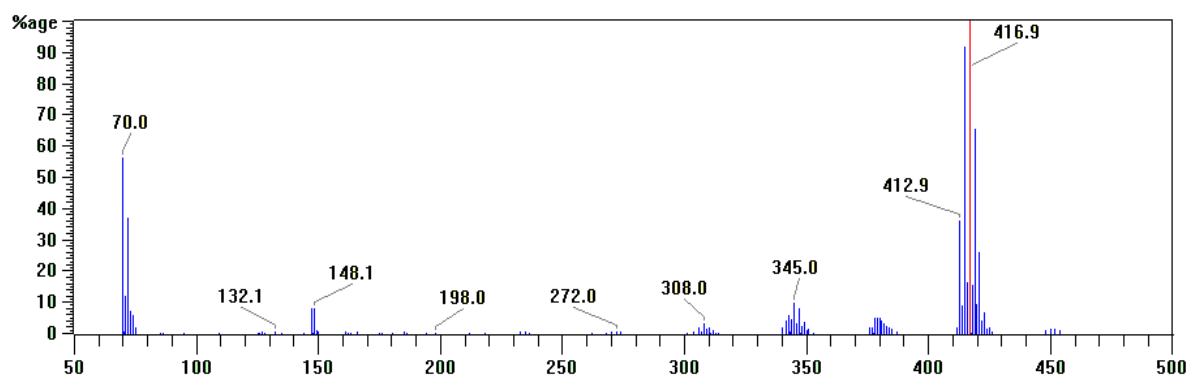


Abb. 7-36: GC/MS-ECNI-Spektrum vom isolierten 1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan **15**
Ionenquellentemperatur 200°C

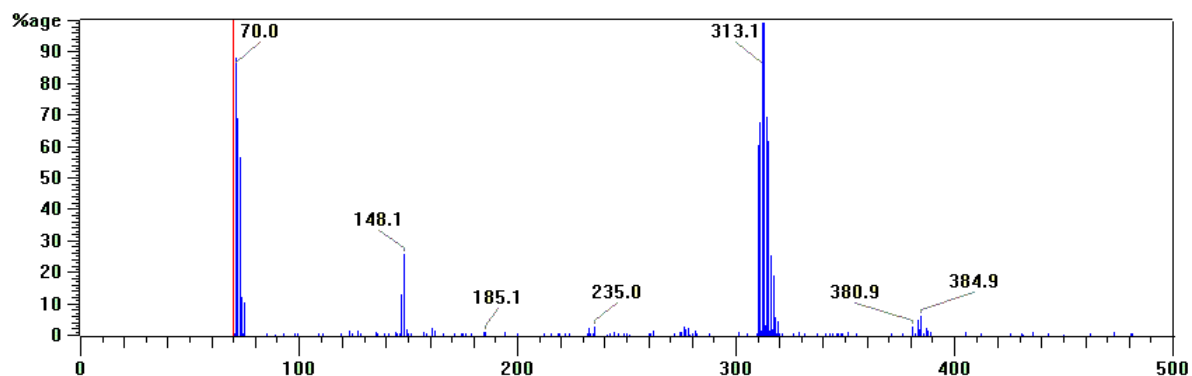


Abb. 7-37: GC/MS-ECNI-Spektrum vom isolierten 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan **2a**
Ionenquellentemperatur 250°C

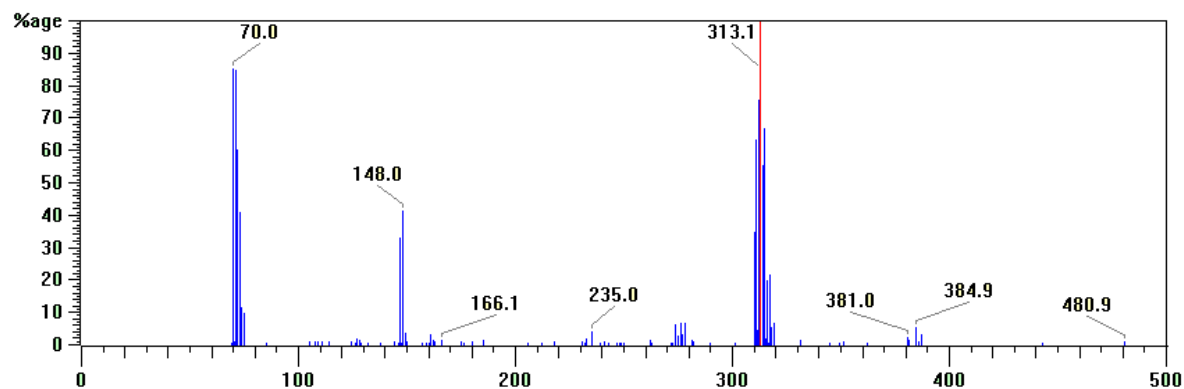


Abb. 7-38: GC/MS-ECNI-Spektrum vom isolierten 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecan **2b**
Ionenquellentemperatur 250°C

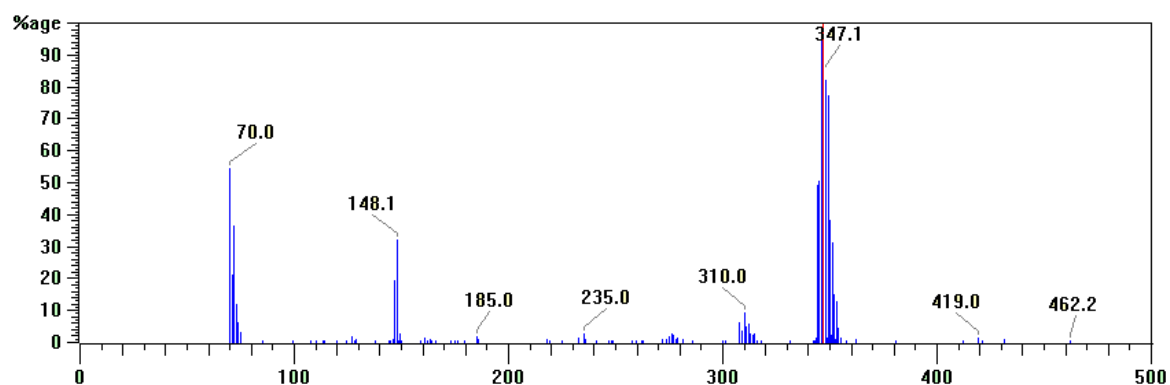


Abb. 7-39: GC/MS-ECNI-Spektrum vom isolierten 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan **10**
Ionenquellentemperatur 250°C

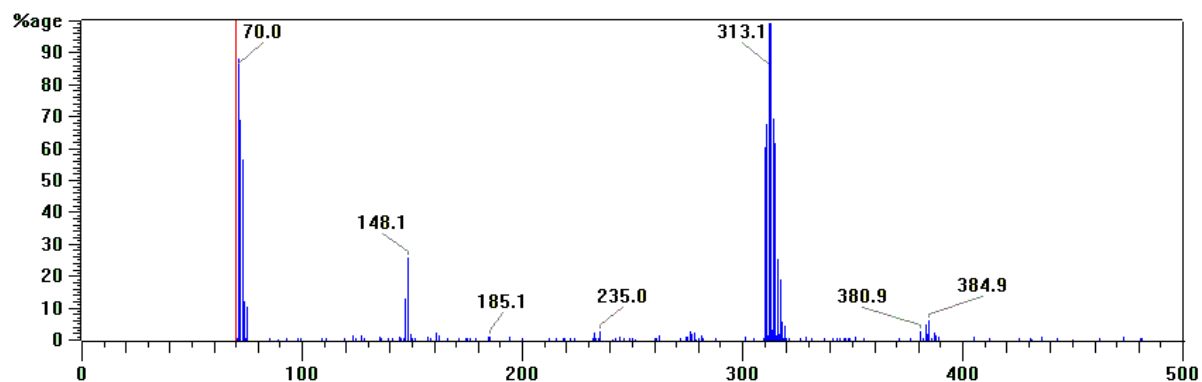


Abb. 7-40: GC/MS-ECNI-Spektrum vom isolierten 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecan **7**
Ionenquellentemperatur 250°C (2 Isomere **7a** und **7b**: 70 zu 30 %)

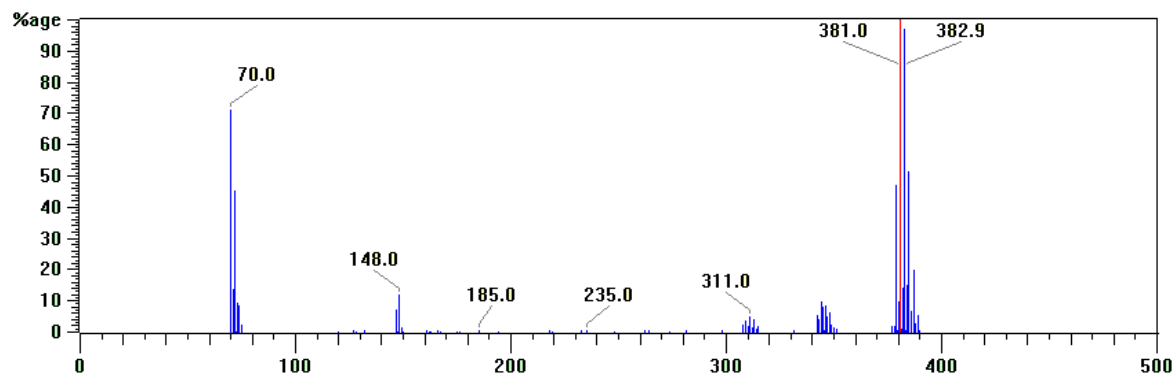


Abb. 7-41: GC/MS-ECNI-Spektrum vom isolierten 2,3,4,5,6,7,8,9-Octachlordecan **14**
Ionenquellentemperatur 250°C

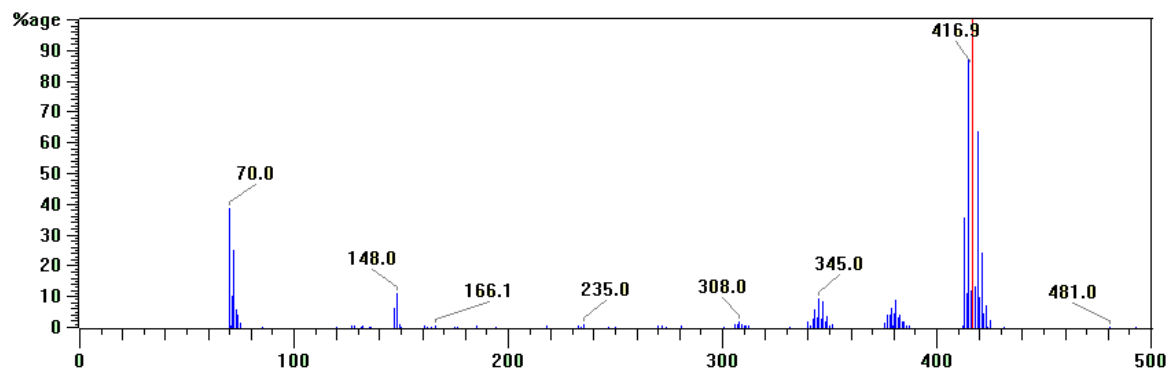


Abb. 7-42: GC/MS-ECNI-Spektrum vom isolierten 1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecan **15**
Ionenquellentemperatur 250°C

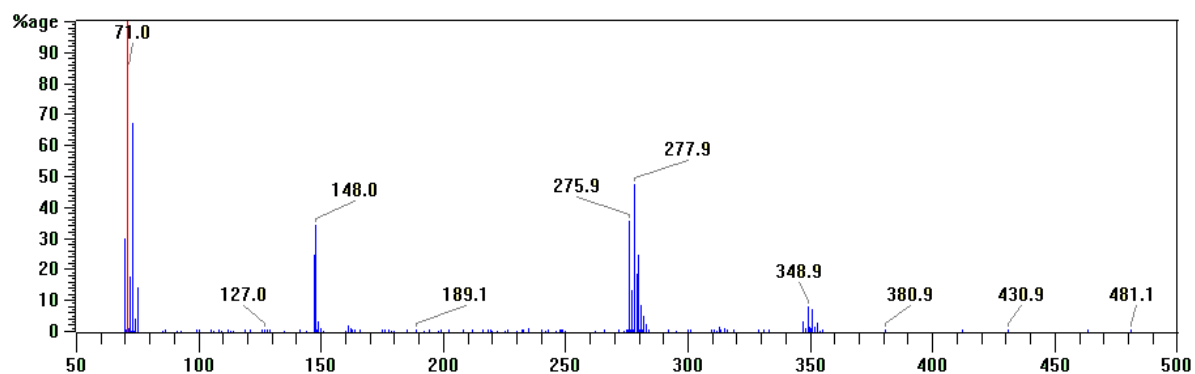


Abb. 7-43: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,2,5,6,9-Pentachlordecan **16a**

Ionenquellentemperatur 200°C

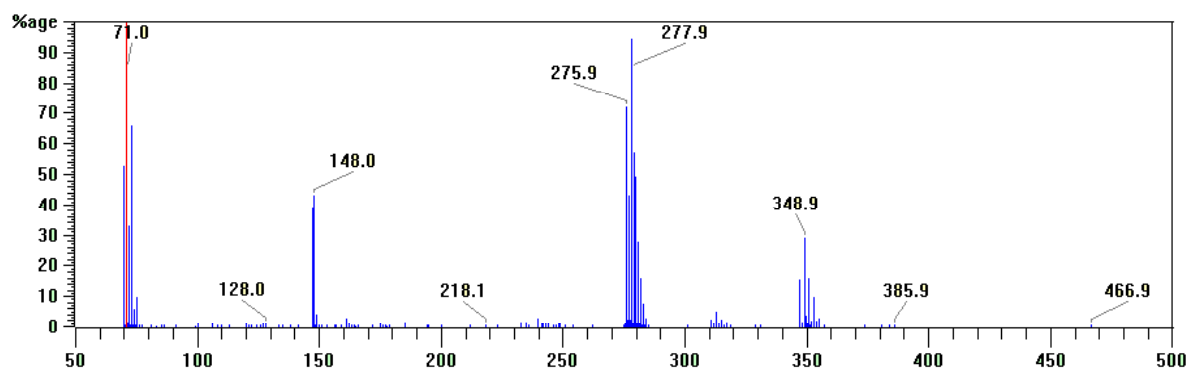


Abb. 7-44: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,2,5,6,9-Pentachlordecan **16b**

Ionenquellentemperatur 200°C

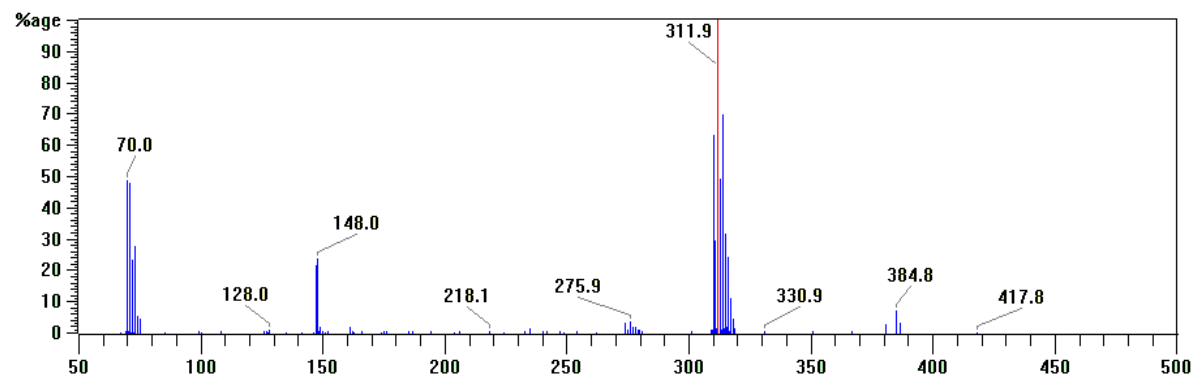


Abb. 7-45: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan **17a**

Ionenquellentemperatur 200°C

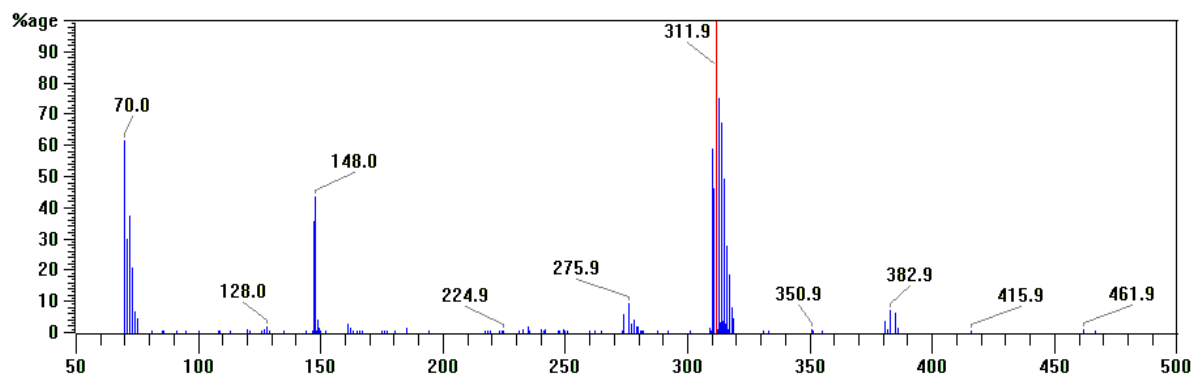


Abb. 7-46: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan **17b**

Ionenquellentemperatur 200°C

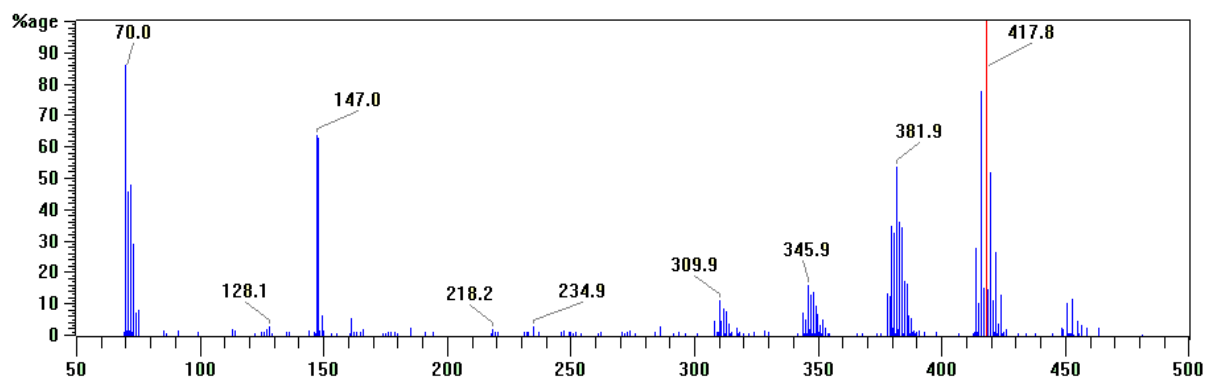


Abb. 7-47: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,1,1,3,8,10,10,10-Octachlordecan **18**

Ionenquellentemperatur 200°C

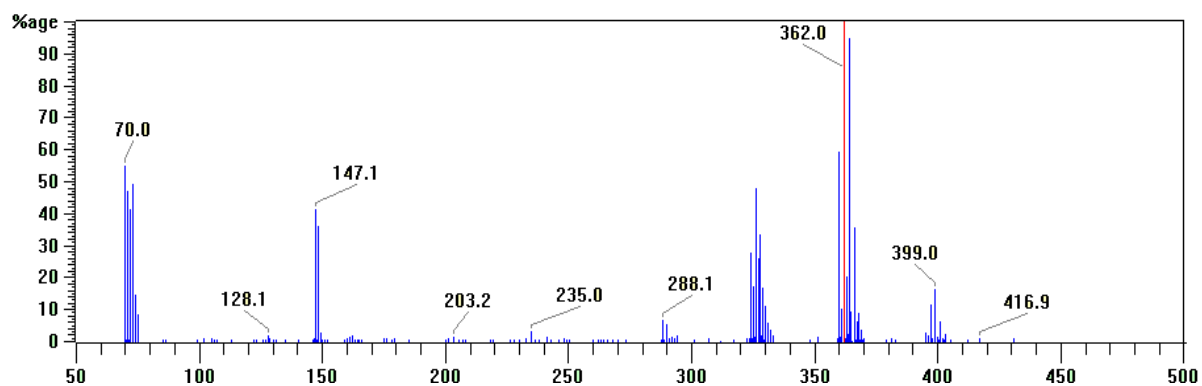


Abb. 7-48: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,1,1,3,10,11-Hexachlorundecan **19**

Ionenquellentemperatur 200°C

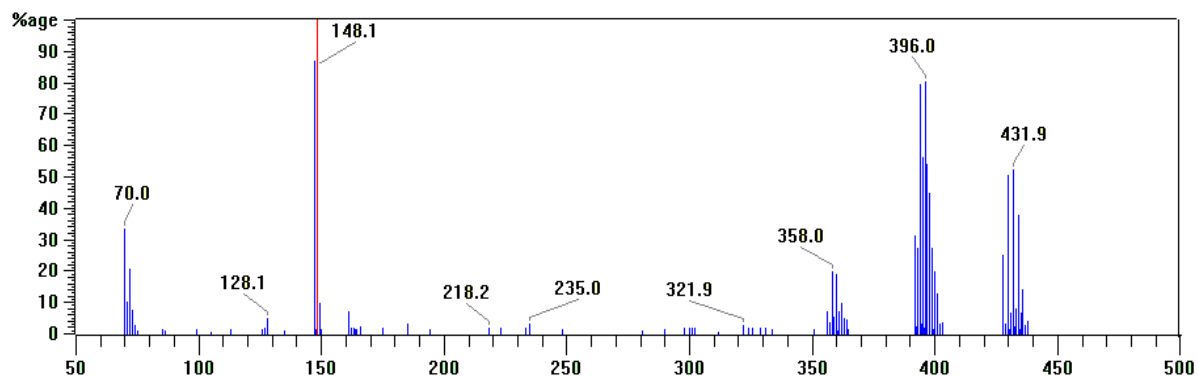


Abb. 7-49: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,1,1,3,6,7,10,11-Octachlorundecan **20**

Ionenquellentemperatur 200°C

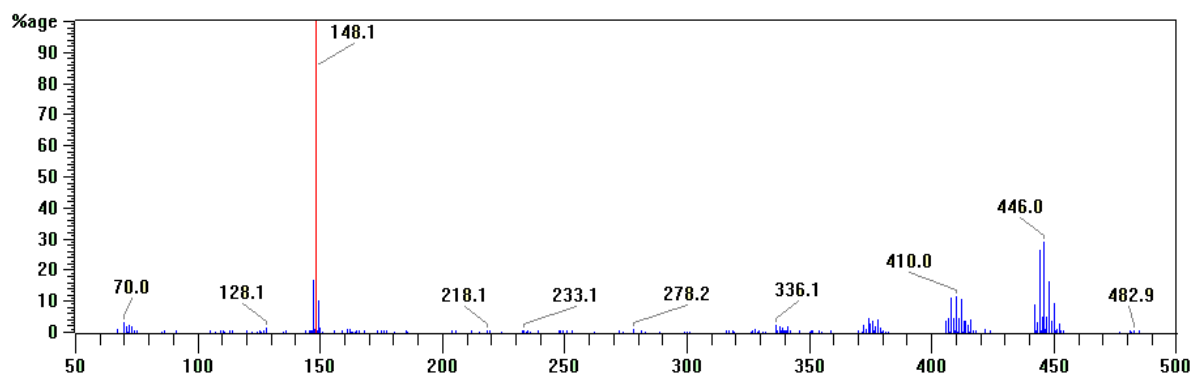


Abb. 7-50: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,1,1,3,10,12,12,12-Octachlordodecan **21**

Ionenquellentemperatur 200°C

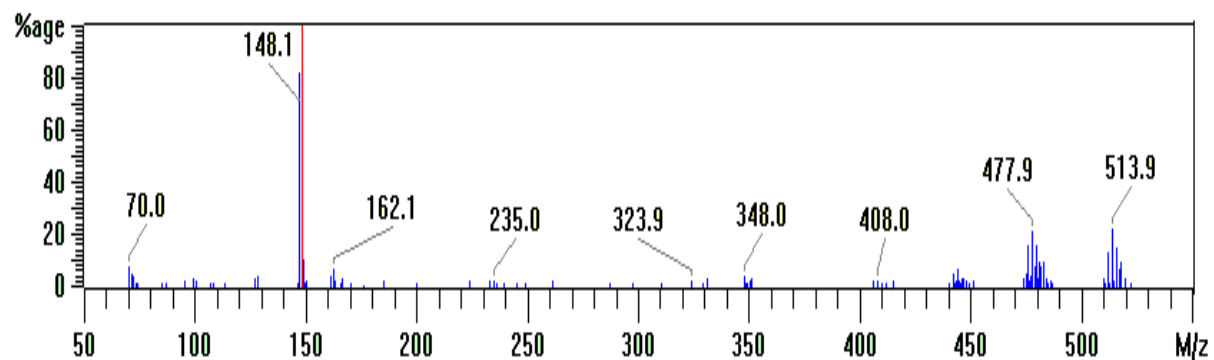


Abb. 7-51: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,1,1,3,6,7,10,12,12,12-Decachlordodecan **22**

Ionenquellentemperatur 200°C

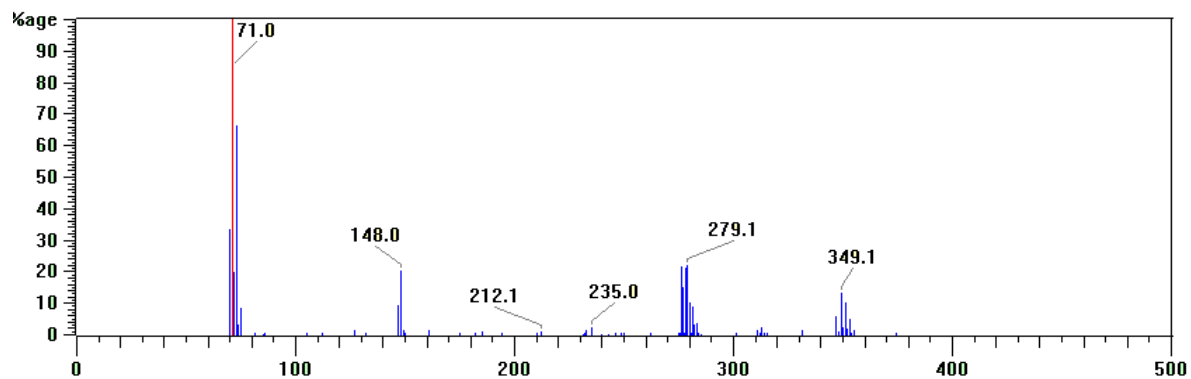


Abb. 7-52: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,2,5,6,9-Pentachlordecan **16a**

Ionenquellentemperatur 250°C

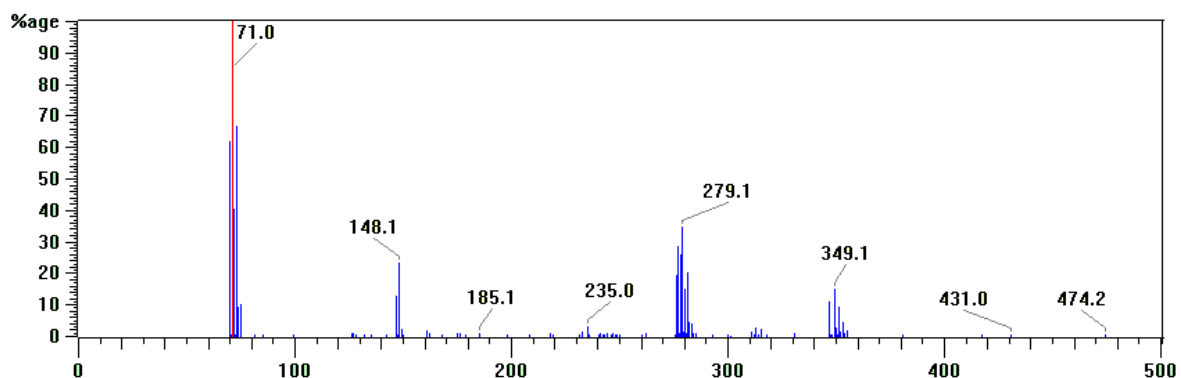


Abb. 7-53: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,2,5,6,9-Pentachlordecan **16b**

Ionenquellentemperatur 250°C

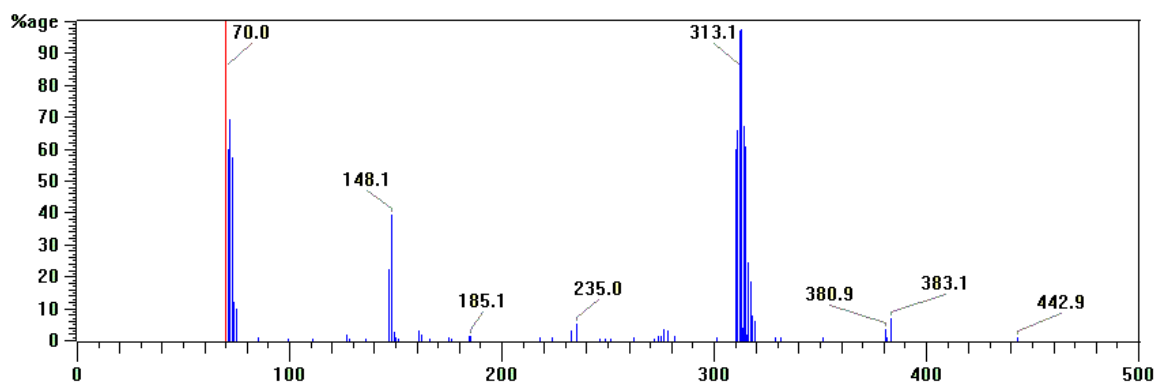


Abb. 7-54: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan **17a**

Ionenquellentemperatur 250°C

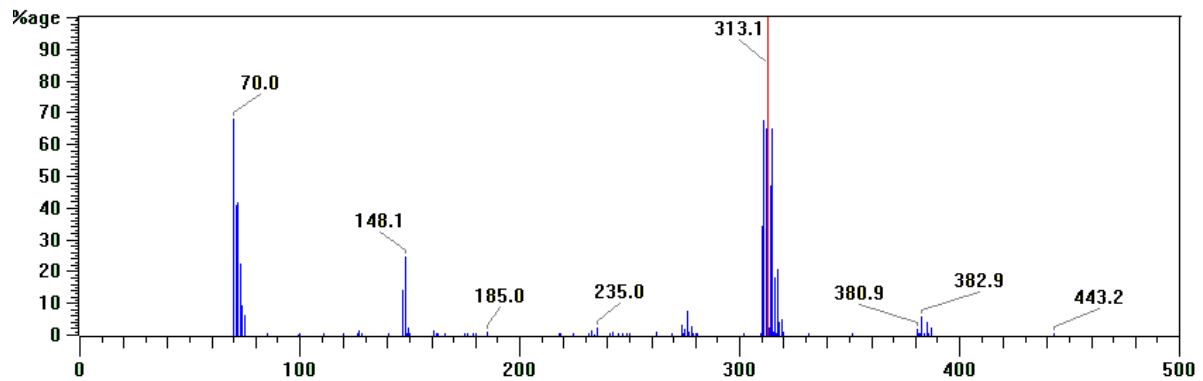


Abb. 7-55: GC/MS-ECNI-Spektrum vom 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan **17b**

Ionenquellentemperatur 250°C

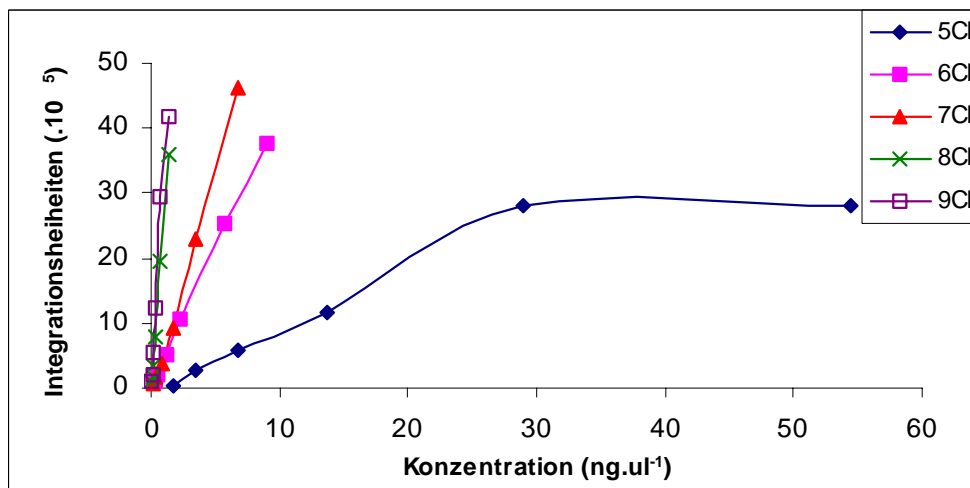


Abb. 7-56: Linearität Kurve der einzelnen Chlordecane am SCGC/MS-ECNI

Tab. 7-5: Abtrennung der CKWs durch Säulenchromatographie (SiO₂, 3 %H₂O)

Organochlorine	Fr1: 8 ml P/DCM 94:6	Fr2: 7 ml P/DCM 1:1
α-HCH	0	100
HCB	100	0
β-HCH	0	100
γ-HCH	0	100
δ-HCH	0	100
PCB28	100	0
Heptachlor	100	0
α-Chlorden	100	0
PCB52	100	0
Aldrin	100	0
cis-HCE	0	100
trans-HCE	0	100
o,p'-DDE	100	0
PCB101	100	0
α-Endosulfan	0	100
cis-Chlordan	66	34
trans-Nonachlor	100	0
p,p'-DDE	100	0
Dieldrin	0	100
o,p'-DDD	0	100
Endrin	0	100
β-Endosulfan	0	100
p,p'-DDD	0	100
o,p'-DDT	100	0
cis-Nonachlor	0	100
PCB153	100	0
p,p'-DDT	0	100
PCB138	100	0
PCB180	100	0

F1 und F2: Fraktion 1 und Fraktion 2

P und DCM: Pentan und Dichlormethan

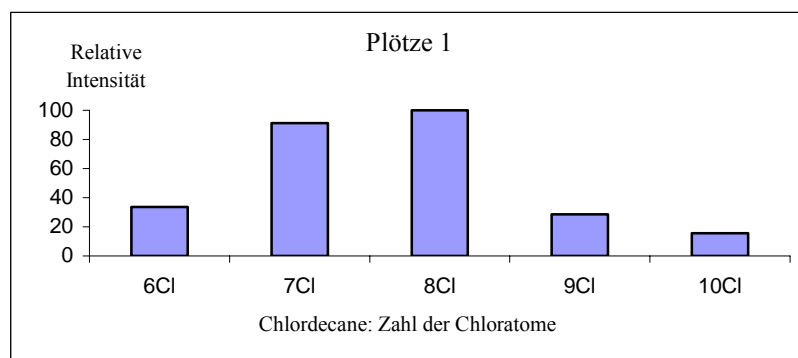
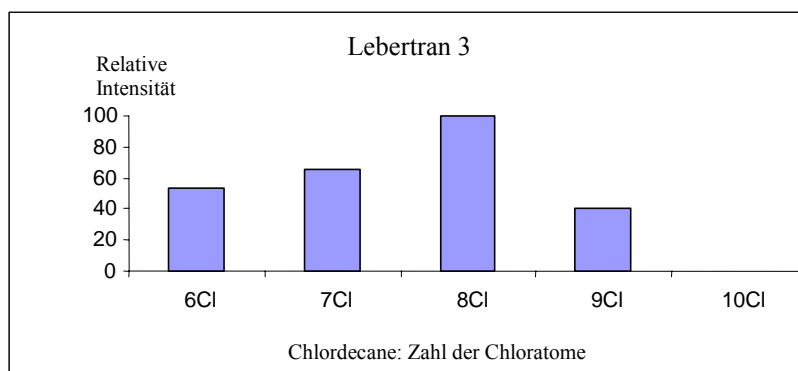
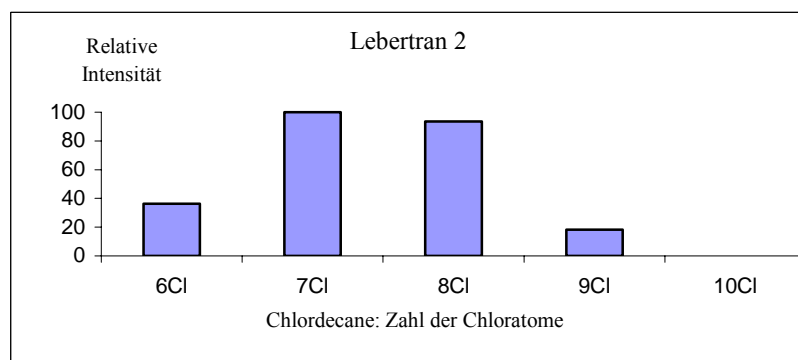
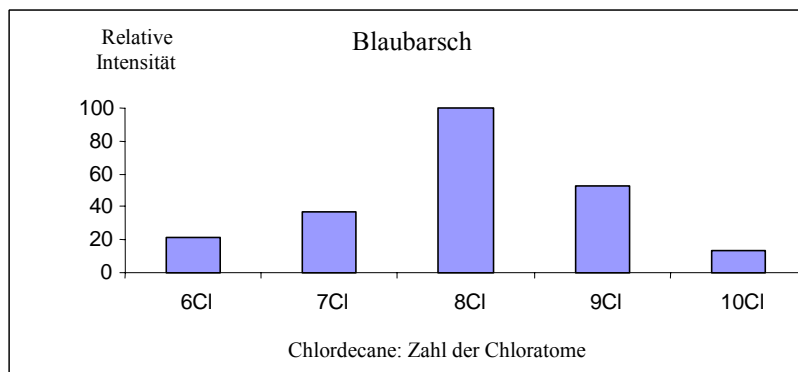


Abb. 7-57: Relative Verteilung (in %) der Chlordecane in Realproben auf dem intensivsten Ion normalisiert

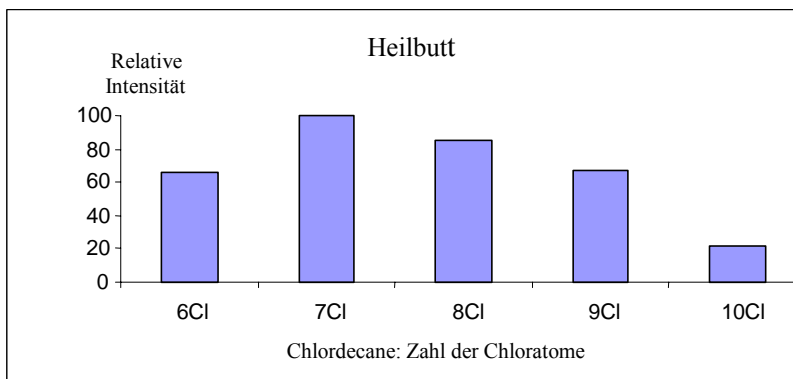
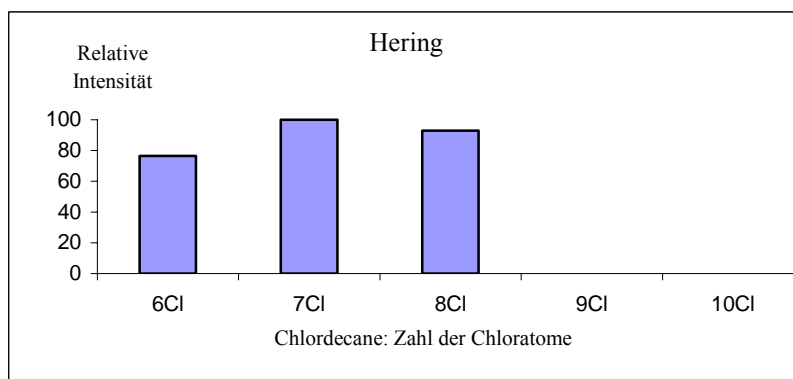
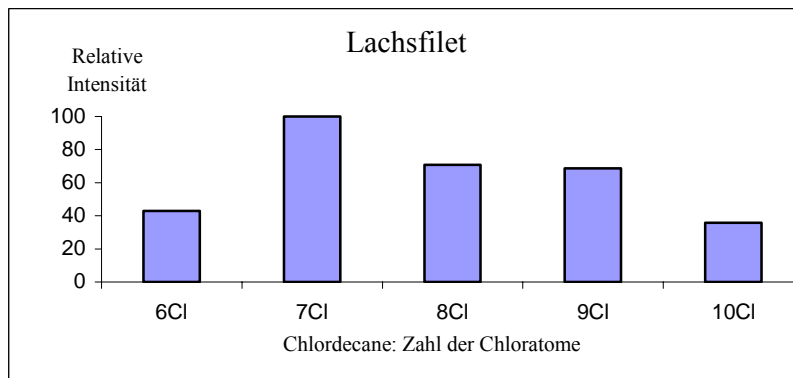


Abb. 7-58: Relative Verteilung (in %) der Chlordecane in Realproben auf dem intensivsten Ion normalisiert

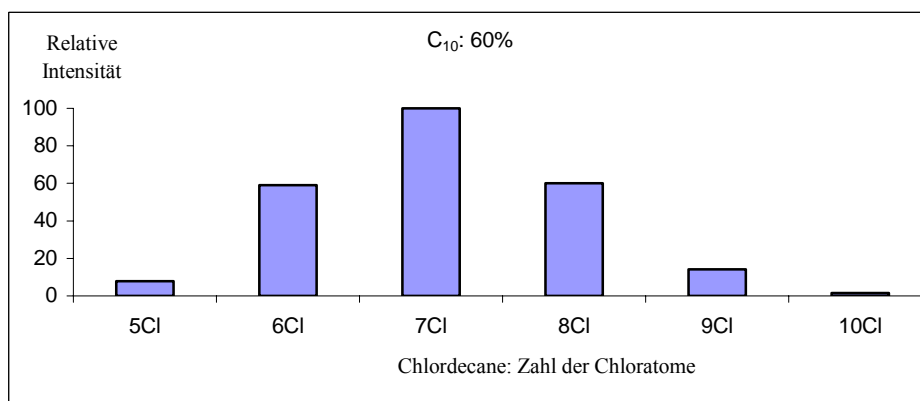
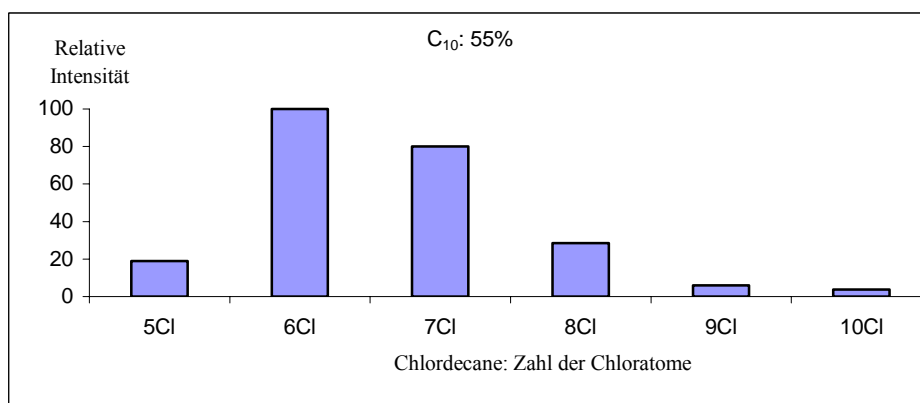
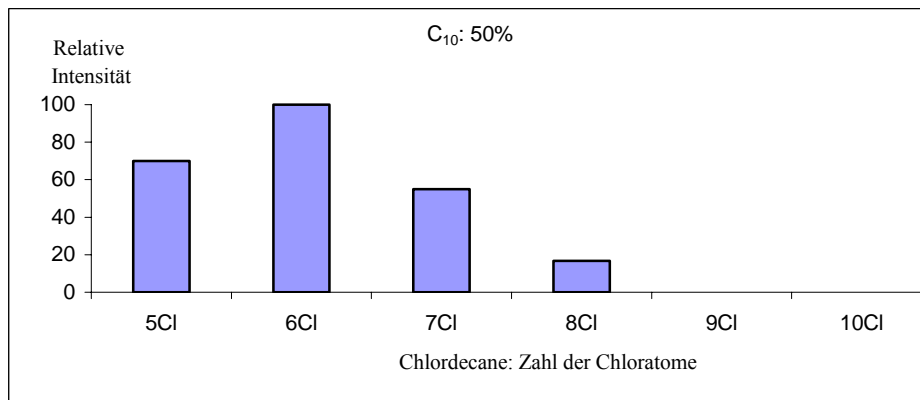


Abb. 7-59: Relative Verteilung (in %) der synthetisierten Standards C_{10} : 50; 55 und 60 % Chlorgehalt (Gew.-%)

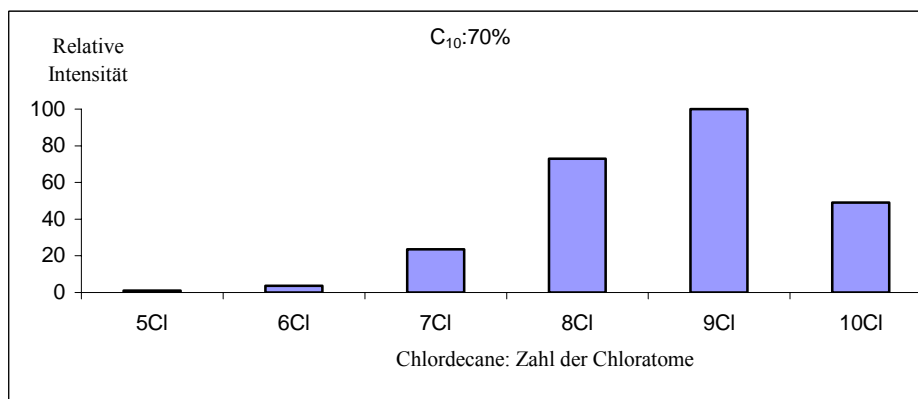
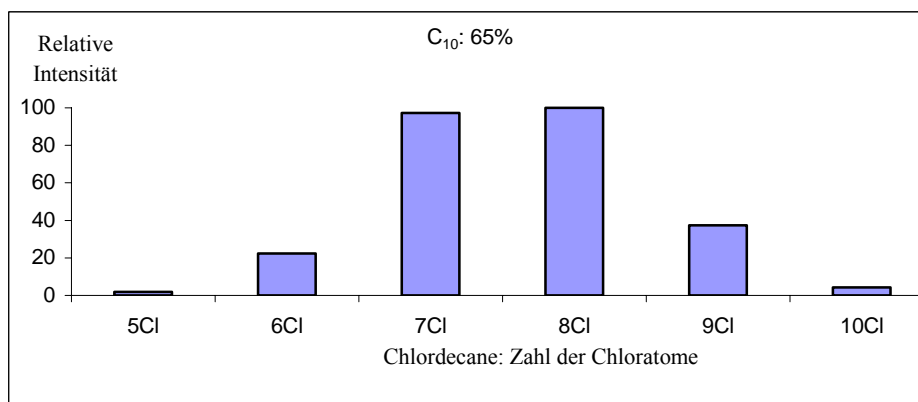
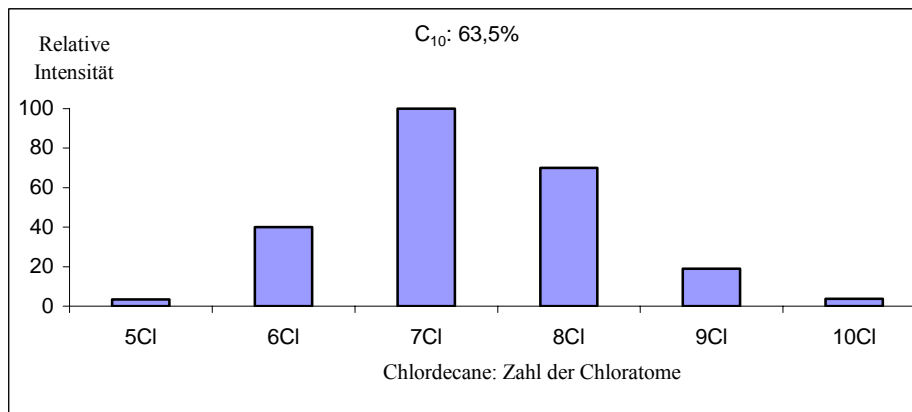


Abb. 7-60: Relative Verteilung (in %) der synthetisierten Standards C_{10} : 63,5; 65 und 70 % Chlorgehalt (Gew.-%)

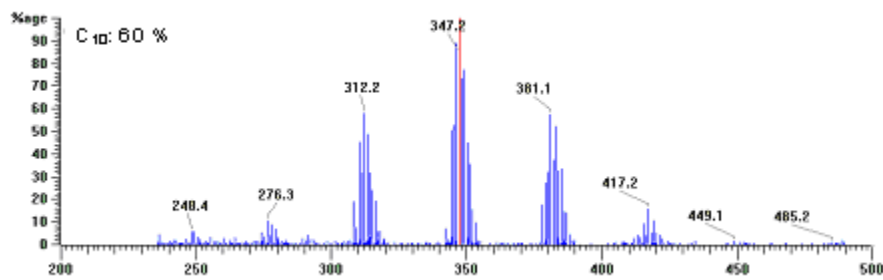
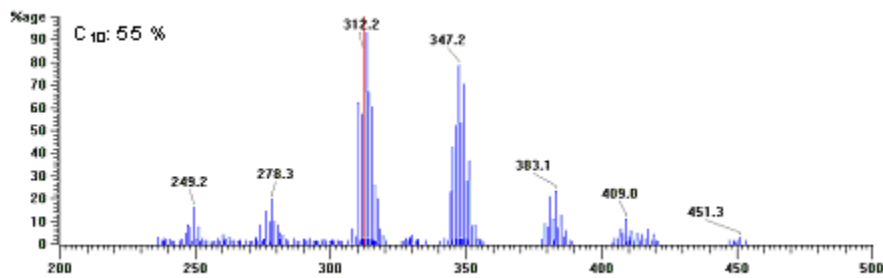
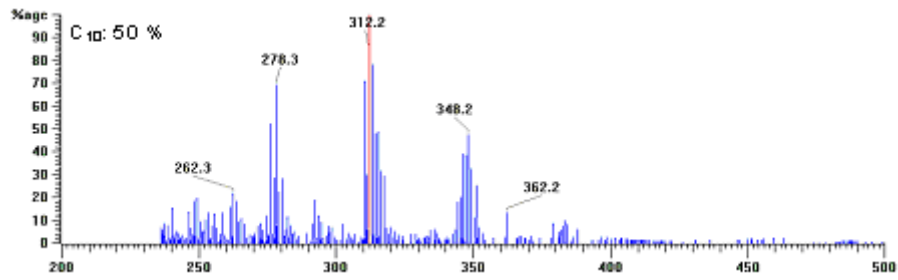


Abb. 7-61: SCGC/MS-ECNI-Spektren von synthetisierten Standardgemischen C₁₀: 50; 55 und 60 % Chlorgehalt (Gew.-%)

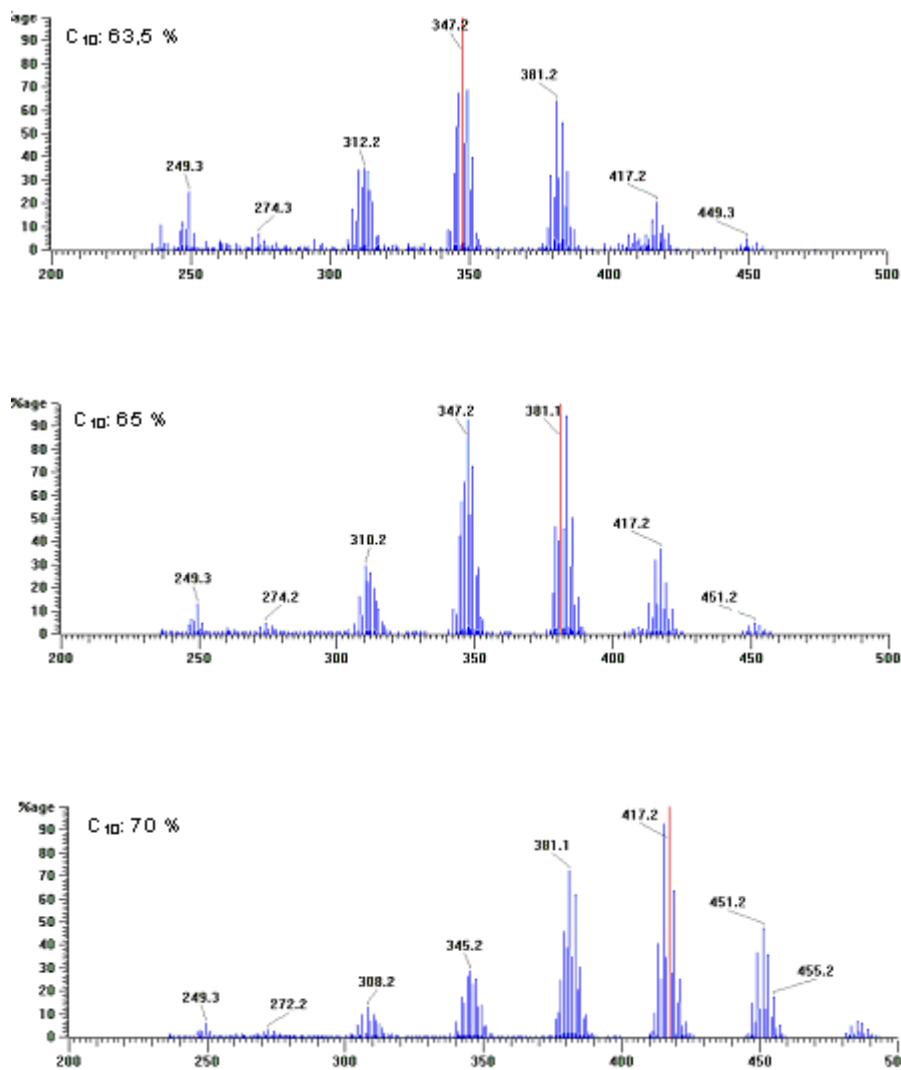


Abb. 7-62: SCGC/MS-ECNI-Spektren von synthetisierten Standardgemischen C₁₀: 63,5; 65 und 70 % Chlorgehalt (Gew.-%)

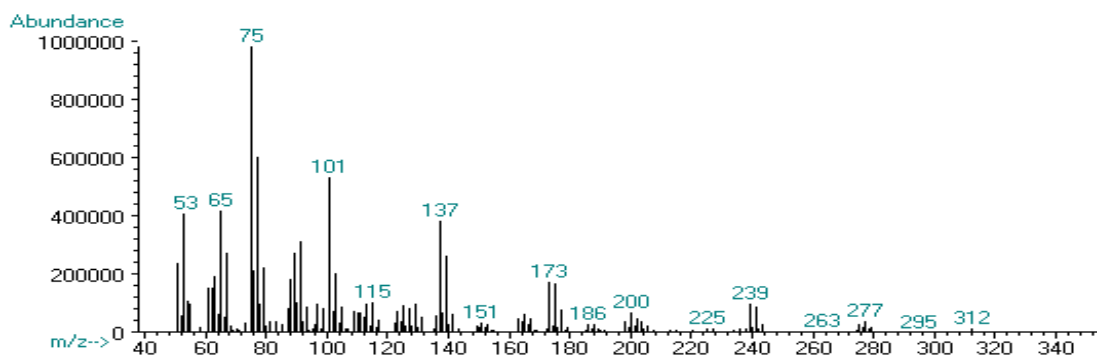


Abb. 7-63: GC/MS-EI-Spektrum vom 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan **17a**

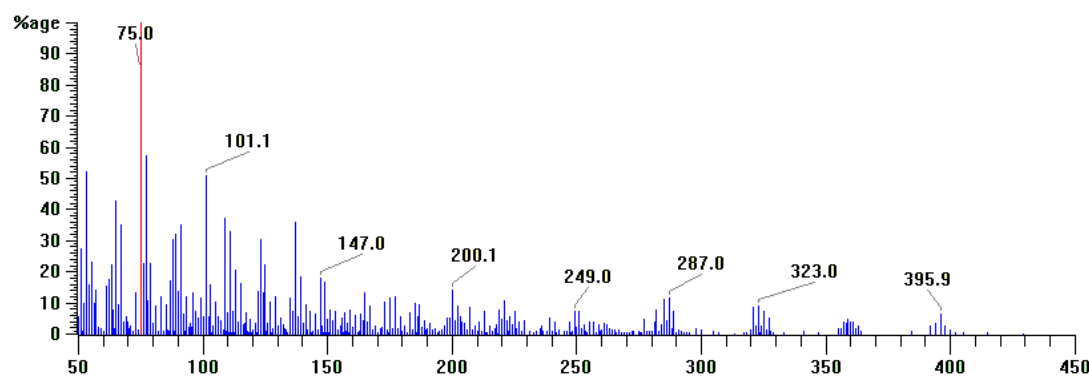


Abb. 7-64: GC/MS-EI-Spektrum vom 1,1,1,3,6,7,10,11-Octachlorundecan **20**

Das Spektrum wurde nicht mit dem Carlo Erba/Krabs sondern mit dem Finnigan Massenspektrometer aufgenommen; die Analysebedingungen waren dieselben wie für die anderen Chloralkane.

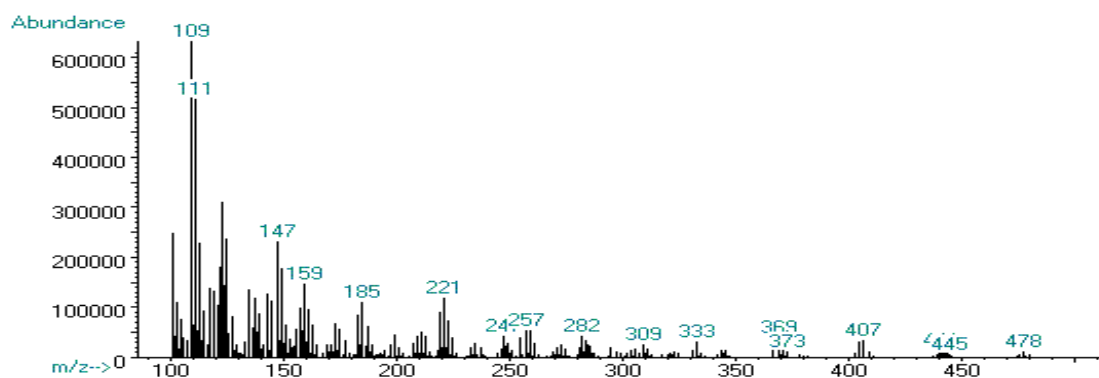


Abb. 7-65: GC/MS-EI-Spektrum vom 1,1,1,3,6,7,10,12,12,12-Decachlordecan **22**

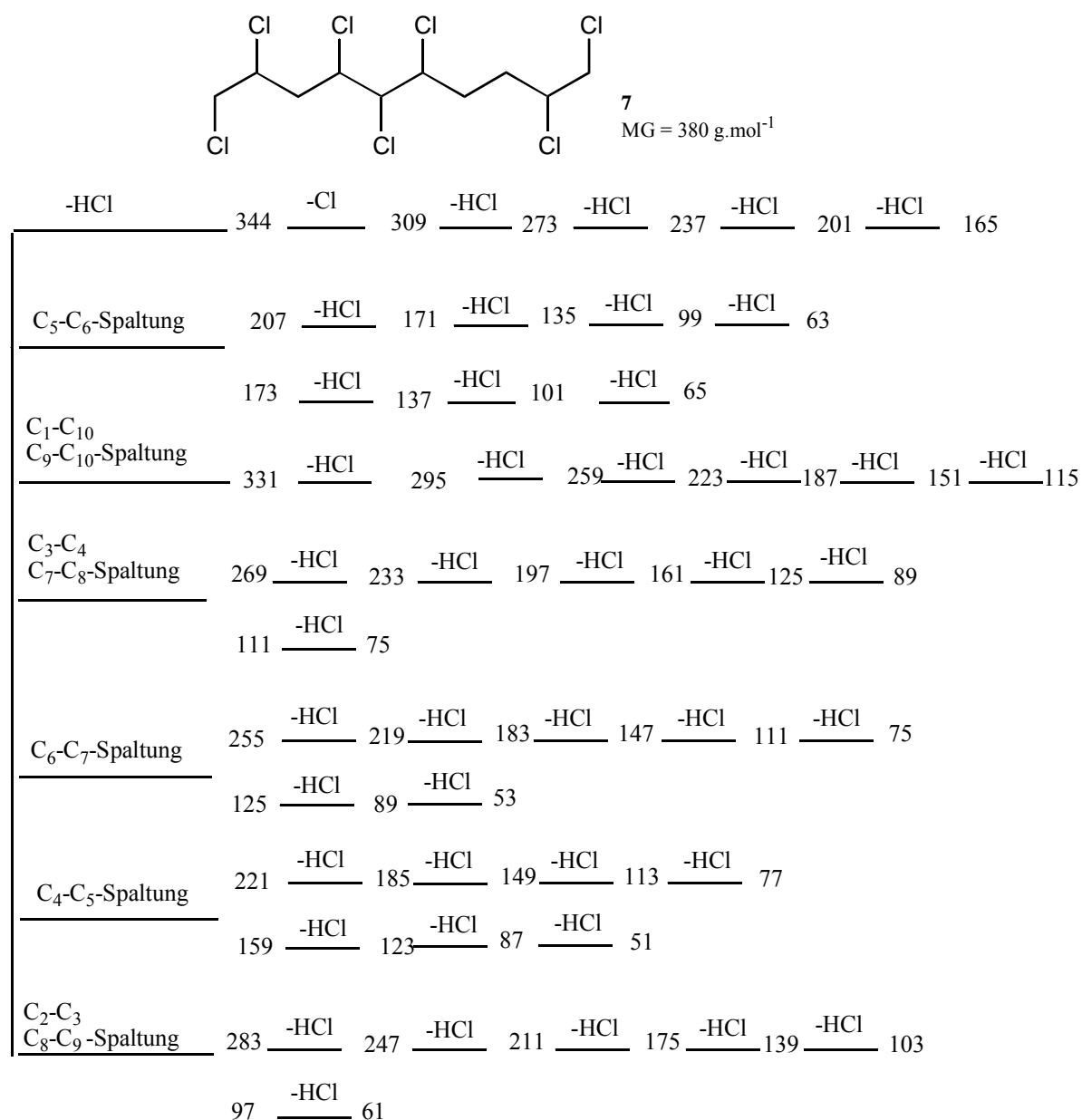


Abb. 7-66: Fragmentierungsschema des 1,2,4,5,6,9,10-Heptachlordecans **7**

m/z 283 und 331 konnten nicht detektiert werden, *m/z* 309 ist das Hauptfragment.

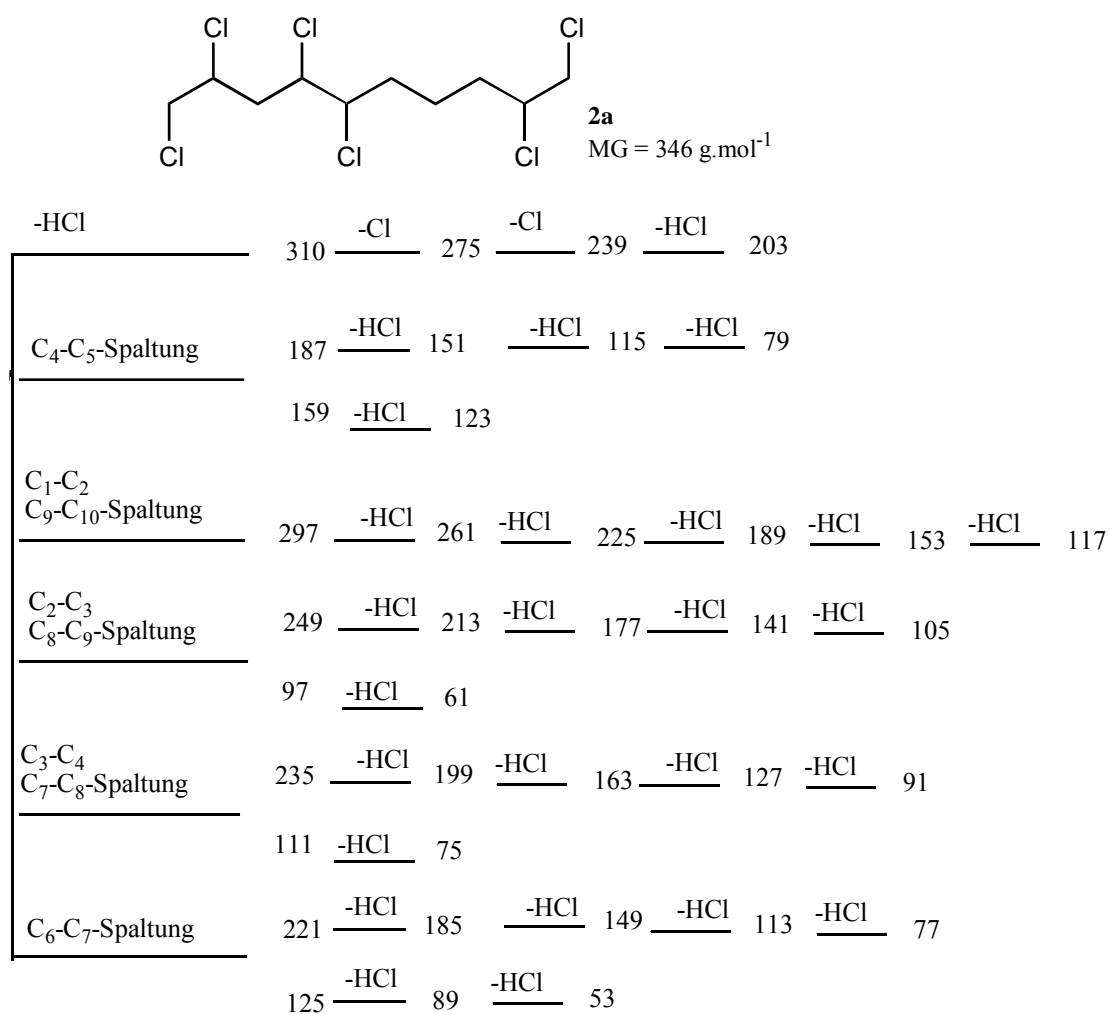


Abb. 7-67: Fragmentierungsschema des 1,2,4,5,9,10-Hexachlordecans **2a**
m/z 295 konnte nicht detektiert werden, *m/z* 75 ist das Hauptfragment.

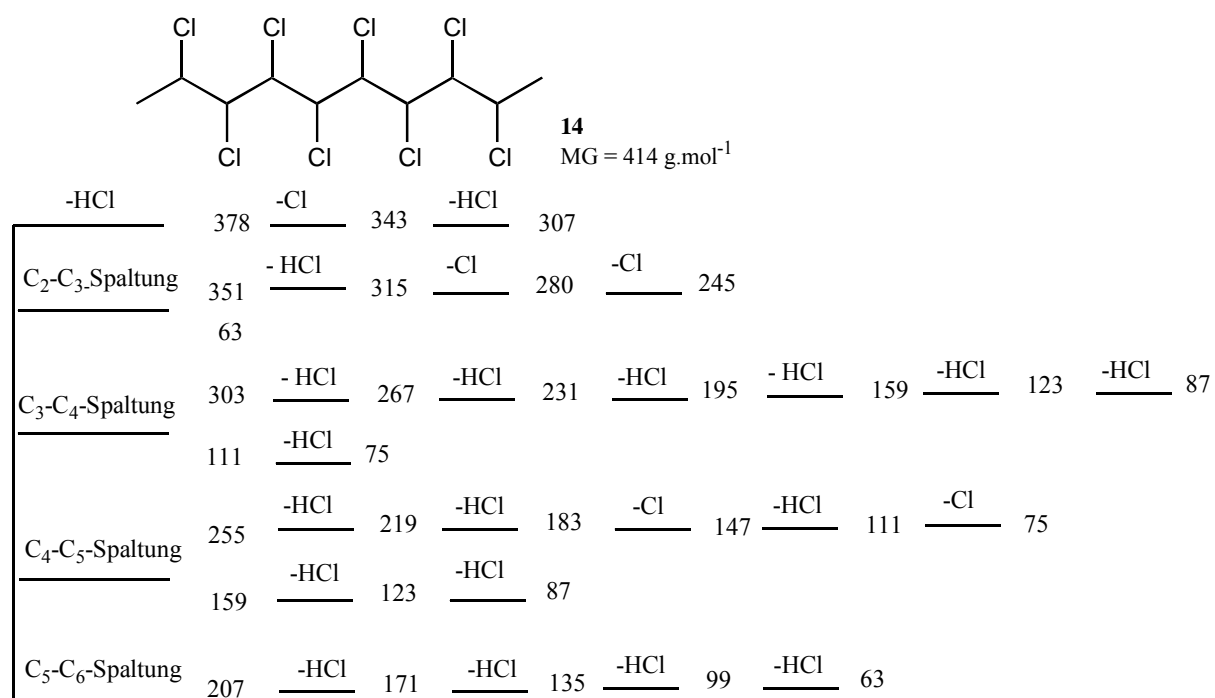


Abb. 7-68: Fragmentierungsschema des 2,3,4,5,6,7,8-Octachlordecans **14**

m/z 255 und 351 konnten nicht detektiert werden, *m/z* 63 ist das Hauptfragment.

15
MG = 448 g.mol⁻¹

	-HCl	412	-Cl	377	-HCl	341	-HCl	305	-HCl	269				
<u>C₁-C₂.Spaltung</u>		399	-HCl	363	-HCl	327	-HCl	291						
<u>C₂-C₃.Spaltung</u>		351	-HCl	315	-HCl	279	-HCl	243	-HCl	207	-HCl	171		
		97	-HCl	61										
<u>C₃-C₄.Spaltung</u>		303	-HCl	267	-HCl	231	-HCl	195	-HCl	159	-HCl	123	-HCl	87
		145	-HCl	109	-HCl	73								
<u>C₄-C₅.Spaltung</u>		255	-HCl	219	-HCl	183								
		193	-HCl	157										
<u>C₅-C₆.Spaltung</u>		241	-HCl	205	-HCl	205	-HCl	169	-HCl	133	-HCl	97		
		207	-HCl	171	-HCl	135	-HCl	99	-HCl	63				
<u>C₆-C₇.Spaltung</u>		289	-HCl	253	-HCl	217	-HCl	181	-HCl	145	-HCl	109	-HCl	73
		159	-HCl	123	-HCl	87								
<u>C₈-C₉.Spaltung</u>		385	-2HCl	313	-2HCl	241	-HCl	205	-HCl	169	-2HCl	97		
		63												

Abb. 7-69: Fragmentierungsschema des 1,2,3,4,5,6,7,8,9-Nonachlordecans **15**

m/z 399 konnte nicht detektiert werden, *m/z* 123 ist das Hauptfragment.

Aufgrund von Überlappungen der *m/z* wurden nicht alle Fragmentationen dargestellt.

Tab. 7-6: Nachteile und Vorteile einiger Analysemethoden von CPs

ECD	MS/EI MS/PCI	MS/MS	LRMS/ ECNI	HRMS/ ECNI	SCGC/ ECNI	MS/MAB
Hoch Sensitivität	Niedrige Sensitivität	Hoch Sensitivität	Hoch Sensitivität	Hoch Sensitivität	Hoch Sensitivität	Hoch Sensitivität
RT als Identifizierung	RT u. m/z als Identifizierung	RT u. m/z als Identifizierung	RT u. m/z als Identifizierung	RT u. m/z als Identifizierung	m/z als Identifizierung	RT u. m/z als Identifizierung
niedrige chlorierte Alkane detektiert			niedrige chlorierte Alkane unempfindlich detektiert	niedrige chlorierte Alkane unempfindlich detektiert	niedrige chlorierte Alkane unempfindlich detektiert	niedrige chlorierte Alkane detektiert
Variation in den RFs nicht so groß wie am ECNI	Keine große Variation in den RFs.		große Variation in den RFs.*	große Variation in den RFs.	große Variation in den RFs.	
Intensives Clean-up erforderlich			intensives Clean-up erforderlich	Interferenzen ausgeschlossen		intensives Clean-up erforderlich
gute Reproduzierbarkeit	gute Reproduzierbarkeit		Ergebnisse stark Abhängig von Analysebedingungen; Reproduzierbarkeit schwieriger	Ergebnisse stark Abhängig von Analysebedingungen; Reproduzierbarkeit schwieriger	Ergebnisse stark Abhängig von Analysebedingungen; Reproduzierbarkeit schwieriger	gute Reproduzierbarkeit
				Hohe Kosten	Sehr kurze Analysezeit; schwerflüchtige CPs kommen schneller	

* die Versuch mit $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ als Reaktandgas gab harmonischeren RF.